

Avaliação do teor de minerais da *Ilex paraguariensis* da região Centro-Oeste do Estado do Paraná

Giseli Ducat e Sueli Pércio Quinaia¹

Departamento de Química, UNICENTRO
85040-080 Guarapuava, PR

(Recebido: 12 de dezembro de 2003)

Resumo: *O objetivo deste trabalho foi avaliar o teor dos metais Ca, Al, Mg, Fe, Zn, Cu, Na, K e Mn em amostras de erva-mate (Ilex paraguariensis) através da espectrometria de absorção atômica com chamas -FAAS. A extração dos metais em erva-mate foi realizada em meio ácido, utilizando-se uma solução de HCL 0,12 mol/L a uma temperatura de 70 °C por 10 min. O teor de metais foi avaliado em folhas e ramos da erva-mate e em plantas de origem nativa e cultivada coletadas na Região Centro-Oeste do Paraná.*

Palavras-chave: *erva-mate, metais, espectrometria de absorção atômica com chama*

Abstract: *In this work was evaluated the content of the metals: Ca, Al, Mg, Fe, Zn, Cu, Na, K and Mn in erva-mate (Ilex paraguariensis) using flame atomic absorption spectrometry. The extraction of metals in erva-mate was carried in 0,12 mol/L out HCl for 10 min. at 70 °C. It was evaluated the content of metals in leaves and branches, the differences between native and cultivated plants for samples collected in Midwest Paraná Region.*

Key words: *erva-mate, metals, flame atomic absorption spectrometry*

1 Introdução

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill), pertence à família Aquifoliácea, classificada pelo naturalista francês August de Saint Hillaire e, assim publicada em 1822, nas memórias do Museu de História Natural de Paris. Sabe-se, também, por

¹spquinaia@unicentro.br

declaração do próprio naturalista, que suas coletas foram realizadas nas proximidades de Curitiba, "Prov. de Saint Paul". Isso se explica porque, nessa época, a cidade de Curitiba pertencia ao Estado de São Paulo, do qual foi desmembrada em 1853 (MAZUCHOWSKI, 1991).

A área de dispersão natural da *Ilex paraguariensis* (erva-mate), abrange aproximadamente 540.000 km², compreendendo territórios do Brasil, Argentina e Paraguai, situados entre as latitudes de 21° e 30° sul e longitudes de 48°30' e 56°10' oeste, com altitudes variáveis entre 500 e 1000 m. A espécie pode ocorrer, não obstante, em pontos isolados, fora desses limites. Só no Brasil estão situados 450.000 km² do total. Ocorre, também, em regiões subtropicais e temperadas da América do Sul. No Brasil, sua área de dispersão inclui a região Centro-Norte do Rio Grande do Sul, quase todo o Estado de Santa Catarina, Centro-Sul e Sudoeste do Paraná, Sul de Mato Grosso do Sul e alguns trechos em São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais (MAZUCHOWSKI, 1991, CONGRESSO SUL-AMERICANO DE ERVA-MATE, 1997).

Durante a época do pré e pós-descobrimento do Brasil, o consumo de erva-mate como chá, já fazia parte do costume dos índios brasileiros, em sua região de ocorrência. O consumo de mate, principalmente sob a forma de chimarrão, faz até hoje parte do hábito alimentar, da cultura, das relações comerciais e da caracterização política dos Estados do Sul do Brasil, participando, também, como produto comercial entre os países Chile, Peru e Equador.

Economicamente, estima-se que a produção mundial de erva-mate se aproxima das 500 mil toneladas anuais: 260 mil na Argentina, 180 mil no Brasil e 30 mil no Paraguai. No Brasil, além de ser a principal atividade econômica de muitos produtores e municípios, rende diretamente aos produtores mais de R\$150 milhões. Aproximadamente 180 mil propriedades produzem a erva-mate, congregando cerca de 600 empresas e mais de 700.000 empregos. Sendo que, grande parte da produção de erva-mate se origina em ervais nativos, nos quais não se aplicam produtos químicos (CONGRESSO SUL-AMERICANO DE ERVA-MATE, 1997).

No Estado do Paraná, a ocorrência de erva-mate está concentrada abaixo do paralelo 24° S - Região Centro Sul - mais precisamente nas micro-regiões dos Campos de Guarapuava e Médio Iguazu que produzem mais de 80% da erva-mate do Paraná (SEAB PARANA, 1997). Essa cultura é a base econômica, para cerca de 51 mil pequenos e médios produtores rurais com uma área ocupada de 283 mil ha, 91,2% correspondem a ervais nativos e 8,8% a ervais plantados e adensamentos. São 256 indústrias processadoras distribuídas em 176 municípios predominando empresas de pequeno porte, com capacidade instalada de 2534 T/dia (SEAB PARANA, 1993). Da produção brasileira 80%, destina-se ao mercado interno, sendo que 96% na forma de chimarrão e 4% como chás e refrigerantes, corante natural, emulsificantes, etc (COMISSÃO ORGANIZADORA, 1996).

Alguns países importadores da erva-mate, como Japão, Alemanha e Estados Unidos, passaram a demonstrar interesse pelo produto mate, principalmente para fins alimentícios e medicinal. A procura, também, deve-se à existência das colônias brasileiras instaladas nesses países e que possuem o hábito do chimarrão. O principal mercado comprador da erva-mate brasileira são os países que fazem parte do

Mercado Comum do Sul (MERCOSUL). O Uruguai recebeu cerca de 83,4% das exportações brasileiras de mate (cancheado e beneficiado), sendo o maior importador, o Chile 12,7%, e os demais países 3,9%. A zona produtora de erva-mate está dividida entre Brasil, Argentina e Paraguai. As regiões apresentam certa similaridade nas tendências climáticas, mas por características próprias de cada uma e das diferenças no sistema de produção e beneficiamento, ocorrem diferenças no sabor do produto, principalmente em ervais cultivados (*CONGRESSO SUL-AMERICANO DE ERVA-MATE, 1997*).

Os metais encontrados na erva-mate Cu, Mn, Zn, Ca, K, Mg, Fe e Na são de suma importância nutricional para uma grande variedade de organismos vivos, atuando benéficamente na saúde do homem. Dessa forma, determinar os teores dos mesmos na erva-mate é importante (*SANZ e ISASA, 1991*).

Entre as técnicas analíticas aplicáveis para a determinação de minerais em folhas de ervas destinadas ao uso medicinal ou alimentício, pode-se citar a espectrofotometria de absorção molecular (UV-VIS), a espectrometria de absorção e de emissão atômica (respectivamente AAS e AES) e a espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (*TAYLOR, 1999*). Dentre as técnicas mais usadas, a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) é a que aparece com maior frequência na literatura, pois a técnica, além de simplicidade, oferece grande sensibilidade para a maioria dos metais encontrados nas plantas, como é o caso do Ca, Mg, K e Na.

Garcia *et. al* (1997) determinaram o teor de Fe, Ca, Mn, Mg, Na, K, Zn, Cu na folha da erva-mate e no produto comercial por FAAS. Observaram diferenças significativas entre o teor obtido na matéria prima e o produto final, sugerindo a existência de alguma fonte de contaminação durante o processo de industrialização. (*SALACINSKI et. al., 1992*) determinaram a concentração de Al em amostras de água do mar, infusões de chá e café e também em folhas de chá utilizando um sistema de pré-concentração em fluxo acoplado a FAAS. Esses autores descreveram um método simples, rápido e de baixo custo com um erro relativo de 2% para dez medidas consecutivas.

Reissmann *et. al.* (1994) e Reissmann *et. al.* (1999) estudaram a composição química da folha de erva-mate em diferentes manejos do solo. Os resultados apontaram diferenças de teores de P que variaram de 0,5 a 3,2 g/kg, de Mn (346 a 3330 mg/kg) e de Al (167 a 1235 mg/kg). Devido ao crescente aumento no consumo da erva-mate na Europa, Sanz e Isasa (1991) interessaram-se em determinar os teores de Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn e Zn em erva-mate. As amostras foram incineradas e dissolvidas em uma mistura de HCl/HNO₃ e posteriormente determinadas por FAAS. Os resultados apontaram altos teores de K, Mg e Mn. Lavilla, Filgueira e Bendich, (1999) escreveram vários métodos de digestão de amostras vegetais via microondas, incluindo algumas ervas, para a determinação de metais empregando a espectrometria de absorção atômica com chama. Costa (1999) investigou a extração de Al, Ca, Mg e Mn em chás da flora brasileira nos seguintes meios: H₂O, HNO₃ 0,14 mol/L e 1,4 mol/L e HCl 0,12 mol/L e 1,2 mol/L, resultando uma extração mais eficiente em meio clorídrico.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o teor de nove metais (Fe, Al, Ca, Mn, Mg, Na, K, Zn e Cu) presentes na erva-mate (*Ilex paraguariensis*), da região Centro-Oeste do Estado do Paraná, especificadamente em seus ramos e folhas, e a diferença no teor dos metais presentes na erva cultivada e nativa e, além do teor de minerais em plantas de diferentes locais da região.

2 Parte experimental

2.1 Instrumentação

As determinações de Fe, Ca, Mg, Mn, Cu, Zn, Al, Na e K foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica com chama (Varian modelo 220), equipado com lâmpadas de cátodo oco da marca Varian. Os parâmetros instrumentais estão apresentados na Tabela 1. Todas as medidas de absorvância foram realizadas no modo integração de área e as amostras preparadas em triplicatas e descontados os seus respectivos brancos. Para efetuar as análises, utilizou-se a técnica da curva de calibração com padrões conhecidos de todos os metais avaliados.

Condições instrumentais				
Metais	Comprimento de onda (nm)	Resolução(nm)	Corrente (mA)	Chama
Fe	248,3	0,2	5	ar / C ₂ H ₂
Ca	422,7	0,5	10	C ₂ H ₂ / N ₂ O
Mn	279,5	0,2	5	ar / C ₂ H ₂
Mg	285,2	0,5	4	ar / C ₂ H ₂
Cu	324,7	0,5	4	ar / C ₂ H ₂
Zn	312,9	1,0	5	ar / C ₂ H ₂
Na	589,0	0,5	5	ar / C ₂ H ₂
Al	309,3	0,5	10	C ₂ H ₂ / N ₂ O
K	766,5	1,0	5	ar / C ₂ H ₂

Tabela 1. Parâmetros instrumentais para determinação de metais por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

2.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e a água utilizada na preparação de todas as soluções foi água ultra-pura destilada e deionizada (Human UP 900). Preparou-se uma solução de ácido clorídrico 0,12 mol/L para efetuar a extração dos metais na erva-mate. A escolha do HCl (0,12 mol/L) foi feita conforme estudo realizado por Costa (1999) sobre a eficiência de extração ácida em diferentes chás. As soluções de trabalho foram preparadas no mesmo dia da análise, por meio das soluções estoque de Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, K, Al, Na e Zn, contendo concentração 1000 µg/mL.

2.3 Amostras

As amostras de erva-mate foram coletadas em diferentes locais da região Centro-Oeste do Estado do Paraná. As amostras foram secas em lugar arejado durante uma semana aproximadamente, separaram-se, então, os ramos das folhas deixando-os armazenados em embalagens de papel devidamente identificadas. As folhas foram trituradas em um processador doméstico e armazenadas em potes plásticos devidamente descontaminados em solução de HNO_3 1% v/v por um período de 24 h.

2.4 Procedimento

Na extração ácida, pesou-se 5,00 g das folhas da erva-mate secas e trituradas, adicionou-se 50 mL de HCl 0,12 mol/L e levou-se à uma chapa de aquecimento mantida sob temperatura de aproximadamente 70°C por um período de 10 min. Filtraram-se as amostras e os volumes foram completados para balões de 100 mL com solução de HCl 0,12 mol/L.

No tempo de extração, para avaliar a influência do tempo de extração no teor dos metais contidos nas folhas de erva-mate, utilizou-se os tempos de 10, 20 e 30 min. As amostras foram filtradas e os volumes foram completados para 100 mL e estocadas em frascos plásticos previamente descontaminados.

Análise de metais na erva-mate: nesta análise, avaliou-se o teor de metais nas folhas, nos ramos da erva-mate, em plantas nativas e cultivadas e em amostras coletadas em diferentes locais da Região Centro-Oeste do Paraná. O Procedimento de análise utilizado foi descrito no item extração ácida e o tempo de extração foi o de 10 min. O procedimento foi feito sempre em triplicata para cada uma das amostras. Para a análise dos dados obtidos aplicou-se um estudo quimiométrico para a interpretação dos resultados (*BRUNS e FAIGLE, 1985*). A análise de componente principal (PCA) foi utilizada como ferramenta e os cálculos foram feitos no *software* Matlab 5.2 (The Math Works, USA). A PCA é um método exploratório, porque ajuda na elaboração de hipóteses gerais a partir dos dados coletados. Ela é capaz de separar a informação importante da redundante. Para a análise exploratória, é de fundamental importância entender que os *scores* fornecem a composição das CPs em relação aos objetos (amostras), enquanto os *loadings* fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. Como as CPs são ortogonais, é possível examinar as relações entre os objetos através dos gráficos dos *scores* projetados nas primeiras CPs, e entre as variáveis através dos gráficos dos *loadings*. Esses gráficos apresentam informações úteis sobre tendências subjacentes e características da estrutura dos dados, tais como, agrupamentos de objetos ou variáveis e caracterização dos chamados *outliers* (amostras que não se encaixam no modelo). O estudo conjunto de *scores* e *loadings* permite estimar a influência de cada variável em cada objeto.

3 Resultados e discussão

3.1 Estudo do tempo de extração dos metais

Para otimizar o tempo de extração dos metais (Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, K, Al, Na e Zn), efetuaram-se extrações em 10, 20 e 30 min. Observou-se que o tempo de extração não influenciou significativamente nos teores de metais, pois as concentrações dos elementos permaneceram praticamente constantes entre 10 a 30 min. Dessa forma fixou-se o tempo de 10 min.

3.2 Determinação dos metais em ramos e folhas

Neste estudo, verificou-se qual parte da erva-mate apresenta maior teor dos metais analisados. Avaliou-se o teor de metais presentes nas folhas e ramos da erva-mate, visto que na industrialização são utilizadas mais folhas (70%) do que os ramos (30%) no produto final. Como resultado da extração em folhas e ramos usando o meio HCl 0,12 mol/L e o tempo de 10 min., obtiveram-se os dados da Tabela 2. Observou-se que o teor dos metais foi sempre superior nas folhas do que nos ramos, provavelmente, isso ocorre porque a folha é o sítio das reações fotossintéticas e de outras reações do metabolismo energético (*MALAVOLTA, 1980*).

Metais	Ramos($\mu\text{g/g}$)	Folhas($\mu\text{g/g}$)
Ferro	9,18	22,32
Cobre	4,38	6,32
Zinco	21,47	26,34
Sódio	35,11	36,85
Manganês	168,50	845,00
Magnésio	1.666,35	3.310,00
Potássio	318,31	405,63
Cálcio	2.357,00	3.763,00
Alumínio	9.865,00	10.695,00

Tabela 2. Determinação do teor de metais em ramos e folhas da erva-mate. Meio: HCl 0,12 mol/L. Tempo de extração: 10 min.

3.3 Determinação dos metais em erva-mate nativa e cultivada

Como a erva-mate já existia, quando os primeiros colonizadores chegaram ao Estado do Paraná, essas plantas são chamadas nativas. Já as ervas cultivadas são plantas mais jovens cultivadas pelo homem. Como resultado da extração em plantas nativas e cultivadas usando o meio HCl 0,12 mol/L e o tempo de 10 min., obtiveram-se os dados da Tabela 3.

Verificou-se que as plantas cultivadas apresentaram teores de metais inferiores às nativas. A diferença dos teores obtidos entre as ervas cultivadas e nativas pode ocorrer devido à idade das plantas, que afeta a distribuição dos nutrientes móveis

para outros órgãos, como folhas novas, órgãos de reserva e regiões de crescimento, de 60 a 85% da maioria dos nutrientes podem ser conservados desta maneira, com exceção do cálcio, que é um elemento imóvel na planta (MAZUCHOWSKI, 2001). Outro ponto importante é o fato que nas ervas cultivadas o solo pode ter sofrido alterações em sua composição mineral, já que isso foi realizado com a ação do homem, e nas nativas, o solo está em equilíbrio com os minerais de origem natural. A Figura 1 apresenta os gráficos das duas primeiras CPs. Os gráficos de *scores* permitem a caracterização de tendências entre os locais de cultivo da erva-mate. O gráfico de *scores* separou claramente as plantas nativas (eixo negativo PC2) das cultivadas (eixo positivo PC2). Os pontos 1 (nativa) e 2 (cultivada) pertencem a Cachoeira dos Turcos, os pontos 3 (nativa) e 4 (cultivada) a Faxinal dos Fiúza e os pontos 5 (nativa) e 6 (cultivada) a Guairacá. Observou-se que as amostras, mesmo sendo de um mesmo local, apresentaram diferenças significativas com relação ao conteúdo metálico.

Metais	Locais					
	Cachoeira dos Turcos		Faxinal dos Fiúza		Guairacá	
	Nativa	Cultivada	Nativa	Cultivada	Nativa	Cultivada
	($\mu\text{g/g}\pm\text{SD}$)	($\mu\text{g/g}\pm\text{SD}$)	($\mu\text{g/g}\pm\text{SD}$)	($\mu\text{g/g}\pm\text{SD}$)	($\mu\text{g/g}\pm\text{SD}$)	($\mu\text{g/g}\pm\text{SD}$)
Fe	28,06	16,84	16,29	10,95	19,08	13,34
	$\pm 0,11$	$\pm 0,01$	$\pm 0,05$	$\pm 0,07$	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$
Cu	9,00	4,88	4,21	3,28	9,08	7,52
	$\pm 0,02$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$
Zn	18,58	11,72	37,28	8,94	23,04	20,34
	$\pm 0,05$	$\pm 0,04$	$\pm 0,05$	$\pm 0,02$	$\pm 0,07$	$\pm 0,05$
Na	54,17	42,56	53,16	45,26	36,91	34,96
	$\pm 0,00$	$\pm 0,32$	$\pm 0,08$	$\pm 0,22$	$\pm 0,30$	$\pm 0,23$
Mn	1.048,50	499,50	1.099,00	1.097,50	555,50	443,50
	$\pm 0,15$	$\pm 0,00$	$\pm 0,14$	$\pm 0,13$	$\pm 0,05$	$\pm 0,02$
Mg	5.675,10	2.712,00	6.195,40	6.111,40	2.607,50	1.097,00
	$\pm 0,26$	$\pm 0,07$	$\pm 0,27$	$\pm 0,24$	$\pm 0,16$	$\pm 0,04$
K	8.628,80	8.442,00	8.232,05	7.957,07	10.998,50	10.685,50
	$\pm 0,11$	$\pm 0,06$	$\pm 0,14$	$\pm 0,16$	$\pm 0,12$	$\pm 0,09$
Ca	5.013,00	4.057,50	5.822,00	4.309,00	2.293,00	1.842,00
	$\pm 0,00$	$\pm 0,04$	$\pm 0,36$	$\pm 0,29$	$\pm 0,09$	$\pm 0,06$
Al	16.580,00	11.017,50	18.716,50	18.020,00	12.997,50	10.550,00
	$\pm 0,34$	$\pm 0,47$	$\pm 0,71$	$\pm 0,70$	$\pm 0,47$	$\pm 0,5$

Tabela 3. Determinação do teor de metais em folhas de erva-mate cultivada e nativa

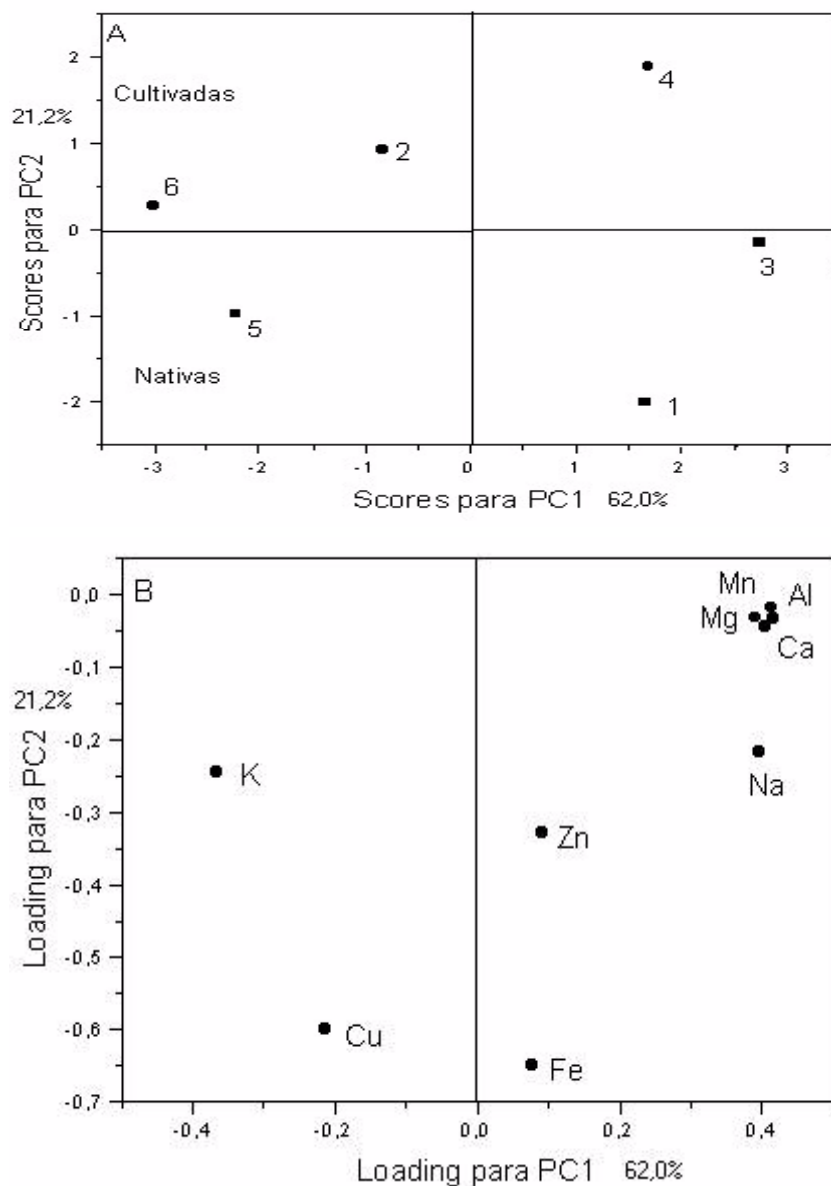


Figura 1: Resultado da análise de componentes principais (PCA) mostrando as duas primeiras componentes principais para os dados: (A) *score* e (B) *loading* relacionando o local de coleta, natureza da planta: nativa ou cultivada e o teor dos metais nas folhas de erva-mate. Pontos de coleta: Cachoeira dos Turcos: 1 (nativa), 2 (cultivada); Faxinal dos Fiúza: 3 (nativa), 4 (cultivada); Guairacá: 5 (nativa), 6 (cultivada).

3.4 Determinação dos metais em erva-mate da Região Centro-Oeste do Paraná

Neste estudo, compararam-se os teores de metais em ervais de cinco regiões diferentes do Centro Oeste do Estado do Paraná, sem o conhecimento se estas plantas eram nativas ou cultivadas, as regiões escolhidas para o estudo foram as cidades de: Prudentópolis, Laranjeiras do Sul, Palmeirinha, Pinhão e Faxinal do Céu. Os dados da Tabela 4 apresentam os valores obtidos para os nove metais determinados nas amostras de ervas mate coletadas nos diferentes locais. A variação observada, entre os valores medidos pode ser devido ao solo de origem e a natureza da planta: nativa ou cultivada. Os gráficos da Figura 2 foram calculados utilizando-se os dados das Tabelas 3 e 4. A PCA dividiu os dados em quadrantes, sendo que os pontos 1, 5, 7 e 8 ficaram no eixo negativo de PC2 e os pontos 9, 10, 11 e 4 no eixo positivo. Os pontos 2 e 3 apresentaram valores intermediários. No eixo positivo da PC1 encontram-se os pontos 1, 3 e 4, os demais pontos de coleta encontram-se no eixo negativo.

Metais	Região				
	Prudentópolis ($\mu\text{g/g}\pm\text{SD}$)	Laranj.do Sul ($\mu\text{g/g}\pm\text{SD}$)	Palmeirinha ($\mu\text{g/g}\pm\text{SD}$)	Pinhão ($\mu\text{g/g}\pm\text{SD}$)	Faxinal do Céu ($\mu\text{g/g}\pm\text{SD}$)
Fe	19,68 $\pm 0,007$	18,80 $\pm 0,020$	16,45 $\pm 0,010$	15,38 $\pm 0,070$	13,80 $\pm 0,070$
Cu	5,67 $\pm 0,010$	5,35 $\pm 0,010$	6,64 $\pm 0,004$	5,51 $\pm 0,020$	4,03 $\pm 0,009$
Zn	9,21 $\pm 0,004$	17,96 $\pm 0,003$	21,36 $\pm 0,002$	18,95 $\pm 0,050$	17,80 $\pm 0,030$
Na	39,84 $\pm 0,020$	49,04 $\pm 0,040$	31,18 $\pm 0,010$	28,96 $\pm 0,150$	21,14 $\pm 0,080$
Mn	521,15 $\pm 0,006$	209,60 $\pm 0,003$	872,00 $\pm 0,008$	894,50 $\pm 0,020$	971,15 $\pm 0,010$
Mg	4.431,40 $\pm 0,030$	4.443,00 $\pm 0,004$	3.443,20 $\pm 0,006$	2.046,50 $\pm 0,020$	2.185,60 $\pm 0,030$
K	10.576,60 $\pm 0,060$	10.434,00 $\pm 0,255$	11.371,51 $\pm 0,090$	11.400,20 $\pm 0,020$	11.006,70 $\pm 0,030$
Ca	2.983,00 $\pm 0,040$	2.265,00 $\pm 0,070$	2.723,00 $\pm 0,060$	4.349,40 $\pm 0,020$	4.750,00 $\pm 0,040$
Al	7.645,00 $\pm 1,12$	7.147,00 $\pm 0,705$	10.477,50 $\pm 1,16$	14.625,00 $\pm 1,00$	14.885,00 $\pm 0,90$

Tabela 4. Determinação do teor de metais em erva-mate de diferentes regiões do Centro-Oeste do Estado do Paraná.

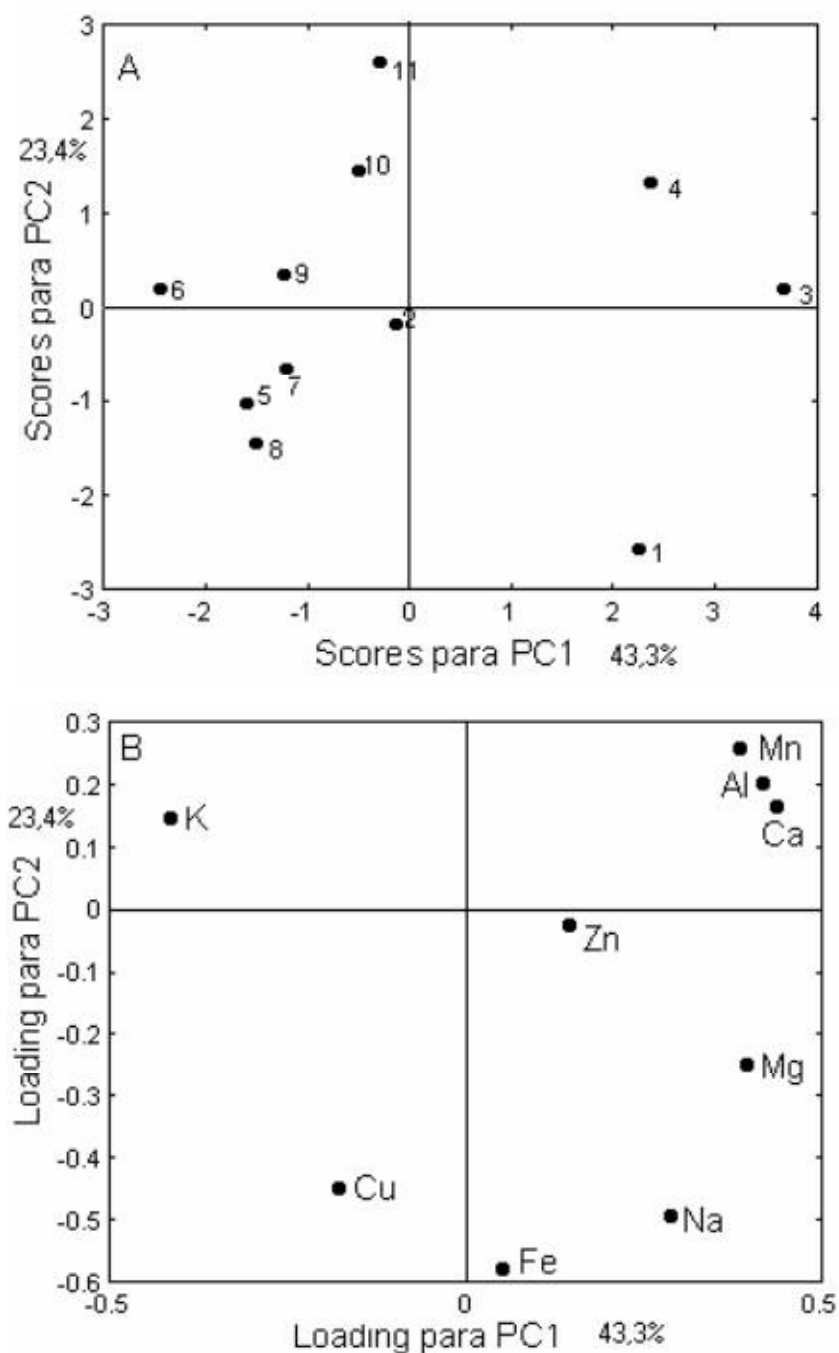


Figura 2: Resultado da análise de componentes principais (PCA) mostrando as duas primeiras componentes principais para os dados: (A) *score* e (B) *loading* relacionando o local de coleta e o teor dos metais nas folhas de erva-mate. Pontos de coleta: Cachoeira dos Turcos: 1 e 2; Faxinal dos Fiúza: 3 e 4; Guairacá: 5 e 6; Prudentópolis: 7; Laranjeiras do Sul: 8; Palmeirinha: 9; Pinhão: 10; Faxinal do Céu: 11.

As figuras 1A e 2A sugerem que os pontos de coleta de erva-mate 9, 10, e 11 podem ser de origem cultivada, pois apresentaram semelhanças com os pontos de coleta 2, 4 e 6 que são ervais cultivados. Os pontos 7 e 8 podem ser de origem nativa pois agruparam-se no eixo negativo de PC2 juntamente com os pontos 1 e 5. Os gráficos de *loadings* permitem a caracterização de tendências entre as variáveis.

As figuras 1B e 2B apresentaram o mesmo perfil com relação as variáveis (metais). Os metais K e Cu sempre aparecem no eixo negativo da PC1 e os demais metais no eixo positivo. As figuras de *loadings* para PC1 (1B e 2B) apresentaram a mesma tendência para os locais de coleta 1, 3 e 4 que são respectivamente Cachoeira dos Turvos, Faxinal dos Fiuza e Guairacá. Estes três pontos estão localizados muito próximos uns dos outros na região Centro-Oeste (no máximo 40 km). Os demais pontos de coleta estão distantes aproximadamente 50 a 150 km uns dos outros e apresentam a mesma concentração dos metais K e Cu independente do local de coleta da erva-mate. Os teores dos demais metais variaram significativamente de um local de coleta para outro.

4 Conclusões

Após a otimização do método, para o tempo de extração dos metais na erva-mate com o uso de HCl 0,12 mol/L, verificou-se que o tempo de extração não se mostrou crítico dentro dos intervalos estudados, sendo que 10 min. foram suficientes para a extração dos metais. Na análise de folhas e ramos, verificou-se que a concentração dos metais foi sempre superior nas folhas do que nos ramos da erva-mate. Estudando as diferenças entre os teores de metais em plantas nativas e cultivadas, constatou-se que as plantas com maior idade fisiológica são as que possuem um conteúdo metálico maior, pois, com o passar dos anos, as plantas acumulam minerais em suas folhas e ramos para posterior redistribuição para outros órgãos. Observou-se que o teor metálico nas folhas de erva-mate é fortemente determinado pela composição do solo de cultivo e pela natureza da planta, pois diferenças significativas foram constatadas entre as amostras analisadas. Por meio da PCA, verificou-se que a maioria das amostras apresenta sempre o mesmo teor de K e Cu (pontos: 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11), enquanto que as amostras coletadas nos pontos 1, 2 e 4 apresentaram teores distintos entre os íons metálicos determinados.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UNICENTRO pelo suporte financeiro.

Referências

- BRUNS, R. E. e FAIGLE, J. F. G. *Química Nova*, 4, 84, 1985.
- COMISSÃO ORGANIZADORA. *Diagnóstico e perspectivas da erva-mate no Brasil*. Chapecó, 1996.

- CONGRESSO SUL-AMERICANO DA ERVA-MATE, *Reunião Técnica do cone sul sobre a cultura da erva-mate*, EMBRAPA-CNPQ (Documentos, 33, Curitiba), 1997.
- COSTA, L.M. *Avaliação de procedimentos para o preparo de amostras visando a determinação de Al, Ca, Mg e Mn*. São Carlos, 1999. Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos.
- GARCIA, R.V. *et al.* Minerals content of paraguayan yerba mate. *Arch. Latinoamer. Nutr.*, 47, p. 77-80, 1997.
- LAVILLA, I., FILGUEIRAS, A. V. e BENDICHO, C. Comparison of digestion methods for determination of trace minor metals in plant samples. *Journal Agr. Food Chem.* 47, p. 5072-5077, 1999.
- MALAVOLTA, E. Elementos de nutrição mineral de plantas. *Agronômica Ceres*. São Paulo, SP, 1980.
- MAZUCHOWSKI, J. Z. *A cultura da erva-mate*. 2 Ed., Curitiba: Emater, 1991.
- MAZUCHOWSKI, J.Z. *Incorporação e Exportação de Biomassa e de Nutrientes Pela Erva-Mate*, Curitiba: UFPR, 2001.
- OLIVEIRA, Y. M. M.; ROTTA, E. Área de distribuição natural de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil), In: *Seminário sobre atualidades e perspectivas florestais*, Curitiba : EMBRAPA-CNPQ, Documentos, 33, 1985.
- SALACINSKI, H. J., *et al.* Coupled flow injection analysis flame absorption spectrometry for the quantitative determination of aluminum in beverages and water incorporating online cation exchange. *Anal. Chim. Acta.*, 269, p. 1-7, 1992.
- SANZ, M. D. T. e ISASA, M. E. T. Mineral elements in mate (*Ilex-paraguariensis st hil*). *Arch Latinoamer. Nutr.*, 41, p. 441-454, 1991.
- SEAB PARANÁ. *Diagnóstico e alternativas para a erva-mate Ilex paraguariensis*. Curitiba, 1997.
- SEAB PARANÁ. *Erva-Mate - Prospecção tecnológica da cadeia produtiva*. Documento executivo, Curitiba, 1993.
- REISSMANN, C .B. , *et al.* Relationship between total content and the water soluble fraction of foliar K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn and Al in erva-mate (*Ilex paraguariensis*). *Arch. Biol. Technol.*, 37, p. 959-971, 1994.
- REISSMANN, C. B. *et al.* Chemical composition of *Ilex paraguariensis* St. Hill. under different management conditions in seven localities of Paraná state. *Braz. Arch. Biol. Technol.*, 42, 187-193, 1999.
- TAYLOR, A. *et al.* Clinical and biological materials, foods and beverages. *Journal Anal. At.Spectrom.*, 14, p. 717-781, 1999.