

## DETERMINAÇÃO DO TEOR DE COBRE EM ALIMENTOS VEGETAIS

RAYSSA O. SANTOS<sup>1</sup>, FLÁVIA DAYLANE T. DE LUNA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Estudante do Técnico em Informática integrado ao Ensino Médio, Bolsista PIBIFSP, IFSP, Campus Cubatão, rayssa.oliveira@aluno.ifsp.edu.br.

<sup>2</sup>Docente do IFSP-Cubatão, Doutora em Ciências pela USP, flavia.daylane@ifsp.edu.br.

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.06.04.07-3 Análise de Traços e Química Ambiental

**RESUMO:** Os metais pesados estão presentes no meio ambiente desde os primórdios da humanidade, contribuindo para o desenvolvimento das diversas áreas da atuação humana. Todavia, tão intensa convivência também traz inconveniente, haja vista o excesso do uso desses ter o potencial de causar uma série de prejuízos à saúde humana e ao meio ambiente. Diante desse quadro, a presente pesquisa objetiva estudar a presença de cobre bivalente em alimentos vegetais, procurando correlacionar a presença desse metal nos alimentos com agrotóxicos usados nas plantações. A avaliação será feita por meio da análise físico-química clássica, a iodometria, com a finalidade de determinar a concentração de cobre nas amostras coletadas. Obtendo-se esses resultados, pode-se haver uma comparação aos valores estabelecidos como limite na legislação brasileira.

**PALAVRAS-CHAVE:** agrotóxico; metal pesado; contaminação; cobre.

## DETERMINATION OF COPPER CONTENT IN VEGETABLES

**ABSTRACT:** Heavy metals have been present in the environment since the dawn of humanity, contributing to the development of different areas of human activity. However, such intense coexistence also brings inconvenience, considering that the excessive use of those have the potential to cause a series of damages to human health and the environment. Given this situation, this research aims to study the presence of bivalent copper in vegetables, seeking to correlate the presence of this metal in the plant foods with pesticides used on plantations. The evaluation will occur by means of the classic physical-chemical analysis, iodometry, in order to determine the copper concentration in the collected samples. By obtaining these results, one can compare them to the values established as limits on Brazilian legislation.

**KEYWORDS:** pesticide; heavy metal; contamination; copper.

## INTRODUÇÃO

Sabe-se que os metais são componentes naturais do solo; a poluição deste, entretanto, é consequência de atividades antropogênicas, como a mineração, a fundição de minérios, a utilização de fertilizantes e agrotóxicos, dentre outras (KERAN *et al.*, 2012).

Num período de 15 anos o consumo anual de agrotóxicos no Brasil aumentou 135%, indo de 170.000 toneladas no ano de 2000 para 500.000 toneladas em 2014. Relaciona-se esse uso crescente de agrotóxicos com a consolidação da agricultura brasileira numa perspectiva de sua mundialização (BOMBARDI, 2017).

Os agrotóxicos são constituídos fundamentalmente por: substâncias ativas ou princípios ativos, responsáveis pelo combate das pragas e encontradas em pequena quantidade nas formulações; diluentes, utilizados para reduzir a concentração dos princípios ativos na formulação e permitir um manuseio mais seguro no momento da aplicação; e aditivos, substâncias surfactantes que potencializam a ação dos pesticidas pela alteração das suas propriedades físicas, químicas e biológicas (SANTOS, 2000).

Considerando a estrutura química dos agrotóxicos como critério para sua classificação, é possível dividi-los em orgânicos e inorgânicos. Dentro deste último grupo encontram-se compostos de vários elementos tóxicos, predominantemente arsênico, chumbo, mercúrio e cobre. Sabe-se que, devido a alterações na sua estrutura molecular, há sempre algum grau de desintoxicação ambiental, que depende de fenômenos como a erosão do solo, por exemplo (CARAPETO, 1999). Porém, as estimativas de Iimura *et al* (1977) e Bowen (1979) acerca da persistência de metais no solo indicam que a remoção completa desses contaminantes metálicos é quase impossível (*apud* KABATA-PENDIAS, 1989).

As plantas são consideradas reservatórios intermediários de alguns metais pesados, possibilitando o transporte desses elementos-traço do solo e, em parte, das águas e do ar, até o ser humano; outrossim, a influência da contaminação do solo na condição dos elementos-traço presentes nas plantas varia de acordo com diferentes fatores, tais como as condições do plantio, o tipo de solo e a espécie da planta (KABATA-PENDIAS, 1989).

De acordo com o Regulamento Técnico aprovado pela Portaria da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) nº 685 de 27 de agosto de 1998 (BRASIL, 1998), o limite máximo para o cobre como contaminante em frutas e hortaliças *in natura* é de 10 mg.kg<sup>-1</sup>.

Dentre as monografias de agrotóxicos autorizadas pela ANVISA para uso agrícola que contém compostos a base de cobre estão o hidróxido de cobre, oxicloreto de cobre, óxido cuproso e sulfato de cobre. Especificamente para o cultivo do pimentão (*Capsicum annuum* L.) existem 57 ingredientes ativos de agrotóxicos autorizados, porém nenhum desses possui cobre em sua composição. (BRASIL, 2020)

O Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos de 2017-2018 analisou 326 amostras de pimentão e detectou resíduos de agrotóxicos não autorizados para uso nessa cultura em 263 delas, valor que representa 80,67% do total de amostras analisadas. O acefato foi o mais encontrado irregularmente nessa análise (BRASIL, 2019).

O cobre, como micronutriente, é essencial para a utilização de ferro na formação de hemoglobina e na maturação de neutrófilos, porém níveis excessivos desse metal influenciam no desempenho de enzimas responsáveis por proteger o organismo contra os danos provocados pelos radicais livres. Além disso, a intoxicação aguda por cobre causa danos no epitélio gastrointestinal (BARCELOUX, 1999; WHO, 1998 *apud* PEDROZO e LIMA, 2001).

Considerando que, para o ser humano, a principal fonte de cobre na dieta são os vegetais (WAPNIR, 1998), objetiva-se estudar a concentração de cobre bivalente em alimentos vegetais, relacionando os resultados com os agrotóxicos utilizados no cultivo desse alimento. Outrossim, é possível comparar o teor de cobre encontrado nas amostras com os limites mínimo recomendados e máximo permitidos na legislação brasileira.

Para tanto, o preparo das amostras ocorrerá inicialmente na etapa de trituração manual das mesmas. Em seguida, será feita uma digestão ácida, segundo preconizado por (TEDESCO *et al.* 1995).

O método analítico selecionado para o presente trabalho, a iodometria, envolve a adição de um excesso de iodeto de potássio a uma solução levemente ácida do analito que, ao reduzir, resulta numa quantidade estequiometricamente equivalente de iodo. Em seguida, titula-se o iodo liberado com tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), conforme descrito por Skoog *et al* (2006) e Ohlweiler (1981). Ademais, deve-se considerar que a aplicação de tratamentos de oxidação ou redução dos alimentos reduzem a biodisponibilidade do metal em questão (WAPNIR, 1998).

Segundo a Organização Mundial da Saúde, o limite superior da faixa aceitável de ingestão de cobre é incerto, estando entre 2 e 3  $\text{mg.kg}^{-1}$  por dia para os adultos. Esses valores foram baseados nos efeitos gastrintestinais provocados pela ingestão de água potável contaminada com cobre. Ressalta-se que a extrapolação das concentrações obtidas em animais de experimentação, quando aplicadas ao homem, não é adequada no caso de elementos essenciais como o cobre (WHO, 1998 *apud* PEDROZO e LIMA, 2001). Além disso, especula-se que a necessidade de cobre é diferente entre homens e mulheres (WAPNIR, 1998).

A Anvisa estabelece a Ingestão Diária Recomendada (IDR), ou seja, a quantidade de proteínas, vitaminas e minerais que deve ser consumida diariamente para atender às necessidades nutricionais da maior parte dos indivíduos de uma população sadia. A quantidade de cobre recomendada para um adulto é de 900  $\mu\text{g}$  por dia (BRASIL, 2005).

## **MATERIAL E MÉTODOS**

A primeira etapa experimental será a de aquisição de pimentões por meio da compra em supermercados e feiras livres. Posteriormente, realizar-se-á o preparo das amostras com a etapa de trituração manual das mesmas, seguida de uma digestão ácida, utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  *p.a.* e  $\text{H}_2\text{O}_2$  *p.a.*

A análise ocorrerá em amostras que possivelmente possuem quantidades diferentes de água e esse fator pode influenciar quando feita uma comparação entre o teor de cobre encontrado nas amostras. A fim de evitar tal diferença de concentração, metade das amostras passará pelo processo de secagem em estufa (via seca) e a outra parte será submetida à amostragem via úmida. A partir dessa variação no método, pode-se analisar se a secagem em estufa influencia na detecção do teor de cobre.

Após a titulação iodométrica, a partir dos volumes dos reagentes utilizados, será feito o cálculo da concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  em  $\text{mg.kg}^{-1}$ . As análises de cada amostra serão realizadas em triplicata, para uma maior confiabilidade dos resultados.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A etapa experimental não foi realizada até o momento devido às circunstâncias impostas pela pandemia de Sars-CoV-2, que impossibilitou o acesso ao Laboratório de Química do campus. Posto isso, nesse tópico serão apresentados resultados publicados nos últimos 10 anos, que motivaram o presente estudo.

Em tomates cultivados em estufa, a quantidade de cobre média encontrada foi de 13,864  $\text{mg.kg}^{-1}$ , valor em torno de 177% maior que o limite máximo permitido para esse vegetal na União Europeia (5  $\text{mg.kg}^{-1}$ ). A concentração de cobre no solo em que foi plantado o alimento, porém, foi menor que a encontrada neste. Foram analisadas também a concentração de cádmio e chumbo, encontradas abaixo do limite máximo permitido na União Europeia: 0,05 e 0,1, respectivamente. O estudo utilizou a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) como método analítico (KERAN *et al.*, 2012).

Outra pesquisa envolvendo metais pesados no tomate separou as amostras em dois grupos: em um foi feita higienização envolvendo água destilada e o outro não passou por esse processo

de limpeza. As amostras foram, então, dessecadas em estufa, para evitar ação microbiana e erros relacionados à diferença de água nos vegetais. Posteriormente foi feita uma digestão com ácido nítrico, utilizando micro-ondas. O método analítico utilizado foi a Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). O processo de limpeza diminuiu a concentração de todos os metais; para o cobre a redução foi de 3,25 a 28,20% nas amostras, sendo a concentração mais alta de 14,27  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  da massa seca, que foi encontrada em amostras não higienizadas (OSMA *et al*, 2011).

Bvenura e Afolayan (2012) analisaram a presença de metais pesados em vegetais cultivados em jardins domésticos. Para o cobre, as concentrações encontradas nos alimentos estudados, em  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , foram: 0,62 no repolho; 3,08 na cenoura; 6,87 no espinafre; 8,70 na cebola; e 7,46 no tomate.

Santos (2018) estudou a concentração de metais pesados presentes na alface, utilizando a digestão nítrico-perclórica para amostragem e Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) para análise. Nesse estudo, comparou-se a diferença de concentração entre as amostras cultivadas em sistema hidropônico com as no sistema convencional. Os teores de cobre variaram entre o limite de detecção e 34,93  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  no cultivo convencional, enquanto no cultivo hidropônico variaram entre 8,61 a 43,20  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . A pesquisa ainda menciona que uma das explicações para altas concentrações de metais na alface é a utilização de agrotóxicos não permitidos pela ANVISA para essas culturas.

A quantidade de cobre encontrada por Keran *et al* (2012) em tomates se encontra acima do limite máximo de 10  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  permitido como contaminante em frutas e hortaliças *in natura* pela Anvisa (BRASIL, 1998), além de ultrapassar o limite permitido na União Europeia (5  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Considerando o limite estabelecido no Brasil, os tomates analisados por (OSMA *et al*, 2011) apresentaram concentração de cobre que ultrapassava esse valor, sendo que os vegetais não higienizados demonstravam uma maior concentração do metal em comparação aos higienizados.

Os vegetais estudados por Bvenura e Afolayan (2012) apresentaram concentrações abaixo do limite máximo permitido pela Anvisa e os estudados por Santos (2018) apresentaram variação entre as amostras.

## CONCLUSÕES

O tema do trabalho é pertinente e de interesse da saúde pública, uma vez que o excesso de cobre e de outros metais podem acarretar em problemas na manutenção da vida humana e de outros seres vivos.

A partir da análise dos resultados apresentados, pode-se concluir que:

- a. o uso de agrotóxico pode aumentar consideravelmente a concentração de metais em alimentos;
- b. para a mesma metodologia de cultivo, a concentração de cobre varia de acordo com a cultura;
- c. no cultivo de tomates em estufa, a quantidade de cobre média encontrada foi de 13,864  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , valor em torno de 177% maior que o limite máximo permitido para esse vegetal na União Europeia (5  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ );
- d. processo de higienização pode reduzir a concentração do metal em alimentos.

## AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao PIBIFSP (Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica e Tecnológica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo) pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998. Aprova o Regulamento Técnico: "Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos" e seu Anexo: "Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos". Diário Oficial da União, Brasília, DF, 28 ago. 1998.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. PAINEL DE MONOGRAFIAS DE AGROTÓXICOS, 2020. Disponível em: <<http://portalanalitico.anvisa.gov.br/monografias-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 24 de setembro de 2020.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA): Primeiro ciclo do Plano Plurianual 2017-2020. Publicado em 2019. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>>. Acesso em: 20 de setembro de 2020.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005. Disponível em <[http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC\\_269\\_2005.pdf/2e95553c-a482-45c3-bdd1-f96162d607b3](http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_269_2005.pdf/2e95553c-a482-45c3-bdd1-f96162d607b3)>. Acesso em: 18 de setembro de 2020.
- BOMBARDI, L. M. Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Europeia. São Paulo: FFLCH - USP, 2017.
- BVENURA, C.; AFOLAYAN, A. J. Heavy metal contamination of vegetables cultivated in home gardens in the Eastern Cape. South Africa: University of Fort Hare, 2012.
- CARAPETO, C. Poluição das águas: Causas e efeitos. Lisboa: Universidade Aberta, 1999.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace Elements in the Soil and Plants. 3 ed. Boca Raton: CRC Pres, 1989.
- KERAN, H.; ODOBAŠIĆ, A; ĆATIĆ, S; SALKIĆ, M; ŠUBARIĆ, D; LUKIĆ, T; AHMETOVIĆ, N. Monitoring of heavy metals in tomato grown in greenhouse conditions. Dubai: 16th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology", 2012.
- OHLWEILER, O. A. Química analítica quantitativa. 3 ed. v2. Rio de Janeiro: LTC, 1981.
- OSMA, E.; OZYIGIT, I. I.; LEBLEBICI, Z.; DEMIR, G.; SERIN, M. Determination of Heavy Metal Concentrations in Tomato (*Lycopersicon esculentum* Miller) Grown in Different Station Types. Romênia: University of Bucharest, 2011.
- PEDROZO, M. de F. M.; LIMA, I. V. de. Cadernos de Referência Ambiental: Ecotoxologia do Cobre e seus compostos. v2. Salvador: Centro de Recursos Ambientais (CRA), 2001.
- SANTOS, C. R.. Sistema de Produção de Alface em Cultivo Convencional e Cultivo Hidropônico: Alimento de Qualidade?. Toledo: Unioeste, 2018.
- SANTOS, F. Aplicação de pesticidas em agricultura. Vila Real: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2000.
- SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R.. Fundamentos de Química Analítica. São Paulo: Editora Thomson, 2006.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H; VOLKWEISS, S.J. Análise de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre: Departamento de Solos, UFRGS. 1995. 174p. (Boletim Técnico n. 5). 2 ed. rev. amp.
- WAPNIR, R. A. Copper absorption and bioavailability. The American Journal of Clinical Nutrition, v. 67, p. 1054-1073, 1998.