

## AVALIAÇÃO DA LABILIDADE DE ALUMÍNIO EM INFUSÕES DE ERVA-MATE EMPREGANDO VOLTAMETRIA ADSORTIVA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA

Bruna Kauely de Campos<sup>a</sup>, Jéssica Pacheco dos Prazeres<sup>a</sup>, Yohandra Reyes Torres<sup>a</sup>, Vanessa Egéa dos Anjos<sup>a,b</sup> e Sueli Pércio Quinaia<sup>a,\*</sup><sup>a</sup>Departamento de Química, Universidade Estadual do Centro-Oeste, 85040-080 Guarapuava – PR, Brasil<sup>b</sup>Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 84030-900 Ponta Grossa – PR, Brasil

Recebido em 27/03/2014; aceito em 23/06/2014; publicado na web em 11/08/2014

EVALUATION OF ALUMINUM LABILITY IN YERBA MATE INFUSIONS BY ADSORPTIVE CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRY. Infusions of yerba mate obtained at different stages of industrialization were evaluated to determine the bioavailable fraction of Al. Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry using DASA (complexing agent) was applied to determine the labile fraction of Al at pH 5.0 and pH 8.0 for the total fraction of dissolved Al. The results indicate that on average 60% of Al is complexed with organic compounds, minimizing their bioavailability; however, the labile fraction exceeds by up to 4 times the maximum weekly intake recommended by the World Health Organization.

Keywords: speciation; aluminum; tea; 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid.

## INTRODUÇÃO

A erva-mate é um produto de origem natural conhecida cientificamente como *Ilex paraguariensis* St. Hil., cultivada em países sul-americanos.<sup>1-4</sup> A erva-mate após processamento industrial é consumida como bebida sob a forma de infusão quente (chimarrão ou chá-mate) e infusão fria (tererê).<sup>1,3,5,6</sup> A composição química da erva-mate é bastante complexa e apresenta uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Considerando-se os inúmeros componentes bioativos presentes na erva-mate, como os compostos fenólicos e flavonoides, efeitos benéficos à saúde humana podem ser atribuídos ao seu consumo por apresentarem ação anticancerígena, anti-inflamatória, antiviral e diurética.<sup>1,5-8</sup> A erva-mate também pode agir no combate a radicais livres por meio da atividade antioxidante proveniente de alguns compostos orgânicos presentes na planta.<sup>5,8-11</sup> Também pode ser considerada uma fonte de minerais como Fe, Ca, K e Zn que dependendo da sua forma e concentração podem ser essenciais ao organismo humano.<sup>12,13</sup> Porém, a erva-mate pode apresentar teores mais elevados de espécies metálicas. Por exemplo, para Al os teores podem variar nas folhas de 254 a 616 mg kg<sup>-1</sup>, considerando o total, enquanto que em infusões da bebida os valores de Al solúvel variam de 0,5 a 3,75 mg L<sup>-1</sup>.<sup>1,12,13</sup>

O Al é um elemento que não apresenta função biológica conhecida e pode estar relacionado com doenças neurotóxicas e comportamentais como as doenças de Alzheimer, Parkinson e, ainda, encefalopatia de diálise.<sup>14-19</sup> Ainda não são conhecidos e estabelecidos os mecanismos envolvidos na toxicidade do Al.<sup>14</sup> Assim, estudos sobre o conhecimento da composição da erva-mate e suas infusões ainda são necessários do ponto de vista nutricional e toxicológico. Nos dias atuais é conhecido que a determinação da concentração total de um dado elemento não fornece dados para a estimativa da disponibilidade biológica e, conseqüentemente, dados sobre a toxicidade do mesmo. Estudos que permitem essa estimativa devem ser baseados no estudo da especiação do elemento, ou seja, da determinação das formas e espécies químicas presentes em uma dada matriz de interesse.<sup>20-22</sup>

No que diz respeito à erva-mate e suas infusões, o Al pode estar presente em formas poliméricas e monoméricas, especialmente na

forma de íons hidratados livres (Al<sup>3+</sup>), complexados a compostos orgânicos e inorgânicos naturais.<sup>1,18,23</sup> Nem todas as espécies de Al apresentam a mesma disponibilidade biológica. As espécies de maior labilidade e toxicidade são as formas monoméricas, tanto os íons hidratados livres, quanto os complexos cineticamente reversíveis, normalmente o Al complexado por ligantes inorgânicos. Entre as formas poliméricas do Al, o AlO<sub>4</sub>Al<sub>12</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub><sup>7+</sup> parece ser a única forma tóxica.<sup>16,18</sup> Os compostos orgânicos da erva-mate, principalmente os compostos fenólicos que incluem os flavonoides possuem sítios disponíveis para a complexação do Al, reduzindo sua toxicidade.<sup>1,16,18</sup> Os procedimentos mais utilizados para a especiação de elementos metálicos são baseados em métodos espectrométricos e eletroanalíticos.<sup>21,23-27</sup> A voltametria é uma técnica clássica na análise de especiação, pois apresenta elevada sensibilidade, seletividade, baixo custo e ainda possibilita avaliar a interação entre os ligantes de uma amostra com os íons metálicos.<sup>21,23,28,29</sup> A determinação do Al por voltametria empregando eletrodo de gota pendente de mercúrio como eletrodo de trabalho é dificultada devido a interferências causadas pelos íons H<sup>+</sup> e íons dos metais alcalinos e alcalinos terrosos.<sup>29-31</sup> Assim, a sua determinação pode ser realizada por meio da formação de um complexo entre o Al e um quelante de característica eletroativa como o violeta de solocromo RS, 8-hidroquinolina, cupferron e o vermelho de alizarina S ou DASA (*do inglês* - 1,2-Dihydroxyanthraquinone-3-Sulfonic Acid), empregando Voltametria Adsorptiva de Redissolução Catódica.<sup>23,29,30-34</sup> Assim, o complexo eletroativo é adsorvido no eletrodo de trabalho durante uma etapa de pré-concentração e realiza-se o processo de redissolução do complexo adsorvido com a varredura do potencial no sentido catódico. Nesta etapa, o complexo, o metal ou o ligante são reduzidos. A determinação de Al por meio da voltametria adsorptiva de redissolução aliada ao uso de um agente complexante já foi descrita na literatura.<sup>23,29,30</sup> Contudo, estudos envolvendo a especiação de Al por voltametria com eletrodo de mercúrio ainda são escassos. van den Berg *et al.*,<sup>29</sup> propuseram o uso do agente de complexação DASA na especiação de Al em amostras ambientais e Wang *et al.*,<sup>23</sup> estudaram a especiação do Al em amostras de águas naturais por voltametria usando violeta de solocromo RS como agente complexante. Nestes dois trabalhos citados, os procedimentos para especiação de Al se basearam na diferença de afinidade entre os agentes complexantes e as diferentes formas do Al em diferentes

\*e-mail: spquinaia@gmail.com

pH. Quando a reação de complexação ocorre em meio ácido (pH 4,0-5,0), o ligante apresenta capacidade de complexar apenas as formas monoméricas lábeis de Al. Em condições alcalinas (pH 8,0-9,0), a formação dos complexos é favorecida (cineticamente e termodinamicamente) devido a uma competição entre a matéria orgânica e os ligantes pelo Al, o Al total dissolvido é complexado pelo DASA ou violeta de solocromo.<sup>23,29</sup>

Nesse contexto, a proposta desse trabalho foi otimizar e validar um protocolo analítico voltado à especificação do Al em amostras alimentares, especialmente em infusões preparadas com erva-mate utilizando a voltametria adsorviva de redissolução catódica (VAdsRC) empregando o DASA como agente complexante. Além disso, a labilidade do Al foi avaliada em amostras de erva-mate provenientes das diferentes etapas do processo industrial e também de infusões preparadas com erva-mate comercial.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Equipamentos e reagentes

O analisador voltamétrico utilizado foi o 757 VA Metrohm controlado por microcomputador e software 757 VA Computrace. A célula eletroquímica foi composta pelo eletrodo prata-cloreto de prata (Ag/AgCl, preenchido com 3,0 mol L<sup>-1</sup> de KCl) como referência, eletrodo de platina como auxiliar e o eletrodo de gota pendente de mercúrio como eletrodo de trabalho. Para o ajuste de pH foi empregado um potenciômetro digital (Hamman, pH 21) e um eletrodo de vidro combinado. As medidas espectrofotométricas foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção molecular (Varian Cary 50 Bio) com cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. As determinações de Al total (Al<sub>T</sub>) foram realizadas em espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) – Varian, modelo AA 220, equipado com lâmpada de cátodo oco da marca Varian e lâmpada de deutério como corretor de fundo. Para efetuar as análises, utilizou-se a técnica da curva de calibração com solução padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup>.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura (TKA-GenPure – Thermo Scientific). As soluções dos íons de Al e Ca foram preparadas por meio da diluição de soluções padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Biotec, Brasil). Soluções de cloreto de amônio e de bromato de potássio (Carlo Erba) foram utilizadas como eletrólito de suporte nos ensaios voltamétricos. Utilizou-se o agente complexante vermelho de alizarina S - DASA (Reagen) e soluções diluídas de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico (Biotec) para ajustes de pH. Para as medidas espectrofotométricas utilizou-se uma solução metanólica de 1 g L<sup>-1</sup> de ácido gálico (Vetec, 99%), uma solução tampão saturada com 1,89 mol L<sup>-1</sup> de carbonato de sódio e 0,0425 mol L<sup>-1</sup> de tártarato de sódio em pH alcalino, o reagente Folin-Ciocalteu (Biotec, 2N), solução metanólica de quercetina 0,01% m/v (Sigma, 98%) e uma solução metanólica de cloreto de alumínio 5% m/v.

### Amostras de erva-mate

Amostras de erva-mate comercial (chimarrão, tererê, chá-mate) e amostras obtidas em diferentes etapas de processamento industrial, tais como *in natura*, sapeco e cancheamento foram coletadas em uma indústria ervateira na cidade de Guarapuava-PR (Brasil). As amostras de erva mate *in natura* foram adquiridas no mesmo dia do corte das plantas.

Amostras de um processo típico de beneficiamento da erva-mate foram coletadas nas etapas de sapeco (aquecimento de 500 °C, 10 a 180 s); secagem (100 °C, 1 a 24 h) e cancheamento (tritramento).

Após o cancheamento realiza-se o ajuste da granulometria e o empacotamento. Se o produto final desejado for o chá-mate, o material ainda passa pelo processo de torrefação, no qual a erva cancheada é torrada obtendo coloração marrom característica do chá-mate.<sup>5</sup> Para minimizar possíveis fontes de contaminação e/ou adulteração das amostras, procedimentos baseados em técnicas limpas foram adotados em todos os experimentos envolvendo coleta, preparo e especificação do Al nas amostras.<sup>21,35</sup>

### Procedimentos analíticos

#### *Implantação do protocolo analítico para especificação de Al por VAdsRC*

Inicialmente, o comportamento eletroquímico do complexo formado entre o Al (1,9 μmol L<sup>-1</sup>) e DASA (41,0 μmol L<sup>-1</sup>) foi avaliado por voltametria cíclica. Nas medidas foi utilizada uma solução aquosa contendo NH<sub>4</sub>Cl (82,0 mmol L<sup>-1</sup>) como eletrólito de suporte. Adições de Ca<sup>2+</sup> (8,20 μg L<sup>-1</sup>) e KBrO<sub>3</sub> (8,2 mmol L<sup>-1</sup>) foram realizadas durante as medidas a fim de verificar a influência desses reagentes no comportamento eletroquímico. As condições voltamétricas empregadas na voltametria cíclica foram o potencial de acumulação (E<sub>ac</sub>) de -0,85 V, varredura de potencial direta (E<sub>i</sub>) de 0,0 a -1,2 V, tempo de equilíbrio (T<sub>eq</sub>) de 5 s e velocidade de varredura de 25 mV s<sup>-1</sup>.

Para a otimização dos parâmetros voltamétricos utilizados na análise de especificação de Al por VAdsRC com pulso diferencial e uso do DASA como agente complexante, foram utilizadas soluções aquosas contendo Al (24,4 μg L<sup>-1</sup>), NH<sub>4</sub>Cl (4,38 g L<sup>-1</sup>), Ca<sup>2+</sup> (8,2 μg L<sup>-1</sup>) e KBrO<sub>3</sub> (1,37 g L<sup>-1</sup>) e DASA (9,85 mg L<sup>-1</sup>) em pH 5,0 e pH 8,0. Os parâmetros voltamétricos avaliados foram o potencial de acumulação (-0,7 a -1,0 V), tempo de acumulação (0 a 60 s) e tempo de equilíbrio (0 a 20 s). As condições voltamétricas empregadas na voltametria de pulso diferencial foram o potencial e tempo de acumulação (E<sub>ac</sub>, T<sub>ac</sub>) de -0,85 V e 3 s, respectivamente, varredura de potencial (E<sub>i</sub>) de -0,7 a -1,3 V, tempo de equilíbrio (T<sub>eq</sub>) de 5 s e velocidade de varredura de 25 mV s<sup>-1</sup>.

#### *Validação do procedimento otimizado*

O desempenho analítico da metodologia desenvolvida foi avaliado por meio de estudos de linearidade, sensibilidade, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) e de testes de precisão e exatidão. Curvas analíticas foram construídas a partir da adição crescente de Al (0 a 200 μg L<sup>-1</sup>). Os dados de linearidade das curvas de adição de padrão foram validados pela análise de variância (ANOVA). O LD foi calculado através da multiplicação da estimativa de desvio padrão por três, obtida por meio de 10 medidas consecutivas do controle analítico, e posterior divisão pelo valor do coeficiente angular da curva analítica. O LQ foi obtido e calculado de forma semelhante, porém o fator de multiplicação foi 10.<sup>36</sup> A precisão foi avaliada pelos testes de repetibilidade e precisão intermediária. A exatidão do método foi avaliada por meio dos testes de adição e recuperação de padrão em soluções aquosas e em amostras reais nos pH 5,0 e 8,0 em um nível de fortificação. Solução aquosa contendo 10,0 μg L<sup>-1</sup> de Al<sup>3+</sup> foi preparada e alíquota dessa solução foi utilizada para a determinação de alumínio em valores de pH 5,0 e 8,0. Para os testes com infusão de erva-mate (2 g L<sup>-1</sup>) foi preparada infusão a quente e o teor de Al total dissolvido foi determinado por VadsRC em pH 8 (32,0 ± 1,8 μg L<sup>-1</sup>). Alíquota dessa infusão foi fortificada com 10,0 μg L<sup>-1</sup> de Al<sup>3+</sup> e por VadsRC foi determinado o teor de alumínio na amostra fortificada em pH 8,0. Esses ensaios foram realizados em triplicata. Para a amostra real, os testes de exatidão foram realizados apenas no pH 8,0, pois a adição de Al<sup>3+</sup> na infusão pode alterar a especificação do Al. Dessa forma, a precisão da medida na determinação da fração lábil ficaria comprometida.

### Preparo das amostras de erva-mate e especificação de Al

As infusões de erva-mate destinadas ao preparo de chimarrão e chá-mate foram preparadas pelo contato por 10 minutos de 0,1000 g de erva-mate com 50 mL de água ultrapura na temperatura de  $95 \pm 5$  °C. O preparo para simular a bebida tererê foi realizado pelo contato por 10 minutos de 0,1000 g de erva-mate e 50 mL de água ultrapura na temperatura de  $5 \pm 2$  °C. O sobrenadante das infusões foi utilizado para o estudo da especificação do Al.

A especificação do Al foi realizada por meio da determinação das concentrações de Al total dissolvido ( $Al_{TD}$ ), Al lábil ( $Al_L$ ) e Al complexado ( $Al_{Com}$ ). O método de adição de padrão foi empregado nas quantificações por voltametria. A determinação do  $Al_{TD}$  empregando VadsRC foi conduzida utilizando de 0,03 a 0,08 mL da infusão de erva-mate em pH ajustado para 8,0 em meio de  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4Cl$ , e  $KBrO_3$ . A determinação do  $Al_L$  foi realizada de forma semelhante, excetuando-se o pH que foi ajustado para 5,0. Os parâmetros voltamétricos utilizados foram potencial de acumulação ( $E_{ac}$ ) -0,85 V, tempo de acumulação ( $t_{ac}$ ) 3 s e de equilíbrio ( $T_{eq}$ ) 5 s, potencial inicial e final de varredura ( $E_i$ ) e ( $E_f$ ) -0,8 e -1,3 V com amplitude do pulso de 50 mA e velocidade de varredura de  $25 \text{ mV s}^{-1}$  em modo pulso diferencial. Os teores de  $Al_{Comp}$  foram determinados pela diferença das concentrações entre  $Al_L$  e  $Al_{TD}$ .

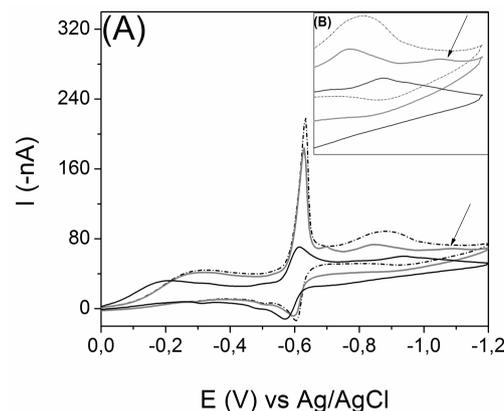
Para a determinação dos teores totais de Al ( $Al_T$ ) por FAAS, pesou-se 0,2000 g de amostra em cadinhos de porcelana previamente pesados, carbonizou-se em bico de Bunsen até completa liberação de fumos e calcinou-se em forno mufla durante 5 h à 550 °C. Após, solubilizou-se as cinzas com 3 mL de solução de  $HNO_3$  1:3 (v/v) completando-se o volume com água ultrapura em balão volumétrico de 50 mL.<sup>37,38</sup>

### Determinação de compostos orgânicos nas infusões de erva-mate

Para a determinação dos compostos orgânicos nas infusões quente e fria por espectrometria molecular na região do ultra violeta-visível utilizou-se cerca de 2,0000 g de erva mate e 100 mL de água ultrapura. A quantificação dos teores de fenóis totais foi realizada através do método de Folin-Ciocalteu e leitura de absorbância em comprimento de onda de 760 nm.<sup>10,39</sup> A curva analítica foi preparada com ácido gálico em metanol na faixa de 20 a 230  $\text{mg L}^{-1}$ . Alíquotas de 0,3 mL dessas soluções foram transferidas para balão volumétrico de 5,0 mL e foram adicionados 0,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu e 0,5 mL de solução saturada de tampão. O volume foi completado com água. As leituras espectrofotométricas foram realizadas após 30 min. As análises das amostras foram realizadas em triplicata, em balão volumétrico de 5,0 mL. Foram adicionadas 0,3 mL das infusões diluídas (10 a 40 vezes), 5,0 mL de metanol, 0,5 mL do reagente específico e 0,5 mL de tampão. O volume foi completado com água. Para a determinação dos flavonoides nas infusões de erva-mate o método utilizado foi o de complexação por cloreto de alumínio.<sup>10,40,41</sup> As soluções utilizadas na calibração foram preparadas contendo concentrações de cloreto de alumínio, as quais variaram de 1,0 a 40,0  $\text{mg L}^{-1}$ . Alíquotas de 0,25 mL das soluções de cloreto de alumínio foram transferidas para balões volumétricos de 5,0 mL e foram adicionadas 0,5 mL da solução de quercetina. Os volumes foram ajustados com metanol. Após 30 min realizou-se a leitura no espectrofotômetro em 425 nm. Na análise, em triplicata, das infusões de erva-mate foram utilizados 0,5 mL das infusões diluídas (2 a 10 vezes) e 0,25 mL da solução de cloreto de alumínio. As amostras foram preparadas em balão volumétrico de 5,0 mL e o seu volume foi ajustado com metanol. Também foi realizada uma avaliação qualitativa da presença de melanoidinas nas infusões de erva-mate. Para tal, as infusões foram diluídas 100 vezes e realizaram-se medidas espectrofotométricas em 420 nm.<sup>1</sup>

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram realizados estudos na implantação do protocolo analítico para análise de especificação de Al usando DASA como ligante de complexação. O uso de um complexante na determinação voltamétrica com o eletrodo de gota pendente de mercúrio deve-se ao fato que o Al apresenta potencial de redução muito negativo e próximo aos potenciais de redução dos íons Na e K e, ainda, sofre influência de sinal de fundo devido ao hidrogênio. Assim, na análise voltamétrica é necessário empregar algum complexante eletroativo. O DASA foi escolhido como complexante devido à rapidez da complexação e ausência de aquecimento. A corrente de redução na análise por VAdsRC deve-se ao ligante DASA do complexo adsorvido, Al-DASA no eletrodo de trabalho.<sup>23,29,30</sup> O comportamento eletroquímico do DASA e do complexo Al-DASA foi avaliado através da voltametria cíclica (Figura 1).



**Figura 1.** Estudo do comportamento eletroquímico do complexo formado entre Al e DASA (A) Voltamogramas cíclicos do DASA e do complexo Al-DASA em pH 8,0 (B) Região de interesse ampliada. Solução do DASA em meio de  $NH_4Cl$ , pH 8,0 em linha negra. Solução de DASA em meio de  $Ca^{2+}$  e  $KBrO_3$  em linha pontilhada preta. Solução de DASA em meio de  $Ca^{2+}$  e  $Al^{3+}$  em linha cinza

Nota-se na Figura 1A que o agente complexante DASA na ausência de Al apresentou uma redução reversível com pico em -0,62 V, concordante com a literatura.<sup>29</sup> O pico reverso apresentou um leve deslocamento para potencial de -0,58 V. Um segundo pico irreversível foi observado em -0,95 V, que pode ser decorrente de uma diferença de estabilidade dos grupos quinonas do DASA.<sup>29</sup> É conhecido na literatura que a adição de Al em meio com DASA promove o aparecimento de um pico irreversível da redução do DASA devido a adsorção do complexo Al-DASA no eletrodo em potencial de -1,07 V. Assim, o sinal de DASA livre pode interferir no sinal referente ao complexo. Visando minimizar essa possível interferência foi realizada adição de  $Ca^{2+}$  e  $KBrO_3$ <sup>42</sup> conforme foi observado na Figura 1A. Com essas adições nota-se um deslocamento do segundo pico de redução do DASA para potenciais mais anódicos, permitindo uma melhor separação dos picos do complexo Al-DASA e DASA. É importante mencionar que o deslocamento do pico de redução se deve à formação de um complexo do íon cálcio com o DASA em potencial -0,88 V. Hernández-Brito *et al.*<sup>31</sup> sugerem que o  $Ca^{2+}$  forma um complexo com o excesso de DASA fazendo com que o mesmo seja deslocado para potenciais mais anódicos, minimizando a interferência no sinal de Al-DASA. Sugere-se que o  $KBrO_3$  seja um reoxidante do DASA no sistema. Ao introduzir Al ao meio reacional, é possível observar picos separados de redução do complexo Al-DASA (-1,07 V) do Ca-DASA (-0,88 V), salientando que o DASA livre na ausência de cálcio apresentava potencial de (-0,95 V). A Figura 1 B representa

a região de interesse ampliada, na qual se nota o surgimento de um discreto pico referente ao complexo Al-DASA em potencial -1,07 V indicado por uma flecha na Figura A. Os dados obtidos justificam a ação do  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{KBrO}_3$ , que agiriam no sentido de separar o pico do DASA em excesso do complexo Al-DASA.

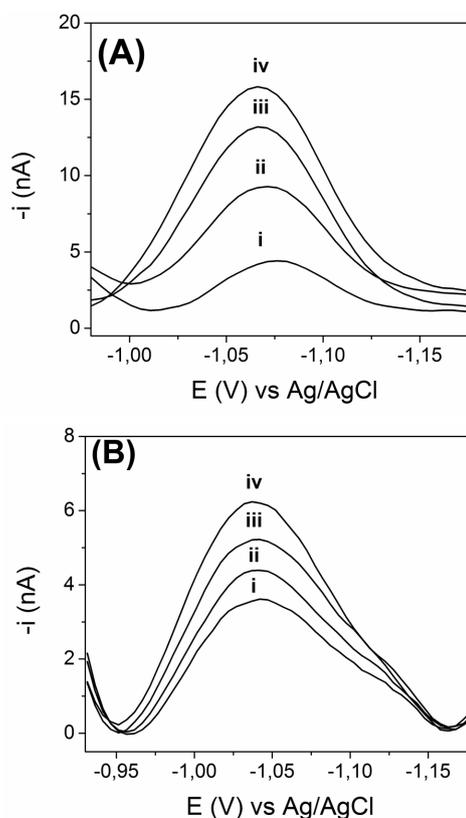
A otimização dos parâmetros voltamétricos utilizados na determinação de Al na fração total dissolvida e lábil foi realizada com soluções contendo  $\text{Al}^{3+}$  com valores de pH em 8,0 e 5,0, respectivamente. Nestes estudos foi avaliada a resolução do pico voltamétrico referente ao complexo formado entre Al e o complexante DASA e também foi observada a intensidade de corrente. Idealmente, buscou-se obter os valores mais elevados de intensidade de corrente do pico de interesse a fim de obter uma melhor capacidade de detectabilidade do método. A faixa de potencial de acumulação ( $E_{ac}$ ) do complexo Al-DASA apresentada em outros trabalhos descritos na literatura variou de -0,47 a -0,9 V para Al total.<sup>23,29,31</sup> A faixa de  $E_{ac}$  estudada neste trabalho variou entre -0,7 e -1,0 V. Observou-se que os potenciais de acumulação do complexo Al-DASA no eletrodo de trabalho avaliados não influenciaram no formato do voltamograma e também na intensidade de corrente referente ao analito. A corrente média para  $\text{Al}_{TD}$  (pH 8,0) foi  $-1,45 \pm 0,07$  nA para a faixa de potencial avaliada. Para o  $\text{Al}_L$  (pH 5,0) o valor médio de intensidade de corrente foi  $-3,3 \pm 0,07$  nA. Assim, foi escolhido o valor de -0,85 V como potencial adequado para adsorção do complexo formado entre Al e DASA na presença de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{KBrO}_3$  em pH 8,0 e 5,0. Observou-se que o processo de acumulação do complexo Al-DASA no eletrodo de trabalho ocorre de maneira rápida com a aplicação de potencial (-0,85 V) em tempos inferiores a 5 s. O pico de redução do complexo DASA-Al não apresenta aumento na sua intensidade quando o tempo de acumulação excede 20 s, devido à saturação da superfície da gota de mercúrio com o DASA livre e o complexo adsorvido. A literatura cita tempos de acumulação de 3 min para determinação de Al em água doce e de 40 s para água do mar.<sup>29,31</sup> Assim, neste trabalho o tempo de acumulação otimizado foi 3s, enquanto que o tempo de equilíbrio requerido para a especiação do Al neste trabalho foi de 5 s. Os parâmetros relacionados ao pulso diferencial tais como a amplitude e tempo de pulso não foram otimizados neste estudo, pois os resultados obtidos com valores fixos desses parâmetros já foram adequados à especiação do Al, especialmente devido aos sinais elevados, adequada resolução e formato de pico. Deste modo, os parâmetros iniciais foram utilizados como padrão no estudo.

A Figura 2 apresenta os voltamogramas típicos obtidos na análise de especiação do Al em amostras de infusão de erva-mate destinada ao preparo do chimarrão, com diluição de 244 vezes para as determinações em pH 8,0 e 5,0.

Na Figura 2 é possível observar a presença de um pico de redução do complexo formado entre o  $\text{Al}_{TD}$  e DASA (pH 8,0) em potencial de -1,07 V e do complexo formado com o  $\text{Al}_L$  e o agente complexante (pH 5,0) em potencial -1,04 V. De modo em geral, nota-se pela resolução do voltamograma uma ausência de interferentes na análise da infusão de erva-mate diluída. A intensidade da corrente de pico do complexo aumentou proporcionalmente com as adições de padrão de Al na faixa entre 20,0 e 60,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Após a otimização e implantação do protocolo analítico para análise de especiação de Al em infusões de erva-mate empregando voltametria e agente complexante, foram realizados ensaios de garantia e controle de qualidade (QA/QC). Avaliou-se a linearidade, sensibilidade, LD e LQ bem como a precisão e exatidão da metodologia proposta, conforme Tabela 1.

Os valores de limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) obtidos foram abaixo de 5,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  utilizando um tempo fixo de acumulação (pré-concentração) do complexo Al-DASA no eletrodo de trabalho de 3 s. Os valores podem ser considerados satisfatórios



**Figura 2.** Voltamogramas típicos obtidos na análise de especiação de Al em infusões de erva mate por VAdsRC. (A) Determinação de  $\text{Al}_{TD}$ , pH 8,0 e (B) Determinação de  $\text{Al}_L$ , pH 5,0. (i) Infusão diluída de erva-mate; (ii) Adição de 20,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Al}^{3+}$ ; (iii) Adição de 40,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Al}^{3+}$ ; (iv) Adição de 60,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Al}^{3+}$

**Tabela 1.** Parâmetros de validação do método proposto para a especiação do Al por VAdsRC

Figuras de mérito	pH 5,0	pH 8,0
LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	1,5	0,5
LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	4,9	1,7
Faixa Linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	4,9 - 5,0	1,7 - 100,0
Repetibilidade - RSD (%)	1,5	7,9
Precisão intermediária - RSD (%)	4,4	9,8
Recuperação em solução aquosa (%)	99 ± 8	112 ± 4
Recuperação em infusão de erva-mate (%)	Não determinada	98 ± 3

para análise de traço. Os valores de LD e LQ obtidos nesse estudo foram menores do que os apresentados pela literatura em pH 8,0 com valores de 1,0 e 3,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.<sup>42</sup> No que diz respeito à linearidade e sensibilidade, curvas analíticas de Al foram obtidas em pH 5,0 e 8,0 até concentração de 200,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Al. A partir da ANOVA, observou-se que a relação entre a intensidade de corrente com a concentração de Al foi linear até 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para pH 5,0 e até 100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para análise em pH 8,0, respectivamente. Os coeficientes de correlação (R) foram iguais ou superiores a 0,99. Em pH 5,0 obteve-se a equação da reta  $Y = 0,09 (\pm 0,01) + 0,122 (\pm 0,003) \times X$  e em pH 8,0 a equação foi  $Y = 0,3 (\pm 0,14) + 0,161 (\pm 0,003) \times X$ . Nota-se pelos valores de coeficiente angular uma pequena diferença nas medidas realizadas em pH 5,0 e 8,0. Portanto, a sensibilidade dos métodos foram similares com valor um pouco superior para a

determinação em pH 8,0 para os teores de alumínio total dissolvido ( $Al_{TD}$ ). As medidas realizadas para o  $Al_{TD}$  podem ter apresentado maior sensibilidade devido ao ambiente químico ser mais favorável à complexação de íons metálicos com DASA em pH 8,0. Nos ensaios de precisão (repetibilidade e precisão intermediária) os valores de desvio padrão relativo (RSD) foram abaixo de 10%, indicando que o método apresenta uma precisão adequada para ambos os valores de pH.<sup>36</sup> As porcentagens de recuperação variaram de 99 a 112% em ambos os meios estudados. Portanto, pode-se concluir que o método proposto para especiação de Al por voltametria com o uso de ligante de complexação apresentou detectabilidade, sensibilidade, precisão e exatidão satisfatória.

#### Avaliação da labilidade do Al em infusões de erva-mate

A forma de beneficiamento da erva-mate pode influenciar na composição química do produto. Assim, foi avaliada a influência do processamento industrial da erva mate nos teores de  $Al_{TD}$ , na especiação do Al e nos compostos orgânicos. A Tabela 2 apresenta os resultados desse estudo para infusões obtidas com as amostras de erva-mate obtidas em três etapas do processamento industrial e compara com três produtos finais destinados ao preparo de chimarrão, tererê e chá-mate. Contudo, os teores totais de alumínio ( $Al_T$ ) foram determinados nas soluções obtidas do processo de digestão ácida.

As concentrações totais de Al apresentaram baixa variação para as amostras obtidas em diferentes etapas do beneficiamento agroindustrial da erva-mate, com teores entre  $15 \pm 5$  e  $27 \pm 6$  mg g<sup>-1</sup> em massa seca, enquanto, para as amostras comerciais, nota-se uma variabilidade nos valores de  $Al_T$  ( $17 \pm 2$  a  $41 \pm 2$  mg g<sup>-1</sup>). Essa diferença de teores entre as amostras comerciais pode estar relacionada com a composição diferenciada do produto. A erva-mate após cancheamento (trituração) é peneirada e misturada em proporções de folhas, palitos e goma de acordo com o produto desejado. No caso da amostra de chá-mate, após a etapa de cancheamento, o produto ainda é tostado. Além disso, os teores de Al na erva-mate podem estar relacionados com a espécie, tempo de colheita, teor de Al no solo e pH do meio de cultivo.<sup>1,43</sup>

Normalmente os teores de  $Al_T$  encontrados em folhas de erva-mate podem variar entre 1 a 25 mg g<sup>-1</sup> em média, pois é conhecido que a erva-mate é uma espécie que tolera elevados níveis de Al. Para muitas espécies de cultivares, o Al é tóxico para o crescimento da planta. Contudo, espécies que nascem em solos de baixa fertilidade e elevada acidez toleram o Al, melhorando o seu crescimento.<sup>44</sup> A erva-mate é um exemplo de espécie que tolera elevados níveis de Al e pode apresentar elevados teores foliares deste elemento.<sup>43</sup>

Alguns trabalhos demonstram a influência do processo industrial na composição das folhas de erva-mate. Por exemplo, Giuliani e colaboradores observaram que as concentrações de Mg, P, S, K e Ca aumentaram nas folhas após o sapeco e processo de secagem. Os autores relatam que a queima da biomassa, a evaporação da água e a presença de contaminantes nos gases durante etapa de sapeco e

secagem influenciaram no aumento dos teores, enquanto que para outros elementos (Al, Si, Mn) foi observado um aumento nas concentrações após sapeco e uma diminuição após a secagem.<sup>4</sup>

Com relação aos teores solúveis de Al ( $Al_{TD}$ ), nota-se que as concentrações variam entre  $0,33 \pm 0,02$  e  $9,5 \pm 0,8$  mg g<sup>-1</sup>. Observa-se que a infusão à quente solubilizou entre 13 a 56% do Al em relação ao teor total, enquanto a infusão que simula o preparo do tererê com temperatura de 5 °C solubilizou apenas 1% do Al. Porcentagens mais elevadas do Al na fração dissolvida foram obtidas para os produtos já beneficiados destinados ao preparo de chimarrão e chá-mate (46-57% de  $Al_{TD}$ ). Esse comportamento pode estar relacionado com a influência do processo industrial na composição química da erva-mate, pois durante o beneficiamento os compostos orgânicos podem ser degradados e/ou suas estruturas podem ser modificadas, influenciado nos teores totais dissolvidos de Al presente nas infusões. Costa *et al.*<sup>1</sup> relatam que as concentrações de Al em infusões de erva-mate podem depender dos teores de compostos orgânicos capazes de complexar o Al, tais como ácido clorogênicos, taninos e outros compostos fenólicos. Neste trabalho, observa-se que as infusões das amostras de tererê que apresentou apenas 1% de  $Al_{TD}$  foi a que apresentou menor teor de compostos fenólicos (64,10 mg g<sup>-1</sup>). A amostra que apresentou maiores teores de compostos fenólicos (chimarrão) também apresentou a maior solubilização do Al (56%). Portanto, a solubilização do Al depende da forma de preparo da infusão, da granulometria da erva-mate e sua composição.

Os teores de  $Al_L$  variaram entre 0,12 e 4,4 mg g<sup>-1</sup> para as amostras avaliadas. Esses valores foram inferiores aos teores totais solubilizados nas infusões, indicando que o Al encontra-se majoritariamente complexado aos compostos orgânicos. A fração complexada do Al variou entre 54 e 94% em relação ao  $Al_{TD}$ .

Os teores dos compostos fenólicos e flavonoides variaram entre 64 a 200 mg g<sup>-1</sup> e 3,6 a 4,7 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Esse resultado já era esperado, pois os flavonoides são um grupo pertencente a classe dos fenólicos. Nota-se, na Tabela 2, que as concentrações obtidas para os orgânicos (fenólicos e flavonoides) na etapa do processamento secagem foram inferiores se comparado com a amostra *in natura*. Esse resultado está em concordância com a literatura.<sup>45</sup>

Na Tabela 2 também estão apresentados os valores obtidos de absorvância em 420 nm que se refere a uma avaliação semi-quantitativa da presença das melanoidinas nas infusões de erva-mate. As melanoidinas são originadas pela reação de Maillard responsáveis pela cor marrom característica de alimentos como: cacau, café, malte e mel. A reação de Maillard é uma reação química que ocorre entre os grupos de açúcares redutores e aminoácidos, peptídeos ou proteínas, sob condições de elevada temperatura.<sup>46</sup> A presença das melanoidinas pode influenciar no comportamento do Al nas amostras de erva-mate. Nota-se pelos valores bem baixos de absorvância a ausência das melanoidinas nas infusões das amostras *in natura*, após sapeco e tererê. Nas infusões da etapa de processamento industrial, já era esperado a ausência desses compostos, pois esses compostos são produtos de

**Tabela 2.** Concentrações de diferentes formas de alumínio e compostos orgânicos nas infusões de erva-mate obtidas nas diferentes etapas do processo industrial

Amostras	$Al_T$	$Al_{TD}$	$Al_L$	Fenólicos	Flavonoides	Melanoidinas	
	(mg g <sup>-1</sup> )	(absorvância)					
Processamento	<i>In natura</i>	26 ± 2	3,3 ± 0,1	0,20 ± 0,02	102,0 ± 0,7	3,6 ± 0,2	0,037
	Sapeco	15 ± 5	3,58 ± 0,06	1,46 ± 0,04	95 ± 5	1,48 ± 0,02	0,031
	Cancheada	27 ± 6	4,1 ± 0,3	0,86 ± 0,03	195 ± 3	4,7 ± 0,1	0,113
Produto Comercial	Chimarrão	17 ± 2	9,5 ± 0,8	4,4 ± 0,1	200 ± 7	4,0 ± 0,1	0,158
	Tererê	41 ± 2	0,33 ± 0,02	0,120 ± 0,001	64,10 ± 0,05	0,96 ± 0,02	0,0312
	Chá-mate	18 ± 2	8,4 ± 0,5	1,8 ± 0,1	149 ± 4	4,7 ± 0,1	0,415

**Tabela 3.** Resultados da avaliação da especiação de Al e da presença de compostos orgânicos em infusões preparadas com diversos produtos comerciais destinados ao preparo de chimarrão (CHIM), tererê (TERE) e chá-mate (CHÁ)

Infusões	Al <sub>TD</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Al <sub>L</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Al <sub>Comp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Fenólicos Totais (mg g <sup>-1</sup> )	Flavonoides (mg g <sup>-1</sup> )	Melanoidinas (absorbância)
CHIM 1	6,9 ± 0,4	2,0 ± 0,1	4,9 ± 0,4	223 ± 8	4,4 ± 0,1	0,189 ± 0,001
CHIM 2	7,28 ± 0,04	3,3 ± 0,1	4,0 ± 0,1	231 ± 8	4,1 ± 0,1	0,188 ± 0,001
CHIM 3	9,0 ± 0,4	2,4 ± 0,2	6,6 ± 0,3	248 ± 1	4,6 ± 0,1	0,266 ± 0,001
CHIM 4	9,5 ± 0,8	4,4 ± 0,1	5 ± 1	200 ± 6	4,0 ± 0,1	0,158 ± 0,001
CHÁ 1	3,3 ± 0,2	0,90 ± 0,02	2,4 ± 0,1	102 ± 1	3,03 ± 0,01	0,248 ± 0,004
CHÁ 2	8,4 ± 0,5	1,8 ± 0,1	6,6 ± 0,4	149 ± 4	4,7 ± 0,1	0,415 ± 0,001
TERE 1	0,32 ± 0,02	0,120 ± 0,001	0,20 ± 0,03	64,1 ± 0,5	0,96 ± 0,02	0,0312 ± 0,001
TERE 2	0,29 ± 0,01	0,100 ± 0,003	0,19 ± 0,01	52,8 ± 0,4	1,2 ± 0,1	0,0470 ± 0,001

aquecimento e torrefação de amostras alimentícias.<sup>46</sup> Para a amostra tererê a ausência de sinal em 420 nm deve-se à baixa solubilização de compostos orgânicos com a extração a frio que ocorre no preparo do tererê. A infusão de chá-mate apresentou sinal mais elavado de melanoidinas, indicando maiores teores desse composto, conforme era esperado devido à etapa de tostagem.

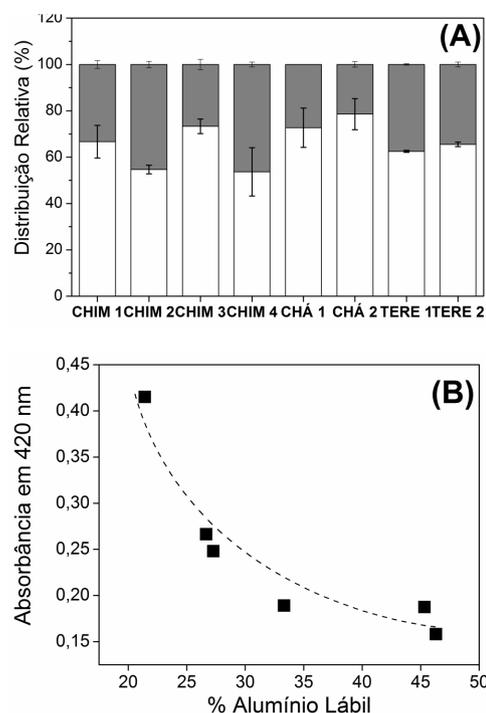
A especiação do Al e as medidas dos compostos orgânicos também foram realizadas para infusões preparadas com diferentes amostras comerciais destinadas ao preparo de chimarrão (amostras denominadas de CHIM 1,2,3 e 4), de tererê (TERE 1,2) e chá-mate (CHÁ 1, 2). Os resultados encontram-se na Tabela 3.

Os teores totais de Al solúvel nas infusões dos produtos comerciais variaram entre 0,29 e 9,5 mg g<sup>-1</sup> de massa seca (Tabela 3). Em termos gerais, nota-se que concentrações mais elevadas foram obtidas para as infusões realizadas a quente (chimarrão e chá-mate) em comparação com as infusões que simulam o preparo da bebida conhecida como tererê. A ordem de concentração de Al<sub>TD</sub> foi chimarrão (6,9 - 9,5 mg g<sup>-1</sup>) > chá-mate (3,3 - 8,4 mg g<sup>-1</sup>) >> tererê (0,29 - 0,30 mg g<sup>-1</sup>). É possível observar ainda que para uma mesma classe de produtos, concentrações diferentes foram determinadas para Al<sub>TD</sub>, indicando que fatores como a granulometria, composição do produto em porcentagem de folhas e talos, e diferenças na forma de armazenamento podem influenciar nos teores e nas formas de Al. A infusão preparada com erva-mate para chimarrão, denominada de CHIM 4, apresentou a maior concentração de Al<sub>TD</sub> (9,5 mg g<sup>-1</sup>). Esta amostra se diferencia do restante pois apresenta uma coloração amarelada devido a alterações nas suas características decorrente de um tempo mais elevado de prateleira, possivelmente devido à oxidação e degradação de compostos orgânicos. Normalmente, a erva-mate possui um tempo de prateleira, ou seja, um tempo de validade, de 2 anos.<sup>47</sup> Após esse período, o produto é retirado do comércio e na indústria passa novamente por uma etapa de secagem e assim volta a ser embalado e comercializado na forma de erva-mate amarelada. Esse processo de reembalagem e secagem pode ter contribuído para o aumento dos teores de Al<sub>TD</sub>. Além disso, na Tabela 3 observa-se que essa amostra apresentou os menores teores dos compostos orgânicos avaliados em relação às outras amostras de chimarrão.

O mesmo comportamento foi observado para as concentrações de Al<sub>L</sub> (0,1 - 4,4 mg g<sup>-1</sup>) e compostos fenólicos (52 - 248 mg g<sup>-1</sup>). Com esses dados, pode-se observar uma tendência de que quanto maior a solubilização do Al na infusão, maior foi a concentração do Al<sub>L</sub> (biodisponível) e maior a concentração de compostos fenólicos solúveis. Dessa forma, pode-se afirmar que os compostos fenólicos estão relacionados com a presença de Al nas infusões. Esses dados são concordantes com outros trabalhos da literatura.<sup>1</sup>

Com relação aos teores de flavonoides nas infusões (Tabela 3) nota-se que as concentrações variaram entre 0,96 e 4,7 mg g<sup>-1</sup>.

Normalmente, as concentrações de flavonoides encontradas em infusões de 0,83 a 12,85 mg g<sup>-1</sup>.<sup>48</sup> As concentrações de flavonoides foram similares para as infusões de chimarrão e chá e conforme era esperado as concentrações foram inferiores para a extração a frio (tererê). Por meio dos valores de absorbância das infusões pode-se estimar a concentrações de melanoidinas nas amostras. Dessa forma, nota-se que na infusão realizada com água abaixo de 5 °C não há a presença da melanoidinas. Em média, valores mais elevados de absorbância foram encontrados para as infusões preparadas com chá-mate que passou por um processo de elevado aquecimento, formando estruturas bastante complexas como as melanoidinas, indicativo de teores mais elevados de melanoidinas. Assim, é importante avaliar a distribuição do Al entre as formas lábeis (biodisponíveis) e complexadas a compostos orgânicos (formas inertes). A Figura 3 mostra a distribuição do Al para as infusões preparadas com os diferentes produtos comerciais e a sua relação com os compostos orgânicos.



**Figura 3.** Especiação de alumínio nas infusões das amostras comerciais de erva-mate. (A) Distribuição relativa do Al entre as frações lábil - Al<sub>L</sub> (cinza) e complexada - Al<sub>Comp</sub> (branco) nas infusões de chimarrão (CHIM), tererê (TERE) e chá-mate (CHÁ). (B) Relação entre a fração lábil de alumínio (Al<sub>L</sub>) e sinal de absorbância em 420 nm (melanoidinas) para as infusões preparadas com as mesmas condições experimentais (CHIM e CHÁ)

A Figura 3 A mostra a distribuição do Al nas formas biodisponível ( $Al_L$ ) e inerte ( $Al_{Com}$ ) nas diferentes infusões de erva-mate comercial. É possível observar que a fração complexada do Al foi majoritária para todas as amostras, pois os valores variaram entre 54 a 79% em relação ao  $Al_{TD}$ .

A porcentagem do  $Al_{Comp}$  variou de 54 a 73% em relação ao  $Al_{TD}$  nas amostras de chimarrão, 63% a 66% para as infusões de tererê, e de aproximadamente 73 a 79% nas infusões de chá-mate. Acredita-se que a presença de compostos orgânicos minimiza a biodisponibilidade e consequente toxicidade do Al. Para as amostras de tererê que apresentam os menores teores de  $Al_{TD}$ , a fração lábil foi similar as amostras com teores mais elevados de Al (chimarrão). Portanto, a estimativa da biodisponibilidade e risco de consumo devido a presença de algum elemento metálico não deve ser apenas avaliada por meio da concentração total do elemento e sim em termos da fração cineticamente reversível (lábil). Costa *et al.*<sup>1</sup> avaliou o fracionamento do Al em fração não inerte e inerte em infusões preparadas com erva-mate (chimarrão) e chá-mate por meio de uma resina (Chelex-100). Os autores descreveram que o Al se encontrava em formas inertes (50-70%), especialmente nas infusões de chá-mate.<sup>1</sup> Nota-se uma semelhança na especiação do Al nas infusões de chá-mate 1 e 2. Comportamento similar pode ser observado para infusões tererê 1 e 2. Para as amostras de chimarrão, a especiação de Al foi similar para a amostra 2 e 4, e para as amostras 1 e 3. Esse comportamento pode estar relacionado com a granulometria e a composição mais similar entre as amostras em termos de quantidade de folhas e talos.

É importante observar que a amostra de chimarrão amarela (CHIM 4) foi a infusão que apresentou a maior labilidade do Al ( $46 \pm 1\%$  em relação ao  $Al_{TD}$ ) e foi a amostra, entre as de chimarrão, que apresentou menores teores de polifenóis, flavonoides e melanoidinas. Assim, a presença desses compostos pode controlar a labilidade do Al nas infusões de erva-mate. Esse comportamento pode ser verificado na Figura 3 B que relaciona a fração lábil em termos percentuais com os valores de absorvância em 420 nm indicativos da presença das melanoidinas para as infusões preparadas de modo semelhante. Nota-se que conforme há uma diminuição dos teores de melanoidinas existe um aumento da fração lábil (biodisponível) de Al. Portanto, acredita-se que o  $Al_L$  apresenta tendência a se complexar na presença de melanoidinas oriundas do processo de secagem e torrefação da erva-mate. A formação de complexo entre o Al com as melanoidinas é favorecido pela presença dos grupamentos hidroxilais e carboxílicos ionizáveis e não ionizáveis deste composto orgânico.<sup>1,14,18</sup>

Assim, nota-se que a erva-mate estudada de origem da região de Guarapuava (PR) apresenta teor elevado de Al e que a presença de compostos orgânicos favorece a solubilização do Al nas infusões preparadas especialmente com água quente. Nota-se também que os mesmos compostos orgânicos dissolvidos contribuem na regulação da labilidade desse elemento nas infusões preparadas, sendo que a maior parte do Al encontra-se na forma inerte (complexada). Contudo, os teores lábeis (mais tóxicos) de Al nas infusões podem ser considerados elevados. Para estimar a absorção do Al (biodisponibilidade) por meio do consumo semanal de uma infusão de erva-mate foi calculada uma estimativa das concentrações de  $Al_L$  ingerida por um adulto de 70 kg que consome uma massa seca de 20 g de erva-mate.

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), a ingestão tolerável de Al para adultos é 2,0 mg de Al por peso corporal em kg.<sup>49</sup> Os valores calculados de ingestão semanal para as infusões de chimarrão 1, 2, 3 e 4 foram 4,0; 6,5; 4,7 e 8,8 mg Al kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Para o consumo do chá-mate 1 e 2 a ingestão estimada de Al foi 1,8 e 3,6 mg Al kg<sup>-1</sup> e para tererê foi de 0,2 mg Al kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Portanto, a ingestão de Al pode ser considerada tolerável pelo consumo semanal de tererê comparando com o valor

máximo permitido pela OMS, enquanto que o consumo da erva-mate na forma das bebidas quentes (chimarrão e chá-mate) ultrapassa o limite recomendável de ingestão de Al pela OMS. Para a amostra de chimarrão amarelada, o valor encontrado ultrapassou quatro vezes o valor recomendado. Assim, apesar do Al estar presente majoritariamente complexado a inúmeros compostos orgânicos nas infusões de erva-mate, a fração biodisponível é elevada e pode ser considerada preocupante para a população que consome semanalmente as bebidas chamadas de chimarrão e chá-mate, devido à presença do  $Al_L$ . É importante destacar que esse tipo de bebida é bastante consumido pela população brasileira, especialmente no Sul do Brasil. Esses dados encontrados indicam que outros estudos mais completos devem ser realizados com um número maior de marcas comerciais de erva-mate e com uma caracterização da presença de outros agentes complexantes de Al.

## CONCLUSÃO

O método de especiação de Al a partir da voltametria adsorptiva de redissolução catódica usando o DASA como agente complexante mostrou-se promissor para análise em nível traço. Os parâmetros voltamétricos otimizados permitiram elevada sensibilidade, precisão e exatidão do método. Os resultados sugerem que os compostos polifenólicos contribuem na solubilização do Al presente na erva-mate (folhas e talos) e que os teores solúveis de Al em infusões são mais elevados quando são preparadas bebidas quentes com a erva-mate (chimarrão) e chá-mate (erva-mate processada com etapa de torrefação). Além disso, a maior parte do Al presente nas infusões de erva-mate encontra-se complexado com as melanoidinas, compostos fenólicos e flavonoides, minimizando a sua biodisponibilidade. Contudo, a fração lábil do Al presente nas infusões a quente de erva-mate pode ser superior ao limite tolerável de consumo semanal de Al que é 2,0 mg kg<sup>-1</sup> para adultos com 70 kg de acordo com a OMS.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro para o desenvolvimento do trabalho. BKC e VEA agradecem CAPES, CAPES-PNPD pela bolsa de estudos.

## REFERÊNCIAS

- da Costa, A. M. G.; Nogam, E. M.; Visentainer, J. V.; de Souza, N. V.; Garcia, E. E.; *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 196.
- Furgeri, C.; Nunes, T. C. F.; Fanaroa, G. B.; Souza, M. F. F.; Bastos, D. H. M.; Villavicencio, A. L. C. H.; *Radiat. Phys. Chem.* **2009**, *78*, 639.
- Giulian, R.; dos Santos, C. E. I.; Shubeita, S. M.; Silva, L. M.; Dias, J. F.; Yoneama, M. L.; *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 741.
- Giulian, R.; dos Santos, C. E. I.; Shubeita, S. M.; da Silva, L. M.; Yoneama, M. L.; Dias, J. F.; *LWT-Food Sci. Technol.* **2009**, *42*, 74.
- Bastos, D. H. M.; Ishimoto, E. Y.; Marques, M. O. M.; Ferri, A. F.; Torres, E. A. S. F.; *J. Food Comp. Anal.* **2006**, *19*, 539.
- de Godoy, R. C. B.; Deliza, R.; Gheno, L. B.; Licodiedoff, L.; Frizon, C. N. T.; Ribani, R. H.; dos Santos, G. G.; *Food Res. Int.* **2013**, *53*, 801.
- Bracesco, N.; Sanchez, A. G.; Contreras, V.; Meninib, T.; Gugliucci, A.; *J. Ethnopharmacol.* **2011**, *136*, 378.
- Cardozo Jr., E. L.; Ferrarese-Filho, O.; Cardozo Filho, L.; Ferrarese, M. L. L.; Donaduzzi, C. M.; Sturion, J. A.; *J. Food Comp. Anal.* **2007**, *20*, 553.
- Bastos, D. H.; Fornari, A. C.; Queiroz, Y. S.; Torres, E. A. F. S.; *Braz. Arch. Biol. Technol.* **2006**, *49*, 399.
- Buriol, L.; Finger, D.; Schmidt, E. M.; dos Santos, J. M. T.; da Rosa, M. R.; Quináia, S. P.; Torres, Y. R.; *Quim. Nova.* **2009**, *32*, 296.

11. Lanzetti, M.; Barroso, M. V.; Nesi, R. T.; Lopes, A. A.; Trajano, E. T. L.; Alves, J. N.; Brogliato, A. R.; Borges, P. A.; Benjamim, C. F.; Porto, L. C.; Valenca, S. S.; *Food Res. Int.* **2012**, *48*, 798.
12. Ducat, G.; Quináia, S. P.; *Revista de Ciências Exatas e Naturais - RECEN* **2004**, *6*, 31.
13. Heinrichs, R.; Malavolta, E.; *Ciê. Rural.* **2001**, *31*, 781.
14. Alberti, G.; Biesuz, R.; Profumo, A.; Pesavento, M.; *J. Inorg. Biochem.* **2003**, *97*, 79.
15. Carvalho, L. M.; do Nascimento, P. C.; Bohrer, D.; Stefanello, R.; Bertagnolli, D.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, *546*, 79.
16. Flaten, T. P.; *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *228*, 385.
17. Malik, J.; Frankova, A.; Drabek, O.; Szakova, J.; Ash, C.; Kokoska, L.; *Food Chem.* **2013**, *139*, 728.
18. Street, R.; Drábek, O.; Száková, J.; Mládková, J.; *Food Chem.* **2007**, *104*, 1662.
19. Wang, W.; Yang, H.; Wang, X.; Jiang, J.; Zhu, W.; *J. Environ. Sci.* **2010**, *22*, 47.
20. Templeton, D. M.; Ariese, F.; Cornelis, R.; Danielsson, L.; Muntau, H.; Leeuwen, H. M. V.; Lobinski, R.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1453.
21. dos Anjos, V. E.; Abate, G.; Grassi, M. T.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1307.
22. dos Anjos, V. E.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2012.
23. Wang, X.; Lei, J.; Bi, S.; Gan, N.; Wei, N.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *449*, 35.
24. Bi, S.; Yang, X.; Zhang, F.; Wang, X.; Zou, G.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, *370*, 984.
25. Jakuba, R. W.; Moffett, J. W.; Saito, M. A.; *Anal. Chim. Acta* **2008**, *614*, 143.
26. Gibbon-Walsh, K.; Salaün, P.; van den Berg, C. M. G.; *Anal. Chim. Acta* **2010**, *662*, 1.
27. Zhao, H.; Liu, H.; Qu, J.; *Colloids Surf., A* **2011**, *379*, 43.
28. Liu, J.; Bi, S.; Yang, L.; Gu, X.; Ma, P.; Gan, N.; Wang, X.; Long, X.; Zhang, F.; *Analyst* **2002**, *127*, 1657.
29. van den Berg, C. M.; Murphy, K.; Riley, J. P.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *188*, 177.
30. Downard, A. J.; O'Sullivan, B.; Powell, K. J.; *Polyhedron* **1996**, *15*, 3469.
31. Hernández-Brito, J. J.; Gelado-Caballero, M. D.; Pérez-Peña, J.; Herrera-Melián, J. A.; *Analyst* **1994**, *119*, 1593.
32. Cai, Q.; Khoo, S. B.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *276*, 99.
33. Santos, L. B.; de Souza, M. T. F.; Paulino, A. T.; Garcia, E. E.; Nogami, E. M.; Garcia, J. C.; de Souza, N. E.; *Microchem. J.* **2014**, *112*, 50.
34. Magnier, A.; Fekete, V.; Van Loco, J.; Bolle, F.; Elskens, M.; *Talanta* **2014**, *122*, 30.
35. Campos, M. L. A. M.; Bendo, A.; Viel, F. C.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 808.
36. Wood, R.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2002**, *18*, 624.
37. Szymczycha-Madeja, A.; Welna, M.; Pohl, P.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2012**, *35*, 165.
38. Finger, D.; Kelte Filho, I.; Torres, Y. R.; Quináia, S. P.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2014**, *92*, 249.
39. Singleton, V. L.; Rossi Jr., J. A.; *Am. J. Enol. Vitic.* **1965**, *16*, 144.
40. <http://www.apacame.org.br/mensagemdoce/46/artigo.htm>, acessado em Março 2014.
41. Bors, W.; Heller, W.; Michel, C.; Saran, M.; *Meth. Enzymol.* **1990**, *186*, 343.
42. Metrohm, VA Application Work AW CH4-0494-12. **2009**.
43. Reissmann, C. B.; Radomski, M. I.; de Quadros, R. M. B.; *Braz. Arch. Biol. Technol.* **1999**, *42*, online.
44. Benedetti, E. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2012.
45. Isolabella, S.; Cogoi, L.; López, P.; Anesini, P.; Ferraro, G.; Filip, R.; *Food Chem.* **2010**, *122*, 695.
46. Wang, H.; Qian, H.; Yao, W.; *Food Chem.* **2011**, *128*, 573.
47. <http://www.inmetro.gov.br/rtac/pdf/RTAC001528.pdf>, acessado em Março 2014.
48. Port's, P. S.; Chisté, R. C.; Godoy, H. T.; Prado, M. A.; *Food Res. Inter.* **2013**, *53*, 875.
49. [ftp://ftp.fao.org/ag/agn/jecfa/JECFA\\_74\\_Summary\\_Report\\_4July2011.pdf](ftp://ftp.fao.org/ag/agn/jecfa/JECFA_74_Summary_Report_4July2011.pdf), acessado em Março 2014.