

DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM HORTALIÇAS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR AQUECIMENTO ELETROTÉRMICO

Salazar, R.F.S.¹, Fonseca, A.C.V.², Peixoto, A.L.C.³, Carrocci, J.S.⁴, Cobra, O. L. G.⁵
Izário Filho, H.J.⁶

¹EEL-USP/DEQUI, Rod. Estrada Municipal do Campinho, s/nº, Campus I, salazar@dequi.eel.usp.br

²EEL-USP/DEQUI, Estrada Municipal do Campinho, s/nº, Campus I, amandavieirafonseca@gmail.com

³EEL-USP/DEQUI, Estrada Municipal do Campinho, s/nº, Campus I, alcpeixoto@dequi.eel.usp.br

⁴EEL-USP/DEQUI, Estrada Municipal do Campinho, s/nº, Campus I, ju.bioquimica@bol.com.br

⁵EEL-USP/DEQUI Estrada Municipal do Campinho, s/nº, Campus I, oswaldocobra@debas.eel.usp.br

⁶EEL-USP/DEQUI Estrada Municipal do Campinho, s/nº, Campus I, helcio@dequi.eel.usp.br

Resumo- O objetivo deste trabalho foi determinar as concentrações de Cd em hortaliças folhosa e tuberosa da dieta humana dos habitantes de Lorena e Taubaté, situadas no Vale do Paraíba – S.P. Empregou-se as metodologias de calcinação e digestão ácida e o procedimento foi adaptado do método desenvolvido por WIETESKA para a determinação de metais em vegetais, seguida da determinação analítica por espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ETAAS). Validaram-se as metodologias através de testes de adição e recuperação. Na cidade de Lorena a concentração de cádmio (Cd) por massa fresca de amostra variou entre $5,75 \pm 3,46 \mu\text{g Kg}^{-1}$ a $30,37 \pm 4,34 \mu\text{g Kg}^{-1}$ para batata e mandioca, respectivamente. Na cidade Taubaté os valores oscilaram entre $4,1 \pm 0,5 \mu\text{g Kg}^{-1}$ a $17,8 \pm 1,9 \mu\text{g Kg}^{-1}$. As concentrações deste elemento estão acima do nível recomendado pelo Ministério da Saúde do Brasil, porém encontra-se em conformidade com o *Codex Alimentarius* para o elemento Cd.

Palavras-chave: Cádmio, hortaliças, espectrometria de absorção atômica, Vale do Paraíba.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra (Química)

Introdução

Os elementos metálicos causam impactos na saúde humana de muitos modos. Alguns elementos, como Cu e Zn são essenciais como micronutrientes e são necessários somente em algumas miligramas por dia (SANTOS et al, 2004) Em contrapartida, elementos traços como Cd e Pb são bem conhecidos devido sua toxicidade se inalados ou ingeridos em excesso (SANTOS et al. 2004), além do fato de não apresentarem função biológica conhecida (GUILHERME; MARCHI, 2004).

O cádmio (Cd) está amplamente distribuído pelo ambiente em concentração relativamente pequena, com exceção de lugares com altos teores devido a atividades antropogênicas (SEILER-SIEGEL, 1988). Uma vez que a mobilidade e toxicidade do Cd dependem de sua forma química, muitos estudos e análises de especiação têm sido feitas para a melhor compreensão, diagnóstico e eventuais tratamentos de interesse ambiental e de saúde pública (A. RODRÍGUEZ – CEA et al., 2005).

Sabe-se que a queima de combustíveis fósseis, produção de aço e o uso de fertilizantes fosfatados constituem as maiores fontes antropogênicas de emissão de Cd para a atmosfera, solo e água (DUNNICK; FOWLER, 1988). Em contrapartida a

ingestão de vegetais que crescem em solos contendo significativos teores de Cd é uma das principais fontes de contaminação ao homem (A. RODRÍGUEZ – CEA et al., 2005). Deste modo, o Cd tem despertado interesse quanto a investigações para melhor compreender seus mecanismos de toxicidade, bem como determinar sua concentração e verificar possíveis problemas ambientais e de saúde pública relacionados a este (SANTOS et al. 2004). No presente trabalho buscou-se determinar as concentrações de Cd nas hortaliças comumente consumidas na região do Vale do Paraíba (IBGE, 2005), em específico nas cidades de Taubaté e Lorena.

Materiais e Métodos

Equipamento: Todas as medidas de absorção atômica foram feitas em espectrômetro de absorção atômica PerkinElmer modelo AAnalyst 800 por espectrometria de absorção atômica com aquecimento eletrotérmico (ETAAS) nas amostras de alface (*Lactuca sativa* L.), batata (*Solanum tuberosum* L.), beterraba (*Beta vulgaris* L.), cenoura (*Daucus carota* L.) e mandioca (*Manihot utilissima* L.). As condições experimentais para as determinações foram: comprimento de onda de 228,8 nm; abertura de fenda de 0,70 nm e corrente de lâmpada de 4 mA. Para estas

determinações empregou-se as condições SPTF, além do emprego da técnica de adição de analito.

Reagentes: **ÁCIDOS:** HNO₃ (65% m/m) Carlo Erba Reagenti P.A.-A.C.S., HClO₄ (70 % m/m) Nuclear P.A.-A.C.S., HCl (36% m/m) Vetec P.A.-A.C.S. **ÁGUA:** resistividade de 18,2 mΩ cm obtida por um sistema Millipore, modelo Simplicity. **SOLUÇÃO PADRÃO:** Padrão de Cd 1,000 mg/g SpecSol, sendo preparado em 1% (v/v) HCl. **MODIFICADOR DE MATRIZ:** 50 µg de NH₄H₂PO₄ e 3 µg de Mg(NO₃)₂.

Preparo das amostras: Lavou-se cada amostra de hortaliça, primeiramente, com água destilada para a retirada de terra e outros detritos pertinentes e, posteriormente, foram escovadas com cerdas de polipropileno e lavadas com água deionizada. As amostras das partes aéreas de alface foram cuidadosamente cortadas junto com os talos de cada folha, com exceção do talo central que foi descartado com as raízes. As amostras das partes subterrâneas de batata, beterraba, cenoura e mandioca foram raladas com ralador de polipropileno em cápsulas de porcelanas. Em seguida, pesou-se 1,0 ± 0,1 g de cada amostra para a determinação da umidade. A partir da equação 1 pode-se obter as percentagens de umidade nas amostras:

$$\%Umid = ((M_1 - M_2)/M_1) \cdot 100 \quad (1)$$

Onde:

M₁ é a massa fresca (g);

M₂ é a massa seca (g);

%Umid: porcentagem de umidade.

O restante das amostras foi mantido nas cápsulas e levado à estufa para a obtenção de massa desidratada a 120 ± 5 °C por 24 h. Após a desidratação, armazenaram-se as amostras em béqueres de polipropileno tampados com filme de PVC e armazenados em dessecador. Para cada amostra desidratada analisada fez-se os cálculos, conforme a equação 2, para se saber quanto desta amostra representava, em peso, a amostra fresca correspondente:

$$M_f = (100 \cdot M_s)/(100 - \%Umid) \quad (2)$$

Onde:

M_f: massa de amostra fresca (g);

M_s: massa pesada de amostra seca (g)

%Umid: porcentagem de umidade média da amostra.

Com os valores das determinações por ETAAS para Cd e a M_f calculou-se a massa de metal presente por massa fresca de amostra através da Equação 3:

$$m = (C/M_f) \cdot f \quad (3)$$

onde:

m: concentração do metal por massa fresca de amostra (µg Kg⁻¹);

C: concentração do metal na solução (µg L⁻¹);

M_f: massa de amostra fresca (g);

f: fator de conversão de unidade, (no caso f = 1000).

As determinações de Cd foram feitas utilizando adaptações dos procedimentos desenvolvidos por WIETESKA *et al* (1996), para a preparação de amostras vegetais via digestão ácida e calcinação, para posterior determinação por ETAAS.

Calcinação: Primeiramente, realizou-se a calcinação das amostras desidratadas, pesando-se aproximadamente 0,5 g de cada hortaliça em cadinhos de porcelana e, em seguida, tampava-os. Transferiram-se os cadinhos para uma mufla e realizou-se a rampa de aquecimento de 100 a 500 °C, com intervalos de temperatura de 100 °C, onde permanecia por 20 min. Por fim, ao atingir a temperatura de 500 °C, permanecia por 2 h.

Os resíduos da calcinação foram digeridos com 2,0 mL de H₂O deionizada, 0,5 mL de HCl e 1,0 mL de HNO₃, ambos concentrados. Os cadinhos foram tampados com vidro de relógio, e submetidos a aquecimento em uma chapa de aquecimento por 30 min em banho de areia, deste modo, garantindo um melhor controle no aquecimento e refluxo, evitando perda por arraste e evaporação por completo, uma possível formação de óxidos metálicos dos elementos de interesse e garantindo uma digestão completa. Após digestão e resfriamento, rinsou-se adequadamente com água deionizada todo o sistema de digestão, transferiu-se quantitativamente as soluções dos cadinhos para balões de 50,0 mL e completou-os com H₂O deionizada.

Digestão Ácida: pesou-se 0,5 g de cada amostra em béqueres de vidro de 50,0 mL. Em seguida, pipetou-se em cada béquer 5,0 mL de uma mistura ácida composta por HNO₃ e HClO₄ (4:1 v/v) e 2,0 mL de H₂O deionizada. Em seguida, cada béquer foi tampado com vidro de relógio e transferido para banho de areia de maneira que a digestão fosse branda, inerente quando se trabalha com este tipo de mistura ácida. O tempo de digestão variou de 1 a 2 h, com a solução do sistema em contínuo refluxo, até o produto da digestão se tornasse o mais límpido possível (WIETESKA *et al* 1996). Após digestão e resfriamento, transferiu-se quantitativamente as soluções dos cadinhos para balões de 50,0 mL e completou-os com H₂O deionizada.

Os testes de adição e recuperação de analito foram feitos adicionando-se, sobre 0,5 g das amostras desidratadas, 2,0 µg L⁻¹ de padrão de Cd, em virtude da não existência de padrões certificados das hortaliças estudadas (segundo

NIST, 110.4 Agricultural Materials (powder form), 2006)

Resultados

Os métodos empregados mostraram-se viáveis onde as percentagens de analito recuperado oscilou entre 100,9 a 104,5 % na digestão ácida e entre 85,2 a 102,2 % na calcinação, com exceção da determinação de Cd em batata (72,3 %), beterraba (67,6 %) e mandioca (76,1 %) via digestão ácida. Para as análises feitas em amostras reais montou-se um gráfico de maneira a comparar os valores obtidos nos municípios de Taubaté e Lorena. As concentrações de Cd foram reportadas em micrograma do elemento por massa fresca de hortaliça ($\mu\text{g Kg}^{-1}$), conforme se observa na figura 1:

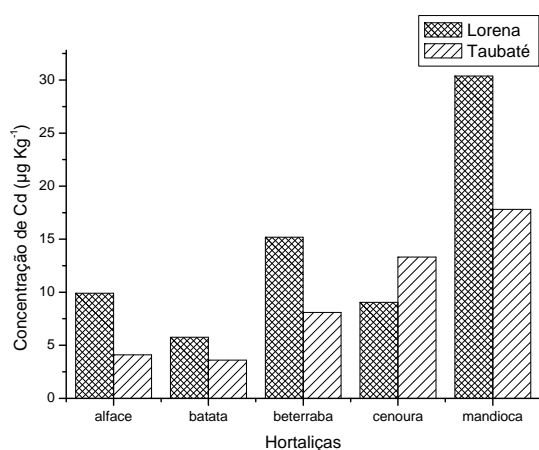


FIGURA 1 - Comparação entre os valores de concentração de Cd por $\mu\text{g Kg}^{-1}$ de massa de hortaliça fresca consumidas nas cidades de Lorena e Taubaté.

Discussão

Na análise da figura 1 pode-se observar que as amostras de alface, batata, beterraba e mandioca da cidade de Lorena apresentaram teor de Cd ($9,90 \pm 0,87 \mu\text{g Kg}^{-1}$, $5,75 \pm 3,46 \mu\text{g Kg}^{-1}$, $15,2 \pm 1,4 \mu\text{g Kg}^{-1}$, $30,37 \pm 4,34 \mu\text{g Kg}^{-1}$, respectivamente) superiores às amostras advindas de Taubaté ($4,1 \pm 0,5 \mu\text{g Kg}^{-1}$, $3,9 \pm 0,8 \mu\text{g Kg}^{-1}$, $8,0 \pm 2,1 \mu\text{g Kg}^{-1}$, $17,8 \pm 1,9 \mu\text{g Kg}^{-1}$, respectivamente), com exceção das amostra de cenoura, que, em Lorena oscilou em $9,04 \pm 1,94 \mu\text{g Kg}^{-1}$ enquanto que em Taubaté variou em média de $13,3 \pm 0,4 \mu\text{g Kg}^{-1}$. Os níveis de tolerância para algumas hortaliças, segundo o Ministério da Saúde do Brasil (SANTOS *et al.*, 2004) encontram-se na Tabela 1; e por órgãos internacionais (Tabela 2) (SEILER-SIEGEL, 1988):

Tabela 1: Concentração tolerável de Cd segundo normas do Ministério da Saúde (Santos *et al.*, 2004).

	Alface	Batata	Cenoura	Mandioca
Cd ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	1,7	5,3	4,0	3,7

Tabela 2: Limites de tolerância de chumbo e cádmio segundo *Codex Alimentarius*.

Hortaliça	Cd (mg Kg^{-1})	Pb (mg Kg^{-1})
Folhosa	0,2	0,3
Tuberosa	0,1	0,1

Em função dos resultados acima, pode-se verificar que os níveis de Cd estão acima do limite de tolerância estimado pelo Ministério da Saúde do Brasil (Tabela 1) (SANTOS *et al.*, 2004), porém encontra-se dentro dos limites de tolerância segundo o *Codex Alimentarius* (Tabela 2). Este panorama de contaminação pode ser observado em outros países conforme mostrado a seguir (Tabela 3):

Tabela 3: Média diária de ingestão e absorção de Cádmio por americanos (LAWS, 2005)

Fontes de Exposição	Exposição	Ingestão	Absorção (%)	Absorção ($\mu\text{g} / \text{dia}$)
Ar (ambiente)	$0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$	0,6	25	0,15
Cigarro (maço)	3,0 $\mu\text{g}/\text{maço}$	3,0	25	0,75
Alimento	--	30,0	5	1,50
Água	$1,3 \mu\text{g}/\text{L}$	2,6	5	0,13

De qualquer modo, o nível de contaminação presentes nas amostras se deve a características do solo, água e da região em que as hortaliças foram recolhidas. Para entender melhor a bioabsorção deste e outros elementos no organismo é necessário um estudo mais aprofundado sobre interação do Cd com outros elementos e no organismo humano, como foi pesquisado por Coelho (2006) para o elemento Fe.

Conclusão

Todas as amostra de hortaliças investigadas neste trabalho apresentaram níveis de Cd acima do permitido, conforme as especificações referidas por Santos *et al.* (2004). Os resultados mais preocupantes referem-se aos teores de Cd nas plantas de alface e mandioca da cidade de Lorena, cujos teores foram maiores que cinco vezes e oito vezes que o permitido (SANTOS *et al.*, 2004), respectivamente.

Agradecimentos



Processo nº 05/57382-6

Referências

- A. RODRÍGUEZ – CEA, M.R. FERNÁNDEZ DE LA CAMPA, A. SANZ – MEDEL. Cadmium. In: P. WORSFOLD, A. TOWNSHEND & C. POOLE (eds). **Encyclopedia of Analytical Science**, vol. 1, 2. ed. New York: Ed. Elsevier Academic Press, 2005
- CODEX ALIMENTARIUS; Maximum Level for Cadmium; Codex Stan 248 – 2005.
- CODEX ALIMENTARIUS; Maximum Level for Lead; Codex Stan 210 – 2001.
- COELHO, R., 2006. Biodisponibilidade do Ferro. In: x ENCONTRO NACIONAL SOBRE CONTAMINANTES INORGÂNICOS (X-ENCI), 1, *Anais* p. 7-13.
- DUNNICK, J. K.; FOWLER, B. A.; Cadmium. In: SEILER, H. A.; SIGEL, H.; SIGEL, A.; **handbook on TOXICITY OF INORGANIC COMPOUNDS**. Marcel Dekker, Inc. New York, 1988.
- GUILHERME, L. R. G.; MARCHI, G. Os metais pesados no solo. DBO Agrotecnologia, v.1, n.1, 2004. Disponível em: <http://www.anda.org.br/artigos/MetaisPesados.pdf>. Acesso em: 6 dez. 2006.
- LAWS, E.; Water Pollution Toxicology. In: R. A. Meyers; **Wiley Encyclopedia Series in Environmental Science (Environmental Analysis and Remediation, 2)**, John Wiley & Sons, Inc. 1998
- MINISTÉRIO DO PLANEJAMENTO, ORÇAMENTO E GESTÃO; IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística; estatística disponível em www.sidra.ibge.gov.br.
- NIST (National Institute of Standards and Technology). Technology Services: Standard Reference Materials. Disponível em: https://srms.nist.gov/tables/view_table.cfm?table=110-4.htm .Acesso em 1 de agosto de 2006.
- SANTOS, E. E.; LAURIA, D. C.; PORTO DA SILVEIRA, C. L.; **Assessment of daily intake of trace elements due to consumption of foodstuffs by adult inhabitants of Rio de Janeiro city**. The Science of Total Environment 2004; 327, p. 69-79.
- SEILER, H. A.; SIGEL, H.; SIGEL, A.; **handbook on TOXICITY OF INORGANIC COMPOUNDS**; Marcel Dekker, Inc. New York, 1988, p. 60-61, 168-169, 374-376, 460-461.
- WIETESKA, E., ZIÓEK, A., DRZEWINSKA, A.; **Extraction as a method for preparation of vegetables samples for determination of trace metals by atomic absorption spectrometry**. Analytica Chimica ACTA 1996; p. 251-257.