

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, COBRE E CHUMBO
EM BATATA PRODUZIDA NA REGIÃO
DE GUARAPUAVA-PR UTILIZANDO
TÉCNICA VOLTAMÉTRICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LISLAINE PILATI BOCHNIA

GUARAPUAVA-PR

2010

LISLAINE PILATI BOCHNIA

**DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, COBRE E CHUMBO EM BATATA PRODUZIDA
NA REGIÃO DE GUARAPUAVA-PR UTILIZANDO TÉCNICA VOLTAMÉTRICA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Metodologias Analíticas e Aplicações, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Edgard Moreira Ganzarolli – Orientador
Prof^ª . Dra. Sueli Pércio Quináia – Co-Orientadora

GUARAPUAVA-PR

2010

LISLAINE PILATI BOCHNIA

**DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, COBRE E CHUMBO EM BATATA PRODUZIDA
NA REGIÃO DE GUARAPUAVA-PR UTILIZANDO TÉCNICA VOLTAMÉTRICA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 19 de novembro de 2010.

Prof. Dr. Gilberto Abate – UFPR

Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes – DEQ/UNICENTRO

Prof. Dr. Edgard Moreira Ganzarolli

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2010

Bochnia, Lislaine Pilati

B664d Determinação de cádmio, cobre e chumbo em batata produzida na região de Guarapuava-PR utilizando técnica voltamétrica / Lislaine Pilati Bochnia. – Guarapuava, 2010
xviii, 92 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Metodologias Analíticas e Aplicações, 2010

Orientador: Edgard Moreira Ganzarolli

Co-orientadora: Sueli Pércio Quináia

Banca examinadora: Gilberto Abate, Mauro Chierici Lopes

Bibliografia

1. Batata – produção – Guarapuava (PR). 2. Cádmio. 3. Cobre. 4. Chumbo. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada.

CDD 635.2

“ Bem aventurado o homem que encontra a sabedoria, e o homem que adquire conhecimento, pois ela é mais proveitosa, do que a prata, e dá mais lucro que o ouro.”

Provérbios 3:13 e 14

*“ Vencer não é competir com o outro.
É derrotar inimigos interiores.
É a própria realização do ser. ”*

Roberto Shinyashiki

A minha querida filha, Míriam,
pela alegria, inocência, carinho,
e por seu eterno amor e gratidão.
Ao meu amor, Marcos, esposo e amigo,
que, com seu amor, me motiva
à aprender cada vez mais.

*“ Não basta termos belos sonhos para realizá-los,
mas ninguém realiza grandes obras senão for capaz de sonhar grande.
Podemos mudar o nosso destino, se nos dedicarmos à luta pela realização de nossos ideais.
É preciso sonhar, mas com a condição de crer em nosso sonho,
de examinar com atenção a vida real, de confrontar nossa observação
com nosso sonho, de realizar escrupulosamente nossa fantasia.
Sonhos acredite neles... “*

Lenin

AGRADECIMENTOS

Com gratidão e sinceros agradecimentos venho a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado, em especial:

À Deus, fonte de vida. “Tudo posso naquele que me fortalece”.

Ao Prof. Dr. Edgard Moreira Ganzarolli, pela orientação, compreensão, amizade, ensinamentos, conselhos, boas risadas e momentos de conversas.

À Prof^a. Dr^a. Sueli Pércio Quináia, pela co-orientação, pela amizade, pelos ensinamentos, dedicação, motivação e incentivo.

Ao Marcos, esposo querido e pai exemplar, um companheiro fiel e amigo leal, pelo amor, companheirismo, amizade, compreensão e doação, pelos incentivos e ajuda que sempre me proporcionou não deixando desaminar. Te Amo!

À minha filha Míriam, razão de meu viver, pela compreensão e amor, pelas muitas vezes que soube esperar quando estava estudando, ficando ao meu lado olhando e seguindo o exemplo, pegava papel e caneta e na sua inocência ficava rabiscando. Te Amo Filha!

Aos meus pais, Antonio (*in-memoriam*) e Loyde pelos ensinamentos, conselhos, incentivos e por seu eterno amor.

À todo grupo do LABGATI, principalmente a Carolina, João, Angélica, Bruna, Andressa, Miguel, pela disposição, ajuda e carisma.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná.

À todos os Professores do Departamento de Química e da Pós-Graduação que contribuiriam para minha formação.

A CAPES, Centro de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Mauro Chierice Lopes, pela ajuda, atenção, ensinamentos e dedicação a técnica eletroanalítica – polarografia, muitas das vezes dando o respaldo técnico.

Ao Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi, Coordenador da Pós-Graduação em Química, pela compreensão, atenção, conselhos, conversas e incentivos.

Ao Prof. Dr. Sergio Toshio Fujiwara, Vice-coordenador da Pós-Graduação em Química, pelo incentivo, atenção e ajuda.

À Prof^a. Dr^a. Karin Cristiane Justi, pela amizade, incentivo, ensinamentos e horas de

conversas.

Ao Prof. Dr. Jackson Kawakami do Departamento de Agronomia da Unicentro, pela atenção, dedicação, ensinamentos e ajuda no plantio da matriz alimentar utilizada no experimento.

À Prof^a Dr^a. Maria Ligia de Souza, e Anderson do Departamento de Agronomia, pela ajuda, atenção, auxílio de literatura e com finalidade de moagem das amostras enviando-as para USP-SP.

Ao grupo de alunos do estudo experimental do cultivar batata do Departamento de Agronomia da Unicentro, em especial ao Marcos, pela atenção, ajuda e o plantio da batata.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
2.1 Objetivo geral.....	6
2.2 Objetivos específicos.....	6
3. REFERENCIAL TEÓRICO	7
3.1 Essencialidade e toxicidade dos elementos traço em estudo	8
3.1.1. Cobre	12
3.1.2 Cádmio.....	13
3.1.3 Chumbo	15
3.2 Análise de Especificação	18
3.2.1 Ocorrência e persistência no solo dos elementos-traço.....	19
3.3 Elemento-traço na planta.....	22
3.4 Características gerais da cultura da batata (<i>Solanum tuberosum L.</i>)	24
3.4.1 Nutrição.....	26
3.4.2 Importância socioeconômica da batata no Brasil e no Estado do Paraná.....	28
3.4.3 Importância socioeconômica da batata na região de Guarapuava-PR.....	29
3.5 Técnicas para determinar elementos-traço.....	31
3.6 A Técnica voltamétrica	33
3.6.1 Polarografia de pulso diferencial.....	37
3.6.2 Voltametria de redissolução.....	39
3.6.3 Voltametria de redissolução anódica.....	40
3.6.4 Parâmetros importantes das técnicas eletroquímicas.....	41

4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 Local de amostragem.....	43
4.2 Coleta de amostras.....	46
4.2.1 Amostra A – Plantio 1 – PR 466	47
4.2.2 Amostra B – Plantio 2 – CAMPUS CEDETEG	49
4.2.3 Amostra C – Plantio 3 – BR 277	49
4.2.3. Amostra D - Batata comercializada na cidade.....	50
4.3 Equipamentos e Materiais.....	50
4.4 Reagentes e Soluções.....	51
4.5 Limpeza dos materiais utilizados	51
4.6 Metodologia Analítica	51
4.6.1 Preparo das Amostras e Digestão Ácida – Amostra A, B e C	52
4.6.2 Preparo das Amostras e Digestão Ácida – Amostra D	54
4.7 Preparo das Celas Eletroquímicas.....	54
4.7.1 Determinação da Concentração de Cd, Cu e Pb.....	54
4.8 Determinação do Teor de Umidade	56
4.9 Solo	56
4.9.1 Preparo da Amostra de Solo e Digestão Ácida.....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1 Otimização do método analítico para a determinação da concentração de Pb.....	58
5.1.1 Estudo da Digestão Ácida	58
5.1.2 Estudo da adição de tampão	59
5.1.3 Estudo do volume da solução tampão	62
5.1.4 Estudo do tempo de purga	62
5.1.5 Estudo do tempo de saturação da gota	63
5.1.6 Estudo do tempo de incremento de voltagem	64
5.1.7 Estudo da velocidade de varredura	65
5.1.8 Estudo do tempo de deposição	66
5.1.9 Estudo dos interferentes metálicos no potencial de pico do Cd, Cu e Pb.....	68
5.2 Limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)	69
5.2.1 Estudo do limite de detecção para diferentes tempos de deposição.....	70

5.3 Avaliação dos métodos analíticos	72
5.3.1. Estudo de adição e recuperação de Pb nas amostras de batata	72
5.3.2. Estudo de adição e recuperação de Cu em amostras de batatas.....	73
5.3.3. Estudo de adição e recuperação de Cd em amostras de batata.....	73
5.4. Quantificação da concentração de Cd, Cu e Pb.....	80
5.4.1 Determinação do Teor de Umidade na Batata.....	79
5.5 Indicadores Químicos da Qualidade do Solo.....	80
5.5.1 pH.....	81
5.5.2 Carbono orgânico.....	80
5.5.3 Análises físico-químicas do solo das amostras coletadas.....	81
5.5.4 Quantificação da concentração de Cd, Cu e Pb em solo	82
6. CONCLUSÕES.....	84
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentração de elementos traço tóxicos em fertilizantes e defensivos agrícolas.....	2
Tabela 2. Principais dados dos elementos-traço e sua respectiva função biológica e toxicidade para plantas e animais.....	8
Tabela 3. Principais elementos essenciais e suas principais funções biológicas.....	11
Tabela 4 Principais elementos terapêuticos, composição e uso.....	11
Tabela 5. Principais elementos-traço tóxicos e seus principais efeitos e doenças.....	11
Tabela 6. Concentração dos principais minerais na batata	28
Tabela 7. Coletas de amostras de batata realizada na cultura de batata de produção convencional em área cedida pelo produtor produção convencional PR-466.....	48
Tabela 8. Coletas de amostras de batata realizada na cultura de batata de produção convencional em área cedida pelo produtor em área cedida no Cedeteg.....	49
Tabela 9. Coletas de amostras de batata realizada na cultura de batata-semente de produção convencional em área de plantio – BR 277.....	50
Tabela 10. Parâmetros utilizados para a quantificação de Cd, Cu e Pb por VRD.....	55
Tabela 11. Comparação do teor em mg Kg^{-1} de Pb nas amostras de batata na digestão ácida diretamente sobre a chapa de aquecimento e digestão ácida em banho de areia sobre o aquecimento, descontando o branco.....	58
Tabela 12. Desvio Padrão do estudo com tampão e sem tampão na amostra a ser analisada.....	61
Tabela 13. Relação íons metálicos na determinação de Cd, Cu e Pb.....	67
Tabela 14. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) da técnica de voltametria para Cd, Cu e Pb.....	71
Tabela 15. Estudo da adição e recuperação de Pb em amostras de batata por VRA.....	72
Tabela 16. Estudo da adição e recuperação de 0,10 mg/L de Cu em batata por VRA.....	73
Tabela 17. Estudo da adição e recuperação de Cd em amostras de batata por VRA.....	73
Tabela 18. Limite máximo de tolerância (LMT)para a batata (matéria seca).....	74
Tabela 19. Resultados da quantificação de Pb total em (mg kg^{-1}) nas amostras das coletas denominado AMOSTRA A – PLANTIO 1 – PR466 na região de Guarapuava-Pr (descontado o valor do branco).	75

Tabela 20. Resultados da quantificação de Cu total em (mg kg^{-1}) nas amostras das coletas denominada AMOSTRA A – PLANTIO 1 – PR466 na região de Guarapuava-Pr (descontado o valor do branco).....	76
Tabela 21. Resultados da quantificação de Pb, Cu e Cd total em (mg kg^{-1}) nas amostras das coletas denominada AMOSTRA B - PLANTIO 2 – CAMPUS CEDETEG na região de Guarapuava-Pr (descontado o valor do branco).....	77
Tabela 22. Resultados da quantificação de Pb e Cu total em (mg kg^{-1}) nas amostras das coletas denominada AMOSTRA C - PLANTIO 3 – BR 277 na região de Guarapuava-Pr (descontado o valor do branco).....	78
Tabela 23. Resultados da quantificação de Pb, Cu e Cd total em (mg kg^{-1}) nas amostras das coletas denominada AMOSTRA D – Batatas comercializadas no atacado na região de Guarapuava-Pr (descontado o valor do branco).....	79
Tabela 24. Principais indicadores químicos de qualidade de solo do ponto de vista agronômico e os métodos de avaliação.....	80
Tabela 25. Análise física do solo.....	81
Tabela 26. Análise química do solo.....	82
Tabela 27. Concentrações de Cd, Cu e Pb em amostras de solo.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação de uma cadeia trófica terrestre	2
Figura 2. Concentração e atividade dos elementos-traço	10
Figura 3. O chumbo atmosférico na contaminação global do ambiente e seu transporte para o organismo humano	15
Figura 4. Principais elementos tóxicos e suas principais efeitos e doenças resultantes da ingestão.....	18
Figura 5. Formas encontradas do metal no solo.....	21
Figura 6. Dinâmica dos elementos traço no solo.....	23
Figura 7. Dinâmica dos elementos traço na planta.....	23
Figura 8. Ciclo vegetativo da cultura da batata.....	25
Figura 9. Índice de valor biológico da batata e outros alimentos.....	27
Figura 10. Batata variedade Monalisa, a principal variedade plantada na região.....	29
Figura 11. (A) Área de cultivo em Guarapuava-PR, com 60 dias; (B) Área dessecada pronta para colheita em Guarapuava-PR; (C) Colheita da lavoura de batata em Guarapuava-PR.....	31
Figura 12. Capacidade analítica de alguns métodos.....	32
Figura 13. Representação esquemático mostrando os eletrodos em um cela polarógrafa.....	34
Figura 14. Forma de aplicação do potencial para a varredura linear pulso diferencial e voltametria de onda quadrada.	35
Figura 15. Eletrodo de gota pendente de Hg.....	36
Figura 16. Excitação e resposta da polarografia clássica.....	37
Figura 17. Esquema representativo da aplicação do potencial em função do tempo.....	38
Figura 18. Voltamograma resultante de uma análise de pulso diferencial.....	38
Figura 19. Variação da corrente faradáica e corrente capacitativa com o tempo em técnicas de pulso	39
Figura 20. Mapa da cidade de Guarapuava-PR com a ampliação de local de amostragem.....	43
Figura 21. Imagem aérea da região com a marcação dos pontos de coleta Plantio1 –	

PR 466.....	44
Figura 22. Imagem aérea da região com a marcação dos pontos de coleta Plantio 2 – Campus Cedeteg	45
Figura 23. Imagem aérea da região com a marcação dos pontos de coleta Plantio 3 – BR 277	45
Figura 24. Imagem aérea da região com a marcação dos pontos de coleta e batata comercializada em Guarapuava-PR.....	46
Figura 25. Área do plantio da batata cedida pelo produtor na região de Guarapuava-PR	47
Figura 26. A: Vista total da planta B: Perfil da planta: batata-semente; tubérculos; hastes subterrâneas; hastes superiores e folhas	47
Figura 27. Amostra 1 ^a Coleta: A: tubérculos; B: hastes subterrâneas; C: hastes superiores e D: folhas.....	48
Figura 28. Representação esquemática dos eletrodos na célula polarográfica.....	51
Figura 29. Procedimento analítico para o preparo das amostras de tubérculos, hastes subterrâneas, hastes superiores e folhas.....	53
Figura 30. Procedimento analítico para o preparo das amostras de batata comercializadas no mercado da cidade de Guarapuava-PR.....	54
Figura 31. Voltamogramas para Pb sem a utilização de tampão (A) e com o tampão (B), com tempo de deposição de 30 s.....	60
Figura 32. Curvas de adição-padrão para Pb sem a utilização de tampão (A) e com o tampão (B), com tempo de deposição de 30 s.....	60
Figura 33. Voltamogramas para Cu sem a utilização de tampão (A) e com o tampão (B), com tempo de deposição de 30 s.....	61
Figura 34. Curvas de adição-padrão para Cu sem a utilização de tampão (A) e com o tampão (B), com tempo de deposição de 30 s.....	61
Figura 35. Estudo do volume de tampão CH ₃ COOH/NH ₃ e recuperação do Cd, Cu e Pb por VRA.....	62
Figura 36 Voltamograma do estudo do tempo de purga. Curvas: (A): 5s. (B) 150 s e (C) 300s para o elemento Pb.....	63
Figura 37. Relação entre o tempo de incremento de voltagem e o desvio padrão.....	65
Figura 38. Voltamogramas do estudo do tempo de incremento de voltagem para 0,1 s (A), 0,4 s (B), 0,6 s (C) e 0,8 s (D).....	65

Figura 39. Relação da velocidade de varredura com o sinal analítico.....	66
Figura 40. Voltamograma de redissolução anódica do Pb para amostra de batata no tempo de deposição= 20s e respectiva curva de adição padrão.....	67
Figura 41. Voltamograma de redissolução anódica do Pb para amostra de batata no tempo de deposição= 30s e respectiva curva de adição padrão.....	67
Figura 42. Voltamograma de redissolução anódica do Pb para amostra de batata no tempo de deposição > 30s e respectiva curva de adição padrão.....	67
Figura 43. Voltamogramas para Pb sem a adição de interferentes (A) e com adição de interferentes (B), com tempo de deposição de 30 s.....	68
Figura 44. Curva de adição-padrão para Pb sem a adição de interferentes (A) e com o adição de interferentes (B), com tempo de deposição de 30 s.....	69
Figura 45. Voltamograma de redissolução anódica do Pb para a prova em branco no tempo de deposição= 60s e respectiva curva de adição padrão	71
Figura 46. Voltamograma de redissolução anódica do Pb para a prova em branco no tempo de deposição= 30s e respectiva curva de adição padrão.....	71

RESUMO

Bochnia, Lislaine Pilati. Determinação de cádmio, cobre e chumbo em batata produzida na região de Guarapuava-PR, utilizando técnica voltamétrica.

O presente trabalho tem como ponto fundamental a determinação de metais tóxicos em níveis de traços na batata produzida e comercializada na região de Guarapuava-PR. Alguns elementos metálicos causam impactos na saúde humana, principalmente através da dieta alimentar que é a fonte de todos os substratos e elementos necessários ao metabolismo humano. A escolha da batata como hortaliça de referência é que a mesma é cultivada na região de Guarapuava-PR, devido ao clima ameno e solos férteis. Atualmente, a região cultiva aproximadamente 4000 ha/ano de batata. A batata é um tubérculo bem protegido por tecido dermal (casca), com alta firmeza. Esta propriedade confere a batata uma certa proteção à perda de água e uma alta resistência ao impacto e abrasões. A batata é um dos alimentos mais nutritivos para o homem, possui proteínas de boa qualidade e índice de valor biológico alto, sendo um dos tubérculos mais consumidos pela população brasileira. O solo ocupa uma posição muito peculiar ligada às várias esferas que afetam a vida humana. É, além disso, o substrato principal de produção de alimentos e uma das principais fontes dos nutrientes que serão absorvidos pelos vegetais. Os metais traços Cd, Cu e Pb, tem despertado interesse quanto a investigações para melhor compreender seus mecanismos de toxicidade, bem como determinar sua concentração e verificar possíveis problemas ambientais. A técnica voltamétrica é amplamente empregada para fins analíticos, sendo atualmente a voltametria de redissolução, o método relevante na análise de traços, principalmente na determinação de metais como chumbo, cádmio, zinco e cobre em amostras para interesse ambiental, pelo seu baixo custo, simplicidade e baixos limites de detecção. Pela análise química pode-se observar que as concentração dos elementos traço de interesse apresentaram-se dentro de limite máximo de tolerância (LMT) permitida pela legislação vigente, demonstrando que é de suma importância o monitoramento destes em amostras alimentares e é de vital importância na revisão do desenvolvimento da planta, e no diagnóstico de contaminação alimentar. Além disso, permite o acesso a informações sobre problemas de contaminação agrícola e ambiental, propiciando um estudo de possíveis indicadores de contaminação, risco a saúde, para assim contribuir dentro do contexto social, científico e tecnológico do país.

Palavras-Chave: cádmio, cobre, chumbo, batata, Guarapuava-PR, voltametria.

ABSTRACT

Bochnia, Lislaine Pilati. Determination of cadmium, cooper and lead in new potatoes produced in the region of Guarapuava-PR using voltammetric technique.

This work is the key point in determination of traces of toxic in potatoes produced and marketed in the region of Guarapuava-PR. Some metallic elements cause impacts on human health, primarily through the diet that is the source of all substrates and elements necessary for human metabolism. The choice of potato as vegetable of reference is that it is cultivated in the region of Guarapuava-PR, due to the mild climate and fertile soils. Currently, the region grows about 4000 ha / year of the potato. The potato tuber is well protected by a dermal tissue (bark), with high firmness. This property gives the potato a measure of protection to water loss and a high resistance to impact and abrasions. The potato is one of the most nutritious food for humans, has good quality protein content and high biological value, being one of the most tubers consumed by brazilians. The soil has a very peculiar characteristic linked to various spheres that affect human life. It is also the main substrate for the production of food and a major source of nutrients to be absorbed by plants. The trace metals Cd, Cu and Pb, has attracted interest as investigations to better understand its mechanisms of toxicity and to determine its concentration and to assess possible environmental problems. The voltammetric technique is widely used for analytical purposes, it is currently the stripping voltammetry, the relevant method in trace analysis, especially in the determination of metals such as lead, cadmium, zinc and copper in samples of environmental interest, because of its low cost, simplicity and low detection limits. Based on the chemical analysis it was observed that the concentration of trace elements of interest were within the tolerance limit (LMT) allow by law, demonstrating that it is of paramount importance in the monitoring of food samples and is of vital importance in reviewing the plant development and in the diagnosis of food contamination. Also, provide the information about issues of agricultural and environmental contamination, providing internalizing so a study of possible indicators of contamination, health risks, thereby contributing to the social, scientific and technological in the country.

Keywords: cadmium, cooper, lead, potato, Guarapuava-PR, voltammetry.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente é preocupante os impactos na saúde humana, provenientes da contaminação alimentar e ambiental por metais tóxicos.

A toxicidade de um composto qualquer, incluindo os metais, está diretamente relacionada à dose, ao tempo de exposição, à forma física e química dos elementos, da via de administração e da absorção. A ingestão de alimentos contaminados é a via de introdução mais importante para a maior parte dos compostos tóxicos, inclusive de metais tóxicos, no organismo (OMS, 1998).

Após a ingestão e absorção de uma determinada substância pelo organismo, esta passará pelo processo de transporte e distribuição e poderá ser biotransformada, acumulada e/ou excretada (modificada ou não). Em cada estágio, esta substância poderá estar presente sob diferentes formas físicas e químicas. Esta pode ter papéis fisiológicos importantes e participar de processos biológicos vitais, ainda que, se presente em doses elevadas, possa causar efeitos tóxicos ao organismo.

Para entender melhor, deve-se considerar que os metais tóxicos são definidos como elementos traços, pois são elementos químicos que ocorrem na natureza em pequenas quantidades e estão classificados como um dos maiores poluentes dos ambientes aquáticos e terrestres por não apresentarem degradação biológica. As fontes desses elementos podem ser naturais como o intemperismo ou antropogênica como atividades industriais, mineração, poluição atmosférica e o uso excessivo de fertilizantes e agrotóxicos (PAQUIM *et al.*, 2007; ESTEVES, 1998). Na Tabela 01 são apresentados os principais fertilizantes e a respectiva concentração dos elementos traço tóxicos. Esses elementos são absorvidos principalmente através da água, solo ou na alimentação. A poluição e conseqüente contaminação por elementos traço em ecossistemas aquáticos ou terrestres ocorre de maneira lenta e, por este motivo, pode-se considerar erroneamente que não traz efeitos graves (REPULA, 2009).

Tabela 01: Concentração de elementos traço tóxicos em fertilizantes e defensivos agrícolas (GABE & RODELLA ,1999).

MATERIAL	Ni	Cd	Cr	Pb
	mg Kg ⁻¹			
Superfosfato triplo	3	3	14	2
Superfosfato simples	44	3	26	92
MAP	24	4	17	18
DAP	24	3	17	1
Termofosfato	271	3	1070	5
Fonte de micronutrientes: BR5	103	563	30	1221
Fonte de micronutrientes: Nutricitro	461	35	110	7494

Pode-se observar na Tabela 01 que os principais fertilizantes e defensivos agrícolas possuem em sua composição elementos traço tóxicos como é o caso do superfosfato simples que apresenta 92 mg Kg⁻¹ de Pb em sua composição e no BR5 e Nutricitro na ordem de 1221 mg Kg⁻¹ e 7494 mg Kg⁻¹ de Pb respectivamente. Encontra-se também altas concentrações de Ni na faixa de 100 a 465 mg Kg⁻¹ em alguns defensivos como: Termofosfato, BR5 e Nutricitro. O BR5 também apresenta altas concentrações de Cd, na faixa de 563 mg Kg⁻¹. Portanto, nota-se a presença considerável destes elementos traço na maioria da composição dos principais fertilizantes e defensivos agrícolas utilizados nas principais culturas de soja, milho, batata, feijão, entre outras.

Atualmente, estudos recentes têm levado em consideração os efeitos que os elementos-traço podem causar quando em altas concentrações ao meio ambiente através da bioacumulação e da biomagnificação. A primeira trata da capacidade de acumulação de uma substância, através do meio circundante (água ou ar) ou de seu alimento, por um dado organismo. Já a biomagnificação consiste da transferência de uma substância química de um nível trófico inferior para um nível trófico superior (ESSER, 1986). A seguir na Figura 01 apresenta-se uma cadeia trófica terrestre, demonstrando esta transferência significativa entre as espécies de níveis inferiores para espécies de níveis superiores.

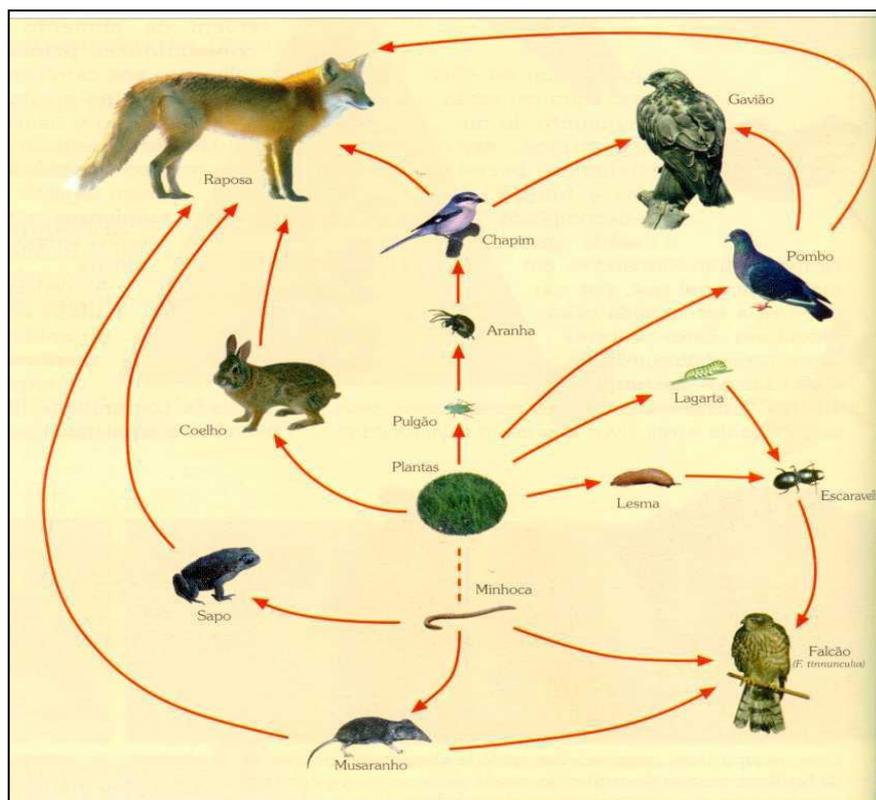


Figura 01: Representação de uma cadeia trófica terrestre.

Esses elementos apresentam massa atômica relativamente alta e caracterizam-se pelo efeito bio-acumulativo, em concentrações superiores às legalmente recomendadas, têm sido responsabilizados por causar agravos à saúde, além de uma série de doenças carcinogênicas (DENILSON & SILBERGELD, 1998).

A maioria dos elementos traço ocorre naturalmente no solo, em concentrações de acordo com a sua gênese, em formas não prontamente disponíveis para as plantas e organismos vivos (RESENDE *et al.*, 1997). No entanto, estas concentrações podem sofrer incremento devido a processos antrópicos, principalmente por fontes difusas. A poluição do solo por elementos traço está ligada a processos de acúmulo e transporte dessas espécies que dependem, em grande parte, das suas interações com a fase sólida do sistema. Esta interação é bastante complexa, envolvendo reações de adsorção e dessorção, precipitação e dissolução, complexação e oxi-redução, tanto em fase inorgânica quanto com a orgânica dos mesmos. (SPOSITO, 1989; AMARAL SOBRINHO, 1993).

Os elementos traço apresentam-se em diversas formas químicas e dependendo da solubilidade e da mobilidade que estes desempenham no solo, podem-se associar-se a diversos componentes orgânicos e inorgânicos, demonstrando assim a sua disponibilidade no sistema biológico. Outros fatores como as propriedades físicas e químicas do solo tais como:

pH, teor de matéria orgânica, presença de óxidos de ferro, alumínio ou manganês, conteúdo de argila e húmus e potencial redox são responsáveis pelo comportamento e a disponibilidade dos elementos traço no solo(SILVA, 2006). O pH e o potencial redox são os mais relevantes, pois, além de afetarem as reações já citadas, são também os principais fatores que controlam a especiação dos elementos traço em solução (KABATA-PENDIAS, 2001).

As espécies vegetais variam grandemente quanto a sua sensibilidade aos elementos traço (BERTON, 2000). A tolerância ou sensibilidade também pode variar dentro da espécie vegetal. A fitodisponibilidade de um elemento pode variar com a presença no solo de constituintes orgânicos e inorgânicos, como óxidos de ferro e alumínio, silicatos, fosfatos e carbonatos, além da presença de outros elementos. Dependendo das condições microambientais, as plantas podem absorver elementos em quantidade suficiente para causar dano aos tecidos ou ao seu desenvolvimento e reprodução, este dano às plantas é chamada de fitotoxicidade (SILVA, 2006).

Observa-se que trabalhos sobre o comportamento de elemento traço em solos, sua fitodisponibilidade com conseqüente passagem para a cadeia alimentar tem sido objeto de estudos bastante intensivos na literatura mundial (MATTIAZZO; ANDRADE, 2000).

Entre os elementos traço tóxicos que merecem destaque, o cádmio e o chumbo, apresentam alta toxicidade e não possuem benefícios nutricionais ao organismo humano. O cobre é considerado um micronutriente, mas em concentrações elevadas apresenta um caráter tóxico. Estes elementos traço possuem efeito acumulativo no organismo causando efeitos tóxicos que podem envolver vários órgãos provocando diversas enfermidades (SALADO, 1987).

Este trabalho envolveu aspectos relevantes, sendo um deles, a otimização de métodos analíticos para o preparo de amostras biológicas e otimização de parâmetros para determinação de elementos traço, neste caso Pb, Cd e Cu, por voltametria de redissolução anódica, pelo modo de pulso diferencial, utilizando o eletrodo de gota pendente de mercúrio como eletrodo de trabalho (ET). Outro fator, foi o monitoramento destes elementos traço na matriz alimentar - Batata (*Solanum tuberosum L.*), produzida e comercializada por mecanização convencional na região de Guarapuava-PR, sendo esta uma grande região produtora da referida espécie (*Solanum tuberosum L.*), com o objetivo de verificar a concentração destes elementos em toda planta batata, em diferentes períodos do ciclo vegetativo da mesma, bem como a quantificação da concentração destes elementos traço no solo de plantio e na batata semente certificada.

Como os elementos traço são encontrados em pequenas quantidades no ambiente, se

faz necessário a aplicação de técnicas sensíveis para a determinação dos mesmos. A escolha do procedimento a ser empregado na análise depende do tipo de informação a ser obtida, bem como os recursos disponíveis. Há uma variedade de técnicas para determinação de Pb, Cd e Cu que podem ser encontradas na literatura, como a espectrofotometria molecular (UV-VIS), a espectrometria de absorção atômica (AAS), a espectrometria de emissão ótica (OES), a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), e técnicas eletroanalíticas como a voltametria de redissolução anódica e catódica.

O baixo custo e a sensibilidade elevada de métodos eletroanalíticos chamam a atenção quanto à detecção e a quantificação de elementos traço. Baixos limites de detecção (e às vezes até menores que os obtidos em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica - ETAAS) podem ser alcançados com a voltametria de redissolução anódica e catódica (LI & XUE, 2001; KOROLEZUK, 2000; SHEMIRANI *et al.*, 2005). Em particular a voltametria de redissolução catódica e anódica é uma excelente técnica analítica para a determinação de íons metálicos em níveis de partes por bilhão (ppb).

Com o trabalho pretendeu-se monitorar a matriz alimentar em estudo, com o intuito de verificar a presença de elementos traço tóxicos em toda a planta batata, com a finalidade de analisar a translocação destes elementos em todo o perfil da planta, a fim de comparar com valores pré estabelecidos do limite máximo de tolerância (LMT), de acordo com a ANVISA e ABIA.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Determinar a concentração de Cd, Cu e Pb em uma matriz alimentar – batata (*Solanum tuberosum L.*), produzida e comercializada por mecanização convencional na região de Guarapuava-PR, a fim de avaliar e monitorar esse cultivar.

2.2 Objetivos Específicos

- Otimizar condições experimentais para a digestão ácida da matriz alimentar – batata (*Solanum tuberosum L.*).
- Otimizar condições experimentais empregando a voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial (DPASV) para os elementos traço: Cd, Cu e Pb em solução resultante da digestão via úmida da batata;
- Determinar a concentração dos elementos traço em estudo na batata c/casca e batata s/casca in-natura, e seu respectivo teor de umidade;
- Avaliar e quantificar a adsorção dos elementos traço em diferentes partes da planta batata em três estágios do ciclo vegetativo da planta;
- Determinar a concentração de Cd, Cu e Pb no solo de plantio do cultivar batata.
- Avaliar e quantificar a concentração dos elementos traço na batata semente, certificada, utilizada no plantio da mesma.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

O termo “elemento traço” tem sido usado para definir metais catiônicos e oxianônicos que normalmente estão presentes em baixas concentrações no ambiente, usualmente menor que 1g kg^{-1} (PIERZYNSKI; SIMS; VANCE, 1994; SPARKS, 1995), muito embora alumínio, ferro e titânio, os quais ocorrem em altas concentrações na litosfera, principalmente em ecossistemas tropicais, também sejam tratados como elemento traço por alguns autores e tem sido preferido em diversas publicações recentes que tratam deste assunto e por profissionais da área de ambiental (MCBRIDE, 1994; SPARKS, 1995; HAYES; TRAINA, 1998; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Os elementos traço apresentam um papel importante no funcionamento da vida em nosso planeta. Alguns são considerados micronutrientes essenciais, tais como ferro, manganês, cobre, cobalto, zinco e selênio, entretanto podem se tornar tóxicos em concentrações mais elevadas, e enquanto outros não têm função biológica conhecida, como o cádmio, chumbo, mercúrio (ANJOS, 2006).

Alguns elementos traço têm funções ambientais importantes e afetam substancialmente a nutrição das plantas e a saúde humana. Os levantamentos mundiais sobre elementos traço mostram claramente que o homem tornou-se o mais importante fator de ciclagem biogeoquímica de tais elementos. A aplicação de micronutrientes ao solo é, muitas vezes, necessária para assegurar-se a contínua produção agrícola. O entendimento do comportamento geoquímico de elementos traço é fundamental para a escolha de práticas de manejo e definição de políticas públicas que envolvam qualidade do solo e dos recursos hídricos (OLIVEIRA, 2002). Os elementos traço podem estar na forma solúvel, trocável, fixada pelos minerais do solo, precipitada com outros componentes, na biomassa e complexada com a matéria orgânica (BERTON, 2000).

O cádmio, cromo, níquel, chumbo, cobre, ferro, manganês e zinco são exemplos de elementos que podem apresentar potencial tóxico para as plantas, animais e homens, tendo como particularidades: (i) a elevada solubilidade do Cd em relação aos demais elementos; (ii) o interesse agrônômico do Cu, Fe, Mn e Zn por serem micronutrientes de plantas, exigidos em pequenas doses (alguns gramas por hectare) e com faixa estreita de concentração entre excelente e adequado nos seres vivos e (iii) o aporte antropogênico de Cd, Cr, Ni e Pb por meio de insumos agrícolas, resíduos industriais e deposição atmosférica (SILVA, 2006).

3.1. Essencialidade e toxicidade dos elementos-traço em estudo

Atualmente, o crescente interesse pelos metais, se deve a uma classe de contaminantes de grande interesse, pela onipresença nos compartimentos ambientais e sistemas biológicos, sendo que participam de inúmeros processos. Por não serem degradados, os elementos-traço são transferidos na cadeia trófica, e devido a concentração são acumulados. Alguns elementos são essenciais ou tóxicos, dependendo de sua concentração e características (PEREIRA, 2008). Na Tabela 02 abaixo apresentam-se alguns elementos-traço e sua função biológica e toxicidade para plantas e animais.

Tabela 02: Principais dados dos elementos-traço e sua respectiva função biológica e toxicidade para plantas e animais (GUILHERME & MARCHI)

Função biológica e toxicidade para plantas e animais de elementos-traço			
Elemento	Função biológica	Toxicidade relativa	
		Plantas	Mamif.
Ag (prata)	Nenhuma conhecida.	A	A
Al (alumínio)	Pode ativar a desidrogenase succínica.	M	B
As (arsênio)	Nenhuma conhecida em animais.		
	Constituinte de fosfolipídios em algas e fungos.	MA	A
B (boro)	Essencial para as plantas. Constituinte do fosfogluconato.	M	B
Ba (bário)	Nenhuma conhecida.	B	A
Be (berílio)	Nenhuma conhecida.	MA	A
Cd (cádmio)	Nenhuma conhecida.	MA	A
Co (cobalto)	Essencial para mamíferos. Cofator em numerosas enzimas. Importante na fixação simbiótica de N ₂ .	MA	M
Cr (cromo)	Parece estar envolvido no metabolismo de açúcares em mamíferos. MA A (Cr ⁶⁺); M (Cr ³⁺)		
Cu (cobre)	Essencial para todos os organismos. Cofator em enzimas redox e no transporte de O ₂ .	MA	M
F (flúor)	Fortalece os dentes em mamíferos.	BM	M
Fe (ferro)	Essencial para todos os organismos. Cofator em muitas enzimas e proteínas heme.	B	B
Hg (mercúrio)	Nenhuma conhecida.	A	A
Mn (manganês)	Essencial para todos os organismos. Cofator em muitas enzimas. Envolvido na reação de quebra da água na fotossíntese.	BM	M
Mo (molibdênio)	Essencial para quase todos os organismos. Cofator enzimático na fixação de N ₂ e na redução do NO ₃ ⁻ .	M	M
Ni (níquel)	Nenhuma conhecida em mamíferos. Parece ser essencial para plantas. Encontrado na enzima urease.	MA	M
Pb (chumbo)	Nenhuma conhecida.	M	A
Sb (antimônio)	Nenhuma conhecida.	M	A
Se (selênio)	Essencial para mamíferos e algumas plantas.	MA	A
Tl (tálio)	Nenhuma conhecida.	MA	A
V (vanádio)	Requerido pelas algas verdes. Parece estar envolvido na fixação de N ₂ . Constituinte da porfirina e da proteína heme.	A	A
Zn (zinco)	Essencial para todos os organismos. Cofator em muitas enzimas.	BM	BM

Letras classificam a toxicidade como baixa (B), moderada (M) e alta (A).

Pode-se observar na figura apresentada anteriormente que os elementos traço em estudo como o caso do Cd e do Pb não apresentam nenhuma função biológica conhecida, sendo que a toxicidade relativa para plantas é moderada (MA) e para os mamíferos é alta (A) para o Cd e Pb. Já o elemento traço Cu, apresenta função biológica sendo essencial para todos os organismos, atuando como cofator em enzimas redox e no transporte de O₂, apresentando toxicidade relativa na faixa moderada (MA) para plantas e mamíferos.

De uma forma geral todos os elementos químicos são tóxicos (mesmo os ditos essenciais), pois a toxicidade está dependente da respectiva dose, do estado e da forma em que são ingeridos, encontrando-se ainda esta característica relacionada com a hora de ingestão, variando o seu efeito de espécie para espécie (SILVA, 2006).

No atual estado de desenvolvimento dos conhecimentos sobre a utilização de elementos químicos pelos sistemas biológicos, sabe-se que apenas cerca de 25 elementos são essenciais à vida. Estes elementos são divididos em dois grupos: os macronutrientes (elementos químicos essenciais à vida requeridos em quantidades apreciáveis) e os micronutrientes (elementos químicos essenciais à vida utilizados em quantidades reduzidas, por vezes vestigiais) (SALADO, 1987).

Analisando a distribuição destes elementos na tabela periódica, pode-se concluir que a química da vida é, essencialmente, a química dos elementos leves, já que o número atômico dos elementos envolvidos é quase na totalidade dos casos, inferior a 30. A razão de escolha destes elementos (e de rejeição de outros) deverá estar associada a um princípio de utilização econômica de recursos, já que os elementos mais leves são também os mais abundantes e, de certa forma, mais "disponíveis", na medida em que a sua extração das respectivas fontes se faz com bastante facilidade.

Os elementos rejeitados (tanto algum "leves", como é o caso do alumínio ou do titânio, como os mais pesados – cádmio e mercúrio) são em geral, prejudiciais aos sistemas biológicos, e alguns são mesmo fortemente tóxicos para diferentes formas de vida.

Os elementos traço são classificados em: essenciais como o Fe, Cu, Zn, I, Cr(III) e Co; tóxicos como o Cd, Hg, Pb, As(III) e As(V) e em terapêuticos como o Au, Pt e o Li (MEDEL, S. A., UNIVERSIDADE DE OVIEDO -ESPANHA)

Na Figura 02 apresenta a concentração e atividade dos elementos traço frente a sua essencialidade, toxicidade e uso terapêutico.

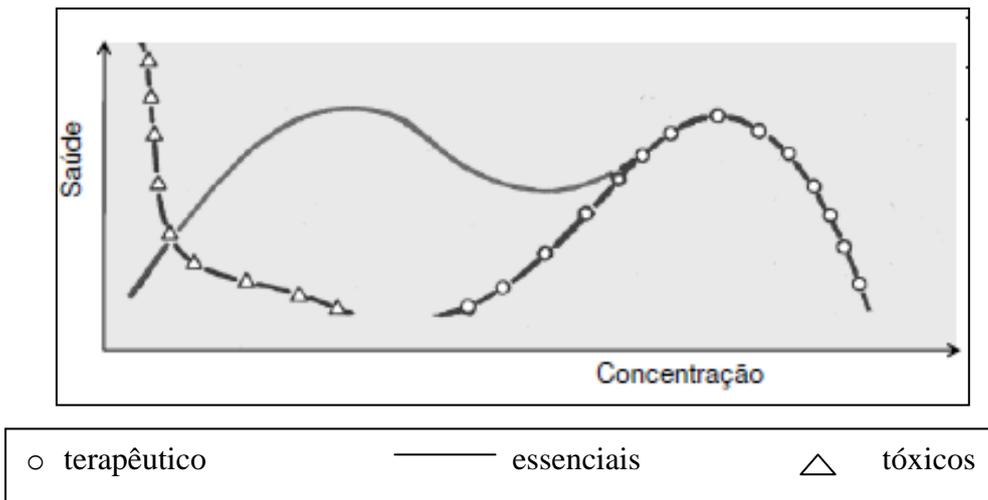


Figura 02: Concentração e atividade dos elementos-traço. (MEDEL, S. A., UNIVERSIDADE DE OVIEDO –ESPANHA).

Nota-se conforme a figura apresentada, que a concentração dos elementos traço, no caso dos elementos classificados como essenciais que a atividade aumenta quando a concentração aumenta, já no caso dos elementos terapêuticos tem uma atividade até um certo limite, depois são considerados impróprios, pois o seu uso diminui a atividade. No caso dos elementos tóxicos, uma pequena concentração resultada em baixa atividade.

Segundo a OMS (1998): “A característica definitiva de um elemento traço nutricionalmente significativo é sua intervenção essencial nos processos fisiológicos ou seu potencial de toxicidade quando presente em concentrações baixas em tecidos, alimentos ou água potável”. Na Tabela 03 pode-se observar os elementos essenciais e suas principais funções biológicas. Em seguida a Tabela 04 apresenta os principais elementos terapêuticos, bem como sua composição e uso. E na Tabela 05 os principais elementos tóxicos e seus principais efeitos e doenças resultantes da ingestão.

Tabela 03: Principais elementos essenciais e suas principais funções biológicas (OMS, 1998; GRASSI, 2010).

Elementos	Funções Biológicas
Na, Cl, Ca, K	Transmissão de impulsos nervosos, funções musculares, coagulação sanguínea, estrutura celular e óssea, pressão osmótica
I	Hormônio tireoidal, controle de temperatura, crescimento e reprodução
Fe	Hemoglobina e complexos enzimáticos necessários à geração de energia e sistema imunológico
Zn	Atividades enzimáticas, metabolismo do ácido nucléico, síntese de proteínas
Cu	Sistema nervoso, reações metabólicas e sistema imunológico.

Tabela 04: Principais elementos terapêuticos, composição e uso (GRASSI, 2010).

Elemento	Composto	Uso
Al	Hidróxido, Silicato	Antiácido, antidiarréico
Co	Vitamina B12	Anemia
Fe	Sulfato	Deficiência, anemia
Au	Thiomalate	Artrite reumatóide
Zn	Sulfato, Citrato	Nutriente, higiene dental
Pt	Cisplatina	Neoplasias

Tabela 05: Principais elementos traço tóxicos e seus principais efeitos e doenças resultantes da ingestão (GRASSI, 2010).

Elemento	Efeitos / Doenças
Cd	Danos aos rins, hipertensão arterial, edema pulmonar, distúrbios gastrointestinais, doenças ósseas
Pb	Anemia, neuropatia, encefalopatia, distúrbios gastrointestinais
Hg	Neuropatia, encefalopatia, estomatite, colite, dano renal
Tl	Distúrbios gastrointestinais, neuropatia, paralisia, distúrbios psicológicos
Al	Encefalopatia, anemia, osteodistrofia

Como já foi comentado, os elementos-traço tóxicos são bioacumulados. A bioacumulação é a capacidade dos seres vivos em concentrar algum elemento químico na sua biomassa, acima dos níveis existentes no meio onde vivem. (CENA-USP, 1998). Muitos elementos-traço exercem uma ampla gama de efeitos tóxicos em seres humanos, na vida terrestre e aquática e em plantas. Vários desses elementos-traço também têm o potencial de se bioacumular, incluindo o cádmio, o cromo, o chumbo, o mercúrio e o zinco (USPHS; KIMBROUGH et al., 1999; MINDEC, 1995).

3.1.1 Cobre

O cobre é um metal que está presente em sua forma natural na crosta terrestre e é essencial para o desenvolvimento da vida, é o metal mais antigo utilizado pelo homem (BOLOGNESI, 2009). É um elemento químico indispensável para o desenvolvimento dos vegetais superiores, atuando em praticamente todas as suas vias metabólicas. Em grandes concentrações, porém, pode apresentar caráter tóxico no tecido vegetal, causando a deficiência de outros nutrientes essenciais através de interações antagônicas (HAAN E ZWERMAN, 1981; KABATA-PENDIAS E PENDIAS, 1992; VASCONCELOS ET AL., 1997), colocando-o como um dos principais metais pesados poluentes do meio ambiente.

A concentração normal deste metal no solo é de 20 mg kg^{-1} , com variações na faixa de 6 a 80 mg kg^{-1} (MCBRIDE, 1994). Não obstante, este metal pode ser acrescido ao meio por resíduos industriais ou domésticos, pesticidas, fertilizantes, entre outros. O cobre ocorre nos sólidos e na solução do solo quase que exclusivamente na forma de Cu^{2+} . As formas reduzidas (Cu^+ e Cu^0) são possíveis somente em solos em condições de redução, especialmente na presença de ions de enxofre e de halogênios (MCBRIDE, 1994).

A dinâmica do cobre no solo é bastante complexa e altamente afetada por inúmeros fatores do meio, principalmente a composição química, física, mineralógica do solo, a quantidade de matéria orgânica e o pH (MCBRIDE ET AL., 1997). O cobre é fortemente complexado no húmus do solo, principalmente em grupos funcionais carboxílicos e fenólicos presentes no mesmo (Schnitzer, 1969).

Outro fator decisivo na atividade do cobre é a capacidade de troca catiônica (CTC) de um solo. A CTC está intimamente ligada às concentrações dos íons trocáveis presentes na solução do solo e aos sítios de troca nas interfaces coloidais do sistema. Uma elevada CTC proporciona maior retenção do metal no solo. A matéria orgânica, embora represente cerca de 5% dos componentes do solo, é responsável por cerca de 30% a 65% da CTC dos solos

minerais e por mais de 50% da de solos arenosos e orgânicos (MATOS ET AL., 1996). O pH exerce também uma forte influência na dinâmica do cobre no solo (HARTER, 1983; HOOG ET AL., 1993; TEMMINGHOFF ET AL., 1997). Ambientes ácidos determinam uma maior mobilidade do metal, enquanto condições de pH acima de 6 favorecem a sua retenção, especialmente em solos tropicais, onde os sesquióxidos de ferro, alumínio e manganês possuem grande capacidade de retenção do metal (MCBRIDE, 1994), exercendo importante papel no comportamento dos metais pesados no solo (GOMES ET AL., 1997).

O solo possui grande capacidade de retenção de metais pesados, contudo, se esta capacidade for ultrapassada, os metais em solução no meio podem tanto penetrar na cadeia alimentar dos organismos vivos como ser lixiviados, colocando em risco a qualidade dos sistemas subjacentes de água subterrânea (BÖTTCHER, 1997).

Embora o cobre seja essencial para uma boa saúde, uma dose única muito grande, ou uma exposição elevada em longo prazo pode trazer problemas. A inalação de poeira ou vapores pode irritar o nariz, a boca e os olhos, e causar dores de cabeça, tontura, náusea e diarreia (USPHS, 1997).

O cobre é amplamente distribuído nos tecidos biológicos, onde pode ser encontrado sob a forma de complexos orgânicos, como as metaloproteínas que possuem atividade enzimática. A utilização de oxigênio durante a respiração celular, utilização de energia e síntese de compostos essenciais são exemplos de reações metabólicas intermediadas por enzimas que requerem a presença de cobre para apresentarem atividade catalítica. Desta forma, mesmo sendo considerado um metal tóxico, em baixas concentrações (≈ 2 mg/ dia) é essencial ao metabolismo humano (YRUELA, 2005).

O envenenamento agudo por cobre, em humanos, é raro. Quando observado, normalmente resulta da ingestão de gêneros alimentícios ou bebidas contaminadas através do contato com cobre presente em recipientes utilizados para armazenamento.

As frutas, farelo de trigo, germe de trigo, vegetais, mel e café, são exemplos de alimentos que podem conter cobre. O conteúdo comum em alimentos pode variar de $3 - 80$ mg Kg^{-1} , sendo recomendada como dose diária para humanos, $0,05$ mg Kg^{-1} por peso. (KABATA-PENDIAS, 2001 e ABIA, 1985)

3.1.2 Cádmio

O cádmio situa-se em sétimo lugar na lista dos 20 compostos mais tóxicos existentes

na natureza (AL-KEDHAIRY et al., 2001). Sua densidade é de $8,6 \text{ g cm}^{-3}$ e são as atividades antropogênicas que liberam as quantidades mais preocupantes no meio ambiente. São elas: mineração, atividades metalúrgicas, queima de combustíveis fósseis, incineração do lixo, adição de pesticidas e fertilizantes fosfatados, uso do lodo de esgoto ou a produção, uso e dejetos de baterias (WAGNER, 1993; LAGRIFFOUL et al., 1998).

A principal causa da toxicidade pelo cádmio parece estar relacionada à sua combinação com grupos tiólicos (SH) de enzimas e proteínas, o que provoca desarranjos no metabolismo. O cádmio é tóxico ao homem quando ingerido ou inalado, pois pode ser depositado e acumulado em vários tecidos do corpo. Não é um elemento essencial na alimentação humana. As fontes mais importantes da ingestão deste metal são os alimentos contaminados, o efeito tóxico do metal é majoritariamente bem determinado pela sua forma do que pela concentração.

Além disso, certas formas de cádmio têm propriedades carcinogênicas (USPHS 1998). O cádmio não tem função bioquímica ou nutricional e é altamente tóxico, tanto para plantas quanto para animais (USPHS, 1997; WHO, 1992; ALLOWAY 1990). Em humanos e animais, há fortes evidências de que o rim é o principal órgão alvo da toxicidade do cádmio (ROELS et al.1993). Vários estudos indicam uma relação entre exposição ocupacional (respiratória) ao cádmio e câncer de pulmão e de próstata (IARC, 1998; GOYER, 1996).

No corpo humano, 70% do cádmio em circulação é encontrado nas células sanguíneas. Parte do cádmio apresenta-se ligado a metalotionina e o restante circulando sob forma livre através do plasma. Cerca de 50% da carga corporal de cádmio se deposita nos rins, 15% no fígado e 20% nos músculos. O rim é considerado “órgão crítico” e intoxicação por cádmio levam primordialmente a lesão renal. Portanto, é um veneno cumulativo o cádmio deposita-se nos tecidos do corpo, e em casos agudos são identificáveis como Cadmiose. Este metal pode ser considerado como um elemento etiológico para vários processos patológicos no homem, incluindo tumores nos testículos, disfunção renal, hipertensão, arterio-esclerose, doenças crônicas de envelhecimento.

O ciclo da toxicidade do cádmio tem relação com graves enfermidades cardiovasculares para o homem, pois este fato está relacionado com a intoxicação aguda. Há uma irritação do tubo digestivo e depois arrepios, dores de cabeça, depressão na corrente circulatória. Quando o teor de cádmio no córtex renal atinge o limite crítico de 200 mg kg^{-1} , surgem as primeiras disfunções renais, ocasionando, nos casos , mais graves, osteomalacia. Quando o fígado e os rins são atingidos o indivíduo morre, geralmente, por parada respiratória e colapso cardiovascular.

Estudos demonstraram que alimentos de cultura de solos poluídos com cádmio podem acumular quantidades suficientes de cádmio para ser perigoso ao homem que consome estes alimentos.

Este metal encontra-se presente em vários tipos de alimentos, tais como peixes, frutos do mar, frutas, batata, legumes, verduras, milho, trigo, pão, carne bovina, leite, margarina, banha, podem conter quantidades de cádmio que variam entre 0,05 – 5,4 mg/kg de cádmio. A maior fonte de cádmio através dos alimentos encontra-se nos cereais em grãos. Os cereais e outros vegetais normalmente são responsáveis por cerca de 50% da ingestão de cádmio. Em crianças a ingestão está tipicamente na faixa de 2 – 25 $\mu\text{g Cd/dia}$ e em adultos, entre 10 – 50 $\mu\text{g Cd/dia}$ (SALADO, 1987).

3.1.3 Chumbo

O chumbo é um elemento de ocorrência natural na crosta terrestre e é registrado em todos os compartimentos ambientais. A Figura 03 ilustra a cinética do chumbo no ambiente bem como a absorção do metal pelo ecossistema ou pelo homem.

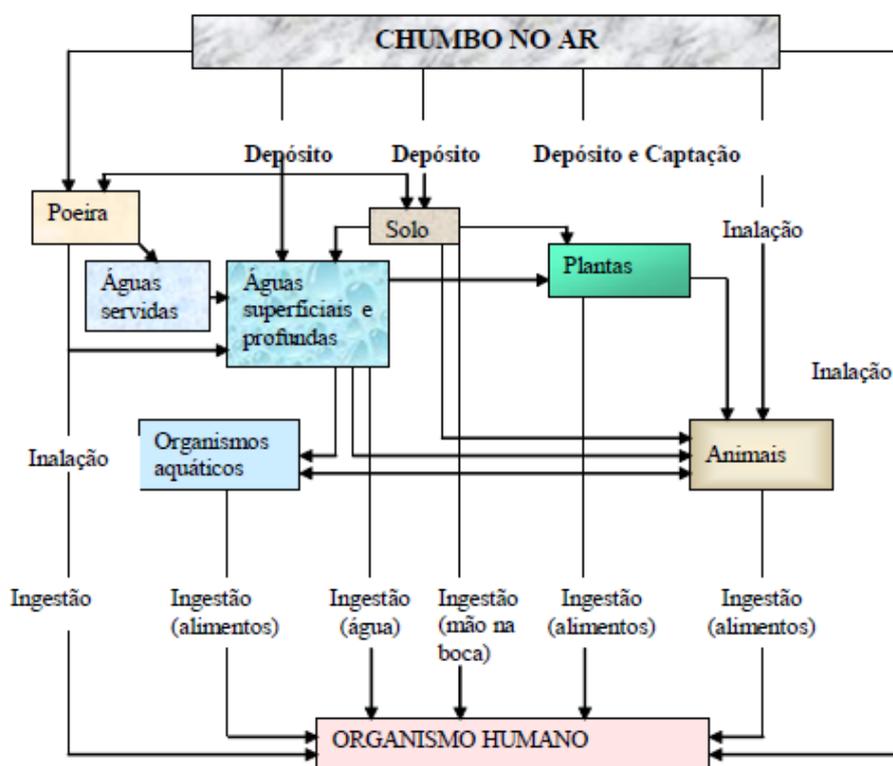


Figura 03. O chumbo atmosférico na contaminação global do ambiente e seu transporte para o organismo humano (adaptado de GALVÃO e COREY, 1989).

O teor de chumbo no solo é muito influenciado por atividades antropogênicas e pelo transporte do metal através do ar. O acúmulo de chumbo no solo ocorre principalmente em função da taxa de deposição (seca ou úmida) da atmosfera. Vários fatores irão interferir na disponibilidade do metal, e, conseqüentemente, no transporte do chumbo para o interior do solo ou para a água, tais como: pH, composição mineral do solo, quantidade de matéria orgânica, entre outros. O chumbo é fortemente adsorvido à matéria orgânica e pouco sujeito à lixiviação. Quanto maior o pH mais adsorvido ao solo estará o chumbo. Assim, a lixiviação do metal puro para a água é muito lenta na maioria das condições naturais, exceto em situações de elevada acidez, como chuva ácida, onde a solução de líxivia diminui o pH aumentando a disponibilidade do metal. O metal pode, ainda, entrar no compartimento aquático como um resultado da erosão do solo contaminado. Os níveis naturais de chumbo em solos rurais são, normalmente, menores que 30ppm. Entretanto, nos arredores de grandes cidades, áreas próximas à fundições e rodovias com alto tráfego, as concentrações do metal no solo podem exceder a 10.000ppm. (WHO, 1995; PAOLIELLO e CHASIN, 2001; ATSDR, 2007).

O chumbo presente no ar pode ainda se sedimentar associando-se à poeira que se encontra nas residências. Visto que o chumbo não se biodegrada, quando esse se encontra associado à poeira, se deposita tornando-se uma fonte de exposição à longo prazo. Dessa forma, a poeira torna-se um vetor, isso é, a poeira se deposita sobre a superfície de alimentos (vegetais e frutas), brinquedos (crianças os conduzem a boca) e móveis, tornando-se dessa forma um veículo para a entrada de chumbo no organismo (LANDRIGAN, GEHLBACH e ROSENBLUM, 1975).

A utilização de fertilizantes na agricultura que não se aderem ao solo e que contenham metais pode levar a um aumento contínuo das concentrações de chumbo em lençóis freáticos (ADEYEYE, AKINYUGHA, FESOBİ et al., 1996).

O chumbo como alguns metais tóxicos não possui efeitos benéficos ou nutricionais desejáveis. É um metal que tende a acumular-se nos tecidos do homem. Os efeitos tóxicos envolvem vários órgãos e são as conseqüências de uma variedade de efeitos bioquímicos.

O chumbo não tem funções nutricionais, bioquímicas ou fisiológicas conhecidas e é tóxico para a maioria dos organismos vivos. Quando o chumbo é lançado no meio ambiente, ele tem um tempo de residência longo comparado à maioria dos poluentes (GOYER, 1996).

Os animais que se alimentam próximo a estabelecimentos de fundição frequentemente ingerem níveis de chumbo que levam ao envenenamento e à morte. (BLUS et al., 1991; USPHS, 1997).

Os efeitos tóxicos do chumbo são os mesmos, independentemente se ele é ingerido ou inalado. Níveis elevados de chumbo no organismo são associados a uma série de efeitos adversos à saúde. Extremamente preocupante é o efeito de uma exposição relativamente pequena no desenvolvimento cognitivo e comportamental em crianças (PIRKLE et al., 1998; USPHS, 1997).

Sua presença no organismo humano pode ser prejudicial à saúde podendo levar à morte, devido ao envenenamento resultante do acúmulo de chumbo no organismo. Suas fontes mais comuns são os alimentos, a água, o ar, o fumo (através do cigarro) entre outras. O chumbo entra no corpo por inalação da poeira do solo, embora possa entrar também através da pele ou ser ingerido por meio de alimentos contaminados.

Após ser absorvido, o chumbo é distribuído pelo sangue e transportado ligado à hemoglobina aos diversos órgãos e sistemas onde exerce seu efeito tóxico. O chumbo é armazenado de forma inerte nos ossos e se torna nocivo quando é mobilizado. A absorção de chumbo no trato gastrointestinal é da ordem de 15 a 20% para adultos e de até 50% para crianças. O chumbo interfere com as enzimas ALA sintetase, ALA desidrase e herne sintetase. O ALA (ácido aminolevulínico) e acoproporfirina acumulam-se e são excretados na urina em quantidades excessivas e a protoporfirina acumula-se nos eritrócitos, como consequência do bloqueio do processo sintético. Nos indivíduos normais a excreção de ALA é menos de 2 mg/ 24 horas e na intoxicação por chumbo já se observou um aumento de 20 a 200 vezes maior na excreção do ALA e a sua excreção é um índice seguro de intoxicação.

As manifestações clínicas podem aparecer tanto na forma crônica produzindo anorexia, náuseas, vômitos, dores abdominais diversas, paralisia, disfunção cerebral, distúrbios visuais, anemia, convulsões, palidez e na forma aguda, caracterizada por queimadura na boca, sede intensa, inflamação no trato gastrointestinal ocasionando diarreias e vômitos. A intoxicação por chumbo geralmente é de origem alimentar ou profissional podendo causar danos irreversíveis ao cérebro de crianças. Também é carcinogênico e teratogênico. Os efeitos adversos aparecem de 2 a 3 anos em crianças. A concentração máxima diária admitida para crianças de 0 a 5 anos é de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corpóreo. A ação de doses fracas (de acordo com o limite de ingestão diário: crianças 9 a 278 $\mu\text{g Pb/dia}$, adultos 20 a 282 $\mu\text{g Pb/dia}$ ingeridas regularmente durante um certo tempo, e totalmente absorvidas, constitui o principal perigo do chumbo (ANVISA, 1965).

O Comitê Misto, FAO/OMS sobre aditivos alimentares recomendou provisoriamente que a ingestão semanal de chumbo não deveria exceder 25 µg/kg de peso corpóreo por semana para adultos, criança e bebês. Uma revisão recente passou a recomendar a ingestão média de adultos de 20 –514 µg dia⁻¹. Os alimentos que mais contribuem para a presença de chumbo são cereais, carnes, vegetais verdes, frutas e conservas em geral. O pão, os cereais e as bebidas são responsáveis tipicamente, por aproximadamente 35% da ingestão diária de chumbo e o restante sendo derivado de uma variedade de alimentos. Uma ingestão diária de chumbo de 1 mg é tóxico, 10 mg é letal para uma massa corpórea de 70 kg (ANVISA,1965).

3.2 Análise de Especificação

A análise de especificação consiste de procedimentos/métodos para identificar e medir as concentrações de uma ou mais espécie química em uma matriz. Consiste de um fracionamento, que é o processo de classificação de um analito ou um grupo de analitos da amostra de acordo com propriedades físicas (tamanho) ou química (ligação). Na Figura 04, é apresentado um esquema demonstrando a análise de especificação, seguida do processo de fracionamento (KIPTOO, J. K.; NGILA, C.J.; SAWULA, G.M., 2004).

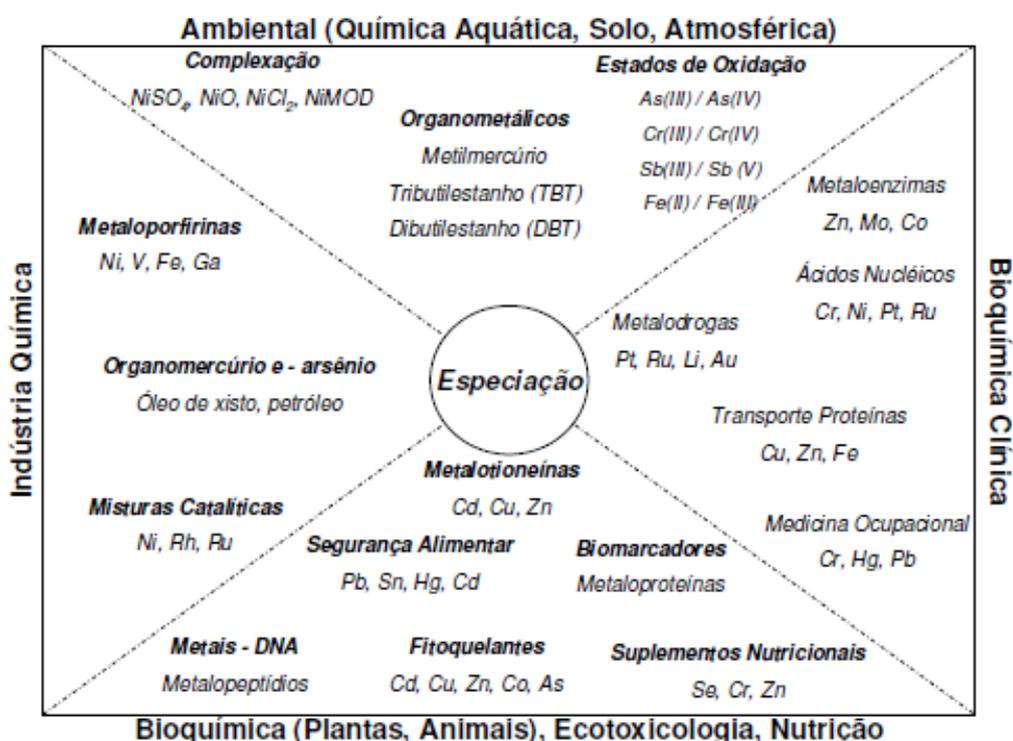


Figura 04: Principais elementos tóxicos e suas principais efeitos e doenças resultantes da ingestão. (DIRK SCHAUMLOFFEL, FRANCE.)

Nota-se que os principais elementos tóxicos são estudados na área da bioquímica de plantas, animais e clínica. Na ecotoxicologia, na nutrição, na indústria química, e no estudo ambiental.

Observa-se o grande crescimento de pesquisas científicas, publicações de artigos, livros e trabalhos em congressos tem demonstrado a importância da análise de especiação para química, as ciências ambientais, a medicina, entre outras áreas.

3.2.1 Ocorrência e persistência dos elementos traço no solo

O solo ocupa uma posição muito peculiar ligada às várias esferas que afetam a vida humana. É, além disso, o substrato principal de produção de alimentos e uma das principais fontes dos nutrientes e sedimentos que vão para os rios e mares.

O solo consiste de sólidos, líquidos e de uma mistura de gases. Na maioria dos solos, mesmo nos chamados solos minerais, as partículas minerais estão associadas de alguma maneira à matéria orgânica ou húmus. O solo atua como tampão natural, controlando o transporte de elementos químicos e substâncias para a atmosfera.

A quantidade de metais tóxicos num solo, sem interferência antropogênica, depende dos seus teores nas rochas de origem e do grau de intemperização que este material sofreu. No entanto, diversas atividades antropogênicas podem contribuir para o aumento da concentração de metais tóxicos no solo e constituírem fontes de contaminação ambiental (ROSS, 1987).

Estes metais foram classificados em três grupos descritos a seguir:

- Primeiro grupo, estão os considerados pouco tóxicos, que, na maioria são tidos como micronutrientes, mas em concentrações elevadas, são tóxicos. Pertencem a este grupo: alumínio, cobalto, cobre, manganês, molibdênio, selênio, vanádio, zinco e estanho.
- Segundo grupo é formado por metais que apresentam probabilidade de riscos de câncer, que são: arsênio, berílio, crômio e níquel.
- Terceiro grupo, estão os metais que apresentam um caráter tóxico significativo e não se enquadram nos grupos anteriores: chumbo, cádmio, mercúrio e tálio.

Sendo assim, enumera as principais fontes de contaminação ambiental envolvendo metais tóxicos que são: processos industriais, deposição atmosférica e práticas de agricultura que envolvem a utilização de fertilizantes, adubos, pesticidas. Alguns fertilizantes fosfatados pode-se encontrar: arsênio, cádmio e zinco. Adubos de origem animal (esterco, estrume) podem conter também manganês, além dos metais já descritos para os fertilizantes fosfatados.

Em pesticidas pode-se encontrar zinco e manganês e em fungicidas o cobre. Águas utilizadas para irrigação podem contribuir para a contaminação quando contêm cádmio, chumbo e selênio (BERTON, 2000).

Assim, metais tóxicos originários de diversas fontes podem alcançar a superfície do solo. Seus novos destinos dependerão das propriedades físicoquímicas do solo e, especialmente, da forma química sob a qual o metal se encontra. A contaminação do solo por metais tóxicos constitui um problema grave, já que a persistência destes no solo é muito mais longa que em qualquer outro compartimento da biosfera. Quando os metais acumulam-se no solo, são excluídos, vagarosamente, através de lixiviação, de incorporação em plantas, erosão ou deflação (ROSS, 1987).

Os quelatos são compostos formados a partir da interação do metal com a matéria orgânica e têm papel relevante na manutenção de metais. O transporte de metais no solo é diretamente afetado pela presença destes quelatos.

A força de ligação dos metais tóxicos ao solo depende do tipo e quantidade do metal, da mineralogia (presença de aluminosilicatos e óxidos, oxihidróxidos de ferro, alumínio e manganês), do grau de cristalinidade dos minerais presentes, da quantidade e da qualidade de matéria orgânica presente, pH do solo, tempo de contato do metal com os sítios de ligação, entre outros. Os metais tóxicos nos solos podem, assim, apresentar-se sob diversas formas. Sob a forma solúvel apresenta-se como íons livres, ou como complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos. Sob a forma trocável apresentam-se retidos, predominantemente por força eletrostática, a colóides do solo, que possuem carga. Podem, ainda, estar fixados pelos minerais do solo, precipitados com outros componentes e complexados com a matéria orgânica. Podem, também, ocorrer adsorvidos especificamente como mostra a Figura 05 Na Figura 06 pode-se observar a dinâmica do elementos traço no solo.

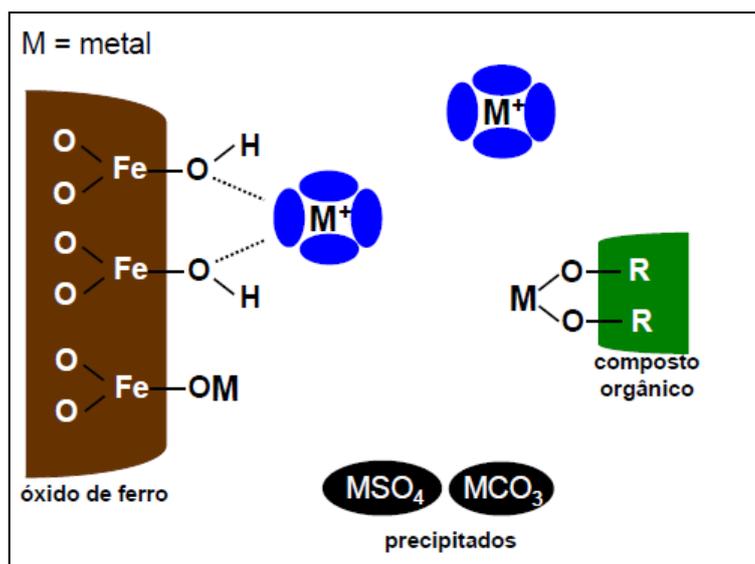


Figura 05. Formas encontradas do metal no solo (GRASSI, 2010).

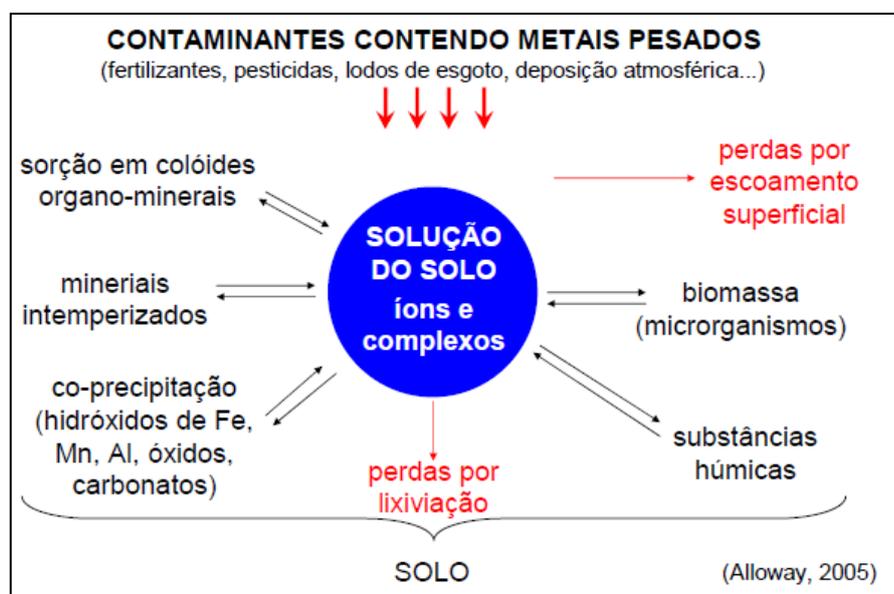


Figura 06. Dinâmica dos elementos traço no solo (GRASSI, 2010)

A análise para determinar metais pesados em solos é de vital importância na revisão do desenvolvimento da planta e no diagnóstico das doenças relacionadas com deficiência de nutrientes em cultura e animais, bem como o acesso a informações sobre problemas de contaminação agrícola e ambiental. A resistência das plantas a concentrações crescentes de metais tóxicos e a capacidade de acumular quantidades extremamente altas desses elementos podem levar a um grande risco à saúde pela formação de um elo contaminado na cadeia alimentar (BERTON, 2000).

3.3 Elementos traço na planta

Os principais fatores da ocorrência de elementos traço na planta se deve a absorção, ao transporte e a redistribuição destes em todo o perfil da planta.

Os elementos traço descrevem três processos de contato: interceptação radicular, fluxo de massa e difusão. As características químicas que determinam o comportamento desses elementos no solo, tais como valência, grau de hidratação, raio iônico, estado de oxidação, sugerem que o Cr, Co e Ni tenham o processo semelhante ao do Fe e Mn. O Pb provavelmente, deve entrar em contato em escala maior por difusão, já que a facilidade com que é imobilizado no solo deve restringir o seu movimento na solução. Os elementos traço podem ocorrer na solução do solo em forma iônica ou complexado com complexos orgânicos. Os íons absorvidos são: Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} ($>\text{Fe}^{3+}$), Mn^{2+} , HMoO_4^- MoO_4^{2-} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} (MALAVOLTA, 1994).

A toxidez dos elementos traço para plantas e eventualmente para o animal tem duas causas: a própria natureza e o homem, isto é, antropogênica. Nos dois casos, evidentemente, há somente um motivo para que a toxidez se manifeste: o aumento na disponibilidade do elemento no solo. A toxidez de um elemento deve ser acompanhada e por isso medida pelas seguintes variáveis: diminuição do crescimento ou redução na colheita, sintomas visíveis e concentração no tecido (BECKETT, 1991). A toxidez pode-se manifestar em três níveis (BARCELÓ, POSCHENRIEDER, 1992): (1) absorção, transporte e acumulação; (2) mecanismo primário, ao nível molecular, celular e subcelular; (3) mecanismo secundário, ou seja interferência nos processos funcionais da planta. Na Figura 07 observa-se a dinâmica dos elementos-traço no solo e nas plantas.

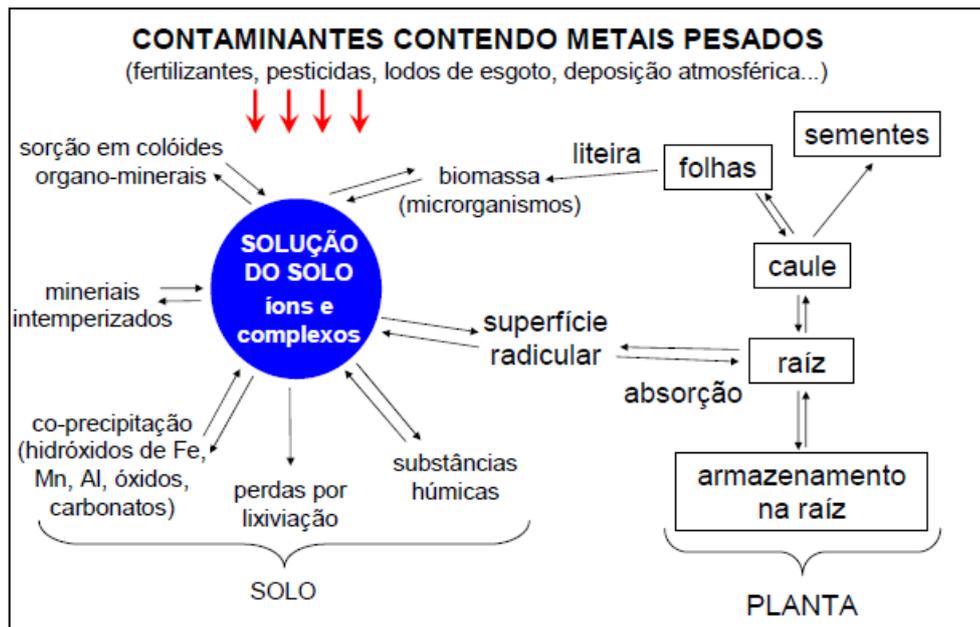


Figura 07. Dinâmica dos elementos traço na planta (GRASSI, 2010).

De modo geral relata que o teor de elementos traço, incluindo micronutrientes, apresenta concentração na matéria seca na seguinte ordem decrescente: folhas – raízes de reserva – tubérculos – frutos carnosos – sementes. Segundo Adriano (1986), os elementos B, Mn, Ni e Zn apresentam-se mais ou menos uniformemente distribuídos entre raízes e parte aérea. Os elementos Co, Cu, Mo e Cd usualmente encontram-se em maior teor nas raízes e com quantidades moderadas a grandes na parte aérea, e os elementos Cr, Pb, Ag, Sn, Ti e V, encontram-se principalmente nas raízes, com muito pouco na parte aérea. Esses padrões de distribuição, entretanto, podem ser modificados com a espécie considerada e pelo nível do elemento no substrato (MARSCHNER, 1983).

A concentração e o acúmulo de elementos traço nos tecidos da planta dependem de sua disponibilidade na solução do solo, pois a concentração desses na raiz e na parte aérea aumenta com o aumento da sua concentração na solução do solo (MARQUES; MOREIRA;SIQUEIRA, 2000). Os níveis tóxicos dos elementos traço para as plantas ainda são pouco conhecidos. Concentrações têm sido sugeridas para alguns elementos traço em plantas quando considerados tóxicos (KABATA-PENDIAS, 2001), porém esses valores são muito amplos e variáveis.

Observou-se que a sensibilidade à presença de elementos traço no solo diminui na seguinte ordem para estas culturas: amendoim (*Arachis hypogaea L.*), soja (*Glycine Max L. Merrill*) e milho (*Zea mays L.*). Dentro da espécie vegetal a tolerância ou sensibilidade também podem variar.

A concentração dos elementos traço varia nos tecidos da planta. No geral, os grãos contém concentração menor do que as partes vegetativas da planta (BERTON, 2000).

Com relação à entrada dos elementos traço na cadeia alimentar as plantas se comportam, tanto como mecanismo de transferência de contaminantes do solo para níveis mais altos na cadeia trófica, como importante barreira para essa transferência. As plantas, em geral, restringem a absorção da maioria dos elementos do solo de forma que os seres humanos, os animais e a vida selvagem não se encontram, sob nenhum risco, em relação à presença destes contaminantes no solo integrou todas essas informações e as chamou de conceito “Barreira Solo-Planta”. Esse conceito refere-se ao fato de diferentes grupos de elementos se encaixarem nas seguintes categorias: Grupo 1 – encaixam-se os elementos insolúveis no solo (Ti, Cr, Zr, Y, Ag e Sn), ou nas raízes fibrosas das plantas, de forma que a parte aérea das plantas não se constitui em fonte de transferência destes elementos, mesmo quando o solo está altamente contaminado. Grupo 2 – inclui aqueles elementos que podem ser absorvidos pelas raízes, Hg e Pb, mas não são translocados para a parte aérea em quantidades suficientes para causar risco de transferência na cadeia trófica. Grupo 3 – compreende os elementos Zn, Cu, Ni, B, Mn e aqueles para os quais a planta não consegue fazer proteção contra a sua entrada na cadeia alimentar. Grupo 4 – encaixam-se os elementos Se e Mo, conhecidos por causarem toxicidade alimentar, e o Cd em arroz irrigado, quando este é o principal alimento (CHANEY E OLIVER, 1996).

Existem mecanismos de tolerância das plantas a concentrações elevadas de elementos traço, tais como: restrição no transporte da raiz para a folha; acumulação nos tricomas, exudatos que podem complexar os elementos; tipo de ligação entre o elemento e o componente da parede celular; produção de compostos intracelulares com propriedades quelantes; bombardeamento ativo para os vacúolos. Estes mecanismos podem ocorrer, isolada ou simultaneamente, conferindo maior tolerância ao estresse causado pela presença desses elementos (STEFFENS, 1990).

3.4 Características gerais da cultura da batata (*Solanum tuberosum* L.)

A batata (*Solanum tuberosum* L.), também conhecida como batatinha ou batata-inglesa, é nativa da América do Sul, da Cordilheira dos Andes, onde foi consumida por populações nativas em tempos que remontam a mais de 8.000 anos. Foi introduzida na Europa por volta de 1570 provavelmente através de colonizadores espanhóis, tornando-se importante alimento principalmente na Inglaterra, daí o nome batata-inglesa, em 1620 na América do

Norte e no Brasil, por volta de 1920.

Segundo a FAO, a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação, a batata ocupa o 4º lugar entre os alimentos mais consumidos do mundo, sendo superada apenas pelo leite, trigo, e arroz (FAO,

A planta da batata é classificada botanicamente como sendo uma planta perene, embora habitualmente cultivada duas vezes por ano, na região Sul do Brasil (PR, SC e RS). Sendo três as épocas de plantio: das águas (setembro a dezembro), da seca (fevereiro a junho) e do inverno (maio a setembro).

A batata se desenvolve em solo bem solto, consistência média, com tendência a se tornarem soltos, em virtude da predominância de areia, rico em matéria orgânica e elementos nutritivos, o pH deve variar entre 5,5 e 6,0, sendo que em solos com pH < 5,0 devem ser corrigidos com calagem. Este cultivar é muito susceptível a temperatura elevadas e muito baixas, resultando em produção pequena e os tubérculos apresentam-se de tamanhos pequenos. Quando a cultura sofre com as geadas, os tubérculos produzidos apresentam rachaduras. Já o excesso de umidade, favorece a putrefação das batatas semente.

O ciclo vegetativo da cultura pode ser precoce (<90 dias), médio (90 – 110 dias), ou longo (>110 dias); período relacionado à cultivar e a temperatura da região durante o desenvolvimento vegetativo, conforme apresentado na Figura 08.

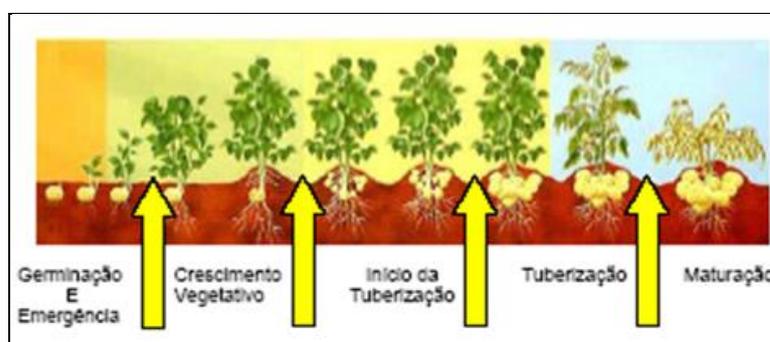


Figura 08. Ciclo Vegetativo da cultura da batata (*Solanum tuberosum* L.) (TOFOLL, 2005).

Podemos observar na Figura 09 que o ciclo vegetativo consiste em cinco etapas: a primeira etapa consiste na germinação e emergência (brotos), a segunda o crescimento vegetativo das hastes superiores e folhas, a terceira etapa consiste o início da tuberização, isto é o crescimento dos tubérculos, a quarta etapa a tuberização e a quinta etapa a maturação que consiste no término do ciclo vegetativo, isto é no secamento das hastes e folhas, os tubérculos colhidos desprendem-se facilmente dos estolhos e por estarem no máximo de seu

desenvolvimento possuem casca firme e bom aspecto, sendo estes escolhidos por apresentar melhor conservação e armazenagem.

Os tubérculos do ponto de vista biológico e econômico são os órgãos de maior interesse da planta da batata; são raízes adaptadas que constituem os principais órgãos de armazenamento e reprodução da planta. Na sua superfície encontram-se estruturas denominadas lenticelas e olhos; as lenticelas são pequenos poros respiratórios que fazem a comunicação da parte interna com a externa do tubérculo; os olhos correspondem a gemas dormentes que ao se desenvolverem darão origem a um novo sistema de hastes e estolões. Cada olho é formado por um grupo de 3 a 5 gemas, uma gema representa uma haste que sai do tubérculo semente. A disposição dos olhos é de forma espiralada, alternando desde a inserção dos estolões até a parte oposta onde o número de olhos é mais abundante. Porém a cultivar, o tamanho do tubérculo e as condições de crescimento são fatores diretamente relacionados com o número, a disposição e a profundidade dos olhos no tubérculo.

A batata é um tubérculo bem protegido por tecido dermal (casca) com pouco volume gasoso intercelular (0,5 a 1,0% v/v) e alta firmeza. Estas propriedades conferem a batata uma certa proteção à perda de água e uma alta resistência a injúrias de impacto e abrasões. No Brasil tem sido produzidas comercialmente diversas cultivares que se diferenciam entre si por características com cor da casca, cor da polpa, formato e profundidade dos brotos (ABBA, 2010).

3.4 Nutrição

A batata é um dos alimentos mais nutritivos para o homem, apresenta proteína de boa qualidade e índice de valor biológico alto, conforme apresentado na Figura 10. A relação entre proteínas e calorias disponíveis indica que ela poderá ser uma das melhores alternativas alimentares para os povos dos países subdesenvolvidos ou em desenvolvimento. É uma das culturas que apresenta maior produção de energia e proteína por hectare por dia (EMBRAPA/SPSB, 1982).

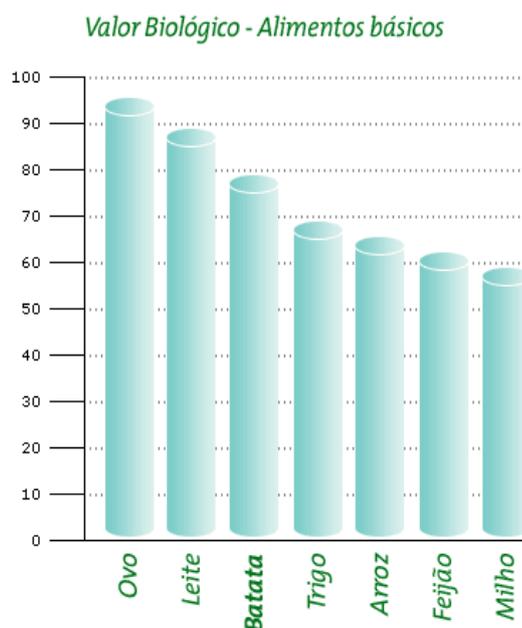


Figura 09. Índice de valor biológico da batata e outros alimentos básicos (EMBRAPA/SPSB, 1982)

A batata contém carboidratos e proteínas de alta qualidade, além de considerável quantidade de vitaminas e sais minerais. O teor de proteínas é duas vezes superior ao da mandioca; 100g de batata cozida conseguem suprir até 13% da quantidade diária de proteína recomendada para crianças e até 7% para adultos. Além disso, a batata possui um balanço adequado de proteína e energia: quem consome batata suficiente para seu suprimento de energia recebe também uma quantidade significativa de proteína. Com isso, a batata necessita menor complementação protéica que outras raízes e tubérculos e muitos cereais. Adicionalmente, a batata é boa fonte de vitamina C e de algumas vitaminas do complexo B, especialmente niacina, tiamina e vitamina B₆. Entre os alimentos energéticos, a batata é o mais rico em niacina. A batata ainda é razoável fonte de ferro, boa fonte de fósforo e magnésio e ótima fonte de potássio. Seu baixo conteúdo de sódio a credencia para dietas que exigem baixo teor de sal. Na Tabela 06 é apresentadas as concentrações dos principais minerais na batata em mg/100g e ppm (OMS, 1998).

Tabela 06. Concentrações dos principais minerais na batata (matéria seca) em mg/100g e PPM (SMITH, O., 1977).

Mineral	(mg/100g)	Mineral	ppm
P	43 – 605	Br	4,8 – 8,5
Ca	10 -120	B	4,5 – 8,6
Mg	46 -216	I	0,5 – 3,87
Na	0 -332	Li	Traços
K	1394- 2825	As	0,35
Fe	3 – 18,5	Co	0,07
S	43 - 423	Ni	0,26
Zn	1,7 – 2,2	Mo	0,26
Cu	0,6 – 2,8		
Si	5,1 – 17,3		
Mn	0,18 – 8,5		
Al	0,2 – 3,54		
Cl	45 - 805		

A exacerbação na adubação é um erro frequente na condução da cultura da batata, fazendo dela um atividade onerosa e afetando a qualidade dos tubérculos. Os impactos ambientais advindos desta prática devem ser considerados, como lixiviação de K e N, requeridos em grandes quantidades pela cultura (FONTES, 1987).

3.4.2 Importância socioeconômica da batata no Brasil e no estado do Paraná

No Brasil, a produção de batatas é quase que exclusivamente destinada ao consumo caseiro, com exceção de pequena produção de batatas fritas e minimamente processadas em nível industrial. As características de interesse para o processamento incluem a densidade, a textura e o teor de açúcares redutores. O teor de matéria seca ou sólidos totais é importante quanto ao rendimento, absorção de óleo durante a fritura e textura do produto final (PEREIRA, 1987).

Embora em declínio, a batata é considerada uma das principais hortaliças do Estado do Paraná com área de cultivo de 29.183 ha e produção de 703.749 t na safra 2003/2004 (PARANÁ, 2004). O uso de agrotóxicos e adubos químicos é intenso nessa cultura, o que aliado ao processo de erosão do solo agrícola caracteriza forte impacto ambiental. A preocupação aumenta, pois as duas bacias hidrográficas que banham a região (Iguaçu e Ribeira) estão contaminadas por agrotóxicos há vários anos (MEDEIROS, 1984). Como medida preventiva de proteção aos mananciais, ao solo e à saúde da população pretende-se

substituir, praticamente, toda a agricultura convencional por orgânica na Região Metropolitana de Curitiba.

Especialmente nos últimos sete anos, o número de produtores e a demanda por produtos orgânicos aumentaram no Paraná e na RMC. Tal fato, pode ser evidenciado pelo crescimento da produção, superior a 1400%. Além disso, 50% dos 3908 produtores possui certificação e os demais encontram-se em fase de conversão dos sistemas de cultivo convencional para o orgânico (EMATER, 2004).

Estudos para comparar os alimentos obtidos pelos sistemas de cultivo convencional e orgânico em relação ao seu valor nutricional têm sido realizados. No entanto, poucos chegaram a conclusões válidas cientificamente, com exceção do conteúdo de nitrato, matéria seca, vitamina C e alguns antioxidantes (BOURN e PRESCOT, 2002; AFSSA, 2003).

3.4.3 Importância socioeconômica da batata na região de Guarapuava-PR

A produção de batatas na região de Guarapuava-PR foi introduzida por imigrantes japoneses na década de 60, juntamente com a Cooperativa Agrícola de Cotia. A região é bastante propícia à produção de batatas devido ao clima ameno e solos férteis, chegando a ter mais de 100 produtores que plantavam mais de 7000 ha na década de 90.

Durante este período, Guarapuava foi considerada a principal região produtora de batata do Brasil, sendo a variedade Bintje a mais plantada. O número de produtores chegou a ser maior que 150 na década de 90, período que foi introduzida a variedade Monalisa, como mostra a Figura 10, que veio substituir a que era plantada por todos, a Bintje.

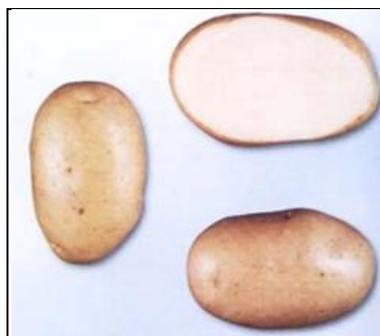


Figura 10. Batata variedade Monalisa, a principal variedade plantada na região de Guarapuava-PR.

A batata variedade Monalisa atualmente plantada na região de Guarapuava-PR tem

origem na Holanda, são plantas vigorosas, onde a folhagem apresenta desenvolvimento lento, as hastes são pouco numerosas, grossas e de cor ligeiramente violácea. As folhas são bastante grandes e verde-claras. Os folíolos grandes, ovais com pecíolos compridos. A floração é pobre, apresenta pequenas inflorescências, com flores brancas. O ciclo vegetativo, varia entre 90 e 110 dias.

Os tubérculos apresentam formato oval-alongado, película amarela, lisa, brilhante, olhos superficiais, polpa amarela. Apresenta média sensibilidade ao embonecamento e rachaduras, baixo teor de matéria seca e são resistente ao esverdeamento.

Esta variedade apresenta resistência a doenças, isto é resistência intermediária a àrequeima, pinta-preta, rizoctoniose. Apresenta boa resistência ao vírus do enrolamento das folhas e resistência intermediária aos mosaicos.

Outras características podem ser observadas nesta variedade como: cultivar bastante produtiva, mesmo com utilização de baixo-médio nível de fertilizantes. Apresenta boa estabilidade de produção, produzindo em média 50% de tubérculos com tamanho comercial. Nos últimos cinco anos, é a cultivar que mais tem ampliado sua área plantada no Brasil. Com relação as características culinárias, não se presta a fritura, sendo adequada porém para purês e saladas (ABBA, 2010).

Assim como ocorreu na maioria das regiões produtoras, a redução da área de plantio e do número de produtores foi devida a vários fatores locais, porém podemos atribuir esta grande mudança como uma consequência da política agrícola brasileira que praticamente destruiu e vem destruindo muitas cadeias produtivas nacionais.

Atualmente, o plantio na região é de aproximadamente 4000 ha. por ano das seguintes variedades: Ágata (com aproximadamente 90 % da área cultivada), Cupido, Caesar, Asterix, Vivaldi e Monalisa. A produção anual é de aproximadamente 120.000 toneladas e ocorre principalmente no período que vai de janeiro a maio. A região ainda possui mais de 10 beneficiadoras de batatas e abastece principalmente os mercados do Paraná, São Paulo, Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Goiás, Brasília, Minas Geras, Rio de Janeiro, entre outros. A produção de batatas da região abrange os seguintes municípios: Guarapuava, Pinhão, Candói, Reserva do Iguaçu, Goioxim, Canta Galo, Turvo, Prudentópolis e Santa Maria do Oeste. A Figura 11 demonstra o cultivo de batata na região de Guarapuava-PR.



Figura 11. (A) Área de cultivo em Guarapuava-PR, com 60 dias; (B) Área dessecada pronta para colheita em Guarapuava-PR; (C) Colheita da lavoura de batata em Guarapuava-PR (ABBA, 2010)

Os produtores remanescentes têm procurado as seguintes alternativas para continuarem na atividade: plantio em novas regiões, união profissional, redução de custos e aumento de produtividade com uso de novas tecnologias, semente de qualidade, uso correto de produtos fitossanitários, aliado a tecnologia de aplicação, com investimentos em máquinas e equipamentos mais adequados e com maior capacidade operacional (RECANELLO, 2010).

3.5. Técnicas para determinar elementos-traço

Atualmente, existem diversas técnicas analíticas para determinação de elementos traço, com diferentes limites de detecção, faixa de trabalho e campo de aplicação com baixo e alto custo.

Os métodos analíticos utilizados na caracterização química de amostras ambientais são variados. Os métodos clássicos, como a gravimetria, a volumetria e outros, exigem tempos e recursos humanos intensivos, e os seus limites de detecção não respondem às exigências impostas na atualidade. Assim, estes métodos foram sendo substituídos por métodos instrumentais como a espectrometria de absorção atômica com chama (F-AAS), com forno de grafite (GF-AAS) e com geração de hidretos (GF-AAS), a espectrometria de emissão com plasma indutivo (ICP-OES), a espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS), entre outros.

Os métodos instrumentais, apesar de exigirem um forte investimento em equipamento de custo elevado, o qual é compensado pela poupança em recursos humanos (devido à automatização) e reagentes, permitem alargar a escala de concentração dos elementos até níveis da ordem de grandeza dos ppm, ppb ou mesmo ppt (RIBEIRO, 2006).

Vários fatores influenciam na escolha do método analítico depende de vários fatores a serem determinados antes do começo das análises, entre eles: qual a exatidão e precisão necessárias, qual a quantidade de amostra disponível, qual a faixa de concentração do analito, quais são as propriedades físicas e químicas das amostras, quais componentes irão causar interferências e qual a aparelhagem e disponibilidade financeira para realização de tais análises, sendo o último fator muitas vezes determinante, como mostra a Figura 12.

Para toda seqüência de abertura de amostras realizadas, devem ser igualmente processados brancos de preparação (solução isenta de amostra que sofre todos os processos envolvidos no procedimento de preparo e possui todos os reagentes que são utilizados) para que seja possível detectar uma contaminação dos reagentes e no procedimento de abertura. (SKOOG *et al.*, 2006).

As técnicas de espectroscopia atômica utilizam a radiação eletromagnética que é absorvida ou emitida pelos átomos da amostra, assim é possível obter informações das amostras em estudo, quer a nível qualitativo, quer a nível quantitativo.

A informação qualitativa é fornecida pelo comprimento de onda no qual a radiação é absorvida ou emitida e a informação quantitativa é fornecida pela quantidade de radiação eletromagnética que é absorvida ou emitida (BOSS & FREDEEN, 1989; CSUROS & CSUROS, 2000).

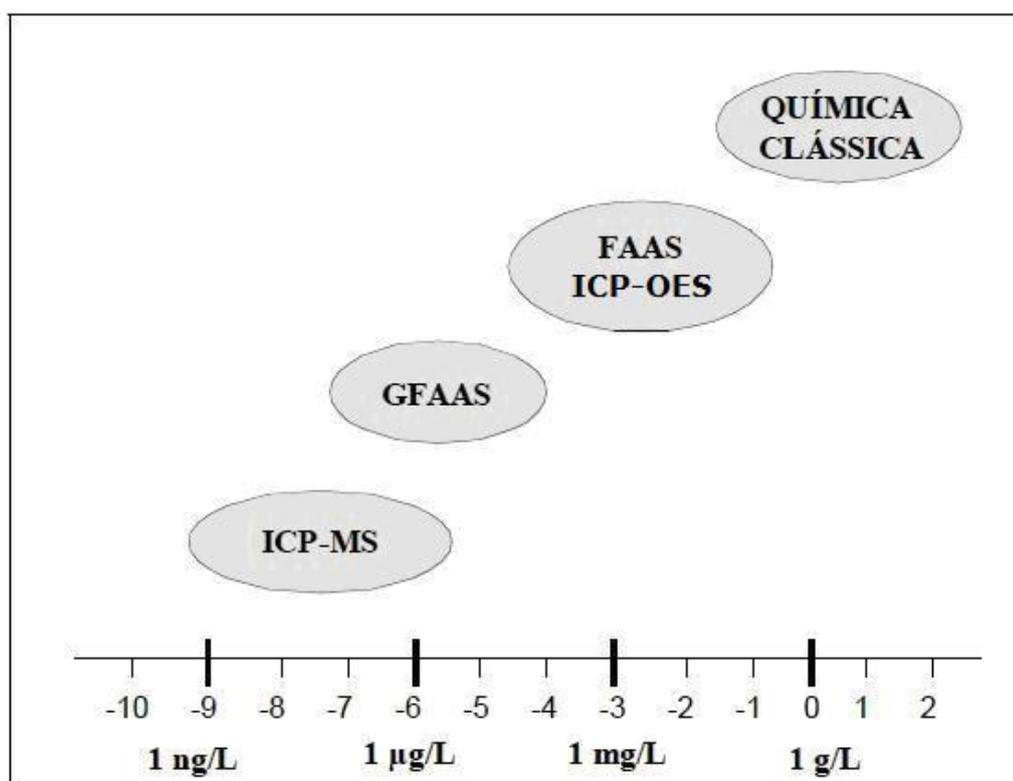


Figura 12: Capacidade analítica de alguns métodos (RIBEIRO, 2006)

Portanto, há inúmeras técnicas possíveis para a determinação de elementos-traço. A escolha do procedimento a ser empregado na análise depende do tipo de informação a ser obtida, bem como os recursos disponíveis. Neste trabalho será dado o enfoque para a voltametria que é uma das inúmeras abordagens possíveis.

O baixo custo e a sensibilidade elevada de métodos eletroquímicos chamam a atenção quanto à detecção e a quantificação de elementos-traço. Baixos limites de detecção (e às vezes até menores que os obtidos em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica - ETAAS) podem ser alcançados com a voltametria de redissolução (LI & XUE, 2001; KOROLEZUK, 2000; SHEMIRANI *et al.*, 2005). Em particular a voltametria de redissolução catódica e anódica é uma excelente técnica analítica para a determinação de íons metálicos em níveis de partes por bilhão (ppb).

3.6 A Técnica Voltamétrica

A voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos onde a determinação da concentração da amostra é obtida pela medida da corrente em função de um potencial aplicado no eletrodo de trabalho. Define-se a voltametria como uma medida da relação corrente (A) e potencial (V) de um eletrodo imerso em uma solução contendo espécies eletroativas (ALEIXO, 2003). Ela determina a concentração de um elemento metálico através da aplicação de um potencial durante a reação de transferência de elétrons.

Sob um ponto de vista geral, a voltametria está incluída entre as técnicas eletroanalíticas disponíveis para quantificação e identificação de espécies químicas eletroativas presentes em soluções. O termo eletroativo refere-se à espécies capazes de sofrer reações de oxidação ou redução na superfície de um eletrodo submetido a um determinado potencial elétrico. Assim sendo, trata-se de uma técnica que utiliza um processo de eletrólise onde o potencial do eletrodo onde ocorre a reação de interesse analítico deve ser conhecido a cada instante. Este eletrodo recebe a denominação de eletrodo de trabalho (ET) ou microeletrodo. Além disto, deve-se também conhecer a corrente elétrica que circula através do ET de forma simultânea ao potencial nele aplicado.

Na prática, geralmente isto é feito aplicando-se diversos potenciais sobre o ET em relação a um eletrodo de referência (ER) e medindo-se a corrente elétrica que circula entre o ET e um eletrodo auxiliar (EA) ou contra-eletrodo que pode ser de platina, ouro, carbono vítreo, entre outros, sendo este último introduzido na célula voltamétrica para assegurar o

sistema potenciostático. Resumindo, tem-se uma cela eletroquímica com três eletrodos, onde aplica-se um potencial conhecido entre o ET e o ER e mede-se simultaneamente a corrente que circula entre o ET e o EA. Como pode ser observado na Figura 13.

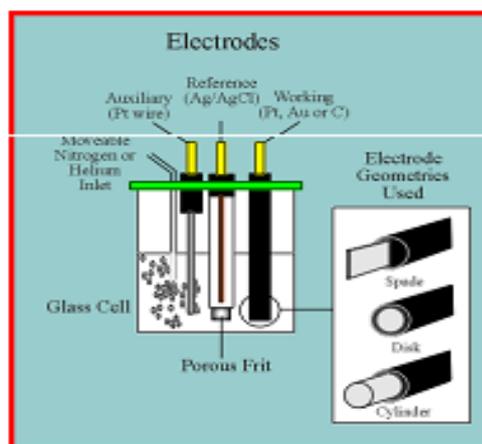


Figura 13: Representação esquemática mostrando os eletrodos em uma cela polarográfica.

Com este recurso o eletrodo de referência realizará o seu papel sem interferências, que é o de manter o seu potencial constante durante as medidas. Por isto deve-se usar além do eletrodo de trabalho e do auxiliar, um eletrodo de referência de dimensões pequenas, o que facilita o uso de recipientes polarográficos/voltamétricos de tamanho reduzido (WANG, 1994; BRETT, 1994).

O gráfico de corrente (ou variação de corrente) em função do potencial aplicado, recebe a denominação de voltamograma. Quando se aplica o potencial entre o ET/ER com variação linear em relação ao tempo, tem-se a técnica denominada voltametria de varredura linear. Nesta técnica, obtém-se um voltamograma similar à uma curva de titulação com vários pontos de inflexão, onde cada ponto de inflexão, corresponde à uma espécie química que sofreu reação no ET. O potencial onde ocorre a inflexão (potencial de meia-onda) é um parâmetro qualitativo e a altura da inflexão (variação de corrente) é um parâmetro quantitativo. As formas mais comuns estão representadas na Figura 14, bem como a forma de resposta da corrente resultante

Tipo de voltametria	Sinal de excitação	Corrente resultante
varredura linear		
pulso diferencial		
onda quadrada		

Figura 14: Forma de aplicação do potencial para a varredura linear, pulso diferencial e voltametria de onda quadrada.

Com relação à direção da varredura de potencial, pode-se ter uma varredura anódica ou catódica quando varia-se o potencial para valores mais positivos ou negativos, respectivamente. Os equipamentos atuais, geralmente controlados por *softwares* de última geração, permitem a aplicação do potencial ET/ER na forma de pulsos e a leitura da corrente em pontos pré-estabelecidos em relação à duração destes pulsos. As técnicas pulsadas mais usadas são: a voltametria de pulso diferencial (DPV = *Differential Pulse Voltammetry*) e a voltametria de onda quadrada (SWV = *Square Wave Voltammetry*), sendo que ambas, possibilitam reduções muito significativas nos limites de detecção em relação à técnica de varredura linear.

As técnicas voltamétricas também recebem denominações específicas, dependendo do tipo de ET utilizado e do número de etapas envolvendo reações com o analito. Assim sendo, tem-se a "polarografia" quando o ET é o eletrodo gotejante de mercúrio que pode ser usado no modo gotejante (DME - *Dropping Mercury Electrode*) onde a solução não é agitada durante a varredura de potencial. Por outro lado, tem-se a voltametria hidrodinâmica, sendo o modo estático (HMDE – *Dropping Mercury Electrode*) quando o ET é composto de um material sólido (carbono vítreo, ouro, platina, etc.) e a solução é agitada durante a varredura de potencial, sendo este no modo estático (HMDE).

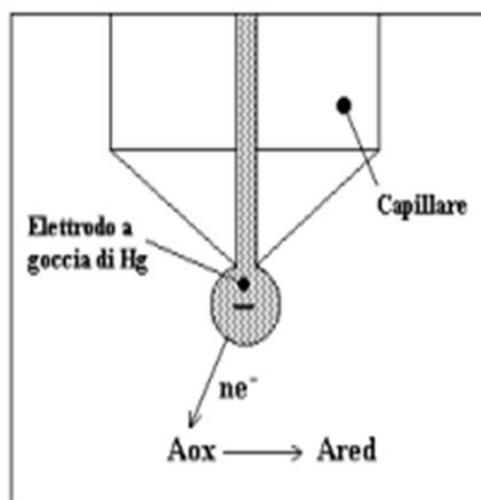


Figura 15: Eletrodo de gota pendente de Hg.

Nesse modo, como mostra a figura 15, a gota de mercúrio, depois de formada, permanece imóvel na ponta do capilar e no voltamograma é registrado o pico de redissolução em uma única gota. O eletrodo de mercúrio consiste de um fino capilar de vidro, cuja extremidade está conectada a um reservatório de mercúrio e outra imersa na solução a ser investigada (RAJESHWAR & IBANEZ, 1996).

Este tipo de eletrodo é muito vantajoso, pois a superfície do mesmo é renovada continuamente, além de apresentar alta sobretensão de hidrogênio em potenciais negativos.

Quando a técnica utilizada for a polarografia existe a necessidade de retirar o oxigênio atmosférico dissolvido nas soluções, pois o mesmo é eletroativo na região catódica. Isto por que a corrente de fundo produzida será alta e interfere na corrente produzida pela espécie eletroativa. Para a remoção do oxigênio dissolvido na solução usará um gás inerte durante alguns minutos na solução. Os gases mais usados para esse fim são o N₂, Ar, Ne e He. O nitrogênio é o mais usado por ser mais barato e poder ser facilmente obtido com pureza alta em relação à presença do oxigênio. Quando isto não ocorre, podem ser usados frascos lavadores de gás intercalados entre o cilindro de N₂ e o recipiente polarográfico, contendo redutores que removerão o oxigênio, purificando assim o nitrogênio que será borbulhado na solução a ser polarografada (ALEIXO, 2003).

A polarografia clássica apresenta a seguinte excitação e resposta como mostra a Figura 16.

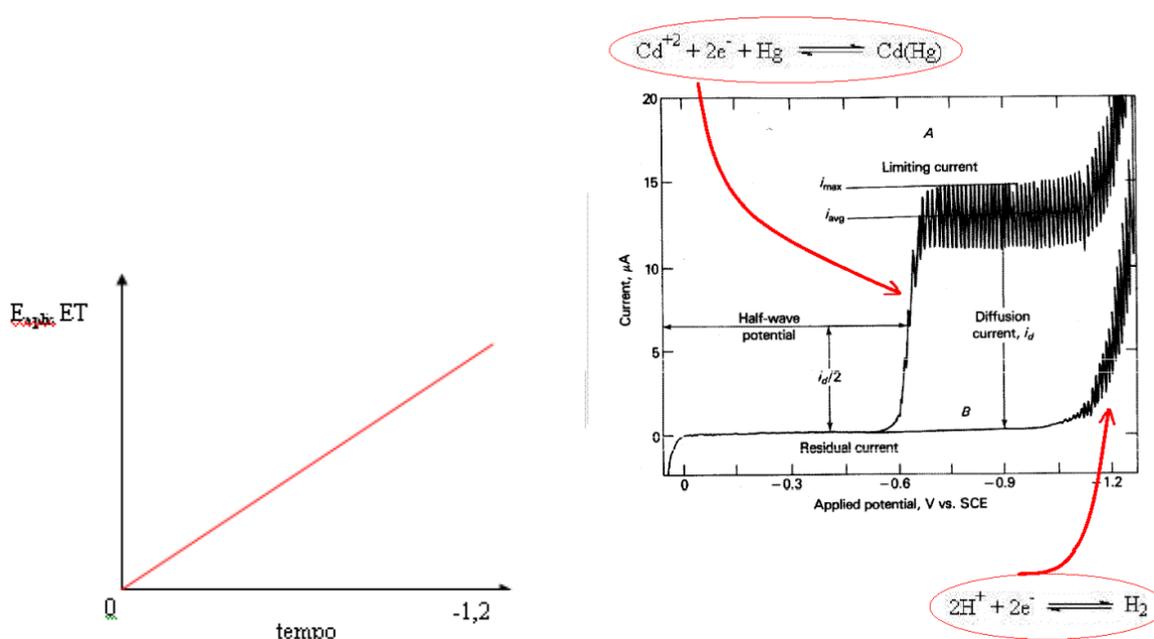


Figura 16: Excitação e resposta da polarografia clássica.

3.6.1 Polarografia de Pulso Diferencial

Uma técnica com alta sensibilidade é a voltametria de pulso diferencial. Essa técnica é extremamente utilizada para medidas de traços de espécies orgânicas e inorgânicas. Pois o potencial é aplicado periodicamente em pequenos intervalos de tempo no eletrodo de trabalho. A corrente resultante é medida em um tempo fixado após a aplicação do pulso.

A técnica foi desenvolvida para minimizar os efeitos da corrente capacitiva e assim diminuir o limite de detecção da medida voltamétrica. Portanto, a corrente capacitiva decai muito rapidamente para valores insignificantes.

Nas análises de traços de traços, a polarografia de pulso diferencial é mais eficiente, pois nesta técnica, os pulsos de magnitude fixada sobrepostos sobre um potencial em uma rampa linear são aplicadas ao eletrodo de trabalho.

Os voltamogramas de pulso diferencial resultantes apresentam uma corrente de pico, cujas alturas são diretamente proporcionais à concentração do analito. Outros fatores que influenciam a quantificação é a seleção da amplitude de pulso e a velocidade de varredura do potencial que são parâmetros determinantes na sensibilidade e resolução da técnica.

As Figuras 17 e 18 mostram a representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo em polarografia de pulso diferencial e o voltamograma resultante do pulso

diferencial, respectivamente. Na Figura 18 ocorre a sobreposição de pulsos periódicos combinando-se um pulso de saída com um sinal em degrau (SKOOG *et al.*, 2002). A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (S_1) e outra ao final do pulso (S_2). A diferença das correntes é plotada versus o potencial aplicado, resultando o voltamograma como apresentado na Figura 19, cuja área deste pico é diretamente proporcional à concentração do analito.

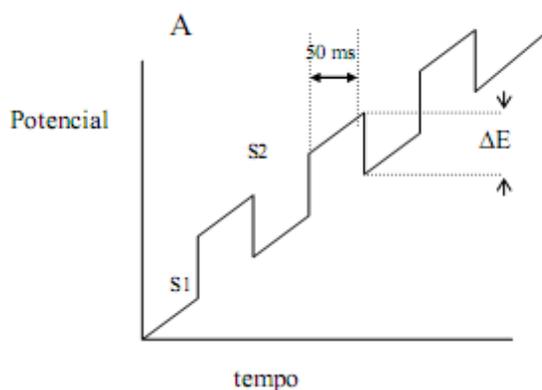


Figura 17: Esquema representativo da aplicação do potencial em função do tempo em polarografia de pulso diferencial.

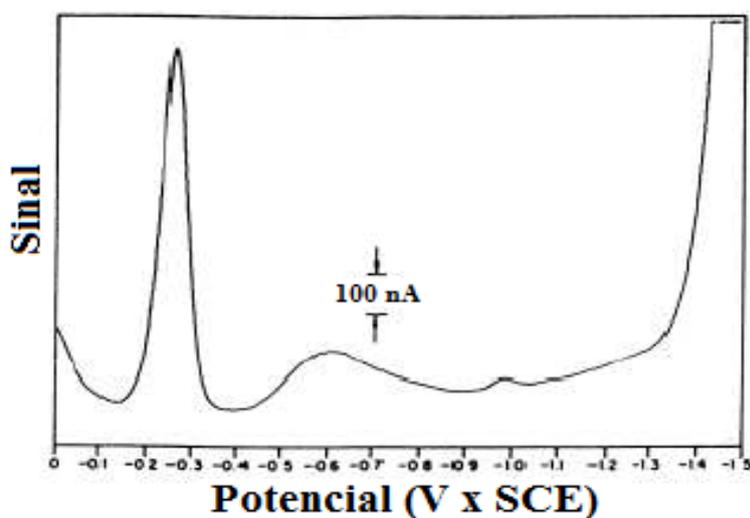


Figura 18: Voltamograma resultante de uma análise de pulso diferencial

O objetivo de se fazer duas leituras da corrente e se trabalhar com a diferença entre elas é fazer a correção da corrente capacitiva. À medida que se aplica o pulso, ocorre um acréscimo da contribuição da corrente capacitiva e da corrente faradaica, mas a corrente

capacitiva diminui exponencialmente, enquanto que a corrente faradaica diminui linearmente, assim, escolhendo um tempo apropriado para se fazer a segunda leitura, faz-se a leitura da corrente total a um valor de corrente onde a contribuição da corrente capacitiva (não-faradaica) pode ser desprezada. Assim, desvinculando o valor da primeira leitura de corrente da segunda, obtém-se uma minimização da contribuição da corrente de fundo (WANG, 1994). Esta correção de correntes possibilitada pelo modo de pulso diferencial permite obter limites de detecção da ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Em todas estas técnicas, como a corrente capacitiva é proporcional a $e^{-t/RC}$, onde t é o tempo, R a resistência da solução e C a capacitância da dupla camada, e a corrente faradaica é aproximadamente proporcional a $t^{-1/2}$, o decaimento da primeira, após a aplicação do pulso de potencial, é muito mais rápido que o da última. Assim, as medidas de corrente somente são realizadas após a contribuição da corrente capacitiva ter se minimizado. A Figura 19 apresenta as dependências das correntes faradaica e capacitiva com relação ao tempo e o ponto onde a medida de corrente é realizada, considerando-se as técnicas de pulso. Em todas estas técnicas, a corrente é medida em uma fração de tempo fixa chamada de período (τ) (SOUZA *et al.*, 2003).

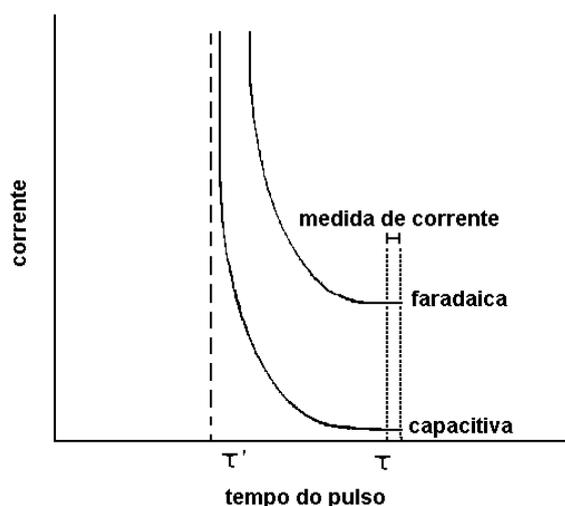


Figura 20: Variação da corrente faradaica e corrente capacitiva com o tempo, em técnicas de pulso.

3.6.2. Voltametria de Redissolução

A voltametria de redissolução é a técnica mais indicada na determinação de concentrações traço, devido a sua alta sensibilidade analítica. Nesse modo, o analito é

quantificado através da varredura de potencial, após a aplicação do tempo de deposição do analito no eletrodo de mercúrio. Na etapa de redissolução ocorre uma re-oxidação do analito sendo esta técnica denominada Voltametria de Redissolução Anódica (VRA = *Anodic Stripping Voltammetry*), empregada no estudo da determinação das concentrações de Cd, Cu e Pb e a Voltametria de Redissolução Catódica (VRC = *Catodic Stripping Voltammetry*), no estudo de Cr, .

Quanto ao número de etapas, pode-se ter uma única etapa de varredura ou duas etapas principais, sendo uma de enriquecimento seguida da etapa de varredura. No primeiro caso, a varredura direta do potencial na direção anódica ou catódica na forma pulsada ou não, permite a quantificação direta do analito. No segundo caso, tem-se uma etapa de enriquecimento onde o analito é depositado no ET na forma de um complexo ou em um estado de oxidação diferente do original. Quando o analito é depositado na forma de complexo, tem-se um processo de adsorção do complexo analito-ligante sobre a superfície do eletrodo. Para que isto ocorra o ET é mantido sob potencial constante e a solução é geralmente agitada para aumentar a convecção. Após esta etapa, submete-se o ET ao processo de varredura para obtenção do voltamograma.

3 6.3 Voltametria de Redissolução anódica

Na voltametria de redissolução anódica a pré-concentração é feita por deposição catódica em potencial controlado. A espécie alcança a superfície do eletrodo por difusão onde é reduzida e concentrada, para o caso de eletrodos de mercúrio.

Para o caso do analito depositado em outro estado de oxidação durante a etapa de enriquecimento, pode-se citar a determinação de Cd^{2+} por voltametria de redissolução anódica (ASV = *Anodic Stripping Voltammetry*). Neste caso realiza-se a redução do Cd^{2+} para Cd^0 sobre um ET de mercúrio mantido sob potencial constante, seguido por um período para estabilização do amálgama formado e finalmente o processo de varredura.



Após a etapa de deposição o potencial é varrido em sentido anódico (positivo) na forma linear ou pulso diferencial. Durante a etapa de varredura, as espécies são reoxidadas, e a corrente desenvolvida é medida em forma de pico anódico. A corrente de pico resultante é

proporcional à concentração da espécie na solução. Entretanto, vários parâmetros relativos à deposição e redissolução podem influenciar a resposta (RODRIGUES, 1998).

Para a determinação de metais traço por VRA o fluxo da redução do metal está relacionada à sua labilidade, pois espécies fortemente complexadas são inertes por voltametria. O fluxo da redução do analito depende da escala de tempo de difusão, que por sua vez pode depender do tamanho do eletrodo de trabalho (ALEIXO, 2003).

Na literatura existe uma variedade muito grande de trabalhos que utilizam a VRA na quantificação de metais traço em águas naturais e também no estudo da especiação de metais. Podemos exemplificar com o estudo que descreve a distribuição dos metais Zn, Cd, Pb e Cu por análise de especiação de águas superficiais. Esses metais foram determinados utilizando voltametria de redissolução anódica (ALOSON *et al.*, 2005). Um trabalho que também utilizou a voltametria de redissolução anódica foi realizado por Sodré *et al.*, onde pesquisou sobre a especiação de Cu em águas superficiais e a influência dos fatores da urbaniza o.

3.6.4 Parâmetros importantes das técnicas eletroquímicas

A utiliza o de técnicas eletroquímicas para elementos-traço avançou significativamente nos últimos anos para diferentes matrizes, tais como biológica (ZHANG *et al.*, 1993; CHIANG *et al.*, 1989), alimentícia (BARBEIRA & STRADIOTTO, 1997; KOROLCZUK, 1999) e águas naturais (ALDRICH & van der BERG, 1998; COLLADO-SÁNCHEZ *et al.*, 1996).

Inicialmente   necessário um estudo prévio das condi es necessárias para a determina o da espécie met lica através das técnicas eletroquímicas. Os parâmetros que devem ser considerados revelantes para este estudo são o potencial de deposi o, tempo de deposi o, pH, a utiliza o ou não de um agente complexante.

A finalidade do potencial de deposi o   proporcionar a deposi o da espécie de interesse na superfície do eletrodo.

O tempo de deposi o ou pr -concentra o   selecionado de acordo com a espécie de interesse. Quanto maior o tempo de deposi o maior a quantidade de analito disponível no eletrodo durante a etapa de redissolu o. Entretanto, longos períodos de deposi o podem resultar em interferentes devido   forma o de compostos intermetálicos ou satura o da superfície da gota de mercúrio. A agita o da soluço conduz não somente ao transporte por difusão, mas também por convec o, o que proporciona maior sensibilidade e precisão  

técnica (BENTO, 2004).

A pré-concentração faz com que a concentração do analito na gota de mercúrio seja muito maior que na solução, devido ao seu diminuto volume. Assim, obtém-se um sinal analítico maior, o que explica a grande sensibilidade do método. Além disso, a agitação constante durante essa etapa faz com que o transporte de massa por convecção mantenha a concentração da espécie eletroativa junto à superfície do eletrodo igual à do resto da solução, permitindo uma deposição maior do metal em um dado intervalo de tempo de deposição (ALEIXO, 2003).

Para garantir uma concentração uniforme sobre o eletrodo, um período de repouso é empregado durante a etapa de deposição, pois na deposição, a concentração do analito no eletrodo assume distribuição parabólica, com maior concentração em direção à solução. Geralmente o tempo de repouso é cerca de 10 s (ALEIXO, 2003).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi constituído por duas etapas. Na primeira etapa foi determinante a concentração e a capacidade de absorção de elementos traço na espécie de planta batata (*Solanum Tuberosum L.*), Na segunda etapa caracterizou-se o solo de plantio da respectiva cultivar em estudo.

4.1. Local de amostragem

O local de estudo para a avaliação do monitoramento dos elementos traços no cultivar batata, é apresentada na Figura 20, sendo estas áreas descritas como: uma área cedida por um agricultor da cidade de Guarapuava-PR, situada na BR-466, próximo ao Posto da Polícia Rodoviária; outra área experimental cedida no Campus Cedeteg, na cidade de Guarapuava-PR; outra área cedida para produção de batata-semente situada na BR-277, próximo ao Aeroporto de Guarapuava-PR; e outro local de amostragem para avaliação da batata comercializada foi a coleta de batata nas feiras de mercados no centro da cidade de Guarapuava-PR.

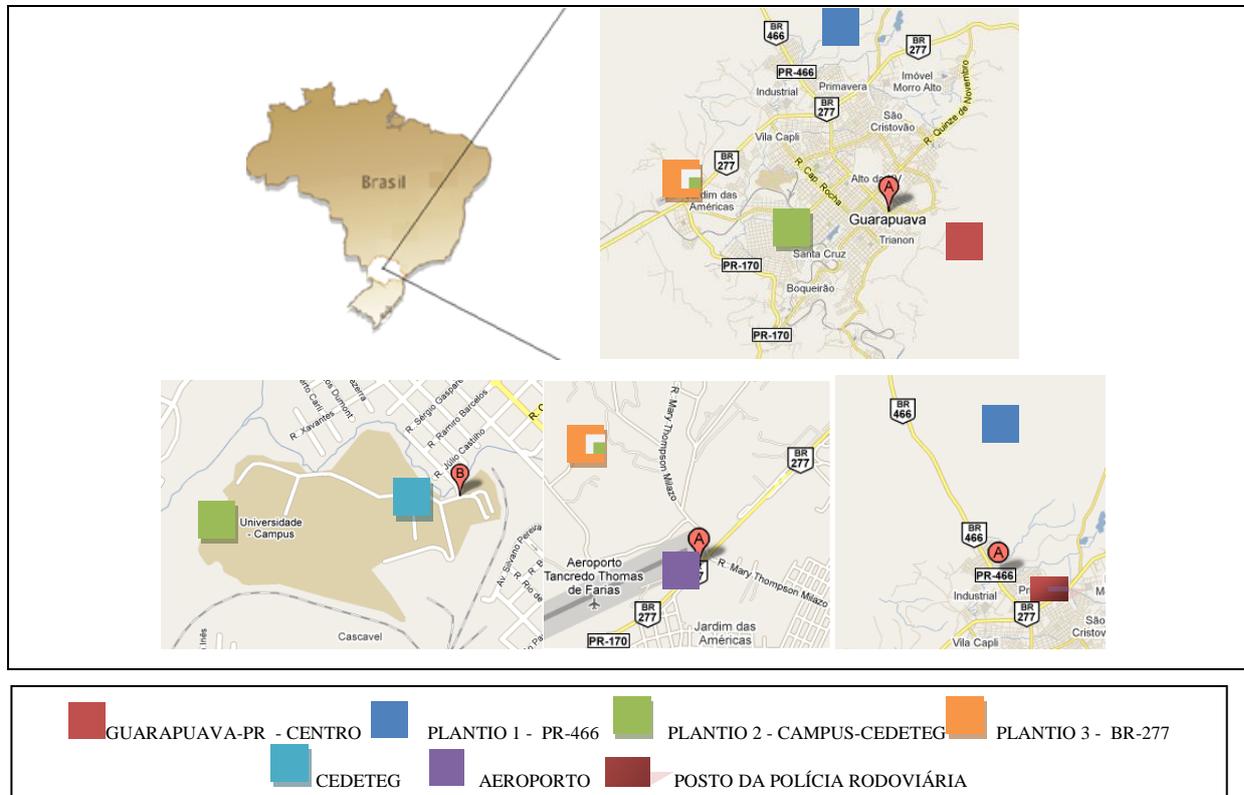


Figura 20: Mapa da cidade de Guarapuava-PR, com a ampliação do local de amostragem. (GOOGLE EARTH).

As amostras de batata e de solo coletadas nesta área são apresentadas na Figura 21. Esta figura mostra uma imagem de satélite do local de amostragem – PLANTIO 1 –PR 466, com os vários pontos de coleta demarcados. Consiste de quatro pontos equidistantes de 100m um do outro, sendo estes pontos localizados na área cedida pelo produtor para plantio experimental sem tratamento de nitrogênio. A Figura 22 apresenta a imagem de satélite do local de amostragem – PLANTIO 2 – CAMPUS CEDETEG, com vários pontos de coleta demarcados. Consiste de quatro pontos localizados no perímetro onde o cultivar foi plantado, sendo dois pontos no tratamento com adubo total e dois pontos com tratamento de ½ adubo. A Figura 23 mostra a imagem de satélite do local de amostragem – PLANTIO 3 – BR 277, com vários pontos de coleta demarcados, sendo estes no perímetro de plantio da batata-semente. E finalizando, na Figura 24 é apresentado a imagem dos pontos de coleta da batata comercializada na cidade de Guarapuava-PR.

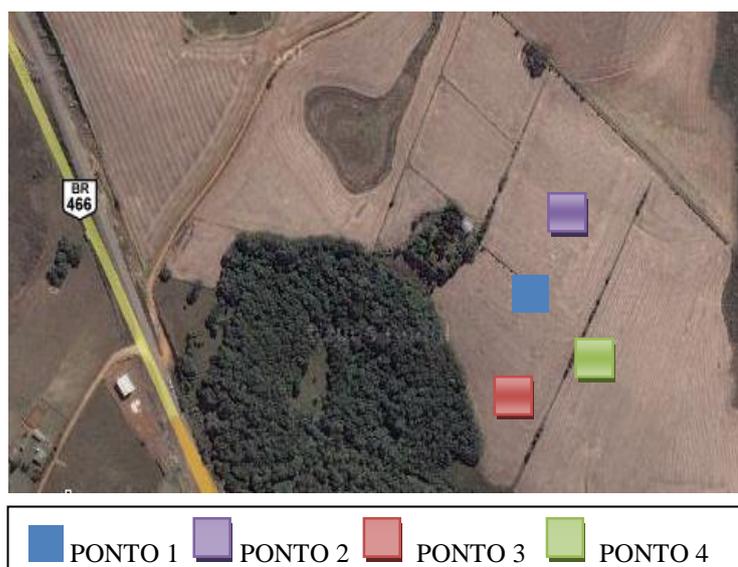


Figura 21: Imagem aérea da região com a marcação dos pontos de coleta no Plantio 1 – PR 466.

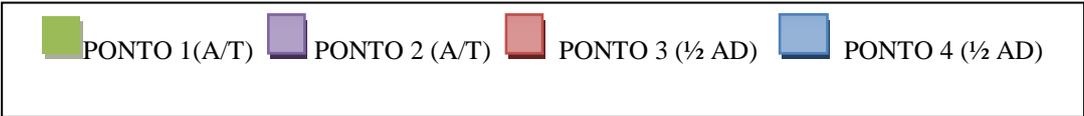


Figura 22: Imagem aérea da região com a marcação dos pontos de coleta no Plantio 2 – Campus-Cedeteg.

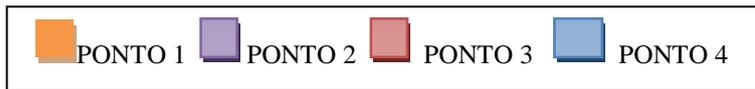


Figura 23: Imagem aérea da região com a marcação dos pontos de coleta no Plantio 3 – BR 277.



Figura 24: Imagem aérea da região com a marcação dos pontos de coleta da batata comercializada na região de Guarapuava-PR.

4.2. Coleta das amostras

As amostras coletadas para execução da pesquisa constou de quatro tipos de amostras de batata (*Solanum Tuberosum L.*), de produção convencional, sendo estes:

- **Amostra A** - Batata produzida em área cedida por um produtor da região de Guarapuava-PR, denominado PLANTIO 1 – PR 466, com a finalidade de plantio experimental da batata pelos alunos do curso de agronomia da Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO;
- **Amostra B** - Batata produzida em área de plantio experimental da estação de plantio do curso de agronomia no Campus CEDETEG da Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO em Guarapuava-PR. denominado PLANTIO 2 – CAMPUS CEDETEG;
- **Amostra C** - Batata produzida em área cedida por um produtor da região de Guarapuava-PR, denominado PLANTIO 3 – BR 277, com a finalidade de plantio da batata-semente.
- **Amostra D** - Batata comercializada nos mercados da região central do município de Guarapuava, oriunda do CEASA de Curitiba-PR;

4.2.1 Amostra A – Plantio 1 – PR 466

A amostra A foi produzida dentro do sistema convencional, com a utilização de adubos, fertilizantes químicos e agrotóxicos, foram plantadas em área cedida pelo produtor da região de Guarapuava-PR, como mostra a Figura 25.



Figura 25. Área do plantio da batata cedida pelo produtor na região de Guarapuava-Pr.

Para a amostragem foram coletadas amostras em três estágios de crescimento da planta. Nas Figura 26 pode-se observar o perfil da planta da batata.

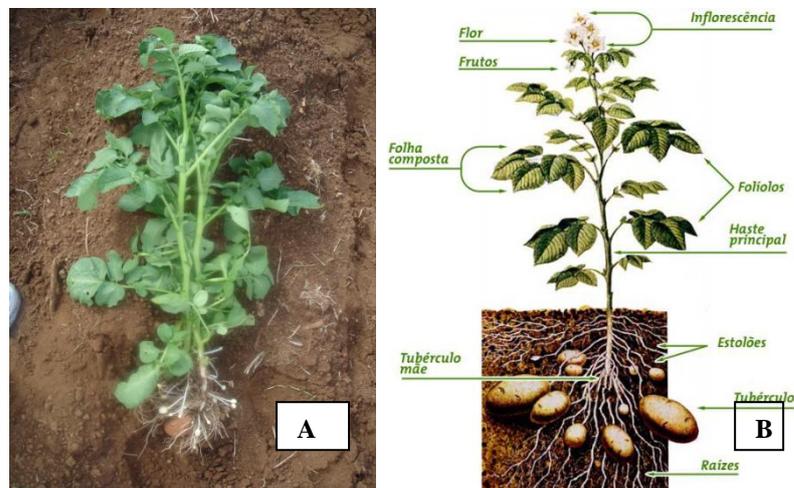


Figura 26. A: Vista total da planta **B:** Perfil da planta: batata-semente; tubérculos; hastes subterrâneas; hastes superiores e folhas (ABBA, 2010).

Foram coletadas amostras dos tubérculos, hastes subterrâneas, hastes superiores e folhas, sendo estas coletas, realizadas conforme a Tabela 07. Neste experimento, denominado T₀, a concentração total de nitrogênio do solo não foi alterada pela adição de fertilizantes.

Tabela 07. Coletas de amostras de batata realizadas na cultura de batata de produção convencional em área cedida pelo produtor.

PLANTIO – 29/12/08			
COLETAS	1ª COLETA	2ª COLETA	3ª COLETA
DATA	18/02/09	19/03/09	13/04/09
PERIODO DO CICLO			
VEGETATIVO DA BATATA	52 dias	81 dias	106 dias
COLHEITA – 13/04/09			

Estas amostras foram acondicionadas em embalagens específicas, sendo posteriormente, secas em estufa na temperatura de 70 °C por três dias para aeração e desidratação. Na Figura 27, pode-se observar as amostras de batata obtidas em um dos estágios de crescimento vegetativo da planta, sendo estas avaliadas posteriormente.



Figura 27. Amostra 1ª Coleta: A: tubérculos; B: hastes subterrâneas; C: hastes superiores e D: folhas.

4.2.2 Amostra B – Plantio 2 – CAMPUS CEDETEG

A amostra B de produção convencional, foi produzida em área de plantio experimental do curso de agronomia no Campus CEDETEG. A área foi dividida em duas partes, sendo que uma área foi tratada com a utilização de adubos e fertilizantes total e na outra área foi aplicada a metade da quantidade de adubos e fertilizantes, sendo que os agrotóxicos foram aplicados na mesma quantidade utilizada na produção convencional. Estas amostras foram coletadas de forma aleatória, representando o todo de cada parte da área plantada, isto é amostra da área utilizando adubo total e outra da área utilizando metade do adubo. Logo após, foram acondicionadas em embalagens plásticas específicas. Na Tabela 08 pode observar os principais dados da amostra B.

Tabela 08. Coletas de amostras de batata realizada na cultura de batata de produção convencional em área de plantio experimental no Campus CEDETEG.

PLANTIO	20/02/09
COLHEITA	26/06/09
COLETA	01/07/09
AMOSTRAS	BATATA ADUBO TOTAL BATATA ½ ADUBO

4.2.3 Amostra C – Plantio 3 – BR 277

A amostra C de produção convencional foi produzida em área de plantio cedida por um produtor da região de Guarapuava-PR, situada na BR – 277. Este plantio consistiu no cultivo de batata-semente, utilizada para o plantio da respectiva cultivar, sendo esta certificada pelo produtor. A coleta desta amostras foi dividida em quatro pontos com distância de 100 m de um ponto ao outro, com o intuito de delimitar melhor a área de amostragem da respectiva batata-semente. A área de plantio foi tratada com os agrotóxicos e fertilizantes utilizados na produção convencional. Estas amostras foram coletadas de forma aleatória, representando o todo de cada ponto delimitado da área plantada. Logo após, foram acondicionadas em embalagens plásticas específicas. Na Tabela 09 pode observar os principais dados da amostra C.

Tabela 09. Coletas de amostras de batata realizada na cultura de batata-semente de produção convencional em área de plantio – BR 277.

PLANTIO	10/09/09
COLHEITA	02/12/09
COLETA	02/12/09
AMOSTRAS	BATATA SEMENTE – Ágata Básica G2 – 1918/2009 BATATA SEMENTE – Asterix Básica G3 – 1917/2009

4.2.4 Amostra D – Batata comercializada nos mercados da cidade

A amostra D, de produção convencional comercializada nos mercados, foi coletada de forma aleatória, diretamente na banca da feira, sendo estas acondicionadas em embalagens plásticas e específicas.

Cabe ressaltar que as amostras de batata comercializadas foram coletadas durante o ano de 2008, 2009 e no 1º semestre de 2010.

4.3. Equipamentos e Materiais

A técnica utilizada para determinação da concentração de Cd, Cu e Pb foi a voltametria de redissolução anódica, com varredura no modo pulso diferencial. Os experimentos voltamétricos foram realizados em um polarógrafo Metrohm, modelo 757 VA Computrace, com um sistema de três eletrodos, como mostra a Figura 29. O eletrodo de trabalho de gota pendente de mercúrio (HMDE), um eletrodo de referência Ag/AgCl com uma solução de KCl 3,0 mol L⁻¹ e um eletrodo auxiliar de platina. Para correção do pH nas soluções utilizou-se um pHmetro digital Labmeter – modelo PH2 – PHf – 3B. Para a digestão das amostras utilizou-se chapa de aquecimento da Fisiton – modelo 753 A.

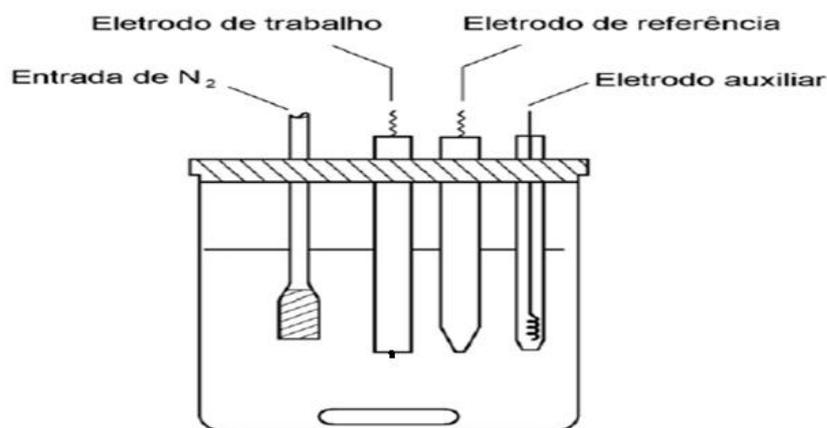


Figura 28. Representação esquemática dos eletrodos na célula polarográfica.

4.4 Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados no trabalho foram de grau analítico. As soluções foram feitas com água ultra-pura (Human UP 900). As soluções dos metais, Cd (I), Cu (II) e Pb (II), foram feitas através da diluição de solução padrão estoque 1000 mg/L (BIOTEC-REAGENTES ANALÍTICO).

Para a digestão via úmida das amostras utilizou-se ácido nítrico HNO_3 P.A (Quimex), ácido sulfúrico H_2SO_4 PA (Carbo Erba) e peróxido de hidrogênio H_2O_2 30% (Biotec).

Para a determinação voltamétrica da concentração do Cd, Cu e Pb, fez-se necessário o ajuste de pH do meio reacional, para isso acrescentou-se uma solução tampão de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_3$ pH=4,6, na concentração de . O gás nitrogênio foi o gás utilizado para a remoção de oxigênio na cela eletroquímica.

4.5. Limpeza dos materiais utilizados

Como essa pesquisa envolveu o estudo de elementos-traço em amostras biológicas foram adotados protocolos baseados em técnicas limpas validados internacionalmente (EPA, 1996). Tais procedimentos visam diminuir possíveis contaminações durante todas as etapas de processamento das amostras, desde a amostragem até a análise final.

Todas as vidrarias utilizadas foram lavadas com água corrente e detergente comercial e escova. Posteriormente, os frascos foram enxaguados exaustivamente com água corrente e três vezes com água destilada. Em seguida os frascos foram imersos banho ácido HNO_3 10% (v/v) por 24 h. O tratamento com HNO_3 10% (v/v) foi realizado para promover a

descontaminação dos íons metálicos, eventualmente adsorvidos na superfície da vidraria, através da troca destes íons metálicos por íons H^+ .

A próxima etapa consistiu em enxaguar os frascos com água ultra-pura por 3 vezes. Durante todo o processo de limpeza, os materiais não foram colocados diretamente na bancada e sim em bandejas limpas e o manuseio do material foi realizado com auxílio de luvas cirúrgicas.

4.6 Metodologia Analítica

4.6.1 Preparo das Amostras e Digestão Ácida - Amostras A, B e C

As amostras foram preparadas para as análises por processo de digestão via úmida, que consiste na adição de ácidos com aquecimento para a eliminação da matéria orgânica. Os procedimentos estão descritos na Figura 29 da amostra A, B e C.

As amostras foram secas em estufa na temperatura de 70 °C por três dias, para aeração e desidratação. Posteriormente foram trituradas em moinho de facas tipo willye tecnal (NOME), para total homogêneação da amostra. Em seguida, pesou-se 1,8 a 2,2 g de cada amostra: hastes subterrâneas, hastes superiores e folhas, e 2,6 a 3,4 g para amostras de tubérculos, em béqueres de vidro de 50 mL para posterior digestão ácida via úmida.

Posteriormente, pipetou-se em cada béquer 5 mL de HNO_3 concentrado e 2 mL de H_2SO_4 concentrado. Cada béquer foi tampado com vidro relógio e transferido para chapa de aquecimento, na temperatura de 150 °C. Em paralelo, foi preparada a prova em branco em replicata, para posteriores cálculos.

Para completar a digestão, adicionou-se 5 mL de H_2O_2 concentrado, e após um tempo de aproximadamente quinze minutos, adicionou-se mais 5 mL de H_2O_2 concentrado. O tempo de digestão variou de 2 a 3 h, após a digestão e resfriamento, transferiu-se quantitativamente as soluções para balões volumétricos de 10,0 mL e completou-se com H_2O deionizada (OLIVEIRA, 2003; PAULETTI, 2007). O extrato digerido foi guardado em geladeira, até posterior análise.

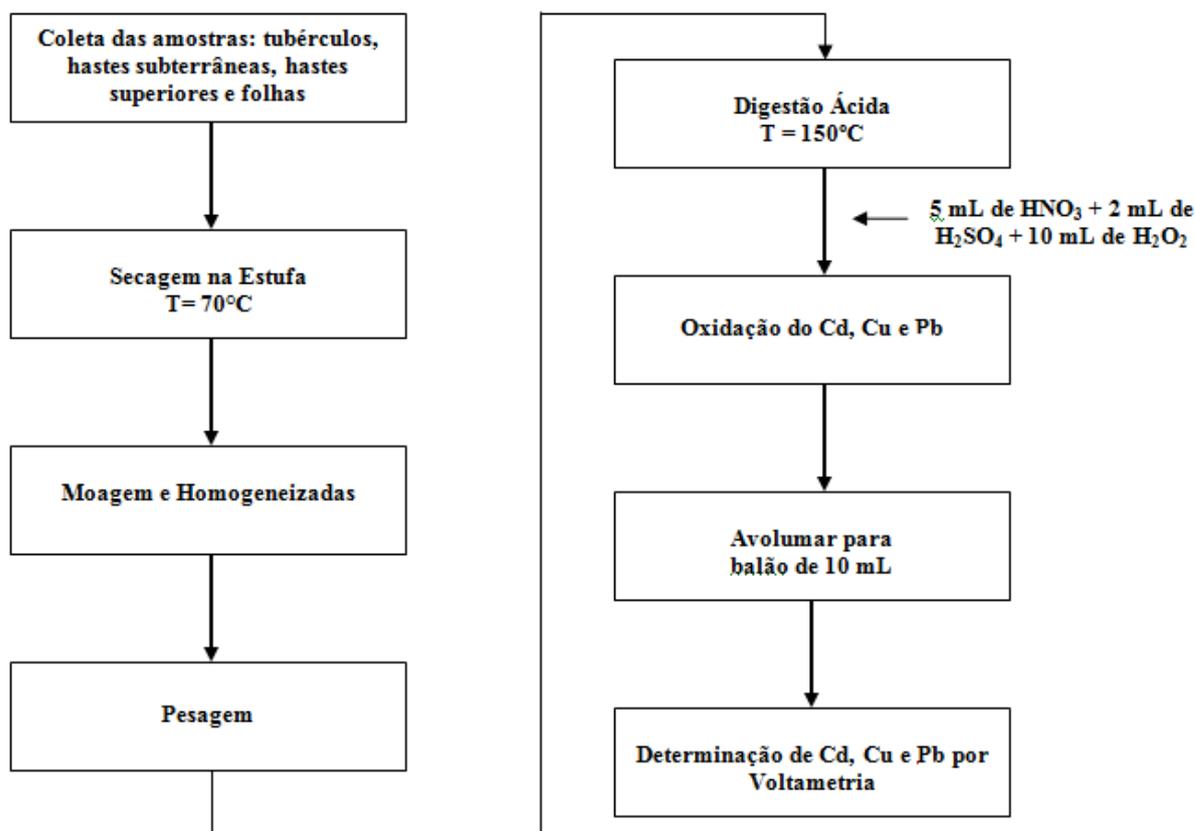


Figura 29. Procedimento analítico para o preparo das amostras de tubérculos, hastes subterrâneas, hastes superiores e folhas.

4.6.2 Preparo das Amostras e Digestão Ácida - Amostra D

Lavou-se a amostra de batata, primeiramente, com água destilada para a retirada de detritos pertinentes e, posteriormente, foi lavadas com água deionizada. As amostras de batata foram cortadas com faca de polipropileno e raladas em ralador de polipropileno em recipiente do mesmo material. Em seguida, pesou-se 0,5 a 15 g de cada amostra in-natura, sendo uma amostra de batata com casca e outra de batata sem casca em béqueres de vidro de 100 mL. Posteriormente, pipetou-se em cada béquer 5 mL de HNO₃ concentrado e 2 mL de H₂SO₄ concentrado. Cada béquer foi tampado com vidro relógio e transferido para chapa de aquecimento, na temperatura de 150°C. Também em paralelo, foi preparada a prova em branco em replicata, para posteriores cálculos.

Para completar a digestão, adicionou-se 5 mL de H₂O₂ concentrado, aguardando um tempo de aproximadamente quinze minutos, adicionou-se mais 5 mL de H₂O₂ concentrado. O tempo de digestão variou de 2 a 3 h, após a digestão e resfriamento, transferiu-se

quantitativamente as soluções para balões volumétricos de 10 mL e completou-se com H₂O deionizada(OLIVEIRA, 2003; PAULETTI, 2007). O extrato digerido foi guardado em geladeira, até posterior análise. Na Figura 30, segue o fluxograma de digestão ácida para a amostra D.

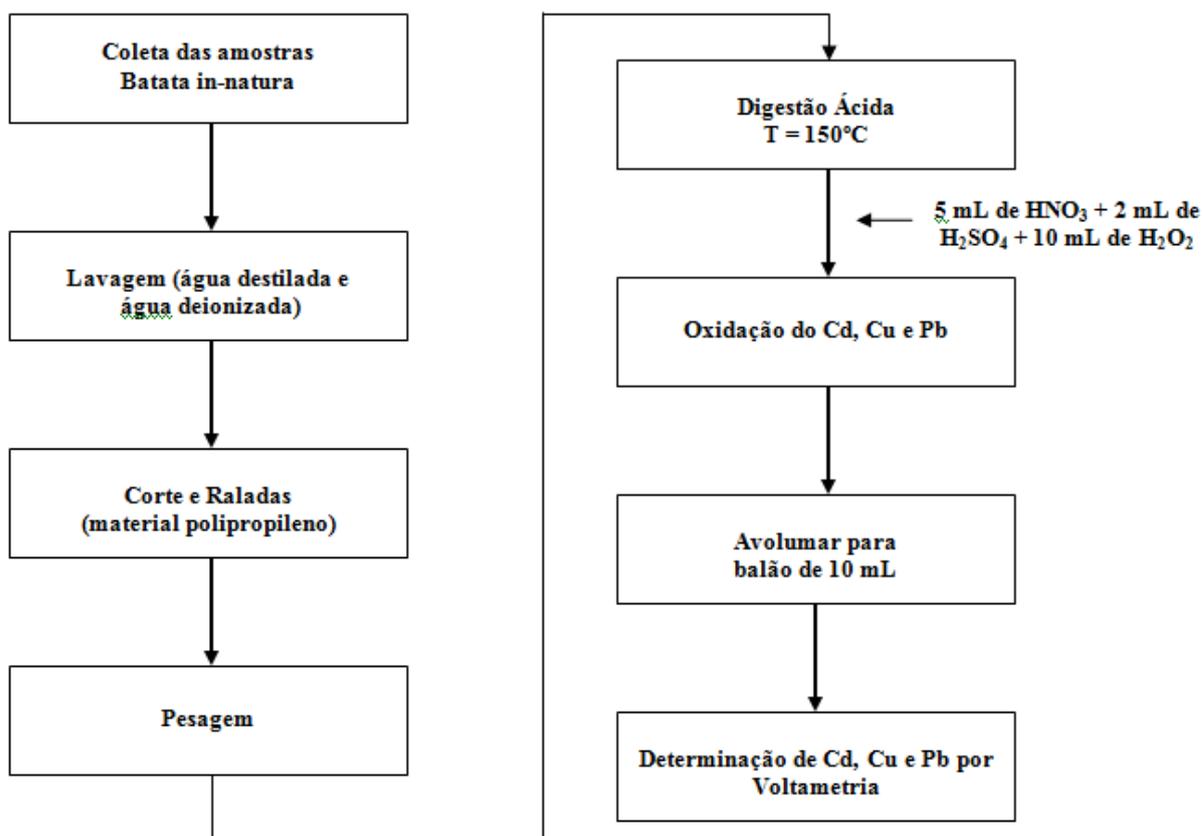


Figura 30. Procedimento analítico para o preparo das amostras de batata comercializada nos mercados da cidade de Guarapuava-PR.

4.7 Preparo das Celas Eletroquímicas

4.7.1 Determinação da concentração de Cd, Cu e Pb

Para a preparação da cela eletroquímica para o procedimento analítico para a determinação da concentração de cádmio, cobre e chumbo, após digestão ácida da batata, consistiu na adição de 7,00 mL de água deionizada, 3,00 mL de solução tampão CH₃COOH/NH₃ pH: 4,6 e 0,10 ± 0,40 mL de amostra digerida, com micropipeta ().

Fez-se necessário um estudo de otimização de alguns parâmetros como o volume de

solução tampão a ser utilizada, pois a amostra digerida apresentava um pH elevado, demonstrando ser uma solução digerida fortemente ácida. Para este estudo, uma solução conhecida de Pb ($1,50 \text{ mg L}^{-1}$) foi adicionado a cela eletroquímica com diferentes volumes de tampão, entre 1,00 a 5,00 mL. A recuperação de Pb adicionado à cela foi determinada pelo método de adição padrão.

Os parâmetros utilizados para a determinação da concentração de Cd, Cu e Pb empregando voltametria de redissolução anódica estão apresentados na Tabela 10 a seguir, ressaltando que o gás de purga utilizado para retirar o oxigênio do meio foi o gás nitrogênio.

As medidas das amostras foram reportadas em triplicatas, sendo que foram efetuadas três adições de solução padrão 1ppm ou 10 ppm, para obtenção do voltamograma.

Tabela 10. Parâmetros utilizados para a quantificação do Cd, Cu e Pb por voltametria.

PARÂMETROS	Valores (Cd)	Valores (Cu)	Valores (Pb)
Eletrodo de trabalho	HMDE	HMDE	HMDE
Tempo de purga	300 s	300s	300 s
Tempo de deposição	60 s	60 s	30 s
Altura do pulso	-50 mV	- 50 mV	-50 mV
Potencial inicial de varredura	-0,9 V	-0,9 V	-0,8 V
Potencial final de varredura	-0,1 V	-0,1 V	-0,1 V
Tempo do pulso	0,04 s	0,04 s	0,04 s
Voltage step time	0,2 s	0,4 s	0,2 s
Voltage step	0,006 V	0,006 V	0,006 V
Velocidade de varredura	30,0 mV/s	30,0 mV/s	30,0 mV/s
Tempo de equilíbrio	10 s	10 s	10 s
Potencial de deposição	-0,8 V	-0,9 V	-0,9 V
Potencial de pico	-0,4 V	-0,4 V	-0,4 V

Vale ressaltar que a cada preparação da cela eletroquímica, esta era lavada com quantidade excessiva de água deionizada para retirada de quaisquer resquícios de impurezas que venham a comprometer as seguintes determinações.

4.8 Determinação do Teor de Umidade

Lavou-se a amostra de tubérculo, primeiramente, com água destilada para a retirada de detritos pertinentes e, posteriormente, foram lavadas com água deionizada. As amostras de batata foram cortadas com faca de polipropileno e raladas em ralador de polipropileno em recipiente do mesmo material. Em seguida, em duplicata pesou-se 0,3 a 17 g da amostra do tubérculo in-natura, para determinação da umidade.

As amostras foram colocadas em cadinhos e levadas à estufa para a obtenção de massa desidratada a temperatura de 120 ± 5 °C por 24 h. Após a desidratação, as amostras foram armazenadas no dessecador, e depois pesadas.

A partir da equação abaixo pode-se obter as percentagens de umidade nas amostras (VOGEL, 1985).

$$\% \text{ Umid} = ((M_1 - M_2) / M_1) \cdot 100$$

Onde:

M_1 = massa inicial (g)

M_2 = massa seca (g)

$\% \text{Umid}$ = porcentagem de umidade

4.9 Solo

O local escolhido para retirada das amostras de solo para o estudo foi classificado como

Foram coletas com pá as amostras de solo composto, em quatro pontos distanciados de 100 m um do outro, sendo os mesmos pontos referentes aos da coleta das amostras de batata.

Para caracterização das amostras de solo foram realizadas análises de determinação de matéria orgânica de acordo com o sistema IAC de análises de Solo (RAIJ, et al., 2001; ABREU; ANDRADE, 2001) e análises físicas (CAMARGO, et al., 1986).

Em seguida amostras de solo foram digeridas para posterior determinação dos teores de Cd, Cu e Pb por voltametria de redissolução anódica.

4.9.1 Preparo da Amostra de Solo e Digestão Ácida

A digestão ácida das amostras de solo foi realizada em chapa de aquecimento, empregando água régia (mistura de 3:1 de HCl /HNO₃), de acordo com(NIEUWENHUIZE, et al., 1991).

Pesou-se ao redor de 0,5 g de amostra de solo e transferiu-se para béquer de 100 mL onde foram adicionados 15 mL de água régia. A mistura foi deixada em repouso por 15 minutos, em seguida foi aquecidas em chapa de aquecimento com banho de areia, até total digestão da matéria orgânica, na temperatura de 150°C. Depois de completada a digestão a solução obtida foi filtrada e avolumada em balões volumétricos de 25 mL.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Otimização do método analítico para a determinação da concentração de Pb

5.1.1 Estudo da Digestão Ácida

Como a batata é uma matriz complexa, devido ao alto conteúdo de matéria orgânica e certa quantidade de defensivos agrícolas, foi feito um estudo sobre sua digestão ácida.

Reportando o procedimento analítico da digestão ácida das amostras descritas anteriormente, observou-se que a digestão ácida diretamente sobre a chapa de aquecimento na temperatura de 150°C, demonstrou pouca eficiência na digestão. Isto pode ser observado devido à falta de reprodutibilidade nas replicatas realizadas, conforme pode ser observado na Tabela 11. Comparando-se os procedimentos de digestão ácida sobre a chapa de aquecimento e a digestão ácida em banho de areia sobre chapa de aquecimento, observou-se diferenças significativas aplicando o cálculo do desvio padrão e o teste t (95% de confiança) para o analito Pb analisado nas amostras de tubérculos da amostra A – Plantio PR 466. Fez-se quatro repetições da mesma amostra, com a finalidade de evidenciar melhor este fato.

Tendo em vista este problema, utilizou-se digestão em banho de areia sobre chapa de aquecimento. Neste tipo de procedimento é possível a obtenção de uma temperatura mais uniforme em relação ao aquecimento direto sobre a chapa.

Tabela 11. Comparação do teor em mg Kg⁻¹ de Pb nas amostras de batata na digestão ácida diretamente sobre a chapa de aquecimento e digestão ácida em banho de areia sobre o aquecimento, descontando o branco.

Método de Digestão	AMOSTRAS	CONCENTRAÇÃO Pb (mg Kg ⁻¹)	RSD%
Chapa de aquecimento	1	0,46	
	2	0,85	
	3	0,55	27
	4	0,60	
Banho de areia sobre chapa de aquecimento	1	0,45	
	2	0,45	
	3	0,46	1,8
	4	0,44	

Na literatura, observa-se muitos trabalhos utilizando este procedimento na metodologia analítica (FERNANDES, RAPHAEL B. A. et al., ano) que avaliou a concentração de metais pesados em áreas olerícolas no Estado de Minas Gerais. Outro trabalho se destaca (SALAZAR, R.F.S, et al., 2005) que utilizou este procedimento na determinação de cádmio em hortaliças na cidade de Lorena – SP.

Outros procedimentos se destacam como a digestão ácida em banho de óleo, a digestão em microondas com cavidade (fechado) utilizando ácido nítrico diluído, sendo que este se apresenta como uma alternativa promissora para a extração de todos os elementos-traço estudados em amostras de alimentos.

O procedimento de digestão ácida em banho de areia sobre chapa de aquecimento apresenta-se foi uma boa alternativa para a digestão de amostras de batata, pois fornecem informações sobre a disponibilidade do metal, além de serem facilmente implementados e caracterizados por boa precisão, exatidão e baixo custo, com base na determinação de Pb.

5.1.2 Estudo da adição de tampão

Com a finalidade de obter sinais com elevada sensibilidade analítica, sendo que os elementos traço em estudo apresentam-se em concentrações muito pequenas nas amostras analisadas, realizou-se o estudo da adição de tampão nas celas eletroquímicas.

Observou-se que as amostras analisadas sem a adição de tampão não reproduziam os sinais com sensibilidade analítica, muitas das vezes apresentavam ruídos, devido as amostras serem oriundas da digestão ácida apresentavam pH com elevada acidez. Quando adicionava-se a solução tampão pode-se observar a obtenção de sinais com elevada sensibilidade analítica. Na Figura 31 pode-se observar os voltamogramas de Pb sem a adição de solução tampão e com adição da solução tampão para comparação. Já na Figura 32 as respectivas curvas de adição padrão.

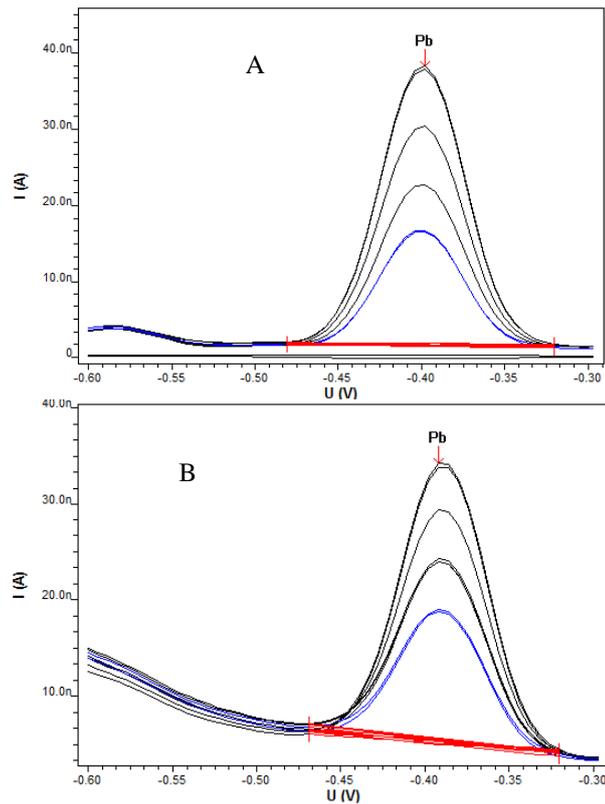


Figura 31. Voltamogramas para Pb sem a utilização de tampão (A) e com o tampão (B), com tempo de deposição de 30 s.

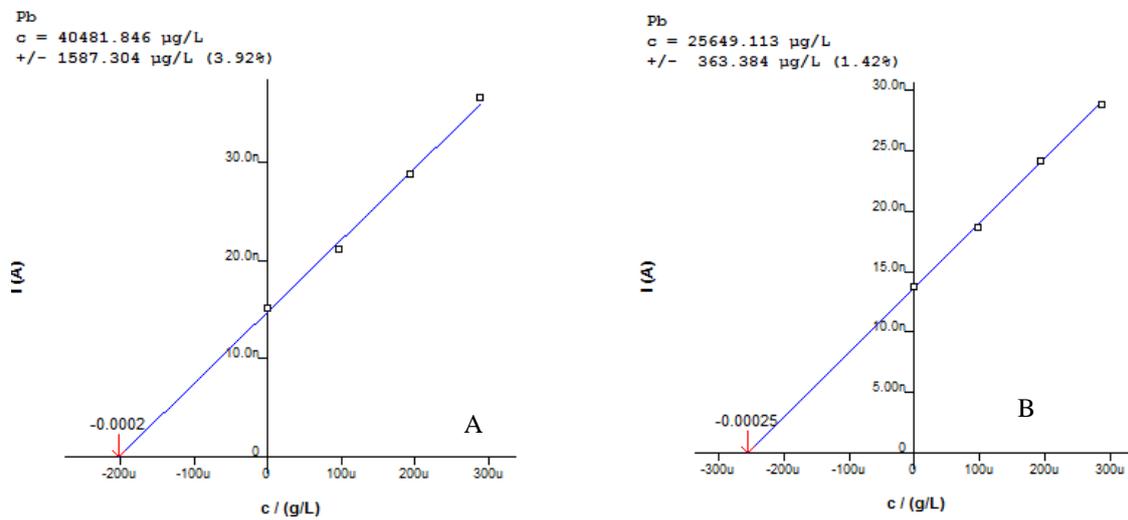


Figura 32. Curvas de adição-padrão para Pb sem a utilização de tampão (A) e com o tampão (B), com tempo de deposição de 30 s.

Este estudo foi realizado com padrão de Cu e observou-se o mesmo comportamento como apresentado na Figura 33 e 34.

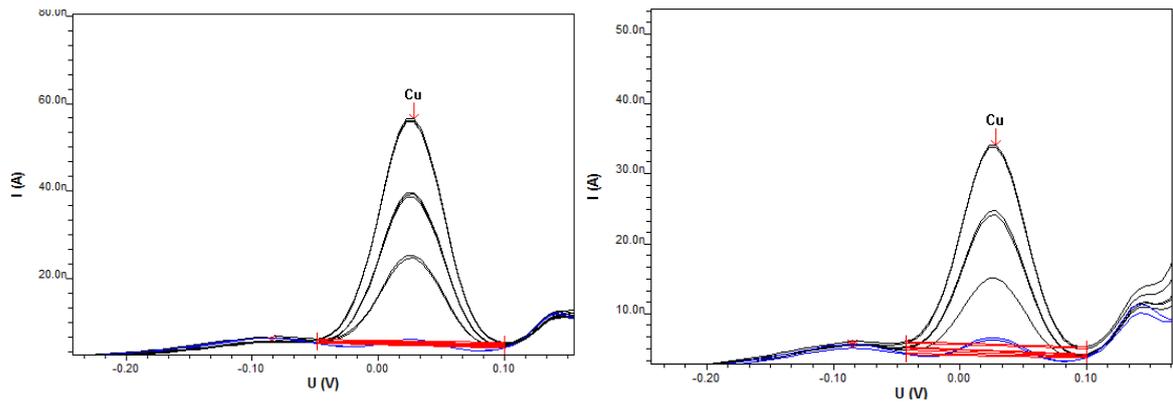


Figura 33: Voltamogramas para Cu sem a utilização de tampão (A) e com o tampão (B), com tempo de deposição de 30 s.

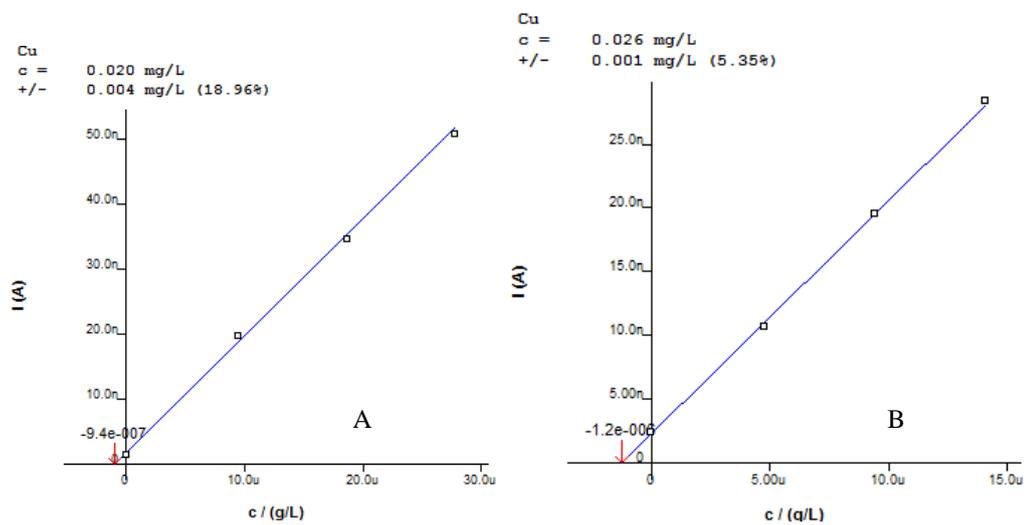


Figura 34. Curvas de adição-padrão para Cu sem a utilização de tampão (A) e com o tampão (B), com tempo de deposição de 30 s.

Nota-se com a adição de solução tampão uma recuperação considerável para o analito em estudo, conforme apresentado na Tabela 12, observando que para determinação de elementos traço é necessário por voltametria é necessário a adição de tampão a cela eletroquímica, para assim manter um pH equilibrado, diminuindo assim a flutuação do pH da solução a ser analisada.

Tabela 12. Desvio Padrão do estudo com tampão e sem tampão na amostra a ser analisada.

ELEMENTO-TRAÇO	COM TAMPÃO	SEM TAMPÃO
	RSD %	RSD %
Pb	1,42	3,92
Cu	5,35	10,96

5.1.3 Estudo do volume da solução tampão

Realizou-se a etapa de otimização do método analítico para quantificação de Pb, utilizando solução padrão de Cd, Cu e Pb separadamente na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Um dos parâmetros otimizados, foi o volume ideal de solução tampão necessário para a recuperação total dos elementos traço. Este estudo foi realizado variando-se os volumes da solução tampão ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_3$ pH: 4,6) e de água utilizados na cela eletroquímica, sendo que o volume total de água e tampão contido na cela foi mantido em 10 mL. A Figura 35 apresenta os resultados obtidos com a otimização do volume de solução tampão. Observou-se que a melhor recuperação de Cd (99%), Cu (106%) e Pb (102%) foi encontrada com a adição de 3,0 mL de tampão e 7,0 mL de água deionizada.

Estudos anteriores encontrados na literatura, indicam que o volume de 3,0 mL de solução tampão é o mais indicado para a determinação da concentração de Pb e Cu por VRA, como é encontrado no trabalho de (REPULA, 2009).

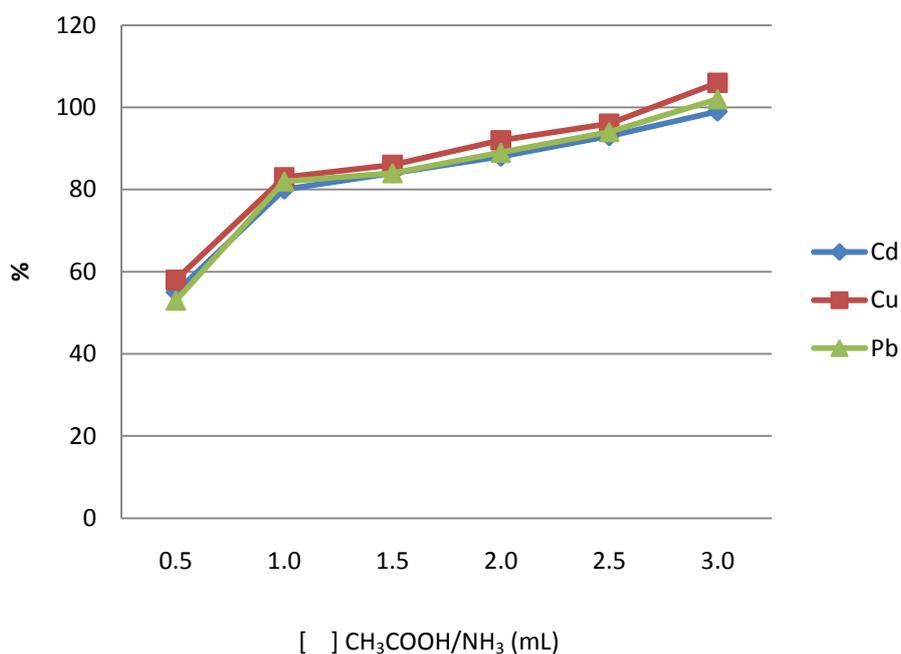


Figura 35. Estudo do volume de tampão $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_3$ e recuperação do Cd, Cu e Pb por VRA.

5.1.4 Estudo do tempo de purga

Com o objetivo de estudo sobre o tempo necessário para a remoção de oxigênio na

cela eletroquímica da reação, analisou diferentes tempos de purga, assim denominado.

É necessário um tempo favorável para que todo o oxigênio seja removido da cela eletroquímica, para que não ocorram interferências, ou oxidação do analito em estudo, ou oxidação do ET (SKOOG, WEST, HOLLER e CROUCH).

A Figura 36, apresenta os resultados obtidos com a variação do tempo de purga: 10s, 150s, 300s, no processo de VRA para o Pb. Pode-se observar-se que nos tempos de 10s e 150s não houve diferenças entre a altura de corrente e o perfil dos voltamogramas. Entretanto, com o tempo de 300s obteve-se maior sinal de corrente de pico i_p , favorecendo a elevada sensibilidade analítica. Observou-se que no tempo de 400 s obteve-se um pico de corrente aproximadamente igual ao tempo de 300 s. Em contrapartida no tempo de 500 s houve menor sinal de i_p , com baixa sensibilidade analítica.

Portanto, com este estudo, escolheu-se o tempo de purga a 300s para assim obter eficiência na elevada sensibilidade analítica, devido a baixa concentração dos elementos traço nas amostras.

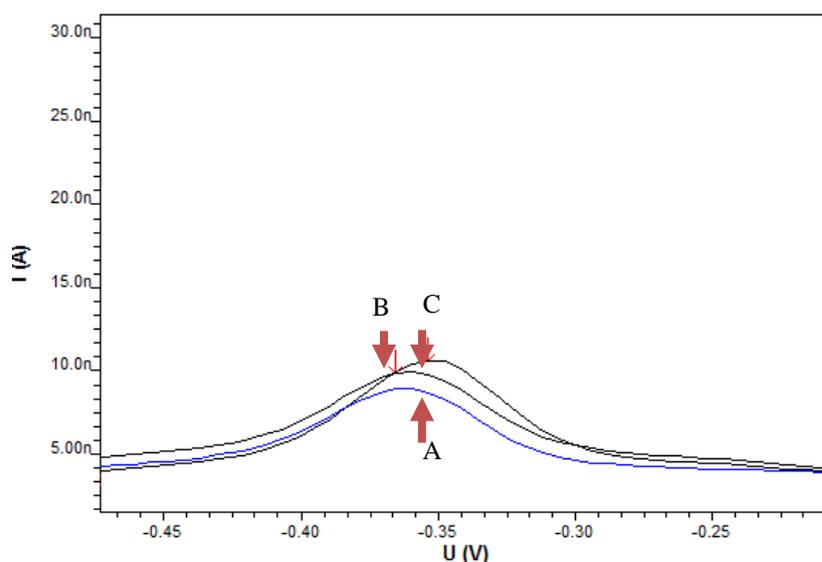


Figura 36 Voltamograma do estudo do tempo de purga. Curvas: (A): 5s. (B) 150 s e (C) 300s para o elemento Pb.

5.1.5 Estudo do tempo de saturação da gota

Este estudo tem como finalidade de verificar se a concentração elevada dos elementos traço de interesse e tempos mais prolongados de deposição influenciava na medida eletroquímica, isto é, se haveria um deslocamento da corrente de pico, resultando assim na

perda da linearidade da curva de adição de padrão.

Com este intuito, realizou-se um estudo de efeito do tempo de deposição e da concentração de Pb em relação a esse deslocamento, para avaliar uma possível saturação na gota de mercúrio.

Esse estudo foi realizado utilizando concentrações de Pb que variaram de 0,005 mg/L a 0,01 mg/L em diferentes tempos de deposição (0s à 150 s). Observou-se que há deslocamento da corrente de pico, mas não foi possível afirmar se houve saturação em tempos menores que 30 s e maiores que 90 s. Já em tempos de deposição de 30s, 60s e 90s, o deslocamento de pico apresentou-se bem acentuado.

Portanto, com este estudo pode-se observar que quando se quer determinar concentrações menores do analito é possível trabalhar com tempos de deposição maiores, assim, será menor o efeito das correntes interferentes.

5.1.6 Estudo do tempo de incremento de voltagem

Outro estudo realizado com a finalidade de verificar a reprodutibilidade e sensibilidade entre as triplicatas, o tempo de incremento de voltagem (voltage step time). A Figura 37 apresenta o estudo com quatro valores de tempo de incremento de voltagem, utilizando os tempos 0,1s, 0,4s, 0,6s e 0,8s, respectivamente, com seu desvio padrão. Verificou-se que o melhor tempo de incremento de voltagem foi de 0,4s, pois o voltamograma registrou elevada reprodutibilidade e sensibilidade entre as triplicatas, apresentando desvio padrão menor, como observado na Figura 38.

Quando varia-se o tempo de incremento de voltagem é possível controlar a velocidade de varredura. O tempo de incremento e a velocidade de varredura são grandezas inversamente proporcionais, isto é, tempos de incrementos menores a velocidade de varredura aumenta e tempos de incremento maiores a velocidade de varredura diminui.

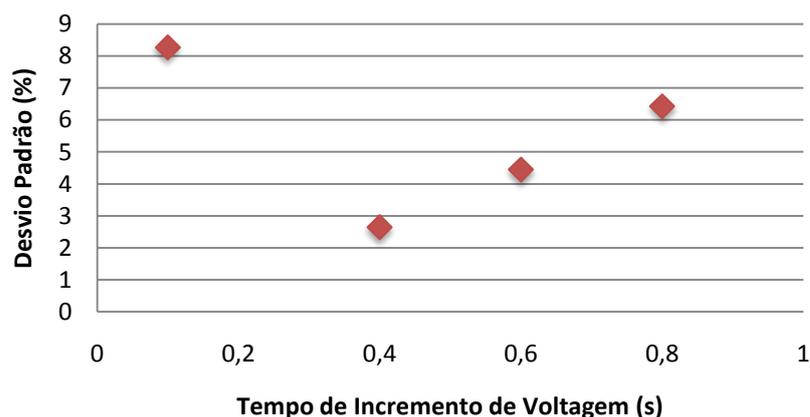


Figura 37. Relação entre o tempo de incremento de voltagem e o desvio padrão.

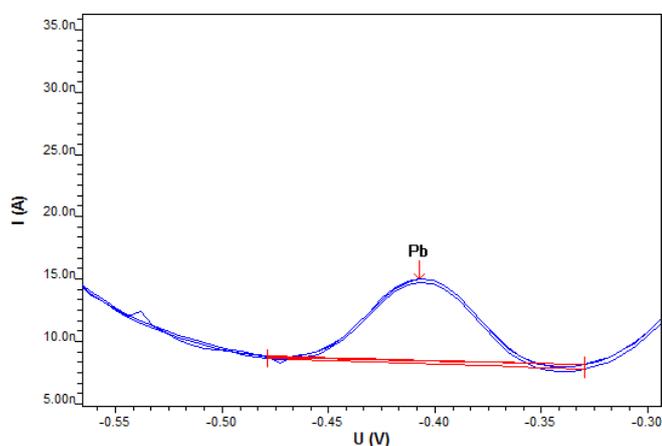


Figura 38. Voltamogramas do estudo do tempo de incremento de voltagem para 0,1 s (A), 0,4 s (B), 0,6 s (C) e 0,8 s (D).

5.1.7 Estudo da velocidade de varredura

Para um estudo mais concreto foi efetuada uma avaliação da influência da velocidade de varredura na corrente de pico variando a velocidade de 1,00 para 5,0 mV/s, como mostra a Figura 39. Observou-se que a diminuição da velocidade de varredura altera acentuadamente os valores de densidade de corrente. Já a velocidade de 3,00 mV/s foi a que apresentou o maior sinal de pico, aliando esta vantagem com o menor tempo de aquisição dos dados. Desta forma, escolheu-se esta velocidade para se proceder este trabalho.

Para este estudo os parâmetros utilizados foram: potencial de deposição (E_{dep}): -1,00 V; tempo de deposição (t_{dep}): 30s; pH: 4,6; altura do pulso: -50 mV. Concentração de Pb: $2,54 \cdot 10^{-3} \text{mg L}^{-1}$.

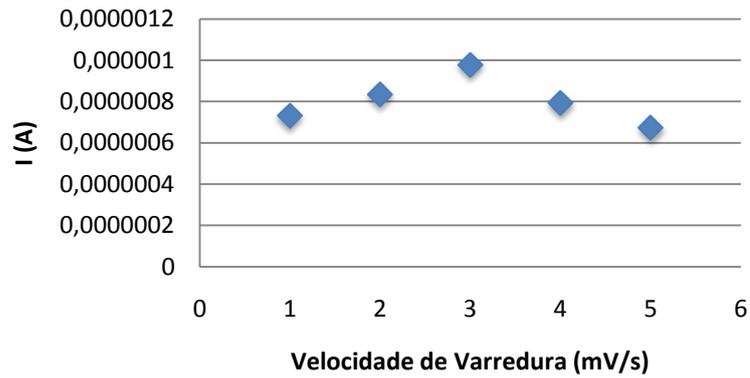
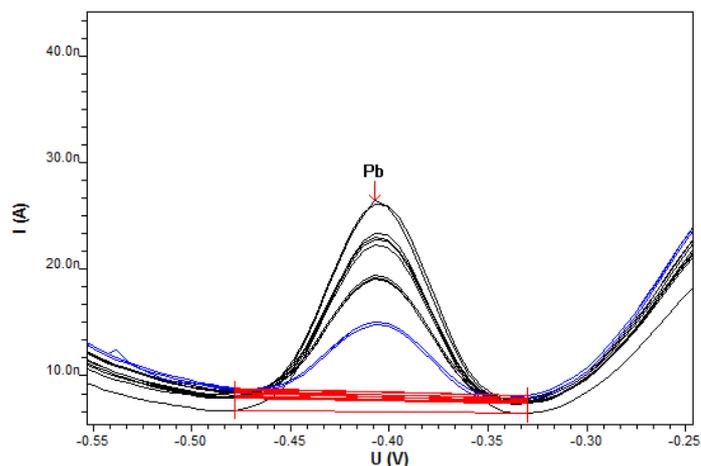


Figura 39. Relação do sinal analítico com a velocidade de varredura.

5.1.8 Estudo do tempo de deposição

Outro estudo realizado, foi o tempo empregado na etapa de enriquecimento, visto que, este influencia diretamente a sensibilidade da determinação. A quantidade e/ou concentração do padrão adicionado deve ser otimizada para que se obtenha uma curva analítica com um coeficiente de correlação próximo da unidade. Com isto obtêm-se um resultado mais preciso.

Quanto ao tempo para a etapa de enriquecimento, observou-se experimentalmente, que o tempo de 20s foi insuficiente para obtenção de um bom sinal analítico, como mostra a Figura 40. Já o tempo de 30s mostrou-se satisfatório para a maioria das determinações, como é observado na Figura 41. Já em tempos superiores a 30s, observou voltamogramas com muito ruído sem qualquer ganho significativo na sensibilidade, verificado na Figura 42. Outro estudo realizado foi a quantidade e/ou concentração do padrão adicionado para construir a curva de adição padrão.



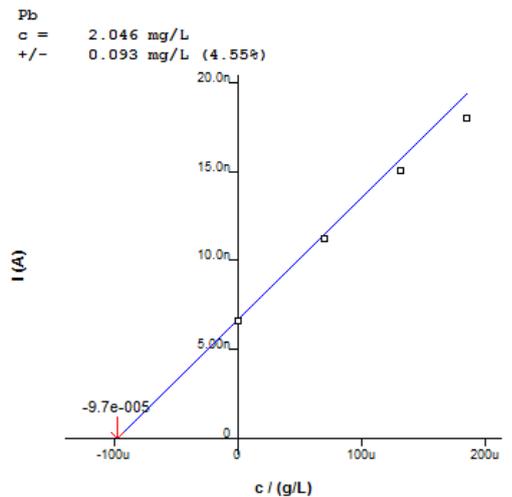


Figura 40. Voltamograma de redissolução anódica do Pb para amostra de batata no tempo de deposição= 20s e respectiva curva de adição padrão.

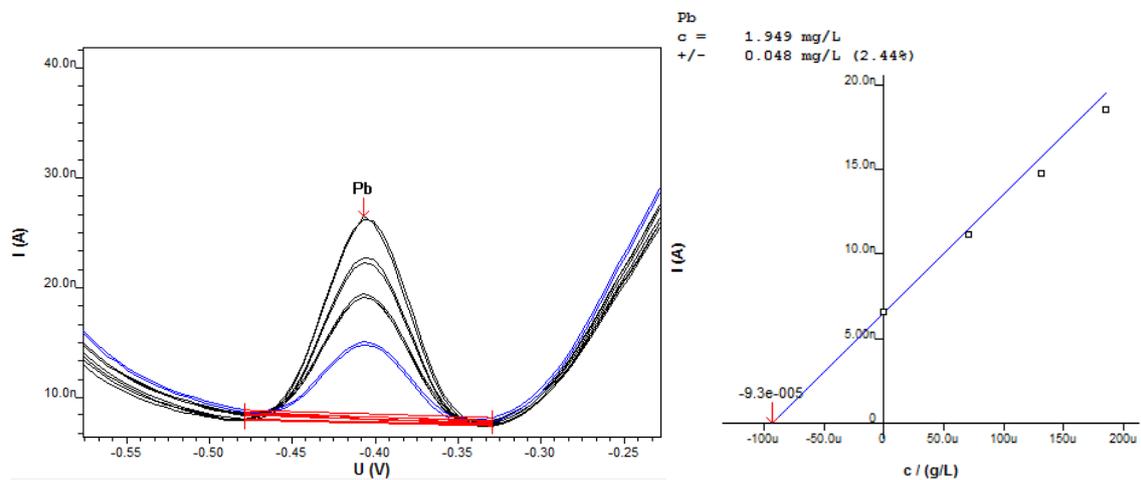


Figura 41. Voltamograma de redissolução anódica do Pb para amostra de batata no tempo de deposição= 30s e respectiva curva de adição padrão.

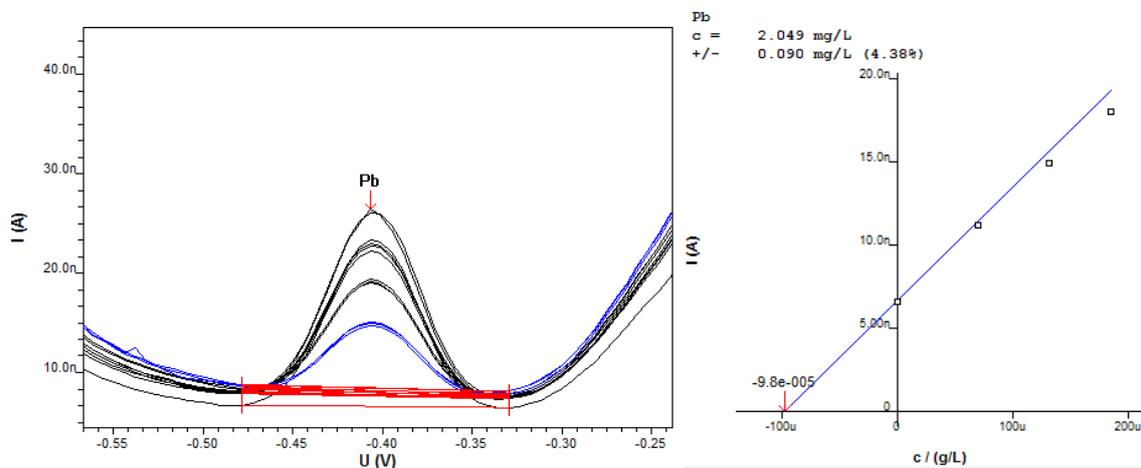


Figura 42. Voltamograma de redissolução anódica do Pb para amostra de batata no tempo de deposição > 30s e respectiva curva de adição padrão.

Na Tabela 13, pode observar que um melhor desvio padrão para tempo de deposição de 30 s, demonstrando assim que o tempo de saturação da gota se dá sem influência de interferentes. Já no caso de tempos inferiores a 20 s e superiores a 30 s que o desvio padrão é mais acentuado.

Tabela 13: Relação íons metálicos na determinação de Cd, Cu e Pb.

TEMPO DE DEPOSIÇÃO (s)	RSD %
20	4,55
30	2,44
60	4,38

5.1.9 Estudo dos interferentes metálicos no potencial de pico do Cd, Cu e Pb

Um outro estudo foi realizado com o intuito de verificar a interferência de íons metálicos no potencial de pico do Cd, Cu e Pb, sendo investigadas pela análise de soluções contendo uma concentração constante de cada espécie individualmente, na cela eletroquímica, como mostra a tabela. Nas Figuras 43 e 44, pode-se observar voltamograma sem a adição de íons metálicos e outro voltamograma com a adição de concentrações constante de íons metálicos. Nota-se que os sinais não sofreram interferência de íons metálicos, demonstrando que os íons metálicos estudados não interferem os elementos-traço de interesse. Os íons metálicos estudados na determinação de Cd, Cu e Pb foram: Zn, Al, Mn, Na, Fe, Ni, Bi, Ca, K, Se e Mg (1 µg/L).

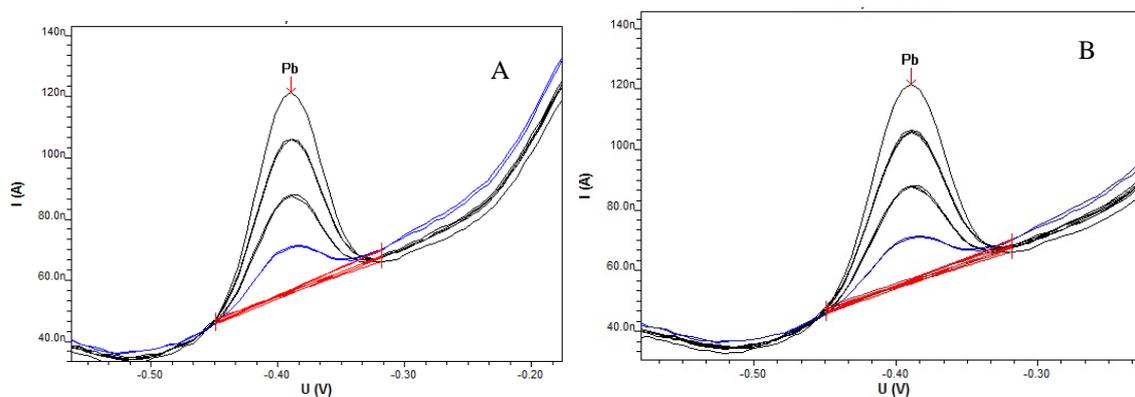


Figura 43. Voltamogramas para Pb sem a adição de interferentes (A) e com adição de interferentes (B), com tempo de deposição de 30 s.

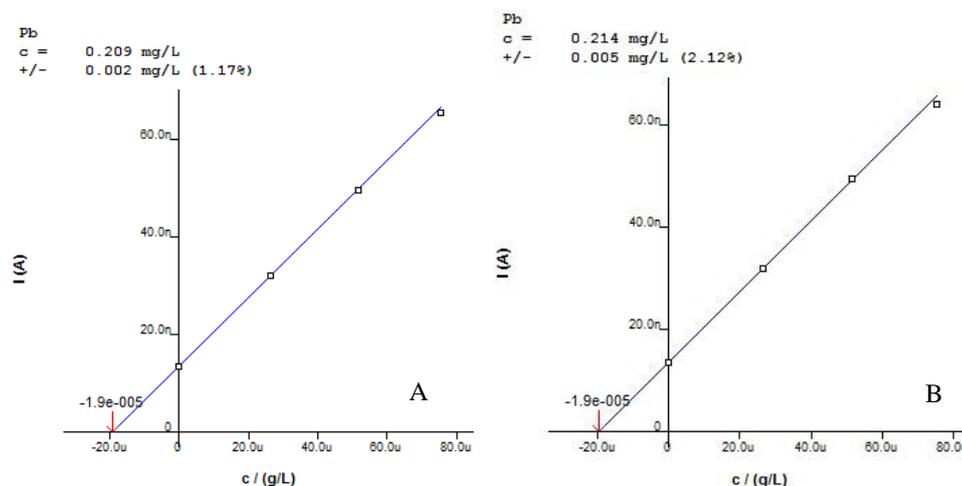


Figura 44. Curva de adição-padrão para Pb sem a adição de interferentes (A) e com o adição de interferentes (B), com tempo de deposição de 30 s.

Também foi realizado o estudo com solução de fosfato com o mesmo intuito e não observou-se alteração nos picos dos respectivos elementos-traço.

5.2 Limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Segundo o IMETRO, quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito ou de uma propriedade, como por exemplo análise de traços, é importante saber qual o menor valor de concentração do analito ou da propriedade que pode ser detectado pelo método.

A importância desta determinação e os problemas associados a ela advêm do fato de que a probabilidade de detecção não muda rapidamente de *zero* para *um* quando seu limiar é ultrapassado.

O limite de detecção do equipamento (*LDE*) é definido como a concentração do analito que produz um sinal de três a cinco vezes a razão ruído/sinal do equipamento.

O limite de detecção do método (*LDM*) é definido como a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero. O LDM é determinado através de análise completa de uma dada matriz contendo o analito.

O procedimento de determinação do *LDM* é aplicado a uma grande variedade de tipos de amostras, desde a água reagente (branco) até águas residuárias, todas contendo o analito. O

LDM para um procedimento analítico pode variar em função do tipo da amostra. É fundamental assegurar-se de que todas as etapas de processamento do método analítico sejam incluídas na determinação desse limite de detecção.

Os cálculos do limite de detecção para a técnica utilizada na determinação da concentração de Cd, Cu e Pb foram realizados através do desvio de dez medidas consecutivas do branco. O desvio foi multiplicado por três e o resultado dividido pela inclinação da reta de uma curva analítica. Para avaliar melhor a técnica utilizada para a determinação da concentração dos elementos-traços em análise, fez-se um estudo da influência do tempo de deposição sobre o limite de detecção.

O limite de Quantificação é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade (*trueness*). Pode ser considerado como sendo a concentração do analito correspondente ao valor da média do branco mais 5, 6 ou 10 desvios padrão.

Algumas vezes é também denominado “Limite de Determinação”. Na prática, corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco).

Este limite, após ter sido determinado, deve ser testado para averiguar se a exatidão e precisão conseguidas são satisfatórias. A diferença entre os limites de detecção e de quantificação é a ordem de grandeza das incertezas associadas.

Os cálculos realizados para a determinação do limite de quantificação para a técnica utilizada na determinação da concentração de Cd, Cu e Pb foram realizados através do desvio de dez medidas consecutivas do branco. O desvio foi multiplicado por dez e o resultado dividido pela inclinação da reta de uma curva analítica.

5.2.1 Estudo do limite de detecção para diferentes tempos de deposição

Fez-se um estudo do limite de detecção da técnica voltamétrica para diferentes tempos de deposição, com o intuito de verificar a elevada sensibilidade da mesma. Este estudo foi realizado, utilizando dez medidas do branco, utilizando o tempo de deposição de 20s, 30s e 60s. Nas Figuras 45 e 46, são apresentadas as respostas dos LD, observando que em tempo de deposição 20s a sensibilidade é menor, e tempo de deposição de 60 s a resposta é elevada sensibilidade. Já na Tabela são apresentados os valores do LD e LQ da técnica.

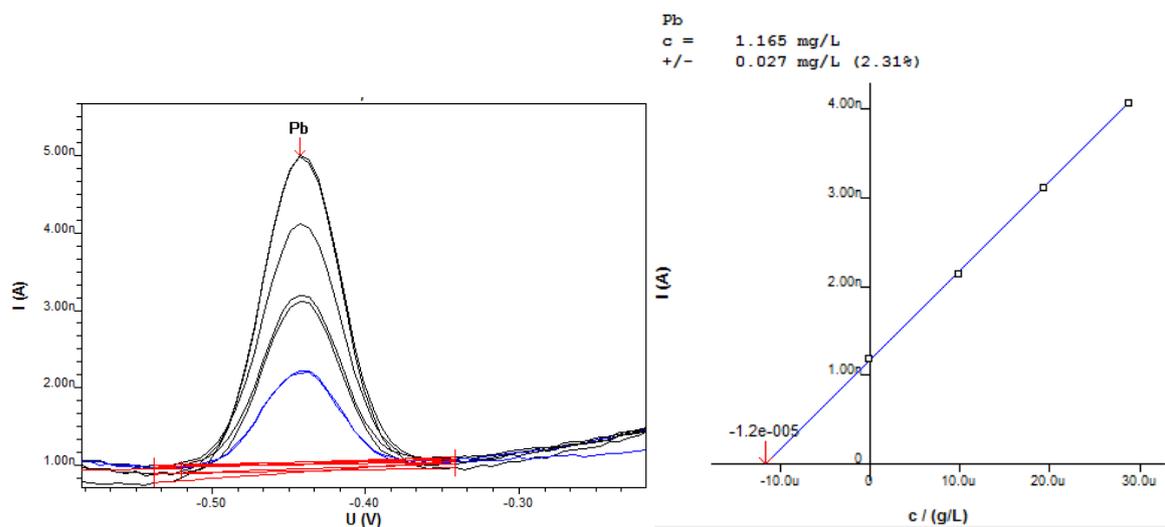


Figura 45. Voltamograma de redissolução anódica do Pb para a prova em branco no tempo de deposição= 60s e respectiva curva de adição padrão.

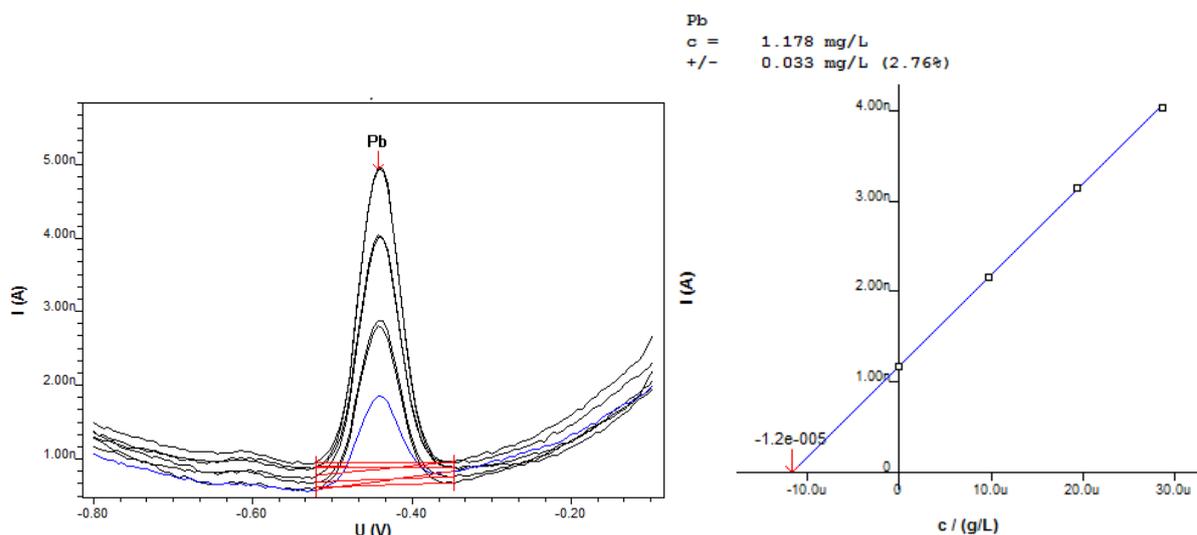


Figura 46. Voltamograma de redissolução anódica do Pb para a prova em branco no tempo de deposição= 30s e respectiva curva de adição padrão.

Tabela 14. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) da técnica voltamétrica para Cd, Cu e Pb.

ELEMENTO-TRAÇO	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)
Pb	194,0	634,6
Cd	30,5	114,8
Cu	280,2	925,8

5.3 Avaliação dos métodos analíticos

A avaliação dos métodos analíticos foi estudada através da determinação da concentração dos íons metálicos em amostras previamente dopadas. A dopagem de amostras é o processo no qual é adicionado uma concentração conhecida de íons metálicos do procedimento analítico da digestão ácida.

Esta avaliação consistiu na determinação da concentração de Cd, Cu e Pb em amostras de batata (Amostra A e B) . Ressalta-se que para esta avaliação, determinou-se o branco de Cd, Cu e Pb, que consiste em uma solução contendo os reagentes, com exceção das amostras preparada simultaneamente a digestão ácida das respectivas amostras em estudo.

5.3.1. Estudo de adição e recuperação de Pb nas amostras de batata

A avaliação do método analítico utilizado para a determinação de Pb, foi realizada com a adição de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ de Pb em uma amostra do local isento de contaminação antes da digestão ácida.

O estudo de recuperação foi realizado para verificar se durante o processo de digestão da amostra o íon metálico não seria perdido por volatilização, pois o mesmo é volátil em baixas temperaturas.

O resultado deste estudo apresentado na Tabela 15 mostra que 92% do Pb adicionado na amostra foi recuperado após a digestão ácida, provando que o método foi eficiente e o elemento não foi perdido durante o procedimento de digestão via úmida com aquecimento.

Com base neste estudo pode-se observar que a recuperação do elementos traços Cd, Cu e Pb foi dentro do esperado, pois na literatura reporta-se valores entre 80 a 120%.

Tabela 15. Estudo da adição e recuperação de Pb em amostras de batata por VRA.

ESTUDO	Pb (mg L^{-1})
Concentração na Amostra	0,04
Concentração Adicionada na amostra	1,00
Concentração Amostra dopada	0,95
Recuperação	92%

5.3.2. Estudo de adição e recuperação de Cu em amostras de batatas

Seguiu-se o mesmo procedimento para a determinação da concentração de Cu em amostras de batata com a adição de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu. Os resultados deste estudo de recuperação, apresentado na Tabela 16, mostram que nas amostras de batata a recuperação do Cu foi de 103 % . Mostrando satisfatória a determinação de elementos traço por voltametria.

Tabela 16. Estudo da adição e recuperação de $0,10 \text{ mg/L}$ de Cu em batata por voltametria.

ESTUDO	Cu (mg L^{-1})
Concentração na Amostra	0,06
Concentração Adicionada na amostra	1,00
Concentração Amostra dopada	1,09
Recuperação	103%

5.3.3. Estudo de adição e recuperação de Cd em amostras de batata

A avaliação do método analítico para o Cd foi realizada com a adição de padrão do íon metálico Cd $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ antes do processo de digestão das amostras. A Tabela 17 apresenta os resultados de recuperação de Cd em amostras de batata. Atingiu-se uma recuperação de 94% de Cd nas amostras de batata através do método de VRA. Portanto, o método foi satisfatório para análise.

Tabela 17. Estudo da adição e recuperação de Cd em amostras de batata por voltametria.

ESTUDO	Cd (mg L^{-1})
Concentração na Amostra	-----
Concentração Adicionada na amostra	1,00
Concentração Amostra dopada	0,94
Recuperação	94%

5.4. Quantificação da concentração de Cd, Cu e Pb

Após os estudos da otimização e avaliação dos métodos analíticos propostos, partiu-se para a determinação da concentração de Cd, Cu e Pb em amostras de batata e solo, das respectivas classes de amostras.

Atualmente, muitos alimentos apresentam concentração excessivas de Cu e Pb, devido a ação antropogênica como: excessivo uso de fertilizantes e agrotóxicos, deposição atmosférica, resíduos industriais contendo alta concentração de íons metálicos. Como são metais bioacumulados, há uma crescente exigência por parte da sociedade e de órgãos públicos no sentido de diminuir este tipo de contaminação a índices toleráveis pelos organismos (CARNIZELLO *et al.*, 2008).

De acordo com o Decreto nº 55.871 de 26 de março de 1965 (ANVISA, 1965), ainda em vigor e segundo a Associação Brasileira de Indústria de Alimentos (ABIA, 1985), os limites máximos de Cd, Cu e Pb permitidos em matéria seca estão descritos na Tabela 18.

Tabela 18. Limite máximo de tolerância (LMT) para a batata (matéria seca).

METAL	ANVISA (1965)	ABIA
	Concentração (mg kg ⁻¹)	Concentração (mg kg ⁻¹)
Pb	0,50	8,0
Cd	1,0	1,5
Cu	30	30

Realizou-se medidas da determinação da concentração de Cd, Cu e Pb na amostra B (batata produzida em área cedida pelo produtor).

Para este estudo foram seguidos os mesmos parâmetros utilizados para quantificação de Pb, seguido de três adições de solução padrão 1 ppm em triplicatas.

Os resultados obtidos para a amostra A – Plantio PR 466, para as três coletas realizadas nos três estágios do ciclo vegetativo da batata estão apresentados nas Tabelas 19 e 20. Já os resultados para a amostra B – Plantio Cedeteg, estão apresentados na Tabela 21. Seguida da Tabela 22 que apresenta os resultados da amostra C – BR 277 e a Tabela 23 que apresenta os resultados da amostra D – batata comercializada na cidade de Guarapuava-PR.

Tabela 19. Resultados da quantificação de Pb total em (mg kg^{-1}) nas amostras das coletas denominado AMOSTRA A – PLANTIO 1 – PR466 na região de Guarapuava-Pr (descontado o valor do branco).

	1ª COLETA	2ª COLETA	3ª COLETA
	(52 dias)	(81 dias)	(106 dias)
AMOSTRAS	Pb (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})
PONTO 1			
Tubérculos	< LD	0,25± 0,02	0,44± 0,02
Hastes subterrâneas	< LD	0,03± 0,04	0,05± 0,04
Hastes superiores	2,54± 0,01	2,60± 0,03	3,52± 0,02
Folhas	3,15± 0,03	3,44± 0,05	5,19± 0,03
PONTO 2			
Tubérculos	< LD	0,27± 0,02	0,42± 0,02
Hastes subterrâneas	< LD	0,05± 0,03	0,07± 0,01
Hastes superiores	2,35± 0,01	2,55± 0,07	3,87± 0,03
Folhas	3,34± 0,12	3,78± 0,03	5,58± 0,23
PONTO 3			
Tubérculos	< LD	0,32± 0,02	0,45± 0,02
Hastes subterrâneas	< LD	0,08 ± 0,05	0,10± 0,02
Hastes superiores	2,27± 0,04	2,54± 0,03	3,97 ± 0,03
Folhas	3,40± 0,03	3,64± 0,03	5,52± 0,10
PONTO 4			
Tubérculos	< LD	0,38± 0,02	0,46± 0,02
Hastes subterrâneas	< LD	0,03± 0,03	0,05± 0,01
Hastes superiores	2,76± 0,03	2,82± 0,03	3,75± 0,07
Folhas	3,67± 0,03	3,97± 0,05	6,09± 0,03

Pode-se observar na Tabela 18 o aumento significativo da concentração de Pb nas hastes subterrâneas, hastes superiores e nas folhas, isto se deve ao ciclo vegetativo da planta. Nas amostras de tubérculos e hastes subterrâneas da 1ª coleta (52 dias), o teor de Pb ficou abaixo do limite de detecção. Isto se deve provavelmente ao curto tempo de permanência destas partes do vegetal em contato com o solo.

A concentração de Pb nas folhas foi muito elevado, isto se deve ao seu contato direto como com o ar, facilitando assim a absorção do Pb proveniente da atmosfera. Em relação a amostra de tubérculos da 3ª coleta observou-se um acentuado aumento do teor de Pb em relação as outras coletas. Este fato pode estar relacionado a uma maior absorção de Pb proveniente da atmosfera e/ou solo nesta fase do ciclo vegetativo.

Tabela 20. Resultados da quantificação de Cu total em (mg kg^{-1}) nas amostras das coletas denominada AMOSTRA A – PLANTIO 1 – PR466 na região de Guarapuava-Pr (descontado o valor do branco).

	1ª COLETA	2ª COLETA	3ª COLETA
	(52 dias)	(81 dias)	(106 dias)
AMOSTRAS	Cu (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})
PONTO 1			
Tubérculos	3,24± 0,12	3,86± 0,02	7,14± 0,04
Hastes subterrâneas	4,67± 0,06	4,53± 0,01	5,41± 0,03
Hastes superiores	9,23± 0,11	10,32± 0,03	16,87± 0,02
Folhas	13,43± 0,21	27,65± 0,04	28,98± 0,11
PONTO 2			
Tubérculos	3,36± 0,05	3,85± 0,01	7,34± 0,08
Hastes subterrâneas	4,78± 0,04	4,53± 0,03	5,89± 0,03
Hastes superiores	10,72± 0,01	10,32± 0,03	17,04± 0,02
Folhas	14,78± 0,03	25,79± 0,08	28,32± 0,08
PONTO 3			
Tubérculos	3,49± 0,11	3,96± 0,03	7,56± 0,07
Hastes subterrâneas	5,05± 0,04	5,07± 0,01	5,11± 0,02
Hastes superiores	9,32± 0,01	10,51± 0,12	17,05± 0,03
Folhas	15,65± 0,05	26,20± 0,18	28,43± 0,09
PONTO 4			
Tubérculos	3,99± 0,07	3,86± 0,05	7,81± 0,05
Hastes subterrâneas	5,58± 0,08	4,53± 0,08	5,49± 0,03
Hastes superiores	9,76± 0,01	10,32± 0,02	17,32± 0,02
Folhas	16,23± 0,02	27,65± 0,05	29,21± 0,10

Cd < LD (em todas as amostras)

Observa-se que a concentração de Cu em toda a parte da planta encontra-se com valores elevados, isto se deve ao grande excesso de agrotóxicos utilizados na cultura da batata em todo o ciclo vegetativo da mesma, fazendo com que haja translocação deste metal em toda a planta. Já a concentração de Cd encontra-se abaixo do limite de detecção (< LD), isto se deve a área de plantio da amostra ser livre de contaminação industrial oriunda de pilhas ou baterias.

Com base de comparação as concentrações destes metais estão dentro do limite máximo de tolerância permitido (LMT), (KABATA PENDIAS; ANVISA, 1965).

Tabela 21. Resultados da quantificação de Pb, Cu e Cd total em (mg kg^{-1}) nas amostras das coletas denominada AMOSTRA B - PLANTIO 2 – CAMPUS CEDETEG na região de Guarapuava-Pr (descontado o valor do branco).

AMOSTRAS	Pb (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Cd (mg kg^{-1})
PONTO 1 (AD/T)			
Tubérculos A	0,40± 0,02	11,43± 0,01	< LD
Tubérculos B	0,41± 0,01	12,25± 0,02	< LD
PONTO 2 (AD/T)			
Tubérculos A	0,41± 0,03	12,54± 0,02	< LD
Tubérculos B	0,42± 0,02	12,67± 0,03	< LD
PONTO 3 (1/2 AD)			
Tubérculos A	0,35± 0,02	10,23± 0,04	< LD
Tubérculos B	0,33± 0,02	10,78± 0,02	< LD
PONTO 4 (1/2AD)			
Tubérculos A	0,38± 0,01	10,54± 0,02	< LD
Tubérculos B	0,31± 0,05	10,93± 0,01	< LD

Pode-se observar, que os resultados para a AMOSTRA B, apresentaram concentração de Pb e Cu dentro do LMT permitido pelo Kabata Pendias e Anvisa. Já a concentração de Cd, encontra-se abaixo do limite de detecção da técnica (< LD).

Outro fator de observação é que as amostras de batata que contém adubo total (AD/T), apresentaram-se com maiores concentração de Pb e Cu, em relação as amostras de

batata com metade da concentração de adubo (1/2 AD), isto é evidenciado devido a elevada concentração de adubação e também a utilização de agrotóxicos durante o ciclo vegetativo da planta.

Tabela 22. Resultados da quantificação de Pb e Cu total em (mg kg^{-1}) nas amostras das coletas denominada AMOSTRA C - PLANTIO 3 – BR 277 na região de Guarapuava-Pr (descontado o valor do branco).

AMOSTRAS	Pb (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Cd (mg kg^{-1})
PONTO 1			
Batata-semente A	0,42± 0,01	15,24± 0,03	< LD
Batata-semente B	0,42± 0,02	15,32± 0,02	< LD
PONTO 2			
Batata-semente A	0,41± 0,01	16,45± 0,01	< LD
Batata-semente B	0,42± 0,01	16,37± 0,03	< LD
PONTO 3			
Batata-semente A	0,43± 0,02	16,62± 0,01	< LD
Batata-semente B	0,42± 0,02	16,35± 0,06	< LD
PONTO 4			
Batata-semente A	0,45± 0,01	17,43± 0,02	< LD
Batata semente B	0,44± 0,02	17,04± 0,12	< LD

Pode-se observar que os resultados estão dentro do LMT permitido, visto que esta área de plantio se encontra próximo ao Aeroporto Estadual de Guarapuava-PR, que apresenta pouco fluxo aéreo, devido a isto a concentração de Pb não se encontrou acima do permitido, pois ainda se usa chumbo como aditivo em aviões de pequeno porte, como é o caso da nossa região.

Outro fator que deve ser ressaltado é que as batatas-semente utilizadas como amostras são de espécie diferentes, mas apresentaram valores de concentração aproximadamente iguais para os metais em estudo.

Tabela 23. Resultados da quantificação de Pb, Cu e Cd total em (mg kg^{-1}) nas amostras das coletas denominada AMOSTRA D – Batatas comercializadas no atacado na região de Guarapuava-Pr (descontado o valor do branco).

AMOSTRAS	Pb (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Cd (mg kg^{-1})
PONTO 1			
Batata A	0,45± 0,01	17,67± 0,03	< LD
Batata B	0,44± 0,02	16,87± 0,02	< LD
PONTO 2			
Batata A	0,44± 0,02	16,21± 0,01	< LD
Batata B	0,42± 0,02	15,98± 0,12	< LD
PONTO 3			
Batata A	0,43± 0,02	17,34± 0,01	< LD
Batata B	0,43± 0,02	16,73± 0,02	< LD
PONTO 4			
Batata A	0,45± 0,02	17,41± 0,02	< LD
Batata B	0,45± 0,03	17,55± 0,03	< LD

Já para as amostras de batata comercializadas, observou-se valores dos respectivos metais dentro do limite máximo de tolerância permitido (LMT). Demonstrando que o tubérculo comercializado na região de Guarapuava-PR apresenta uma contaminação destes metais, mas que estão dentro do LMT permitido, sendo assim, o seu livre consumo.

5.4.1 Determinação do Teor de Umidade na Batata

Os resultados obtidos após determinar o teor de umidade nas amostras de batata da região de Guarapuava-PR, foi de $86,08 \pm 3$. O teor de umidade, segundo a literatura é de 80,6 % (SALAZAR, 2005), portanto pode-se observar que os valores obtidos estão dentro do esperado, demonstrando que a batata é um tubérculo que apresenta alto teor de água, por esse motivo é rica em sais minerais e vitaminas, sendo um ótimo alimento para ser consumido.

5.5 Indicadores Químicos de Qualidade de Solo

O indicadores químicos apresentam relevância nos estudos, tanto agronômicos quanto ambientais, normalmente agrupados em quatro classes: a) aqueles que indicam os processos do solo ou de comportamento. Ex: pH, carbono orgânico; b) aqueles que indicam a capacidade do solo de resistir à troca de cátions. Ex: tipo de argila (1:1 ou 2:1), CTC, CTA, óxidos de ferro; óxidos de alumínio; c) aqueles que indicam as necessidades nutricionais das plantas. Ex: N, P, K, Ca, Mg e elementos traços (micronutrientes); d) aqueles que indicam contaminação ou poluição. Ex: Metais pesados, nitrato, fosfato, agrotóxicos. A Tabela 24 apresenta os principais indicadores relacionados à fertilidade do solo (EMBRAPA, 1997).

Tabela 24. Principais indicadores químicos de qualidade de solo do ponto de vista agronômico e os métodos de avaliação.

Indicador	Método	Referências
pH	Medidor de pH (papel) ou com peagâmetro em solução de CaCl_2 0,01 M; Água e em KCl 1N .	Mclean (1982); Embrapa (1999)
Carbono orgânico	Método de digestão úmida com dicromato de potássio e ácido sulfúrico	Nelson & Sommers (1982); Gianello & Bremner (1986)
CTC efetiva	$\text{CTC} = \text{SB} + (\text{H} + \text{Al})$	IITA, 1975; Page (1982)
Nitrogênio do solo	Método de Kjeldahl; $\text{N} = \text{MO} \times 0,05$	Gianello & Bremner (1986)
Nutrientes disponíveis p/ plantas	K e P - Mehlich 1 (H_2SO_4 0,0125M + HCl 0,05M); Ca^{++} , Mg^{++} - KCl 1 M.	Thomas (1967)
Condutividade elétrica e sais solúveis totais	Condutivímetro CE em solução 1:1 ou 1:5	U.S. SLS (1954); Rhoades (1982).

5.5.1 pH

O pH tem como função o controle a solubilidade de nutrientes no solo, exercendo grande influência sobre a absorção dos mesmos pela planta. Solos ideais para cultivo devem apresentar pH entre 6,0 e 6,5. Porém, esta faixa pode ser estendida de 5,5 a 6,8.

5.5.2 Carbono orgânico

Embora não seja um nutriente para a planta, baixos valores podem afetar a produtividade em razão de seu efeito na estrutura; na disponibilidade de água para as plantas,

e no seu poder de tamponamento frente a presença de compostos muitas vezes tóxicos às plantas;

Existe carbono orgânico total e carbono orgânico ativo ou carbono da biomassa, sendo que este representa de 10 a 20% do teor de carbono orgânico total;

5.5.3 Análises físico-químicas do solo das amostras coletadas

Com a finalidade de referencial analítico e ambiental, foram realizadas as análises físico-químicas do solo de plantio para as amostras A, B e C. Os resultados estão apresentados nas tabela 25 e 26 a seguir.

Tabela 25. Análise física do solo.

AMOSTRAS	⁽¹⁾ Argila (g kg ⁻¹)	⁽¹⁾ Silte (g kg ⁻¹)	⁽¹⁾ Areia (g kg ⁻¹)
AMOSTRA A			
PONTO 1	945	7	47
PONTO 2	950	9	52
PONTO 3	938	6	40
PONTO 4	946	7	46
AMOSTRA B			
PONTO 1	742	205	53
PONTO 2	735	208	55
PONTO 3	748	220	59
PONTO 4	752	217	65
AMOSTRA C			
PONTO 1	865	165	45
PONTO 2	857	178	49
PONTO 3	870	180	39
PONTO 4	861	154	48

⁽¹⁾ Day, P. R. (1965)

Tabela 26. Análise química do solo.

AMOSTRAS	⁽¹⁾ pH	⁽²⁾ Matéria Orgânica (g/dm ³)
AMOSTRA A		
PONTO 1	5,4	46,9
PONTO 2	6,0	42,6
PONTO 3	5,8	48,1
PONTO 4	5,3	49,4
AMOSTRA B		
PONTO 1	4,6	35,6
PONTO 2	5,0	38,9
PONTO 3	4,9	32,6
PONTO 4	4,3	35,7
AMOSTRA C		
PONTO 1	6,9	55,8
PONTO 2	6,4	53,2
PONTO 3	6,8	60,6
PONTO 4	6,5	59,3

⁽¹⁾ Mclean (1982).

⁽²⁾ Nelson e Sommers (1982)

Observa-se, que o solo em estudo apresentou em alguns pontos pH levemente ácido e levemente básico, para os pontos das amostras determinadas. Já para o caso da matéria orgânica, a amostra A e C, apresentaram concentrações maiores em relação a amostra B, isto pode ser proveniente da localização do solo e da alta concentração de matéria orgânica decomposta.

5.5.4. Quantificação da concentração de Cd, Cu e Pb em solo

Como complementação do trabalho realizou-se a quantificação da concentração de Cd, Cu e Pb em solo, a fim elucidar o ambiente de estudo, as amostras de solo analisadas são da AMOSTRA A, B e C, respectivamente. Já para a AMOSTRA D, como foram coletadas em mercados da região de Guarapuava, não teve acesso ao seu respectivo plantio. Os resultados encontram-se na Tabela 27 a seguir.

Tabela 27. Concentrações de Cd, Cu e Pb em amostras de solo.

AMOSTRAS	Pb (mg kg⁻¹)	Cu (mg kg⁻¹)	Cd (mg kg⁻¹)
AMOSTRA A			
PONTO 1	5,4	46,9	< LD
PONTO 2	6,0	42,6	< LD
PONTO 3	5,8	48,1	< LD
PONTO 4	5,3	49,4	< LD
AMOSTRA B			
PONTO 1	4,6	35,6	< LD
PONTO 2	5,0	38,9	< LD
PONTO 3	4,9	32,6	< LD
PONTO 4	4,3	35,7	< LD
AMOSTRA C			
PONTO 1	6,9	55,8	< LD
PONTO 2	6,4	53,2	< LD
PONTO 3	6,8	60,6	< LD
PONTO 4	6,5	59,3	< LD

Portanto, nota-se que há uma concentração de Pb e Cu no solo utilizado para o cultivo da batata, mas apresentam-se dentro da faixa de concentração, esta concentração pode ser proveniente de acúmulo de fertilizantes e agrotóxicos utilizados nas culturas anteriores e sucessivamente. Observa-se ainda, que a concentração de Cd, apresentou-se abaixo do LD da técnica pois, sugere-se que este solo não é proveniente de dejetos industriais como indústria de pilhas e baterias, ou de lixo domiciliar.

6. CONCLUSÕES

Baseado em todos os experimentos realizados de otimização da técnica voltamétrica e de analítico como o estudo da digestão ácida, da adição e do volume de tampão na cela eletroquímica, tempo de purga, estudo do tempo de saturação da gota de mercúrio, do tempo de incremento de voltagem, da velocidade de varredura, do tempo de deposição do analito e posteriores estudos do limite de detecção em diferentes tempos de deposição e dos interferentes intermetálicos, pode-se determinar a concentração de cádmio, chumbo e cobre para a determinação de cádmio, cobre e chumbo nas amostras de batata produzida e comercializada na região de Guarapuava-PR.

Verificou-se que de todos os parâmetros avaliados, nota-se que para se obter uma boa repetibilidade de sinais e recuperação do íon metálico nas amostras foi a ordem da adição dos reagentes na cela voltamétrica. Com relação as medidas de Cd, Cu e Pb, se faz necessária a adição de tampão na cela voltamétrica devido a elevada acidez das amostras analisadas.

Este estudo forneceu informações de monitoramento a cerca das concentrações de elementos traços tóxicos em batata produzida, bem como em todas as partes da planta batata em três coletas do ciclo vegetativo, da batata produzida com aplicação de adubo total e com a metade do adubo total, da batata-semente certificada de duas espécies e da batata comercializada em mercados da região de Guarapuava-PR.

Com base neste estudo pode-se observar que a determinação da concentração dos elementos-traço metais das amostras demonstraram contaminação dentro do limite máximo de tolerância (LMT) permitido, pelo Kabata-Pendias e pela ANVISA. Nota-se que todas as amostras analisadas apresentaram concentrações de chumbo próximo ao LMT, demonstrando que este elemento-traço é mais acentuado em ambientes terrestre e atmosférico devido a deposição deste elemento no meio ambiente. Já para a concentração de Cu, observa-se que o mesmo é componente de agrotóxicos utilizados na cultura de batata, sendo assim, apresenta concentrações consideráveis. Em contrapartida, o elemento-traço Cd apresenta-se concentrações < LD, devido a sua baixa concentração no ambiente de estudo.

Portanto, observa-se que a técnica voltamétrica apresenta alta seletividade e baixo limite de detecção, ideal para determinação de elementos-traço em amostras ambientais e alimentares.

7. REFERENCIAL TEÓRICO

ADEYEYE, E. I.; AKINYUGHA, N. J.; FESOBI, M. E.; TENABE, V. O. Determination of some metals in *Clarias gariepinus* (Cuvier and Valenciennes), *Cyprinus carpio* (L.) and *Oreochromis niloticus* (L.) fishes in a polyculture fresh water pond and their environments. *Aquaculture*, v. 147, n. 3, p.205-214, dez. 1996.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA; Legislação em Vigilância Sanitária: Decreto nº 55.871 e 26 de março de 1965. Disponível em: < <http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em 15 de fevereiro de 2009

ALDRICH, A. P.; van der BERG, C. M. G. Determination of iron and its redox speciation in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry. *Electroanal. V.10*. p. 369-373, 1998.

AL-SHAMSI, L.; HAMZA, W.; EL-SAYED, A.-F. Effects of food sources on growth rates and survival of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) fry. *Aquat. Ecos. Health Manag.*, v. 9, p. 447-455, 2006.

ALEIXO, M. Luiz, Voltametria: conceitos e técnicas. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química S.P. C.P. 6154, 2003 Disponível em: <http://www.chemkeys.com>. Acesso em 20/11/2009.

ALFREDO SANZ-MEDEL, Universidade de Oviedo, Espanha.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. 2nd ed. London: Blackie Academic & Professional, 1995, 368p.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.: Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com solo Podzólico vermelho amarelo. 1993, 163p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1993).

ANJOS, V., E. Especiação de cobre e arsênio no complexo estuarino da Ba[ia de Paranaguá. 2006. P.175. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR.

ARAÚJO, P. R. & PINESE, J. P. P. Geografia e Meio Ambiente, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BATATA, Disponível em <http://www.abbabatatabrasileira.com.br>> Acesso em 06/07/2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ALIMENTAÇÃO. Compêndio da legislação dos alimentos. São Paulo: ABIA, 1985. n.p.

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 912p. 2001.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Division of Toxicology and Environmental Medicine. Toxicological Profile for Lead, Atlanta, Georgia, 2007. 582 p.

BARBEIRA, P. J. S.; STRADIOTTO, N. R. Simultaneous determination of trace amounts of zinc, lead and copper in rum by anodic stripping voltammetry. Talanta. v.44. p. 185-188. 1997.

BARCELÓ, K.; POSCHENRIEDER, C. Respuesta de las plantas a la contaminación por metales pesados. Suelos y Planta, Madrid, v.2, p. 354-361, 1992.

BECKETT, P.H.T. Critical tissue concentration as indicators of toxicity. Suelos Ecuatoriales, Bogotá, v.21, p.39-44, 1991.

BENTO, F. R. Utilização de técnicas eletroquímicas para a determinação de Cu, Cr e As em madeira de eucalipto preservada com produtos hidrossolúveis. 2004. p.135. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR.

BERALDO, H. Cadernos Temáticos da Química Nova na Escola, 2005.

BERG, T.; LARSEN, E. H. Speciation and legislation – where are we today and what do we need for tomorrow? Fresenius J. Anal. Chem., 363,431, 1999.

BERTON, R.S., 2000. Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados In Bettiol, W. & Camargo, O.A.. Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto.

Jaguariúna: *Embrapa* Meio Ambiente, cap. 16, 259 – 267.

BOLOGNESI, A. 2009. A recuperação energética como solução ambiental sustentável. *Rev. Saneamento Ambiental*, XIX(145): 28-32.

BOSS, C.B. & FREDEEN, K.J. 1989 – Concepts, instrumentation, and techniques in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Perkin Elmer, USA, 104 p.

BÖTTCHER, J. Use of scaling to quantify variability of heavy metal sorption isotherms. *Eur. J. Soil Sci.*, 1997.

BRASIL, Portaria nº. 685/98. Aprova o Regulamento Técnico: “Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos” Disponível em: <<http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=90>>. Acesso em: abril 2009.

CEHN. Children’s Environmental Health Network. Training Manual on Pediatric Environmental Health: Putting in into Practice. National Multidisciplinary Project, 1999. Disponível em <http://www.cehn.org/trainingmanual/manual-form.html>. Acesso em 20/07/2007.

CHANEY, R. L. Health risks associated with toxic metals in municipal sludge. In BITTON, G., DAMRON, B.L.; EDDS, G. T.; DAVIDSON, J. M (Ed) *Sludge-Health risks of land application*. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, 1980. P-59-83

CHIANG, L.; JAMES, B. D.; MAGEE, R.J.; Adsorptive stripping voltammetry of some trace-elements in biological samples: nickel, arsenic, aluminum and selenium. *Microchim. Acta*. v.2. p.149-156, 1989.

COLLADO-SÁNCHEZ, C.; PENA-PÉREZ, J.; GELADO-CABALERRO, M. D.; HERRERA-MELIAN, J. A.; HERNANDEZ-BRITO, J.J.; Rapid determination of copper, lead and cadmium in unpurged seawater by adsorptive stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*. v.320. p.19-30, 1996.

CSUROS, M. & CSUROS, C. 2000 – Environmental sampling and analysis for metals. Lewis Publishers, USA, 372 p.

DENILSON, R.; SILBERGELD, E. Risk of municipal solid waste incineration and environmental perspective. Risk Analysis. V.8, n.3, p.343-355, 1998.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solo. Brasília: Embrapa Produção de Informação, 1999, 412p.

ESTEVEES, F. A. Fundamentos de Limnologia. In: ESTEVEES, F. A. Elementos-traço. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, p. 285-299, 1998.

FERREIRA, M. E. et al. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/FaPESP/POTAFOS, 2001.

GABE, U.; RODELLA, A. Trace elements in Brazilian agricultural limestones and mineral fertilizers. Communications in Soil Science and Plant Analysis, v.30, n.5/6, p.605-620, 1999.

GALVÃO, L. A.; COREY, G. Plomo: Série Vigilancia. OMS, OPS, Centro Americano de Ecologia Humana y Salud, México, v. 8, p.103, 1989.

GOMES. P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; MENDONÇA, E. de S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. Rev. Brasil. Ciênc. Solo, 1997.

GOOGLE EARTH. Disponível em :<<http://earth.google.com/intl/pt/>> Acesso em: 12/05/2009.

GRASSI, M.T. V ENQUAMB – V Encontro Nacional de Química Ambiental, Minicurso: Análise de Especiação de Metais: Conceitos e Aplicações, USP, 2010.

GUILHERM L. R. G.; MARCHI G. Elementos traço: Os metais no solo. Revista DBO Agrotecnologia. 2000.

HAAN, F.A.M.; ZWERMAN, P.J.. Soil pollution. In: Bolt, G.H.; Bruggenwer, M.G.M. (Ed.). Soil chemistry - A. basic elements. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1981.

HARTER, R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. Soil Sci. Soc. Am. J., 1983.

HARRIS, D.C. Analise Química Quantitativa. LTC, 876p. 2005.

HAYES, K.F.; TRAINA, S.J.. Metal speciation and its significance in ecosystem health. In:

HUANG, P.M. (Ed) Soil chemistry and ecosystem health. Madison: Soil Science Society of America, 1998. P. 45-84. (SSSA Special Publication, 52)

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton: CRC Press, 1985.

KABATA- PENDIAS, A.; PENDIA, H. Trace elements in soils and plants BocaRaton. CRC Puss, Inc. p.51-68, 1984. 2001

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soil and plants. 3^{re} ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 331p.

KIPTOO, J. K.; NGILA, C.J.; SAWULA, G.M.; Speciation studies of nickel and chromium in wastewater from na electroplanting plant. Talanta, v.64, p. 54-59, 2004.

KOROLCZUK, M. Voltammetric determination of Cr(VI) in natural water in the presence of bipyridine following its deposition to the metallic state. Electroanal. v.11. p. 1218-1221. 1999.

KOROLEZUK, M. How faster and cheaper to determine chromium by adsorptive cathodic stripping voltammetry in the presence of DTPA and nitrate. Fresenius J. Anal. Chem. 367:761. 2000.

LANDRIGAN, P.J.; GEHLBACH, S.H.; ROSENBLUM, B.F. *et al.* Epidemic Lead Absorption

Near an ore Smelter: The Role of Particulate Lead. *The New England Journal of Medicine*, v.292, p.123-129, 1975.

LI, Y, XUE, H. Determination of Cr III and Cr VI species in natural waters by catalytic cathode stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, v. 448, p. 121-134, 2001.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P.; COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Adsorção de cobre em solos latossolo vermelho-amarelo. *Rev. Brasil. Ciênc. Solo*, 1996.

MCBRIDE, M.B. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1994.

MCBRIDE, M.B.; Blasiak, J.J. Zinc and copper solubility as a function of pH in a acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43(4):866-870, 1979.

MCBRIDE, M.B.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 48(2):379-386, 1997.

MALAVOLTA, E. *Elementos de nutrição mineral de plantas*. São Paulo: Ceres, 1980. 251p.

MALAVOLTA, E. Micronutrientes para cafeeiro. In: SEMINÁRIO TALLER SOBRE NUTRICION MINERAL DEL CAFETO. Antigua: IICA, Promecafe. 1989. 170p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. 2ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319p.

MARQUES.T.C.L.L.S.; MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. Crescimento e teor de metais de mudas de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v=35, p.121-132, 2000.

MARSCHNER, H. General introduction to the mineral nutrition fo plant. In: *Encyclopedia of Plant Physiology*. New Series. Berlim – Heidelberg: Spring-Verlang, 1983. V.15 449p.

MATTIAZZO, M.E.; ANDRADE, C.A. Aplicabilidade do bissólido em plantações florestais: lixiviação de N orgânico e toxicidade de metais pesados. IN: BETTIOL, W.; CAMARGO O.A. (Ed.) Impacto Ambiental do Uso Agrícola do Lodo de Esgoto. Jaguariúna: EMPRAPA Meio Ambiente, 2000, p.203-23.

McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.

MOREIRA, F.; MOREIRA, J. C. A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde. Química Nova, v. 27, n.2, p.251-260, 2004

OHWEILER, O. A.; Química Inorgânica, Ed. Blucher: São Paulo, v.1, 1971.

OLIVEIRA, Elisabeth de. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, J. Braz. Chem. Soc.. Vol 14 N° 2, 174-182, 2003

OMS- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. Elementos Traço na Nutrição e Saúde Humanas, S.P. Editora Roca Ltda, 1998.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do Chumbo e seus Compostos. Cadernos de Referência Ambiental. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, v. 3, 2001. 144p.

PAQUIN, P.R.; SANTORE, R.C.; WU, K.B.; KAVVADAS, C. D.; DI TORO, D.M. The biotic ligand model : a model of the acute toxicity of metals to aquatic life. Environmental Science & Policy, v.3, p.175-182, 2000.

PAULETTI, E.S. S.; BORTOLINI, F. Análise nutricional de hortaliças orgânicas e convencionais ofertadas no mercado local de concórdia e possíveis impactos sobre a saúde humana. Universidade do Contestado, Campus de Concórdia - SC, 2007.

PEREIRA, C. D. Especiação de Cr (III) e Cr (VI) usando sistema de pré-concentração em fluxo, mini coluna C18 com detecção por FAAS. Guarapuava, 2008. p.80. Dissertação (Mestrado de Química Aplicada). Universidade Estadual do Centro-Oeste – Unicentro,

Guarapuava-PR.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. Soil and environmental quality. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994, 313p.

RECANELLO, Valdir. Produção de Batata Região de Guarapuava. Disponível em <<http://www.abbabatatabrasileira.com.br>> Acesso em 06/07/2008.

REPULA, C. M. M. Quantificação de contaminantes metálicos em espécies bioindicadoras como ferramenta em estudos de impacto ambiental. Guarapuava, 2009. p.82. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) Universidade Estadual do Centro-Oeste – Unicentro, Guarapuava-PR.

RESENDE, M.; CURI, N.; RESENDE, S. B. DE; CORREA, G. F. Pedologia: base para distinção de ambientes. 2 ed. Viçosa: NEPUT, 1997, 367p.

RIBEIRO, C. M. C. da Mata 2006. Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho (NW Portugal): contribuição para a reconstituição paleoambiental da região. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1822/7381>. Acessado em: 12/11/2009.

RODRIGUES, L. N.C. Análise de Cefaclor em formulações farmacêuticas e urina humana através de polarografia de pulso diferencial e voltametria de redissolução catódica. 1998. p.160. Dissertação de Mestrado (Instituto de Química de Araraquara – Universidade Estadual Paulista) Araraquara, SP.

ROSS, S.M., 1992. Toxic metals in soil-plant systems. Edited by Sheila M. Ross, SALADO, G. A.; PRADO FILHO, L. G. DO. Contaminação de alimentos pôr metais pesados. Revisão bibliográfica – Salusvita, Bauru, 6 (1). 127 – 149, Piracicaba – SP, 1987.

SALADO, G. A.; PRADO FILHO, L. G. DO, 1987. Contaminação de alimentos pôr metais pesados. Revisão bibliográfica – Salusvita, Bauru, 6 (1). 127 – 149. Trabalho apresentado no Curso de Pós Graduação na disciplina de Química de Alimentos da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. USP – Piracicaba – S.P.

SALAZAR, R.F.S., et alli. Determinação de cádmio em hortaliças por espectrometria de absorção atômica por aquecimento eletrotérmico. USP – SP, 2005.

SILVA, Maria Ligia de Souza. Avaliação do comportamento de elementos traço essenciais e não essenciais em solo contaminado sob cultivo de plantas. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, 2006.

SKOOG, D. A.; Leary, J. J.; Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing: USA, 1992.

SKOOG, A. D.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A.; Princípios de Análise Instrumental. 5ed., Porto Alegre, Bookman, 2002.

SODRÉ, F. F.; ZAMORA-PERALTA, P. G.; GRASSI, M. T. Digestão fotoquímica, assistida por microondas, de águas naturais: aplicação em estudos de partição e especiação do cobre. Química Nova, v.27 p.695-700, 2004.

SOUZA, D. MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos. Química Nova, v.26, n.1 p.81-89, 2003.

SOUZA, D.; MACHADO, C. L.; ET ALLI. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Quim. Nova, Vol. 27, Nº 5, 790-797, 2004.

SPARKS, D. L. Environmental soil chemistry. San Diego: Academic Press, 1995, 267p.

SPOSITO, G. The Surface chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1989. 234p.

STEFFENS, J.C. The heavy metal-binding peptides of plants. Annual Review Plant Physiology and Plant Molecular. Palo Alto, v.41, p-553-575, 1990. U. S. EPA, Method 1669, sampling ambient water for determination of trace metals at EPA. Water quality Criteria level. Office of Science and Technology Eng. And. Analysis. Division Washington, D.C.1996.

TEMMINGHOFF, E.J.M.; VAN DER ZEE, S.E.A.T.M.; DE HAAN, F.A.M. Copper obility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 31(4)1109-1115, 1997.

VASCONCELOS, H.L.; LUCHESE, E.B.; LENZI, E. Estudo da fitodisponibilidade do cobre em alguns solos do estado do Paraná. *Arq. Biol. Tecnol*, 1997.

VIEIRA, R. K. A determinação voltamétrica multisequencial de Pb, Cd, Zn e Cu em amostras complexas usando um sistema ternário homogêneo de solventes. Campinas – SP, 2004

VOGUEL, A. I. Química Analítica Qualitativa, 5.ed., São Paulo: Editora Mestre Jou,1985.

WANG. J. *Anal. Electrochem.* VCH publishers: New York, 1994.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Trace Elements in human nutrition and Health. Geneva. 1996.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. The World Health Report 1995: Bridging the gaps, Switzerland, Geneva, 1995. 123p.

WIETESKA, E., ZIÓEK, A., DRZEWINSK, A.; Extraction as a method for preparation of vegetables samples for determinação of trace metais by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica ACTA*, 1996; p. 251-257.

WOOLFE, Jennifer; Poats, Susan V. The potato in the human diet. Cambridge University Press, 1987

YRUELA, I. Copper in plants. *Braz. J. Plant Physiol.* vol.17, n.1, pp. 145-156. 2005.

ZHANG, Z.Q.; CHEN, S. Z.; LIN, H. L.; ZHANG, H. Simultaneous determination of copper, nickel, lead, cobalt and cadmium by adsorptive voltammetry. *Analytica Chimica Acta.* v.272. p. 227-232, 1993.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO,
FAO, 2010. Disponível em <<http://www.fao.org.br>> Acesso em 12/05/2008.

SMITH O.. Potatoes:Production, Storing, Processing . - 2 . - Connecticut, U.S.A.:Avi,1977.