

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS POR ICP-MS EM MEL DE MELATO DE BRACATINGA (*Mimosa scabrella* Bentham)

B. Silva¹, C. T. P. Deolindo¹, Kátia Bennett Samochvalov¹, Heloísa França Maltez², Roseane Fett¹, A.C.O. Costa¹

1 – Departamento de Ciências dos Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias – CEP: 88034-000 – Florianópolis – SC – Brasil, Telefone: (48) 99600-3580 – e-mail: (bibianaengenheira@hotmail.com).

2 – Centro de Ciências Naturais e Humanas – Universidade Federal do ABC – Santo André – SP – Brasil.

RESUMO – A procura por méis únicos como o mel de melato de bracatinga tem aumentado, bem como a busca por estratégias que permitam a correta classificação e discriminação geográfica destes méis. Neste estudo foi determinado o perfil dos elementos de terras raras Ce, Dy, Eu, Er, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb por ICP-MS em méis de melato de bracatinga provenientes de diferentes cidades e anos de colheita. As amostras apresentaram perfis elementares significativamente diferentes e foram separadas em 2 grupos, por análise de agrupamento e de componentes principais. O grupo 1 categorizou méis provenientes de Bocaina do Sul e Lages, cujo perfil foi discriminado pela presença de neodímio, európio e samário; e o grupo 2, méis de Urubici e Urupema. Sendo assim, o perfil de elementos de terras raras pode ser usado para discriminação geográfica de mel de melato de bracatinga, podendo ser aplicado para outros méis.

ABSTRACT – The demand for unique honeys such as bracatinga honeydew honey has increased, as well as a search for strategies that allow the correct classification and geographical discrimination of these honeys. In this study the profile of the rare earth elements Ce, Dy, Eu, Er, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb was determined by ICP-MS in bracatinga honeydew honeys from different cities and years of harvest. The samples showed different elements and were separated in 2 groups, by cluster and principal components analysis. Group 1 categorized the samples from Bocaina do Sul and Lages, whose profile was discriminated by the presence of neodymium, europium and samarium; and group 2, the honeys from Urubici and Urupema. Therefore, the profile of rare earth elements can be used for geographic discrimination of bracatinga honeydew honey and can be applied to other honeys.

PALAVRAS-CHAVE: perfil elementar, indicação geográfica, mel de melato, análise de componentes principais.

KEYWORDS: elemental profile, geographical indication, honeydew, honey, principal component analysis.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a produção e comercialização de méis monoflorais tem aumentado, como por exemplo, os méis de manuka, de acácia, de tília, entre outros. Seguindo esta tendência, méis especiais como os de melato, a citar o mel de melato de bracatinga (*Mimosa scabrella* Bentham) produzido na Região Sul do Brasil também tem atraído o consumidor. Este mel é produzido em anos pares, ou seja, o ciclo de vida da cochonilha *Stigmaoccus paranaensis* Foldi, um inseto sugador de plantas que se alimenta do floema de árvores como a bracatinga e libera o melato. Entre janeiro e junho, o melato é coletado pelas abelhas *Apis mellifera* e usado como matéria-prima para produzir mel de melato de bracatinga. Existe uma constante busca pela elucidação de técnicas

27 A 29 DE MAIO DE 2020

BENTO GONÇALVES • RS

**7º Simpósio de
Segurança Alimentar**

INOVAÇÃO COM SUSTENTABILIDADE

que permitam a correta classificação destes méis únicos, e consequentemente a correta denominação com relação a origem botânica e geográfica.

O perfil elementar dos alimentos tem sido considerado como parâmetro de qualidade com relevância nutricional e toxicológica. Embora as concentrações de metais traços permitam avaliar a segurança e a qualidade, também podem indicar a origem geográfica e o ano de colheita, por exemplo (DRIVELOS et al., 2016). Como a composição elementar das plantas está diretamente relacionada ao solo, sua determinação pode fornecer informações únicas ou mesmo marcadores de origem. Devido ao crescente interesse internacional na caracterização do mel, alguns autores tem usado o perfil mineral para a classificação das origens botânica e geográfica de mel (BATISTA et al., 2012; CHUDZINSKA; BARALKIEWICZ, 2010; SAKAČ et al., 2019; VANHANEN; EMMERTZ; SAVAGE, 2011). Por sua vez, os elementos de terras raras vem sendo explorados para determinação de origem geográfica de diversas matrizes (DRIVELOS et al., 2016; MA et al., 2016). Estes são um grupo quimicamente uniforme conhecido por sua grande importância como indicadores dos processos do solo, que contribuem para o aumento do interesse desses elementos nas ciências ambientais como um todo (OLIVEIRA et al., 2017).

Em Santa Catarina algumas agências de pesquisa e áreas relacionadas como EPAGRI, SEBRAE, UFSC e FAASC - estão buscando a Indicação Geográfica (IG) do mel de melato de bracinga. Diversas frentes de estudo têm sido conduzidas buscando identificar um marcador de origem botânica e geográfica deste produto, sendo que análises químicas combinadas com ferramentas quimiométricas são reconhecidamente ferramentas promissoras na classificação de méis (PELLERANO et al., 2012). Sendo assim, neste trabalho, o perfil de elementos de terras raras em méis de melato de bracinga de diferentes anos de produção foi determinado por ICP-MS, com vistas a contribuir com a IG do produto e o fortalecimento de sua cadeia produtiva.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Padrões e reagentes

O ácido nítrico foi adquirido da Synth (Diadema, SP, Brasil). Os padrões de elementos de terras raras Ce, Dy, Eu, Er, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb, foram adquiridos da Perkin Elmer, Inc (Waltham, MA, E.U.A.), bem como os elementos germânio (Ge) e ródio (Rh) utilizados como padrões internos.

2.2 Amostras

Amostras comerciais de mel de melato de bracinga foram coletadas durante as colheitas de 2014, 2016 e 2018, das cidades de Bocaina do Sul, Lages, Urubici e Urupema em Santa Catarina, totalizando doze ($n = 12$) amostras de mel. As amostras foram armazenadas em frascos de polipropileno a $-20 \pm 2^\circ \text{C}$, até sua análise.

2.3 Preparo de amostra

As amostras foram pesadas ($0,5 \pm 0,01 \text{ g}$) em tubos de PFA fechados (Savillex, Eden Prairie, MN, E.U.A.) e pré-digeridas por 24 h com 1 mL de HNO_3 concentrado (DST 1000, Savillex, Eden Prairie, MN, E.U.A.). Em seguida a mistura foi colocada em um bloco digestor (EasyDigest®, Analab, Wantzenau, França) por 4 h a 90°C . Após o resfriamento, o volume foi completado para 20 mL com água ultrapura (Millipore RiOs-DITM, Massachusetts, E.U.A.) e as amostras foram analisadas por ICP-MS. Uma amostra do material de referência certificado e um branco também foram preparados seguindo o mesmo procedimento descrito acima.

2.4 Quantificação de elementos de terras raras por ICP-MS

Os elementos de terras raras foram determinados por ICP-MS (Agilent Technologies, 7900, Hachioji, Japão), seguindo as condições operacionais descritas na Tabela 1.



Tabela 1 - Condições do ICP-MS para a análise de elementos de terras raras em amostras de mel de melato de bracatinga.

Potência de radiofrequência	1550 W
Profundidade da tocha de amostragem	10 mm
Taxa de fluxo de argônio	15 L min ⁻¹
Taxa de fluxo de gás de nebulização	0,9 L min ⁻¹
Nebulizador	Mira Mist™
Ajuste da bomba peristáltica	Diâmetro interno 1,02 mm; wall 0,86 mm
Captação de amostras	0,45 rps
Introdução da amostra	1 mL min ⁻¹
Taxa de fluxo do gás do nebulizador transportador	1,05 L min ⁻¹
Tempo de estabilização	5 s
Célula de colisão	Hélio (pureza >99,99%)
Interface	Cones de platina
Cone de amostragem	1 mm
Skimmer	0,45 mm
Elementos monitorados	¹⁴⁰ Ce, ¹⁶³ Dy, ¹⁵³ Eu, ¹⁶⁶ Er, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁶⁵ Ho, ¹³⁹ La, ¹⁷⁵ Lu, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ⁷⁴ Ge, ¹⁰³ Rh
Padrões internos	

Fonte: o próprio autor.

2.5 Análise estatística

Os experimentos foram realizados em três repetições independentes e os dados reportados como média das repetições. A ANOVA foi realizada usando o software *Statistic* 12.0 (Statsoft, Tulsa, OK, E.U.A.). Os dados foram considerados estatisticamente significativos quando as médias dos resultados comparados diferiram ao nível de significância de 5%. Análise de agrupamento e análise de componentes principais foram conduzidas para classificação das amostras conforme o ano de produção e a origem geográfica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Catorze elementos de terras raras foram determinados em 12 amostras de mel de melato de bracatinga de diferentes cidades e períodos de colheitas. Os elementos de terras raras pertencem ao grupo dos lantanídeos e são de relativa abundância, sendo chamados de raros apenas pela dificuldade de separação. No presente estudo, foram realizadas análises de variância unidirecional, análise de agrupamento e análise de componentes principais para classificação das amostras de mel. Os resultados da ANOVA estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Elementos de terras raras (ng Kg⁻¹) em amostras de mel de melato de bracatinga de diferentes origens geográficas e anos de colheita.

	2014				2016				2018			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
La**	202,26 ± 6,97	283,75 ± 8,66	108,23 ± 5,79	204,14 ± 19,28	252,90 ± 11,35	303,59 ± 8,70	184,32 ± 10,31	196,67 ± 3,42	242,69 ± 2,81	311,46 ± 5,54	296,02 ± 0,32	427,42 ± 0,86
Ce**	171,30 ± 11,31	134,05 ± 10,49	114,66 ± 9,46	110,94 ± 18,80	75,71 ± 17,41	56,02 ± 12,18	124,57 ± 8,28	153,38 ± 6,50	297,56 ± 3,01	172,93 ± 3,36	216,46 ± 1,80	320,40 ± 1,98
Pr**	11,01 ± 0,01	12,41 ± 2,91	22,80 ± 1,36	18,04 ± 12,80	41,12 ± 16,12	89,08 ± 10,16	44,35 ± 19,06	64,63 ± 0,64	43,37 ± 3,30	117,49 ± 5,54	38,04 ± 5,04	67,33 ± 7,33
Nd**	1009,45 ± 15,94	741,89 ± 9,08	347,12 ± 16,69	325,60 ± 5,01	843,25 ± 13,65	957,09 ± 12,58	176,06 ± 16,92	388,74 ± 7,37	804,54 ± 6,04	845,39 ± 7,12	622,31 ± 5,82	413,28 ± 2,85
Sm**	199,92 ± 11,51	91,75 ± 18,27	76,06 ± 14,02	113,88 ± 6,18	90,43 ± 4,54	162,28 ± 4,37	21,02 ± 0,11	68,54 ± 10,92	229,24 ± 2,40	221,18 ± 6,97	104,32 ± 6,54	102,93 ± 0,69

27 A 29 DE MAIO DE 2020

BENTO GONÇALVES • RS

7º Simpósio de
Segurança Alimentar

INOVAÇÃO COM SUSTENTABILIDADE

Eu**	5899,84 ± 15,49	4721,16 ± 13,85	583,81 ± 11,36	692,33 ± 13,79	3594,54 ± 12,77	4194,82 ± 13,68	668,48 ± 4,56	968,28 ± 9,32	4142,30 ± 2,69	4164,58 ± 1,35	2514,13 ± 8,25	798,63 ± 4,01
Gd*	32,86 ± 13,93	44,47 ± 2,10	29,90 ± 6,81	48,35 ± 7,46	49,32 ± 16,91	57,63 ± 10,14	48,35 ± 2,03	51,77 ± 1,21	76,86 ± 3,56	43,53 ± 2,43	54,86 ± 4,79	58,39 ± 6,11
Tb**	63,72 ± 12,35	109,43 ± 4,06	65,18 ± 9,40	103,44 ± 11,33	89,96 ± 14,38	48,21 ± 7,70	49,33 ± 2,59	86,00 ± 5,99	118,14 ± 2,66	66,62 ± 2,35	54,33 ± 7,43	99,28 ± 16,22
Dy**	38,97 ± 7,12	65,82 ± 13,66	46,02 ± 2,74	50,37 ± 12,15	43,85 ± 2,72	31,58 ± 4,17	47,83 ± 5,43	39,57 ± 2,95	79,51 ± 2,70	33,53 ± 4,07	37,03 ± 1,22	75,81 ± 3,05
Ho**	<LOD	7,80 ± 1,83	14,85 ± 0,15	13,14 ± 0,00	11,32 ± 1,93	10,98 ± 1,78	12,55 ± 1,92	18,36 ± 6,21	19,13 ± 1,75	18,35 ± 0,04	9,99 ± 0,02	14,14 ± 0,08
Er*	66,41 ± 16,50	81,12 ± 9,94	87,37 ± 18,70	99,35 ± 18,74	89,74 ± 8,64	102,91 ± 9,63	57,46 ± 1,10	95,06 ± 5,18	130,97 ± 6,91	84,81 ± 5,95	72,54 ± 1,84	127,00 ± 1,72
Tm**	3,71 ± 0,05	6,39 ± 1,02	3,34 ± 1,13	7,05 ± 1,81	5,33 ± 1,69	4,89 ± 0,95	7,98 ± 3,62	9,55 ± 0,44	4,66 ± 0,82	13,07 ± 2,47	12,59 ± 0,34	5,17 ± 1,27
Yb **	<LOD	7,85 ± 0,09	30,67 ± 0,13	17,88 ± 1,41	18,65 ± 3,36	17,04 ± 2,76	16,26 ± 0,08	20,37 ± 0,94	31,72 ± 4,90	15,65 ± 2,15	12,76 ± 0,78	12,39 ± 0,35
Lu **	<LOD	4,39 ± 1,01	1,92 ± 0,11	3,92 ± 2,03	1,74 ± 0,14	6,59 ± 0,86	<LOD	3,10 ± 0,97	6,17 ± 0,02	7,84 ± 1,64	<LOD	2,50 ± 0,99
Total	7699,4	6312,3	1531,9	1808,4	5207,9	6042,7	1458,5	2164	6226,9	6116,4	4045,4	2524,7

Resultados expressos como média ± desvio padrão de 3 repetições independentes.

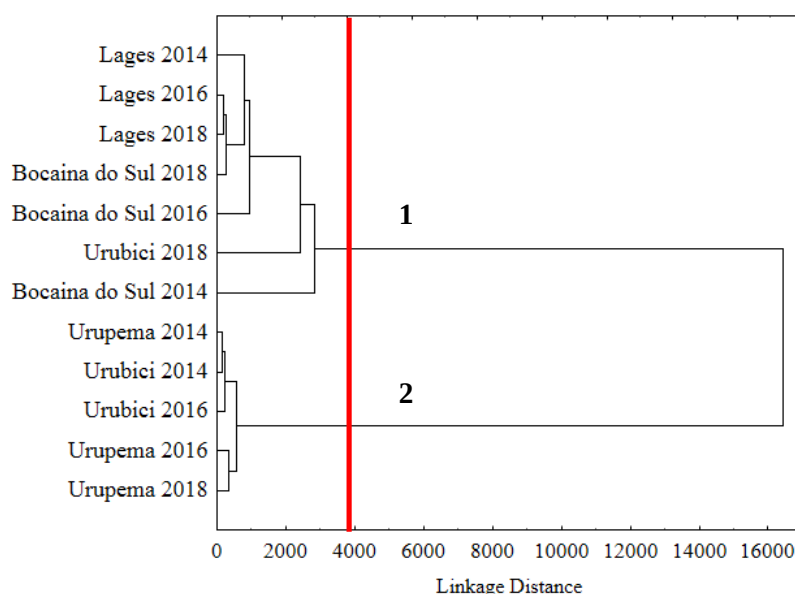
Descrição das amostras: 1, Bocaina do Sul; 2, Lages; 3, Urubici; 4, Urupema; 5, Bocaina do Sul; 6, Lages; 7, Urubici; 8, Urupema; 9, Bocaina do Sul; 10, Lages; 11, Urubici; 12, Urupema.

**p < 0,001, *p < 0,05, pelo teste de Tukey, intervalo de confiança de 95%. <LOD, menor que o limite de detecção.

Fonte: o próprio autor.

Pode ser observado que todas as amostras diferiram entre si quanto a concentração de todos os elementos de terras raras analisados. Diferenças significativas indicam possibilidade de separação das amostras em grupos diferentes, portanto, todas as amostras foram consideradas para análise estatística multivariada.

Figura 1 - Dendrograma da análise de agrupamentos de elementos de terras raras em amostras de mel de melato de bracatinga de diferentes origens geográficas e anos de colheita.



Fonte: o próprio autor.

A análise de agrupamento é apresentada através do dendrograma da Figura 1. As amostras de mel de melato de bracatinga foram separadas em dois grupos diferentes, de acordo com a origem geográfica. O grupo 1

27 A 29 DE MAIO DE 2020

BENTO GONÇALVES • RS

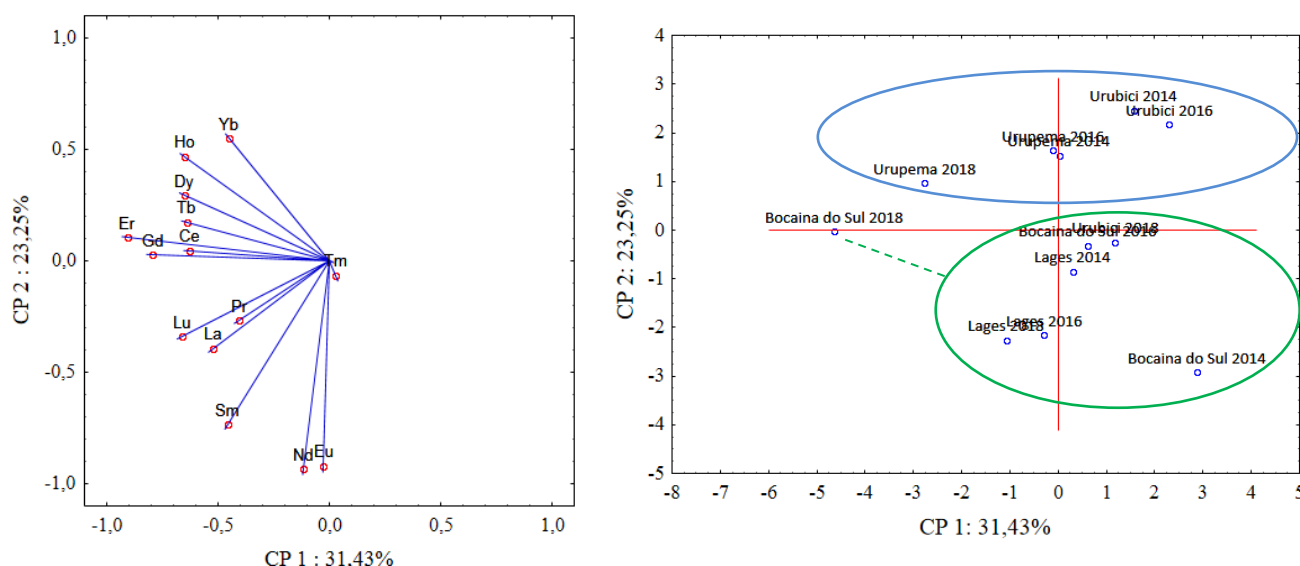
7º Simpósio de
Segurança Alimentar

INOVAÇÃO COM SUSTENTABILIDADE

abrange as amostras de Lages e Bocaina do Sul de todos os anos de colheita. A amostra de Urubici colhida no ano de 2018 também foi agrupada no grupo 1. Alocadas no grupo 2 estão as demais amostras provenientes de Urubici e as que foram colhidas em Urupema. A posição geográfica e a altitude das cidades podem ter propiciado a separação em grupos distintos com base no perfil de elementos de terras raras característicos de cada uma das regiões. Bocaina do Sul e Lages tem altitudes de 860 e 930 m respectivamente e Urubici e Urupema, 1087 e 1335 respectivamente. A análise de componentes principais foi conduzida de modo a avaliar a contribuição dos elementos de terras raras na separação das amostras em 2 grupos distintos, bem como entender porque a amostra proveniente de Urubici, colhida em 2018, se deslocou das demais amostras da mesma região no denodograma.

A Figura 2 apresenta o gráfico da análise de componentes principais. Duas variáveis explicaram 54,68% da variação dos dados. A posição das amostras no plano gráfico da análise de componentes principais mostra uma tendência de separação das amostras de Urupema e Urubici nos quadrantes superiores e as amostras de Bocaina do Sul e Lages nos quadrantes inferiores. Os elementos Er e Gd apresentaram correlações significativas de 0,79 e 0,91 respectivamente com a componente principal 1 e os elementos Nd, Eu e Sm apresentaram correlações significativas de 0,93, 0,92 e 0,73 com a componente principal 2. A posição gráfica da amostra de mel de melato de bracinga colhida em 2018 na cidade de Bocaina do Sul mostra que o conteúdo de Er e Gd, maiores nesta amostra foram responsáveis pela categorização da mesma em um plano mais afastado das demais da mesma região.

Figura 2 - Gráfico de análise dos componentes dos elementos de terras raras em amostras de mel de melato de bracinga de diferentes origens geográficas e anos de colheita.



Fonte: o próprio autor.

A amostra de mel de melato de bracinga colhida em 2018 em Urubici se posicionou no plano gráfico junto das amostras de Bocaina do Sul e Lages e isso pode ser explicado pelo conteúdo de Eu e Nd nesta amostra, maior que o presente nas demais amostras provenientes da mesma região, considerando a contribuição significativa destes compostos com a separação das amostras analisadas.

O posicionamento no plano gráfico das amostras de mel de melato de bracinga analisadas confirmou os resultados da ANOVA que mostraram que aquelas provenientes das cidades de Bocaina do Sul e Lages apresentam conteúdo de Eu, Nd e Sm expressivamente maior ($p < 0.001$) que as amostras provenientes de Urupema e Urubici. Isto significa que a presença destes elementos de terras raras nas amostras desta região é associada com o tipo de solo característico local, podendo discriminar geograficamente as amostras, independentemente do ano em que foram colhidas.



Considerando a variação em função do ano de colheita, a amostra colhida em Urubici no ano de 2018 apresenta maior conteúdo de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Tm que as amostras provenientes de Urubici colhidas em 2014 e 2016. Estudos futuros devem considerar amostras de outras cidades onde ocorre a produção de mel de melato de bracatinga, a fim de validar os resultados encontrados neste estudo, e identificar elementos de terras raras que caracterizem as demais regiões produtoras a fim de possibilitar o uso destes elementos para a discriminação geográfica de mel de melato de bracatinga.

4. CONCLUSÃO

A análise de 14 elementos de terras raras em mel de melato de bracatinga por ICP-MS permitiu a verificação do perfil destes compostos em amostras produzidas em 3 anos diferentes e em 4 cidades do estado de Santa Catarina. Os resultados apresentados neste estudo indicam que todas as amostras analisadas diferem entre si quanto ao perfil de elementos de terras raras. O uso de ferramentas quimiométricas como análise de agrupamento e de componentes principais permitiu categorizar as amostras de mel em grupos de acordo com a semelhança de seu perfil elementar. Três compostos foram identificados para discriminar geograficamente as amostras de mel de melato de bracatinga, sendo eles neodímio, európio e samário. Esta estratégia poderia ser aplicada para amostras de mel de melato de bracatinga de todas as regiões produtoras e ainda, para contribuir com a discriminação geográfica de outros tipos de mel.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Batista, B. L., Silva, L. R. S., Rocha, B. A., Rodrigues, J. L., Berretta-Silva, A. A., Bonates, T. O., Gomes, V. S. D., Barbosa, R. M., Barbosa, F. (2012). Multi-element determination in Brazilian honey samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and estimation of geographic origin with data mining techniques. *Food Research International*, 49(1), 209-215.
- Chudzinska, M., Baralkiewicz, D. (2010). Estimation of honey authenticity by multielements characteristics using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) combined with chemometrics. *Food and Chemical Toxicology*, 48(1)284–290.
- Drivelos, S. A., Danezis, G. P., Haroutounian, S. A. (2016). Rare earth elements minimal harvest year variation facilitates robust geographical origin discrimination: The case of PDO “Fava Santorinis”. *Food Chemistry*, 213, 238–245.
- Ma, G. Zhang, Y., Zhang, J., Wang, G., Chen, L., Zhang, M., Liu, T., Liu, X., Lu, C. (2016). Determining the geographical origin of Chinese green tea by linear discriminant analysis of trace metals and rare earth elements: Taking Dongting Biluochun as an example. *Food Control*, 59, 714-720.
- Oliveira, F. A., Abreu, A. T., Nascimento, N. O., Froes-Silva, R. E. S., Antonini, Y., Júnior, H. A. N., Lena, J. C. (2017). Evaluation of matrix effect on the determination of rare earth elements and As, Bi, Cd, Pb, Se and In in honey and pollen of native Brazilian bees (*Tetragonisca angustula* – Jataí) by Q-ICP-MS. *Talanta*, 162(1), 488-494.
- Pellerano, R. G., Uñates, M. A., Cantarelli, M. A., Camiña, J. M., Marchevsky, E. J. (2012). Analysis of trace elements in multifloral Argentine honeys and their classification according to provenance. *Food Chemistry*, 134(1), 578-582.
- Sakac, M. B., Jovanov, P. T., Marić, A. Z., Pezo (2019). Physicochemical properties and mineral content of honey samples from Vojvodina (Republic of Serbia). *Food Chemistry*, 276(15), 15-21.
- Vanhanen, L. P., Emmertz, A.; Savage, G. P. (2011). Mineral analysis of mono-floral New Zealand honey. *Food Chemistry*, 128(1), 236–240.