



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

**ARLON BASTOS DA ROSA**

**EFEITO DOS TUTORES DE MADEIRA TRATADA COM CCA-C NA QUALIDADE  
DA PIMENTA-DO-REINO (*Piper nigrum* L.) CULTIVADA NO NORTE DO ESTADO  
DO ESPÍRITO SANTO**

JERÔNIMO MONTEIRO – ES

2023

**ARLON BASTOS DA ROSA**

**EFEITO DOS TUTORES DE MADEIRA TRATADA COM CCA-C NA QUALIDADE  
DA PIMENTA-DO-REINO (*Piper nigrum* L.) CULTIVADA NO NORTE DO ESTADO  
DO ESPÍRITO SANTO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciências Florestais na Área de Concentração Ciências Florestais.  
Orientador: Prof. Dr. Juarez Benigno Paes  
Coorientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tâmara Suely Filgueira Amorim França e Prof. Dr. Victor Fassina Brocco.

JERÔNIMO MONTEIRO – ES

2023

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

R788e Rosa, Arlon Bastos da, 1961-  
Efeito dos tutores de madeira tratada com CCA-C na qualidade da pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.) cultivada no norte do estado do Espírito Santo / Arlon Bastos da Rosa. - 2023. 52 f. : il.

Orientador: Juarez Benigno Paes.  
Coorientadora: Tâmara Suely Filgueira Amorim França.  
Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Preservativos de madeira. 2. Conservação. 3. Química. I. Paes, Juarez Benigno. II. França, Tâmara Suely Filgueira Amorim. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. IV. Título.

CDU: 630\*38

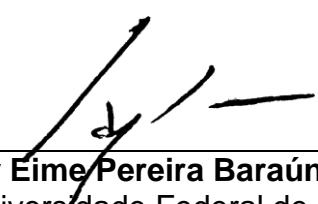
---

**EFEITO DOS TUTORES DE MADEIRA TRATADA COM CCA-C NA QUALIDADE DA  
PIMENTA-DO-REINO (*Piper nigrum* L.) NA REGIÃO NORTE DO ESTADO DO  
ESPÍRITO SANTO**

**Arlon Bastos da Rosa**


Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciências Florestais na Área de Concentração Ciências Florestais.

Aprovada em 31 de agosto de 2023.



---

**Prof. Dr. Edy Eime Pereira Baraúna** (Examinador externo)  
Universidade Federal de Minas Gerais




---

**Prof. Dr. Pedro Nicó de Medeiros Neto** (Examinador externo)  
Universidade Federal de Campina Grande



---

**Prof. Dr. Yonny Martínez López** (Examinador externo)  
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará



---

**Prof. Dr. Rodrigo Sobreira Alexandre** (Examinador interno)  
Universidade Federal do Espírito Santo



---

**Prof. Dr. Juarez Benigno Paes** (Orientador)  
Universidade Federal do Espírito Santo

A minha família: Ana Cristina, Maria Izabel, Ana Carolina e André Luiz, com carinho e consideração.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Grande Arquiteto do Universo - GADU, que sempre coloca um chão para que possamos estar dando os passos no caminho certo. Como também a minha família, pela incondicional ajuda e compreensão. Sem ela seria impossível continuar caminhando para atingir meu objetivo.

Ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira (DCFM) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais (PPGCFL) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), que me acolheu e disponibilizou sua estrutura para o desenvolvimento do meu estudo.

Aos Profs. Dr. Flaviano Oliveira Silvério, Dra. Gevany Paulino de Pinho e a Assistente de Laboratório Dra. Érica Soares Barbosa, Laboratório de Química Instrumental - LQI, Instituto de Ciência Agrárias - ICA da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Montes Claros - Minas Gerais, pelas análises dos componentes do CCA nos extratos de planta de pimenta-do-reino. Em especial ao Prof. Edy Eime Pereira Baraúna (ICA/UFMG), pelos contatos que permitiram a realização das análises no LQI.

Ao Prof. Juarez Benigno Paes, pelo apoio e preciosas orientações durante meu doutorado. Aos Coorientadores, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tâmara Suely Filgueira Amorim França e Prof. Dr. Victor Fassina Brocco que mesmo à distância, apoiaram no que foi possível, com contribuições importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do PPGCFL que me passaram o conhecimento necessário para finalizar essa etapa importante em minha busca pelo conhecimento.

Ao Eng. Agrônomo Wellington Secundino pela presteza e atenção em nos orientar e conduzir aos locais de coleta e nos apresentar aos proprietários, Srs. Ismael Salvador e Luiz M. P. Malvert, que permitiram as coletas. Ao Sr. Adailton T. Santos que nos auxiliou nas coletas de campo. A Dra. Isabela Chaves e seu pai, o Sr. Aldecir R. Chaves, pela disponibilidade em conduzir as amostras ao LQI.

Aos Profs. Edy Eime Pereira Baraúna, Pedro Nicó de Medeiros Neto, Rodrigo Sobreira e Yonny Martínez Lopéz, por aceitarem participar da Banca Examinadora da Defesa de Tese. A Elizangela P. Almeida - Secretária do PPGCFL, por sua atenção, paciência e disponibilidade. A todos os servidores do DCFM que sempre estiveram disponíveis, em especial, à Damielle L. Figueiredo, pela contribuição

nas extrações das amostras de pimenta-do-reino, ao Alessandro Almeida, pela leitura inicial das soluções, à Giovana M. Santos (Bolsista de Iniciação Científica) pelo apoio nos finais de semana no laboratório, aos Técnicos de Laboratório, Elecy Palácio e José Geraldo pelo apoio, amizade e convivência. Finalmente, a todos que de forma direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta pesquisa. Muito obrigado!

## RESUMO

ROSA, Arlon Bastos da. **Efeito dos tutores de madeira tratada com CCA-C na qualidade da pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.) cultivada no norte do estado do Espírito Santo**. 2023. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, ES. Orientador: Juarez Benigno Paes. Coorientadores: Tâmara Suely Filgueira Amorim França e Victor Fassina Brocco.

O objetivo da pesquisa foi analisar os efeitos do uso de tutores de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado, tipo C (CCA-C) na qualidade da pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.) cultivada no norte do Estado do Espírito Santo. Para avaliar a concentração dos elementos cobre, cromo e arsênio, componentes do CCA-C, foram coletadas amostras de raízes subterrâneas, frutos verdes e maduros de plantas com idades de 5; 7 e 13 anos, além do controle (plantas com 5 anos, em tutor de madeira não tratada). Para a quantificação dos elementos, o material foi seco, triturado e digerido em solução de ácido clorídrico (HCl) 2N, e submetido à análise química em espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS/MS), com uso de hélio (He), como gás de colisão. Os resultados indicaram que o cobre foi encontrado em maior concentração nas plantas, sendo mais adsorvido pelas raízes subterrâneas, com decréscimo nos frutos verdes e maduros. O cromo teve comportamento similar ao cobre, e o arsênio não exibiu diferenças entre as idades analisadas, estando com concentração inferior a permitida pela Resolução da Diretoria Colegiada - RDC 26, de 02 de junho de 2015, do Ministério da Saúde. Para as plantas com idades de 5 e 7 anos (tutores tratados) foi observada concentração de cobre acima da máxima permitida. No entanto, as concentrações de cobre nos frutos maduros provenientes das plantas com a idade de 13 anos ficaram dentro dos valores aceitáveis. Assim, deve-se misturar e homogeneizar os frutos de diferentes idades e tutoramento da planta, a fim de obter um produto de boa qualidade, podendo ser consumido sem maiores consequências à saúde humana.

**Palavras-chave:** Tratamento da madeira, substâncias preservativas para madeira, contaminantes, lixiviação, ICP-MS/MS.

## ABSTRACT

ROSA, Arlon Bastos da. **Effect of wood stakes treated with CCA-C on the quality of black pepper (*Piper nigrum* L.) cultivated in the north of the state of Espírito Santo.** 2023. Thesis (Doctor of Forest Science) – Federal University of Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, ES. Advisor: Juarez Benigno Paes, Co-Advisor: Tâmara Suely Filgueira Amorim França e Victor Fassina Brocco.

The objective of the research was to analyze the effects of using wooden stakes treated with chromated copper arsenate, type C (CCA-C) on the quality of black pepper (*Piper nigrum* L.) cultivated in the north of the State of Espírito Santo. To evaluate the concentration of copper, chromium and arsenic elements, components of CCA-C, samples were collected from underground roots, green and mature fruits of plants aged 5; 7 and 13 years, plus the control (5-year-old plants, untreated wooden tutor). For the quantification of the elements, the material was dried, crushed and digested in a 2N hydrochloric acid (HCl) solution, and submitted to chemical analysis in mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS/MS), using helium (He), as a collision gas. The results indicated that copper was found in higher concentrations in plants, being more adsorbed by underground roots, with a decrease in green and ripe fruits. Chromium behaved similarly to copper, and arsenic did not show differences between the analyzed ages, being with a concentration lower than that allowed by the Resolution of the Collegiate Board - RDC 26, June 2nd, 2015, of the Brazilian Health Ministry. For plants aged 5 and 7 years (treated tutors) copper concentration was observed above the maximum allowed. However, copper concentrations in mature fruits from plants aged 13 years were within acceptable values. Thus, fruits of different ages and plant staking must be mixed and homogenized in order to obtain a good quality product that can be consumed without major consequences to human health.

**Keywords:** Wood treatment, preservatives for wood, contaminants, leaching, ICP-MS/MS.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	10
1.1 OBJETIVOS .....	12
1.1.1 Objetivo geral .....	12
1.1.2 Objetivos específicos.....	12
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	13
2.1 ORIGEM E CULTIVO DA PIMENTA-DO-REINO .....	13
2.2 TIPO DE TUTORES UTILIZADOS NA CULTURA DA PIMENTA-DO REINO.....	14
2.3 IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DA PIMENTA-DO-REINO .....	18
2.4 OCORRÊNCIA DE METAIS PESADOS NO SOLO .....	20
2.5 TRANSLOCAÇÃO DE METAIS PESADOS DO SOLO PARA AS PLANTAS.	21
2.6 RISCOS DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS À SAÚDE HUMANA .....	23
2.7 QUANTIFICAÇÃO DE METAIS PESADOS EM EXTRATOS VEGETAIS .....	24
2.8 ESPECTRÔMETRO DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO .....	25
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	28
3.1 PROCEDÊNCIA, COLETA E AMOSTRAGEM .....	28
3.2 PREPARO E DIGESTÃO DAS AMOSTRAS PARA AS ANÁLISES .....	29
3.3 QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES DO CCA NOS EXTRATOS .....	31
3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS .....	32
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	34
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	41
<b>6 REFERÊNCIAS</b> .....	42
<b>APÊNDICES</b> .....	48

## 1 INTRODUÇÃO

Classificada como uma planta perene, a pimenteira-do-reino (*Piper nigrum* L.) possui caule liso, redondo, nodoso e ramificado, cujas folhas são inteiras, laminadas, ovaladas, com ápice agudo e coria com sete nervuras principais. Suas flores são pequenas, brancas e dispostas em espigas, ao passo que seus frutos são globulares, vermelhos quando maduros, e ao secarem passam a apresentar uma superfície espessa, rugosa e escurecida (PISSINATE, 2006).

A pimenteira-do-reino adaptou-se perfeitamente ao clima quente e úmido de alguns estados brasileiros, podendo se apresentar como ervas, arbustos, subarbustos e principalmente como lianas. Em razão dessas características, Duarte et al. (2006) citam que a planta, devido a suas raízes adventícias, necessitam de uma estrutura rígida, comumente denominado de tutor, usado geralmente de madeira, que serve de apoio para sua fixação.

O preço da pimenta-do-reino é um parâmetro que estimula e desestimula os produtores. No ano de 2010 o valor pago ao produtor, chegou a US\$ 2,00 por quilo, já em 2015 o preço subiu, chegando a quase US\$ 8,00, conforme a Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB (2015), e no primeiro semestre de 2017 os preços oscilaram entre US\$ 3,00 e US\$ 4,00 por quilo. Em agosto de 2023 o preço médio do quilo de pimenta-do-reino vem oscilando entre US\$ 5 e US\$ 7, com variações significativas dependendo da origem, qualidade e formato (grãos inteiros, pó e materiais estranhos, como resíduos das partes vegetais), conforme informações do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, (2023). Outro fator desestimulante é o elevado custo de implantação da cultura, principalmente com tutores e mudas, que giram em torno de US\$ 12 a US\$ 8 por hectare dependendo se é usado tutores mortos ou vivos.

Os metais pesados ocorrem naturalmente nos solos e alguns deles, como cobre (Cu), zinco (Zn) e cobalto (Co), desempenham importante papel na nutrição de plantas e animais, enquanto outros, como cádmio (Cd), chumbo (Pb), arsênio (As) e selênio (Se), exercem efeitos deletérios sobre vários componentes da biosfera. Na maioria das vezes, esses elementos estão presentes nos solos, em concentrações ou formas que não oferecem risco ao ambiente (ZAGURY et al., 2008). Todavia, nas últimas décadas, atividades antropogênicas têm elevado, substancialmente, a concentração de alguns metais pesados em diversos ecossistemas (KABATA-PENDIAS et al., 2007).

A sobrevivência das espécies que crescem em solos contaminados esta relacionada à capacidade de tolerar, e não de anular, a toxicidade do elemento contaminante. As concentrações dos metais pesados variam nos diferentes tecidos da planta e, em geral, os grãos contêm concentração menor do que as partes vegetativas da planta (BERTON, 2000).

As plantas, com relação a introdução de metais pesados na alimentação, se comportam transferindo contaminantes do solo, na cadeia trófica, para níveis mais altos, impondo barreiras importantes para tal transferência. A restrição da absorção dos metais pesados do solo em sua maioria, não ameaçam de uma maneira geral os seres humanos, os animais e a vida selvagem (CHANEY; OLIVER, 1996).

Nesse sentido, estudos reportados por Lim e McBride (2015), em locais contaminados com resíduos industriais, mostraram uma absorção de arsênio (As) maior no solo que em raízes e partes aéreas, embora existam culturas que têm excedido esses níveis limitados pela Organização Mundial de Saúde - OMS e Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação - FAO (2007), em  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  para o cromo e cobre e  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  para o arsênio.

O arsênio é um elemento que ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de  $2 \text{ a } 5 \text{ mg kg}^{-1}$ , principalmente como complexos de sulfitos e óxidos. Os principais usos estão em inseticidas, rodenticidas, dissecante de plantas, detergentes e nas indústrias farmacêutica e têxtil. A produção na década de 1980 foi de  $45 \times 10^3$  toneladas métricas anuais. Efeitos agudos e subagudos de arsênio inorgânico podem envolver diversos órgãos incluindo os sistemas respiratórios, gastrointestinal, cardiovascular nervoso e pele. Níveis de ingestão ( $1 \text{ a } 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) em grandes períodos podem levar a um quadro de toxicidade aguda, segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB (2001).

Intoxicação crônica resulta em desordens neurológicas, fraqueza muscular, perda de apetite, náusea, hiperpigmentação e queratoses. Exposição ocupacional são reportadas em fundições, em que o alto nível de arsênio inorgânico encontrado no ar pode provocar lesões nas membranas mucosas do sistema respiratório, incluindo perfurações do septo nasal. Há substancial evidência epidemiológica de carcinogenicidade respiratória em associação com exposição ao arsênio inorgânico durante a fabricação de inseticidas (CETESB, 2001).

Poucas informações científicas são encontradas sobre o assunto tratado nesse estudo, por isso são necessárias pesquisas adicionais sobre a potencial

lixiviação e a absorção de arsênio e outros metais pesados em culturas com tendência a acumular esses elementos tóxicos nos frutos, e que estão em contato direto com esses contaminantes, especificamente nas partes comercializadas como alimento, como é o caso da pimenta-do-reino em contato com tutores de madeira tratada com CCA-C.

## **1.1 OBJETIVOS**

### **1.1.1 Objetivo geral**

Analisar os efeitos do uso de tutores de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado, tipo C (CCA-C) na qualidade da pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.) cultivada no norte do estado do Espírito Santo.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Quantificar a presença dos elementos cobre, cromo e arsênio na raiz subterrânea, frutos verdes e maduros, conforme idade de plantio (propriedades) e confrontar com o controle (tutores de madeira sem tratamento); e
- Comparar as concentrações dos elementos nas amostras colhidas com os valores de referência estabelecidos para a saúde humana.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ORIGEM E CULTIVO DA PIMENTA-DO-REINO

A pimenteira-do-reino (*Piper nigrum* L.) tem origem nas regiões tropicais do sudoeste da Índia, especificamente nas áreas costeiras de Kerala e Karnataka. Acredita-se que a cultura tenha sido cultivada pela primeira vez nessa região há milhares de anos, sendo amplamente utilizada na medicina tradicional e como especiaria (ROSTAGNO et al., 2018). Ao longo dos séculos, foi disseminada para outras partes do mundo por meio de rotas de comércio sendo cultivada em diversas regiões tropicais, incluindo o Sudeste Asiático, a América Central e do Sul, a África e as ilhas do Oceano Índico (RAVINDRAN et al., 2000).

Trata-se de uma planta trepadeira perene que pertence à família Piperaceae. Possui folhas verde-escuras, flores pequenas e frutos globulares que variam de cor conforme amadurecem. Existem diferentes tipos de pimenta-do-reino, incluindo a pimenta-preta, a pimenta-branca e a pimenta-verde, que se diferenciam pelo estágio de maturação dos frutos (ROSTAGNO et al., 2018). Além disso, possui várias cultivares como, Apra, Bragantina, Cingapura, Guajarina, Içara, Kottanadan e Kuthiravally. A Bragantina, Cingapura e Guajarina possuem ciclo de maturação de junho a outubro, e as demais, de setembro a novembro, com um rendimento médio de 2.700 kg ha<sup>-1</sup> (LEMOS et al., 2011; 2014).

Para o bom desenvolvimento, a pimenteira-do-reino requer clima tropical úmido, com temperaturas entre 20 - 35°C, e uma precipitação anual acima de 1.800 mm/ano, para o seu cultivo. Além disso, o solo ideal deve ser bem drenado, rico em matéria orgânica e com pH ligeiramente ácido. O seu cultivo envolve diversas práticas agrônômicas, desde a seleção de sementes e estacas de matrizes de boa procedência até a colheita dos frutos maduros. Sua propagação comercial é por estaquia originadas de matrizes selecionadas. Após o desenvolvimento das mudas, estas são transplantadas para o campo (RAVINDRAN et al., 2000).

Antes do plantio, é importante preparar o solo, realizando a aração e a incorporação de matéria orgânica. O solo também deve ser corrigido para atingir o pH adequado. A drenagem eficiente é essencial para evitar o encharcamento das raízes (ROSTAGNO et al., 2018; RAVINDRAN et al., 2000). As mudas de pimenta-do-reino devem ser plantadas em espaçamentos de 2 a 3 metros entre as plantas. É comum o uso de tutores, como estacas de madeira, para suportar o crescimento

vertical das plantas e facilitar a colheita dos frutos (RAVINDRAN et al., 2000).

O manejo cultural da pimenta-do-reino envolve práticas como, irrigação adequada, controle de plantas invasoras, adubação balanceada, poda para controle do crescimento e doenças, e monitoramento de pragas (RAVINDRAN et al., 2000). A colheita da pimenta-do-reino deve ser realizada quando os frutos atingem a maturidade. Dependendo da variedade, eles podem ser colhidos ainda verdes (pimenta-verde) ou deixados no pé até atingirem a maturação completa (pimenta-preta). Os frutos são colhidos manualmente e, submetidos a processos de secagem e trituração para obtenção das especiarias (ROSTAGNO et al., 2018).

A pimenta-do-reino é uma cultura de grande importância econômica e histórica. Sendo cultivada em várias partes do mundo, incluindo o Brasil, onde o clima tropical favorável permitiu seu cultivo. O manejo adequado do solo, a seleção de sementes de qualidade, o uso de tutores e o manejo cultural são essenciais para o sucesso do cultivo. Com base nessas práticas, os agricultores podem obter uma produção de qualidade e contribuir para a cadeia produtiva dessa especiaria tão apreciada mundialmente, como parte integrante de carnes embutidas, molhos ou uso diretamente sobre o alimento.

## 2.2 TIPO DE TUTORES UTILIZADOS NA CULTURA DA PIMENTA-DO-REINO

A pimenteira-do-reino é uma planta trepadeira, cultivada a partir de mudas propagada via estacas e que requer suporte adequado para seu crescimento vertical e desenvolvimento saudável. Segundo Both et al. (2022), ela vem sendo cultivada em tutor de madeira de lei, como acapu (*Vouacapoua americana*), maçaranduba (*Manilkara amazonica*), jarana (*Holopyxidium jarana*), aquariquara (*Minquartia guianensis*) e sapucaia (*Lecythis pisonis*), apresentando dificuldades na aquisição desses tipos de tutores, conforme legislação ambiental vigente, que consta da Instrução Normativa, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA (BRASIL, 2021), aumentando os custos de obtenção, a instalação e a ampliação dos pimentais tendendo o mercado a buscar outros produtos originados de sistemas de produção sustentáveis (BOTH et al., 2022).

Na cultura são testados vários tipos de tutores. Existem aqueles em forma de gaiola (Figura 1), estruturas tridimensionais que envolvem as plantas, fornecendo suporte em todas as direções. Esses tutores são construídos com estacas verticais e arames horizontais, formando uma estrutura semelhante a uma gaiola ao redor das

plantas. Eles permitem melhor controle do crescimento, facilita a colheita e proporciona uma distribuição uniforme da luz solar para as partes da planta (SAHOO et al., 1967).

Figura 1 - Gaiola, estruturas tridimensionais que envolvem a planta, fornecendo suporte em todas as direções.



Fonte: <[https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-2021693448-gaiola-de-cultivo-de-planta-trepadeira-60cm-\\_JM](https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-2021693448-gaiola-de-cultivo-de-planta-trepadeira-60cm-_JM)>.

Já aqueles em forma de espaldeira ou pergolado (Figura 2) consistem em estruturas horizontais sustentadas por estacas ou colunas, formando uma cobertura sobre as plantas. Esses tutores são particularmente úteis em áreas com alta incidência solar, pois fornecem sombreamento parcial às plantas, ajudando a reduzir o estresse causado pelo excesso de luz. Além disso, eles facilitam o manejo das plantas e a colheita dos frutos. Assim, os tutores proporcionam uma série de benefícios e impactos positivos à cultura, fornecendo suporte às plantas, e permitem uma melhor distribuição da luz solar nas plantas, promovendo o desenvolvimento adequado e a produção de frutos, facilitando o manejo, incluindo a poda, o amarrido e a colheita dos frutos. Além atuarem na redução de danos causados por ventos fortes, chuvas intensas ou outros eventos climáticos adversos, como geadas e granizos (SAHOO et al, 1967).

Figura 2 - Espaldeira ou pergolados, consistem em estruturas horizontais sustentadas por estacas ou colunas.



Fonte: Foto, Wellington Secundino.

Diante do exposto, recomenda-se o uso de tutores com 3,00 a 3,20 m de comprimento, que devem ser cravados no solo a uma profundidade de 0,5 m. As espécies florestais mais indicadas como tutores, são jarana (*Eischeilera jarana*), acariquara (*Minquartia guianensis*), sapucaia (*Lecythis lurida*) e maçaranduba (*Manilkara huberi*), porém, a madeira de eucalipto é usada, após impregnação, sob vácuo e pressão, com produtos específicos, o que prolonga sua vida útil por 10 a 20 anos, que coincide com o tempo médio produtivo da planta. Os métodos de impregnação da madeira utilizados pelas indústrias produtoras de tutores de eucalipto, utilizam produtos tóxicos, como o arseniato de cobre cromatado - CCA tipo C e do borato de cobre cromatado - CCB óxido. Ambos de ação fungicida e inseticida sendo hidrossolúvel, esses elementos químicos, após penetrarem na madeira, são fixados, limitando a solubilidade e lixiviação para o solo (Duarte et al., 2006).

Em decorrência de sua fixação na madeira, o CCA-C é mais utilizado nas usinas de impregnação da madeira no Brasil (SIERRA-ALVAREZ, 2009; VIDAL et al., 2015). Por causa dos potenciais riscos à saúde humana e ao ambiente, diversos

países criaram restrições aos produtos que utilizam arsênio em sua formulação (SIERRA-ALVAREZ, 2009). De acordo com Wang et al. (2016), são crescentes as preocupações em torno do risco a longo prazo do potencial de lixiviação e contaminação ambiental da madeira tratada com CCA-C. A quantidade de produto químico a ser introduzido na madeira, depende do uso, variando de 2 a 9,6 kg de ingredientes ativos por metro cúbico de madeira tratada (kg i.a. m<sup>-3</sup>).

A preocupação com a saúde humana e ambiente, a dificuldade de obtenção de madeira certificada, a exigência da legislação ambiental, para o emprego dessa matéria-prima como tutor, conduziu ao uso de tutores vivos, conforme Boletim Agropecuário do Estado do Pará (2015). Segundo Ferreira (2012), a pimenta-do-reino no estado do Pará é cultivada tradicionalmente com tutor de madeiras, o que pode ter contribuído para o desmatamento. Assim na Embrapa Amazônia Oriental (2011) foram realizados estudos para obter espécies com potencialidade de serem usadas como tutores vivos, tendo a gliricídia (*Gliricidia sepium*), planta nativa do México e da América Central, e a moringa (*Moringa oleífera*) originária da Índia, apresentado potencial para esta finalidade.

No entanto, as plantas utilizadas com tutores vivos, como a gliricídia (Fabaceae) e moringa (Moringaceae), competem por nutrientes do solo, além de exigirem podas para regular crescimento e sombreamento à pimenta-do-reino. Assim, em decorrência da disponibilidade e custo, os tutores de eucalipto tratado passam a ser uma opção sustentável e economicamente viável aos agricultores, quando comparado a outros materiais. Pois a impregnação com produtos químicos aumenta a vida útil, reduzindo a necessidade de substituição frequente dos tutores. Além disso, o eucalipto é uma espécie de rápido crescimento, o que contribui para a sustentabilidade do material (LOPES; PAES; BOBADILHA, 2018, COSTA et al., 2022, EUFLOSINO et al., 2022).

Apesar do uso de tutores de eucalipto tratado na cultura da pimenta-do-reino no Brasil trazer benefícios, como durabilidade, resistência, disponibilidade e custo acessível, sendo seu uso uma opção sustentável em comparação a outros materiais disponíveis no mercado. Há a necessidade de se adotar práticas adequadas de manuseio e descarte da madeira tratada, ao término de sua vida útil, por causa da toxicidade dos produtos químicos utilizados, a fim de minimizar os impactos ambientais (COSTA et al., 2022; EUFLOSINO et al., 2022).

### 2.3 IMPORTANCIA ECONOMICA DA PIMENTA-DO-REINO

A pimenta-do-reino é uma especiaria utilizada na culinária mundial, pelo seu aroma e sabor característicos. Além de suas propriedades organolépticas, tem importância econômica global, sendo um dos principais produtos agrícolas comercializados internacionalmente. Sendo cultivada principalmente em regiões tropicais, com destaque para países como Brasil, Índia, Vietnã e Indonésia. Essas áreas apresentam condições climáticas favoráveis, como alta umidade, temperaturas elevadas e solo bem drenado, que são essenciais ao cultivo da planta (RAVINDRAN, 2000).

Existem diferentes métodos de cultivo da pimenta-do-reino, incluindo o sistema de condução vertical, em que as plantas são apoiadas em tutores ou treliças, e o sistema de condução horizontal, com as plantas orientadas no solo. Além disso, o processamento pós-colheita desempenha um papel crucial na obtenção de produtos de qualidade, envolvendo etapas como a fermentação, secagem e classificação dos frutos. Ela é uma especiaria consumida mundialmente, e sua demanda tem se mantido estável ao longo dos anos, pois é utilizada tanto na indústria alimentícia, para a produção de condimentos e alimentos processados, quanto nos mercados de varejo, sendo popular em diversos pratos culinários (MEGHWAL, 2013).

Os principais países exportadores de pimenta-do-reino são Brasil, Vietnã e Índia, que juntos são responsáveis por uma parcela significativa da produção global. Por outro lado, os principais países importadores incluem Alemanha, Estados Unidos, Emirados Árabes Unidos e Egito, que são grandes consumidores dessa especiaria. Assim, a produção e comercialização da pimenta-do-reino desempenham um papel importante na geração de empregos e na melhoria da renda em comunidades rurais. Seu cultivo oferece oportunidades de trabalho em todas as etapas do processo, desde o plantio e cultivo até o processamento e embalagem dos produtos (MEGHWAL, 2013).

Assim, sua cultura é fundamental no desenvolvimento rural, especialmente em regiões economicamente desfavorecidas, pois proporciona alternativas econômicas, e contribui para a melhoria da qualidade de vida das comunidades rurais e sustentabilidade agrícola (MEGHWAL, 2013). Ela é uma das especiarias mais importantes e amplamente cultivadas no Brasil. Sua produção está concentrada em diferentes estados do País, sendo o Pará um dos principais produtores. Ele se

destaca pela sua grande extensão territorial e pela presença de áreas com condições climáticas ideais para o cultivo da cultura. A região nordeste do estado, em especial os municípios de Tomé-Açu, Capanema e Castanhal, concentram boa parte da produção nacional (MEGHWAL, 2013).

O estado da Bahia também se destaca como um importante produtor. Em que a região sul do estado, especialmente os municípios de Ilhéus e Una, possui condições climáticas favoráveis, como alta umidade (50% a 85%) e temperaturas adequadas (20°C a 30°C), que contribuem para o cultivo bem-sucedido da cultura. Além disso, o Estado tem investido em pesquisa e tecnologia para melhorar a qualidade e a produtividade da cultura (FILGUEIRAS et al., 2009).

O Espírito Santo é outro estado brasileiro com expressiva produção de pimenta-do-reino. A região norte do estado, em especial os municípios de São Mateus, Jaguaré e Linhares se destacam pela produção de alta qualidade e pelas boas condições edafoclimáticas para o cultivo da especiaria. Essa região possui solos bem drenados, ricos em matéria orgânica, que são favoráveis ao desenvolvimento da planta (FILGUEIRAS et al., 2009).

Os estados do Pará, Espírito Santo e Bahia possuem grandes áreas cultivadas com pimenta-do-reino. Esses estados têm investido em expansão das plantações, buscando atender à demanda crescente, tanto do mercado interno, quanto do externo (FILGUEIRAS et al., 2009). Além da área cultivada, a produtividade é um fator importante para o destaque dos estados na produção de pimenta-do-reino. O uso de boas práticas agrícolas, como o manejo adequado do solo, irrigação e controle fitossanitário, contribui para a obtenção de alta produtividade. Os estados mencionados vêm aprimorando técnicas de produção, visando aumentar a produtividade (FILGUEIRAS et al., 2009).

O estado do Espírito Santo expandiu sua produção nos últimos anos e ultrapassou o Pará, se tornando o maior produtor do País. Atualmente, produz mais de 120 mil toneladas anualmente, conforme divulgado pela Cooperativa Agropecuária Centro Serrana - NATER COOP (2023), sediada em Santa Maria de Jetibá, Espírito Santo.

Conforme a Agência de Notícias Brasil-Árabe - ANBA (2023), nos últimos cinco anos, as exportações brasileiras de pimenta-do-reino passaram de US\$ 194,75 milhões em 2018 para US\$ 308,74 milhões em 2022, um considerável crescimento de 59%. Assim, trata-se de uma cultura de grande importância econômica,

contribuindo para o comércio internacional e tendo um impacto positivo no desenvolvimento rural e na geração de empregos. Seu cultivo e comércio envolvem diversos países ao redor do mundo, demonstrando a demanda contínua por essa especiaria na indústria alimentícia e nos mercados de varejo. Ela desempenha um papel vital na economia global, proporcionando oportunidades econômicas e promovendo o desenvolvimento sustentável das comunidades agrícolas e agricultura familiar.

## 2.4 OCORRÊNCIA DE METAIS PESADOS NO SOLO

A presença de metais pesados no solo é uma preocupação ambiental e agrícola, pelos potenciais adversos à saúde humana, à fauna, à flora e à qualidade dos recursos hídricos. Resultando em riscos, tanto aos ecossistemas terrestres, quanto aos aquáticos (ALLOWAY, 2013). Os metais pesados podem estar no solo, pela presença de fontes naturais, como rochas e minerais, ou por meio de atividades antropogênicas, como mineração, uso de fertilizantes, emissões atmosféricas de indústrias e deposição de resíduos sólidos. Essas fontes contribuem para a liberação de metais pesados no ambiente, aumentando sua concentração no solo (MANTA et al., 2002; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Diversos fatores influenciam a ocorrência e a distribuição de metais pesados no solo, incluindo pH, teor de matéria orgânica, capacidade de troca de cátions, tipo de solo e características da fonte de contaminação. Esses fatores afetam a retenção, mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados no solo, determinando seu potencial de contaminação (LINDSAY, 2001; SPOSITO, 2008).

A adsorção é um dos principais mecanismos pelos quais os metais pesados interagem com o solo. A matéria orgânica, as partículas inorgânicas e a umidade têm sítios que podem reter íons metálicos. Além disso, os metais pesados podem formar complexos com compostos orgânicos presentes no solo, afetando sua disponibilidade e mobilidade (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; KUMPIENE et al., 2008).

A lixiviação ocorre quando os metais pesados são transportados para camadas mais profundas do solo, pela percolação de água. Esse processo pode levar à contaminação de águas subterrâneas. Além disso, a erosão do solo e o transporte de partículas também podem contribuir para a dispersão de metais pesados para áreas adjacentes (MANTA et al., 2002; ALLOWAY, 2013). Altas

concentrações de metais pesados no solo afetam a disponibilidade de nutrientes essenciais às plantas, como cálcio, magnésio e potássio. Além disso, a toxicidade dos metais pesados pode prejudicar a atividade microbiana e a capacidade de retenção de água do solo, comprometendo sua fertilidade (SPOSITO, 2008; ALLOWAY, 2013).

A contaminação do solo por metais pesados representa um risco potencial à saúde humana. A ingestão direta ou indireta de alimentos cultivados em solos contaminados pode levar à acumulação de metais pesados no organismo humano. Além disso, a contaminação pode afetar a vida do solo, a biodiversidade e os ecossistemas em geral (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; ALLOWAY, 2013).

A avaliação da contaminação por metais pesados no solo, planta e fontes de água envolve a coleta de amostras e a análise por meio de técnicas analíticas, como espectrometria de absorção atômica (AAS) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). O monitoramento regular é fundamental para identificar áreas contaminadas e acompanhar a eficácia das medidas de remediação (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; ALLOWAY, 2013).

Diversas técnicas são empregadas na remediação de solos contaminados por metais pesados, como a remoção física do solo, a imobilização dos metais por meio da adição de agentes adsorventes, a fitoextração, que utiliza plantas para remover os metais do solo, e a biorremediação, que envolve a utilização de microrganismos para degradar os contaminantes (KUMPIENE et al., 2008; ALLOWAY, 2013).

Assim, a compreensão dos mecanismos de contaminação, dos impactos e das estratégias de avaliação e remediação são essenciais para a gestão adequada de solos contaminados por metais pesados. A implantação, monitoramento e gerenciamento de medidas preventivas e a adoção de práticas sustentáveis são fundamentais para minimizar a contaminação e preservar a qualidade dos solos, recursos hídricos, fauna e a biodiversidade.

## 2.5 TRANSLOCAÇÃO DE METAIS PESADOS DO SOLO PARA AS PLANTAS

A absorção e translocação de metais pesados pelas plantas são processos complexos que envolvem vários mecanismos de transporte. Compreender esses mecanismos é crucial para desenvolver estratégias de remediação e mitigação da contaminação por metais pesados. Eles podem ser absorvidos pelas plantas

principalmente pelas raízes, sendo transportados para as partes aéreas através do xilema. A absorção ocorre principalmente por processos de transporte passivo e ativo, mediados por transportadores de membrana, que regulam a entrada de íons metálicos nas células radiculares (WANG et al., 2016).

Diferentes metais pesados podem apresentar afinidades diferentes por esses transportadores, influenciando sua absorção pelas plantas. Uma vez absorvidos, eles podem ser translocados para as partes aéreas das plantas, como caules, folhas e frutos. Esse processo de translocação ocorre principalmente pelo floema, onde os metais pesados são complexados com substâncias orgânicas, como aminoácidos e ácidos orgânicos, que facilitam seu transporte. Além disso, a transpiração também desempenha um papel importante na translocação desses elementos, uma vez que a evaporação da água pelas folhas pode levar a concentração nas partes aéreas (WANG et al., 2016).

Os metais podem ser absorvidos pelas células radiculares por meio de transportadores de membrana específicos, que regulam a entrada de íons metálicos (SANTI et al., 2009). A translocação desses metais das raízes para as partes aéreas da planta ocorre principalmente pelo xilema, onde são complexados com ligantes orgânicos e transportados para as folhas e outros tecidos, como frutos e sementes (MA et al., 2008).

Assim, vários fatores podem influenciar a translocação de metais pesados nas plantas. Estes incluem a concentração e forma química dos metais no solo, propriedades do solo, características da planta e interações com microrganismos do solo. Por exemplo, a presença de matéria orgânica pode aumentar a retenção deles, reduzindo sua disponibilidade para as plantas (SMITH et al., 2002). Além disso, a tolerância das plantas aos metais pesados também pode afetar sua capacidade de translocá-los (WANG et al., 2016).

A translocação de cobre, cromo e arsênio (Cu, Cr e As), nas plantas é proporcionada pela concentração e forma química, que desempenham um papel importante na disponibilidade e absorção pelas raízes (KABATA-PENDIAS, 2010). Além disso, as características do solo, como pH, teor de matéria orgânica e capacidade de troca de cátions, podem influenciar a mobilidade e translocação desses elementos químicos. A presença de microrganismos no solo também pode afetar a disponibilidade e translocação desses metais pelas plantas. (CHENG, 2003; ALLOWAY, 2013).

Uma vez absorvidos, o Cu, Cr e As podem ser complexados com substâncias orgânicas dentro das células vegetais, como fitatos, aminoácidos e ácidos orgânicos (COBBETT; GOLDSBROUGH, 2002; TRIPATHI et al., 2013). Essa complexação é importante para a detoxificação dos metais e sua redistribuição em diferentes tecidos. Além disso, as plantas desenvolveram mecanismos de detoxificação, como a formação de complexos com peptídeos de metalotioneínas e a indução de enzimas antioxidantes, para minimizar o estresse causado pelos metais pesados (MA et al., 2008).

## 2.6 RISCOS DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS À SAÚDE HUMANA

A contaminação do solo por metais pesados representa um sério problema de saúde pública, pelos potenciais efeitos adversos desses elementos à saúde humana. Dentre os metais pesados destacam-se o cobre (Cu), cromo (Cr) e arsênio (As), que podem ser absorvidos pelas plantas e, posteriormente, entrar na cadeia alimentar, representando riscos aos consumidores de alimentos contaminados.

O cobre, em baixas concentrações, é um micronutriente essencial aos seres humanos, porém, em níveis elevados, pode se tornar tóxico, provocando vômito, hipotensão e morte (LARSON; WEINCK, 1994). A exposição crônica ao cobre por meio da ingestão de alimentos contaminados pode levar a distúrbios gastrointestinais, danos hepáticos e ao sistema nervoso central e alterações no sistema imunológico. De acordo com Larson e Weincek (1994), os efeitos mais comuns provocados à saúde humana por ingestão de metais pesados consta na Tabela 1.

Tabela 1 - Efeitos ocasionados à saúde humana pela ingestão de metais pesados.

<b>Metal pesado</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Efeitos nocivos</b>
Arsênio	As	Intoxicação crônica provocando feridas, câncer de pele, danos a órgãos vitais.
Cobre	Cu	Vômitos, hipotensão, icterícia, coma e morte
Cromo	Cr	Câncer, tumores hemorrágicos

Fonte: Larson e Weinck (1994).

Diversos metais têm demonstrado possuir atividade carcinogênica mediante sua ingestão em quantidades excedentes ao permitido, neste caso o cromo, chumbo e mercúrio são os principais (CLARKSON, 1990, 1997; ROWAN et al., 1995). O cromo é metal utilizado em processos industriais e pode estar presente em diferentes

formas químicas com diferentes graus de toxicidade. O cromo hexavalente ( $\text{CrO}_3$ ) é considerado altamente tóxico e carcinogênico aos seres humanos. A exposição ao  $\text{CrO}_3$  pode ocorrer por meio da ingestão de água e alimentos contaminados. A exposição crônica a esse elemento tem sido associada ao desenvolvimento de câncer de pulmão, danos ao fígado, rins e sistema respiratório, além de alterações genéticas e danos ao DNA (CLARKSON, 1990, 1997; ROWAN et al., 1995).

O arsênio é um metaloide ou semimetal tóxico, presente naturalmente no ambiente, mas também liberado por atividades humanas, como mineração e uso de pesticidas. A contaminação por arsênio ocorre principalmente por meio da ingestão de água e alimentos contaminados. A exposição crônica ao arsênio está associada a uma série de problemas de saúde, incluindo câncer de pele, pulmão, bexiga e rins, além de danos ao sistema cardiovascular, respiratório e nervoso. Estudos epidemiológicos também sugerem uma associação entre a exposição ao arsênio e o desenvolvimento de diabetes mellitus tipo 2 (MOON, 2013).

Assim, a contaminação do solo e recursos hídricos por metais pesados, como cobre, cromo e arsênio, representa um risco à saúde humana. A absorção desses metais pelas plantas e sua subsequente entrada na cadeia alimentar podem levar à exposição crônica dos consumidores, aumentando o risco de doenças graves, como distúrbios gastrointestinais, danos hepáticos, doenças neurodegenerativas, câncer e outros problemas de saúde, como danos ao sistema respiratório, além de alterações genéticas.

## 2.7 QUANTIFICAÇÃO DE METAIS PESADOS EM EXTRATOS VEGETAIS

Existem basicamente, cinco técnicas para a quantificação de metais pesados em plantas, solo e água, sendo as mais utilizadas, a espectrofotometria de absorção atômica (EAA), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), cromatografia de íons (CI) e a espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF), cada uma com suas características e particularidades.

A espectrofotometria de absorção atômica (EAA) é uma técnica usada para análise de metais, incluindo cobre, cromo e arsênio. A amostra é atomizada e a absorção da radiação eletromagnética em uma determinada faixa de comprimento de onda é medida. A concentração dos elementos é determinada pela intensidade

da absorção (SKOOG et al., 2013).

A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) é uma técnica utilizada para a determinação de vários elementos, incluindo cobre, cromo e arsênio. A amostra é introduzida em um plasma de argônio, onde os átomos são excitados e emitem radiação característica que é medida para determinar as concentrações dos elementos (NELMS, 2009).

A cromatografia de íons, é uma técnica utilizada para separar e quantificar íons específicos, como o íon de arsênio. A separação ocorre em uma coluna de troca iônica e a detecção pode ser por diferentes métodos, como condutividade, absorção ultravioleta - UV ou fluorescência (POOLE, 2002).

A espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) é uma técnica não destrutiva que pode ser usada para determinar a concentração de metais, incluindo cobre, cromo e arsênio. A radiação de raios-X é utilizada para excitar os átomos da amostra, e a fluorescência resultante é medida, e utilizada para quantificar os elementos (JENKINS, 1999).

Já a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) é uma técnica altamente sensível, que permite a determinação de elementos em concentrações muito baixas, como traços de arsênio. A amostra é introduzida em um plasma de argônio, onde os íons são formados e analisados com base em sua massa e carga (NELMS, 2009). A ICP-MS foi a utilizada nesta pesquisa, por ser altamente sensível permitindo a determinação dos elementos pesquisados (cobre e cromo) em concentrações muito baixas, além de detectar traços de arsênio

## 2.8 ESPECTRÔMETRO DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

A análise química por espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS/MS) é uma técnica avançada e utilizada para determinar a concentração de elementos químicos em uma amostra. Sua aplicação abrange diversas áreas científicas e industriais, pela sua alta sensibilidade, precisão e capacidade de análise multielementar (AMMANN, 2007; NELMS, 2009).

A técnica de ICP-MS/MS envolve etapas, desde a preparação da amostra até a obtenção dos resultados. A introdução da amostra no analisador é por meio de nebulização, convertendo a amostra líquida em uma névoa fina. A ionização e formação do plasma ocorrem na câmara de plasma, onde os átomos e moléculas presentes na amostra são ionizados por meio de um gás de plasma, como o argônio

(Ar). Os íons formados são direcionados ao analisador de massa, onde ocorre a separação das massas dos íons. O ICP-MS 8800 (equipamento usado para a leitura das amostras desta pesquisa) utiliza uma tecnologia de dupla focalização, proporcionando alta resolução e sensibilidade na detecção dos elementos (DONATI et al., 2017).

A ICP-MS/MS apresenta diversas características e vantagens que a tornam uma técnica analítica poderosa. Sua alta sensibilidade permite a detecção de concentrações extremamente baixas, em níveis de partes por bilhão (ppb) ou até partes por trilhão (ppt). Além disso, a técnica é altamente precisa e confiável, proporcionando resultados quantitativos precisos. A capacidade de análise multielementar é outra vantagem significativa da ICP-MS, permitindo a determinação simultânea de vários elementos em uma única amostra (AMMANN, 2007; NELMS, 2009; DONATI et al., 2017).

Embora seja uma técnica analítica poderosa, a ICP-MS apresenta algumas limitações e desafios. As interferências isobáricas e poliatômicas podem afetar a precisão e exatidão dos resultados, especialmente em amostras complexas. Essas interferências surgem pela presença de íons com a mesma massa dos elementos de interesse ou à formação de espécies moleculares que podem comprometer a medição correta. Nesse sentido, o uso do gás hélio como gás de colisão é uma técnica adicional que pode ser aplicada para reduzir essas interferências, melhorando a qualidade dos dados analíticos (AMMANN, 2007; NELMS, 2009).

O gás hélio tem sido amplamente utilizado como gás de colisão no ICP-MS 8800, pela sua baixa massa e capacidade de colidir com os íons de interesse sem fragmentá-los. Sua utilização tem como objetivo reduzir as interferências isobáricas e poliatômicas que podem ocorrer durante a análise dos elementos cobre (Cu), cromo (Cr) e arsênio (As). Essas interferências podem resultar na sobreposição das massas dos íons, comprometendo a exatidão e precisão dos resultados. Ao introduzir o gás hélio no analisador de massa, a separação dos íons é aprimorada, permitindo uma análise mais precisa e confiável dos elementos de interesse (NELMS, 2009; DONATI et al., 2017).

Assim, a ICP-MS é uma técnica analítica avançada e poderosa para a determinação da concentração de elementos químicos em uma amostra. Sua alta sensibilidade, precisão e capacidade de análise multielementar a tornam amplamente utilizada em diversas áreas científicas e industriais. No entanto, as

interferências isobáricas e poliatômicas representam um desafio para a obtenção de resultados precisos. Pesquisas futuras podem explorar ainda mais o potencial do ICP-MS e do gás hélio, visando aprimorar a precisão e a aplicabilidade dessa técnica em diversas áreas de estudo.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 PROCEDÊNCIA, COLETA E AMOSTRAGEM

O material utilizado na pesquisa foi proveniente de áreas de plantio de pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.), cultivar Bragantina, desenvolvida pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa Amazônia Oriental (2011), cultivadas no município de São Mateus, no norte do estado do Espírito Santo, geolocalizada aproximadamente a  $-18.721^\circ$  de latitude sul e  $-39.857^\circ$  de longitude oeste a uma altitude inferior a 10 metros acima do nível do mar, com uso de tutores de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado, tipo C (CCA-c). Para tanto, foram selecionadas três áreas com idades de plantios de 5 (tratamentos 1 e 4), 7 (tratamento 2) e 13 anos (tratamento 3), onde foram coletados frutos verdes e maduros, além de raízes subterrâneas das plantas (Figura 3).

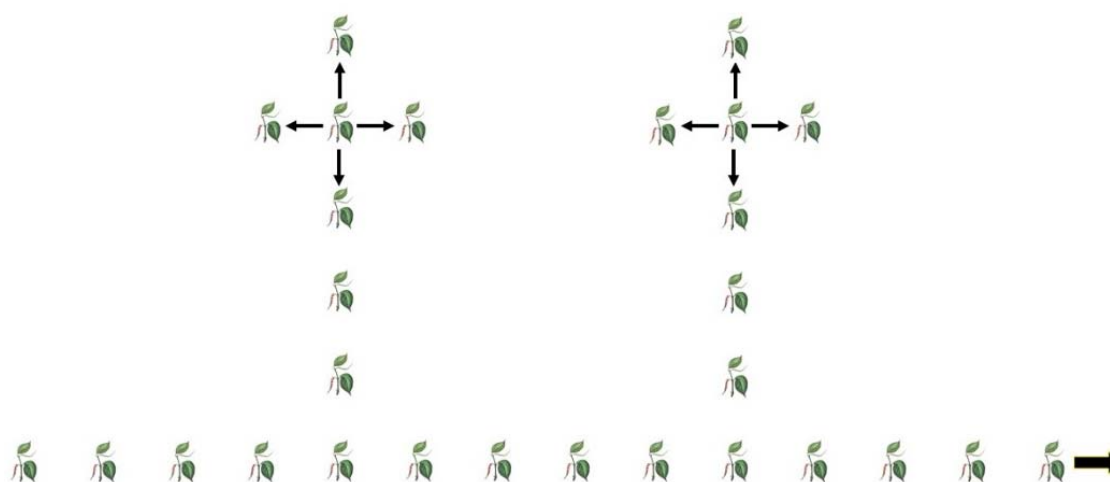
Figura 3 - Coleta das amostras de raízes e frutos de pimenta-do-reino em São Mateus - Espírito Santo.



Fonte: O autor.

A coleta das amostras ocorreu a cada quinta planta da quinta linha de plantio, e assim sucessivamente. De cada uma das cinco plantas selecionadas foi retirada amostras de raiz subterrânea (a uma profundidade de 10-15 cm) e frutos (verdes e maduros). Pela quantidade deles existentes em cada planta, foram colhidos nesse ponto amostral e em outros quatro tutores localizados adjacentes ao selecionado (Figura 4). Assim foram coletados, em média, 20 gramas de material úmido de cada parte das plantas, que foram acondicionados em sacos plásticos tipo Zip Lock PE de 17 x 24 cm, para a realização das extrações (digestões) no Laboratório de Biodeterioração e Proteção da Madeira do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias (CCAEE) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), localizada em Jerônimo Monteiro, ES.

Figura 4 - Esquema de coleta das amostras de raízes e frutos de pimenta-do-reino.



Fonte: O autor.

### 3.2. PREPARO E DIGESTÃO DAS AMOSTRAS PARA AS ANÁLISES

As raízes subterrâneas coletadas, após a remoção do excesso de solo aderido à superfície radicular (secas ao ar e lavadas em água corrente), foram acondicionadas em sacos de papel (capacidade de 1,0 kg) e secas em estufa com circulação forçada ( $65 \pm 5^\circ\text{C}$ ), até massa constante. Depois de secas, foram trituradas em gral (almofariz) de 500 mL e pistilo de porcelana, e passado em peneira de malha de 2-3 mm, e posteriormente, de 0,5 mm, para a obtenção de uma amostra fina (10 a 15 g) para as análises. Tanto para os frutos verdes quanto para os maduros foi adotado procedimento similar ao anteriormente descrito. Porém, as amostras foram trituradas em moinho tipo Willey.

Para a digestão das amostras foi adotada a metodologia proposta por Silva (2009), que consta da digestão da matéria orgânica em solução de ácido clorídrico (HCl-2N), para extração de metais pesados. Para tanto, foram pesados 0,5 g de frutos verdes, maduros e raízes subterrâneas, dispostas em tubos de ensaio, com orla, em vidro borossilicato (25 x 250 mm), adicionados 20 mL de HCl-2N, e alocados em digestor em bloco de alumínio fundido para 40 provas, mantidos a  $95 \pm 5^\circ\text{C}$ , durante 10 minutos (Figura 5).

Figura 5 - Digestor em bloco de alumínio fundido para 40 provas (Marconi - MA4025).



Fonte: O autor.

É importante garantir que o material a ser digerido esteja completamente imerso na solução extratora. Para evitar perda por evaporação uma esfera de vidro (27 mm) foi colocada em cada tubo. Após o aquecimento, a solução foi mantida a temperatura de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ , até seu equilíbrio com o ambiente. Decorrido esse intervalo de tempo, a solução foi passada em papel filtro quantitativo, gramatura 41, 125 mm Whatman™, para remoção de partículas sólidas e filtrado para um balão volumétrico de 100 mL, e o volume completado com água destilada (diluição 1:200), (Figura 6).

Figura 6 - Filtragem da solução extraída para remoção de partículas sólidas.



Fonte: O autor.

Da solução resultante foi obtida uma alíquota representativa, que foi homogeneizada e armazenada em frascos de polipropileno e encaminhada ao Laboratório de Química Instrumental - LQI, Instituto de Ciências Agrárias - ICA, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, *Campus* de Montes Claros - MG para serem analisadas.

### 3.3 QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES DO CCA NOS EXTRATOS

Para a avaliação dos componentes do CCA (cobre, cromo e arsênio), que podem estar presentes na solução extratora obtidas dos frutos verdes, maduros e raízes subterrâneas, os extratos foram transpassados em membrana filtrante Filtrilo (PTFE hidrofílico, porosidade 0,22  $\mu\text{m}$ ) e armazenados em tubos de plástico de polipropileno para as análises por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS/MS), realizada no espectrômetro Agilent 8800, com uso de hélio (He) como gás de colisão (Figura 7).

Figura 7 - Espectrômetro Agilent 8800, com uso de hélio (He) como gás de colisão.



Fonte: O autor.

A fim de comparação foram coletadas amostras controle, provenientes de plantas de áreas com uso de tutores sem tratamento químico (madeira de braúna-preta - *Melanoxylon brauna*), obtidas na mesma região do experimento.

Para a quantificação de cobre, cromo e arsênio nas soluções, foram elaboradas curvas analíticas e os limites de quantificação (LQ) de cada elemento nas soluções obtidas das partes da planta amostradas, conforme consta na Tabela 2.

Tabela 2 - Limites de quantificação (LQ) adotados para os elementos químicos (cobre, cromo e arsênio) para frutos verdes, maduros e raízes subterrâneas.

Elementos químicos	Limites de quantificação (mg L <sup>-1</sup> )	
	Frutos maduros	Frutos verdes e raízes
Cobre	0,0025	0,0025
Cromo	0,0025	0,0025
Arsênio	0,0025	0,0050

### 3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

A fim de possibilitar a análise estatística dos dados, quando o valor foi informado como “não quantificado”, estando abaixo dos limites adotados para as leituras dos elementos cobre, cromo e arsênio nos extratos, foi atribuído a esses um valor imediatamente inferior ao contido na Tabela 2 e Apêndices 2A e 3A.

Assim, a presença e concentração de cobre, cromo e arsênio nas plantas, que foi avaliada para raízes subterrâneas, frutos verdes e maduros. Para tanto, foi utilizado um delineamento inteiramente casualizado, em que foram avaliados os plantios com cinco, sete e 13 anos (tratamentos 1; 2 e 3), mais a testemunha (cinco anos - tratamento 4). Em cada local de plantio, foram coletadas amostras em cinco tutores, totalizando 20 amostras de cada componente da planta.

Para os valores detectados como significativos pelo teste F ( $p \leq 0,05$ ), foi empregado o teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ) para a comparação das médias. Antes da aplicação da análise de variância foram verificados os pressupostos de normalidade (teste de Kolmogorov-Smirnov;  $p \leq 0,05$ ) e de homogeneidade das variâncias (teste de Cochran;  $p \leq 0,05$ ). Tais pressupostos foram atendidos, permitindo as análises estatísticas dos dados. Os valores médios obtidos para cada elemento químico, para os frutos verdes e maduros, foram comparados com os valores máximos exigidos pela Resolução da Diretoria Colegiada - RDC 26, de 02 de junho de 2015 (BRASIL, 2015), consta da Tabela 3.

Tabela 3 - Limites máximo tolerado adotados para os elementos químicos (cobre, cromo e arsênio) para frutos de pimenta-do-reino.

<b>Metal pesado</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Limite máximo tolerado</b>
Cobre	Cu	10 mg L <sup>-1</sup>
Cromo	Cr	3 mg L <sup>-1</sup>
Arsênio	As	0,3 mg L <sup>-1</sup>

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quanto a presença dos elementos minerais nas raízes subterrâneas, observou-se que o cobre foi o mais abundantemente (Tabela 4). A quantidade detectada em plantas de cinco anos menos aquelas de cinco anos (mourão de braúna) resultou no valor de 50,28 mg L<sup>-1</sup>, não tendo apresentado diferença estatística entre eles. Como se trata da mesma propriedade, separados por carreadores de ≈ 3,00 metros de largura, sendo o tutor usado no T1 de madeira tratada e no T4 não tratado (braúna-preta – *Melanoxylon brauna*). A diferença na quantidade adsorvida pelas raízes subterrâneas, provavelmente seja proveniente da lixiviação do cobre, durante a idade das plantas (5 anos). Como o T4, é o controle, a relação entre este e o tratamento 2 (T2) foi de 49,542 mg L<sup>-1</sup> (T4 - T2), sendo também não significativa, e entre o tratamento 3 (T3) de 82,178 mg L<sup>-1</sup> (T4 - T3), sendo significativa, tendo esses valores sido adsorvidos em T2 (7 anos) e T3 (13 anos) (respectivamente).

Tabela 4 - Valores médios dos elementos cobre, cromo e arsênio, retidos em raízes subterrâneas, frutos verdes e maduros, e de referências (BRASIL, 2025).

Tratamentos	Raízes subterrâneas/Elementos químicos (mg L <sup>-1</sup> )		
	Cobre	Cromo	Arsênio
1	157,236 a <sup>-1</sup>	14,639 a	2,688 a
2	57,414 bc	12,819 a	1,720 a
3	24,778 c	4,119 b	3,531 a
4	106,956 ab	9,993 ab	1,569 a
Valor de referência	10,000	3,000	0,300
Tratamentos	Frutos verdes/Elementos químicos (mg L <sup>-1</sup> )		
	Cobre	Cromo	Arsênio
1	12,727 ab	0,260 b	0,004 a
2	13,351 a	1,227 a	0,003 a
3	6,629 c	0,108 b	0,003 a
4	10,379 b	0,227 b	0,004 a
Valor de referência	10,000	3,000	0,300
Tratamentos	Frutos maduros/Elementos químicos (mg L <sup>-1</sup> )		
	Cobre	Cromo	Arsênio
1	11,452 a	0,120 ab	0,180 a
2	10,642 ab	0,539 a	0,002 a
3	8,086 b	0,002 b	0,140 a
4	9,262 ab	0,002 b	0,002 a
Valor de referência	10,000	3,000	0,300

<sup>-1</sup>Médias seguidas pela mesma letra, para cada parte analisada e elemento químico, não diferem entre si, pelo teste de Tukey p > 0,05.

Quando se considera a quantidade média do cobre adsorvido pelas raízes subterrâneas por ano, obteve-se um valor de  $10,056 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo o aumento de 100% em dois anos e 63,45% nos seis anos seguintes (21,15% a cada dois anos) em relação a testemunha.

Os valores de cobre encontrados nos frutos verdes (Tabela 4) apresentaram uma diferença entre o T1 e o T4 de  $2,348 \text{ mg L}^{-1}$ , não sendo significativa. Assim, essa quantidade foi translocada das raízes subterrâneas para os frutos verdes em cinco anos, pelo efeito do tutor tratado. A relação entre o T4 e o T2 foi de  $2,972 \text{ mg L}^{-1}$  (T2 - T4), sendo significativa, e entre o T3 e o T4 foi de  $3,768 \text{ mg L}^{-1}$  (diferença significativa), sendo esses valores translocados em 7 e 13 anos (respectivamente). É oportuno considerar que o T3 se tratava de um plantio, que apesar de ainda produtivo, estava no final de sua vida útil. Além disso, os locais onde se encontravam os tratamentos 2 e 3 eram distantes  $\approx 25 \text{ Km}$ . Vale ressaltar que o valor médio obtido para esse caso foi de  $10,772 \text{ mg L}^{-1}$ . Assim, o consumo de frutos verdes não é recomendado (BRASIL, 2015).

Os valores encontrados de cobre nos frutos maduros (Tabela 4) exibiram uma diferença de  $2,19 \text{ mg L}^{-1}$ , entre o T1 e o T4 (não significativa). A relação entre T4 e o T2 foi de  $1,38 \text{ mg L}^{-1}$  (T4 - T2), não significativa, assim como entre o T3 e T4, ( $1,176 \text{ mg L}^{-1}$ ). Sendo esses valores translocados em 7 e 13 anos. Após o processo de maturação, constataram-se que os teores de cobre diminuíram com a idade da planta. Assim, para evitar valores superiores aos indicados pela Resolução da Diretoria Colegiada - RDC 26, de 02 de junho de 2015, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2015) Tabela 3, os frutos maduros procedentes de várias idades de plantios, com ou sem o uso de tutor tratado, devem ser misturados e homogeneizados, a fim de se obter, com base nos valores obtidos, uma média de concentração de cobre de  $9,861 \text{ mg L}^{-1}$ , aceitável pela RDC 26 (BRASIL, 2015)

O cobre ocorre na natureza em diversos minerais distribuídos em vários grupos, sendo os principais os sulfetos e óxidos-hidróxidos, sendo seus principais minerais a calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), covellita ( $\text{CuS}$ ), cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), azurita ( $\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$ ) e malaquita ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) (WEDEPOHL, 1969). Sua concentração nos solos varia de 8 a  $90 \text{ mg kg}^{-1}$ , com uma média de  $40 \text{ mg kg}^{-1}$  (KABATA- PENDIAS, 2010). Segundo Meurer (2007), metais pesados são elementos químicos com densidade atômica maior do que  $6 \text{ kg dm}^{-3}$  ou que possuem número atômico maior que 20. Essas características, no entanto, tendem a promover o agrupamento de elementos químicos muito diversos, especialmente em relação ao

seu efeito sobre os seres vivos.

O cobre, em doses adequadas, é essencial ao metabolismo dos seres vivos, sendo considerado nutriente de plantas. Porém em doses maiores que  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , pode acarretar problemas relacionados à saúde pública, conforme Resolução da Diretoria Colegiada - RDC 26, de 02 de junho de 2015 (BRASIL, 2015).

Os valores adsorvidos de cromo, nas raízes subterrâneas, variaram pouco entre os tratamentos (idades das plantas). Os tratamentos 1, 2 e 4 apresentaram resultados semelhantes e, estatisticamente superiores ao T3 (idade de 13 anos). Isto pode estar relacionado tanto a idade, das plantas quanto ao solo. Uma vez que o T4 (testemunha) exibiu um valor semelhante ao T1.

Quanto aos valores translocados para os frutos verdes, apenas as plantas de 7 anos exibiram um resultado superior aos demais. Vale ressaltar, que todos eles estão abaixo do valor máximo permitido para o consumo da pimenta-do-reino (BRASIL, 2015), que determina um valor inferior a  $3 \text{ mg L}^{-1}$ .

Para o fruto maduro, os de 5 e 7 anos exibiram as maiores médias. Tendo os frutos de 7 anos exibido valor superior aos de 13 anos e a testemunha (tutores de braúna-preta – *Melanoxylon brauna*). Vale ressaltar que as plantas de 13 anos estavam sem receber tratamentos culturais (adubação e irrigação) por aproximadamente 5 anos. Como todos esses valores são inferiores ao máximo permitido para o consumo da pimenta-do-reino (Tabela 3), tendo inclusive os tratamentos 3 e 4 (testemunha) valor atribuído, para finalidades estatística, uma vez que foi inferior aos limites de quantificação ( $0,0025 \text{ mg L}^{-1}$ ) adotados (Tabela 2).

O cromo ocorre na natureza como constituinte majoritário em poucos minerais, sendo o principal deles a cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), comum em rochas ultramáficas (baixo teor de sílica). Ocorre, também substituindo outros elementos, como o alumínio, em muitos minerais (WEDEPOHL, 1969). As concentrações de cromo nos solos em geral variam de 30 a  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (KABATA-PENDIAS, 2010).

Para o arsênio, não houve diferenças entre as concentrações retidas nas raízes subterrâneas. O mesmo ocorrendo quanto sua translocação para frutos verdes e maduros. Os valores nos frutos, para todos os casos, foram menores que o máximo permitido para o consumo da pimenta-do-reino (BRASIL, 2015), (Tabela 3). Para os frutos verdes, todos os valores ficaram abaixo dos limites de quantificação ( $0,0050 \text{ mg L}^{-1}$ ) adotados (Tabela 2).

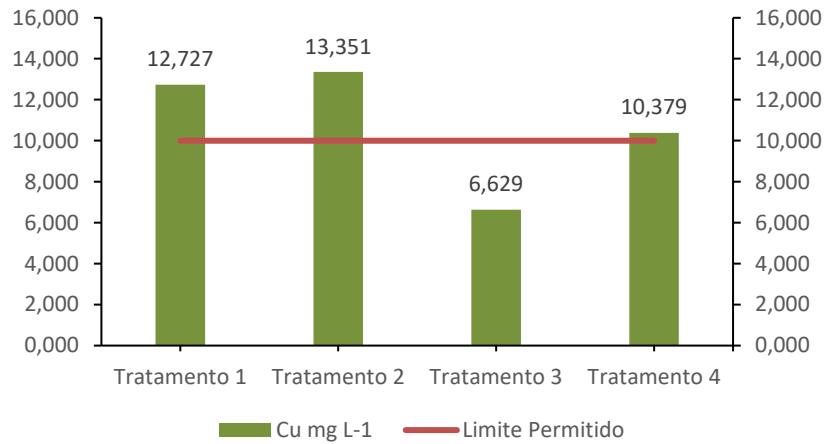
O arsênio é um elemento que ocorre na natureza em minerais distribuídos em vários grupos. Os principais são a arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) e realgar ou rosalgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), que é um composto de sulfureto de arsênio (WEDEPOHL 1969). As concentrações de arsênio nos solos não contaminados variam de 5 a 12  $\text{mg kg}^{-1}$ , com uma média de 8  $\text{mg kg}^{-1}$  (KABATA-PENDIAS, 2010).

A disponibilidade de metais pesados é influenciada por propriedades e características químicas do solo, como acidez ativa (pH), concentração do metal, capacidade de troca catiônica (CTC) e teor de matéria orgânica (MO), e os processos envolvidos na estabilização dos metais pesados são a adsorção, a precipitação, a complexação e as transformações redox (ALLOWAY, 2013).

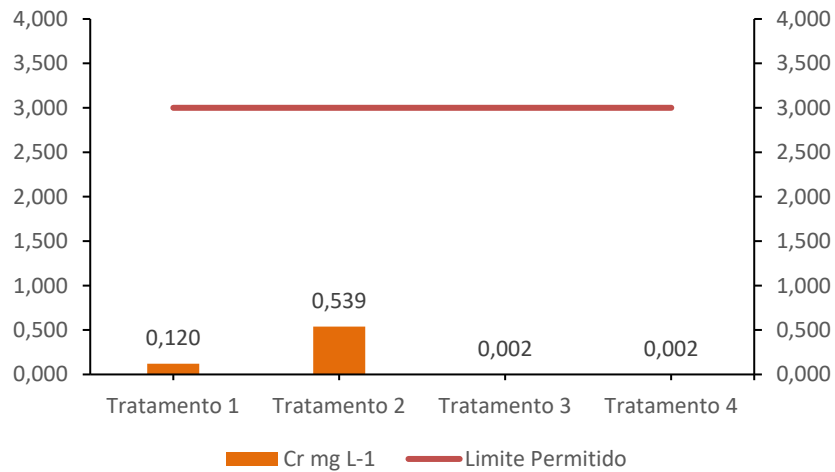
Os valores encontrados nos frutos verdes para o cobre (tratamento 3), o cromo e o arsênio (Figura 8 ABC), assim como para nos maduros, tratamentos 3 e 4 (testemunha), Figura 9 ABC, foram menores que o limite máximo permitido pela Resolução da Diretoria Colegiada - RDC 26, de 02 de junho de 2015, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2015). Apesar de algumas concentrações de cobre (frutos maduros), se apresentarem, acima dos limites máximos permitidos, esses valores poderão ser compensados, misturando-os ao serem utilizados, frutos de plantios de várias idades e tipo de tutor (não tratados ou vivos). A fim de amenizar o efeito da concentração do cobre nos frutos. Assim, após o processo de beneficiamento, o produto final poderá ser consumido, sem maiores consequências à saúde humana.

A quantidade, forma e concentração em que o elemento está presente no solo, o pH e o tempo de contato estão entre os principais fatores que controlam a distribuição dos metais entre as fases líquida e sólida (CAVALLARO; MCBRIDE, 1980). Nesse sentido, a disponibilidade de metais pesados nos solos é oriunda de um conjunto de reações que ocorrem simultaneamente, como adsorção, dessorção, precipitação, solubilização e oxirredução. Entretanto, o mecanismo de adsorção é, segundo Ford et al. (2001), o principal responsável por controlar a disponibilidade dos metais pesados. Pode-se afirmar que todos os fatores que afetam direta ou indiretamente essas propriedades e características dos solos estão envolvidos na disponibilidade de metais pesados para o ambiente.

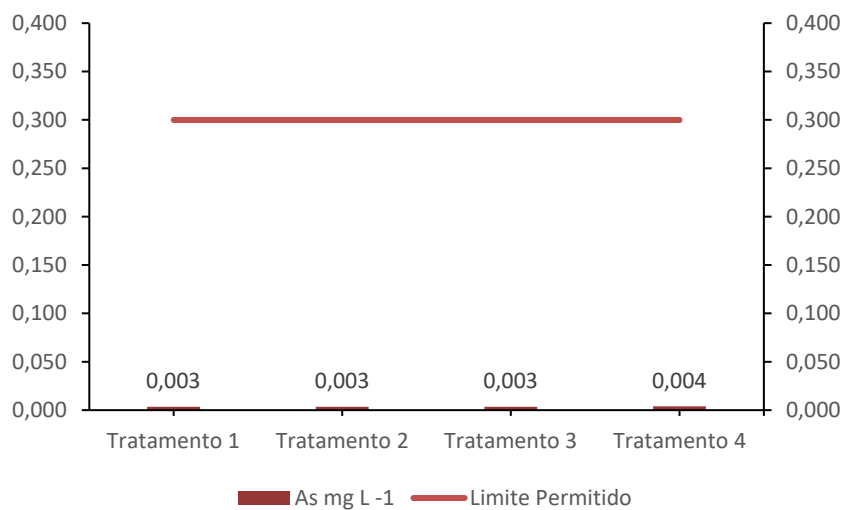
Figura 8 - Concentração dos elementos cobre (A), cromo (B) e arsênio (C) nos frutos verdes, comparado ao limite máximo permitido (linha vermelha), Brasil (2015).



(A)

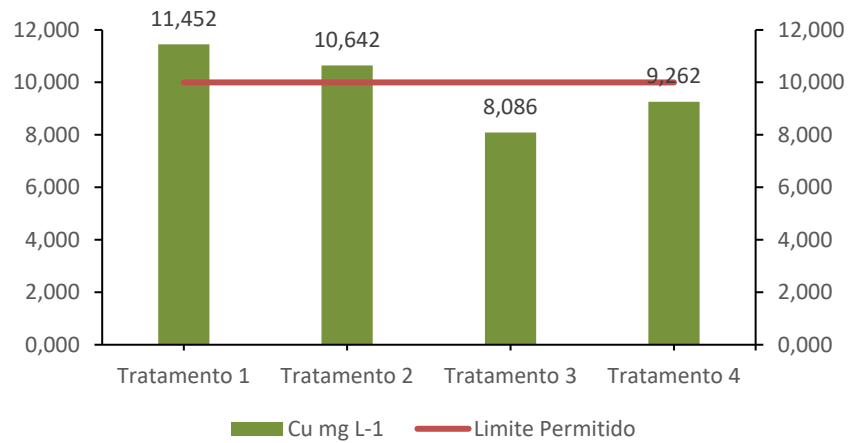


(B)

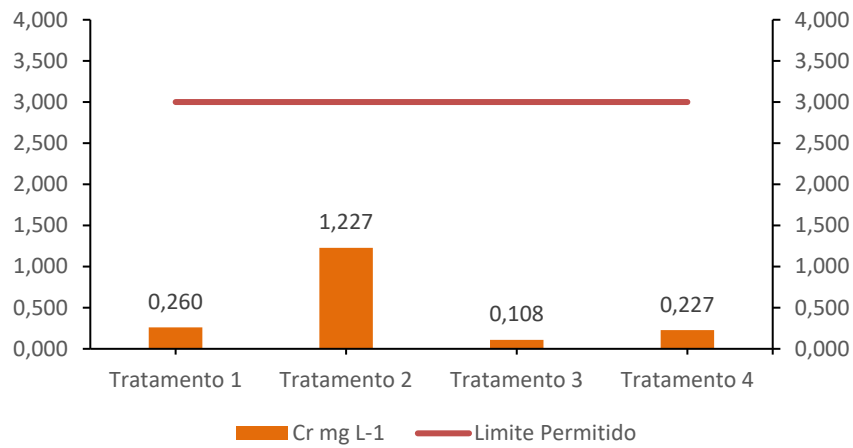


(C)

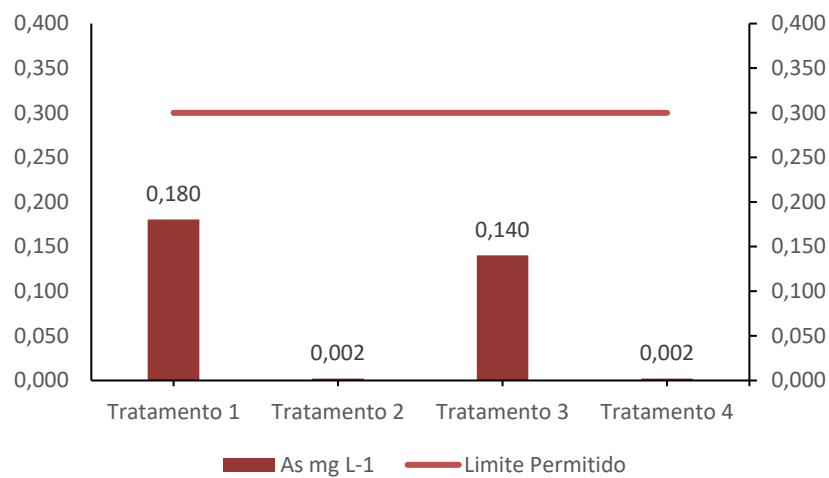
Figura 9 - Concentração dos elementos cobre (A), cromo (B) e arsênio (C) nos frutos maduros, comparado ao limite máximo permitido (linha vermelha), Brasil (2015).



(A)



(B)



(C)

Dessa forma, as propriedades e características dos solos definem o potencial de contaminação dos metais pesados, pois a concentração total dos elementos deve ser avaliada, em conjunto com sua disponibilidade efetiva, para determinada situação. Os argissolos são extensos no norte do Espírito Santo, pois o relevo mais plano evita a erosão excessiva, que ocorre nos ambientes mais declivosos, propiciando, desse modo, a formação dos latossolos amarelos, correspondendo a 65% dos solos do Espírito Santo, eles apresentam boas características físicas, resistência à erosão e baixa fertilidade, sendo mais baixa no tabuleiro litorâneo, de formação terciária, do que nas terras montanhosas (pré-cambrianas) (COSTA, 2015).

O relevo, os diferentes tipos de solos, os índices pluviométricos, os processos e a qualidade da água de irrigação, adubações e o tipo de tutor podem influenciar na disponibilidade de metais pesados no solo e sua consequente adsorção pela planta. Nesse sentido, o monitoramento da qualidade do solo, por meio de análises químicas periódicas, bem como a mistura dos frutos advindos de diferentes idades, condução e manejo, poderá contribuir para melhorar a qualidade dos frutos de pimenta-do-reino disponibilizado no mercado.

A reutilização, caso possível, dos tutores de madeira tratado, para mais um plantio, ou o uso de tutores não tratados (madeira de sabiá - *Mimosa caesalpiniiifolia*), que segundo Araújo e Paes (2018), possui boa resistência natural e aceite na agricultura orgânica, ou mesmo a mescla de tutores tratados e não tratados em um mesmo plantio, poderia também contribuir para minimizar o efeito da quantidade de cobre no solo e, sua consequente disponibilidade para as plantas.

Ressalta-se que para obter um índice de qualidade adequado, conforme Resolução da Diretoria Colegiada - RDC 26, de 02 de junho de 2015, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2015), é importante o engajamento de toda a cadeia produtiva, bem como a responsabilidade dos setores de beneficiamento, armazenamento e comércio.

## 5 CONCLUSÕES

O cobre foi o elemento encontrado em maior concentração nas partes analisadas das plantas. Tendo obtido maior adsorção pelas raízes subterrâneas, pelas plantas mais jovens. Esse valor decresceu, em média, 87,56%, para os frutos verdes e 88,61%, para os frutos maduros.

Comportamento similar foi observado para o cromo. Em que, nas raízes subterrâneas, foi observada maior adsorção pelas plantas mais jovens. Tendo decréscimo no valor obtido, em média, 84,11%, para os frutos verdes e 98,41%, para os frutos maduros.

O arsênio, não exibiu diferenças entre as concentrações retidas nas raízes subterrâneas, e nem mesmo na translocação para frutos, independente de seus estágios de maturação. Tendo os valores nos frutos verdes, decréscimo médio de 99,88%, e de 99,03%, para os frutos maduros.

Quando se compara a concentração dos elementos analisados (cobre, cromo e arsênio), apenas a retenção do cobre nos frutos, foi superior ao limite máximo tolerável para o consumo da pimenta-do-reino. Para os frutos verdes observou-se uma maior concentração nas plantas mais jovens, inclusive para o controle (tutores de braúna-preta – *Melanoxylon brauna*). Para os frutos maduros, tanto o controle, quanto o plantio de maior idade, exibiram valores dentro dos limites toleráveis.

Mediante os resultados obtidos, a fim de minimizar o efeito da concentração do elemento cobre nos frutos comercializados, recomenda-se a mistura e homogeneização de frutos advindos de plantios de diferentes idades e tutoramento da planta.

Recomenda-se também a análise do solo, e a necessidade ou não da adição de nutrientes contendo cobre ou daqueles que venham a contribuir para a liberação do cobre existente no solo, uma vez que, as plantas controle (tutor não tratado com CCA-C) exibiram uma concentração desse elemento semelhante ao plantio, de mesma idade, e local em que foram utilizados tutores tratados.

Assim, para a obtenção de pimenta-do-reino de boa qualidade, é importante o engajamento de toda a cadeia produtiva, com a adoção de práticas de processamento, beneficiamento, armazenamento e comércio do produto final, que possa ser consumido sem maiores consequências à saúde humana.

## 6 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA DE NOTÍCIAS BRASIL-ÁRABE - ANBA. **Pimenta-do-reino do Espírito Santo vai ao Egito e Emirados**. 2023. Disponível em: <<https://www.diplomaciabusines.com/pimenta-do-reino-do-espírito-santo-vai-ao-egito-e-emirados/>>. Acesso em: 15 jan. 2023.

ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. 3. ed. New York: Springer, 2013. 614p. (Environmental Pollution, 22). DOI:10.1007/978-94-007-4470-7.

AMMANN, A. A. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS): A versatile tool. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 42, p. 419-427, 2007. DOI: 10.1002/JMS.1206.

ARAÚJO, J. B. S.; PAES, J. B. Natural wood resistance of *Mimosa caesalpinifolia* in field testing. **Floresta e Ambiente**, v. 25, p. e20150128, 2018. DOI:10.1590/2179-8087.012815.

BERTON, R. S. Riscos de contaminação do agrossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Eds.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p. 259-268.

BOTH, J. P. C. L.; RODRIGUES, S. M.; LEMOS, O. F.; POLTRONIERI, M. C.; ARAÚJO, S. M. B.; LIMA JÚNIOR, J. A. Caracteres morfológicos e de produção dos clones Alencar e Equador de pimenteira-do-reino cultivados em tutor vivo de gliricídia em Tomé Açú, Estado do Pará. **Research, Society and Development**. v. 11, n. 14, e420111436583, 2022. DOI: 10.33448/rsd-v11i14.36583.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa - Mapa Nº 12, de 6 de setembro de 2021. Disponível em: <<https://legislacao.regoola.io/instrucao-normativa-mapa-no-12-de-6-de-setembro-de-2021-mapa>>. Acesso em: 3 set. 2023.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC Nº 26, de 02 de julho de 2015. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2015/rdc0026\\_26\\_06\\_2015.pdf](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2015/rdc0026_26_06_2015.pdf). 8 ago. 2023.

CAVALLARO, N.; McBRIDE, M. B. Activities of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> in soil solutions as affected by pH. **Soil Science Society of America Journal**, n. 44, p. 729-732, 1980. DOI: 10.2136/sssaj1980.03615995004400040013x.

CHANEY, R. L.; OLIVER, D. P. Sources, potential adverse effects and remediation of agriculture soil contaminants. In: NAIDU, R. (Ed.). **Contaminants and the soil environment in the Australasia-Pacific region**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. p.323-359.

CHENG. S. Effects of heavy metals on plants and resistance mechanisms. A state-of-the-art report with special reference to literature published in chinese journals. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 10, n. 4, p. 1-9, 2003. DOI: 10.1065/espr2002.11.141.2

CLARKSON, T. W. Human health risks from methylmercury in fish. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 9, n. 7, p. 957-961, 1990. DOI: 10.1002/etc.5620090713.

CLARKSON, T. W. The toxicology of mercury. **Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences**, v. 34, n. 4, p. 369-403, 1997. DOI: 10.3109/10408369708998098.

COBBETT, C. S.; GOLDSBROUGH, P. Phytochelatins and metallothionein's: Roles in heavy metal detoxification and homeostasis. **Annual Review of Plant Biology**, v. 53, n. 1, p. 159-182, 2002. DOI: 10.1146/annurev.arplant.53.100301.135154.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 247p. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2020/12/2001-Relato%CC%81rio-de-Estabelecimento-de-Valores-Orientadores-para-Solos-e-A%CC%81guas-Subterra%CC%82neas-no-Estado-de-Sa%CC%83o-Paulo.pdf>>. Acesso em: 04 maio 2021.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Conjuntura pimenta-do-reino no Espírito Santo**. Brasília: CONAB, 2015. 7p. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15\\_08\\_26\\_16\\_06\\_06\\_conjuntura\\_de\\_pimenta-do-reino\\_2015\\_.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_08_26_16_06_06_conjuntura_de_pimenta-do-reino_2015_.pdf)>. Acesso em: 30 abr. 2022.

COSTA, A. F. S.; COSTA, A. N. (Eds.). Valores orientadores de qualidade de solos no Espírito Santo. Vitória: **Incaper**, 2015. 152 p. Disponível em: <<https://biblioteca.incaper.es.gov.br/digital/bitstream/item/1073/1/BRT-valores-orientadores-qualidade-de-solos-acosta.pdf>>. Acesso em: 25 set. 2021.

COSTA, L. G.; BROCCO, V. F.; PAES, J. B.; KIRKER, G. T.; BISHILL, A. B. Biological and chemical remediation of CCA treated eucalypt poles after 30 years in service. **Chemosphere**, v. 286, p. 131629, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131629.

DONATI, G. L.; AMAIS, R. S.; WILLIAMS, C. B. Recent advances in inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 7, p.1283-1296, 2017. DOI: 10.1039/C7JA00103G.

DUARTE, M. L. R.; POLTRONIERI, M. C.; CHU, E. Y.; OLIVEIRA, R. F.; LEMOS, O. F.; BENCHIMOL, R. L.; CONCEIÇÃO; H. E. O.; SOUZA, G. F. **A cultura da pimenta-do-reino**. 2. ed. Brasília: EMBRAPA Informação Tecnológica, 2006. 73 p. (Coleção Plantar, 55).

EUFLOSINO, A. E. R.; PAES, J. B.; ROSA, A. B.; ARANTES, M. D. C.; GONÇALVES, F. G.; COSTA, A. F.; MAFFIOLETTI, F. D. Chemical analysis of CCA-C treated wood residues, charcoal and wood tar. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 42, n. 5, p. 395-407, 2022. DOI: 10.1080/02773813.2022.2114497.

FERREIRA, J. H. O. **Contribuição da agricultura familiar na construção do conhecimento agroecológico**: estudo de caso do Projeto Raízes da Terra. 2012. 96f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Familiar e Desenvolvimento Sustentável) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

FILGUEIRAS, G. C.; HOMMA, A. K. O.; SANTOS, M. A. S. **Conjuntura do mercado da pimenta-do-reino no Brasil e no mundo. Workshop da pimenta do reino do estado do Pará. Situação atual e alternativa para a produção sustentável**. Embrapa Amazônia Oriental, 2009. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/43563/1/Mercado.pdf>> Acesso em: 09 jul. 2023.

FORD, R. G.; ACHEINOST, A. C.; SPARKS, D. L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, n. 74, p. 41-62, 2001. DOI: 10.1016/S0065-2113(01)74030-8.

JENKINS, R. History and development of x-ray fluorescence spectrometry. In: JENKINS, R.; SNYDER, R. **An introduction to X-ray fluorescence spectrometry**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 1999, p. 75-87. DOI: 10.1002/9781118521014.ch5.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. 548p. DOI:10.1201/b10158.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. **Trace elements from soil to human**. Heidelberg: Springer Berlin, 2007. 550p. DOI: 10.1007/978-3-540-32714-1.

KUMPIENE, J.; LAGERKVIST, A.; MAURICE, C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review. **Waste Management**, v. 28, n. 1, p. 215-225, 2008. DOI: 10.1016/j.wasman.2006.12.012.

LARSON, K. A.; WEINCEK, J. M. Mercury removal from aqueous streams utilizing micro emulsion liquid membranes. **Environmental Progress**, v. 13, n. 4, p. 253-262, 1994. DOI: 10.1002/ep.670130414.

LEMONS, O. F.; POLTRONIERI, M. C.; RODRIGUES, S. M.; MENEZES, I. C.; MONDIN, M. **Conservação e melhoramento genético da pimenteira-do-reino (*Piper nigrum* L.) em associação com as técnicas de biotecnologia**. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2011. 45p. (Documentos, 375).

LEMONS, O. F.; TREMACOLDI, C. R.; POLTRONIERI, M. C. **Boas práticas agrícolas para aumento da produtividade e qualidade da pimenta-do-reino no estado do Pará**. Brasília: EMBRAPA, 2014. 52p. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/108261/1/Cartilha-Pimenta.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2022.

LIM, M. P.; MCBRIDE, M. B. Arsenic and lead uptake by brassicas grown on an old orchard site. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 656–663, 2015. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.07.082.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. Caldwell: The Blackburn Press, 2001. 472 p.

LOPES, D. J. V.; PAES, J. B.; BOBADILHA, G. S. Resistance of *Eucalyptus* and *Corymbia* treated woods against three fungal species. **BioResources**, V. 13, n. 3, p. 4964-4972 p, 2018.

MA, J. F.; YAMAJI, N.; MITANI, N.; XU, X. Y.; SU, Y. H.; MCGRATH, S. P.; ZHAO, F. J. Transporters of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.105, n. 29, p. 9931-9935, 2008. DOI: 10.1073/pnas.0802361105.

MANTA, D. S.; ANGELONE, M.; BELLANCA, A.; NERI, R.; SPROVIERI, M. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. **The Science of the Total Environment**, v. 300, n. 1-3, p. 229-243, 2002. DOI: 10.1016/S0048-9697(02)00273-5.

MEGHWAL, M.; GOSWAMI, T. K. *Piper nigrum* and piperine: An update. **Phytotherapy Research**, v. 27, n. 8, p. 1121-1130, 2013. DOI: 10.1002/ptr.4972.

MEURER, E. J. Fatores que influenciam o crescimento e o desenvolvimento das plantas. *In*: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Eds.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: SBCS, p. 66-90, 2007.

MOON, K. A.; GUALLAR, E.; UMANS, J. G.; DEVEREUX, R. B.; BEST, L. G.; FRANCESCONI, K. E.; GOESSLER, W.; POLLAK, J.; SILBERGELD, E. K.; HOWARD, B. V.; ACIEN, A. N. Association between exposure to low to moderate arsenic levels and incident cardiovascular disease. A prospective cohort study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 749-756, 2013. DOI: 10.7326/0003-4819-159-10-201311190-00719.

NELMS, S. M. (Ed.). **Inductively coupled plasma-mass spectrometry handbook**. Hoboken: Blackwell Publishing, 2009, 504p.

PISSINATE, K. **Atividade citotóxica de *Piper nigrum* e *Struthanthus marginatus*: estudo preliminar da correlação entre a citotoxicidade e hidrofobicidade da piperina e derivados sintéticos**. 2006. 94f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

POOLE, C. F. **The essence of chromatography**. Amsterdam: Elsevier Science, 2002. 936p.

RAVINDRAN, P. N. (Ed.). **Black pepper: *Piper nigrum***. London: CRC Press, 2000. 526p. (Medicinal and Aromatic Plants - Industrial Profiles Book ,13). DOI: 10.1201/9780203303870.

ROSTAGNO, M. A.; PRADO, J. M.; CARDOSO, M. D. G. Black pepper: *Piper nigrum* L. *In*: PETER, K. V. (Ed.). **Handbook of herbs and spices**. Sawston: Woodhead Publishing, 2018, v.1., p. 335-372. (Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition).

ROWAN, J. S.; BARNES, S. J. A.; HETHERINGTON, S. L.; LAMBERS, B.; PARSONS, F. Geomorphology and pollution: the environmental impacts of lead mining, Leadhills, Scotland. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 52, n. 1-2, p. 57-65, 1995. DOI: 10.1016/0375-6742(94)00053-E.

SAHOO, A. K.; RATH, S. P.; PANDA, A. K.; NAYAK, S. Black pepper (*Piper nigrum* L.) production, post-harvest management, and processing: A comprehensive review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 18, n.14, p. 81-128, 1967. DOI: 10.1002/jsfa.2740181403.

SANTI, S.; SCHMIDT, W. Dissecting iron deficiency-induced proton extrusion in Arabidopsis roots. **New Phytologist**, v. 183, p. 1072-1084, 2009. DOI: 10.1111/j.1469-8137.2009.02908.x.

SIERRA-ALVAREZ, R. Removal of copper, chromium and arsenic from preservative-treated wood by chemical extraction-fungal bioleaching. **Waste Management**, v. 29, n. 6, p. 1885-1891, 2009. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.12.015.

SILVA, F. C. (Ed.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 2009, 627p. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/330496>> Acesso em: 15 out. 2020.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentals of analytical chemistry**. 9. ed. Boston: Cengage Learning, 2013. 1072p.

SMITH, E.; NAIDU, R.; ALSTON, A. M. Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphate addition on arsenic speciation in soil solution. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, n. 2, p. 557-563, 2002.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 3. ed. Oxford: Oxford University Press. 2016. (Environmental Chemistry). DOI: 10.1093/oso/9780190630881.001.0001.

TRIPATHI, R. D.; SRIVASTAVA, S.; MISHRA, S.; SINGH, N.; TULI, R.; GUPTA, D. K.; MAATHUIS, F. J.; GHOSH, B.; TRIVEDI, P. K. Arsenic hazards: strategies for tolerance and remediation by plants. **Trends in Biotechnology**, v. 25, n. 4, p. 158-165, 2007. DOI: 10.1016/j.tibtech.2007.02.003.

VIDAL, J. M.; EVANGELISTA, W. V.; SILVA, J. C.; JANKOWSKY, I. P. Preservação de madeiras no Brasil: histórico, cenário atual e tendências. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 1, p. 257-271, 2015. DOI: 10.1590/1980-509820152505257.

WANG, L.; CHEN, S. S.; TSANG, D. C. W.; POON, C.; SHIH, K. Recycling contaminated wood into eco-friendly particleboard using green cement and carbon dioxide curing. **Journal of Cleaner Production**. v. 137, 861-870, 2016. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.07.180.

WEDEPOHL K. H. **Handbook of Geochemistry**. Heidelberg: Springer Berlin, 1969. 442p. (Geochemistry, 1).

ZAGURY, G. J.; DOBRAN, S.; ESTRELA, S.; DESCHÊNES, L. Inorganic arsenic speciation in soil and groundwater near in-service chromated copper arsenate-treated wood poles. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 27, n. 4, p. 799-807, 2008. DOI: 10.1897/07-305.1.

## APÉNDICES

APÊNDICE A - Relatório técnico do Laboratório de Química Instrumental – LQI-UFMG com os resultados obtidos nas análises dos elementos pesquisados das raízes subterrâneas, frutos verdes e maduros de pimenta-do-reino.

## RELATÓRIO TÉCNICO

**Objetivo:** Quantificação dos metais cobre (Cu), cromo (Cr) e arsênio (As), em extratos de raízes subterrâneas, frutos verdes e maduros de pimenta-do-reino.

**Preparo dos extratos:** Os extratos foram filtrados em filtro PTFE hidrofílico com tamanho de poro de 0,22 $\mu$ m e armazenados em tubos de plástico até o momento das análises.

**Método de análise:** A quantificação dos metais: cobre (Cu), cromo (Cr) e arsênio (As) foi realizada por ICP-MS/MS (8800 da Agilent) e o hélio (He) foi utilizado como gás de colisão.

**Limite de quantificação:** Para a quantificação dos metais, foram elaboradas curvas analíticas e os limites de quantificação (LQ) são mostrados na Tabela 1A.

Tabela 1A - Limites de quantificação (LQ) adotados para os elementos químicos (cobre, cromo e arsênio) para frutos verdes, maduros e raízes subterrâneas.

Elementos químicos	Limites de quantificação (mg L <sup>-1</sup> )	
	Frutos maduros	Frutos verdes e raízes
Cobre	0,0025	0,0025
Cromo	0,0025	0,0025
Arsênio	0,0025	0,0050

**RESULTADOS:** Os resultados obtidos nas análises estão apresentados na Tabela 2A (raízes subterrâneas e frutos verdes) e Tabela 3A (frutos maduros).

Tabela 2A - Concentrações dos metais nos extratos de raízes subterrâneas e frutos verdes.

Amostra	Cobre	Cromo	Arsênio
		( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
Branco	12,68	2,782	*NQ
RS 1	528,9	30,85	5,803
RS 2	537,8	54,98	NQ
RS 3	92,23	17,28	15,94
RS 4	186,1	21,22	13,55
RS 5	875,9	44,93	11,04
RS 6	423,3	92,81	8,959
RS 7	230,6	39,01	9,526
RS 8	246,1	55,81	5,170
RS 9	781,8	52,47	10,34
RS 10	292,9	61,56	5,680
RS 11	1042	104,3	15,69
RS 12	380,4	99,75	13,83
RS 13	186,8	29,24	30,34
RS 14	807,9	71,47	21,17
RS 17	77,42	15,70	17,92
FV 22	77,93	9,201	NQ
FV 23	65,14	4,087	NQ
FV 24	56,92	2,982	NQ
FV 25	66,79	7,893	NQ
FV 27	50,60	NQ	NQ
FV 28	85,58	NQ	NQ
FV 29	69,37	2,714	NQ
FV 30	58,46	3,744	NQ
FV 31	54,16	NQ	NQ
FV 32	43,36	2,661	NQ
FV 33	27,37	NQ	NQ
FV 35	30,64	NQ	NQ
FV 36	48,71	3,051	NQ
FV 37	59,71	NQ	NQ
FV 38	47,55	NQ	NQ

\*NQ - Não quantificado; RS - Raízes subterrâneas; FV - Frutos verdes.

Tabela 3A - Concentrações dos metais nos extratos de frutos maduros.

<b>Amostra</b>	<b>Cobre</b>	<b>Cromo</b> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<b>Arsênio</b>
FM 15	63,95	5,212	NQ
FM 16	76,90	19,53	10,53
FM 18	45,07	*NQ	NQ
FM 19	42,04	2,960	NQ
FM 20	55,27	5,274	NQ
FM 21	59,72	NQ	NQ
FM 39	45,53	NQ	NQ
FM 40	70,28	NQ	4,471
FM 41	61,38	2,972	NQ
FM 42	51,80	NQ	NQ
FM 43	51,53	NQ	NQ
FM 44	33,43	NQ	NQ
FM 45	39,28	NQ	3,464
FM 46	37,46	NQ	NQ
FM 47	54,66	NQ	NQ
FM 48	42,84	NQ	NQ
FM 49	42,74	NQ	NQ

\*NQ - Não quantificado; FM - Frutos maduros.

## APÊNDICE B - Resumo das análises de variância.

Tabela 1B - Resumo das análises de variância para raízes subterrâneas.

FV	GL	Quadrados médios		
		Cobre	Cromo	Arsênio
<b>Tratamentos</b>	3	16795,989**	105,684**	4,190*
<b>Resíduo</b>	16	582,640	13,891	1,274
<b>Total</b>	19			

FV - Fonte de variação; GL - Graus de liberdade. \* Significativo pelo teste F ( $0.01 > p \leq 0.05$ )

\*\* Significativo pelo teste F ( $p \leq 0.01$ ).

Tabela 2B - Resumo das análises de variância para frutos verdes.

FV	GL	Quadrados médios		
		Cobre	Cromo	Arsênio
<b>Tratamentos</b>	3	46,337**	1,343**	$4,50 \times 10^{-7}$ ns
<b>Resíduo</b>	16	3,183	0,137	$2,25 \times 10^{-7}$
<b>Total</b>	19			

FV - Fonte de variação; GL - Graus de liberdade. \*\* Significativo pelo teste F ( $p \leq 0.01$ ).

ns Não significativo pelo teste F ( $p > 0.05$ ).

Tabela 3B - Resumo das análises de variância para frutos maduros.

FV	GL	Quadrados médios		
		Cobre	Cromo	Arsênio
<b>Tratamentos</b>	3	11,078*	0,325*	0,043 <sup>ns</sup>
<b>Resíduo</b>	16	2,470	0,086	0,064
<b>Total</b>	19			

FV - Fonte de variação; GL - Graus de liberdade. \* Significativo pelo teste F ( $0.01 > p \leq 0.05$ )

ns Não significativo pelo teste F ( $p > 0.05$ ).