

ANDREI DE SOUZA DA SILVA

**CAPACIDADE DE ACÚMULO DE CHUMBO POR *Ilex paraguarienses* St.
Hil.**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Ciências do Solo do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência do Solo.

Orientadora: Prof^a. Dra Mari Lucia Campos

LAGES, SC
2017

Ficha catalográfica elaborada pelo(a) autor(a), com
auxílio do programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CAV/UEDESC

de Souza da Silva, Andrei
CAPACIDADE DE ACÚMULO DE CHUMBO POR *Ilex*
paraguarienses St. Hil. / Andrei de Souza da Silva.
- Lages , 2017.
70 p.

Orientadora: Mari Lucia Campos
Co-orientador: Luciano Colpo Gatiboni
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado
de Santa Catarina, Centro de Ciências
Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em
Ciência Do Solo, Lages, 2017.

1. Elemento tóxico. 2. Erva-mate. 3. Infusão. I.
Lucia Campos, Mari . II. Colpo Gatiboni, Luciano.
, .III. Universidade do Estado de Santa Catarina,
Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de
Pós-Graduação em Ciência Do Solo. IV. Título.

ANDREI DE SOUZA DA SILVA

**CAPACIDADE DE ACÚMULO DE CHUMBO POR *Ilex paraguarienses* St.
Hil.**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Ciências do Solo do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência do Solo.

Orientadora: Prof^a. Dra Mari Lucia Campos

Banca Examinadora

Orientadora: _____
Prof^a. Dr^a. Mari Lucia Campos
(UDESC – Lages, SC)

Membro Interno: _____
Prof. Dr. Julio Cesar Pires Santos
(UDESC – Lages, SC)

Membro Externo: _____
Dr. Paulo Alfonso Floss
(EPAGRI – Chapecó, SC)

LAGES, 13 DE JULHO DE 2017

Dedico a Deus, pois nele esta
toda a força desta caminhada.
A minha família que é o meu
porto seguro.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e por proporcionar cada momento de alegria e conquista em minha vida.

Aos meus pais, João Batista e Nezi, que sempre me apoiaram e me educaram, meus mais sinceros agradecimentos. Amo vocês.

Aos meus irmãos, Adriano e Cristina, que sempre se preocuparam comigo e me apoiaram nesta jornada, muito obrigado.

Aos meus amigos, aos que tinha e aos que tive a oportunidade de conhecer nesta nova etapa da minha vida, o meu muito obrigado pelo apoio e preocupação.

Aos meus colegas de laboratório, o meu muito obrigado pelo apoio, ensinamentos, paciência e parceria. Em especial a Priscila, a qual tive a oportunidade de dividir algumas disciplinas e foi quem teve a ideia inicial do projeto. Muito Obrigado.

Um especial agradecimento ao Dra. Mari Lucia Campos, por aceitar ser minha orientadora, mesmo não me conhecendo. Sempre me apoiou e me guiou na melhor direção. Uma pessoa impar, de um grande caráter e um coração imenso, uma verdadeira mãe. Muito obrigado por tudo.

Agradeço também aos professores do programa de pós-graduação da UDESC/CAV pelos ensinamentos e dedicação.

Agradeço a UNIEDU (Fumdes), órgão que fomentou minha bolsa durante este período.

Agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram com a minha formação.

Obrigado a todos!

RESUMO

SILVA, Andrei de Souza da. **Capacidade de acúmulo de chumbo por *Ilex paraguariensis* St. Hil.** 2017. 69 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, 2017.

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) é originária das regiões subtropicais e temperadas da América do Sul, ocorrendo naturalmente na Argentina, Brasil e Paraguai. Nestas regiões o consumo da planta se dá na forma de infusão a quente, que é muito comum. Alguns estudos têm sido desenvolvidos buscando estabelecer os principais benefícios e os efeitos colaterais do consumo desta bebida, que pode estar relacionado a presença de elementos tóxicos, dentre eles o chumbo. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de acúmulo de chumbo (Pb) pela erva mate. O experimento foi conduzido em casa de vegetação no departamento de Solos e Recursos Naturais (CAV-UDESC) no ano de 2016. Foram utilizadas mudas propagadas por sementes e o solo utilizado foi um Cambissolo Háplico Distrófico Típico. O delineamento utilizado foi o inteiramente casualizado com 5 repetições e as doses de Pb foram 0, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg kg⁻¹. Foram avaliados peso seco e fresco da parte aérea e raiz, altura de planta, valores de intensidade do verde das folhas das plantas denominado como índice SPAD (Soil Plant Analysis Development). Foi avaliado também a concentração de chumbo na raiz, parte aérea e infusão. O peso de massa fresca tanto da parte aérea quanto da raiz diferiu entre a testemunha e os tratamentos com presença do metal. Índice SPAD diferiu entre os terços da planta. A erva-mate demonstrou capacidade de acúmulo de Pb tanto para parte aérea quanto na raiz. Entretanto, os teores de Pb em infusão ficaram abaixo do limite de detecção instrumental.

Palavra chave: Elemento tóxico, Erva-mate, Infusão.

ABSTRACT

SILVA, Andrei de Souza da. **Lead accumulation capacity for *Ilex paraguarienses* St. Hil.**. 2017. 69 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, 2017.

The yerba mate (*Ilex paraguarienses* St. Hil.) originates from the subtropical and temperate regions of South America, occurring naturally in Argentina, Brazil and Paraguay. In these regions the consumption of the plant occurs in the form of hot infusion, which is very common. Some studies have been developed seeking to establish the main benefits and side effects of the consumption of this drink, which may be related to the presence of toxic elements, among them lead. Therefore, the objective of this work was to evaluate the capacity of lead accumulation (Pb) by yerba mate. The experiment was carried out in a greenhouse at the Department of Soils and Natural Resources (CAV-UDESC) in the year of 2016. Seed-propagated seedlings were used and the soil used was a “Cambissolo Háplico Distrófico Típico”. The design was completely randomized with 5 replicates and the Pb doses were 0, 5, 10, 20, 30, 40 and 50 mg kg⁻¹. The dry and fresh weight of shoot and root, plant height, green leaf intensity values of the plants, denominated SPAD index (Soil Plant Analysis Development), were evaluated. The concentration of lead in root, shoot and infusion was evaluated. The fresh mass weight of both shoot and root differed between the control and treatments with presence of the metal. SPAD index differed between the thirds of the plant. The yerba mate showed a capacity of Pb accumulation for both shoot and root. However, the Pb infusion levels were below of the limit of instrumental detection.

Key words: Toxic element, Yerba mate, Infusion.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Erval comercial com plantas de porte médio a pequeno sobre alto adensamento por hectare..... 16
- Figura 2 - Folha de erva-mate apresentando as principais características da espécie..... 17
- Figura 3 - Fruto com características marcantes de erva-mate. 17
- Figura 4 - Área de ocorrência natural de erva mate abrangendo Brasil, Argentina e Paraguai..... 18
- Figura 5 - Ciclo completo do processamento da erva-mate cancheada e produtos finais. 23
- Figura 6 - Produção de massa fresca de raiz em plantas de *Ilex paraguarienses* St. Hil. em função de doses crescentes de chumbo..... 40
- Figura 7 - Produção de massa fresca de raiz de erva-mate cultivada em solo contaminado com doses crescentes de chumbo. Diferenciação entre a menor dose (0 mg kg^{-1}) e a maior dose testada no experimento (50 mg kg^{-1}) 41
- Figura 8 - Produção de massa fresca de parte aérea em plantas de *Ilex paraguarienses* St. Hil. em função de doses crescentes de chumbo. 42
- Figura 9 - Comportamento de mudas de *Ilex paraguarienses* St. Hil cultivadas em solo com 0 mg kg^{-1} e 50 mg kg^{-1} de chumbo, aonde apresenta sintomas iniciais de clorose na maior dose. 42
- Figura 10 - Produção de massa seca de parte aérea (A) e massa seca de raiz (B) em plantas de *Ilex paraguarienses* St. Hil. em função de doses crescentes de chumbo. 44
- Figura 11 – Índice SPAD em folhas de *Ilex paraguarienses* St. Hil. cultivadas em solo contaminado com doses crescentes de Pb. 45
- Figura 12 - Crescimento acumulado de *Ilex paraguarienses* St. Hil. cultivada em solo contaminado com doses crescente de Pb. 46
- Figura 13 – Curva de crescimento de *Ilex paraguarienses* St. Hil. na ausência (A) e na presença (B) de Pb ao longo do tempo. 47

Figura 14 - Acúmulo de chumbo em raízes de <i>Ilex paraguarienses</i> St. Hil. em função de doses crescentes de chumbo.	48
Figura 15 - Teor de chumbo na parte aérea de <i>Ilex paraguarienses</i> St. Hil. em função da concentração crescente no solo.	50
Figura 16 - Fator de Bioconcentração (FBC) para chumbo em parte aérea e raiz de <i>Ilex paraguarienses</i> St Hil. cultivada em solo contaminado com doses crescentes.	51
Figura 17 - Índice de Tolerância (IT) em relação a massa seca total de plantas de <i>Ilex paraguarienses</i> St. Hil. cultivada em solo contaminado com doses crescentes chumbo.....	54

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Características químicas e argila do Cambissolo Haplico Distrófico Típico utilizado no experimento..... 35
- Tabela 2 - Limite de detecção e recuperação da amostra certificada NIST. 37
- Tabela 3 - Produção de massa fresca e seca de raiz e parte aérea de *Ilex paraguarienses* St. Hil. cultivada em solo contaminado com doses crescentes de chumbo. 41
- Tabela 4 - Teor de chumbo acumulado em raiz e parte aérea de *Ilex paraguarienses* St. Hil. cultivada em solo contaminado com doses crescentes. 49
- Tabela 5 - Bioconcentração, translocação e tolerância de *Ilex paraguarienses* St. Hil. cultivada em solo contaminado com doses crescentes de chumbo. 52

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ATSDR	Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças
CAV	Centro de Ciências Agroveterinárias
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
eV	Eletrón-volt (Unidade de Eletronegatividade)
HCl	Ácido Clorídrico
IARC	Agência Internacional para Pesquisa do Câncer
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
kg ha ⁻¹	Quilo gramas por hectare
MERCOSUL	Mercado Comum do Sul
mg kg ⁻¹	Miligramas por quilo
NIST	National Institute of Standards and technology
OH ⁻	Hidroxila
Pb	Chumbo
Pb(NO ₃) ₂	Nitrato de Chumbo
Pb ⁺²	Chumbo
pH	Potencial de Hidrogênio
PR	Paraná
RS	Rio Grande do Sul
SC	Santa Catarina
SPAD	Soil Plant Analysis Minolta
UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	ERVA MATE (<i>Ilex paraguarienses</i> St. Hil.)	16
2.1.1	Ocorrência da Espécie	18
2.1.2	Aspectos Edáficos.....	19
2.1.3	Economia da Erva Mate	20
2.1.4	Processamento da Erva Mate	21
2.1.5	Benefício do consumo de erva-mate para a saúde humana... 24	
2.2	CHUMBO	25
2.2.1	Propriedades Físicas e Químicas.....	25
2.2.2	Ocorrência e Usos	26
2.2.3	Exposição.....	27
2.2.4	Toxicidade.....	28
2.3	METAIS NOS SOLOS.....	29
2.4	METAIS NAS PLANTAS	31
3	OBJETIVOS	34
3.1	OBJETIVO GERAL	34
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
4	HIPÓTESES	34
5	MATERIAL E MÉTODOS	35
5.1	ANALISES ANTES DA COLHEITA.....	36
5.2	ANALISES APÓS A COLHEITA	36
5.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS.....	38
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
6.1	PRODUÇÃO DE MASSA E CRESCIMENTO	40
6.2	CHUMBO NOS TECIDOS.....	48
6.3	TEOR DE Pb NA INFUSÃO	55
7	CONCLUSÃO	57
	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) é uma espécie nativa da região Sul do Brasil e tem importância histórica na economia e cultura desta região e de países vizinhos como Argentina, Uruguai e Paraguai. No Brasil, segundo o IBGE, em 2015 a produção foi da ordem de 602.899 toneladas, em uma área colhida de aproximadamente 98.709 hectares, com uma produtividade média de 6.108 kg ha⁻¹ (IBGE, 2015). Os estados do Sul são os maiores produtores nacionais, destacando-se o Rio Grande do Sul e Paraná como maiores produtores, totalizando juntos 84% da produção. Santa Catarina, com uma produção de 91.349 toneladas é responsável por 15% da produção total (IBGE, 2015).

As condições para o cultivo de erva-mate são diversas, sendo que a planta se adapta a diferentes condições de solo e clima, tendo como uma característica diferenciada a sua capacidade de desenvolvimento em solos ácidos e com altos teores de alumínio (CARVALHO, 2003). Normalmente esta planta apresenta altos teores de alumínio nas suas folhas, decorrente desta sua capacidade de suportar níveis elevados deste elemento (SANTIN, 2008). Mesmo o alumínio não sendo essencial ao desenvolvimento da planta ele se acumula nas folhas, demonstrando que esta planta possui mecanismo de defesa contra estresse que atuam de forma muito eficiente (CHEN et al., 2011). Contudo, não se sabe o comportamento da planta quando exposta a outros metais em altas concentrações, sendo que todos os elementos tóxicos são potencialmente tóxicos dependendo das condições de exposição (MAIGA et al, 2005).

A toxidez de um metal esta atrelada a sua disponibilidade e forma encontrada. A biodisponibilidade de um metal tem relação direta com a espécie que o elemento se encontra no meio. A medida de concentração total é um parâmetro importante, porém limitado, pois suas propriedades variam de acordo com a forma química em que o metal se encontra (BARRA, et al., 2000). Portanto, na avaliação da presença de um metal e os riscos que o mesmo traz ao meio é fundamental levar em conta a forma de transporte e a

biodisponibilidade, fatores estes que tem correlação direta com a espécie do metal (BARRA, et al., 2000).

Assim, como temos alguns metais que exercem funções biológicas importantes, temos aqueles que mesmo em concentrações baixas podem causar danos as espécies que ocupam o ambiente. Diversos elementos tóxicos podem causar danos de ordem ambiental e na saúde pública, porém o impacto deles depende principalmente do tempo de exposição e da dose em que o indivíduo é exposto (AZEVEDO e CHASIN, 2003). Dentre estes metais, destaca-se o chumbo como um metal amplamente utilizado na indústria e presente de forma constante no cotidiano ganha atenção especial.

Atualmente o chumbo é um elemento que está presente em praticamente todos os ambientes. Ele se difundiu devido as inúmeras atividades industriais e agrícolas que fazem uso deste metal, e que desta forma o tornam onipresente (ATSDR, 1992) o que aumenta consideravelmente o risco de contaminação das populações presentes nos diferentes ambientes.

Diante do cenário no qual a contaminação dos alimentos é uma das fontes de entrada deste elemento na cadeia alimentar, objetivando conhecer a entrada de chumbo na cadeia alimentar de populações consumidoras de erva-mate e verificar o comportamento da planta quando exposta a doses crescentes do metal desenvolveu-se este trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ERVA-MATE (*Ilex paraguarienses* St. Hil.)

A erva-mate, *Ilex paraguarienses* St. Hil., que foi assim classificada em 1822 pelo naturalista francês August de Saint Hilaire, é uma planta pertencente a subdivisão das Angiospermas, classe Dicotiledôneas, subclasse Archichlamydes, ordem Celastales, família Aquifoliaceae e gênero *Ilex* (VALDUGA et al., 1997). Naquela época August já havia encontrado planta semelhante no Paraguai, sendo derivado desta semelhança entre a erva Paraguaia e a encontrada em Curitiba o nome “*paraguarienses*” (OLIVEIRA e ROTTA, 1985).

As plantas de erva-mate apresentam altura variada de acordo com o manejo recebido, podendo atingir até 25 metros de altura quando encontradas em floresta. Porém, em sistemas cultivados, onde o objetivo é comercial, e as podas são frequentes, se buscam cultivares de menor porte e maior produção de massa, o que facilita o manejo do erval como um todo. Em contraponto, em ervais comerciais as plantas atingem uma altura média de 3 a 5 m (Figura 1), resultado dos programas de melhoramento que buscam plantas de menor porte e maior brotação lateral (CARVALHO, 2003).

Figura 1 - Erval comercial com plantas de porte médio a pequeno sobre alto adensamento por hectare.



Fonte: <http://verdespampas.com.br/novo/capao-do-cipo-vai-investir-no-plantio-da-erva-mate/>

De acordo com REITZ, KLEIN e REIS (1988), a erva-mate apresenta ramificação racemosa, quase horizontal, com copa baixa, desinfoliada e folhagem verde escura, o que é uma característica da espécie. As folhas são simples, alternas, geralmente estipuladas, subcoriáceas até coriáceas, glabras,

verde escura no bordo superior e mais clara no inferior, limbo foliar obovado, comumente com 5 a 10 cm de comprimento por 3 a 4 cm de largura (ver Figura 2). O pecíolo é relativamente curto variando de 7 a 15 mm de comprimento. O tronco é cilíndrico, reto ou pouco tortuoso. As flores brancas, pequenas, polígamas, dióicas, com cálice e corola de constituição tetrâmera (ZANON, 1988). Em todas as flores existe a presença de estames e pistilos, porém nas femininas os estames não funcionam por serem muito rudimentares, e nas masculinas, o pistilo aborta, o que dificulta a polinização (CARVALHO, 1994).

Figura 2 - Folha de erva-mate apresentando as principais características da espécie.



Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

Os frutos consistem em uma drupa globosa, com mesocarpo carnoso, endocarpo ósseo-lenhoso de 4 a 6 mm de diâmetro tetraocular, envolvendo a semente. Tem superfície lisa, lustroso de coloração roxa, quase preta (ver Figura 3).

Figura 3 - Fruto com características marcantes de erva-mate.



Fonte: http://www.cnpf.embrapa.br/pesquisa/efb/temp/index_especies.htm

As sementes são de cor castanho-clara a escura, muito dura, pequena e de forma variável. A floração da erva mate ocorre de setembro a dezembro, e a

frutificação com frutos maduros de dezembro até abril. A floração e a frutificação têm início gradual dependendo da forma como a planta foi propagada. Em plantas oriundas de propagação vegetativa o processo começa aos 2 anos, já em plantas propagadas por sementes, a floração e frutificação é mais lenta e inicia-se quando a planta já tem em média 5 anos (CARVALHO, 1994).

2.1.1 Ocorrência da Espécie

A erva-mate pode ser encontrada em algumas regiões da América Latina, sendo comum no Brasil (Sul), Argentina (Nordeste), Paraguai (Leste) e Uruguai (Noroeste) (ver Figura 4). No Brasil os estados que se destacam na produção da cultura são Rio Grande do Sul, Paraná e Santa Catarina, podendo também ser encontrada no Mato Grosso do Sul. Em alguns reduzidos nichos aonde ocorre a presença de *Araucaria angustifolia* nos estados de Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo pode-se encontrar exemplares de *Ilex paraguariensis* (CARVALHO, 1994). Oliveira e Rotta (1985) estimaram que a área de ocorrência da espécie esteja em torno 450 000 km², cerca de 5% do território brasileiro.

Figura 4 - Área de ocorrência natural de erva mate abrangendo Brasil, Argentina e Paraguai.



Fonte: OLIVEIRA e ROTTA, 1985.

A associação com formações florísticas é comum quando se fala de erva-mate, sendo que a planta cresce espontaneamente em regiões constituídas por matas de *Araucaria angustifolia* e matas subtropicais do Sul do Brasil (MARQUES et al., 2012). Ela cresce preferencialmente nas associações mais evoluídas dos pinhais, sendo que em florestas nativas encontra-se em conjunto com diversas outras espécies, tais como: imbuia (*Ocotea sp*), cedro (*Cedrela sp*), pau-marfim (*Balfourodendron riedelianum*), canjarana (*Cabralea canjerana*), alecrim (*Holocalyx balansae*), pinho-bravo (*Podocarpus sp*), mirtáceas, lauráceas e leguminosas diversas, entre outras (OLIVEIRA & ROTTA, 1985).

A altitude de ocorrência é muito variável, sendo descrita por Carvalho (1994), como o mais comum de 160 m no Paraná, podendo chegar até 1800 m em outros estados. Com tudo, sabe-se que em regiões de Santa Catarina, se tem a presença da planta em altitudes bem menores, como em Florianópolis, a 25 m. Lorenzi (1992) comenta que a sua ocorrência tem associação direta com altitude, e é comumente encontrada em terrenos de 400 a 800 m de altitude acima do nível do mar.

A precipitação média anual exigida pela planta fica em torno de 1500 mm, podendo variar de 1100 a 2300 mm (MEDRADO et al., 2000). Valores estes que se enquadram dentro do regime de chuvas apresentado nas regiões de ocorrência da espécie, sendo que estas regiões apresentam regimes de chuva bem distribuídos, podendo haver deficiência hídrica leve no noroeste do Paraná e Sul do Mato Grosso do Sul (CARVALHO, 1994).

2.1.2 Aspectos Edáficos

A erva mate ocorre de forma espontânea em solos de baixa fertilidade, sendo esta uma característica marcante da espécie. Estes solos normalmente apresentam baixa CTC (capacidade de troca de cátions), altos teores de alumínio e valores de pH ácido, o que para inúmeras outras culturas representaria um problema, mas para a erva mate não lhe causa qualquer dano de desenvolvimento (MEDRADO et al, 2000).

Solos hidromórficos e solos muito rasos normalmente não apresentam exemplares da planta, sendo pouco comum nessas condições. Solos muito

húmidos e pouco permeáveis também não são recomendados para a cultura. Sendo que o solo mais recomendado seriam aqueles de menor profundidade (50 – 100 cm) ou profundos (100 – 200 cm), com textura franca a argilosa (MEDRADO e STURION, 2014). Carvalho (1994) afirma que o solo ideal para o cultivo de erva mate seriam aqueles da ordem dos Latossolos, quando possuem cor avermelhada, alta profundidade, elevado teor de argila, ótimas condições físicas, principalmente permeabilidade, mediana fertilidade com pH ácido em todo o perfil. E a associação das características anteriores com altos teores de matéria orgânica seriam os tipos de solo mais indicados.

2.1.3 Economia da Erva Mate

A erva-mate constitui um dos principais produtos não madeireiros explorados na região Sul do Brasil. Esta exploração tem relação direta com algumas características regionais que favorecem esta atividade, tais como, grande incidência de ervais nativos e principalmente por questões culturais (MARINHESKI, 2017). Neste contexto, o setor envolve inúmeros processos em uma cadeia produtiva que cria empregos e gera, principalmente nas pequenas propriedades, renda, movimentando a economia.

Um fato que chama a atenção é que Paraná e Rio Grande do Sul têm produções totais próximas, porém as áreas cultivadas são de amplitude distinta. O estado do Paraná colhe anualmente uma área aproximada de 52 mil hectares, enquanto que o Rio Grande do Sul trabalha com uma área de 33 mil hectares aproximadamente. O que explica esta menor área e maior produção no estado do RS é o cultivo em grande parte de ervais comerciais, com alto adensamento de plantas por hectares. Já no PR a produção tem como característica ser oriunda de ervais nativos, conduzidos entre as florestas. Essa diferença de manejo tem efeito direto na produtividade da cultura, que no RS é na ordem de 9.753 kg ha^{-1} e no PR na ordem de 4.204 kg ha^{-1} (IBGE, 2015).

Até a década de noventa o Brasil, por ser um grande produtor, não importava erva-mate, porém, a partir dos anos noventa a importação começou a ganhar espaço. Alguns fatores levaram a este aumento de importação, sendo o principal deles evidenciado por Vasconcellos (2012), que foi a entrada de soja em áreas antes ocupada por ervais. Este fato fica muito evidente principalmente no Rio Grande do Sul, que teve grande parte dos ervais

substituídos por plantação de soja a partir dos anos 70. Já a partir de 2014 as importações e exportações caíram muito, sendo que o país vem conseguindo produzir para manter seu consumo, porém continua a exportar e importar, mas com um foco voltado a relações econômicas, principalmente com a Argentina.

Um material que ainda é exportado é a erva mate cancheada, que tem como principal destino o Uruguai, um grande consumidor e que não tem produção da matéria prima suficiente para suprir a demanda. Outros tipos de mate, com maior valor agregado, são exportados para mais de 30 países, gerando uma receita considerável de algo em torno de US\$ 114 milhões (MDIC, 2013).

Uma característica bem marcante do cultivo da erva-mate é seu caráter familiar. No Rio Grande do Sul, maior estado produtor e que tem um maior banco de dados, constata-se que cerca de 80% da produção total da erva-mate é proveniente de propriedades com até 20 hectares. Sendo também característica a utilização da mão de obra familiar nestas propriedades (VASCONCELLOS, 2012). Neste contexto de produção basicamente são produzidos dois tipos de matéria prima, oriundas de duas maneiras de cultivo. Temos a extração de ervais cultivados e ervais nativos, que são responsáveis por sabores diferentes na composição do mate. A erva-mate de extrativismo tem característica de ser menos amarga, sendo então utilizada em mistura para dar um sabor mais “leve” (suave) ao mate. O estado do Paraná produz 57% de sua matéria prima a partir do extrativismo, sendo este material demandado por outros estados para realização das misturas (IBGE, 2015).

2.1.4 Processamento da Erva-Mate

Os processos de beneficiamento e industrialização da erva mate são relativamente simples. O processo se inicia na colheita, que deve ser feita preferencialmente em dias não chuvosos, aonde se retiram, na forma de poda, as folhas e ramos finos, tomando o cuidado para não debilitar a planta. As características nutricionais e sensoriais do mate dependem da época do ano em que é colhido. Depois de colhidas as folhas e ramos devem ser levados para o pátio de recepção, sempre tomando cuidados para evitar a contaminação do material, o que pode vir a diminuir a qualidade do produto final (MEDRADO e MOSELE, 2014).

Após a chegada ao galpão para o beneficiamento, a erva-mate destinada para chimarrão é então encaminhada para o sapeco. Este processo consiste em dar um choque térmico nas folhas da planta, por meio de uma chama direta no material. O objetivo deste processo é a inativação de enzimas do sistema oxidativo, que podem vir a escurecer as folhas (MEDRADO e MOSELE, 2014). Esta etapa parece simples, porém é essencial na qualidade final do produto, pois o sapeco é um processo empírico do operador do equipamento. A madeira utilizada nesta etapa para produzir as chamas também é importante, pois a erva-mate tem grande capacidade de adquirir os odores que podem sair da madeira (VALDUGA et al., 2003)

Em uma próxima etapa a erva é então seca. Este processo ocorre por contato indireto com o fogo, e retira-se o restante da umidade do material. O modelo de secador mais utilizado atualmente são os tambores rotativos, que consistem em cilindros metálicos com dimensão e velocidade de rotação variável. Este processo de secagem é realizado com um fluxo de ar, que fica em temperaturas em torno de 300°C, e duram em média 5 minutos para as folhas e 15 minutos para os palitos (ANDRADE, 1999).

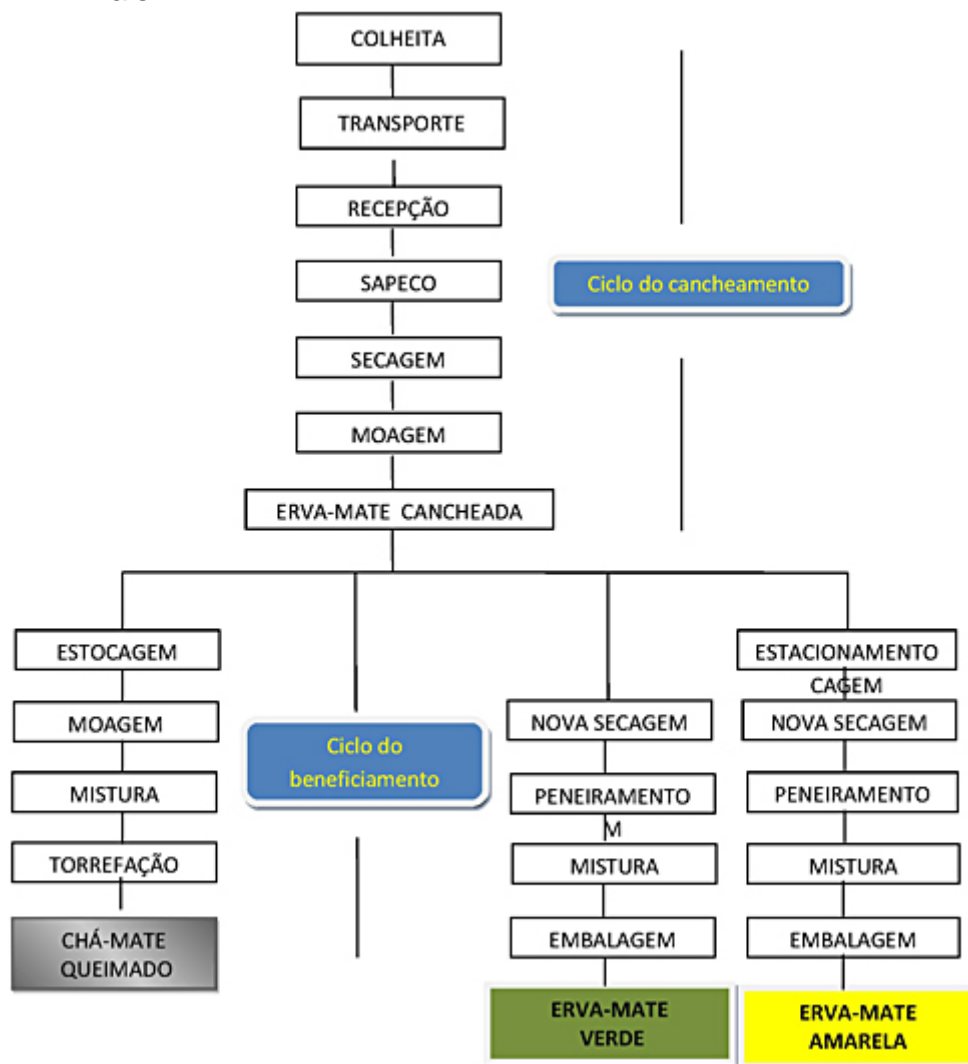
Depois de seco, o material passa para a etapa de moagem, que basicamente consiste na passagem da erva mate seca por dentro do cancheador. O cancheador é um equipamento com vários dentes que gira dentro de um recipiente, que é preso a um eixo vertical, que passa por cima da erva mate, triturando-a (BERKAI e BRAGA, 2000). Após esta etapa de moagem se tem a erva mate cancheada, que é uma espécie de matéria prima para a produção de outros diversos produtos.

A erva cancheada é então peneirada, separando as diferentes frações do material, e estes armazenados em locais específicos para posterior utilização em misturas que darão origem aos diversos produtos. Este processo de armazenamento também pode ser denominado de estacionamento. Porém, este termo é mais utilizado quando a erva-mate é guardada com o intuito de maturação, esta maturação tem o objetivo de proporcionar a o material reações de oxidação, as quais lhe darão novos atributos de sabor e cor (MACCARI JUNIOR, 2005).

O ciclo de processamento basicamente então se divide em duas etapas, que seriam a de cancheamento e a de beneficiamento (ver Figura 5). A

primeira dando origem a matéria prima que poderá ser transformada em diferentes subprodutos. Já a segunda etapa pode originar basicamente três produtos que são: Chá mate queimado, a erva-mate verde e a erva-mate amarela, sendo o diferencial entre a verde e a amarela o processo de estacionamento.

Figura 5 - Ciclo completo do processamento da erva-mate cacheada e produtos finais.



Fonte: MEDRADO, M. J. S. Disponível em: <https://www.spo.cnptia.embrapa.br>

2.1.5 Benefício do consumo de erva-mate para a saúde humana

O gênero *Ilex*, que é composto por mais de 400 espécies nativas, encontradas principalmente na Ásia e na América do Sul, tem na sua composição química inúmeros compostos. Dentre estes compostos se destacam principalmente os compostos fenólicos, metilxantinas, aminoácidos, e outros compostos nitrogenados, ácidos graxos, compostos terpênicos, alcanos e álcoois, carboidratos, vitaminas e carotenoides (ALIKARIDIS, 1987; ESMELINDRO et al., 2002).

São inúmeros os efeitos atribuídos ao consumo de erva-mate, tendo uma gama de estudos tanto *in vitro* como *in vivo*. Estes estudos com base em extratos têm demonstrado que a erva mate contribui para a prevenção de câncer (CHANDRA e GONZALES DE MEIJA, 2004), efeito antioxidante do LDL (lipoproteína de baixa densidade) (GUGLIUCCI, 1996; SILVA et al., 2008), eficácia no tratamento contra a obesidade (DICKEL, RATES e RITTER, 2007), ação cardioprotetora (MENINI et al., 2007) e a presença das metilxantinas como estimulantes do sistema nervoso central (GONZALES et al., 1993).

Por algum tempo as metilxantinas foram o foco principal dos estudos de compostos da erva-mate, sendo importantes do ponto de vista farmacológico e terapêutico. E dentro destes compostos a cafeína sempre recebeu atenção especial (ESMELINDRO et al., 2002). A cafeína na erva mate é alvo de estudo há muito tempo, tendo seus primeiros relatos feitos por Stenhouse em 1845 (VALDUGA et al., 1997). Ela assume esse papel de destaque por que muitos dos efeitos atribuídos ao mate têm relação direta com a cafeína. Sobre o ponto de vista farmacêutico, a cafeína, juntamente com a teofilina e teobromina assumem papel de destaque, sendo que são três alcaloides estreitamente correlacionados (ESMELINDRO et al., 2002).

Atualmente o foco dos estudos em erva-mate tem mudado, quando anteriormente se olhava com muita atenção para as xantinas (Cafeína), hoje em dia o foco são os compostos fenólicos e sua atividade antioxidante. Com as recentes descobertas de mecanismos de oxidação que ocorrem em células, que podem causar uma serie de doenças, tais como o câncer, alimentos com estas substâncias ganham valor e foco nas pesquisas (CAMPOS et al., 1996; FILIP et al., 2000). Os compostos fenólicos, principalmente flavonoides e

carotenoides, agem neste processo de antioxidação doando hidrogênios ou elétrons, que atuarão contra os radicais livres e espécies reativas de oxigênio, que são produzidos naturalmente nas células (SILVA et al., 2010). Os antioxidantes, são parte integrante de um sistema antioxidante do organismo que tem outros componentes e enzimas atuando no processo (McLEAN et al., 2005), e a ingestão de alimentos, principalmente vegetais, está sendo cada vez mais correlacionada com estes efeitos benéficos (LAGUERRE, LECOMTE, VILLENEUVE, 2007). Estudos epidemiológicos têm demonstrado uma estreita correlação entre o consumo de produtos vegetais, com altos teores de antioxidantes, e uma redução no risco de doenças crônicas (VASCO, RUALES, KAMAL-ELDIN, 2008).

Mesmo sendo inúmeros os benefícios do consumo da erva-mate já comprovados, alguns hábitos e costumes podem trazer problemas relacionados ao mate. Um fator de grande repercussão é o hábito de tomar o mate com água quente, que segundo algumas pesquisas tem relação direta com câncer. A água muito quente no mate pode causar lesões na boca e na garganta, o que pode favorecer o aparecimento de câncer de esôfago. Rangel et al. (2016) fazem uma revisão ampla sobre o tema e concluem que não há evidências que apontem ao mate a culpa no aumento no número de casos de câncer em regiões consumidoras do mesmo. Contudo, a temperatura da água já representa um fator de alto impacto sobre os índices de câncer, sendo que quanto mais quente estiver a água maiores são os índices de incidência de câncer nestas regiões. A temperatura ideal para o consumo do mate segundo a IBRAMATE é água em torno de 70°C, e segundo a International Agency on Research on Cancer (IARC, 1991) líquidos acima de 65°C são “provável carcinogênico para humanos”.

2.2 CHUMBO

2.2.1 Propriedades Físicas e Químicas

O chumbo é um metal pesado encontrado na família 14 A da tabela periódica, juntamente com o carbono, silício, germânio e o estanho. Tem como característica sua coloração cinza azulada, com número atômico igual a 82 e massa atômica relativa de 207,2 unidades de massa atômica e densidade de

11340 kg m⁻³. O seu ponto de fusão é a 327,4 °C, enquanto que o ponto de ebulição é de 1749 °C (PAOLIELLO e CHASIN, 2001). O Pb é considerado um metal macio e maleável, com considerável contração assim que resfriado. No seu estado natural é pouco solúvel em água, porém se dissolve em ácido nítrico, acético e sulfúrico concentrado quente (OHWEILER, 1971).

O estado de oxidação mais comum para o chumbo é +2, pois o metal, mesmo possuindo quatro elétrons na sua última camada de valência ioniza apenas dois facilmente. Na formação de compostos, os nitratos e acetatos são facilmente dissolvidos em água fria, enquanto outros compostos tais como os cloretos, cromatos, sulfetos e sulfatos são de baixa solubilidade (OHWEILER, 1971).

2.2.2 Ocorrência e Usos

Atualmente o chumbo é um elemento que está presente em praticamente todos os ambientes. Ele se difundiu devido as inúmeras atividades industriais que fazem uso deste metal, e que desta forma o tornam onipresente (ATSDR, 1992). Por todo o mundo se tem depósitos naturais de chumbo, sendo que a galena (PbS) é o minério mais abundante e de onde são extraídos as maiores quantias deste metal com fins comerciais (ATSDR, 1992; PAOLIELLO e CHASIN, 2001).

Uma das principais facilidades de se trabalhar com o chumbo é o seu ponto de fusão relativamente baixo, o que permite seu uso em diversos itens. Este metal é utilizado para produção de munição, canos, proteção radiológica, folhas de chumbo, pigmento em tintas, verniz para cerâmica, soldas, entre outros usos (PAOLIELLO e CHASIN, 2001). Felizmente, hoje em dia o chumbo foi retirado de alguns itens, principalmente o que era utilizado em tinturas e aquele utilizado como anti-detonante na gasolina (Chumbo tetraetil) (BOSSO e ENZWELLER, 2008). Mesmo com a redução em sua utilização, segundo a agência Americana de substâncias tóxicas e registro de doenças (ATSDR), até os anos 2000 o chumbo era o metal não ferroso mais utilizado (ATSDR, 1999). Ainda hoje, a utilização de chumbo para a fabricação de baterias automotivas é o mercado que consome maior volume deste metal, porém ele também é utilizado em diversas ligas, dando origem a uma infinidade de subprodutos (JOST, 2001).

2.2.3 Exposição

Dentre aquelas substâncias tóxicas que estão presentes no nosso dia a dia, o chumbo é o mais difundido, tendo capacidade de envenenar milhares de pessoas por ano (SPIRO e STIGLIANI, 2009). Algumas vias de exposição são especialmente importantes no processo de contaminação das populações por chumbo, tais como: Alimentos, águas contaminadas, poeira. Estima-se que nos Estados Unidos, alimentos e ingestão direta de poeira sejam capazes de contaminar as pessoas com uma dose média de 50 mg dia^{-1} de chumbo (SPIRO e STIGLIANI, 2009). Normalmente, áreas urbanas e regiões de rodovias tendem a conter níveis de Pb mais elevados que aquelas regiões de interior. Nessas regiões de interior e áreas mais remotas os níveis ficam na ordem de $10 \text{ a } 20 \text{ mg kg}^{-1}$, e em áreas urbanas os níveis médios são em torno de 100 mg kg^{-1} (SOARES, 2004). Com isso, a ingestão de pequenas quantias de poeira urbana já é capaz de intoxicar pessoas destas regiões, principalmente crianças que estão mais expostas devido ao hábito de brincar com solo e nas ruas (PIERANGELI, 1999). Outro fator que potencializa o poder de contaminação de crianças é a relação com seu peso corporal, pois podem absorver uma mesma quantidade de chumbo que um adulto, mas a dissolução por unidade corporal é muito menor (SOARES, 2004).

A água também se constitui em uma importante fonte para possíveis contaminações. A prática de utilizar soldas de chumbo em tubulações, atualmente pouco utilizada, se fez uma fonte de contaminação muito grande em outros tempos. Este contato entre água e as soldas é uma fonte de contaminação direta das águas, e de impacto imediato sobre as populações expostas a estas condições (FELLENBERG, 1980). Porém, outras formas de contaminação da água ainda atuam nos meios urbanos, sendo que é muito comum o despejo de resíduos em rios e lagos, além do transporte de partículas sólidas para as águas, partículas estas contaminadas. Dependendo da atividade, tanto agrícola, doméstica ou industrial, as águas podem ser contaminadas por diferentes metais. Neste contexto, Bisinoti, Yabe e Gimenez (2004) elaboram um trabalho aonde avaliaram a entrada e distribuição de metais na rede hidrográfica da cidade de Londrina/PR. Eles avaliaram o impacto da ocupação humana, da industrialização e das atividades agrícolas

sobre os níveis de diferentes metais nas águas. Os autores constataram a presença de diversos metais, apontando a maior presença de Cu, Zn e Cd as atividades de urbanização e industrialização. Já Mn, Mg, Fe e Pb tiveram maior correlação com níveis de partículas sólidas, o que muito provavelmente tem origem de solos contaminados, e este solo é oriundo de regiões agrícolas mal manejadas.

2.2.4 Toxicidade

A questão de intoxicação por chumbo é um tema que anda ao lado de grandes fatos históricos. O uso de Pb para fabricação de diversos itens é remontado dos anos 3.800 a.C. Os gregos por exemplo perceberam logo que a ingestão de bebidas ácidas em recipientes de chumbo poderia causar danos à saúde (SPIRO e STIGLIANI, 2009). Já os Romanos adicionavam sal de chumbo aos vinhos, que eram extremamente ácidos, com o intuito de adoçar a bebida. Alguns historiadores afirmam que este envenenamento crônico por chumbo dos romanos teve contribuição direta para a queda do império (FELLENBERG, 1980).

Plumbismo ou saturnismo são os nomes dados a intoxicação crônica ou aguda por chumbo. Este metal não desempenha nenhuma função importante no organismo humano, porém sua toxicidade se dá por sua capacidade de substituir ions como cálcio, ferro e zinco pôr o seu ion Pb^{2+} (MOREIRA e MOREIRA, 2004). Esta substituição iônica causa inúmeros distúrbios na atividade biológica do organismo. O Pb^{2+} pode substituir Ca^{2+} e Zn^{2+} em algumas enzimas, o que compromete a atividade metabólica e a vida celular. Também quando entra na corrente sanguínea ele tende a se deslocar para aqueles tecidos mais macios, e com o passar do tempo se desloca e se deposita nos ossos, substituindo justamente o Ca^{2+} (SCHIFFER, JUNIOR e MONTANO, 2005). Com o passar do tempo e avanço da idade, pessoas com concentrações altas de chumbo nos ossos começam a apresentar problemas de intoxicação, pois o chumbo se desloca dos ossos para a corrente sanguínea novamente. Efeitos tóxicos começam a ser observados principalmente na formação de sangue e tecidos nervosos (SPIRO e STIGLIANI, 2009).

O chumbo também tem relação direta com problemas no sistema nervoso central, sendo atribuído o nome de encefalopatia a doença resultante desta contaminação (MOREIRA E MOREIRA, 2004). A toxicidade por chumbo não apresenta limites precisos já que são relatados danos em diversos níveis de intoxicação. Existe uma correlação entre a condição que o indivíduo se encontra nutricionalmente e os níveis de Pb que ele é exposto (CORDEIRO e LIMA FILHO, 1995). As crianças são mais sensíveis aos danos por chumbo, sendo atribuído ao chumbo alguns efeitos de distúrbios no metabolismo de carboidratos, síntese anormal de nucleotídeos, inibição da respiração celular e bloqueio de alguns grupamentos neuronais (WHO, 1995). Estes efeitos causam diminuição sensível na atividade cerebral, causando uma deterioração mental progressiva (CORDEIRO, LIMA FILHO e SALGADO, 1996).

Moreira e Moreira (2004) ainda comentam em sua revisão, além dos efeitos já citados, inúmeros outros que podem ser causados por chumbo, tais como: Efeitos hematológicos, endocrinológicos, sobre o crescimento, renais, efeitos sobre a reprodução e o desenvolvimento, cardiovasculares, carcinogênicos e gastrintestinais.

2.3 METAIS NO SOLO

Naturalmente os teores de metais, como o Pb, em solo são dependentes principalmente do seu material de origem, processo de formação ou da composição que proporcionalmente formou o mesmo. Fadigas et al. (2002) comentam que é possível correlacionar os teores no solo com os teores do metal na rocha matriz, porém quando este solo é originário de deposição de sedimentos esta correlação não se aplica, ou se aplicada não apresenta uma correlação alta. Os teores naturais se mantem estáveis ao longo do tempo, porém fontes antropogênicas são responsáveis pelos incrementos dos teores destes metais no solo. Este aumento de teores em solos aonde se pratica agricultura considerada moderna é proveniente principalmente de algumas fontes, tais como: deposição atmosférica, aplicação de defensivos agrícolas, irrigação com águas contaminadas, utilização inadequada de resíduos como fonte de adubação, aplicação de inseticidas, fungicidas e herbicidas (ALLOWAY, 1990; NUÑEZ et al., 2006).

Dentre os processos que gerenciam o comportamento dos metais no solo, sem dúvidas os processos de adsorção e dessorção são aqueles que se destacam (ALLOWAY, 1990). Porém os metais, inclusive o chumbo, podem ser encontrados no solo em diversas formas como na solução do solo, adsorvidos eletrostaticamente (adsorção não específica), adsorção específica de esfera interna e externa na superfície de óxidos de Fe, Al e Mn, em reações de precipitação e dissolução e ligados a compostos orgânicos (ANDRADE et al., 2009).

A adsorção de chumbo nos solos aumenta com o aumento do pH porque o grupamento OH^- na superfície dos minerais 1:1 desprotona em valores de pH mais alto, o que conseqüentemente aumenta a atração eletrostática entre o íon metálico e a carga criada na superfície. O aumento do pH também favorece e até mesmo promove a hidrólise do Pb^{2+} para PbOH^+ , o que favorece a adsorção (McBRIDE, 1994).

O pH é uma das principais variáveis estudadas quando se pensa em adsorção e dessorção de chumbo nos solos, sendo que existem muitos trabalhos que verificam o efeito do pH sobre a adsorção deste metal (BARROW e WHELAN, 1998; PIERANGELI, et al., 2001a). Nos solos tropicais, aqueles com maior grau de intemperismo, e aonde há dominância de cargas variáveis (pH-dependentes), o efeito do pH sobre a adsorção é mais acentuado. Após estar ligado as cargas variáveis, o chumbo cria ligações mais estáveis, passando de adsorção eletrostática a específica de esfera interna (PIERANGELI, et al., 2001b). Assim, estando o chumbo fortemente ligado ao mineral, sua liberação para a solução é gerenciada por processos que envolvem princípios de solubilidade, que são afetadas por mudanças no meio, como alterações no pH e força iônica da solução (SPARKS, 1995, PIERANGELI, et al., 2001b).

Outra variável importante é a força de ligação que domina as reações chumbo/solo são ligações covalentes, de natureza específica (LINHARES et al., 2009). Pierangeli et al. (2001b) trabalhando com adsorção de Pb em 19 Latossolos do Brasil concluíram que a capacidade máxima de adsorção de chumbo estava em muitos casos acima do valor de CTC a pH 7,0, o que indica a natureza da adsorção específica.

2.4 METAIS NAS PLANTAS

Naturalmente as plantas absorvem do solo todos aqueles elementos que lhe são oferecidos, sem muita discriminação. Ela absorve todos aqueles elementos tidos como essenciais (macro e micro-nutrientes) e também aqueles que não exercem funções fisiológicas importantes (FAQUIN, 2005). Dentre estes que não exercem funções fisiológicas, muitos causam toxicidade, dependendo da concentração no meio, disponibilidade e condição nutricional da planta. Cabe ressaltar que MALAVOLTA (1980) já classificou como tóxicos todos aqueles elementos, essenciais ou não, que são prejudiciais as plantas. O elemento pode ser essencial, mas é potencialmente tóxico dependendo da sua concentração no meio.

A acumulação de metais pelas plantas depende de alguns fatores de solo, tais como pH, teor de matéria orgânica, concentração do metal e fatores relativos ao manejo, sendo que a planta também tem papel fundamental neste comportamento de acúmulo (FAQUIN, 2005). Segundo Alvarenga, Araújo e Da Silva (1998), dependendo da capacidade da planta em suportar esta condição adversa, as mesmas podem ser classificadas em grupos distintos:

- Acumuladoras: Se diz que uma planta é acumuladora quando a mesma possui uma concentração de metal nos seus tecidos maior do que a encontrada no solo. Aumento na concentração de metal no solo correspondem a aumento nas concentrações nos tecidos das plantas.
- Hiperacumuladoras: São uma forma extrema daquelas plantas ditas como acumuladoras. Neste tipo de planta a concentração de metal nos tecidos pode exceder 1000 mg kg^{-1} de matéria seca.
- Indicadoras: Neste tipo de planta, a captação e transporte do elemento são regulados de tal forma que a sua concentração na planta reflete a concentração no solo. Normalmente as razões de concentração planta/solo estão próximos a 1.
- Exclutoras: As concentrações do elemento na parte aérea da planta são mantidas muito abaixo daquele encontrado no solo, sendo que este mecanismo de defesa se mantém até certos níveis críticos. Após atingir a concentração crítica do elemento no meio este mecanismo deixa de ser eficiente e a entrada do metal na planta não é mais controlada. Esta

entrada do metal para os diversos órgãos da planta causa os sintomas de toxicidade. Até os limites críticos de dose, a relação entre concentração planta/solo se mantém bem abaixo de 1.

As plantas possuem um metabolismo complexo que envolve mobilização, absorção, transporte, sequestro e distribuição deste metal no espaço intracelular (CLEMENS, PALMGREN e KRÂMÉR, 2002). A entrada deste íon ou molécula sem função no metabolismo gera uma série de efeitos em diferentes níveis, passando por efeitos bioquímicos e moleculares. Estes efeitos podem ser desde desequilíbrio na homeostase de metais essenciais, danos biomoleculares, estresse oxidativo, o que consequentemente resulta em efeitos no desenvolvimento e crescimento da planta (SHARMA e DUBEY, 2005; HOSSAIN et al., 2012).

Segundo Clemens, Palmgren e Krâmer (2002), o processo de entrada do metal na planta passa por algumas etapas. Inicialmente o íon é mobilizado por secreção de quelantes e por acidificação na rizosfera. Esta absorção do metal hidratado ou complexado por um quelante envolve vários sistemas de captação que estão presentes na membrana plasmática. Já dentro da célula, estes metais são quelados e o excesso é acumulado no vacúolo. Nas raízes estes metais são transportados para o xilema, sendo que provavelmente a maior parte chegue até o xilema por simplasto.

A entrada deste íon metálico no metabolismo pode provocar o estresse oxidativo (SILVA, SANTOS e GUILHERME, 2015). Quando a planta ativa este mecanismo, basicamente serão utilizados duas formas de defesa:

- Sistema antioxidante enzimático, aonde atuam algumas enzimas como a catalase, superoxidase desmutase, ascorbato peroxidase e glutathione reductase.
- Sistema não enzimático, que basicamente inclui a ação de substâncias como tocoferóis, ácido ascórbico e metabolitos secundários que incluem fenóis e outros voláteis.

O chumbo que é absorvido, mobilizado, sequestrado e armazenado nas células, pode vir a causar danos moleculares, em proteínas e no DNA, e distúrbios metabólicos oriundos do mau funcionamento das biomoléculas (HOSSAIN et al., 2012). Este tipo de distúrbio de funcionamento molecular

pode vir a ativar o processo de estresse oxidativo nas células, e a partir deste mau funcionamento os danos fisiológicos começam a surgir, sendo a inibição do crescimento da planta um dos mais perceptíveis (CLEMENS, PALMGREN e KRÂMÉR, 2002). Outros sintomas bem comuns em plantas que crescem em ambiente contaminado por Pb são clorose foliar (RIBEIRO et al., 2015), inibição ou redução da germinação (RULEY et al., 2006), inibição da fotossíntese e modificação de características anatômicas, como o aumento do número de estômatos (PEREIRA et al., 2013) e modificação na estrutura e permeabilidade de membrana (WÓJCIK e TUKIENDORF, 2014).

Um das partes mais afetadas da planta por contaminação do solo com chumbo são as raízes. Segundo Silva (2014), o chumbo tende a se acumular nas raízes, o que afeta a entrada de água e nutrientes, e que conseqüentemente diminui crescimento da raiz e da parte aérea. O mesmo autor cita que a concentração do chumbo nos diferentes órgãos da planta é variável de espécie para espécie, contudo de maneira geral tende a decrescer na seguinte ordem:

Raízes > Folhas > Caules > Flores > Sementes

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar capacidade de acúmulo de Pb por *Ilex paraguariensis* St. Hil. cultivada em solo sem e com contaminação.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar os teores de Pb na parte aérea e raiz, o fator de bioconcentração, o fator de translocação e o índice de tolerância, desse elemento tóxico nas plantas de *Ilex paraguariensis* St Hil. cultivadas em solos sem e com contaminação.

Determinar os teores de Pb na água de infusão das folhas da espécie *Ilex paraguariensis* St. Hil. cultivada em solos sem e com contaminação por Pb.

Quantificar a produção de massa seca e massa fresca de *Ilex paraguarienses* St. Hil. cultivada em solo sem e com contaminação por Pb.

Verificar a intensidade do verde através do índice SPAD das estruturas foliares *Ilex paraguariensis* St. Hil. cultivada em solos sem e com contaminação por Pb.

4 HIPÓTESES

Ilex paraguariensis St. Hil. é uma planta acumuladora de Pb;

O Pb presente na planta *Ilex paraguariensis* St. Hil. não é transferido para a água do chimarrão.

5 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido em casa de vegetação no Departamento de Solos e Recursos Naturais, localizado no Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC-CAV), no ano de 2016. As mudas foram doadas pela empresa Eucaflora Florestal. Mudas reproduzidas por sementes, sendo estas sementes certificadas pela EPAGRI Chapecó.

O solo utilizado foi um Cambissolo Haplico Distrófico Típico, coletado no município de Lages/SC, em área de remanescente florestal. O solo foi submetido a caracterização química (Tabela 1).

Tabela 1 - Características químicas e argila do Cambissolo Haplico Distrófico Típico utilizado no experimento.

pH (H ₂ O)	CTC*** (pH 7,0)	V**	Al	Ca	Mg	K	P	Argila	CO*
	cmol _c dm ⁻³	%		cmol _c dm ⁻³		mg kg ⁻¹		g kg ⁻¹	
5,1	17,47	21,3	2,2	2,8	0,8	47	0,7	290	18,8

*Carbono orgânico; **Saturação por bases em porcentagem; ***Capacidade de troca de cátions.

Fonte: Produção do próprio autor.

Após secagem e peneiramento em peneira de malha 2 mm, o solo foi acomodado nas unidades experimentais que consistiam em vasos com capacidade de 7 kg. O teor de umidade dos solos em cada vaso foi mantido em 85% da capacidade de campo.

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, consistindo em sete tratamentos e cinco repetições. As doses utilizadas neste experimento foram 0, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg kg⁻¹ de Pb. As doses foram definidas a partir dos teores médios obtidos para o estado de Santa Catarina por Hugen (2011) que é de 12,3 mg kg⁻¹. O solo foi incubado e a fonte de Pb utilizada foi o sal Pb(NO₃)₂. O período de incubação finalizou-se após oito dias (01 a 08 de setembro) quando da estabilização do pH dos solos. Após este período de incubação, cada unidade recebeu uma muda de erva-mate que foram plantadas no dia 08 de setembro. Não se procedeu a adubação do solo, mesmo os teores de P sendo considerados muito baixo, K baixo e Ca e Mg médio. Por experiências de experimentos anteriores se optou por não adubar o solo.

5.1 ANÁLISES ANTES DA COLHEITA

A partir do 33º dia após o plantio, quando as mudas já se apresentavam estabilizadas foram iniciadas as avaliações de parâmetros de crescimento e desenvolvimento das plantas em intervalos semanais durante seis semanas.

As folhas foram classificadas como em expansão, expandida, senescente ou morta. A altura de planta foi definida realizando a medida da planta da sua base no solo até a inserção de última folha no caule. O indicador para colheita foi a estabilização do crescimento.

Também em intervalos semanais, foram tomados valores de intensidade do verde das folhas das plantas denominado como índice SPAD (Soil Plant Analysis Development), através do medidor portátil de clorofila SPAD 502 (Konica Minolta®). Foram consideradas folhas dos três terços da planta (inferior, médio e superior) para realização das leituras, sendo uma folha por terço. Assim que a folha atingia a senescência uma nova folha era escolhida para ocupar a posição no terço da planta correspondente.

5.2 ANÁLISES APÓS A COLHEITA

Após a estabilização do crescimento, parte aérea e raízes foram colhidas e pesadas para obtenção de massa fresca. As folhas e ramos foram colhidos, pesados e lavados com água destilada para posterior secagem. As raízes foram lavadas com água destilada, na sequência em solução de HCl 0,01 mol L⁻¹ e novamente com água destilada antes da secagem, com o objetivo de retirar quaisquer partículas de solo aderida.

Parte aérea e raízes foram secas em estufa de circulação de ar forçada a 65°C ± 5 °C até peso constante. Na sequência o material foi triturado em moinho para determinação de Pb presente em ambas as partes da planta. Para digestão da parte aérea e raiz foi utilizado o método Nitro-Perclórico proposto pela EMBRAPA (2009), sendo o procedimento realizado em duplicata.

Para análise de Pb na água de infusão as folhas foram moídas e pesadas da mesma forma que para as digestões. Após pesagem se estabeleceu uma relação de 1:10 de material e água. A infusão foi realizada a temperatura de 70°C, que é a temperatura recomendada pela IBRAMATE para

o consumo do chimarrão, procedimento em duplicata. As amostras foram pesadas em erlenmeyer, e no mesmo foi adicionada a relação proporcional de água na temperatura recomendada. Para as amostras em branco o procedimento realizado foi o mesmo, porém utilizou-se apenas água deionizada. Após o período de contato de 10 minutos, as amostras foram filtradas e armazenadas em tubos falcon para posterior leitura.

Os teores da parte aérea, raiz e infusão foram quantificados por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (EAA-FG CONTRAA 700® ANALYTIK JENA). A confiabilidade do método analítico empregado foi avaliada utilizando-se amostras de tecido vegetal de referência certificadas pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST), sendo a amostra SRM 1575a Pine Needles. Os valores de recuperação são apresentados na Tabela 2. As provas em branco foram utilizadas para o cálculo do Limite de Detecção Qualitativo do Método Analítico (LDQM). O LDQ foi calculado segundo a equação $LDQ = Fd \times (M \pm t \times s)$ (APHA, 2005), em que Fd é o fator de diluição das amostras; M, a média das provas em branco; t, o valor t-Student para um intervalo de confiança de 99 %, em razão do número de graus de liberdade de medições repetidas (3,1 no caso de oito repetições); e s, o desvio-padrão das provas em branco. Para o cálculo do limite de detecção metodológico se utilizou a equação $LDQM = LDQ \times D$, em que LDQM é o limite de detecção qualitativo metodológico analítico; e D, diluição do método.

Tabela 2 - Limite de detecção e recuperação da amostra certificada NIST.

Amostra	Infusão	Planta	Recuperação
	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$	%
LDQ	0,096	0,042	-
LDQM	0,98	2,1	-
NIST	-	-	83,84

LDQ: Limite de Detecção Qualitativo do Método Analítico; LDQM: Limite de detecção metodológico

*Corresponde a média dos NIST das digestões de parte aérea e raiz

Fonte: Produção do próprio autor.

Com os valores de concentração do elemento tóxico no material, valores de massa seca de parte aérea e raiz foram determinados os fatores de bioconcentração e translocação e o índice de tolerância. Para obtenção do

Fator de Bioconcentração (FBC) da raiz e da parte aérea, o seguinte cálculo foi realizado com base na proposta de Yoon et al. (2006):

$$FBC_{raiz} (\%) = \frac{[Metal]_{raiz}}{[Metal]_{solo}} \times 100$$

$$FBC_{parte\ aérea} = \frac{[Metal]_{parte\ aérea}}{[Metal]_{solo}} \times 100$$

Onde $[Metal]_{raiz}$ é a concentração do elemento tóxico na raiz, $[Metal]_{parte\ aérea}$ é a concentração do elemento tóxico na parte aérea e $[Metal]_{solo}$ é a concentração do elemento tóxico no solo.

Para se estimar o fator de translocação foi utilizada a equação proposta por Abichequer e Bohnen (1998), que consiste em:

$$FT (\%) = \frac{[Metal]_{parte\ aérea}}{[Metal]_{parte\ aérea} + [Metal]_{raiz}} \times 100$$

Onde $[Metal]_{parte\ aérea}$ é a concentração de chumbo na massa seca da parte aérea; $[Metal]_{raiz}$ é a concentração de chumbo na massa seca de raiz.

Para calcular o índice de tolerância (IT) se utilizou a equação proposta por Trannin et al (2001), com valores apresentados em porcentagem com base na produção de massa seca das plantas em solo controle (Testemunha).

$$IT (\%) = \frac{\text{Massa seca das plantas em solo contaminado}}{\text{Massa seca das plantas em solo controle}} \times 100$$

5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Todos os resultados foram submetidos a análise de variância. As variáveis teores de chumbo na raiz, na parte aérea e total, massa fresca de raiz e de parte aérea, massa seca de raiz e de parte aérea, fator de bioconcentração, fator de translocação e índice de tolerância foram analisadas de acordo com o delineamento inteiramente casualizado. As variáveis número de folhas em expansão, expandidas, senescentes, mortas, valores de SPAD

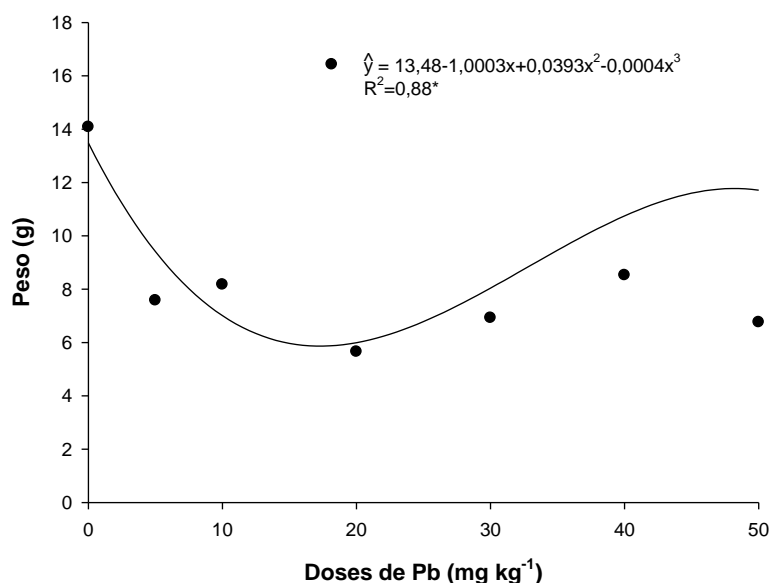
inferiores, médios e superiores e crescimento foram analisadas conforme o delineamento inteiramente casualizado com medidas repetidas no tempo. A discriminação entre os efeitos das doses e dos tempos, quando necessária, foi efetuada através do ajuste de modelos polinomiais. A normalidade e a homogeneidade de variância dos resíduos foram testadas por meio dos testes de Shapiro-Wilk e de Levene, respectivamente. Para atenderem-se as pressuposições teóricas dos testes, aplicou-se a transformação logarítmica às variáveis teores de chumbo na parte aérea, massa fresca de parte aérea e massa seca de parte aérea; às variáveis, número de folhas em expansão, expandidas, senescentes e mortas foi aplicada a transformação raiz quadrada. As análises foram realizadas com o uso do programa R[®] (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2016). Para todos os testes efetuados foi considerado o nível mínimo de significância de 5%.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 PRODUÇÃO DE MASSA E CRESCIMENTO

A produção de massa fresca da raiz foi semelhante para todos os tratamentos na presença do Pb. A equação que melhor descreveu o comportamento de produção de massa fresca de raiz foi a polinomial de terceiro grau (ver Figura 6). Sendo que a única diferença estatística encontrada foi na comparação de testemunha com as demais doses. A testemunha foi o tratamento que apresentou maior produção de massa fresca de raiz, na ordem de 14,08 g (ver Tabela 3). Na dose de 5 mg kg⁻¹, a produção de massa fresca da raiz caiu para 7,5 g, quase a metade do valor observado na testemunha.

Figura 6 - Produção de massa fresca de raiz em plantas de *Ilex paraguarienses* St. Hil. em função de doses crescentes de chumbo.



*Significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F.
Fonte: Produção do próprio autor.

Sabe-se que o chumbo tem a característica de se acumular nas raízes das plantas, e este acúmulo na raiz diminui seu crescimento, e conseqüentemente a produção de massa fresca (ver Figura 7). Este efeito de acúmulo de chumbo nas raízes com diminuição de massa fresca de ambas as partes (parte aérea e raiz) foi encontrado em *Pinus radiata* (JARVIS e LEUNG, 2002), em *Vetiver* (CHANTACHON et al., 2004) e em *Canavalia ensiformes* L.

(ROMEIRO et al., 2007). Contudo, Romeiro et al. (2007) evidenciam que algumas plantas de *Canavalia ensiformes* L. submetidas a doses semelhantes as deste experimento permaneceram vigorosas, algo que também foi observado no presente estudo.

Tabela 3 - Produção de massa fresca e seca de raiz e parte aérea de *Ilex paraguarienses* St. Hil. cultivada em solo contaminado com doses crescentes de chumbo.

Doses de Pb (mg kg ⁻¹)	MFR	MFPA	MSR	MSPA
	g			
0	14,08 a	21,68 a	2,31 a	6,06 a
5	7,58 b	15,35 ab	1,97 a	5,43 a
10	8,17 b	14,07 b	1,82 a	5,13 a
20	5,65 b	10,76 b	1,34 a	4,14 a
30	6,92 b	14,25 b	1,57 a	5,09 a
40	8,52 b	15,07 ab	1,94 a	5,56 a
50	6,76 b	12,71 b	1,39 a	4,57 a

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade, letras comparam doses. **MFR**: Massa fresca da raiz; **MFPA**: Massa fresca parte aérea; **MSR**: Massa seca da raiz; **MSPA**: Massa seca da parte aérea.

Fonte: produção do próprio autor.

Figura 7 - Produção de massa fresca de raiz de erva-mate cultivada em solo contaminado com doses crescentes de chumbo. Diferenciação entre a testemunha (0 mg kg⁻¹) e a maior dose testada no experimento (50 mg kg⁻¹)

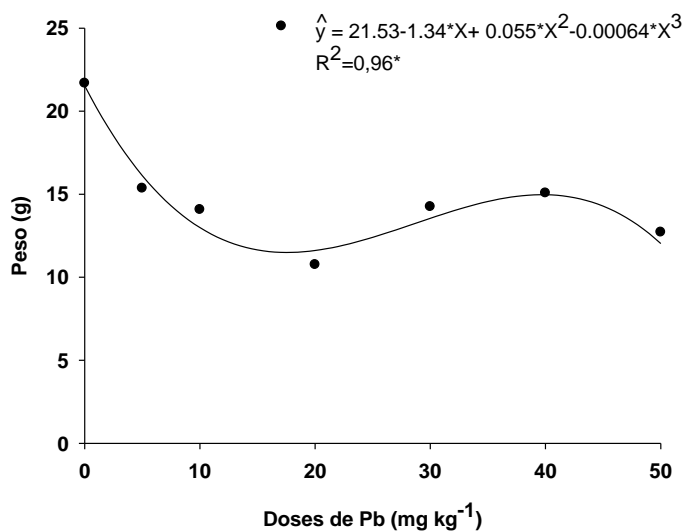


Fonte: produção do próprio autor

A produção de massa fresca da parte aérea apresentou um comportamento semelhante ao observado nas raízes. Assim como nas raízes a equação que melhor descreveu o comportamento de produção de massa fresca da parte aérea foi uma polinomial de terceiro grau (ver Figura 8). Só

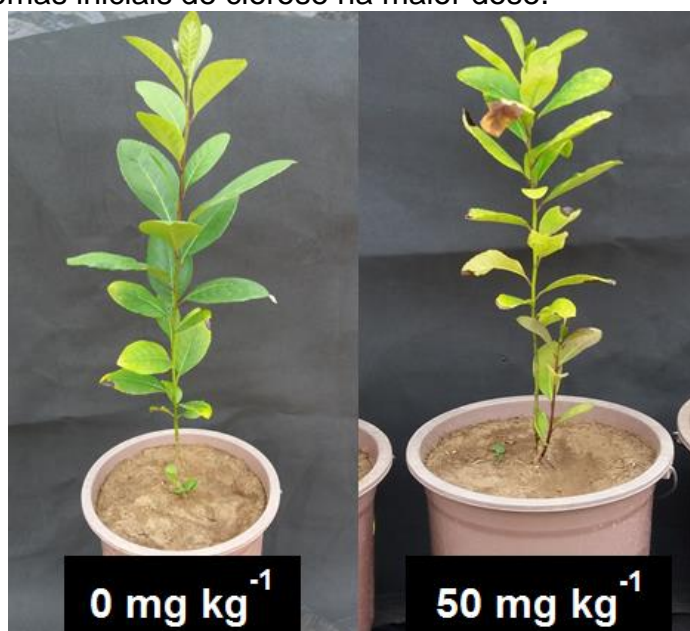
houve diferença entre o tratamento testemunha e demais doses de Pb (ver Tabela 3). Na testemunha a produção de massa fresca da parte aérea foi de 21,7 g, enquanto a média dos tratamentos com o metal variou entre 10,7 e 15,4 g.

Figura 8 - Produção de massa fresca de parte aérea em plantas de *Ilex paraguarienses* St. Hil. em função de doses crescentes de chumbo.



*Significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F.
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 9 - Comportamento de mudas de *Ilex paraguarienses* St. Hil cultivadas em solo com 0 mg kg⁻¹ e 50 mg kg⁻¹ de chumbo, aonde apresenta sintomas iniciais de clorose na maior dose.



Fonte: Do próprio autor.

Sabe-se que os efeitos do chumbo são resultado de uma interação de fatores que vão desde efeitos adversos no crescimento e metabolismo da planta (SHARMA e DUBEY, 2005), através de inibição de atividade enzimática, redução na absorção e transporte de água e nutrientes (ISLAM et al, 2008) até mudanças a nível hormonal (SHARMA e DUBEY, 2005). Sendo assim, a exposição da planta a condições de estresse pelo metal pode ativar mecanismos que permitem que a mesma se desenvolva melhor ou pior em tal condição. No caso deste experimento as doses testadas não foram altas suficientes para causar morte das plantas, porém foram suficientes para alterar o metabolismo e diminuir a produção. (ver Figura 9).

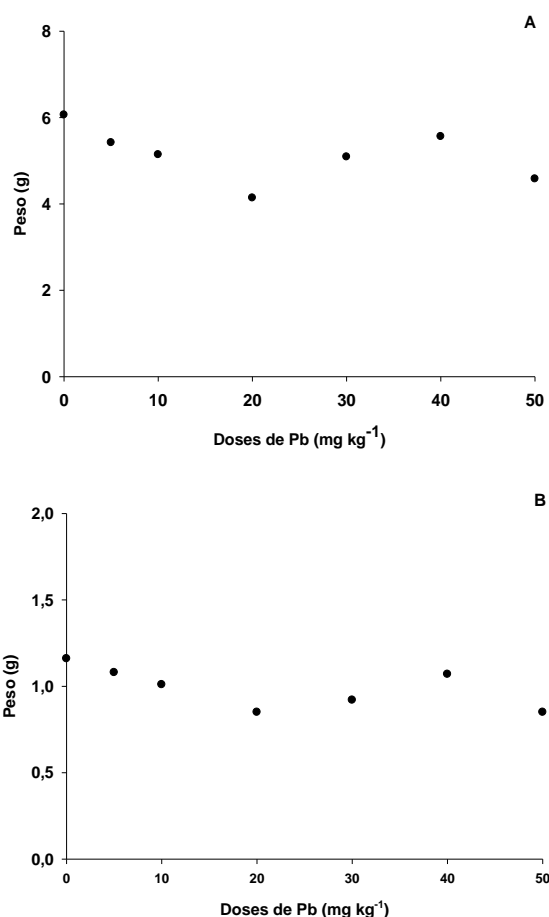
A produção de massa seca da parte aérea não apresentou diferenças significativas entre as médias, não sendo encontrada uma curva resposta (ver Figura 10 A). Os valores oscilaram de 4,14 g na dose com o pior desempenho (20 mg kg^{-1}) à 6,06 na testemunha (ver Tabela 3)

Quando se avaliou o teor de massa seca da raiz percebeu-se que houve uma relação com a massa fresca de raiz, sendo que em ambos os gráficos a posição dos pontos é semelhante, porém para produção de massa seca não foram encontradas diferenças significativas (ver Figura 10 B). A testemunha produziu 2,31 g de massa seca, e os demais tratamentos de 1,34 g a 1,94 g de massa seca (ver Tabela 3).

Era esperado que aquela mesma diferença encontrada entre testemunha e os tratamentos com presença do metal que foi encontrada na massa fresca da raiz fosse encontrada na massa seca. Contudo uma possível explicação para este efeito pode estar em um fator não mensurado neste experimento, que é o diâmetro das raízes. As raízes da testemunha eram muito mais numerosas e finas quando comparadas aquelas em solo contaminado (ver Figura 7). As raízes finas são as responsáveis pela absorção da maior parte da água e nutrientes justamente pela maior área específica e volume, sendo assim, tendo maior absorção de água, a massa fresca tende a ser maior. Hoje já se sabe que algo em torno de 80% da água absorvida pelas plantas entra pelas raízes secundárias e pelos radiculares (PIMENTEL, 2004), porém raízes grossas absorvem muito menos água. Esta menor absorção de água reflete tanto no peso de massa seca como de massa fresca de parte aérea e

raiz. Kasim (2006) afirma que alguns metais, dentre eles Cadmio e Chumbo, podem causar alterações estruturais na planta, tais como redução no diâmetro das raízes, dos feixes vasculares e alterações na frequência dos estômatos.

Figura 10 - Produção de massa seca de parte aérea (A) e massa seca de raiz (B) em plantas de *Ilex paraguariensis* St. Hil. em função de doses crescentes de chumbo.



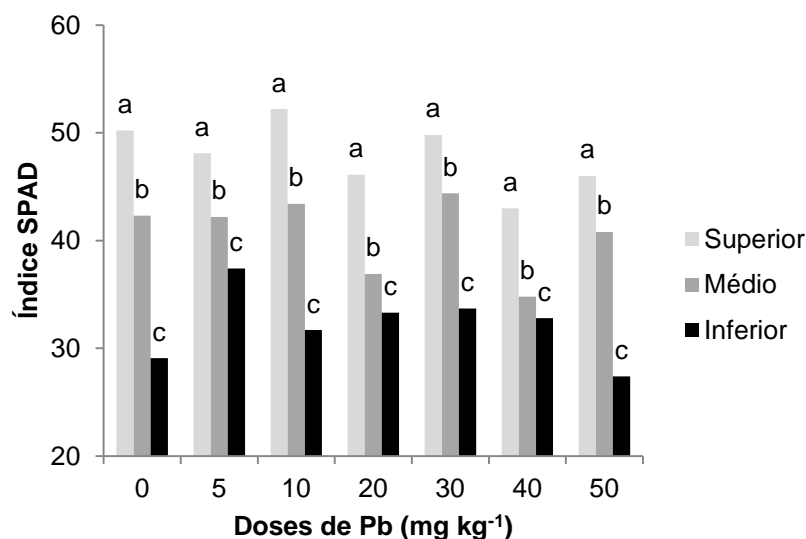
Fonte: Produção do próprio autor.

Os dados referentes ao índice SPAD das folhas de *Ilex paraguariensis* St. Hil. não apresentaram uma curva resposta que defina o comportamento da planta no intervalo de doses testadas ao longo do tempo. Entre os terços, inferior, médio e superior, houve diferenças significativas de comportamento (ver Figura 11), porém, esta já era uma resposta fisiológica esperada.

A ausência de efeito das doses no índice SPAD pode estar correlacionado com as doses avaliadas, que foram relativamente baixas e em um intervalo pequeno (0 a 50 mg kg⁻¹). Silva et al. (2013) trabalhando com girassol em solução nutritiva, com doses de chumbo que chegaram a 414,4 mg

kg⁻¹ observaram que ocorre um decréscimo no teor de clorofila total nas folhas da planta. Porém, cabe ressaltar que a curva resposta encontrada pelos autores até a dose 51,8 mg kg⁻¹ também não apresenta diferenças significativas para este parâmetro.

Figura 11 – Índice SPAD em folhas de *Ilex paraguariensis* St. Hil. cultivadas em solo contaminado com doses crescentes de Pb.



*Colunas seguidas das mesmas letras não diferem entre si estatisticamente pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

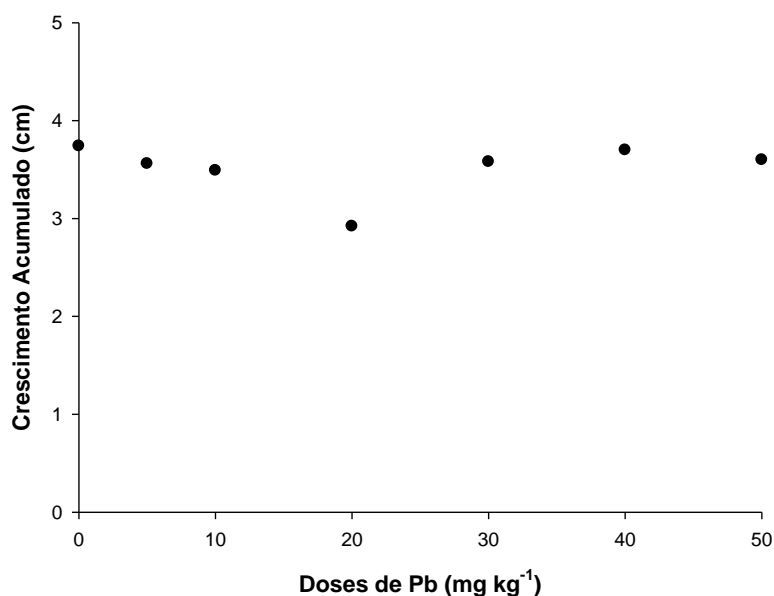
Fonte: Produção do próprio autor.

Em relação aos dados de crescimento e desenvolvimento foliar, onde foram avaliadas as folhas em expansão, expandidas, senescentes e mortas também não foram encontrados efeitos significativos entre doses e tempo (dados não apresentados). O efeito esperado era de aumento na taxa de senescência das folhas nas doses maiores e com o passar do tempo. Da mesma forma que para o índice SPAD, esta falta de efeito pode estar relacionada com o pequeno intervalo em que as doses testadas se encontram.

A produção de massa seca tem relação direta com a eficiência fotossintética (VIEIRA et al., 2010). Assim, como todos os tratamentos tiveram comportamento semelhante em relação ao teor de clorofila e desenvolvimento foliar, o rendimento de massa seca também se manteve semelhante entre os tratamentos.

Os dados de crescimento acumulado das plantas não apresentaram resposta significativa em relação as doses testadas (ver Figura 12).

Figura 12 - Crescimento acumulado de *Ilex paraguarienses* St. Hil. cultivada em solo contaminado com doses crescente de Pb.



Fonte: Produção do próprio autor.

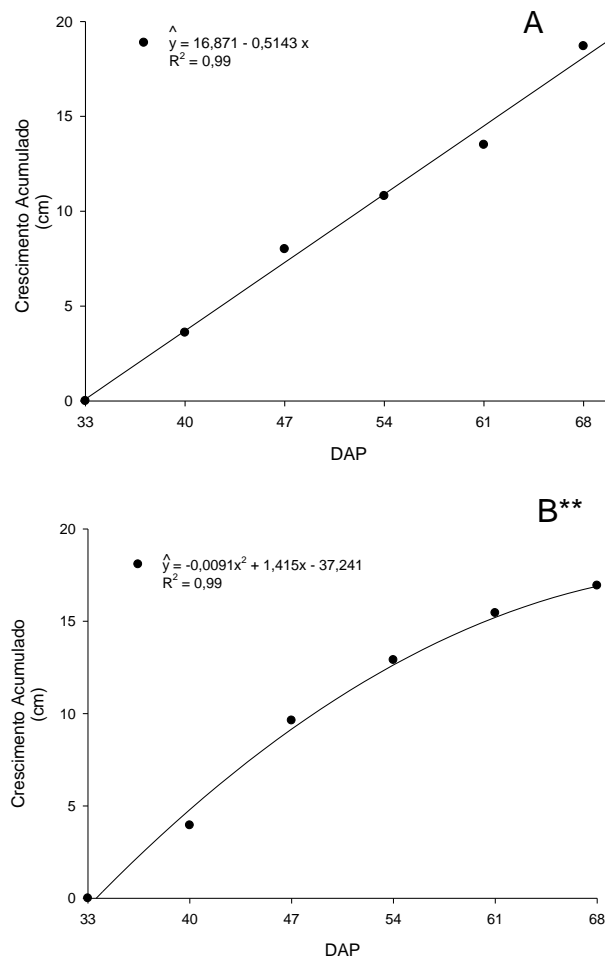
Esta falta de resposta em relação as doses de Pb e o crescimento mais uma vez pode estar relacionada ao pequeno intervalo das doses. Pois, em diversos trabalhos como os de Marques et al. (2000), Zeitouni (2003), Romeiro et al. (2007) e Silva et al. (2013) onde foram utilizadas doses maiores, e em intervalos mais distintos, os efeitos da presença do metal na matriz foi fator de grande influencia sobre o crescimento final das plantas.

Quando avaliamos as curvas de crescimento entre aqueles tratamentos na presença e na ausência do Pb encontramos diferenças no comportamento das curvas. Para aquelas plantas cultivadas em solo, sem presença do contaminante, a curva que melhor se ajusta ao modelo de crescimento foi a linear (ver Figura 13A). Para aqueles tratamentos com presença de Pb a curva que melhor se ajustou foi a polinomial de segundo grau (ver Figura 13B).

A testemunha foi quem apresentou melhor desempenho, produzindo mais massa fresca de raiz (ver Tabela 3). Este maior desenvolvimento radicular e presença de raízes mais finas também resultou em maior produção de massa fresca da parte aérea. Assim, o tratamento sem metal apresentou maior

capacidade de crescimento ao longo do período de desenvolvimento, por ter maior capacidade de acessar água e nutrientes disponíveis no solo.

Figura 13 – Curva de crescimento de *Ilex paraguariensis* St. Hil. na ausência (A) e na presença (B) de Pb ao longo do tempo.



DAP: Dias após o plantio

* Significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F.

**Média por avaliação de todos os tratamentos com presença de Pb.

Fonte: produção do próprio autor.

Já aqueles tratamentos com presença do metal tiveram um desenvolvimento inicial semelhante a testemunha, porém com o passar das semanas os efeitos da presença do chumbo se fizeram presentes. A partir da quarta avaliação as plantas na presença de Pb começaram a apresentar menor crescimento, e o início de um comportamento quadrático.

Zeitouni (2003) trabalhando com plantas de mamona e girassol observou que para as plantas de girassol a presença do contaminante tornou o

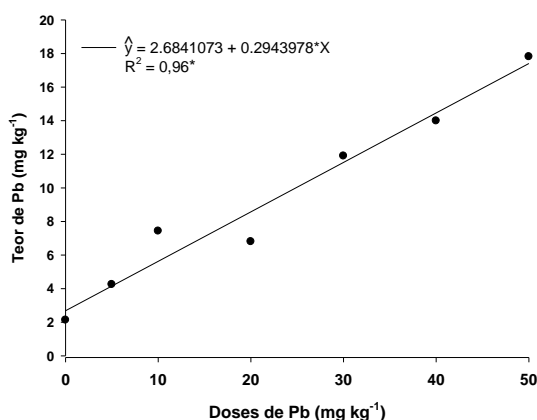
crescimento mais lento. A autora encontrou diferenças de até 54% entre a testemunha e as plantas de girassol na presença do metal. Pelo comportamento das curvas obtidas neste estudo, avaliações por um período de tempo maior teriam permitido observar melhor as diferenças da presença e ausência do Pb no desenvolvimento da erva-mate.

6.2 CHUMBO NOS TECIDOS

A erva-mate acumulou chumbo nas suas raízes em todas as doses testadas. Sendo que a estimativa para acúmulo de Pb nas raízes que melhor se ajustou aos dados foi a linear (ver Figura 14).

Dentro das doses testadas, todos os tratamentos demonstraram acúmulo de Pb, inclusive a testemunha, que não recebeu nenhum tipo de contaminação, porém possuía um teor natural de 4,59 mg kg⁻¹. A partir da testemunha observa-se o comportamento de acúmulo crescente e linear dos tratamentos, demonstrando a resposta da planta em acumular este metal em todas as doses testadas. O acúmulo linear positivo do Pb foi da ordem de 2,13 mg kg⁻¹ na testemunha e atingiu valores de 17,86 mg kg⁻¹ na maior dose testada de 50 mg kg⁻¹ (ver Tabela 4).

Figura 14 - Acúmulo de chumbo em raízes de *Ilex paraguariensis* St. Hil. em função de doses crescentes de chumbo.



*Significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F.
Fonte: Produção do próprio autor.

Este acúmulo crescente do elemento tóxico na raiz sem influência na produção de massa fresca da raiz (ver Tabela 3) indica que a planta possa ser

uma exclusora do elemento tóxico. Contudo, não foi possível observar o limite onde ocorre sintomas de toxicidade, o que deve acontecer em doses superiores as testadas nestes estudo.

Tabela 4 - Teor de chumbo acumulado em raiz e parte aérea de *Ilex paraguarienses* St. Hil. cultivada em solo contaminado com doses crescentes.

Doses de Pb (mg kg ⁻¹)	[Raiz]	[PA]
	----- mg kg ⁻¹ -----	
0	2,13 d	0,38 d
5	4,26 d	1,11 cd
10	7,43 c	1,25 cd
20	6,80 c	2,18 c
30	11,91 b	2,42 c
40	13,99 b	4,22 b
50	17,86 a	5,71 a

Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

[Raiz]: Concentração de chumbo na raiz; **[PA]**: concentração de chumbo na parte aérea.

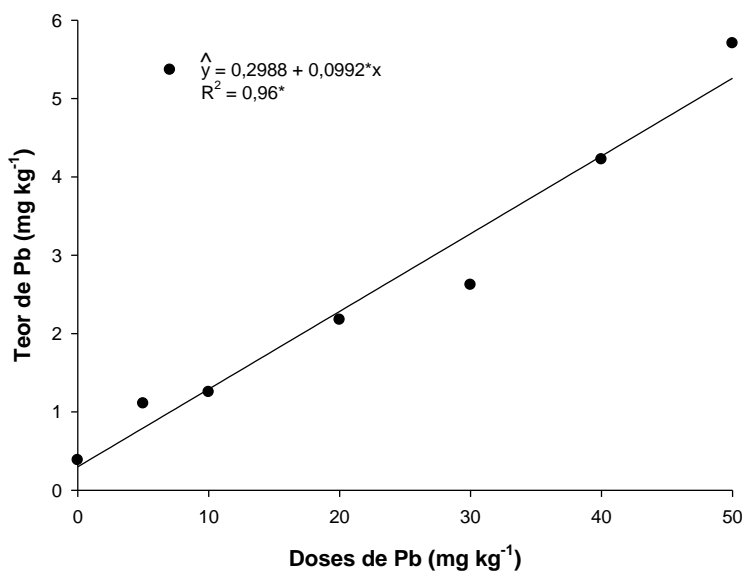
Fonte: produção do próprio autor.

Mesmo não encontrando na literatura estudos específicos com erva-mate cultivada sob condições de contaminação controlada, este resultado de acúmulo de Pb nas raízes já era esperado. Lane e Martin (1977) já verificavam este comportamento de acúmulo de Pb nas raízes, afirmando que as plantas normalmente têm capacidade de acumular este metal nos tecidos de raiz e restringir sua translocação para a parte aérea. A absorção partindo do solo para dentro das raízes se dá pela membrana plasmática, utilizando canais catiônicos, principalmente os de cálcio. Em concentrações como as testadas neste trabalho, consideradas baixas para estudos de acúmulo, o Pb move-se na raiz principalmente via apoplasto e pelo córtex, e acumula-se na endoderme (ROMEIRO et al., 2007). Chegando a endoderme, a mesma vai funcionar como uma barreira para a passagem do metal até o xilema, e assim evitando a translocação para a parte aérea. Contudo, a endoderme é apenas uma barreira parcial para a passagem do metal, permitindo que parte deste se transloque até a parte aérea (VERMA e DUBEY, 2003). Este acúmulo na endoderme é apontado como um dos fatores que explicam o grande acúmulo de chumbo nas raízes em relação a parte aérea, o que corrobora o observado neste estudo.

Jarvis e Leung (2002), trabalhando com *Pinus radiata* observou acúmulo de Pb nas raízes da planta, assim como *Chamaecyclus palmensis* teve capacidade de acúmulo. Ambas as plantas avaliadas apresentaram um comportamento de acúmulo linear nas raízes e parte aérea. Assim como Romeiro et al. (2007), trabalhando com *Canavalia ensiformes* L., observaram um aumento crescente da concentração de Pb nas raízes da planta, acúmulo este correspondente as doses testadas, o que corrobora com os dados obtidos no presente estudo.

Assim como foi observado para as raízes, os teores de chumbo acumulados na parte aérea aumentam de acordo com as doses. Semelhante as raízes o modelo que melhor se ajusta aos dados foi o modelo linear (ver Figura 15).

Figura 15 - Teor de chumbo na parte aérea de *Ilex paraguarienses* St. Hil. em função da concentração crescente no solo.



*Significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F.
Fonte: Produção do próprio autor.

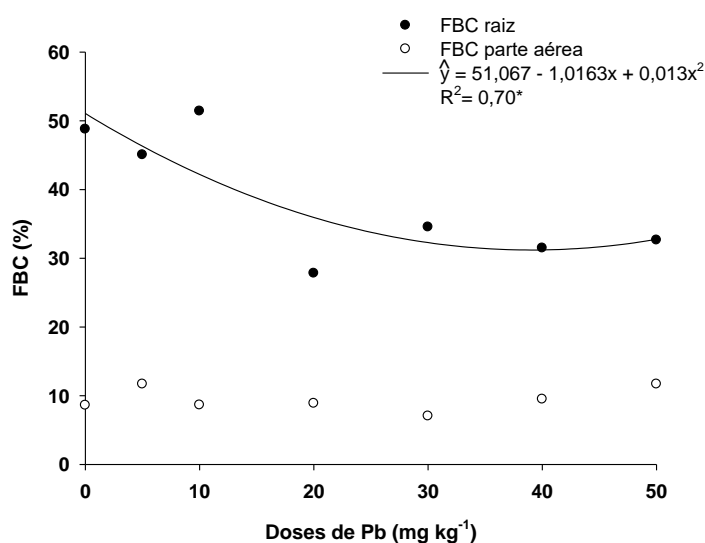
Na dose de 50 mg kg⁻¹, a planta acumulou 5,71 mg kg⁻¹ na parte aérea, e na raiz, para este mesmo tratamento, o acúmulo foi de 17,86 mg kg⁻¹ (ver Tabela 3). Isto indica que em torno de 77,8% de todo o metal absorvido no tratamento 50 mg kg⁻¹ ficou retido nas raízes e que o fator de translocação foi de 26,21 % (ver Tabela 5). Como já foi citado anteriormente, grande parte do

elemento fica retido nas raízes e apenas uma parte dele acessa o xilema, que irá translocar o mesmo até os diferentes órgãos da planta.

A capacidade da planta em translocar o metal para a parte aérea é uma característica ligada a espécie. Cada espécie apresenta uma tolerância variável ao elemento, e conseqüentemente seus efeitos negativos também são variáveis (SILVA, SANTO e GUILHERME, 2015). O chumbo, quando translocado para as folhas provoca diversos efeitos tóxicos na planta, principalmente nos mecanismos de fotossíntese (GARG e AGGARWAL, 2011). Ele provoca redução na taxa fotossintética (LIMA, et al., 2013), desorganização dos cloroplastos e causa alterações em várias enzimas que tem função de proteção na planta (ROSSATO, 2010).

O aumento da concentração de chumbo no solo proporcionou a diminuição do fator de bioconcentração das raízes (FBC raiz) nas plantas de erva-mate. A equação de regressão para FBC_{raiz} ajustada foi uma polinomial quadrática (ver Figura 16). Para o fator de bioconcentração na parte aérea (FBC_{parte aérea}) não foram encontradas diferenças e conseqüentemente não há uma curva resposta que exemplifique o comportamento, sendo que a bioconcentração na parte aérea variou entre 7,04 a 11,68 g (ver Tabela 5).

Figura 16 - Fator de Bioconcentração (FBC) para chumbo em parte aérea e raiz de *Ilex paraguariensis* St Hil. cultivada em solo contaminado com doses crescentes.



*Significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F.
Fonte: Produção do próprio autor.

Para as plantas de erva mate o comportamento do FBC das raízes na testemunha e nas primeiras doses 5 e 10 mg kg⁻¹, demonstra uma alta capacidade de absorção do metal em baixas concentrações. Observa-se que nas menores doses avaliadas neste experimento a capacidade de absorver o metal ficou na ordem de 48,76, 45,04 e 51,4 % para a testemunha, 5 e 10 mg kg⁻¹, respectivamente. Sendo que entre a dose 10 mg kg⁻¹ e 20 mg kg⁻¹ existe uma divisão bem clara do comportamento da planta, podendo entre estes dois pontos estar um limite, a partir do qual a planta ative mecanismos de defesa contra a entrada do metal.

Quando ocorre um aumento na dose de Pb o FBC nas raízes diminuiu para em torno de 30% (ver Tabela 5), porém o FBC da parte aérea se manteve constante, demonstrando que a planta ativa mecanismos de defesa pelos quais limita a absorção do metal. O FBC das raízes da planta é influenciado principalmente pela concentração do metal no solo e a capacidade da planta em absorver o mesmo, e o da parte aérea tem relação com o FBC das raízes e com o FT.

Tabela 5 - Bioconcentração, translocação e tolerância de *Ilex paraguarienses* St.Hil. cultivada em solo contaminado com doses crescentes de chumbo.

Doses de Pb mg kg ⁻¹	FBC		FT	IT ^(*)
	Raiz	PA	-	-
	%			
0	48,76 ab	8,60 a	16,90 a	100,00 a
5	45,04 ab	11,68 a	19,86 a	88,33 ab
10	51,40 a	8,64 a	14,40 a	83,10 ab
20	27,80 b	8,88 a	24,14 a	65,50 b
30	34,54 ab	7,04 a	17,02 a	79,60 ab
40	31,48 ab	9,48 a	22,68 a	89,62 ab
50	32,64 ab	11,68 a	26,21 a	71,34 ab

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade. **FBC**: Fator de bioconcentração; **FT**: Fator de translocação; **IT**: Índice de tolerância; **PA**: Parte aérea;

(*) Percentagem de rendimento da variável em relação ao tratamento sem contaminação.

Fonte: Produção do próprio autor.

Neste estudo o fator de translocação não apresentou efeito significativo entre as doses testadas (ver Tabela 5). Os valores observados ficaram em um intervalo entre 14,4 % na dose 10 mg kg⁻¹ e 26,21 % na dose 50 mg kg⁻¹. A

restrição no fluxo do elemento tóxico é vista como um mecanismo importante de defesa das estruturas da parte aérea, pois como já foi citado anteriormente o Pb pode inibir processos fisiológicos importantes. Porém, mesmo não sendo observado efeito significativo referente ao FT, cabe ressaltar que houve acúmulo do elemento tóxico de forma linear e positiva nos compartimentos da parte aérea (ver Figura 15).

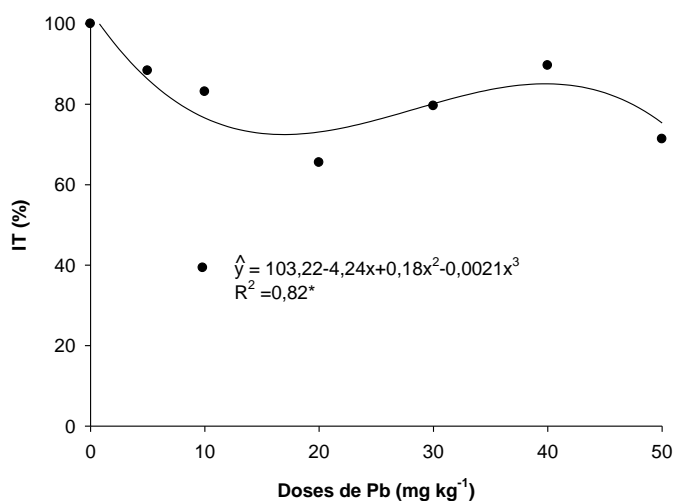
Augusto et al. (2014) trabalhando com mostarda avaliaram a capacidade de translocação de chumbo em doses semelhantes a deste experimento e obtiveram valores semelhantes. Os autores explicam este valor de FT associando a forte tendência do Pb a se acumular nos compartimentos radiculares, o que limita o acesso do mesmo aos vasos condutores do xilema. Paiva et al. (2002) trabalhando com mudas de Ipê roxo em solução hidropônica testaram a translocação de macro e micronutrientes na planta e também a capacidade de translocação do Pb nas distintas partes da planta em doses crescentes de chumbo. Os autores observaram que o aumento da dose de Pb na solução induziu ao aumento da concentração de Pb nas distintas partes da planta avaliada e que o FT não diferiu mesmo com o aumento das doses.

Carvalho, Carvalho e Abreu (2008) quantificaram os teores extraídos de chumbo por feijão cultivado em dois Latossolos. Os autores testaram doses muito maiores que a deste trabalho, chegando a valores de 500 mg kg^{-1} , porém encontraram valores de FT na ordem de 26,5 % na dose de 250 mg kg^{-1} e de 19,3 % na dose de 500 mg kg^{-1} . Estes dados corroboram com os dados encontrados neste experimento, demonstrando que a absorção de chumbo esta diretamente correlacionada com sua disponibilidade na solução do solo e que grande parte dele fica retido no sistema radicular. Carvalho, Carvalho e Abreu (2008) também afirmam que essa baixa translocação do Pb para parte aérea esta correlacionada com a formação de quelatos de Pb com aminoácidos ou substâncias afins nas raízes. Outra teoria levantada sobre a mobilidade do Pb na planta refere-se a sua eletronegatividade que é de 2,33 eV, relativamente alta em comparação com outros metais (ANTONIADIS, MCKINLEY e ZUHARI, 2007). Bertoli (2011) trabalhando com tomate cultivado em solução nutritiva contaminada com Pb e Cd encontrou FT distinto entre os elementos tóxicos, sendo que o cádmio foi mais móvel na planta em relação ao

Pb. O autor atribui a eletronegatividade mais baixa do Cd (1,69 eV) a maior capacidade de movimento na planta.

O índice de tolerância (IT) apresentou uma curva de resposta cuja equação de regressão descreve uma função polinomial cubica (ver Figura 17). A distribuição dos pontos na área de plotagem do gráfico segue a mesma tendência da distribuição dos pontos da ilustração referente a massa seca de raiz e parte aérea (ver Figura 10 A e B). Porém, diferentemente da produção de massa seca o IT apresentou diferenças significativas entre a testemunha e a dose 20 mg kg⁻¹ (ver Tabela 5). Esta dose foi a que apresentou menor produção de massa seca para parte aérea (4,14 g) e para raiz (1,34 g), e esta menor produção refletiu no menor IT. Na dose 20 mg kg⁻¹ o IT foi 65,50%, o que significa que este tratamento produziu 35,5 % a menos massa seca que a testemunha.

Figura 17 - Índice de Tolerância (IT) em relação a massa seca total de plantas de *Ilex paraguariensis* St. Hil. cultivada em solo contaminado com doses crescentes chumbo.



*Significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F.
Fonte: Produção do próprio autor.

Este efeito de menor produção de massa seca de arbóreas na presença de elementos tóxicos é reportado por Pulford e Watson (2003). Dickinson et al. (1992) citam que algumas árvores, mesmo não sendo especialmente selecionadas para tolerância a elementos tóxicos, geralmente conseguem sobreviver em solo contaminado, sinalizando capacidade de tolerância a presença dos elementos. Porém, os autores apontam que aquelas que

crecem em solo contaminado apresentam reduzido crescimento e desenvolvimento quando comparadas com aquelas que crescem em solos não contaminados. Este efeito foi observado neste trabalho, aonde todas as plantas tiveram um IT menor que 100 %.

6.3 TEOR DE Pb NA INFUSÃO

Os teores de Pb encontrados na infusão realizada com as plantas oriundas do experimento ficaram abaixo do limite de detecção metodológico de $0,98 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tabela 2).

Pouco são os trabalhos que quantificam teores de elementos em água de infusão, e dentre aqueles se destaca o desenvolvido por Vulcano, Silveira e Alvarez-Leite (2008). Estes autores avaliaram os teores de chumbo em erva-mate comercial e erva-mate não industrializada. Para a erva-mate não industrializada os teores de Pb encontrados foram na ordem de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$; já para a erva-mate industrializada encontraram valor de $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Demonstrando que o processo de industrialização pode ser uma possível fonte de contaminação do produto.

A resolução 42/2013 dispõe sobre o regulamento técnico de limites máximos de contaminantes em alimentos para o MERCOSUL (BRASIL, 2009), e os teores máximos permitidos de chumbo em amostras de chás, erva-mate e vegetais para infusão é de $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ em base de massa seca. Assim, o teor obtido na parte aérea de $1,11 \text{ mg kg}^{-1}$ para a dose de 5 mg kg^{-1} (ver Tabela 4) já ultrapassa o limite estabelecido pela referida legislação. Resultado semelhante foi obtido por Duboc (2015), que trabalhando com chás branco, verde e preto, verificou que todas as amostras apresentaram teores de chumbo acima dos $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ na base seca, entretanto na infusão os teores ficaram na ordem de $15 \mu\text{g kg}^{-1}$, valores até 10 vezes maiores que o LDQM do presente estudo.

Com base na resolução MERCOSUL nº 42/2013, onde se define o valor de $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$, como permitido para chumbo em erva-mate, na matéria seca, observou-se no presente estudo que mesmo em pequenas concentrações (naturais) no solo este valor é atingido. Hugen (2011) reporta como valor médio

para o Estado de Santa Catarina $12,3 \text{ mg kg}^{-1}$ para chumbo, sendo que alguns grupos de solo atingem valores de até $18,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Pelo observado neste estudo, em qualquer uma das condições as plantas teriam capacidade de absorver e acumular Pb na parte aérea suficientes para dar origem a um produto fora das normas prevista na legislação do MERCOSUL. Mas cabe ressaltar que esta é uma característica da espécie, sendo difícil anular esta condição de absorção e acúmulo.

Outra questão é que resolução nº 420/2009 define como valor de prevenção (VP) para chumbo no solo o teor de 72 mg kg^{-1} , quando o solo é enquadrado na classe 3 (Conama, 2009), o que requer controle das fontes de contaminação e monitoramento do solo. Ou seja, até o VP o solo ainda é considerado não contaminado e pode ser utilizado em sistemas agrossilvipastoril. Neste caso, apenas questões ecotoxicológicas são consideradas e não as de segurança alimentar. As plantas utilizadas em testes ecotoxicológicas são sensíveis ao contaminante, enquanto, a erva-mate é capaz de acumular e desenvolver-se na presença do Pb.

O manejo do erval pode se tornar um fator preponderante na qualidade do produto final. Tendo em mãos o conhecimento de que a planta tem potencial para acumular Pb, uma das alternativas para diminuir estes riscos é diminuir ao máximo a entrada do metal por fontes alternativas ao cultivo. Ervais nativos, com menor entrada de insumos tenderão a ser ainda mais valorizados, por resultarem em produtos de maior qualidade. Mas os ervais comerciais de forma alguma podem ser menos prezados, tendo em vista que são fonte de renda para inúmeras famílias. Porém, cabe ressaltar que o cuidado com os insumos em geral, deve ser redobrado, porque estes podem ser fonte potencial de contaminantes como o Pb.

7 CONCLUSÃO

Plantas de *Ilex paraguariensis* St. Hil. cultivadas em solo contaminado com doses crescentes de chumbo demonstraram capacidade de acúmulo linear do elemento tóxico.

A produção de massa seca tanto de parte aérea quanto de raiz não diferiram em relação às doses testadas. Na produção de massa fresca de parte aérea e raiz apenas a testemunha diferiu dos demais tratamentos.

O fator de bioconcentração diminuiu com o aumento da dose e a partir da dose de 20 mg kg^{-1} ocorre restrição quanto a bioacumulação do metal na planta.

O índice SPAD não apresentou diferenças significativas no intervalo de doses testadas e nem durante o tempo.

Os teores de chumbo na água de infusão das folhas ficaram abaixo do limite de detecção instrumental.

REFERÊNCIAS

ABICHEQUER, A.D.; BOHNEN, H. Eficiência de absorção, translocação e utilização de fósforo por variedades de trigo. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, Campinas, v.22, n.1, p. 21-26, 1998.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR); Case Studies in Environmental Medicine - Lead Toxicity, Public Health Service - US Department of Health and Human Services: Atlanta, 1992.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR); Toxicological Profile for Lead, Public Health Service - US Department of Health and Human Services: Atlanta, 1999.

ALIKARIDIS, F. Natural constituents of *Ilex* species. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 20, n. 2, p. 121-144, 1987.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soil**. London: Blackie e Sons, 1990. 339 p.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. Standard methods for the examination of water and waster. 21ed. Washington, 2005. 1215 p.

ALVARENGA, P.; ARAUJO, M. F.; Da SILVA, J. A. L. As plantas, os solos, os metais e a vida. **Química**. v.71. 1998.

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

ANDRADE, M. G.; MELO, V. De F.; SOUZA, L. C. De P.; GABARDO, J. REISSMANN, C. B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalúrgica de chumbo. II – Formas e disponibilidade para as plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, p.1889-1897, 2009.

ANTONIADIS, M.A.R.; MCKINLEY, J.D.; ZUHAIRI, Y.W. Single-element and competitive mobility measured with column infiltration and batch tests. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.36, n.1, p. 53-60, 2007.

AUGUSTO, A. S.; BERTOLI, M. G. C.; CARVALHO, R. BASTOS, A.R.R. Avaliação dos efeitos tóxicos de Cd e Pb na cultura da mostarda (*Brassica juncea*). **Eng. Sanit. Ambient.** Edição Especial, p.61-68. 2014.

AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003. 554 p.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; GUARDIA, M De La. Especificação de Arsênio – Uma revisão. **Química Nova**, v.23, n.1, 2000.

BARROW, N. J.; WHELAN, B. R. Comparing the effects of pH on the sorption of metals by soil and by goethite, and on uptake by plants. **European journal of soil Science**, n. 49, p. 683-692, 1998.

BERKAI, D.; BRAGA, C.A. **500 Anos de história da erva-mate**. Canoas: Editora Cone Sul, 2000. 60 p.

BERTOLI, A.C. **Efeitos do Cádmio e do Chumbo no crescimento, translocação e teor de nutrientes no tomateiro (*Lycopersicum esculentum*) cultivado em solução nutritiva**. 2011. 95 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras. Lavras- MG, 2011. 95 p.

BISINOTI, M. C.; YABE, M. J. S.; GIMENEZ, S. M. N. Avaliação da influência de metais pesados no sistema aquático da bacia hidrográfica da cidade de Londrina - PR. **Revista Analytica**, n. 8, p. 22-27, 2004.

BOSSO, S.T.; ENZWELLER, J. Ensaio para determinar a (bio) disponibilidade de chumbo em solos contaminados: Revisão. **Química. Nova**, v. 31, v. 2, p. 394-400, 2008.

BRASIL (2009). Resolução N°42, de 29 de Agosto de 2013. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Diário Oficial União, Brasília, DF, 30 dez, nº 249, p. 81-84. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0042_29_08_2013.html> Acesso em: 16 de jun. 2017

CAMPOS, A. M.; ESCOBAR, J.; LISSI, E.A. The total reactive antioxidant potential (TRAP) and total antioxidant reactivity (TAR) of *Ilex paraguayensis* extracts and red wine. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.7, n.1, p.43-49, 1996.

CARVALHO, A.V.S.; CARVALHO, R.; ABREU, C.M.P. Produção de matéria seca e de grãos por plantas de Feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivada em

solos tratados com metais pesados. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 949-955, 2008

CARVALHO, P. E. E. **Espécies arbóreas brasileiras**. Colombo: Embrapa Florestas, v. 1, 2003. 1039 p.

CARVALHO, P. E. R. **Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira**. Colombo: EMBRAPA Florestas/CNPF, 1994. 287 p.

CHANDRA, S.; GONZALES DE MEJIA, E. Polyphenolic compounds, antioxidant capacity, and quinone reductase activity of an aqueous extract of *ardisia compressa* in comparison to mate (*Ilex paraguariensis*) and green (*Camellia sinensis*) teas. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 52, p. 3583-3589, 2004.

CHANTACHON, S.; KRUATRACHUE, M.; POKETHITIYOOK P.; UPATHAM S.; TANTANASARIT S.; SOONTHORNSARATHOOL, V. Phytoextraction and accumulation of lead from contaminated soil by vetiver grass: Laboratory and simulated field study. **Water Air and Soil Pollution**, v. 154, p.37-55, 2004.

CHEN, Y. M.; TSAO, T. M.; LIU, C. C.; LINC, K. C.; WANGA, M. K. Aluminium and nutrientes induce changes in the profiles of phenolic substances in tea plants (*Camellia sinensis* CV TTES, No. 12(TTE)). **Journal of the Science of food and agriculture**, v. 91, p. 1111-1117, 2011.

CLEMENS, S.; PALMGREN, M. G.; KRÄMER, U. A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. **Trends in plant science**, v. 7, n. 7, p. 309-315, 2002.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 29 de Junho 2017.

CORDEIRO, R.; LIMA FILHO, E. C.; SALGADO, P. E. T. Distúrbios neurológicos em trabalhadores com baixos níveis de chumbo no sangue. I- Neuropatia Periférica. **Rev. Saúde Pública**, v.30, p.248-255, 1996.

CORDEIRO, R.; LIMA FILHO, E.C. A inadequação dos valores limites de tolerância biológica para a prevenção da intoxicação profissional pelo chumbo no Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**. v.11, p.177-186, 1995.

DICKEL, M. L.; RATES, S. M. K.; RITTER, M. R. Plants popularly used for loosing weight purposes in Porto Alegre, South Brazil. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 109, n. 1, p. 60-71, 2007.

DICKINSON, N.M.; TURNER, A.P.; WATMOUGH, S.A.; LEPP N.W. Acclimation of trees to pollution stress: cellular metal tolerance traits. **Ann. Bot.** v.70, p.569–72, 1992.

DUBOC, P.P. **Determinação de arsênio, cádmio e chumbo nas folhas e na infusão de chás de *Camellia sinensis* comercializados no Rio de Janeiro, Brasil** . 2015. 51 p. Trabalho de conclusão de curso (Especialista em vigilância sanitária). Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde - Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, RJ. 2015. 51 p.

ESMELINDRO, M. C.; TONIAZZO, G.; WACZUK, A.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D. Caracterização físico-química da erva-mate: Influência das etapas do processamento industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 193-204, 2002.

FADIGAS, F.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, v. 62, p. 151-159, 2002.

FAQUIN, V. **Nutrição Mineral de Plantas**. Lavras: UFLA / FAEPE, 2005. Curso de Pós-Graduação “Lato Sensu” (Especialização) a Distância: Solos e Meio Ambiente. 185 p.

FELLENBERG, G. Introdução aos problemas de poluição ambiental. Tradução de Juergen Heinrich Maar; revisão técnica de Cláudio Gilberto Froehlich. São Paulo. E.P.U: Springer; Ed. Da Universidade de São Paulo, 1980.

FILIP, R.S.; LOTITO, S. B.; FERRARO, G.; RAGA, C.G. Antioxidant activity of *Ilex paraguariensis* and related species. **Nutrition Res**, v.20, n.10, p.1437-1446, 2000.

GARG N, AGGARWAL N. Effects of interactions between cadmium and lead on growth, nitrogen fixation, phytochelatin, and glutathione production in mycorrhizal *Cajanus cajan* (L.) Millsp. **Journal of Plant Growth Regulation**, v. 30, n. 3, p. 286- 300, 2011.

GONZALES, A.; FERREIRA, F.; VÁZQUEZ, A.; MOYNA, P.; ALONSO, P. E. Biological screening of Uruguayan medicinal plants. **Journal Ethnopharmacology**, v. 39, p. 217-237, 1993.

GUGLIUCCI, A. Antioxidant effects of *Ilex paraguariensis*: induction of decreased oxidability of human LDL in Vivo. **Biochemical and biophysical research communications**, v. 224, p. 338–344, 1996.

HOSSAIN, M. A.; PIYATIDA, P.; SILVA, J. A. T.; FUJITA, M. Molecular Mechanism of Heavy Metal Toxicity and Tolerance in Plants: Central Role of Glutathione in Detoxification of Reactive Oxygen Species and Methylglyoxal and in Heavy Metal Chelation. **Journal of Botany**, v. 2012, p. 1-37, 2012.

HUGEN, C. **Valores de referência para os teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do Estado de Santa Catarina**. 2011. 70 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages/SC. 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). 2015. Disponível em: < <https://sidra.ibge.gov.br/Tabela/1613#resultado> >. Acessado: 22/05/2017.

INTERNATIONAL AGENCY ON RESEARCH ON CANCER (IARC). WHO on monographs volume 51: coffee, tea, mate, methylxanthines and methylglyoxal. 1991. Disponível em: < <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol51/mo-no51.pdf> >. Acessado em: 15/05/2017

ISLAM, E.; LIU, D.; LI, T.; YANG, X.; JIN, X.; MAHMOOD, Q.; TIAN, S.; LI, J. Effect of Pb toxicity on leaf growth, physiology and ultrastructure in the two ecotypes of *Elsholtzia argyi*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 914-926, 2008.

JARVIS, M.D.; LEUNG, D.W.M. Chelated lead transport in *Pinus radiata*: an ultrastructural study. **Environmental and Experimental Botany**, v.48, n.1, p. 21-32, 2002.

JOST, M. **Technical guidelines for the environmentally sound management of lead-acid battery wastes**. In: Basel convention on the control of transboundary movements of hazardous wastes and their disposal. 2001.

KASIM, W.A. Changes induced by copper and cadmium stress in the anatomy and grain yield of *Sorghum bicolor* (L.) Moench. **International Journal of Agriculture & Biology**, v.8, n.1, p.123-128, 2006.

LANE S.D.; MARTIN E.S. A histochemical investigation of lead uptake in *Raphanus sativus*. **New Phytologist**, v.79, p.281-286, 1977.

LAGUERRE, M.; LECOMTE, J., VILLENEUVE, P. Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: Existing methods, new trends and challenges. Review. **Progress in Lipid Research**, v. 46, p. 244-282, 2007.

LIMA, F. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; ACCIOLY, A. M. A.; SOUSA, C. S.; FILHO, F. F. C. Bioconcentração de chumbo e micronutrientes em hortaliças cultivadas em solo contaminado. **Revista Ciências Agronômica**, v. 44, n. 2, p. 234-241, 2013.

LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; OLIVEIRA, C. V.; BELLIS, V. M. Adsorção de Cádmio e Chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesq. agropec. bras**, v.44, n.3, p.291-299, 2009.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. Nova Odessa: Plantarum; 1992. 352 p.

MACCARI JUNIOR, A. **Análise do pré-processamento da erva-mate para chimarrão**. 2005. 215 p. Tese (Doutorado) Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola. 2005.

MAIGA, A.; DIALLO, D.; BYE, R.; PAULSEN, B. S. Determination of some toxic and essential metal ions in medicinal and edible plants from Mali. **J. Agri. Food Chem**, v. 53, p. 2316-2321, 2005.

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

MARINHESKI, V. A produção da erva mate (*Ilex paraguariensis*) no contexto da agricultura familiar no município de Cruz Machado – PR. **Revista Produção e Desenvolvimento**, v.01, n.1. 2017.

MARQUES, T.C.L.S.M.; MOREIRA, A.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**, v.35, n.1, p.121-132, 2000

MARQUES, A. da C.; MATTOS, A. G.; BONA, L. C.; REIS, M. S. dos. Florestas Nacionais e o desenvolvimento de pesquisas: o manejo da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) na Flora de Três Barras/ SC. **Biodiversidade Brasileira**, v. 2, n. 2, p. 4-17, 2012.

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

McLEAN, J. A.; KARADAS, F.; SURAI, P.; McDEVITTI, R.; SPEAKE, B. Lipid-soluble and water-soluble antioxidant activities of the avian intestinal mucosa at different sites along the intestinal tract. **Comparative Biochemistry and Physiology**, v. 141, n. B, p. 366- 372, 2005.

MEDRADO, M. J. S.; LOURENÇO, R. S.; RODIGHERI, H. R.; DEDECEK, R. A.; PHILIPPOVSKY, J. F.; CORREA, G. **Implantação de Ervais**. Colombo: Embrapa Florestas, 2000.

MEDRADO, M. J. S.; MOSELE, S. H. **Processamento**. In: GAIAD, S. (Ed). **Cultivo da erva-mate**. 2. Ed. Embrapa Florestas: Sistema de produção, 2014. Disponível em: <<https://www.spo.cnptia.embrapa.br/temas-publicados>>. Acessado em: 22 Maio de 2017

MEDRADO, M. J. S.; STURION, J. A. **Solos**. In: GAIAD, S. (Ed). **Cultivo da erva-mate**. 2. Ed. Embrapa Florestas: Sistema de produção, 2014. Disponível em: <<https://www.spo.cnptia.embrapa.br/temas-publicados>>. Acesso em: 22 de Maio de 2017

MENINI, T.; HECK, C.; SCHULZE, J.; MEJIA, E.; GUGLIUCCI, A. Protective action of *Ilex paraguariensis* extract against free radical inactivation of Paraoxonase-1 in High-Density Lipoprotein. **Planta Med.**, v. 73, p. 1141-1147, 2007.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR (MDIC). Exportações de commodities. 2013. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=5&menu=1955>> . Acesso em: 12 Maio de 2017.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Rev Panam Salud Publica/Pan Am J Public Health**, v. 15, n. 2, 2004.

NUÑEZ, J.E.V.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N. Sistema de preparo do solo e acúmulo de metais pesados no solo e na cultura do pimentão (*Capsum annum* L.). **Ciência Rural**, v. 36, s/n, p. 113-119, 2006.

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

OLIVEIRA, Y. M. M.; ROTTA, E. Área de Distribuição natural da erva-mate. In: SEMINÁRIO SOBRE ATUALIDADES E PERSPECTIVAS FLORESTAIS, 10., 1983, Curitiba. Anais... Curitiba: EMBRAPA/CNPFlorestas, p.17-36. 1985.

PAIVA, H. N.; CARVALHO, J.G.; SIQUEIRA, J.O.; FERNANDES, A.R.; MIRANDA, J.R.P. Influência de doses crescentes de chumbo sobre o teor e o conteúdo de nutrientes e Pb em mudas de Ipê-Roxo. **R. Árvore**. v.27, n.2, p.151-158, 2002.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. **Caderno de referência ambiental**. v.3. s/n, p. 114. 2001.

PEREIRA, M. P.; PEREIRA, F. J.; RODRIGUES, L. C. A.; BARBOSA, S.; CASTRO, E. M. Fitotoxicidade do chumbo na germinação e crescimento inicial de alface em função da anatomia radicular e ciclo celular. **Revista Agro@ambiente On-line**, v. 7, n. 1, p. 36-43, 2013.

PIERANGELI, M. A. P. **Chumbo em latossolos brasileiros: Adsorção e dessorção sob efeito de pH e força iônica**. 1999. 108p. Dissertação (mestrado solos e nutrição de plantas). Universidade Federal de Lavras. Lavras, 1999.

PIERANGELI, M. A. P; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L. R.; LIMA, J. M. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em latossolos brasileiros. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 25, p. 269-277, 2001 **(a)**

PIERANGELI, M. A. P; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L. R.; LIMA, J. M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em latossolos brasileiros. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 25, p. 279-288, 2001 **(b)**

PIMENTEL, C. **A relação da planta com a água**. Rio de Janeiro: Seropédica, 2004. 191 p.

PULFORD, I.; WATSON, C. Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees - a review. **Environ. Inter**, v.29, n.4, p.529-540. 2003.

RANGEL, C.N.; MOREIRA, L.G.M.; MALHÃO, T.A.; DIOGENES, M.E.L. Considerações sobre a relação entre o consumo de bebidas muito quentes e câncer: Café, chá-mate em foco. **Revista Brasileira de Cancerologia**, v. 62, n. 2, p. 155-158, 2016.

REITZ, R.; KLEIN, R. M.; REIS, A. **Projeto Madeira do Rio Grande do Sul**. SUDESUL, 1988. 525 p.

RIBEIRO, E. S.; PEREIRA, M. P.; CASTRO, E. M.; BARONI, G. D. R.; CORRÊA, F. F.; PEREIRA, F. J. Relações da anatomia radicular na absorção, no acúmulo e na tolerância ao chumbo em *Echinodorus grandiflorus*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 6, p. 605-612, 2015.

ROMEIRO, S.; LAGOA, A.M.M.A.; FURLANI, P.R.; ABREU, C.A.; PEREIRA, .B.F.F. Absorção de chumbo e potencial de fitorremediação de *Canavalia ensiformes* L.. **Bragantia**, v.66, n.2, p.327-334, 2007

ROSSATO, L. V. **Efeitos bioquímicos e fisiológicos do chumbo em plantas de quitoco (*Pluchea sagittalis*)**: Possível papel fitorremediador. 2010. 83p. Dissertação (Mestrado em Bioquímica toxicológica) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010. 83 p.

RULEY, A. T.; SHARMA, N. C.; SAHI, S. V.; SINGH, S. R.; SAJWAN, K. S. Effects of lead and chelators on growth, photosynthetic activity and Pb uptake in *Sesbania drummondii* grown in soil. **Environmental Pollution**, v. 144, n. 1, p. 11-18, 2006.

SANTIN, D. **Produtividade, teor de minerais, cafeína e teobromina em erva-mate adensada e adubada quimicamente**. 114p. Dissertação (Mestrado em ciência do solo) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

SCHIFFER, T. Dos S.; JUNIOR, S. B.; MONTANO, M. A. E. Aspectos toxicológicos do chumbo. **Infarma**, v.17, n.5/6, 2005.

SHARMA, P.; DUBEY, R. S. Lead toxicity in plants. **Brazilian journal of plant physiology**, v. 17, n. 1, p. 35-52, 2005.

SILVA, E. L.; NEIVA, T. J. C.; SHIRAI, M.; TERAQ, J.; ABDALLA, D. S. P. Acute ingestion of yerba mate infusion (*Ilex paraguariensis*) inhibits plasma and lipoprotein oxidation. **Food Research International**, v. 41, p. 973–979, 2008.

SILVA, E.; SANTO, P. S.; GUILHERME, M. F. S. Chumbo nas plantas: Uma breve revisão sobre seus efeitos, mecanismos toxicológicos e remediação. **Agrarian Academy, Centro Científico Conhecer**, v.2, n.03; p. 21. 2015.

SILVA, M.L.C.; COSTA, R.S.; SANTANA, A.S.; KOBLITZ, M.G.B. Compostos fenólicos, carotenoides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Ciências Agrárias**, v. 31, n. 3, p. 669-682, 2010.

SILVA, P. R. C. Avaliação da fito-e genotoxicidade do chumbo em *Lactuca sativa* L. 2014. 180p. Dissertação (Mestrado em Genética Molecular Comparativa e Tecnológica) - Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2014.

SILVA, P.C.C.; JESUS, F.N.; ALVES, A.C.; JESUS, C.A.S.; SANTOS, A.R. Crescimento de plantas de girassol cultivadas em ambiente contaminado por chumbo. **Biosci. J.**, v.29, n.1, p. 1576-1586, 2013.

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (KD) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. Tese (Doutorado). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004. 202 p.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press. 1995, 237p.

SPIRO, T. G. e STIGLIANI, W. M. **Química Ambiental**. São Paulo: Pearson Prentice Hall. 2. Ed, 2009.

TRANNIN, I. C. B.; MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O.; LIMA, A. Tolerância de estirpes e isolados de *Bradyrhizobium* e de *Azorhizobium* a zinco, cádmio e cobre "in vitro". **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 305-316, 2001.

VALDUGA, A.T.; FINZER, J.R.D.; MOSELE, S.H. **Processamento de Erva-Mate**. Erechim: EdiFAPES, 2003. 174 p.

VALDUGA, E.; De FREITAS, R. J. S.; REISSMANN, C. B.; NAKASHIMA, T. Caracterização química da folha de *Ilex paraguariensis* St. Hil. e de algumas espécies utilizadas na adulteração do mate. **B.CEPPA**, v.15, n.1, p.25-36, 1997.

VASCO, C.; RUALES, J.; KAMAL-ELDIN, A. Total phenolic compounds and antioxidant capacities of major fruits from Ecuador. **Food Chemistry**, v. 111, p. 816-823, 2008.

VASCONCELLOS, F. C. F. **Os impactos da criação do Mercosul no mercado de erva-mate no Rio Grande do Sul**. 2012. 66 f. Monografia (Graduação em Ciências Econômicas) – Curso de Graduação em Ciências Econômicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

VERMA, S.; DUBEY, R.S. Lead toxicity induces lipid peroxidation and alters the activities of antioxidant enzymes in growing rice plants. **Plant Science**, v.164, p.645- 655, 2003.

VIEIRA, E.L.; SOUZA, G.S.; SANTOS, A.R.; SILVA, J.dos SANTOS. **Manual de fisiologia vegetal**. São Luís: EDUFMA, p.230, 2010.

VULCANO, I.R.C.; SILVEIRA, J.N.; ALVAREZ-LEITE, E.M. Teores de chumbo e cádmio em chás comercializados na região metropolitana de Belo Horizonte. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 44, n. 3, 2008.

WÓJCIK, M.; TUKIENDORF, A. Accumulation and tolerance of lead in two contrasting ecotypes of *Dianthus carthusianorum*. **Phytochemistry**, v. 100, p. 60-65, 2014.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Environmental health criteria 165: inorganic lead. Em: IPCS (International Programme on Chemical Safety). Geneva: WHO; 1995.

YOON, J.; CAO, X.; ZHOU, Q.; MA, L.Q. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. **Science of The Total Environment**. v.368, n. 2–3, p.456-464, 2006.

ZANON, A. **Produção de sementes de erva-mate**. Curitiba: EMBRAPA, CNPF, 1988. 7 p.

ZEITOUNI, C. F. **Eficiência de espécies vegetais como fitoextratoras de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico**. 2003. 91 p. Dissertação (Mestrado Agricultura Tropical e Subtropical), Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, 2003. 91 p.