

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS
CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS**

**DETERMINAÇÃO DE METAIS E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA GEOPRÓPOLIS
DE *Melipona scutellaris* (HYMENOPTERA: APIDAE)**

JOSEMARIO SANTANA BONSUCESSO

**CRUZ DAS ALMAS - BAHIA
FEVEREIRO - 2019**

**DETERMINAÇÃO DE METAIS E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA GEOPRÓPOLIS
DE *Melipona scutellaris* (HYMENOPTERA: APIDAE)**

JOSEMARIO SANTANA BONSUCESSO

Engenheiro Agrônomo

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 2010.

Tese apresentada ao Colegiado do
Programa de Pós-Graduação em Ciências
Agrárias da Universidade Federal do
Recôncavo da Bahia, como requisito para
obtenção do Título de Doutor em Ciências
Agrárias (Área de Atuação Fitotecnia)

Orientador: Prof. Dr. Fábio de Souza Dias

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Alfredo Lopes de Carvalho

Co-orientadora: Dra. Andreia Santos do Nascimento

CRUZ DAS ALMAS - BAHIA

FEVEREIRO - 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

B721d	<p>Bonsucesso, Josemario Santana. Determinação de metais e caracterização física da geoprópolis de <i>Melipona scutellaris</i> (Hymenoptera: Apidae) / Josemario Santana Bonsucesso._ Cruz das Almas, BA, 2019. 89f.; il.</p> <p>Orientador: Fábio de Souza Dias. Coorientador: Carlos Alfredo Lopes de Carvalho.</p> <p>Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Centro de Ciências Agrárias Ambientais e Biológicas.</p> <p>1.Própolis – Abelha sem ferrão. 2.Própolis – Qualidade. 3.Análise física e química. I.Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas. II.Nascimento, Andreia Santos do. III.Título.</p> <p>CDD: 638.1</p>
-------	---

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS
CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS**

**DETERMINAÇÃO DE METAIS E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA GEOPRÓPOLIS
DE *Melipona scutellaris* (HYMENOPTERA: APIDAE)**

**COMISSÃO EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE
JOSEMARIO SANTANA BONSUCCESSO**

Realizada em 22 de Fevereiro de 2019

Prof. Dr. Fábio de Souza Dias
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Examinador Interno (Orientador)

Prof. Dr. Alailson Falcão Dantas
Universidade Federal da Bahia
Examinador Externo

Profa. Dra. Fabiane de Lima Silva
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Examinador Externo

Prof. Dr. Júlio César Azevedo Nóbrega
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Examinador Externo

Dra. Samira Maria Peixoto Cavalcante da Silva
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Á Deus, por permitir, chegar aos meus objetivos, a toda minha família, em especial minha mãe, Joselia Machado, que esteve ao meu lado sempre, me encorajando a lutar por dias melhores, a minha esposa Josiene Caldas e aos meus filhos Letícia e João.

AGRADECIMENTOS

Deus, por ajudar a conseguir vencer os obstáculos e dar sabedoria para escolher o caminho certo, e conseguir a concretização desse objetivo.

Aos meus pais por incentivar a trilhar pelo caminho certo, em especial a minha mãe, que sempre esteve ao meu lado com toda determinação, a minha esposa e filhos que tenho maior amor, destes que retiro forças nas horas difíceis para conseguir lutando, aos meus irmãos que sempre acreditou em mim.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Fábio de Souza Dias, Prof. Dr. Carlos Alfredo Lopes de Carvalho e Dra. Andreia Santos do Nascimento, pela orientação, paciência, ensinamentos e compreensão.

A Associação das Cooperativas de Apoio a Economia Familiar (ASCOO), por acreditar que poderia estudar e cumprir minhas atividades.

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa (PAM0004 / 2014), ao qual esta Tese foi vinculada.

Aos meus amigos que conquistei durante a jornada de pós-graduação, Andreia, Samira, Adailton, Cátia, Polyana e Paula, obrigado pela parceria.

A equipe do Grupo de Pesquisa INSECTA pela colaboração para realização dos trabalhos de pesquisa de minha tese e pelos ensinamentos.

A todo corpo docente e funcionários do Programa de Pós Graduação em Ciências Agrárias, pelos ensinamentos, que serviram para meu crescimento profissional.

SUMÁRIO

Página

RESUMO

ABSTRACT

REFERENCIAL TEÓRICO 01

ARTIGO 1

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA GEOPRÓPOLIS DE *Melipona scutellaris*
(HYMENOPTERA: APIDAE) 28

ARTIGO 2

AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE DIGESTÃO PARA GEOPRÓPOLIS DE *Melipona*
scutellaris (HYMENOPTERA: APIDAE) 44

ARTIGO 3

METAIS EM GEOPRÓPOLIS DA COLMEIA DE *Melipona scutellaris* EM AMBIENTE
URBANO 57

CONSIDERAÇÕES FINAIS 81

DETERMINAÇÃO DE METAIS E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA GEOPRÓPOLIS DE *Melipona scutellaris* (HYMENOPTERA: APIDAE)

Autor: Josemario Santana Bonsucesso

Orientador: Prof. Dr. Fábio de Souza Dias

RESUMO: Considerado um tipo diferente de própolis, a geoprópolis produzido por abelhas sem ferrão apresenta uma mistura de resina e exsudados, contendo cera, partículas de argilas, silte e areia, o que lhe confere características únicas. Este produto vem sendo objeto de interesse da pesquisa, tanto pelas suas propriedades físico-químicas, geração de renda e também para o monitoramento ambiental. Deste modo, o objetivo deste estudo foi determinar a concentração de metais na geoprópolis de *Melipona scutellaris*, de forma a validar esse produto da colmeia como indicador de qualidade ambiental, bem como a caracterização física deste produto. As amostras foram coletadas em sete meliponários durante um ano em área urbano-industrial de Salvador, Bahia, Brasil. Para quantificação dos metais foi utilizada a técnica de ICP OES. Adicionalmente, foram calculados os Índices de Geoacumulação (I_{GEO}) e Fator de enriquecimento (EF), assim como as percentagens geogênica e antropogênica de metais. Na análise granulométrica verificou-se que as abelhas coletaram todos os componentes mais finos do solo (areia, silte e argila) para formação da geoprópolis. Na composição da geoprópolis, nas diferentes áreas de estudo verifica-se entre 9 a 9,3 % de material orgânico. Todos os metais estudados foram detectados tanto nas amostras da geoprópolis, quanto nas amostras de solo. Os dados de I_{GEO} revelam solos não ou levemente contaminados com 25% das amostras ligeiramente contaminados e 11% moderadamente contaminados. A geoprópolis estudada da região metropolitana de Salvador apresentou alta concentração de material mineral, com predomínio da fração areia. As diferenças na composição granulométrica entre a geoprópolis e os solos do ambiente de entorno indicam que além desta, outras fontes de material mineral, como sedimentos, são utilizadas pelas abelhas. O método de extração ácida USEPA 3050b em combinação com a detecção e quantificação dos metais por ICP OES mostrou eficiência para análise de metais em geoprópolis.

Palavras-chave: Abelha sem ferrão, qualidade ambiental, ICP OES.

DETERMINATION OF METALS AND PHYSICAL CHARACTERIZATION OF GEOPROPOLIS of *Melipona scutellaris* (HYMENOPTERA: APIDAE)

Author: Josemaria Santana Bonsucesso

Advisor: PhD. Fábio de Souza Dias

ABSTRACT: Geopropolis is considered a different type of propolis. It is produced by stingless bees and presents a mixture of resin and exudates, containing wax, particulars of clays, silt and sand, which provide geopropolis unique characteristics. Geopropolis has been the subject of research, both for its physicochemical properties, income generation and for environmental monitoring. This study aimed to determine the concentration of metals in geopropolis of *Melipona scutellaris*, in order to validate this bee product as an indicator of environmental quality. We also performed the physical characterization of the product. Samples were collected in seven meliponaries during a year in an urban-industrial area of Salvador, Bahia, Brazil. For metal quantification, we used the ICP OES technique as well as Geoaccumulation Indices (I_{GEO}), the Enrichment Factor (EF), the geogenic and anthropogenic percentages of metals. The particle size analysis showed that bees collected all finer soil components (sand, silt and clay) to produce geopropolis. In geopropolis composition, there is between 9 to 9.3% of organic material in the different study sites. All the metals studied were detected in geopropolis samples as well as in soil samples. The I_{GEO} data revealed soils that are not or are slightly contaminated with 25% of samples slightly contaminated and 11% moderately contaminated. The studied geopropolis of the metropolitan region of Salvador presented high concentration of mineral material, with predominance of the sand fraction. The differences in the particle size composition between geopropolis and surrounding soils indicate that bees use other sources of mineral material, such as sediments. The acid extraction method USEPA 3050b in combination with the detection and quantification of metals by ICP OES showed efficiency for analyses of metals in geopropolis.

Keywords: Bee stingless, environmental quality, ICP OES

REFERENCIAL TEÓRICO

As abelhas têm papel fundamental no ambiente, pois são responsáveis por grande parte da polinização das áreas agrícolas em regiões de clima tropical e subtropical, sendo de grande importância para a produção de frutos e sementes (SOUZA et al., 2013). No Brasil são conhecidas mais de 400 espécies de abelhas nativas, as quais são responsáveis em 90% pela polinização de vegetais nativos (DUTRA et al., 2008).

Os produtos da colmeia são objeto de estudo de vários pesquisadores nas distintas áreas do conhecimento, seja para determinação da qualidade de seus produtos por meio das análises físico-químicas (BILUCA et al., 2016; AHMIDA et al., 2017; POPOV et al., 2017), microbiológicas (FEÁS et al., 2012; NEVES et al., 2015; HUSSAIN et al., 2017), determinação da origem botânica (ARAÚJO et al., 2013; MATOS; SANTOS, 2016a; 2016b), concentração de metais (SILVEIRA et al., 2013; NASCIMENTO et al., 2015; MATIN et al., 2016) e como bioindicadores de qualidade ambiental (PERUGINI et al., 2011; BASTÍAS et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2014).

Diversos trabalhos utilizam abelhas e os produtos da colmeia (mel, pólen apícola e própolis) como bioindicadores de contaminação ambiental por metais, revelando que esses organismos e seus produtos são indicadores eficientes de contaminação em determinado ambiente (PERUGINI et al., 2011; ROMAN et al., 2011; FAUR et al., 2012; FORMICKI et al., 2013; SILICI et al., 2016).

Dentre os produtos da colmeia, o mel apresenta o maior espectro de informações relatadas em pesquisa em campos diferenciados de investigação, principalmente o mel da espécie de abelha com ferrão, *Apis mellifera* (AMIRY et al., 2017; AHMIDA et al., 2017; KEK et al., 2017; KILJANEK et al., 2017; TETTE et al., 2017). No entanto, outros produtos da colmeia como a geoprópolis (mistura de silte, partículas de areia e resina) produzido por abelhas sociais sem ferrão apresentam potencial para exploração pelo homem, seja para produção de verniz ecológico, extratos, uso como indicador de qualidade ambiental, entre outros. Porém, estudos referentes à sua caracterização e forma de utilização da geoprópolis são escassos na literatura (ALVES et al., 2015).

Considerando que a geoprópolis, assim como a própolis, pode ser utilizada para fins medicinais, em função da sua atividade antimicrobiana e antioxidante, e ainda pode entrar na cadeia alimentar de forma direta ou indireta, devido a magnificação trófica (bioacumulação) servindo de fonte de contaminação, a

determinação da concentração de metais é relevante para esse produto (AGUSA et al., 2007; CUNHA et al., 2009; KEHRIG et al., 2011; ARAÚJO et al., 2015). Além disso, assim como os outros produtos da colmeia estão sujeitos a contaminação ambiental por metais tóxicos, o mesmo ocorre com a geoprópolis. Desse modo, este produto ainda pouco explorado pode ser utilizado com indicador de qualidade ambiental.

Nesse sentido, essa revisão de literatura teve como objetivo reunir informações relacionadas ao objeto de estudo desta Tese, que foi estruturada em formato de três artigos intitulados:

1. Caracterização física da geoprópolis de *Melipona scutellaris* (Hymenoptera: Apidae).
2. Avaliação do método de digestão para geoprópolis de *Melipona scutellaris* (Hymenoptera: Apidae).
3. Metais em geoprópolis da colmeia de *Melipona scutellaris* em ambiente urbano.

1. ABELHAS SOCIAIS SEM FERRÃO

As abelhas sem ferrão, conhecidas como meliponíneos, constituem o grupo mais diverso de abelhas sociais e estão entre mais antigas. A sua criação racional é denominada meliponicultura, sendo esta atividade considerada de baixo impacto ambiental (NOGUEIRA-NETO, 1953; CARVALHO et al., 2003, VENTURIERI et al., 2012; ALVES et al., 2015).

A atividade meliponícola é conhecida por produzir, em menor tempo, produtos de qualidade, principalmente o mel, com o menor custo (ROCHA, 2008; VENTURIERI et al., 2012). Desta forma ela tem um papel socioeconômico e ambiental importante, pois ajuda as comunidades de baixa renda a obter receitas adicionais da venda dos produtos de abelha, e protege os recursos naturais (SLA et al., 2006; GIANNINI et al., 2015). As abelhas têm papel fundamental no ambiente, pois são responsáveis por grande parte da polinização das áreas agrícolas em regiões de clima tropical e subtropical, sendo de grande importância para a produção de frutos e sementes (SOUZA et al., 2013).

Os meliponíneos ocorrem com maior frequência em regiões tropicais, abrangendo praticamente toda a América Latina e África, sudeste asiático e norte da Austrália, sendo que existem mais de 500 espécies de abelhas sociais sem ferrão identificadas em todo o mundo. Contudo, é nas Américas que grande parte da

diversidade de espécies de meliponíneos ocorre, aproximadamente 400 espécies descritas, e a criação desse inseto vem se intensificando (DUTRA et al., 2008; VILLAS-BÔAS, 2012; 2018; MICHENER, 2013).

Pelo fato de não possuírem ferrão ativo, os meliponíneos são bastante aceitas nas propriedades rurais no Brasil (RODRIGUES, 2006), sendo a atividade meliponícola vantajosa para os agricultores familiares (MAGALHÃES; VENTURIERI, 2010), onde eles utilizam os produtos, principalmente o mel, para consumo próprio e o excedente para venda.

A criação de abelhas sem ferrão tem apresentado um desenvolvimento relevante, em nível de espaço, quanto em tecnologia inovadora e investimentos para uma criação racional mais produtiva. Além dos produtos tradicionais como mel, também cresceu o interesse comercial pela produção e qualidade de outros produtos do meliponíneos, tais como, o pólen (“samburá”), própolis e a geoprópolis (SEBRAE, 2006; VENTURIERI et al., 2012). No Nordeste brasileiro a espécie *Melipona scutellaris* tem se destacado na atividade meliponícola (Figura 1) (CARVALHO et al., 2013; NASCIMENTO et al., 2018).

Figura 1. Colônia de *Melipona scutellaris* (Hymenoptera: Apidae). Foto: Acervo Insecta.



2. PRODUTOS DA COLMEIA

O Brasil tem um grande potencial apícola, devido à sua flora diversificada, extensão territorial e variabilidade climática. A apicultura tem ganhado espaço como uma atividade rentável, pois apresenta retorno rápido do capital investido. Além disso, as condições climáticas são bastante favoráveis ao desenvolvimento das abelhas (MENDES et al., 2009; ALMEIDA FILHO et al., 2011).

O potencial de exploração dos produtos apícolas (meliponícolas), tais como o mel, pólen apícola, samburá, própolis, geoprópolis e cera, se constituem em uma fonte de renda para agricultores de economia familiar em diferentes localidades do Nordeste brasileiro. Estes bons resultados econômicos com a criação de abelha tornam esta atividade de grande interesse, tanto para criadores quanto para as instituições de ensino, pesquisa e extensão do Brasil (WELKE et al., 2008).

Os produtos da colmeia têm recebido atenção especial entre os pesquisadores, devido principalmente as suas propriedades biológicas (CARPES et al., 2008). Estes apresentam suas propriedades relacionadas com a origem botânica. Deste modo, são utilizados nas indústrias farmacêuticas e alimentar, na formulação de medicamentos e agentes profiláticos, suplementos dietéticos e alimentares (RIBEIRO et al., 2009).

O mel é o produto da colmeia mais conhecido e segundo Carvalho et al. (2013), entende-se por mel floral das espécies de abelhas sem ferrão (Meliponini) o produto alimentício produzido por estas, a partir do néctar das flores, que as abelhas recolhem, transformam, combinam com substâncias específicas próprias, armazenam e deixam maturar nos potes dentro das colônias. A composição do mel depende da espécie floral colhida, tipo do solo, espécie da abelha, estado de maturação do mel e condições climáticas da região (GOIS et al., 2014).

O pólen armazenado por abelhas sociais sem ferrão, também conhecido como saburá, samburá e samora é o resultado da aglutinação do pólen das flores, néctar e substâncias salivares. Este material vegetal é colhido, transportado para colmeia e manipulado pelas abelhas operárias. Sua composição química depende da planta, das condições climáticas, tipo de solo e atividades das abelhas (BRASIL, 2001; NOGUEIRA et al., 2012; SILVA et al., 2014).

Na sua composição química, o pólen pode conter muitos minerais (cálcio, cloreto, cobre, ferro, magnésio, iodo, molibdênio, selênio, estrôncio, estanho, boro, flúoreto, vanádio, cromo, fósforo, potássio, enxofre, alumínio, ferro, manganês, e

zinco), aminoácidos e 34 vitaminas (A, B, C, D, E), uma fonte rica em oligominerais (cobalto, níquel, titânio, etc.) com mais de 22 elementos (RIBEIRO; SILVA, 2007).

A própolis é o produto apícola brasileiro com maior número de exportações, o seu principal destino é o mercado asiático. A composição química e atividade biológica variam tanto em função sua origem botânica, assim como em relação a parte da planta em que foi coletada a matéria-prima (brotos, botões florais e exsudados), tornando sua composição química complexa e variada (PEREIRA et al., 2002; LUSTOSA et al., 2008; CABRAL et al., 2012). Os efeitos terapêuticos da própolis, devido as suas propriedades antimicrobianas, antiinflamatórias e antioxidantes, entre outras, têm sido atribuídos aos diversos compostos polifenólicos que a compõem. Entre eles, os flavonóides e ácidos fenólicos podem ser considerados os principais (SOUZA et al., 2007; NASCIMENTO et al., 2008; SIMÕES et al., 2008; PERCHYONOK et al., 2013).

Geoprópolis

Várias espécies de meliponíneos utilizam para construção da entrada do ninho o “barro” (solo). Constituído de uma mistura de solo e própolis (resina) a geoprópolis funciona como um cimento utilizado pelas abelhas para a vedação de frestas e, em algumas espécies, na construção de batume, tendo uma coloração variável entre verde a marrom escuro, em função dos materiais que o constituem, além de apresentar aroma característico e propriedades adesivas (SILVA et al., 2012). É um material que se apresenta como fragmentos rígidos e com diferentes tamanhos, com grânulos de consistência heterogênea e sabor amargo (CUNHA et al., 2009).

A geoprópolis é um tipo diferente de própolis, porque apresenta uma mistura de resina, e exsudados, oriunda a partir de várias fontes vegetais, misturado com cera, silte e partículas de solo em sua constituição, o que confere características específicas ao produto (CUNHA et al., 2013; FREITAS et al., 2013) (Figura 2). Na colmeia a geoprópolis é usado na construção e para calafetar a mesma, com a finalidade de proteger contra fatores climáticos e inimigos naturais. Trata-se de um produto cujas informações referentes à sua composição química e características físicas são escassas. Segundo Dutra et al. (2008), a geoprópolis formada em regiões de ecossistemas heterogêneos, consiste em uma associação da origem botânica aos fatores climáticos da região, implicando na variação existente destes constituintes químicos no produto final. A composição química do produto será

definida a partir da flora visitada pela abelha, região e época de colheita (RIBEIRO et al., 2013; BARTH; FREITAS, 2015).

Além de sua importância na colmeia, a geoprópolis tem se destacado na medicina por suas propriedades biológicas com ação anti-inflamatória, antinociceptiva (como redução na capacidade de perceber a dor) e atividade antimicrobiana *in vitro* contra patógenos orais e *Streptococcus mutans*, imunomoduladores e gastroprotetores (CUNHA et al., 2009; ARAÚJO et al., 2015).

Recentemente foi analisada a composição química do geoprópolis de *Melipona scutellaris* em alguns países, incluindo Brasil. Foram encontrados 11 compostos pertencentes à classe de ácidos fenólicos e taninos hidrolisáveis (galotaninos e elagitaninos) e benzofenonas. Flavonoides e glicosídeos foram encontrados em geoprópolis de duas espécies de abelhas sem ferrão da Amazônia, *Melipona interrupta* e *Melipona seminigra*. Em amostras de geoprópolis de *Melipona subnitida* dominaram fenilpropanóides, flavonoides e ácidos aromáticos, enquanto que, em geoprópolis de *Melipona orbignyi*, proveniente de Mato Grosso do Sul, Brasil estavam presentes compostos fenólicos e terpenos (COELHO et al., 2015).

Foram descritos em geoprópolis brasileira produzidas pelas abelhas *Melipona compressipes* e *Melipona quadrifasciata* mais de cinquenta compostos fenólicos e terpênicos (BANKOVA et al., 1998), sendo relatada a presença de polifenóis (ácidos fenólicos, flavonóides e taninos). Dessa forma, é notável que sua composição química é complexa (SILVA et al., 2013, SOUZA et al., 2013, DUTRA et al., 2014).

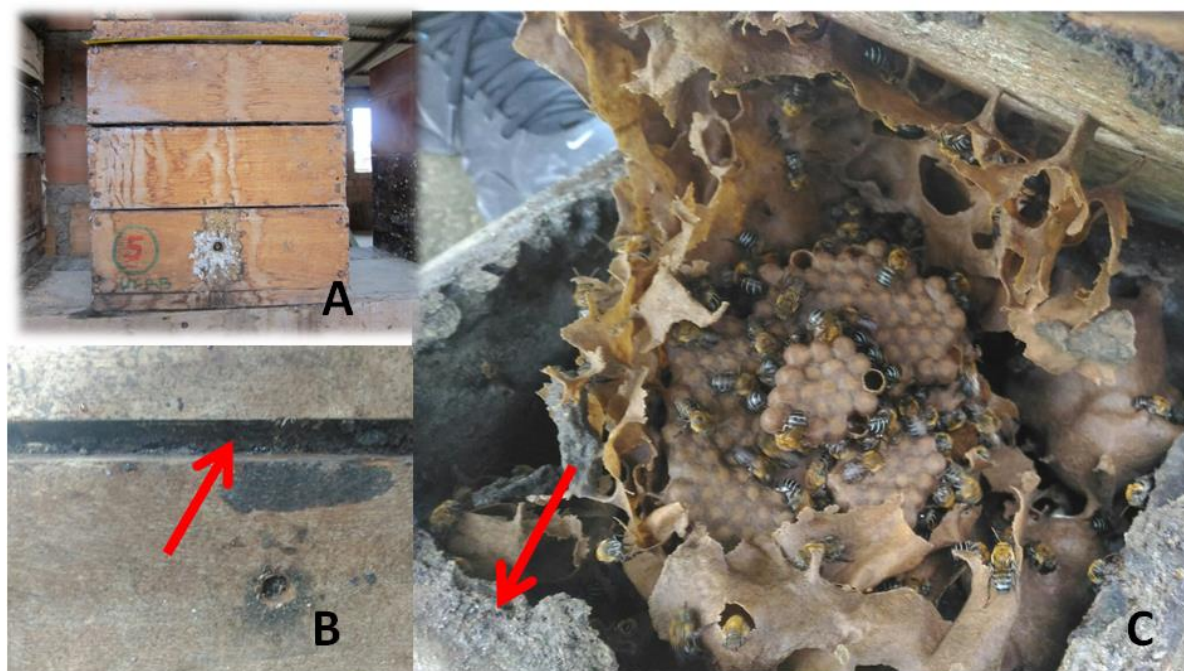
Dutra et al. (2008) relataram que estudos sobre a composição química e ação farmacológica da geoprópolis tropical são escassos. No entanto, estes mesmos autores verificaram em geoprópolis de cinco espécies de abelhas sem ferrão da Venezuela a presença de compostos fenólicos. Cinegaglia et al. (2013) registram conteúdos compostos fenólicos, triterpenos e saponinas na composição química do geoprópolis, podendo variar de acordo com a origem botânica e local.

Devido a importância da geoprópolis nas áreas da química e da biologia, a caracterização e a padronização química, levando em consideração o ambiente em que são produzidos, são fundamentais para melhorar a qualidade desses produtos e dar garantia às pessoas que os consomem (BANKOVA; POPOVA 2007; DUTRA et al., 2008; HOLANDA et al., 2012).

A geoprópolis possui grande potencial para a geração de renda sustentável no Brasil, no entanto, a falta de certificação e controle de qualidade na sua produção e comercialização constitui uma barreira para a inserção deste produto no mercado.

Dessa forma, os parâmetros para a análise da geoprópolis produzida por abelhas sem ferrão baseiam-se na Instrução Normativa 3/2001 do Ministério da Agricultura (ARAUJO, 2013).

Figura 2. Colmeia modelo Fernando INPA com colônia de *Melipona scutellaris* instalada (A); geoprópolis depositada na colmeia (B-C), indicado pela seta. Foto: Acervo Insecta.



3. INDICADORES DE QUALIDADE AMBIENTAL

Para monitorar e detectar as mudanças na biodiversidade, gerados por ações antrópicas, são utilizadas espécies, ou mesmo grupo de espécies, que atuam como bioindicadores da degradação ambiental (SANTOS et al., 2006). Nesse sentido, a utilização de amostradores passivos e ativos no monitoramento atmosférico é necessário para detectar essas mudanças (CAMPOS et al., 2002). Pesquisas demonstram a eficiência na utilização de produtos (mel, pólen apícola e própolis) da abelha *Apis mellifera*, como bioindicadores de contaminação ambiental (PORRINI et al., 2003; TUZEN et al., 2007; PERUGINI et al., 2011; LAMBERT et al., 2012; FORMICKI et al., 2013; SILVEIRA et al., 2013; SILICI et al., 2016).

Os produtos da colmeia vêm sendo estudados para avaliar níveis de metais, pesticidas e outros tipos de contaminantes em áreas impactadas ou que sofrem impacto indireto de atividades antrópica, este fato é decorrente da capacidade de

fornecer informações sobre as condições de uma extensa área que percorre em busca de alimentos (LAMBERT et al., 2012).

Os poluentes existentes na área onde está se desenvolvendo a atividade meliponícola podem ser fonte de contaminação para as abelhas que conseqüentemente podem carrear resíduos do entorno para as colônias (PORRINI et al., 2003; POHL, 2009; PERUGINI et al., 2011; AGHAMIRLOU et al., 2015). Como resultado, os produtos da colmeia (mel, pólen/samburá e própolis/geoprópolis) poderão ser contaminados. Baseado nessa premissa, as abelhas e seus produtos podem ser utilizados como bioindicadores para monitoramento de impacto ambiental provocado pelos fatores físicos, químicos e biológicos (RISSATO et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2016).

4. METAIS

Os metais tóxicos tais como cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), zinco (Zn), cromo (Cr), manganês (Mn), níquel (Ni), prata (Ag), ferro (Fe), alumínio (Al), cobalto (Co) e estrôncio (Sr) são relevantes em amostras ambientais em função dos seus efeitos no ecossistemas (ABOLLINO et al., 2000; NOVOTRY et al., 2000).

Com o desenvolvimento das cidades, grandes quantidades de resíduos provenientes das indústrias, agricultura intensiva localizada, extração de minérios e uso de produtos fitossanitários, são liberados no ambiente (ALLOWAY, 2013). Esses resíduos passam a ser uma ameaça à saúde pública e, principalmente, aos recursos naturais quando o material de origem do solo (fonte litogênica) e fontes antropogênicas está diretamente correlacionado a concentração e distribuição de metais tóxicos, maior contaminante industrial de solos, corpos d'água, plantas e animais no ecossistema (GHOSHROY et al., 1998; ALLOWAY, 2013).

Estudos realizados em áreas próximas aos complexos industriais têm evidenciado altas concentrações de metais potencialmente tóxicos no solo, os quais afetam a produtividade, sustentabilidade e biodiversidade dos ecossistemas (SOARES et al., 2002). Decorrente de fontes naturais ou ações antrópicas vários metais como Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn são lançados no ambiente, atingindo vários compartimentos do ecossistema (água, ar e solo) causando problemas ambientais e conseqüentemente, danos à saúde do homem, plantas e animais (RAJU et al., 2012).

Devido a sua toxicidade e seus efeitos cumulativos no organismo, a presença de alguns metais nos produtos apícolas, em níveis acima dos estabelecidos pela

legislação vigente (BRASIL, 2009), representa ameaça para os seres humanos (PORRINI et al., 2003). Os principais metais responsáveis pela contaminação dos produtos apícolas são: Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Mn, Ni, Ag, Fe, Al, Co e Sr (FISZMAN et al., 1984; FRANCHINI et al., 2007; SILVEIRA et al., 2013; NASCIMENTO et al., 2015).

Bário

Em rochas sedimentares o bário está presente como elemento natural. A aplicação deste metal é comumente empregada na indústria química para produção de tintas, e principalmente como fluido para perfuração de poços de petróleo e gás. No processo de intemperização, o bário liberado é pouco móvel no solo por precipitar facilmente na forma de carbonato e sulfato, por estar fortemente adsorvido na superfície das argilas, óxidos e hidroxilas de ferro e alumínio e, ou concentrado em concreções de manganês (FAM et al., 2003; POZEBON et al., 2005; DPNM, 2001; LIMA et al., 2012). O valor das diretrizes da Organização Mundial da Saúde para este metal em água para consumo humano varia entre 1,0 a 15,0 mg L⁻¹ (WHO, 2011).

Cádmio

O Cd é utilizado na indústria em ligas metálicas, automotivas, pigmentos, estabilizantes para plásticos de polivinil, em fertilizantes fosfatados e agrotóxicos, sendo estas as principais fontes de contaminação, e o aumento da concentração do cádmio no meio ambiente. Nos solos e nos sedimentos o Cd permanece durante vários anos, podendo ser absorvido pelos vegetais, e transferido através da cadeia alimentar para os seres humanos e animais (MALAVOLTA et al., 1994; SATARUG et al., 2003; JAISHANKAR et al., 2014).

A concentração máxima de Cd permitida no Brasil é de 1,0 µg L⁻¹ estabelecida para água de consumo doméstico, à recreação, à irrigação de hortaliças e à criação de espécies animais, destinadas à alimentação humana (BRASIL, 2005). No entanto, a FAO/WHO (1972), estabeleceu que a ingestão máxima tolerável de Cd deve ser inferior a 0,070 a 0,084 mg dia⁻¹, para um adulto de 70 kg.

Estudos demonstram que o Cd é um agente cancerígeno para humanos (FILIPIC et al., 2006). A ingestão pode provocar fibrose, edema e enfisema pulmonar, doenças renais como proteinúria e glicosúria, hipertensão arterial

sistêmica, diminuição da produção de anticorpos, anemia e diminuição da testosterona (MIGUEL, 2008).

Cobre

O Cu pode ser liberado no ambiente através de atividades antropogênicas, como mineração e fundição, queima de carvão, incineradores de resíduos municipais, agentes antiaderentes em pinturas, uso fertilizantes, de chorumes e esterco de aviários e pocilgas, e de resíduos advindos de rodovia. Sua ocorrência também pode ocorrer por fontes naturais como solo, rochas, água e sedimentos (KABATAPENDIA et al., 2000; PILON-SMITS; PILON, 2002; U.S, 2004; LEBLEBICI et al., 2008).

A FAO/WHO indica como a dose máxima diária aceitável, $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ por peso de corpo. A ingestão de mais 15 mg dia^{-1} de Cu é prejudicial ao organismo humano, podendo causar doenças como epilepsia, melanomas, artrite reumatoide, doenças neurológicas e insuficiência renal (HASHIM, 2011). O cobre é um metal requerido para o metabolismo humano, no entanto em concentrações mais elevadas pode representar risco para saúde, especialmente para portadores da doença de Wilson, patologia rara conhecida desde 1883, caracterizada por alterações cerebrais degenerativas, provocando distúrbio na excreção biliar de cobre, levando ao acúmulo deste metal no cérebro, fígado, e em outros tecidos (FONSECA; PRADO, 2004; BRITO et al., 2005).

Chumbo

O Pb é encontrado principalmente em produtos industriais e comerciais, incluindo tintas, plásticos, baterias, ligas metálicas, inseticidas, cabos elétricos e cerâmicas (BOGDANOV, 2006). No ar ele tem origem a partir do tráfego de motores e pode contaminar o néctar. Segundo Bogdanov (2006) mesmo com o avanço tecnológico na indústria de veículos automotores, e a utilização de catalisadores nos motores dos carros, ainda existem inúmeros relatos de contaminações por Pb em áreas urbanas poluídas.

No Brasil quem estabelece os limites máximos de tolerância para o chumbo em alimentos é a Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária, através da Portaria nº 685 (BRASIL, 1998), estimando que, no organismo humano, sejam introduzidas, diariamente, entre 300 a 460 μg de chumbo (LARINI et al., 1997). No geral, o efeito da cronicidade do chumbo pode gerar distúrbios gastrointestinais, neuromusculares,

e principalmente, no Sistema Nervoso Central (SNC), podendo causar alterações na pressão arterial e acometer o fígado, o sistema renal e a biossíntese do heme (grupo prostético que consiste em um átomo de ferro no estado ferroso) (PAOLIELLO & CHASIN, 2001; JACOB et al., 2002; CDC, 2012).

Cromo

O Cr concentra-se nas camadas superficiais do solo, nas formas mais comuns: Cr^{3+} e Cr^{6+} , é considerado o sétimo elemento mais abundante na terra (BERGMANN, 1992; MOHANTY; KUMAR PATRA, 2013). Este metal é amplamente utilizado na indústria para a produção de aços especiais e em processos de cromagem que consiste na eletrodeposição de uma capa protetora de cromo sobre uma peça conhecida como ferro-cromo. No meio ambiente sua liberação ocorre principalmente através de esgotos e fertilizantes (BOETCHER, 2008; GHANI, 2011).

O excesso de cromo compromete o desenvolvimento das plantas, afetando os fatores biológicos dos vegetais, e conseqüentemente, chega aos indivíduos através cadeia alimentar por meio do consumo desses vegetais (JAISHANKAR et al., 2014). A ingestão diária de cromo para adultos, na ordem de 50 a 200 μg , é considerada segura, pois mesmo sendo considerado um elemento essencial, não existe uma ingestão dietética recomendada (RDA) específica para o cromo (LUKASKI et al., 2000).

A depender da espécie, o Cr pode produzir efeitos cutâneos, nasais, bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais e carcinogênicos, causando várias doenças, tais como dermatite, necrose, perfuração do septo nasal e câncer de pulmão (BOETCHER, 2008; SLAVICA et al., 2010).

Ferro

O Fe ocupa o quarto lugar entre os minerais mais abundantes na terra, constituindo cerca de 30% da sua massa total. Os principais minérios de ferro de fonte natural são de hematita ou de ferro vermelho (Fe_2O_3) (70% em ferro), limonite ($\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$) (42% em ferro), magnetita ou ferro magnético (Fe_3O_4) e siderita (FeCO_3) ou minério de ferro espático ou através de efluentes industriais e mineração por ação antrópica (MEDEIROS, 2006; OLIVEIRA et al., 2013).

A necessidade diária de ferro para um adulto é de 10-20 mg, sendo a ingestão média total de ferro por via alimentar de 15 mg dia^{-1} (PEDROZO; LIMA, 2001). O excesso de Fe no organismo pode saturar através de ferro livre e penetram

em células do coração, fígado e cérebro, podendo provocar danos (GRAZULEVICIENE et al., 2009; JAISHANKAR et al., 2014).

Molibdênio

O Mo é encontrado em toda a crosta terrestre, principalmente em solos originários de rochas sedimentares. É usado na indústria, principalmente em ligas de aço e ferro fundido na fabricação de armas, na engenharia aeronáutica e na indústria automobilística, como catalisador e como pigmentos, na indústria química (SALVAZZI, 2013).

A Organização Mundial da Saúde sugere uma ingestão diária de 15 a 40 µg para crianças de até um ano de vida, de 25 a 150 µg para crianças de um a dez anos de vida e 75 a 250 µg para adolescentes e adultos. O excesso de molibdênio em humanos pode ocasionar aumento de ácido úrico na urina e no plasma sanguíneo, perda de apetite, anemia e diarreia (SALVAZZI, 2013).

Níquel

O Ni, considerado um elemento químico de transição, tem sua origem no solo a partir de rochas magmáticas (máficas e ultramáficas). Este elemento também pode ser encontrado em efluentes líquidos proveniente de siderúrgicas, refinarias de petróleo, fábricas de fertilizantes e de papel e celulose, assim como através da queima de combustíveis (MAHAN; MYERS, 1995; SHRIVER et al., 2008).

Segundo a Resolução 20 do CONAMA, o teor máximo permitido em águas de abastecimento é 0,025 mg L⁻¹. A inalação do níquel e dos seus compostos pode provocar graves problemas a saúde humana, incluindo doenças no pulmão, doenças de pele, e tumores malignos (KALYAKINA et al., 2003; KASPRZAK; SUNDERMAN, 2003).

Zinco

O Zn é um elemento abundante na crosta terrestre, estima-se que as emissões naturais de zinco sejam de 5,9 milhões de toneladas métricas por ano, as rochas calcárias são as principais fontes desse elemento (DNPM, 2001).

A recomendação diária de Zn é estimada em 15 mg dia⁻¹ (TAPIERO; TEW, 2003; PRASAD, 2009; BHOWMIK et al., 2010), sendo o nível de ingestão superior tolerável de 25 mg dia⁻¹ (SCF, 2003). O excesso desse elemento pode provocar

uma acumulação com danos na eficiência imunológica, sendo considerado tóxico para as células (PAGANI et al., 2007).

No Quadro 1 são apresentados valores de referência estabelecidos por órgão nacionais e internacionais para concentração máxima de determinado metal em alimento (ou água), bem como a ingestão tolerável por quilograma de peso corpóreo.

Quadro 1. Valores de referências estabelecidos pela legislação nacional e internacional para metais em alimentos.

Metal	Legislação Brasileira - limites toleráveis em alimentos e água	Ingestão tolerável por kg de peso corpóreo
Ba	0,7 mg L ⁻¹ para água (CONAMA, 2008)	0,07 mg kg ⁻¹ (WHO, 2001; US EPA, 1998)
Cd	0,5 mg kg ⁻¹ (BRASIL, 2009) em mel 0,1 mg kg ⁻¹ (BRASIL, 2013)	0,007 mg kg ⁻¹ /semana (WHO, 1993)
Cr	0,1 mg kg ⁻¹ (BRASIL, 1965)	0,00003-0,00013 mg kg ⁻¹ (WHO, 1996a)
Cu	10,0 mg kg ⁻¹ (BRASIL, 1998) em mel e produtos industrializados	0,05-0,5 mg kg ⁻¹ (WHO, 1982)
Fe	0,3 mg L ⁻¹ para água (CONAMA, 2005)	0,4-1,0 mg kg ⁻¹ / dia (WHO, 1996b; Finch & Monsen, 1972)
Mo	0,07 mg L ⁻¹ para água (CONAMA, 2008)	0,045 mg kg ⁻¹ (ATSDR, 2017)
Ni	5,0 mg kg ⁻¹ (BRASIL, 1965)	0,5 mg kg ⁻¹ (WHO, 1991)
Pb	0,5 mg kg ⁻¹ (BRASIL, 2009) em mel 0,3 mg kg ⁻¹ (BRASIL, 2013)	0,05 mg kg ⁻¹ /semana (WHO, 1993)
Zn	50,0 mg kg ⁻¹ (BRASIL, 1965)	0,3-1,0 mg kg ⁻¹ (WHO, 1982)

5. METAIS X GEOPRÓPOLIS

Os metais podem chegar até a colmeia através do vento (corrente de ar) que podem levar os poluentes existentes na atmosfera do ambiente, e depositar-se na colmeia. Outra possibilidade de transporte é por meio do corpo das próprias abelhas que ao voarem no ambiente pode entrar em contato com os particulados atmosféricos e depositar sobre os pêlos e levarem até a colmeia (PORRINI et al., 2003; PERUGUINI et al., 2011).

A resina e os exsudatos colhidos das plantas são transportados para colmeia, podendo conter elementos químicos, oriundos da absorção pelos vegetais quando disponível no solo. O constituinte principal da geoprópolis é o solo coletado no ambiente pelas abelhas, este estando contaminado, possivelmente refletirá na qualidade da geoprópolis (DUTRA et al., 2014).

Tanto a concentração, quanto a distribuição de metais tóxicos em solos são dependentes do material de origem do solo (fonte litogênica) e fontes antropogênicas (ALLOWAY, 2013). Ferramentas importantes são usadas para saber a origem do metal, o Fator de Enriquecimento (FE) em metais e o Índice de Geoacumulação (I_{geo}) são indicadores utilizados para avaliar a presença e intensidade de deposição de contaminantes antropogênicos em solo superficial (BARBIERI et al., 2016).

Os parâmetros de referência para metais em solos brasileiros são estabelecidos pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) e CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), conforme descrito no Quadro 2.

Quadro 2. Valores orientadores da concentração ($mg\ kg^{-1}$) de elementos-traço da Resolução 420 CONAMA e Decisão de Diretoria nº 195/2005-E da CETESB para solos no Estado de São Paulo.

Metal	Concentração de referência (*)		Valores de investigação – solo		
	RQu	Prev	Agrícola	Residencial	Industrial
Ba	75,00	150,00	300,00	500,00	750,00
Cd	<0,50	1,30	3,00	8,00	20,00
Cr	40,00	75,00	150,00	300,00	400,00
Cu	35,00	60,00	200,00	400,00	600,00
Fe	ND	-	-	-	-
Mo	ND	30,00	50,00	100,00	120,00
Ni	13,00	30,00	70,00	100,00	130,00
Pb	17,00	72,00	180,00	300,00	900,00
Zn	60,00	300,00	450,00	1000,00	2000,00

* RQu(referencia de qualidade – teor natural do solo), Prev (prevenção); ND= não definido pelo estado (CETESB, 2005).

6. ÍNDICE DE GEOCUMULAÇÃO

O índice de Geoacumulação (I_{GEO}) é utilizado para avaliação quantitativa do grau de poluição por metais tóxicos em sedimentos, sendo adotado o cálculo do I_{GEO} proposto por Müller (1969) (CÉSAR et al., 2011; ARAÚJO; SOUZA, 2012), expresso pela equação: $I_{GEO} = \log_2 [(C_n / 1,5 \times C_{Bn})]$, onde: C_n = concentração do elemento n na fração argila (<0,002 mm) do sedimento a ser classificado; C_{Bn} = concentração média de “background” para argilas na crosta terrestre (folhelho médio padrão); e 1,5= fator de correção para possíveis variações do “background” causado por diferenças litológicas (SANTOS, BORGES; BOAVENTURA, 2012).

O I_{GEO} pode ser agrupado em classes (0 a 6), as quais descrevem o incremento do metal e os respectivos graus de poluição, conforme Quadro 3. A utilização deste índice no presente estudo permitirá inferir sobre o grau de poluição na área estudada, região metropolitana de Salvador, a partir da avaliação de amostras de geoprópolis coletadas em colônias de *Melipona scutellaris*, assim como amostras de solo coletadas no entorno dos meliponários amostrados.

Quadro 3. Classes do I_{GEO} para metais e graus de poluição no ambiente. Adaptado de Müller (1969).

Classes I_{GEO}	Intensidade de poluição
0	Não poluído
1	Não poluído a moderadamente poluído
2	Moderadamente poluído
3	Moderadamente poluído a poluído
4	Muito poluído
5	Muito poluído a altamente poluído
6	Altamente poluído

7. FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE)

O Fator de Enriquecimento (FE) é utilizado em pesquisas para avaliar metais tóxicos em sedimentos naturais a partir de materiais que são lançados para o ambiente por atividades antrópicas. O fator de enriquecimento é calculado pela equação $FE = [((C_n / C_{VRL}) \times \text{Amostra}) / ((B_n / B_{VRL}) \times VRL)]$, onde: C_n é a concentração de determinado elemento no local de interesse; C_{VRL} é a concentração do elemento

de referência; B_n é o valor de referência local do elemento em estudo e B_{VRL} é o valor de referência local do elemento de referência (ARAÚJO; SOUZA, 2012).

Na avaliação de amostras de determinado ambiente, o cálculo do fator de enriquecimento pode fornecer informações importantes sobre seu grau de antropização (LU et al., 2012). A utilização deste índice no presente estudo permitirá inferir sobre as prováveis fontes de poluição, se oriunda de atividade antropogênica ou natural na região metropolitana de Salvador, a partir da avaliação de amostras da geoprópolis coletadas em colônias de *Melipona scutellaris*, assim como amostras de solo coletadas no entorno dos meliponários amostrados.

Diante do exposto, verifica-se que estudos referentes ao uso do produto geoprópolis ainda é incipiente, tanto na caracterização química quanto física. Desse modo, o objetivo deste estudo foi determinar a concentração de metais na geoprópolis produzida por *Melipona scutellaris* (Hymenoptera: Apidae) em Salvador, Bahia, Brasil e região Metropolitana, a fim de validar este produto da colmeia como possível indicador de qualidade ambiental. Assim como, a caracterização dos componentes estruturais dessa matriz por meio de análise granulométrica e determinação de matéria orgânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOLLINO, A.M.; SARZANI, C.; MENTASTI, E. The retention of metal species by different solid sorbents: Mechanisms for heavy metal speciation by sequential three column uptake. **Analytica Chimica Acta**, p. 411-223, 2000.

AGHAMIRLOU, H.M.; KHADEM, M.; RAHMANI, A.; SADEGHIAN, M.; MAHVI, A.H.; AKBARZADEH, A.; NAZMARA, S. Heavy metals determination in honey samples using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v.13, n.39, p. 2-8, 2015.

AGUSA, T.; KUNITO, A.; SUDARYANTO, T.; MONIRITH, S.K.; KLAP, A.; IWATA, H. Exposure assessment for trace elements from consumption of marine fish in Southeast Asia. **Environmental Pollution**, v.145, p.266-777, 2007.

AHMIDA, M.H.S.; BOHAJAR, S.; AHMIDA, N.H.S.; EL SHARAA, I. Physicochemical characteristics and total phenolic compounds contents of Libyan honey from various floral origins. **International Journal of Pharma Research and Health Sciences**, v. 5, p.1546-1551, 2017.

ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids**. In: Soils and their Bioavailability. 3. ed. Springer, v. 614 p, 2013.

ALVES, R.M.O.; CARVALHO, C.A.L.; WALSCHEMIDT, A.M.; PAIXÃO, J.F.; SOUZA, B.A.; SANTOS, L.O.F.; SODRÉ, G.S.; SOUSA, I.C.; SILVA, E.P.; OLIVEIRA, M.P. ***Melipona mandacaia* Smith, 1863**: A abelha da Caatinga do Velho Chico. Curitiba: CRV, 2016, p. 248.

AMIRY, S.; ESMAILI, M.; ALIZADEH, M. Classification of adulterated honeys by multivariate analysis. **Food Chemistry**, v. 224, p. 390-397, 2017.

ARAÚJO, D.F.D.; MORETI, A.C.C.C.; SILVEIRA, T.A.; MARCHINI, L.C.; OTSUK, I.P. Pollen content in honey of *Apis mellifera* Linnaeus (Hymenoptera, Apidae) in an atlantic forest fragment in the municipality of Piracicaba. Brazil, São Paulo: **Sociobiology**, V.60, n.4, p. 436-440, 2013.

ARAÚJO, M.J.A.M.; BÚFALO, M.C.; CONTI, B.J.; FERNANDES JUNIOR, A.; TRUSHEVA, B.; BANKOVA, V.; SFORCIN, J.M. The chemical composition and pharmacological activities of geopropolis produced by *Melipona fasciculata* Smith in Northeast Brazil. **Journal of Molecular Pathophysiology**, v. 4, p. 12-20, 2015.

ARAÚJO, J.A.; SOUZA, R.F. Anthropogenic input of heavy metals from a dump site on a semi-arid region in the Northeast of Brazil. **Geografia**, Londrina, v. 21, n. 3.p. 5-22, 2012.

BANKOVA, V.; CHRISTOV, R.; MARCUCCI M.C.; POPOV, S. **Constituente of brazilian geopropolis** **Z Naturforsch**, v 53, p. 402-406, 1998.

BANKOVA, V.; POPOVA, M. Propolis of stingless bees: a promising source of biologically active compounds. **Pharmacognosy Reviews**, v.1, p. 88-92, 2007.

BARBIERI, M. The importance of enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) to evaluate the soil contamination. **Journal of Geology & Geophysics**, v. 5, n. 237, p. 2, 2016.

BARTH, O.; FREITAS, A. Palynology as a Tool to Distinguish between Propolis and Geopropolis: Southern Brazilian Samples. **Open Access Library Journal**, v.2, p.1-10, 2015.

BERGMANN, W. **Nutritional disorders of plants**: developments, visual and analytical diagnosis. New York: Gustav Fischer Verlag Jena, p. 741,1992.

BASTÍAS, J.M.; JAMBON, P.; MUÑOZ, O.; MANQUIÁN, N.; BAHAMONDE, P.; NEIRA, M. Honey as a bioindicator of arsenic contamination due to volcanic and mining activities in Chile. **Chilean journal of agricultural research**, v.73, n.2, p.147-153, 2013.

BHOWMIK, D.; CHIRANJIB, K.P.; KUMAR, K.P.S. A potential medicinal importance of zinc in human health and chronic disease. **International Journal Pharmaceutical Biomedical Sciences**, v. 1, p. 05-11, 2010.

BILUCA, F.C.; BRAGHINI, F.; GONZAGA, L.V.; COSTA, A.C.O.; FETT, R. Physicochemical profiles, minerals and bioactive compounds of stingless bee honey (Meliponinae). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 50, p. 61-69, 2016.

BOETCHER, M.L. **Cromo: aspectos toxicológicos e ocupacionais**. 2008. Trabalho de conclusão de curso. Ciências Farmacêuticas, FEEVALE, Novo Hamburgo, 2008.

BOGDANOV, S. Contaminants of bee products. **Apidologie**, v. 1, p. 37, 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 14, de 25 de maio de 2009. **Programas de Controle de Resíduos e Contaminantes em Carnes, Leite, Mel, Ovos e Pescado**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/animal/qualidade-dos-alimentos/residuos-e-contaminantes>>. Acesso em: 02 dez. 2016.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357 - Classificação das águas**, de 17 de março de 2005, Diário Oficial da União, Brasília, DF, 31 mar. 2005. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Saúde Secretaria de Vigilância Sanitária. PORTARIA Nº 685, **Regulamento técnico princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos**, de 27 de agosto de 1998 Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/1998/anexo/anexo_prt0685_27_08_1998.pdf> Acesso em: 10 maio. 2017.

BRASIL. Ministério de Agricultura e do Abastecimento. Instrução Normativa nº 3, de 19 de janeiro de 2001. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade do Pólen Apícola. **Diário Oficial da União [da] Republica Federativa do Brasil**, Brasília, D.F, 23 jan. 2001. Seção v.16-I, p. 18-23.

BRITO, J.C.F.; COUTINHO, M.A.P.; ALMEIDA, H.J.F.; NÓBREGA, P.V. Doença de Wilson diagnóstico clínico e sinais das “faces do panda” à ressonância magnética. **Arquivos de Neuro-Psiquiatria**, v.63, n.1, p.176-179, 2005.

CABRAL, I.S.R.; OLDONI, T.L.C.; ALENCAR, S.M.; ROSALEN, P.L.; IKEGAKI, M. The correlation between the phenolic composition and biological activities of two varieties of Brazilian propolis (G6 and G12). **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 48, n.3, p. 557-564, 2012.

CAMPOS, V.P.; CRUZ, L.P.S. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos. Aplicação ao SO². **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 406-411, 2002.

CARPES, T.S.; PRADO, A.; MORENO, I.A.M.; MOURÃO, G.B.; ALENCAR, S.M.; MASSOM, M.L. Avaliação do potencial antioxidante do pólen apícola produzido na região sul do Brasil. **Química Nova**, v.31, n.7, p.1660-1664 2008.

CARVALHO, C.A.L.; ALVES, R.M.O.; SOUZA, B.A. **Criação de abelhas sem ferrão: aspectos práticos**. Cruz das Almas: Universidade Federal da Bahia/SEAGRI, 2003. v.42. (Série Meliponicultura - 01).

CARVALHO, C.A.L.; ALVES, R.M.O.; SOUZA, B.A.; VÉRAS, S.O.; ALVES, E.M.; SODRÉ, G.S. **Proposta de regulamento técnico de qualidade físico-química do mel floral processado produzido por abelhas do gênero *Melipona***. Stingless

beesprocess honey and pollen in cerumen pots. Mérida, p. 1-9. 2013. Disponível em: <<http://www.saber.ula.ve/handle/123456789/35292>>. Acesso em: 15 ago. 2013.

CESAR, R.; COLONESE, J.; SILVA, M.; SILVIA EGLER, S.; BIDONE, E.; CASTILHOS, Z.; POLIVANOV, H. Distribuição de mercúrio, cobre, chumbo, zinco e níquel em sedimentos de corrente da bacia do rio Piabanha, Estado do Rio de Janeiro. **Geochimica Brasiliensis**, Ouro Preto, v.25, n.1, p.35-45, 2011.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Decisão de diretoria nº 195-2005 para valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2005.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 420**. Critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília. 2009.

CONAMA. Resolução CONAMA Nº 020/1986 - "**Dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional**". - Data da legislação: 18/06/1986 - Publicação DOU, de 30/07/1986, págs. 11356-11361. Status: Alterada pela Resolução nº 274, de 2000. Revogada pela Resolução nº 357, de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=43>> Acesso em 23 maio. 2017.

CUNHA, M.G.; FRANCHIN, M.; CARVALHO GALVÃO, L.C.; RUIZ, A.L.; CARVALHO, J.E.; IKEGAKI, M.; ALENCAR, S.M.; KOO, H.; ROSALEN, P.L. Antimicrobial and antiproliferative activities of stingless bee *Melipona scutellaris* geopropolis. **BMC Complement Alternative Medical**, v.13, n.23, p.13-23, 2013.

CUNHA, M.S.; DUTRAS, R.P.; BATISTA, M.C.A.; ABREU, B.V.B.; SANTOS, J.R.; NEIVA, V.A.; AMARAL, F.M.N.; RIBEIRO, M.N.S. Padronização de extrativos de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith (Tiúba). **Caderno de Pesquisa**, v.3, p.1-16, 2009.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral). **Balanco mineral Brasileiro**. 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001>>. Acesso em: 23 maio. 2017.

DUTRA, R.P.; NOGUEIRA, A.M.C.; MARQUES, R.R.O.; COSTA, M.C.P.; RIBEIRO, M.N.S. Avaliação farmacognóstica de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Baixada maranhense, Brasil. **Revista brasileira de farmacognóstica**, v.4, n.18, p. 557-562, 2008.

DUTRA, R.P.; ABREU, B.V.B.; CUNHA, M.S.; BATISTA, M.C.A.; TORRES, L.M.B.; NASCIMENTO, F.R.F.; RIBEIRO, M.N.S.; GUERRA, R.N.M. Phenolic acids, hydrolyzable tannins, and antioxidant activity of geopropolis from the stingless bee *Melipona fasciculata* Smith. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.62, p. 2549-2557, 2014.

FAM, M.A.; DUSSEAULT, M.B.; FOOKS, J.C. Drilling in mudrocks: rock behavior issues. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.38, n.3, p.155-166, 2003.

FAO/WHO, Sixteenth Report of the joint FAO/WHO. **Expert Committee on Food Additives**. WHO: Geneva, WHO Tech. Rep. Ser., p.505, 1972.

FAUR, A.; ȘTEFLEA, F.; CIUCIU, A.E. Study on pollen viability as bioindicator of air quality. **Annals of West University of Timișoara, ser. Biology**, v.2, p.137-140, 2012.

FEÁS, X.; VÁZQUEZ-TATO, M.P.; ESTEVINHO, L.; SEIJAS, J.A.; IGLESIAS, A. Organic bee pollen: Bioactive compounds, antioxidante activity and microbiological quality. **Molecules**, v.17, n.7, p.8359-8377, 2012.

FILIPIC, M.; FATUR, T.; VUDRAG, M. Molecular mechanisms of cadmium induced mutagenicity. **Human and Experimental Toxicology**, v.25, p.67-77, 2006.

FISZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba bay, R.J. **Environmental Technology Letters**, v.5, n.12, p. 567-575, Aug. 1984.

FORMICKI, G.; GREŃ, A.; STAWARZ, RO.; ZYŚK, B.; GAL, A. Metal content in honey, propolis, wax, and bee pollen and implications for metal pollution monitoring. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.22, p. 99-106, 2013.

FRANCHIN, M.; CUNHA, M.G.; DENNY, C.; NAPIMOGA, M.H.; CUNHA, T.M.; BUENO-SILVA, B.; ALENCAR, S.M.; IKEGAKI, M.; ROSALEN, P.L. Bioactive fraction of geopropolis from meliponascutellaris decreases neutro- phils migration in the inflammatory process: involvement of nitric oxide pathway. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2103, p.1-10, 2013.

FREITAS A.S.; VIT, P.; BARTH, O.M. **Pollen analysis of geopropolis and propolis from stingless bees**. In: VIT P & ROUBIK DW, eds. Stingless bees process honey and pollen in cerumen pots. Universidad de Los Andes, p.1-7, 2013.

GIANNINI, T.C.; BOFF, S.; CORDEIRO, G.D.; CARTOLANO JR., E.A.; VEIGA, A.K.; IMPERATRIZ-FONSECA, V.L.; SARAIVA, A.M. Crop pollinators in Brazil: a review of reported interactions. **Apidologie**, v.46, n.2, p. 209-223, 2015.

GOIS, G.C.; LIMA, C.A.B.; SILVA L.T.; EVANGELISTA-RODRIGUES, A. Composição do mel de Apis mellifera: requisitos de qualidade. **Acta Veterinaria Brasilica**, v.7, n.2, p.137-147, 2013.

GHOSHROY, S.; FREEDMAN, K.; LARTEY, R.; CITOVSKY, V. Inhibition of plant viral systemic infection by non-toxic concentrations of cadmium. **The plant Journal**, v.12, p. 591-602, 1998.

GRAZULEVICIENE, R.; NADISAUSKIENE, R.; BUINAUSKIENE, J.; GRAZULEVICIUS, T. Effects of Elevated Levels of Manganese and Iron in Drinking Water on Birth Outcomes. **Polish J of Environ Stud**, v.18, n.5, p. 819-825, 2009.

HASHEM, E.Y.; SELEIM, M.M.; EL-ZOHRY, A.M. Environmental method for spectrophotometric determination of copper(II). **Green Chem Lett Rev.** v.4, p.241-248, 2011.

HOLANDA, C.A.; OLIVEIRA, A.R.; COSTA, M.C.P.; RIBEIRO, M.N.S.; SOUZA, J.L.; ARAÚJO, M.J.A.M.. Qualidade dos méis produzidos por *Melipona fasciculata* Smith da região do Cerrado maranhense. **Química Nova**, v. 35 p. 55-58, 2012.

HUSSAIN, M.B.; HANNAN, A.; ABSAR, M.; BUTT, N.S. In-vitro susceptibility of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* to honey. **Complementary Therapies in Clinical Practice**, v.2, p. 57-60, 2017.

JACOB, L.C.B.; ALVARENGA, K.F.; MORATA, T.C. Os efeitos da exposição ocupacional ao chumbo sobre o sistema auditivo: uma revisão da literatura. **Revista Brasileira Otorrinolaringologia**, v.68, n.4, p.564-569, 2002.

JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B.B.; BEEREGOWDA, N.K. **Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals**, v. 7, n. 2, p. 60-72, 2014.

KABATA-PENDIA, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. London: CRC Press, 2000. p. 331.

KALYAKINA, O.P.; KONONOVA, O.N.; KACHIN, S.V.; KHOLMOGOROV, A.G. Sorption preconcentration and determination of nickel in wastes of heat power industry by diffuse reflection spectroscopy. **Bulletin Korean Chemical Society**, v. 24, p.173-178, 2003.

KASPRZAK, K.S.; SUNDERMAN, F.W. Nickel carcinogenesis. **Mutat Res/Fundam Mol Mech Mutagen Metals Human Cancer**, v. 533, p.67-97, 2003.

KEHRIG, H.A.; MALM, O.; PALERMO, E.F.A.; SEIXAS, T.G.; BAËTA, A.P.; MOREIRA, I. Bioconcentração e biomagnificação de metilmercúrio na baía de guanabara, Rio de Janeiro. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p.377-384, 2011.

KEK, S.P.; CHIN, N.L.; TAN, S.W.; YUSOF, Y.A.; CHUA, L.S.; Molecular identification of honey entomological origin based on bee mitochondrial 16S rRNA and COI gene sequences. **Food Control**, v. 78, p.150-159, 2017.

KILJANEK, T.; NIEWIADOWSKA, A.; GAWEŁ, M.; SEMENIUK, S.; BORZECKA, M.; POSYNIK, A.; POHORECKA, K. Multiple pesticide residues in live and poisoned honeybees - Preliminary exposure assessment. **Chemosphere**, v.175, p. 36-44, 2017.

LAMBERT, O.; PIROUX, M.; PUYO, S.; THORIN, C; LARHANTEC, M.; DELBAC, F.; POULIQUEN, H. Bees, honey and pollen as sentinels for lead environmental contamination. **Environmental Pollution**, v.170, p.254-259, 2012.

LEBLEBICI, Z., AKSOY, A. Determination of heavy metals in honey samples from Central Anatolia using plasma optical emission spectrophotometry (ICP-OES). **Polish Journal of Environmental Studies**, v.17, n.4, p. 551, 2008.

LIMA, E.S.A.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MAGALHÃES, M.O.L.; GUEDES, J.N.; EVERALDO ZONTA, E. Absorção de bário por plantas de arroz (*Oryza sativa* L.) e mobilidade em solo tratado com baritina sob diferentes condições de potencial redox. **Química Nova**, v.35, n.9, p.1746-1751, 2012.

LIU, J.; GOYER, R.A.; WAALKES, M.P. **Toxic effects of metals**. In: CASARETT and DOULL'S. The Basic Science of Poisons, 7th Edition, McGraw-Hill, USA, p.956-970, 2008.

LU, Z.; CAI, M.; WANG, J.; YANG, H.; HE, J. Baseline values for metals in soils on Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica: the extent of anthropogenic pollution. **Environmental monitoring and assessment**, v.184, p.7013-7021, 2012.

LUKASKI, H.C. Magnesium, zinc, and chromium nutriture and physical activity. **American Journal of Clinical Nutrition**; v. 72, p. 585S-93S, 2000.

LUSTOSA, S.R.; GALINDO, A.B.; NUNES, L.C.C.; RANDAU, K.P.; ROLIM-NETO, P.J. Própolis: atualizações sobre a química e a farmacologia. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v.18, n.4, p.447-454, 2008.

MAGALHÃES, T.L.; VENTURIERI, G.C. **Aspectos econômicos da criação de abelhas indígenas sem ferrão (Apidae: Meliponini) no Nordeste Paraense**. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 36 p. (Documentos EMBRAPA Nº 364), 2010.

MAHAN, B. H.; MYERS, R. J. **Química Um curso universitário**. 4. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1995. 582 p.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental, micronutrientes e metais pesados**: Mitos, Mistificação e Fatos. São Paulo: ProduQuímica, 1994. p.211.

MATIN, G.; KARGAR, N.; BUYUKISIK, H.B. Bio-monitoring of cadmium, lead, arsenic and mercury in industrial districts of Izmir, Turkey by using honey bees, propolis and pine tree leaves. **Ecological Engineering**, v. 90, p. 331-335, 2016.

MATOS, V.R.; SANTOS, F.A.R. Pollen in honey of *Melipona scutellaris* L. (Hymenoptera: Apidae) in an Atlantic rainforest área in Bahia, Brazil. **Palynology**, p. 1-13, 2016a.

MATOS, V.R.; SANTOS, F.A.R. The pollen spectrum of the propolis of *Apis mellifera* L. (Apidae) from the Atlantic Rainforest of Bahia, Brazil. **Palynology**, p.1-9, 2016b.

MEDEIROS, M.A. Elemento químico ferro. **Química Nova**, v.32, n.3, p.208-210, 2006.

MICHENER, C.D. **The Meliponini**. In: VIT, P., PEDRO, S.R.M., ROUBIK, D.W. (Eds.), Pot-Honey: A Legacy of Stingless Bees. Springer Science+Business Media, New York, pp.3 -18, 2013.

MIGUEL JÚNIOR, A. **Cádmio – Intoxicação. Medicina geriátrica.** Disponível em: <<http://www.medicinageriatrica.com.br/2008/01/14/camdio-intoxicacao/>>. Acesso em: 20 Maio, 2017.

MÜLLER, G. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. **Geojournal**, v. 2, n. 3, p.108-118, 1969.

NASCIMENTO, E.A.; CHANG, R.; MORAIS, S.A.L.; PILÓ-VELOSO, D.; REIS, D.C. Um marcador químico de fácil detecção para a própolis de Alecrim-do-Campo (*Baccharis dracunculifolia*). **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.18, p.379-386, 2008.

NASCIMENTO, A.S.; MARCHINI, L.C.; CARVALHO, C.A.L.; ARAÚJO, D.F.D.; SILVEIRA, T.A.; OLINDA, R.A. Determining the levels of trace elements Cd, Cu, Pb and Zn in honey of stingless bee (Hymenoptera: Apidae) using voltammetry. **Food and Nutrition Sciences**, v. 6, p. 591-596, 2015.

NASCIMENTO, A.S.; CHAMBÓ, E.D.; OLIVEIRA, D.J.; ANDRADE, B.R.; BONSUCESSO, J.S.; CARVALHO, C.A.L. Honey from stingless bee as indicator of contamination with metals. **Sociobiology**, v.65, n.4, p.727-736, 2018.

NEVES, A.P.M.; ALMEIDA, A.M.B.; MACHADO, A.V.; COSTA, R.O. Análise físico-química e microbiológica do mel de abelha. **Revista Brasileira de Agrotecnologia**, p. 14-18, 2015.

NOGUEIRA, C.; IGLESIAS, A.; FEAS, X.; ESTEVINHO, L.M. Commercial bee pollen with different geographical origins: a comprehensive approach. **International Journal of Molecular Sciences**, v.13, n. 9, p.1173-11187, 2012.

NOGUEIRA-NETO, P. **Criação de abelhas indígenas sem ferrão (Meliponinae)**. 1ª Ed. São Paulo: Chácaras e Quintais. 1953. 280p.

NOVOTRY, K.; TURZIKOVA, A.; KOMAREK, J. Speciation of copper, lead and cadmium in aquatic systems by circulating dialysis combined with flame AAS. Fresenius. **Journal Analytical Chemistry**, v. 366, p. 209-212, 2000.

OLIVEIRA, C.R.; QUEIROZ S.C.N.; LUZ, C.F.P.; PORTO, R.S.; RATH, S. Bee pollen as a bioindicator of environmental pesticide contamination. **Chemosphere**, v. 163, p. 525-534, 2016.

OLIVEIRA, M.A.; GOMES, C.F.F.; PIRES, E.M.; MARINHO, C.G.S.; DELLA LUCIA, T.M.C. Bioindicadores ambientais: insetos como um instrumento desta avaliação. **Revista Ceres**, v. 61, p. 800-807, 2014.

OLIVEIRA, L.C.A.; FABRIS, J.D.; PEREIRA, M.C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. **Química Nova**, v.36, n.1, p.123-130, 2013.

PAGANI, A.; VILLARREAL, L.; CAPDEVILA, M.; ATRIAN, S. The *Saccharomyces cerevisiae* Crs5 metallothionein metal-binding abilities and its role in the response to zinc overload. **Molecular Microbiology**, v.1, p. 256-269, 2007.

- PAOLIELLO, M.M.B.; CHASIN, A.A.M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Salvador: CRA, p.144., 2001.
- PEDROZO, M.F.; LIMA, I.V. **Ecotoxicologia do ferro e seus compostos**. Salvador: Série de Cadernos de Referência Ambiental, v. 4, 2001.
- PEREIRA, A.S.; SEIXAS, F.R.M.S.; AQUINO NETO, F.R. Própolis: 100 anos de pesquisa e suas perspectivas futuras. **Química Nova**, v.25, n.2, p.321-326, 2002.
- PERCHYONOK, V.T.; ZHANG, S.; GROBLER, S.R.; OBERHOLZER, T.G. Insights into and relative effect of chitosan-H, chitosan-H-propolis, chitosan-H-propolis-nystatin and chitosan-H-nystatin on dentine bond strength. **European Journal of Dentistry**, v. 7, n. 4, p. 412-418, 2013.
- PERUGINI, M.; MANERA, M.; GROTTA, L.; ABETE, M.C.; TARASCO, R.; AMORENA, M. Heavy metal (Hg, Cr, Cd, and Pb) contamination in urban areas and wildlife reserves: honeybees as bioindicators. **Biological Trace Element Research**, v. 140, n. 2, p. 170-176, 2011.
- PILON-SMITS, E.A.; PILON, M. Phytoremediation of Metals using, transgenic plants. **Journal Critical Reviews in Plant Sciences**, v. 21, p. 439-456, 2002.
- POHL, P.; SERGIEL, I.; STECKA, H. Determination and Fractionation of Metals in Honey. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 39, n.4, p.276-288, 2009.
- POPOV, B.B.; HRISTOVA, V.K.; PRESILSKI, S.; ALI SHARIATI, M.; NAJMAN, S. Assessment of heavy metals in propolis and soil from the pelagonia region, Republic of Macedonia. **Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v.36, n.1, p.3-11. 2017.
- PORRINI, C.; SABATINI, A.G; GIROTTI, S.; GHINI, S.; MEDRZYCKI, P.; GRILLENZONI, F.; BORTOLOTTI, L.; GATTAVECCHIA, E.; CELLI, G. Honey bees and bee products as monitors of the environmental contamination. **Apiacta**, Bucarest, v.38, p.63-70, 2003.
- POZEBON, D.; LIMA, E.C.; MAIA, S.M.; FACHEL, J.M.G. Heavy metals contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. **Fuel**, v.84, n.1, p.53-61, 2005.
- PRADO, A.L.C.; FONSECA, C.B.R.P. Uma revisão sobre a doença de Wilson - Relato de caso. **Saúde**, v.30, n.1-2, p.69-75, 2004.
- PRASAD, A.S. Zinc: role in immunity, oxidative stress and chronic inflammation. **Curr Opinion Clin Nutr Metab Care**, v.12, p.646-652, 2009.
- RIBEIRO, J.G.; SILVA, R.A. Estudo comparativo da qualidade de pólen apícola fresco, recém processado, não processado e armazenado em freezer e pólen de marca comercial através de análises físico-químicas. **Tecnologia & Desenvolvimento Sustentável**, Ano 1, março 2007.
- RIBEIRO, M.; MATOS, A.; ALMEIDA, A.; FONSECA, A.; FERNANDES, B.; MOTA, C.; GONÇALVES, E.; GARCIA, E.; PEREIRA, E.; GARÇÃO, H.; GUEDES, H.; RODRIGUES, M.; NETO, M.; ABREU, R. Produtos alimentares tradicionais: hábitos

de compra e consumo do mel. **Revista de Ciências Agrárias**, v.32, n.2, p.97-118, 2009.

RISSATO, S.R.; GALHIANE, M.S.; KNOLL, F.R.N.; ANDRADE, R.M.B.; ALMEIDA, M.V. Método multirresíduo para monitoramento da contaminação ambiental de pesticidas na região de Bauru (SP) usando o mel de abelhas como bioindicador. **Química Nova**, v.29, n.5, p.950-955, 2006.

ROCHA, J. S. **Apicultura**. Niterói: Programa Rio Rural, 2008. 27p. (Manual Técnico 5).

RODRIGUES A.S. Até quando o etnoconhecimento sobre as abelhas sem ferrão (Hymenoptera, Apidae, Meliponinae) será transmitido entre gerações pelos índios Guarani M'byá da Aldeia Morro da Saudade, localizada na cidade de São Paulo, Estado de São Paulo, Brasil? **Sitientibus série Ciências Biológicas**, v.6, n.4, p.343-350, 2006.

ROMAN, A.; MAJEWSKA, B.M.; PLEBAN, E.P. Comparative study of selected toxic elements in propolis and honey. **Journal of Apicultural Science**, v.55, n.2, p.97-106, 2011.

SANTOS, M.S.; LOUZADA, J.N.C.; DIAS, N.; ZANETTI, R.; DELABIE, J.H.C.; NASCIMENTO, I.C. Riqueza de formigas (Hymenoptera, Formicidae) da serapilheira em fragmentos de floresta semidecídua da Mata Atlântica na região do Alto do Rio Grande, MG, Brasil. **Iheringia, Série Zoologia**, v.96, n.1, p.95-101, 2006.

SANTOS, A.L.F.; BORGES, L.O.S.; BOAVENTURA, G.R. Indicator of the quality of sediments Piancó river, Anápolis-Go and their environment implications. **Scientia Plena**, v.8, n.10, p.1-10, 2012.

SATARUG, S., BAKER, J.R., URBENJAPOL, S., HASWELL-ELKINS, M., REILLY, P.E.B., WILLIAMS, D.J., MOORE, M.R. A global perspective on cadmium pollution and toxicity in nonoccupationally exposed population. **Toxicology Letters**, v.137, p.65-83, 2003.

SCF. Opinion of the Scientific Committee on Food on the tolerable upper intake level of zinc. **European Commission**, 2003.

SEBRAE - **Informações de mercado sobre mel e derivados da colméia**: relatório completo. Série Mercado, Brasília, DF. 2006.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; OVERTON, T.L.; ROURKE, J.P.; WELLER, M.T.; ARMSTRONG F.A. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, p.848, 2008.

SILICI, S.; ULUOZLU, O.D.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Honeybee and honey as monitors for heavy metal contamination near the thermal power plants in Mugla, Turkey. **Toxicology and Industrial Health**, v.32, n.3, p.507-516, 2016.

SILVA, E.C.C.; MUNIZ, M.P.; NUNOMURA, R.C.S.; NUNOMURA, S.M.; ZILSE, G.A.C.. Constituintes fenólicos e atividade antioxidante da geoprópolis de duas espécies de abelhas sem ferrão amazônicas. **Química Nova**, v.36, p.628-633, 2013.

SILVA, G.R.; NATIVIDADE T.B.; CAMARA, C.A.; SILVA, E.M.S.; SANTOS, F.A.R.; SILVA, T.M.S.; "Identification of sugar, amino acids and minerals from the Pollen of jandaíra stingless bees (*Melipona subnitida*). **Food and Nutrition Sciences**, v.5, n.11, p.1015-1021, 2014.

SILVEIRA, T.A.; ARAUJO, D.F.D.; MARCHINI, L.C.; MORETI, A.C.C.C.; OLINDA, R.A. Detection of metals by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) in pollen collected from a fragment of the atlantic forest in Piracicaba/SP. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v.2, p.31-36, 2013.

SIMÕES, C.C.; ARAÚJO, D.B.; ARAÚJO, R.P.C. Study, in vitro and ex vivo, of the action of different concentrations of propolis extracts against microorganisms present in human saliva. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.18, 4, p.549–556, 2008.

SLAVICA, R.; SVETLANA, D. Determination of chromium in *Mentha piperita* L. and soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry after sequential extraction and microwaveassisted acid digestion to assess potential bioavailability. **Chemosphere**, v.78, p.451-456, 2010.

SLAA, E.J. Stingless bees in applied pollination: practice and perspectives. **Apidologie**, v.37, n.2, p.293, 2006.

SOUSA, J.P.B.; FURTADO, N.A.J.C.; JORGE, R.; SOARES, A.E.E.; BASTOS, J.K. Perfis físico-químico e cromatográfico de amostras de própolis produzidas nas microrregiões de Franca (SP) e Passos (MG), Brasil. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.17, p.85-93, 2007.

SOUZA, J.R.L.; AMARANTE JUNIOR, O.P.; BRITO, N.M.; FRANCO, T.C.R.S. Ação de pesticidas sobre abelhas: avaliação do risco de contaminação de méis. **Acta Tecnológica**, v. 8, n.1, p.28-36, 2013.

SOUZA, S.A.; CAMARA, C.A.; SILVA, E.M.S.; SILVA, T.M.S. Composition and antioxidant activity of geopropolis collected by *Melipona subnitida* (Jandaíra) bees. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v.1, p.2-5, 2013.

TAPIERO, H.; TEW, K.D. Trace elements in human physiology and pathology: zinc and metallothioneins. **Biomed Pharmacother**, v.57, p.399-411, 2003.

TETTE, P.A.S.; GUIDI, L.R.; BASTOS, E.M.A.F.; FERNANDES, C.; GLORIA, M.B.A. Synephrine – A potential biomarker for orange honey authenticity. **Food Chemistry**, v.229, p.527-533, 2017.

U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND SERVICE. **Toxicological profile for copper**. Public Health service agency for toxic substances and disease, 2004.

VENTURIERI, G.C.; ALVES, D.A.; VILLAS-BÔAS, J.K.; CARVALHO, C.A.L.; MENEZES, C.; VOLLET NETO, A.; CONTRERA, F.A.L.; CORTOPASSI-LAURINO, M.; NOGUEIRA-NETO, P.; IMPERATRIZ-FONSECA, V.L. **Meliponicultura no**

Brasil: situação atual e perspectivas futuras. In: IMPERATRIZ-FONSECA, V. L.; CANHOS, D.; ALVES, D.A.; SARAIVA, A.M. (org) Polinizadores no Brasil: contribuição e perspectivas para biodiversidade, uso sustentável, conservação e serviços ambientais. São Paulo, EDUSP, p. 213-236, 2012.

VILLAS-BÔAS, J. **Manual Tecnológico: Mel de Abelhas sem Ferrão.** Brasília: ISPN. 2012. 96 p.

VILLAS-BÔAS, J. **Aproveitamento integral dos produtos das Abelhas nativas sem ferrão.** 2 ed. Brasília: ISPN. 2018. 212p.

WELKE, J. E.; REGINATTO, S.; FERREIRA, D.; VICENZI, R.; SOARES, J. M. Caracterização físico-química de méis de *Apis mellifera* L. da região noroeste do Estado do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, v.38, n.6, p.1737-1741, 2008.

WHO. World Health Organisation. **Guidelines for drinking-water quality.** Fourth Edition. World Health Organisation, Geneva, 2011.

ARTIGO 1

;

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA GEOPRÓPOLIS DE *Melipona scutellaris* (HYMENOPTERA: APIDAE)¹

¹ Artigo a ser ajustado para submissão ao Comitê Editorial do periódico científico *Journal of Apicultural Research*, em versão na língua inglesa.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA GEOPRÓPOLIS DE *Melipona scutellaris* (HYMENOPTERA: APIDAE)

Resumo: Devido ao uso medicinal, a geoprópolis tem sido bastante estudada, principalmente em relação a sua composição química que é bastante complexa, sendo que mais de 300 compostos já foram identificados. No entanto, informações referentes às características físicas deste composto ainda são escassas. Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi caracterizar os componentes da geoprópolis produzida por *Melipona scutellaris* (Hymenoptera: Apidae) de forma a conhecer a matriz tanto no que diz respeito às características granulométricas, quanto ao conteúdo de matéria orgânica. A amostragem foi realizada em Salvador e região metropolitana, onde foram coletadas 6 amostras de geoprópolis e de solo do entorno, em 6 meliponários. A composição da geoprópolis, nas diferentes áreas de estudo, é de apenas 9 a 9,3% de material orgânico, sendo a matriz principal, constituída por material mineral provenientes de solos e, ou sedimentos da região de entorno, que em média contribui com, aproximadamente, 91%. Devido às características dos solos da região estudada, predomina na fração mineral da geoprópolis material arenoso. As diferenças na composição granulométrica entre a geoprópolis e os solos do ambiente do entorno dos meliponários indicam que, além desta, outras fontes de material mineral, como sedimentos, são utilizadas pelas abelhas. Na composição da geoprópolis as partículas minerais mais grosseiras, apresentaram maiores teores, quando comparado aos do solo coletado na área de entorno dos meliponários amostrados.

Palavras-chave: abelha sem ferrão, granulometria, matéria orgânica.

**PHYSICAL CHARACTERIZATION OF GEOPROPOLIS DE *Melipona scutellaris*
(HYMENOPTERA: APIDAE)**

Abstract: Geopropolis has been widely studied because of its medicinal use, mainly due to its chemical composition that is quite complex, and more than 300 compounds have already been identified. However, information on the physical characteristics of this compound is still scarce. In this sense, the objective of this study was to characterize geopropolis components produced by *Melipona scutellaris* (Hymenoptera: Apidae) in order to know the matrix for particle size features and organic matter content. Sampling was carried out in the city of Salvador and its metropolitan region, where 6 samples of geopropolis and surrounding soil were collected at 6 meliponaries. Geopropolis composition, in the different study sites, is only 9 to 9.3% of organic material and the main matrix consists of mineral material from soils and, or sediments from the surrounding region, which contributes to the organic material composition with approximately 91%, on average. Due to the characteristics of soils in the studied region, sandy material predominates in the mineral fraction of geopropolis. Differences in the particle size composition between geopropolis and soils of the surrounding sites of meliponaries indicate other sources of mineral material, such as sediments, that bees use. In geopropolis composition, the coarsest mineral particles had higher contents when compared to the soil collected in the surrounding area of the meliponaries sampled.

Keywords: bee stingless, granulometry, organic matter.

1. INTRODUÇÃO

A geoprópolis é um tipo diferente de própolis, porque apresenta uma mistura de resina, e exsudados, oriunda de várias fontes vegetais, misturado com cera, silte e partículas de solo em sua constituição, o que confere características específicas ao produto (CUNHA et al., 2013; FREITAS et al., 2013).

Conhecida popularmente como batume, a geoprópolis tem função importante na colmeia, tanto para proteção contra inimigos naturais como para manutenção da temperatura interna. Esse produto apresenta consistência dura e coloração variável, devido as características do solo coletado na região explorada pelas abelhas. No entanto, o conhecimento sobre este produto da colmeia ainda é escasso em literatura (CUNHA et al., 2013; ALVES et al., 2015).

Considerando a relevância da geoprópolis nas áreas da química e da biologia, devido ao seu potencial terapêutico, pesquisas referentes à caracterização física e sua relação com o ambiente em que são produzidos, bem como, os elementos disponíveis na área entorno do meliponário, são fundamentais para melhorar a qualidade deste produto (DUTRA et al., 2008; BANKOVA; POPOVA 2007, HOLANDA et al., 2012; SANTOS et al., 2017).

A caracterização física da geoprópolis poderá demonstrar qual o material que as abelhas coletam para formar o produto, se é seletiva ou não, qual o componente do solo (material encontrado na superfície da terra que é composto de material orgânico e inorgânico) que estes indivíduos coletam, a quantidade de matéria orgânica presente, e ainda poderá direcionar novos estudos, a exemplo, como os solos predominantes na região podem contribuir para qualidade deste produto (POPOV et al., 2017; ŞAHİNLER et al., 2017).

Sabendo que tanto a composição química do solo quanto sua estrutura física apresenta variações relacionadas a sua origem (gênese do solo) e que estas possivelmente tem influências nas características finais da geoprópolis, é necessário o conhecimento desses aspectos da composição deste produto da colmeia (SILVA et al., 2013; MATEUS et al., 2017).

A composição da geoprópolis, principalmente em relação ao teor de matéria orgânica, que esta diretamente relacionada com o teor de resina, pode implicar em maior quantidade de compostos fenólicos, sendo que estes compostos refletem diretamente no potencial antioxidante e nas atividades biológicas do produto (BANKOVA; POPOVA 2007; CUNHA et al., 2013).

Nesse contexto, o presente estudo teve por objetivo caracterizar os componentes da geoprópolis produzida por *Melipona scutellaris* (Hymenoptera: Apidae) de forma a conhecer a matriz, tanto no que diz respeito às características granulométricas quanto ao conteúdo de matéria orgânica.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Localização de origem das amostras

As coletas foram realizadas em região urbano-industrial, estado da Bahia, Brasil. Os locais de amostragem (Figura 1 e Tabela 1) têm como característica marcante o fato de estarem situados em ambiente urbano com alto grau de desenvolvimento urbano-industrial com dispersão de poluentes na atmosfera, água e no solo. Estes poluentes são de várias fontes, dentre elas, as emissões de automóveis, fábricas de produtos químicos e aterro sanitário, em três áreas específicas: Polo Industrial de Camaçari (PIC), Centro Industrial de Aratu (CIA) e Aterro Sanitário de Salvador (ASS).

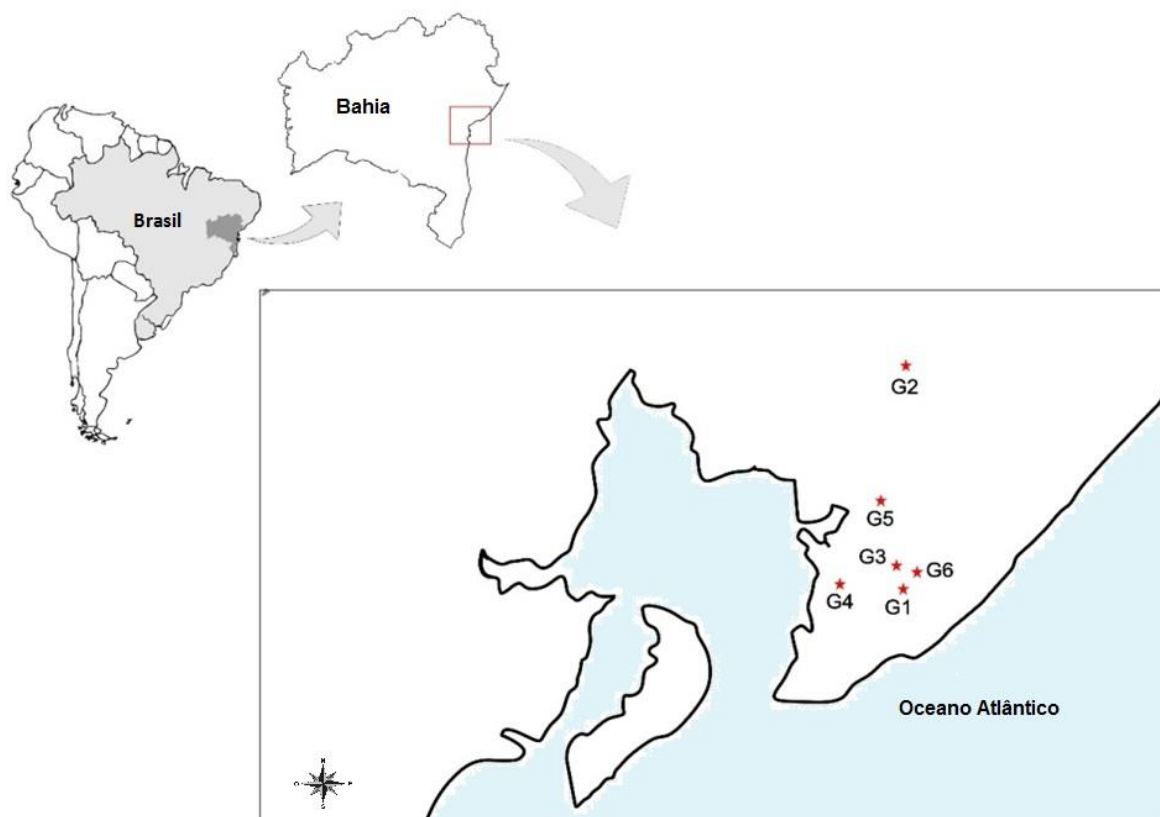


Figura 1. Locais de amostragem da geoprópolis (G) de *Melipona scutellaris* (Hymenoptera: Apidae) provenientes de seis meliponários localizados em Salvador e região metropolitana, Bahia, Brasil.

Tabela 1. Origem das amostras de geoprópolis de *Melipona scutellaris* (Hymenoptera: Apidae), provenientes de seis meliponários localizados em Salvador e região metropolitana, Bahia, Brasil.

Meliponários	Amostras	Código	Coordenada Geográfica	Descrição Das Áreas
A	Geoprópolis	G1	S 12°51'28.3"; W 38°21'54.3"	Próximo ao aterro sanitário – 1 km de distância da rodovia CIA-Aeroporto.
	Solo	S1		
B	Geoprópolis	G2	S 12°32'28.0"; W 38°21'42.3"	Afastado do perímetro urbano, acesso por estrada sem asfalto e distante da rodovia.
	Solo	S2		
C	Geoprópolis	G3	S 12°49'58.7"; W 38°22'27.4"	Perímetro urbano e próximo à rodovia CIA-Aeroporto
	Solo	S3		
D	Geoprópolis	G4	S12°51'32.4"; W'038°27'9.9"	Perímetro urbano e próximo à rodovia base naval
	Solo	S4		
E	Geoprópolis	G5	S 12°43'55.5"; W 38°23'51.6"	Próximo do Pólo Industrial de Camaçari – e aproximadamente á 100 metros da rodovia.
	Solo	S5		
F	Geoprópolis	G6	S 12°50'38.1"; W 38°21'12.1"	Perímetro urbano e próximo à rodovia CIA-Aeroporto.
	Solo	S6		

O PIC se localiza em uma área densamente povoada, situado próximo a grandes corpos de água, anel florestal, áreas de preservação com matas e comunidades rurais. O CIA está situado próximo a cidade de Salvador com grande circulação de automóveis e área densamente povoada onde também se localiza áreas de proteção ambiental como o Parque São Bartolomeu. O ASS mantém limites com o CIA e o PIC, estando também localizado em meio a uma área densamente povoada, com grande circulação de automóveis e presença de muitas

comunidades no entorno. Para este estudo foram selecionados seis meliponários sendo, utilizada cinco colônias de *M. scutellaris* por meliponário para amostragem.

2.2. Coleta das amostras

Foram coletadas amostras de geoprópolis nos meliponários no período compreendido entre junho de 2015 a julho de 2016, sendo que em cada meliponário foram retiradas amostras simples para formar uma amostra composta. Também houve coleta de seis amostras de solo, composta de 15 amostras simples, na área de entorno de cada meliponário, na profundidade de 0-20 cm, uma vez que a maior parte do material de solo coletado pelas abelhas vem da camada mais superficial.

A geoprópolis coletada estava depositada na parte interna da colmeia e foram utilizadas luvas de nitrila para coleta. As amostras de solos foram coletadas seguindo os padrões recomendado pela (EMBRAPA, 2017, MOREIRA 2012; ARRUDA et al., 2014). Posteriormente, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos estéreis com as devidas identificações e levadas para freezer, em seguida foram pesadas as amostras de cada mês com os mesmos pesos e homogeneizadas para posteriores análises física e química.

2.3. Determinação do Material orgânico

Carbono orgânico no geoprópolis e no solo

O carbono orgânico do solo e da geoprópolis foram determinados conforme Mendonça (2005). Para tal, utilizou-se uma massa de 0,5 g de solo, sendo este transferido para os tubos de digestão. Adicionado 5 mL de solução dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$ ($0,167 \text{ mol L}^{-1}$)) em seguida acrescentado 7,5 mL de H_2SO_4 concentrado. Após o pré-aquecimento dos tubos em bloco digestor a uma temperatura de 170°C , utilizou-se água destilada para completar até o volume final de 80 mL. Após a solução esfriar a temperatura ambiente adicionou-se 0,3 mL de solução indicadora e titulou-se com solução de sulfato ferroso $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (ponto de viragem de verde para violeta escuro).

O percentual de matéria orgânica foi calculado multiplicando-se o resultado do carbono orgânico por 1,724 (EMBRAPA, 2017). Este fator é utilizado em virtude de se admitir que, na composição média do húmus, o carbono participa com 58%.

2.4. Caracterização granulométrica das amostras

Para a caracterização física das amostras foi analisado apenas granulométrica do solo e da geoprópolis, utilizando o método do densímetro (EMBRAPA, 2017), que baseia-se na sedimentação das partículas que compõem o solo.

As areias foram separadas em peneira de malha 0,053 mm de diâmetro e em seguida fixou-se um tempo único para a determinação da densidade da suspensão que admite-se ser a concentração total de argila (GEE; BAUDER, 1986), conforme a Lei de Stokes. As frações grosseiras (areia muito grossa, areia grossa, areia média, areia fina muito fina e areia muito fina) foram separadas por tamisação e pesadas. O silte foi obtido por diferença.

2.5. Análise estatística

O delineamento experimental empregado para os ensaios foi o inteiramente casualizado, com triplicatas. Todas as análises foram realizadas em triplicata. Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA). As análises estatísticas foram efetuadas com o programa R (versão 3.3.2) (R CORE TEAM, 2016). Foi realizado o teste de Tukey a 5% de probabilidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de variância para o teor de matéria orgânica (g kg^{-1}) na geoprópolis produzida por *Melipona scutellaris* e no solo coletado na área de entorno dos meliponários são apresentados na Tabela 2. A composição da geoprópolis, nas diferentes áreas de estudo, é de 9 a 9,3% de material orgânico, sendo a matriz principal, constituída por material mineral proveniente de solos e, ou sedimentos da região de entorno, que em média contribui com, aproximadamente, 91% (Tabela 3).

De acordo com Barth & Pinto da Luz (2003) a geoprópolis é preparada por abelhas sociais sem ferrão (Meliponini) que utilizam resinas de plantas misturadas com ceras e “terra”. Segundo estes autores, podem ser encontrados na geoprópolis materiais orgânicos, grãos de própolis, esporos de fungos, fragmentos de carvão ou fuligem tricomas e fragmentos de areia. Para Freitas et al. (2013) e Cunha et al. (2013) a geoprópolis apresenta uma mistura de resina e exsudados, originada de

várias fontes vegetais, misturado com cera, silte e partículas de areia, o que lhe confere características únicas.

A análise da quantidade de material orgânico na geoprópolis é importante, pois estará diretamente relacionado com a composição fenólica que é a parte de interesse da farmacologia. No presente estudo, observou-se que houve diferença estatística significativa (Tabela 2) entre amostras de geoprópolis coletadas nos diferentes meliponários (B a F) para o teor de matéria orgânica. Os meliponários A e D apresentaram as maiores quantidades, não diferindo estatisticamente entre si, sendo que o meliponário A destacou-se dos demais que não diferiram entre si.

Tabela 2. Análise de variância para o teor de matéria orgânica (g kg^{-1}) na geoprópolis produzida por *Melipona scutellaris* e no material mineral coletado na área de entorno dos meliponários, em Salvador e região metropolitana, Bahia.

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
Amostras (geoprópolis)	5	25,11	5,02	9,04	0,0009
Erro	12	6,67	0,56		
Total	17	31,78			
CV (%)					0,82
Média					90,89
FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
Amostras (solo)	5	123,77	24,75	34,27	0
Erro	12	8,66	0,72		
Total	17	132,44			
CV (%)					5,88
Média					14,44

Apesar de contribuir com grande parte do material mineral contido na geoprópolis, os solos contribuíram apenas com até $19,00 \text{ g kg}^{-1}$ ou (1,90%) da matéria orgânica, uma vez que os teores de matéria orgânica na geoprópolis são maiores que os encontrados nas amostras de solo (Tabela 3). Essa diferença está relacionada aos outros componentes da geoprópolis, como resina e cera, elaboradas à partir de exsudatos de plantas coletados pelas abelhas, além da matéria orgânica do solo presente na sua composição (CUNHA et al., 2013; SIQUEIRA et al., 2014).

Tabela 3. Teores médios de material orgânico e matéria mineral em geoprópolis produzida por *Melipona scutellaris* e no material mineral coletado na área de entorno dos meliponários, em Salvador e região metropolitana Bahia.

Amostra/ Local	Geoprópolis		Solo	
	Material Orgânico (g kg ⁻¹)	Material Mineral (g kg ⁻¹)	Material Orgânico (g kg ⁻¹)	Material Mineral (g kg ⁻¹)
A	93,00a	907,00a	16,00b	984,00b
B	90,33b	909,67b	14,67b	985,33b
C	90,00b	910,00b	19,00a	981,00a
D	92,00ab	908,00ab	11,00d	989,00d
E	90,00b	910,00b	12,00cb	988,00cb
F	90,00b	910,00b	14,00bc	986,00bc

Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Além de sua importância na colmeia, a geoprópolis tem se destacado na medicina por suas propriedades biológicas com ação anti-inflamatória, antinociceptiva (como redução na capacidade de perceber a dor) e atividade antimicrobiana *in vitro* contra patógenos orais e *Streptococcus mutans*, imunomoduladores e gastroprotetores (CUNHA et al., 2009; ARAÚJO et al., 2015).

Os resultados das análises granulométricas e classificação textural das amostras de geoprópolis e solo encontram-se descritos nas Tabelas 4 e 5, respectivamente. Na análise granulométrica observa-se que as abelhas coletam todos os componentes com diâmetro menor que 2 mm (areia, silte e argila) para formação do geoprópolis (Tabela 5). A geoprópolis é um material que se apresenta como fragmentos rígidos e com diferentes tamanhos, com grânulos de consistência heterogênea (CUNHA et al., 2009). Analisando diferentes amostras de geoprópolis em três estados brasileiros, Barth & Pinto da Luz (2003) observaram, além de grãos de areia de diferentes tamanhos, pequenas partículas de solos, utilizados pelas abelhas na preparação deste componente.

Tanto as amostras de geoprópolis, quanto as de solos, apresentam textura que variaram de franco arenosa, a franco argilo arenosa, portanto, com maiores teores de areia que as outras frações. Este caráter mais arenoso da geoprópolis, possivelmente está associado ao fato de na região predominar solos mais arenosos. De acordo com Brasil (1981), predominam na região Neossolos Quartzarênicos, Espodossolos Humilúvicos e Argissolos Vermelho Amarelos, os dois primeiros com

características, essencialmente, arenosa em toda a sua profundidade e o terceiro com horizonte superficial arenoso e subsuperficiais franco arenoso a franco argilo arenoso.

Apesar de as concentrações totais da fração areia da geoprópolis e dos solos coletados em cada região, apresentarem valores muito próximos, não é possível estabelecer uma correlação direta entre a textura destes componentes, pois devido ao hábito de coleta e transporte de material pelas abelhas, não há como determinar se as mesmas coletam apenas material da superfície do solo, de barrancos expostos nas estradas, onde horizontes mais profundos estão geralmente expostos ou de materiais sedimentares que ficam à superfície do terreno quando transportados e depositados, muitas vezes, em proporções granulométricas variadas. Esta variabilidade pode ser percebida analisando-se as diferentes frações granulométricas isoladamente (Tabelas 5).

Tabela 4. Análise de variância para a granulometria (g kg^{-1}), em geoprópolis produzida por *Melipona scutellaris* em Salvador, Bahia e região metropolitana.

FV	GL	QM							
		Areia Muito grossa	Areia grossa	Areia média	Areia fina	Areia muito fina	Areia total	Silte	Argila
TRAT	5	7714.10**	6507.20**	6305.60**	17216.10**	1410.80**	6054.50**	2216.00**	4781.30**
Erro	12	6,33	33,67	39,50	22,33	7,67	23,17	25,00	40,00
Total	17								
CV(%)		2,73	3,51	2,46	4,57	12,78	0,75	2,74	3,66
Média geral		92,17	165,33	255,67	103,50	21,67	638,17	182,33	172,83

FV = Fonte de Variação; GL = Grau de Liberdade; QM = Quadrado Médio.

Segundo Dutra et al. (2008), a geoprópolis formada em regiões de ecossistemas heterogêneos, consiste em uma associação da origem botânica aos fatores climáticos da região implicando na variação existente destes constituintes químicos no produto final. A composição química do produto será definida a partir da flora visitada, região e época de colheita (RIBEIRO et al., 2013; BARTH; FREITAS, 2015).

No presente estudo, verificou-se que o material coletado pelas abelhas tem características texturais próximas as do solo amostrado no entorno dos meliponários (A-F) (Tabela 5), ou seja, assim como o ambiente influencia na composição química, possivelmente também influencia diretamente na composição física da geoprópolis, porém os teores dos componentes estruturais tiveram uma variação para as

amostras de geoprópolis e de solos de acordo com o meliponário de origem das mesmas.

Tabela 5. Análise granulométrica (g kg^{-1}) da geoprópolis produzida por *Melipona scutellaris* e de solos da região metropolitana de Salvador, Bahia.

Amostras	Areia muito grossa	Areia Grossa	Areia Média	Areia Fina	Areia Muito Fina	Areia Total	Silte	Argila	Classificação textural
GEOPRÓPOLIS									
A	129b	181b	246c	68c	12 b	636c	208a	156c	Franco arenoso
B	109c	178b	342a	52d	3c	684a	172b	144c	Franco arenoso
C	30d	109c	242c	227a	51a	659b	134c	207b	Franco argilo arenoso
D	115c	185b	229c	73c	14b	615d	199a	146c	Franco arenoso
E	143a	228a	264b	35e	3c	673a	181b	146c	Franco argilo arenoso
F	27d	111c	211d	166b	47a	562e	200a	238a	Franco arenoso
SOLO									
A	19c	99c	333a	219b	85a	755b	114a	131d	Franco arenoso
B	20c	101c	324b	124d	26c	595c	73c	332a	Franco argilo arenoso
C	36b	176b	259d	212b	30b	713b	76c	211b	Franco argilo arenoso
D	4d	41d	292d	354a	83a	774a	85b	141d	Franco arenoso
E	25b	159b	311c	173c	47b	715b	94b	191c	Franco arenoso
F	65a	197a	305c	203c	22c	792a	77c	131d	Franco arenoso

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Em geral, pode-se observar na Tabela 5, que a quantidade de areia muito grossa, areia grossa e silte foram maiores na geoprópolis do que nos respectivos solos do entorno. Além disso, houve uma variação significativa entre os meliponários sendo que os valores para amostras de geoprópolis nos meliponários A, B, D e E, foram maiores quando comparados aos registrados para as amostras de solo do entorno, sendo que, apenas os meliponário C e F, não apresentaram diferença significativa entre eles, mas apresentaram valores menores, quando comparados com os valores de areia grossa em relação ao solo do seu entorno.

Como abordado anteriormente, as diferenças na composição granulométrica da geoprópolis entre os meliponários e em comparação com o solo pode estar relacionada com os hábitos e capacidade de carga e transporte pelas abelhas. Por se tratar de pequenos insetos (OLIVEIRA et al., 2013), o material transportado por vez, por uma abelha, pode ser um pequeno agregado de solo, que geralmente contém areia, silte e argila, intimamente unidos ou apenas um grão mais grosseiro

de areia (como a abelha possivelmente não consegue pegar vários grânulos, acaba pegando um grão maior, que consiga carregar e otimizar o trabalho). Este fato pode explicar a maior concentração das frações mais grosserias de areia na geoprópolis. Além disso, pode-se relacionar esta ocorrência à importância de se ter uma geoprópolis com capacidade de trocas gasosas entre o interior e exterior da colmeia, exigindo um material mais poroso. Porém, estudos mais detalhados referentes a estas hipóteses são necessários.

O maior teor de silte encontrado na geoprópolis quando comparado ao solo, que normalmente apresentam baixos teores deste componente quando excessivamente arenosos e, ou muito intemperizados, à exemplo dos solos encontrados na região de estudo, pode indicar que as abelhas coletam material mineral também em sedimentos ou de solos formados por material sedimentar mais siltoso, geralmente em ambientes de baixada, onde sedimentos de diferentes composições granulométricas são depositados.

Outra possibilidade para a ocorrência da fração silte em maior quantidade na geoprópolis pode estar ligada à forte cimentação de partículas de argila pelo material orgânico (resina), formando um pseudo-silte. De acordo com Donagemma et al. (2003), pseudo-silte são microagregados de alta estabilidade, do tamanho do silte verdadeiro, formados por partículas de argila, cimentadas por matéria orgânica, óxidos de ferro e alumínio mal cristalizados, que quando não devidamente removidas, pela realização de pré-tratamentos adequados, pode levar a superestimação da fração silte quando da análise textural do solo.

Em análise microscópica de geoprópolis, Barth & Pinto da Luz (2003) reconheceram dentre as frações minerais encontradas, partículas minerais amorfas, pequenos cristais incolores, densamente agrupados, ou pequenos fragmentos vermelho-acastanhados de solos " argila ". Esta observação pode comprovar a forte ligação entre os componentes minerais e orgânicos da geoprópolis, que podem levar à formação do pseudo-silte.

Neste caso, durante a análise textural da fração mineral da geoprópolis pode não ter havido a completa desagregação e conseqüente dispersão de possíveis microagregados de argila e matéria orgânica, devido a não remoção completa de componentes orgânicos mais resistentes, durante o pré-tratamento com água oxigenada, procedimento indicado por Embrapa (2017) para materiais com teores de matéria orgânica superiores a 5 %.

4. CONCLUSÃO

A geoprópolis estudada da região metropolitana de Salvador apresentou alta concentração de material mineral, com predomínio da fração areia. As diferenças na composição granulométrica entre a geoprópolis e os solos do ambiente de entorno indicam que além desta, outras fontes de material mineral, como sedimentos, são utilizadas pelas abelhas.

Na composição da geoprópolis as partículas minerais mais grosseiras apresentaram maiores teores, quando comparado aos do solo coletado na área de entorno dos meliponários amostrados, o que indica uma seletividade no material coletado pela abelha.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, R.M.O.; CARVALHO, C.A.L.; WALSCHEMIDT, A.M.; PAIXÃO, J.F.; SOUZA, B.A.; SANTOS, L.O.F.; SODRÉ, G.S.; SOUSA, I.C.; SILVA, E.P.; OLIVEIRA, M.P. ***Melipona mandacaia* Smith, 1863**: A abelha da Caatinga do Velho Chico. Curitiba: CRV, 2016, 248 p.

ARAÚJO, M.J.A.M.; BÚFALO, M.C.; CONTI, B.J.; FERNANDES JUNIOR, A.; TRUSHEVA, B.; BANKOVA, V.; SFORCIN, J.M. The chemical composition and pharmacological activities of geopropolis produced by *Melipona fasciculata* Smith in Northeast Brazil. **Journal of Molecular Pathophysiology**, v. 4, p. 12-20, 2015.

ARRUDA, M.R.; MOREIRA, A.; PEREIRA, J.C.R. **Amostragem e Cuidados na Coleta de Solo para Fins de Fertilidade**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2014. 18p. (Documentos EMBRAPA, nº 115).

BANKOVA, V.; POPOVA, M. Propolis of stingless bees: a promising source of biologically active compounds. **Pharmacognosy Reviews**, v.1, p. 88-92, 2007.

BRASIL. **Projeto Radambrasil. Folha SD24, Salvador, Escala 1: 1.000.000**. Rio de Janeiro: Ministério das Minas e Energia, 1981.

CUNHA, M.S.; DUTRAS, R.P.; BATISTA, M.C.A.; ABREU, B.V.B.; SANTOS, J.R.; NEIVA, V.A.; AMARAL, F.M.N.; RIBEIRO, M.N.S. Padronização de extrativos de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith (Tiúba). **Caderno de Pesquisa**, v.3, p.1-16, 2009.

CUNHA, M.G.; FRANCHIN, M.; CARVALHO GALVÃO, L.C., RUIZ, A.L.; CARVALHO, J.E.; IKEGAKI, M.; ALENCAR, S.M.; KOO, H.; ROSALEN, P.L. Antimicrobial and antiproliferative activities of stingless bee *Melipona scutellaris* geopropolis. **BMC Complement Alternative Medical**, v. 13, n. 23, p.13-23, 2013.

DUTRA, R.P.; NOGUEIRA, A.M.C. MARQUES, R.R.O; COSTA, M.C.P.; RIBEIRO, M.N.S. Avaliação farmacognóstica de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da

Baixada maranhense, Brasil. **Revista brasileira de farmacognóstica**, v.18, n.4, p. 557-562, 2008.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 3.ed. Brasília, Embrapa, 2017. 573p.

FREITAS, A.S.; VIT, P.; BARTH, O.M. **Pollen analysis of geopropolis and propolis from stingless bees**. In: *Stingless Bees Process Honey and Pollen in Cerumen Pots*. Bogotá, pp. 1-7. 2013.

GEE, G.W.; BAUDER, J.W. **Particle-size analysis**. In: KLUTE, A. (ed.) *Methods of soil analysis*. 2.ed. Madison, American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, 1986. pt. 1, p.383-411. (Agronomy Monography, 9).

HOLANDA, C.A.; OLIVEIRA, A.R.; COSTA, M.C.P.; RIBEIRO, M.N.S.; SOUZA, J.L.; ARAÚJO, M.J.A.M. Qualidade dos méis produzidos por *Melipona fasciculata* Smith da região do Cerrado maranhense. **Química Nova**, v. 35 p. 55-58, 2012.

MATEUS, A.C.C.; OLIVEIRA, F.S.; VARAJÃO, A.F.D.C.; SOARES, C.C.V. Genesis of Soils from Bauxite in Southeastern Brazil: Resilication as a Soil-Forming Process. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.41, p.1-18, 2017.

MENDONÇA, E.S.; MATOS, E.S. **Matéria orgânica do solo; métodos de análises**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005. 107p.

MOREIRA, A. **Precisão é exigência na coleta de solo**. *Campo & Negócios*, Uberlândia, v. 9, p. 6-8, 2012.

OLIVEIRA, F.F.; RICHERS, B.T.T.; SILVA, J.R.; FARIAS, R.C.; MATOS, T.A.L. **Guia Ilustrado das Abelhas “Sem-Ferrão” das Reservas Amanã e Mamirauá, Amazonas, Brasil (Hymenoptera, Apidae, Meliponini)**. Tefé: Instituto de Desenvolvimento Sustentável Mamirauá. 2013. 267p.

POPOV, B.B.; HRISTOVA, V.K.; PRESILSKI, S.; ALI SHARIATI, M.; NAJMAN, S. Assessment of heavy metals in propolis and soil from the pelagonia region, Republic of Macedonia. **Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 36, n. 1, p. 3-11. 2017.

SANTOS, T.L.A.; QUEIROZ, R.F.; SAWAYA, A.C.H.F.; LOPEZ, B.G.C.; SOARES, M.B.P.; BEZERRA, D.P.; RODRIGUES, A.C.B.C., PAULA, V.F.; WALDSCHMIDT, A.M. *Melipona mondury* produces a geopropolis with antioxidant, antibacterial and antiproliferative activities. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v.89, n.3, Suppl., p.2247-2259, 2017.

ŞAHİNLER, N.; GÜL, A.; ŞAHİNLER, S. Heavy metals and trace elements content of different propolis types. **European International Journal of Science and Technology**, v. 6, n. 3, p. 21-25. 2017.

SILVA, M.B.; ANJOS, L.H.C., PEREIRA, M.G., SCHIAVO, J.A., COOPER, M., CAVASSANI, R.S. Gênese e classificação dos solos de uma topossequência em área de carste na Serra da Bodoquena, MS. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.37, n.6, p. 1464-1480, 2013.

R CORE TEAM. **R: a language and environment for statistical computing**. Vienna: R Foundation for Statistical Computing. 2016. Disponível em: <<http://www.R-project.org/>>. Acesso em: 02 Abril de 2017.

ARTIGO 2

AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE DIGESTÃO PARA GEOPRÓPOLIS DE *Melipona scutellaris* (HYMENOPTERA: APIDAE)¹

¹ Artigo a ser ajustado para submissão ao Comitê Editorial do periódico científico *Microchemical Journal*, em versão na língua inglesa.

AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE DIGESTÃO PARA GEOPRÓPOLIS DE *Melipona scutellaris* (HYMENOPTERA: APIDAE)

Resumo: O pré-tratamento da amostra a depender da técnica utilizada pode ser uma etapa longa e sujeita a erros, assim como pode onerar os custos da pesquisa. Nesse sentido conhecer a melhor técnica a ser empregada para digestão de amostras pode evitar esses entraves, tornando o processamento da amostra mais rápido. Em estudos para determinação metais a digestão ácida das amostras é uma etapa que demanda tempo. A geoprópolis é um produto da colmeia de abelhas sem ferrão, que tem despertado interesse de pesquisadores no que se refere a sua utilização para estudo de monitoramento da qualidade ambiental. Deste modo, o objetivo do presente estudo foi avaliar a eficiência da extração ácida e da digestão total para determinação de metais na geoprópolis produzida por *Melipona scutellaris*. Foram coletadas amostras de geoprópolis em cinco meliponários, situados em Salvador e região metropolitana. O processamento das amostras foi realizado utilizando uma massa de 5 g de cada, sendo a extração ácida realizada de acordo com o método internacional USEPA 3050b. Para digestão total utilizou-se reagentes de grau analítico, ácido nítrico concentrado (65%), ácido perclórico e ácido fluorídrico. Para quantificação dos metais Cd, Cu, Cr, Pb e Zn utilizou-se a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Houve diferença estatística para as amostras de geoprópolis submetidas aos diferentes métodos de digestão. O método de digestão total apresentou os maiores valores para concentrações dos metais avaliados. No entanto, a extração ácida, USEPA 3050b, é um procedimento mais simples para a avaliação dos metais em amostras de geoprópolis e também apresentou valores que podem satisfazer a necessidade de utilização na avaliação deste produto da colmeia como bioindicador. O método de extração ácida USEPA 3050b em combinação com a detecção de ICP OES mostrou eficiência para análise de metais em geoprópolis.

Palavras-chave: Extração ácida, ICP OES, determinação de metais.

EVALUATION OF THE DIGESTION METHOD FOR GEOPROPOLIS OF *Melipona scutellaris* (HYMENOPTERA: APIDAE)

Abstract: Sample pretreatment, depending on the technique used, may be a long and error-prone step, and may comprise the research. Therefore, knowing the best technique for samples digestion can avoid these obstacles, making the sample processing faster. In studies for metal determination, acid digestion of samples is a time-consuming step. Geopropolis is a product of stingless beehives, which has aroused interest of researchers due to its use for monitoring environmental quality. Thus, this study evaluated the efficiency of acid extraction and total digestion for metals determination in geopropolis produced by *Melipona scutellaris*. Geopropolis samples were collected at five meliponaries, in the city of Salvador and its metropolitan region. The samples were processed using a mass of 5 g each, and acid was extracted according to the international USEPA 3050b method. For total digestion, we used analytical grade reagents, concentrated nitric acid (65%), perchloric acid and hydrofluoric acid. In order to quantify the Cd, Cu, Cr, Pb and Zn metals, the Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) technique was used. There were statistical differences for geopropolis samples submitted to different digestion methods. The total digestion method showed the highest values for concentrations of metals evaluated. However, acid extraction, USEPA 3050b, is a simpler procedure for the evaluation of metals in geopropolis samples and presented values that may be used in the evaluation of this beehive product as a bioindicator. The acid extraction method USEPA 3050b in combination with the detection of ICP OES showed efficiency in the analysis of metals in geopropolis.

Keywords: Acid extraction, ICP OES, determination of metals.

1. INTRODUÇÃO

A digestão das amostras é muitas vezes um passo necessário antes determinação das concentrações do teor do elemento total em determinado material, uma vez que a aplicação de diferentes métodos de digestão ácida pode liberar quantidade diferente de elementos químicos de uma determinada matriz (GAUDINO et al., 2007; VOICA et al., 2012).

Conhecer a concentração do elemento pelo método de digestão como parte da caracterização completa do procedimento analítico faz-se necessário e importante, pois é a complementação do método de digestão com a técnica de quantificação que dará um resultado final positivo do procedimento (NAVARRO et al., 2011).

A digestão total inclui de maneira geral as misturas dos ácidos nítrico (HNO_3), clorídrico (HCl) e fluorídrico (HF), estas misturas ácidas podem colocar em solução os elementos químicos das frações adsorvidas, trocáveis, oxidáveis, reduzidas e residual (SASTRE et al., 2002; KAAKINEN et al., 2014). Apesar da eficiência do HF , seu uso torna-se perigoso, pois, requer bastante cuidado no seu manuseio, por essa razão não é recomendada em rotina analítica (SASTRE et al., 2002; LENARDÃO et al., 2003; VOICA et al., 2012).

A extração ácida que utiliza ácido nítrico (HNO_3) e clorídrico (HCl) em geral, vem como alternativa ao uso das misturas ácidas nítricas-fluorídricas (KAAKINEN et al., 2014). Sastre et al. (2002) alcançaram resultado positivos usando a extração ácida em amostras de solo para os metais Cd, Cu e Pb, quando comparados aos resultados usando solução nítrica-fluorídrica.

Torna-se relevante a avaliação dos procedimentos de digestão para a determinação de constituintes inorgânicos (Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn) em geoprópolis produzido por abelhas sociais sem ferrão da região metropolitana de Salvador, devido este material apresentar solo na sua constituição, diferenciando de outros produtos da colmeia. Deste modo, o objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência da extração ácida e da digestão total para determinação de metais em geoprópolis produzida por *Melipona scutellaris*.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Localização e descrição da área de origem das amostras

As áreas dos meliponários se caracterizam pelo alto grau de desenvolvimento urbano-industrial com dispersão de poluentes na atmosfera, água e no solo, estes poluentes são de várias fontes, automóveis, de fábricas de produtos químicos, do aterro sanitário, entre outros.

O Pólo Industrial de Camaçari (PIC) se localiza em uma área densamente povoada, situado próximo a grandes coleções de água, anel florestal, áreas de preservação com matas e comunidades rurais. O Centro Industrial de Aratu (CIA) está situado próximo a cidade de Salvador com grande circulação de automóveis e área densamente povoada onde também se localiza áreas de proteção ambiental como o Parque São Bartolomeu. O Aterro Sanitário de Salvador mantém limites com o CIA e o PPC, estando também localizado em meio a área densamente povoada, com grande circulação de automóveis e presença de muitas comunidades no entorno (Figura 1 e Tabela 1).

2.2 Coleta e acondicionamento de geoprópolis

Foram coletadas amostras de geoprópolis em meliponários situados em Salvador e região metropolitana, Bahia, no período compreendido entre junho de 2015 a julho de 2016. A geoprópolis coletada estava depositada na parte interna da colmeia foi utilizada luvas de nitrila para coleta. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos estéreis com as devidas identificações. Utilizou-se pistilo e almofariz de cerâmica para maceração das amostras que em seguida foram peneiradas em malhas de nylon de 500 nm. Posteriormente as amostras foram submetidas ao processo de digestão.



Figura 1. Locais de amostragem da geoprópolis (G) de *Melipona scutellaris* (Hymenoptera: Apidae) provenientes de meliponários localizados em Salvador e região metropolitana, Bahia, Brasil.

Tabela 1. Origem das amostras de geoprópolis de *Melipona scutellaris* (Hymenoptera: Apidae), provenientes de cinco meliponários localizados em Salvador, Bahia, Brasil e região metropolitana.

Meliponários	Amostras	Código	Coordenada Geográfica	Descrição
1	Geoprópolis	G1	S 12°51'28.3" W 38°21'54.3"	Próximo aterro sanitário – 1 km de distancia da rodovia CIA-Aeroporto.
2	Geoprópolis	G2	S 12°32'28.0" W 38°21'42.3"	Afastado do perímetro urbano, acesso por estrada sem afastamento e distante da rodovia.
3	Geoprópolis	G3	S 12°49'58.7" W 38°22'27.4"	Perímetro urbano e próximo à rodovia CIA-Aeroporto
4	Geoprópolis	G4	S 12°43'55.5" W 38°23'51.6"	Próximo do pólo industrial de Camaçari – e aproximadamente a 100 metros da rodovia.
5	Geoprópolis	G5	S 12°50'38.1" W 38°21'12.1"	Perímetro urbano e próximo à rodovia CIA-Aeroporto.

2.3 Digestão ácida das amostras

- **Extração ácida:** As amostras de geoprópolis (0,5 g) foram digeridas seguindo método USEPA 3050b (EPA, 1996), sem modificações. Utilizou-se reagentes de grau analítico, Ácido Nítrico a 65% e Peróxido de Hidrogênio 30%. Adicionalmente, realizamos a análise de recuperação com material de referência (San Joaquin Soil, 2709), sendo este submetido à mesma metodologia de avaliação utilizada para as amostras de geoprópolis.

Procedimentos adotados para digestão da amostra

Pesou-se uma massa de 0,5 g de geoprópolis, em tubo digestor, adicionou-se 10 mL de solução 1:1 de HNO₃ e homogeneizou-se o conteúdo. Este foi colocado em repouso, fechado com funil de refluxo, por 5 mim. As amostras foram colocadas em bloco digestor a 95°C ± 5°C (com funil de refluxo) durante 10 a 15 minutos, sem ebulição. Aguardou-se o arrefecimento dos tubos contendo as amostras e adicionou-se 5 mL de HNO₃ concentrado que em seguida foram submetidos ao aquecimento a 95°C ± 5°C em bloco de digestão, sob refluxo, por 30 minutos.

A solução foi colocada para evaporar até reduzir o volume para cerca de 5 mL em temperatura de 95°C ± 5°C, durante 2 h sob refluxo. Com as amostras frias, adicionou-se 2 mL de água e mais 4 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 30%, fechou-se o tubo digestor com o funil de refluxo para completar a reação. Foi adicionado, cuidadosamente, alíquotas de 1 mL de H₂O₂ até que a efervescência se tornasse mínima ou o aspecto geral da amostra não fosse alterado com a adição de peróxido de hidrogênio.

Com as amostras cobertas com o funil, colocou-se para aquecer a 95°C ± 5°C, sem ferver, até a redução do volume para cerca de 5 mL ou durante duas horas em bloco digestor a ± 95°C. Aguardou-se o arrefecimento das amostras em temperatura ambiente (25°C). Adicionou-se 10 mL de HCl concentrado, sendo as mesma aquecidas a ± 95°C por mais 15 mim. Após o esfriamento, diluí-se o digerido com água deionizada em balão volumétrico de 50 mL. Transferiu-se o diluído (todo o conteúdo) para tubos de Falcon de 50 mL e centrifugou-se a 3.000 rpm durante 10 minutos para posterior determinação dos metais em ICP OES.

Digestão Total: As amostras de geoprópolis (0,5 g) foram digeridas seguindo o método descrito por Malavolta et al. (1989) e Krug (2008) com modificações. Utilizou-se reagentes de grau analítico, ácido nítrico 65%, ácido perclórico e ácido fluorídrico (HF). Ao final do processo de digestão, foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL, sendo adicionada água ultra-pura (18,2 Mohm cm) para completar o volume do balão. Após este processo as amostras foram transferidas para tubos Falcon de 50 mL. Toda a vidraria utilizada foi colocada em HNO₃ a 10% durante 24 horas para descontaminação. Antes do uso, todo o material foi enxaguado com água ultra-pura.

2.4 Quantificação dos metais nas amostras

Um Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma indutivamente acoplado (ICP OES – iCAP™ 6300 Duo, Thermo, Germany) foi utilizado para quantificação dos metais presentes nas amostras de geoprópolis e do solo referência (San Joaquin Soil, 2709). As condições de análises e limites de detecção dos metais encontram-se descritos nas Tabelas 2 e 3, respectivamente. Para este estudo os metais cádmio (Cd), cobre (Cu), chumbo (Pb), cromo (Cr) e zinco (Zn) foram selecionados.

Tabela 2. Condições de análise do ICP OES para quantificação dos metais em amostras de geoprópolis e solo referência (San Joaquin Soil, 2709).

Parâmetros - ICP OES	Condições de operação
Potencia RF	1150 W
Vazão de nebulização	0,70 L min ⁻¹
Vazão gás auxiliar	0,50 L min ⁻¹
Padrão interno	Ítrio (Y)
Tempo de integração e leitura	15 s
Pureza do Gás (Argônio)	99,999%
Comprimento de onda (nm)	
Cd	226,5
Cr	267,7
Cu	324,7
Pb	220,3
Zn	213,8

Tabela 3. Limites de detecção (LD) para leitura das amostras de geoprópolis e solo em ICP OES.

Metal	Geoprópolis/Solo LD (mg kg⁻¹)
Cd	0,025
Cr	0,010
Cu	0,025
Pb	0,050
Zn	0,010

2.5 Análise estatística

O delineamento experimental empregado para os ensaios foi o inteiramente casualizado, com três repetições. Todas as análises foram realizadas em triplicata e para cada variável foram calculadas as estatísticas descritivas, tais como valores de mínimo, máximo, média e desvio padrão. Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA). As análises estatísticas foram efetuadas com o programa R (versão 3.3.2) (R CORE TEAM, 2016). Foi adotado o teste T para comparação de médias a 5% de probabilidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de variância para os dados da análise fatorial foi significativa a 5% de probabilidade pelo teste F. Observou-se no presente estudo, que as interações foram significativas para todos os metais. O coeficiente de variação relativo a este experimento variou de 8,52 a 13,49% respectivamente para os elemento Pb e Zn (Tabela 4).

Houve diferença estatística para as amostras de geoprópolis submetidas aos diferentes métodos de digestão (Tabela 5). O resultado das determinações das concentrações dos metais revelou que em geral as amostras que passaram por uma digestão total apresentaram as maiores concentrações dos metais, como esperado, pois todo material é digerido até mesmo os silicatos onde alguns metais ficam aderidos.

Tabela 4. Resumo da ANOVA entre os metais (mg Kg^{-1}) avaliados em diferentes amostras de geoprópolis para extração ácida e digestão total.

FV	GL	QM dos elementos-traços (mg kg^{-1})				
		Cd	Pb	Zn	Cu	Cr
Amostras	4	1,42**	11,91**	56,92**	18,38**	419,32**
Digestão	1	5,08**	104,87**	581,77**	0,22 ^{ns}	161,24**
Amostras*Digestão	4	0,40**	9,80**	109,92**	5,54**	43,14*
Erro	20	0,02	0,28	3,19	0,33	13,75
Total	29					
CV (%)		11,20	8,52	13,49	12,47	10,53
Média Geral		1,21	6,25	13,25	4,64	35,22

^{ns} Não significativo a 5% de significância pelo teste F; **altamente significativo a 1% de significância pelo teste F; FV = Fonte de Variação; Quadrado médio (QM); Coeficiente de Variação (CV).

Tabela 5. Comparação da concentração média de metais entre amostras de Geopropolis produzida por *Melipona scutellaris* em relação a digestão total (DT) e extração ácida (EA).

Metais	Digestões		p-value teste T
	DT	EA	
Cd	1,62 a	0,80 b	0,0002
Cu	4,56 a	4,73 a	0,8079
Pb	8,12 a	4,38 b	0,0000
Cr	37,53 a	32,9 a	0,1561
Zn	17,65 a	8,85 b	0,0001

Médias seguidas pela mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste T a 5% de probabilidade.

Quando comparada a concentração dos metais Cr e Cu para os diferentes métodos de processamento da amostras, observa-se que para estes metais a concentração não diferiu estatisticamente. No entanto, houve diferença para os demais metais, sendo possível verificar na Tabela 5 que as amostras submetidas ao processo de digestão total apresentaram as maiores concentrações de metais que as submetidas à extração ácida.

O estudo de recuperação dos metais, com material de referência (San Joaquin Soil, 2709) pelo método USEPA 3050b revelou exatidão para indicação do método na digestão de geoprópolis (Tabela 6), onde todos os metais em estudo apresentaram concentrações no intervalo da amostra certificada, obtendo 100% de

recuperação, apenas o Zn ficou abaixo do intervalo dos valores certificados, resultado semelhante foi apresentado por Navarro et al. (2011).

Tabela 6. Determinação de metais em amostra de Solo referência (San Joaquin Soil 2709) para validação do método.

Concentração metais em mg kg ⁻¹									
LD	-	0,005	0,002	0,005	0,01	0,002	0,002	0,01	0,002
Metais	Bário (Ba)	Cádmio (Cd)	Cromo (Cr)	Cobre (Cu)	Ferro (Fe)	Molibdênio (Mo)	Níquel (Ni)	Chumbo (Pb)	Zinco (Zn)
Amostra RE**	393,7000	2,1050	71,9500	28,3500	2,1*	2,3550	69,5800	12,4800	67,6000
IVRA-RE	392 - 400	0	60-115	26-40	2,2 – 3,2 *	-	65-90	12--18	87-120

*Fe= concentração expressa %; LD = limite de detecção; **RE = amostra referência (San Joaquin Soil, 2709); IVRA-RE= Intervalo dos valores certificados de recuperação na amostra referencia.

Considerando que a técnica utilizada, extração ácida pelo método da USEPA 3050b, teve o objetivo neste trabalho de determinar metais biodisponíveis no ambiente os resultados obtidos são importantes, principalmente por tratar-se de uma técnica de digestão ácida das amostras mais simples. De acordo com Silva et al. (2014) os metais presos na estrutura de minerais silicatados não são considerados móveis no meio ambiente e, portanto, excluídos de muitos processos de transporte e poluição.

O uso do método USEPA 3050b é bastante significativo para extração de metais em geoprópolis pelo fato de ser uma técnica simples e de menor risco. O método de digestão total emprega os ácidos fluorídrico e clorídrico que são mais perigosos (SILVA et al., 2014).

4. CONCLUSÃO

O método de digestão total apresentou os maiores valores para concentrações dos metais avaliados na geoprópolis. No entanto, a extração ácida USEPA 3050b é um procedimento mais simples para a avaliação do teor de Cd, Cu, Pb, Cr e Zn em amostras de geoprópolis e também apresentou valores que podem satisfazer a necessidade de utilização na avaliação deste produto da colmeia como bioindicador. O método de extração ácida USEPA 3050b em combinação com a detecção de ICP OES mostrou eficiência para análise de metais em geoprópolis.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARRUDA, M.R.; MOREIRA, A.; PEREIRA, J.C.R. **Amostragem e Cuidados na Coleta de Solo para Fins de Fertilidade**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2014. 18p. (Documentos EMBRAPA, nº 115).

SILVA, Y.J.A.B.; NASCIMENTO, C.A.; BIONDI, C.M. Comparison of USEPA digestion methods to heavy metals in soil samples. **Environmental monitoring and assessment**, v. 186, n. 1, p. 47-53, 2014.

EPA (Environmental Protection Agency). **Method 3050B**: Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Revision 2, p.1-12, 1996.

GAUDINO, S. The role of different soil sample digestion methods on trace elements analysis: a comparison of ICP-MS and INAA measurement results. **Accreditation and quality assurance**, v. 12, n. 2, p. 84-93, 2007.

KAAKINEN, J. Comparison of different standard methods to evaluate the total concentrations of heavy metals in waste rock. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 23, n. 4, p. 437-451, 2014.

KRUG, F.J. **Métodos de Preparo de Amostras**: Fundamentos sobre métodos de preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Piracicaba: CALQ, P 340, 2008.

LENARDÃO, E.J. Green chemistry: the 12 principles of green chemistry and its insertion in the teach and research activities. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.

MALAVOLTA, B.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas**: princípios e aplicações. Piracicaba: Potafos, 1989.

MOREIRA, A. **Precisão é exigência na coleta de solo**. Campo & Negócios, Uberlândia, v. 9, p. 6-8, 2012.

NAVARRO, E.M.G. Comparison of USEPA 3050B and ISO 14869-1: 2001 digestion methods for sediment analysis by using FAAS and ICP-OES quantification techniques. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1443-1449, 2011.

R CORE TEAM. **R: a language and environment for statistical computing**. Vienna: R Foundation for Statistical Computing. 2016. Disponível em: <<http://www.R-project.org/>>. Acesso em: 02 Abril de 2017.

SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET, G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 462, n. 1, p. 59-72, 2002.

SILVA, Y.J.A.B.; NASCIMENTO, C.W.A.; BIONDI, C.M.; PRESTON, W. Comparison of digestion methods to determine heavy metals in fertilizers. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 2, p. 650-655, 2014.

VOICA, C. Method validation for determination of metals in soils by ICP-MS. **Rom Rep in Phy**, v. 64, p. 221-231, 2012.

ARTIGO 3

METAIS EM GEOPRÓPOLIS DA COLMEIA DE *Melipona scutellaris* EM AMBIENTE URBANO¹

¹Artigo publicado no periódico científico *Science of the Total Environment*, v.634, p.687-694, 2018, "Metals in geopolis from beehive of *Melipona scutellaris* in urban environments".

METAIS EM GEOPRÓPOLIS DA COLMEIA DE *Melipona scutellaris* EM AMBIENTE URBANO

RESUMO. A geoprópolis, um tipo diferente de própolis, apresenta uma mistura de resina e exsudatos, contendo cera, silte e partículas de areia. Este produto tem sido objeto de interesse de pesquisa por suas propriedades físico-químicas, importância econômica e probabilidade de uso no monitoramento ambiental. A determinação de metais tóxicos em produtos da colmeia tem sido relatada como uma ferramenta eficiente para monitoramento ambiental. Como a produção de mel é comum em ambientes urbanos, este estudo teve como objetivo determinar a concentração de metais tóxicos na geoprópolis de *Melipona scutellaris* da Região Metropolitana de Salvador, Bahia. Amostras de geoprópolis e solo foram coletadas em sete colmeias entre junho de 2015 e julho de 2016. Após o procedimento de digestão ácida, pelo método EPA 3050b, os metais foram determinados por ICP OES. Como a geoprópolis é parcialmente constituída do solo, os valores de Cr e Fe foram mais relevantes do que os valores relatados em própolis, cera e mel encontrados em outros estudos mundiais. As características diferentes deste produto dependem da localização da colmeia e apontam que este é um eficiente indicador integrador da poluição do solo. Utilizando-se o fator de enriquecimento, verificou-se que os solos ao redor dos meliponários não são ou estão apenas ligeiramente poluídos por Cu, Cr, Ni, Pb e Zn. No entanto, houve uma mudança no tamanho das partículas, sendo mais arenosa na geoprópolis e menos arenosa no solo circundante. Nesse caso, um teor mais alto de metal poderia ser esperado, embora nenhum enriquecimento de metal na geoprópolis tenha sido encontrado, foi notada uma diminuição no zinco, possivelmente devido à exclusão de metais por abelhas. No entanto, os resultados sobre as proporções de metal litogênico e metal antropogênico indicam que alguns metais têm uma origem externa (cerca de 20% para Ni e Cu). A geoprópolis pode ser considerada como um bom indicador ambiental mesmo em áreas de baixa contaminação.

Palavras-chave: metal, geoprópolis, abelhas sem ferrão, contaminação, indicador ambiental

METALS IN GEOPROPOLIS FROM BEEHIVE OF *Melipona scutellaris* IN URBAN ENVIRONMENTS

ABSTRACT. Geopropolis, a different type of propolis, presents a mixture of resin and exudates, containing wax, silt, and sand particles. This product has been the subject of research interest for its physicochemical properties, economic importance, and likely for environmental monitoring. The determination of toxic metals in hive products has been reported as an efficient tool for environmental monitoring. As the honey production is now common in urban environments, this study aimed to determine the concentration of toxic metals in the *Melipona scutellaris* geopropolis of the Metropolitan Region of Salvador, Bahia. Geopropolis and soil samples were collected from seven important beehives between June 2015 and July 2016. After EPA 3050b acid digestion procedure, metals were determined by ICP OES. As the geopropolis is partially made from soil, the values of Cr and Fe were extremely more important than the values reported in propolis, wax, and honey found in other worldwide studies. It gives different characteristics to this product depending on the location of the hive and characterizes it as an efficient integrating indicator of soil pollution. Using the enrichment factor, we determined that the soils around the meliponary are not or only slightly polluted by Cu, Cr, Ni, Pb and Zn. However, there was a shift in the particle size of geopropolis, being loamier and less sandy than the surrounding soil. In such case, a higher metal content could be expected, though no metal enrichment in the geopropolis was found, even a decrease in zinc, possibly due to the exclusion of metals by bees, was noted. Nevertheless, the results on the proportions of lithogenic metal and anthropogenic metal indicate that some metals have an external origin (about 20% for Ni and Cu). Geopropolis can be considered as a good environmental indicator even in low contaminated areas.

Keywords: Metals, Geopropolis, Stingless bees, Contamination, Environmental indicator

1. Introdução

As abelhas têm papel fundamental no ambiente, uma vez que são responsáveis por grande parte da polinização de espécies vegetais em áreas naturais e agrícolas das regiões tropical e subtropical, com impacto na produção de frutos e sementes (SOUZA et al., 2013; NICHOLLS; ALTIERI, 2013; ORFORD et al., 2016).

Muitas espécies de abelhas apresentam comportamento social e suas colônias são instaladas em colmeias para serem manejadas, tanto para a polinização em culturas, como para a produção de mel, pólen, própolis, entre outros produtos da colmeia (SINGH et al., 2014; ALVES-DOS-SANTOS et al., 2016). Dentre as abelhas sociais, as sem ferrão, também conhecidas por meliponíneos, são criadas em colmeias (meliponicultura), cujo conjunto forma os meliponários, que podem ser instalados nos mais diferentes ambientes, naturais, agrícolas e urbanos (SERRA & CAMPOS, 2010; CARVALHO & DEL LAMA, 2015).

Os produtos da colmeia têm recebido atenção especial devido as suas propriedades biológicas (BANKOVA & POPOVA, 2007; CARPES et al., 2008). Normalmente as suas propriedades estão relacionadas com a origem botânica e são de interesse para as indústrias farmacêuticas e de alimentos, tanto na formulação de medicamentos e agentes profiláticos, como em suplementos dietéticos e alimentares (RIBEIRO et al., 2009).

Dentre esses produtos, a própolis se encaixa neste perfil pelo seu potencial na formulação de medicamentos, uso como agente profilático, suplemento dietético e alimentar (BERTELLI et al., 2012; GONG et al., 2012; THIRUGNANASAMPANDAN et al., 2012; ISIDOROV et al., 2014; LÓPEZ et al., 2014; POPOV et al., 2017). Trata-se uma mistura complexa, formada por material resinoso e balsâmico coletado pelas abelhas em ramos, flores, pólen, brotos, botões florais e exsudados de plantas, à qual as abelhas adicionam secreções salivares, cera e pólen, para a elaboração do produto final (ALVES & KUBOTA, 2013).

De uma forma geral, a própolis possui coloração e consistência variada e é utilizada pelas abelhas para reparar os favos de mel, embalsamar insetos mortos, bem como proteger a colmeia contra a invasão de microrganismos (CABRAL et al., 2012). Esse produto das colônias contém resinas e bálsamos, ceras, óleos essenciais, grão de pólen, além de microelementos e pequenas quantidades de vitaminas (LUSTOSA et al., 2008; DAUGSCH et al., 2008; SANTOS et al., 2017).

Algumas espécies de abelhas sem ferrão adicionam solo à resina vegetal, formando a geoprópolis, um produto da colmeia ainda pouco conhecido na literatura e com estudos escassos acerca de sua composição química e atividade biológica (ARAUJO et al., 2015; BATISTA et al., 2016). Com características da vegetação, do solo e da própria espécie de abelha sem ferrão, a geoprópolis tem cor variada, além de apresentar aroma característico e propriedades adesivas (SILVA et al., 2013).

A geoprópolis apresenta uma mistura de resina e exsudados, originada de várias fontes vegetais, misturado com cera, silte e partículas de areia (CUNHA et al., 2013). Devido à grande quantidade de minerais, algumas amostras de geoprópolis podem apresentar uma menor maleabilidade quando comparadas com amostras de própolis, agindo como uma cola nas colmeias e evitando danos mecânicos, além de funcionar como um termorregulador, evitando a exposição as correntes de ar e às infestações na colônia (FREITAS et al., 2013).

A geoprópolis possui potencial para exploração e geração de renda com sustentabilidade de forma similar à produção de própolis, uma vez que a criação dessas abelhas normalmente é encontrada em comunidade de agricultores com base de economia familiar e em ambientes naturais ou agrícolas (CARVALHO et al., 2003). No entanto, a falta de certificação e controle de qualidade da sua produção e comercialização constitui uma barreira para a inserção deste produto no mercado.

No Brasil, os parâmetros para a análise da geoprópolis de abelhas sem ferrão baseiam-se na Instrução Normativa 3/2001 do Ministério da Agricultura (ARAUJO et al., 2013). Este produto vem sendo objeto de interesse da pesquisa, tanto pelas suas propriedades físico-químicas, geração de renda ao nível de agricultura familiar (PERUGINI et al., 2011; CUNHA et al., 2013; SILVA et al., 2013), com possibilidades do seu uso no monitoramento ambiental, fortalecendo as atividades sustentáveis em áreas de preservação ou em seu entorno. A determinação de metais tóxicos em produtos da colmeia tem sido relatada em literatura como uma ferramenta eficiente e vantajosa para o monitoramento ambiental (PORRINI et al., 2003; PERUGINI et al., 2011; ROMAN et al., 2011; MATIN et al., 2016).

Considerando que a composição básica da geoprópolis é o solo (mistura de resina e barro) (DUTRA et al., 2008; CUNHA et al., 2013) e que a meliponicultura cada vez mais é também desenvolvida em ambientes urbanos (MAIA et al., 2015; JAFFÉ et al., 2015), é possível que esse produto possa ser utilizado no monitoramento ambiental.

Neste contexto, este trabalho teve por objetivo determinar a concentração de metais na geoprópolis de *Melipona scutellaris*, de forma a validar esse produto da colmeia como indicador de qualidade ambiental.

2. Material e Métodos

2.1. Localização e descrição da área de origem das amostras

As áreas dos meliponários se caracterizam pelo alto grau de desenvolvimento urbano-industrial com dispersão de poluentes na atmosfera, água e no solo. Estes poluentes são de várias fontes, dentre elas, as emissões de automóveis, fábricas de produtos químicos e aterro sanitário, em três áreas específicas: Polo Industrial de Camaçari (PIC), Centro Industrial de Aratu (CIA) e Aterro Sanitário de Salvador (ASS).

O PIC se localiza em uma área densamente povoada, situado próximo a grandes corpos de água, anel florestal, áreas de preservação com matas e comunidades rurais. O CIA está situado próximo a cidade de Salvador com grande circulação de automóveis e área densamente povoada onde também se localiza áreas de proteção ambiental como o Parque São Bartolomeu. O ASS mantém limites com o CIA e o PIC, estando também localizado em meio a uma área densamente povoada, com grande circulação de automóveis e presença de muitas comunidades no entorno. Seis meliponários foram selecionados nessa região e outro foi selecionado fora dessa área, distante a aproximadamente 80 km, para a coleta das amostras (Fig. 1).

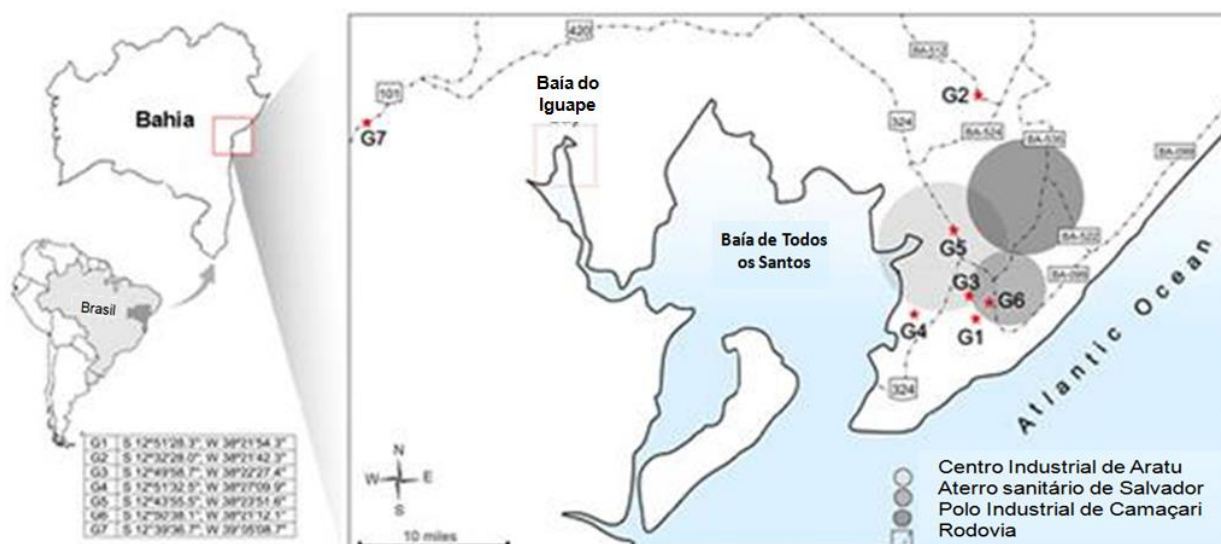


Fig. 1. Origem das amostras de geoprópolis de *Melipona scutellaris* (Hymenoptera: Apidae) de sete meliponários (G) localizados dentro e fora de uma região urbano-industrial, Estado da Bahia, Brasil.

2.2. Amostragem e preparação das amostras de geoprópolis e solo

As coletas das amostras de geoprópolis foram realizadas mensalmente entre junho de 2015 e julho de 2016, sendo uma amostra de cada um dos sete meliponários (locais de amostragem), totalizando 12 amostras em cada ponto de amostragem. As amostras de cada meliponário ($n_g=12$) foram homogeneizadas obtendo-se uma amostra composta para cada ponto amostral, totalizando sete amostras compostas de geoprópolis ($n_{cg}=7$). Também foram coletadas 10 amostras de solo no entorno de cada um dos meliponário, a uma profundidade de 0-20 cm, que em seguida foram homogeneizadas obtendo uma amostra composta por local ($n_{cs}=7$).

A geoprópolis que estava depositada na parte interna da colmeia foi coletada com o uso de luvas de nitrila para não contaminar as amostras. Para coleta das amostras de solos foi utilizado um trado. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos estéreis com as devidas identificações, em seguida foram encaminhadas para análise. Utilizou-se pistilo e almofariz de cerâmica para maceração das amostras de geoprópolis, em seguida foram peneiradas em malhas de nylon de 500 μm . As amostras de geoprópolis e solo foram digeridas seguindo método EPA 3050b.

2.3. Aparelho

Um Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES - iCAP™ 6300 Duo, Thermo, Alemanha) foi empregado para determinações de bário, cobre, chumbo, cromo, ferro, molibdênio, cádmio, níquel e zinco. As determinações metálicas foram realizadas sob condições recomendadas pelo fabricante para potência (1150 W), fluxo de gás de plasma (15,0 L min⁻¹), fluxo de gás auxiliar (0,5 L min⁻¹) e fluxo de gás nebulizador (0,70 L min⁻¹), integração e tempo de medição 15 s, padrão interno de Ítrio. As linhas de emissão para análise pelo ICP OES foram escolhidas de acordo com estudos anteriores de interferência. Os comprimentos de onda (nm) escolhidos foram: Ba II 455,403, Cd II 226,502, Co II 228,616, Cr II 267,716, Cu I 324,754, Fe II 259,940, Ni II 231,604, Pb II 220,354 e Zn I 213,858, Mo II 202,030. Um bloco de aquecimento (Tecnal, Piracicaba, SP, Brasil) foi utilizado para a extração ácida dos metais.

2.4. Reagentes e soluções

As soluções e padrões foram preparados com água 18,2 MΩcm (sistema Milli-Q, Millipore, MA, EUA). Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico. Toda a vidraria utilizada foi descontaminada em ácido nítrico (HNO₃, 10%) por 24 h antes do uso. Os reagentes HNO₃ (65%), HCl (37%) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30%) foram adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha). Soluções padrão das espécies químicas utilizadas para calibração foram produzidas por diluição de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de cada espécie química da Sigma Chemicals Co. (St Louis, Missouri, EUA).

2.5. Avaliação da poluição

A distribuição granulométrica das amostras foi avaliada pelo método densimétrico, que é baseado na sedimentação de partículas. A presença de carbono orgânico no solo foi determinada segundo Mendonça e Matos (2005).

O índice de geoacumulação (Müller, 1981; Ruiz, 2001) e o fator de enriquecimento (Loska et al., 1997) foram calculados de acordo com as Eqs. (1) e (2). Também foi calculado o percentual (%) de metal geogênico (Eq. (3)).

$$I_{GEO} = \log_2 \left(\frac{[M]_{amostra}}{1.5 * [M]_{ref}} \right) \quad (1)$$

Onde

I_{GEO} é o índice de geoacumulação

$[M]_{amostra}$ concentração do metal M no solo da amostra, em $mg\ kg^{-1}$

$[M]_{ref}$ concentração do metal M na solo referencia, em $mg\ kg^{-1}$ (Tabela 1)

$$EF = \frac{\frac{[M]_{amostra}}{[Fe]_{amostra}}}{\frac{[M]_{ref}}{[Fe]_{ref}}} \quad (2)$$

Onde,

EF é o fator de enriquecimento

$[M]_{amostra}$ concentração do metal M no solo da amostra, em $mg\ kg^{-1}$

$[M]_{ref}$ concentração do metal M na solo referencia, em $mg\ kg^{-1}$ (Tabela 1)

$[Fe]_{amostra}$ e $[Fe]_{ref}$ são concentrações de Fe na amostra de solo e no solo referencia (Tabela 4), respectivamente, em $mg\ kg^{-1}$

$$EF_{GEO} = \frac{\frac{[M]_{GEO}}{[Fe]_{GEO}}}{\frac{[M]_{SOLO}}{[Fe]_{SOLO}}} \quad (3)$$

Onde,

EF_{GEO} é o fator de enriquecimento da geoprópolis

$[M]_{GEO}$ e $[M]_{SOLO}$ são concentrações do metal M na geoprópolis e no solo, respectivamente, em $mg\ kg^{-1}$

$[Fe]_{GEO}$ e $[Fe]_{SOLO}$ são concentrações de Fe na geoprópolis e no solo, respectivamente, em $mg\ kg^{-1}$

$$[M]_{LITH} = \frac{[M]_{SOIL} \cdot \frac{[Fe]_{GEO}}{[Fe]_{SOLO}}}{[M]_{GEO}} \cdot 100 \quad (4)$$

Onde,

$[M]_{LITH}$ é a proporção da concentração do metal M de origem litogênica, em %.

Tabela 1. Concentrações de metais na própolis em vários estudos em comparação com a geoprópolis de colmeias urbanas avaliadas no presente estudo (em mg kg⁻¹).

Local	Preparação da amostra	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Fonte
Argentina	Análise direta com calcinação da amostra	0,26		2,93		742			54,9	Cantarelli et al. (2011)
Polônia	HNO ₃ – micro-ondas	0,66	0,19		6,95			5,74	48,1	Roman et al. (2011)
China	HNO ₃ - microondas + H ₂ O ₂		0,60			1,19		199	161	Gong et al. (2012)
Brasil	HNO ₃ – micro-ondas			1,01	0,81	120	1,37		65	Korn et al. (2013)
Espanha	HNO ₃ - microondas + H ₂ O ₂	0,09	0,07	1,42	3,45	572	1,99	1,47	779	Bonvehí e Bermejo (2013)
Polônia	HNO ₃ -90°C		28			55	4,90	1,70	39,8	Formicki et al. (2013)
Brasil	Calcinação e dissolução com HNO ₃		0,13	5,53				9,85	20	Finger et al. (2014)
Turquia	HNO ₃ - 110 °C + H ₂ O ₂	0,16	20,6					0,36		Matin et al. (2016)
Geoprópolis	Extração ácida		0,80	32,8	5,10	13,200	5,60	520	7,30	(Presente estudo)

2.6. Análise estatística

O delineamento experimental empregado para os ensaios foi o inteiramente casualizado com três triplicatas para cada tratamento. Os tratamentos constituíram de sete amostras de geoprópolis e sete de solo. Primeiramente, realizou-se a análise estatística descritiva para as variáveis analisadas. O teste de normalidade de Shapiro-Wilks foi realizado. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias foram agrupadas usando o teste de comparação múltipla *Bootstrap* (RAMOS & FERREIRA, 2009), ao nível de 5% de significância, com 10.000 simulações. Além disso, utilizou-se a análise de componentes principais empregando a matriz de correlação $X'X$ para verificar a relação entre as variáveis e as amostras. O coeficiente de correlação de Pearson foi calculado para determinar a associação entre a quantidade de um metal específico presente no solo com o seu respectivo teor na geoprópolis e o teste de Mantel para verificar a correlação entre as duas matrizes de dados. As análises estatísticas foram efetuadas com o programa R (versão 3.3.2) (R CORE TEAM, 2016).

3. Resultados e Discussão

3.1. Concentração de metais na geoprópolis

Como esperado, o Fe foi o metal que apresentou a maior concentração média ($13.200 \pm 3800 \text{ mg kg}^{-1}$) e o Cd a menor ($0.8 \pm 0.3 \text{ mg kg}^{-1}$) (Tabela 2). Korn (2013), em seu estudo com própolis, verificou que o Fe foi encontrado em maiores concentrações entre os metais estudados (120 mg kg^{-1}). As concentrações mais altas de Fe na geoprópolis relatadas neste estudo podem ser atribuídas à sua abundância natural no solo incorporado na geoprópolis. O comportamento do Cr confirma essa afirmação, pois nota-se que a concentração de Cr geralmente foi 10 vezes maior em geoprópolis que em própolis ($32,8 \text{ mg kg}^{-1}$ para geoprópolis, $1,0$ a $5,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para própolis, Tabela 2), e o Cr foi encontrado particularmente alto no solo ($30,7 \text{ mg kg}^{-1}$, Tabela 3). Por outro lado, a concentração de Zn foi particularmente baixa na geoprópolis ($7,3 \text{ mg kg}^{-1}$) em comparação a encontrada na própolis mundial (15 a 779 mg kg^{-1}). As concentrações dos demais metais foram semelhantes para geoprópolis e própolis.

A composição da própolis e do mel está relacionada principalmente ao tipo de vegetação e solo. Deste modo, resulta em grandes diferenças no conteúdo do elemento entre produtos apícolas de diferentes locais (Formicki et al., 2013). Roman et al. (2011) relataram que a própolis possui concentrações médias muito superiores de elementos tóxicos (Cd: 0,194, Cu: 6,50, Pb: 5,74, Zn: 48,08 mg kg⁻¹) do que mel multifloral (Cd: 0,052, Cu: 1,18, Pb: 0,98, Zn : 3,58 mg kg⁻¹). Da mesma forma, Formicki et al. (2013) encontraram maiores concentrações de Cd, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn em amostras de própolis em comparação com amostras de mel. Roman et al. (2011) observaram que tanto a própolis quanto o mel podem ser usados como indicadores para avaliar o grau de poluição ambiental, dependendo da concentração de metais tóxicos acumulados. O mel e pólen de abelhas também foram relatados por Lambert et al. (2012) como indicadores de contaminação por chumbo.

A geoprópolis também pode ser um indicador de poluição. No presente estudo, verificou-se maiores concentrações de metais tóxicos na geoprópolis obtida na área urbana do que nas amostras desse produto provenientes de áreas não urbanas (Tabela 2). O Zn foi uma exceção, a baixa concentração nas amostras G4, G5 e G6 pode ser explicada pela baixa extração de Zn na água régia (<10% do total de Zn), o que significa que o Zn é encontrado principalmente em partículas minerais derivadas do solo. Os maiores valores para Fe, Cd, Ni e Cr foram encontrados na amostra G6, obtida nas áreas próximas ao aterro sanitário de Salvador (ASS). As amostras G2 e G5 foram mais semelhantes e tiveram maiores valores para Ba.

Tabela 2. Composição química e tamanho da partícula em geoprópolis (G) de *Melipona scutellaris*.

	Fe	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	M.O. ^a	Areia	Silte	Argila
	(mg kg ⁻¹)									%	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹
G1	15.500	27,2	1,0	39,1	4,2	2,5	6,1	2,4	14	93	636	208	156
G2	8100	103,5	0,4	30,9	3,4	1,0	5,2	7,0	11	90	684	172	144
G3	14.200	14,5	0,8	39,0	3,5	1,8	4,6	3,1	15	90	659	134	207
G4	14.500	31,5	-	32,4	8,4	1,7	5,9	8,9	1,2	98	615	199	146
G5	9000	46,1	0,5	21,6	6,0	1,0	4,8	6,9	1,5	90	673	181	146
G6	17.700	48,2	1,2	34,0	4,8	1,9	6,8	2,6	1,2	90	562	200	238
Média	13.200	45,2	0,8	32,8	5,1	1,7	5,6	5,2	7,3	92	638	182	173
SD	3800	31,2	0,3	6,5	1,9	0,6	0,8	2,8	6,7	3.3	45	27	40
G7 ^b	5300	35,6	0,2	14,4	4,6	0,7	3,1	1,6	21	-	-	-	-

^a Matéria orgânica.

^b Referencia - longe de centros industriais e rodovias.

Tabela 3. Composição química e tamanho de partículas do solo (S) do torno das colmeias de *Melipona scutellaris*.

Amostra	Fe	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	M.O. ^a	Areia	Silte	Argila
S1	12.600	9,5	0,8	27,1	3,3	1,5	3,0	2,2	12,8	16,0	755	114	131
S2	17.300	70,0	1,1	47,7	6,0	0,7	3,8	13,9	13,3	5,0	595	73	332
S3	11.400	12,9	0,7	47,0	1,2	1,5	4,2	3,1	13,2	19,0	713	76	211
S4	6100	11,4	0,3	18,4	3,6	0,8	3,2	4,6	16,2	11,0	774	85	141
S5	4800	26,4	0,2	17,4	27,2	1,3	2,4	5,9	8,3	12,0	715	94	191
S6	11.200	14,0	0,6	26,7	1,5	1,4	4,8	<LD	7,4	14,0	792	77	131
Média	10.600	24,0	0,6	30,7	7,1	1,2	3,6	5,9	11,9	12,8	724	87	190
SD	4600	23,3	0,3	13,5	10,0	0,4	0,9	4,7	3,4	4,8	71	15	77
S7 ^b	9000	10,1	0,7	42,5	3,7	0,8	5,6	4,1	15,2	-	-	-	-

^a Matéria orgânica.

^b Referência - longe de centros industriais e rodovias; LD = Limite de detecção

As relações entre os metais na geoprópolis são verificadas na Análise de Componentes Principais (ACP) (Fig. 2). Os dois primeiros componentes principais representaram 77,6% da variância total. Foi observado que Pb, Cu, Fe, Cd, Cr e Mo tiveram um comportamento semelhante. Por outro lado, o Zn foi isolado provavelmente devido à especiação na geoprópolis (associada ao mineral), como apresentado anteriormente.

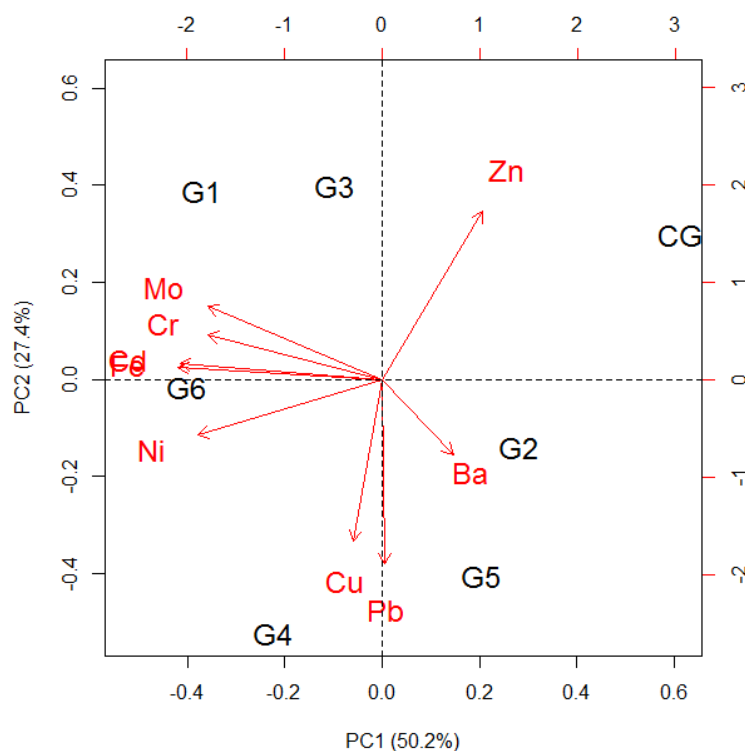


Fig. 2. ACP biplots da concentração de metais em geoprópolis de colmeias *Melipona scutellaris* em uma região urbano-industrial, Bahia, Brasil.

3.2. Papel do solo na constituição da geoprópolis

A geoprópolis consiste em aproximadamente 90% do solo, portanto a análise do solo é essencial. Os resultados das concentrações de metais nos solos são apresentados na Tabela 3. O Fe foi o metal com maior concentração ($10,6 \text{ g kg}^{-1}$) nas amostras de solo, enquanto o Cd teve a menor concentração ($0,6 \text{ mg kg}^{-1}$), bem como na geoprópolis, este fato indica o solo como a principal fonte desses metais. Semelhante aos resultados obtidos para as amostras da geoprópolis, a determinação da concentração de metais nas amostras de solo do entorno das colônias revelou um amplo espectro desses valores. Considerando as concentrações de metais em ordem decrescente, temos o seguinte ranque na geoprópolis: $\text{Fe} > \text{Ba} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Mo} > \text{Cd}$ e no solo do entorno das colmeias: $\text{Fe} > \text{Cr} > \text{Ba} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Mo} > \text{Cd}$.

Como premissa para definir se o solo circundante estava contaminado no ambiente urbano estudado, apresenta-se o valor de referência natural para os ambientes geológicos onde as colmeias estavam estabelecidas (Tabela 1; 4). Observou-se que as concentrações de Fe ($10,6 \text{ g kg}^{-1}$) e Cr ($30,7 \text{ mg kg}^{-1}$) estavam próximas aos valores de referência obtidos na região do Recôncavo Baiano por Carvalho et al. (2010) ($\text{Fe} = 10,1 \text{ g kg}^{-1}$ e $\text{Cr} = 26,8 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($7,1 \text{ mg kg}^{-1}$), Ni ($3,6 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb ($5,9 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($11,9 \text{ mg kg}^{-1}$) também foram encontrados dentro ou próximo da faixa apresentada por Gloaguen e Passe (2017) e Dos Santos et al. (2017) em solos sedimentares (Tabela 4). Não houve sinais aparentes de poluição, mas algumas amostras individuais de solo apresentaram maior concentração de poluentes.

Posteriormente, comparou-se com amostras de solo de referência usando Índice de geoacumulação (I_{GEO}) e fator de enriquecimento (EF) (Eqs. ((1) e (2), Fig. 3). Cada solo foi comparado ao valor de referência no ambiente geológico correspondente (Aquino, 2015; Carvalho et al., 2010; Gloaguen e Passe, 2017), porém, como o Cd não está disponível nos solos de referência, estes índices foram calculados para: Cr, Cu, Ni, Pb e Ni. Os dados do I_{GEO} confirmaram a não contaminação ou baixa contaminação (não poluído quando $I_{\text{GEO}} < 0$) das amostras, enquanto 25% das amostras foram levemente contaminadas e 11% moderadamente contaminadas (Fig. 3). O índice de geoacumulação informa sobre o aumento ou diminuição na concentração de metais em relação ao solo de referência. No entanto, pode haver um aumento natural devido a alterações pedogênicas, como variações mineralógicas; assim, o fator de enriquecimento normaliza com o Fe para minimizar

esse efeito. Os resultados são consistentes (Fig. 3) com os dados do I_{GEO} ; a abordagem EF indicou que 36% das amostras estavam ligeiramente enriquecidas, enquanto as outras (64%) não estavam enriquecidas. Resumindo, os solos usados pelas abelhas para produção da geoprópolis não estavam contaminados ou estavam moderadamente contaminados.

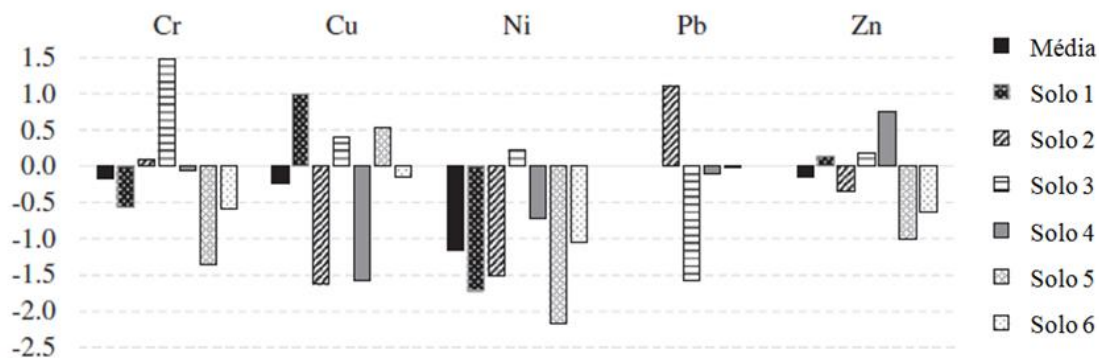


Fig. 3. Índice de geoacumulação (I_{GEO}) em solos coletados próximo a colmeias de *Melipona scutellaris* em uma região urbano-industrial, Bahia, Brasil.

3.3. Em relação aos valores de referência

Dados de concentração de metais são capazes de fornecer informações sobre a toxicidade em qualquer parte ambiental, como água, solo e sedimentos (Meira e Dias, 2017; Carvalho et al., 2015). Os valores de referência servem como o limite que não deve ser excedido, pois se tornam tóxicos para seres humanos e animais, como os valores estabelecidos pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) para a água, NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) para sedimentos e VRQs (Valores de Referência de Qualidade) para o solo. Para substâncias alimentares produzidas por abelhas, apenas alguns desses parâmetros estão disponíveis, como o estabelecido em Mercosul 12/2012 (mel: As = $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$, Cd = $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$, Pb = $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$) e FAO CODEX STAN 193/1995 (gordura e óleo comestível: As = $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$, Pb = $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$). Não há valores de referência para própolis ou geoprópolis. Dessa forma, os resultados obtidos foram comparados com os dados da literatura científica sobre própolis (Tabela 4). Estes valores são altamente variáveis, como no caso do Cd (0,19 a 28), às vezes mais baixos e, por vezes, superiores aos valores da geoprópolis registrados no presente estudo. Apenas Fe e Cr apresentaram valores significativamente altos em relação aos valores encontrados na própolis. O valor para o Pb foi maior que o do estabelecido

pelo Mercosul e FAO. Para uma avaliação mais aprofundada e precisa da poluição, é necessário definir os limiares específicos internacionais e nacionais para todos os produtos de colmeia (Fig. 4).

Tabela 4. Concentrações naturais de metais nos solos de referência em unidades geológicas sedimentares, Bahia, Brasil.

Unidade geológica	Fe	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fonte
	g kg ⁻¹		mg kg ⁻¹				
Barreiras	10,1	26,8	1,1	6,6	-	7,7	Carvalho et al. (2010)
São Sebastião	4,5	29,6	12,4	7,2	4,0	11,2	Gloaguen and Passe (2017)
Salvador-Esplanada	4,7	11,2	0,6	2,4	6,2	7,8	Aquino (2015)
Ilhas	4,5	29,6	12,4	7,2	4,0	11,2	Gloaguen and Passe (2017)
São Sebastião	10,1	26,8	1,1	6,6	-	7,7	Gloaguen and Passe (2017)

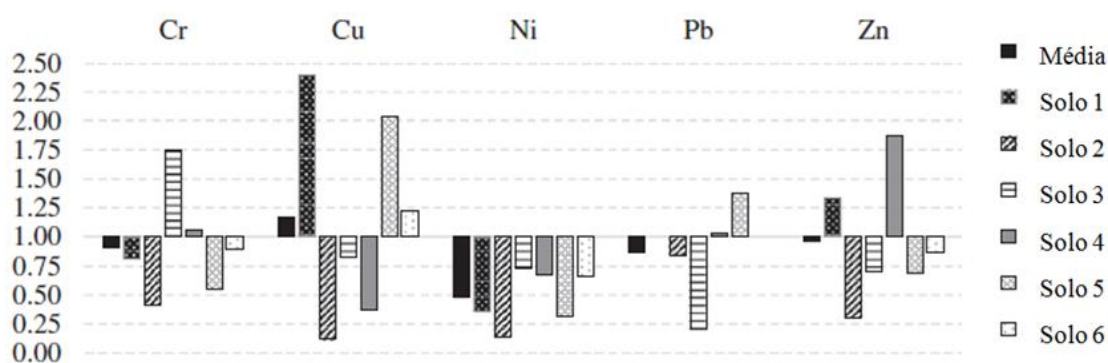


Fig. 4. Fator de enriquecimento (EF) em solos coletados próximo a colmeias de *Melipona scutellaris* em uma região urbano-industrial, Bahia, Brasil.

3.4. Efeito do tamanho do grão e novo fator de enriquecimento

O solo e a geoprópolis têm um conteúdo similar de argila; no entanto, a geoprópolis tem menor teor de areia e maior teor de silte (Tabelas 2, 3 e Fig. 5). O aumento de silte é importante e sistemático para os seis locais de amostragem, entre 1,8 e 2,6 vezes maior (média = 2,1), enquanto o teor de areia diminuiu 11% em relação ao solo. Assim, concluí-se que as abelhas preferiram o silte em relação à areia durante a coleta do solo para a produção da geoprópolis. A quantidade alta de matéria orgânica na geoprópolis é proveniente da resina derivada de fontes vegetais e da matéria orgânica no solo.

Para evitar distorções na avaliação do teor dos metais causado pela mudança no tamanho dos grãos do solo no preparo da geoprópolis (silte é naturalmente mais rico em metal que areia), foi necessário calcular um novo EF conforme descrito na equação 3. A geoprópolis não foi enriquecida com Cd, Cr e Pb, exceto algumas amostras levemente enriquecidas (Fig. 3). Houve maior enriquecimento em Cu e Ni ($EF > 2$). Geralmente, o enriquecimento de metal não ocorre durante a preparação da geoprópolis. Em alguns casos e especificamente no caso do Zn, observou-se até mesmo uma redução na geoprópolis ($EF \leq 0,1$), o que significa que há um processo eficiente de exclusão / estabilização do Zn pelas abelhas. Um valor do EF_{Zn} fora do limite estabelecido em um local específico ($EF_{Zn} = 1,9$) pode refletir uma contaminação pelo uso de ferramenta de zinco, comumente usada na apicultura (Fig. 6).

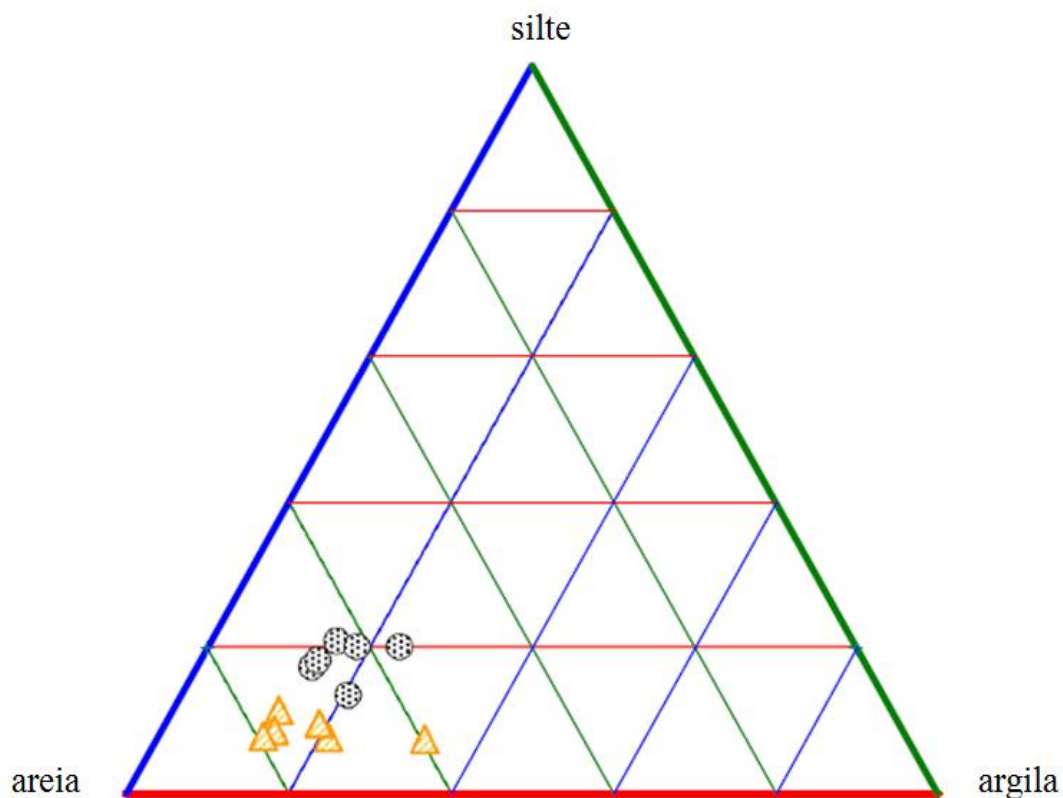


Fig. 5. Diagrama ternário de tamanho de partículas de solo e geoprópolis.

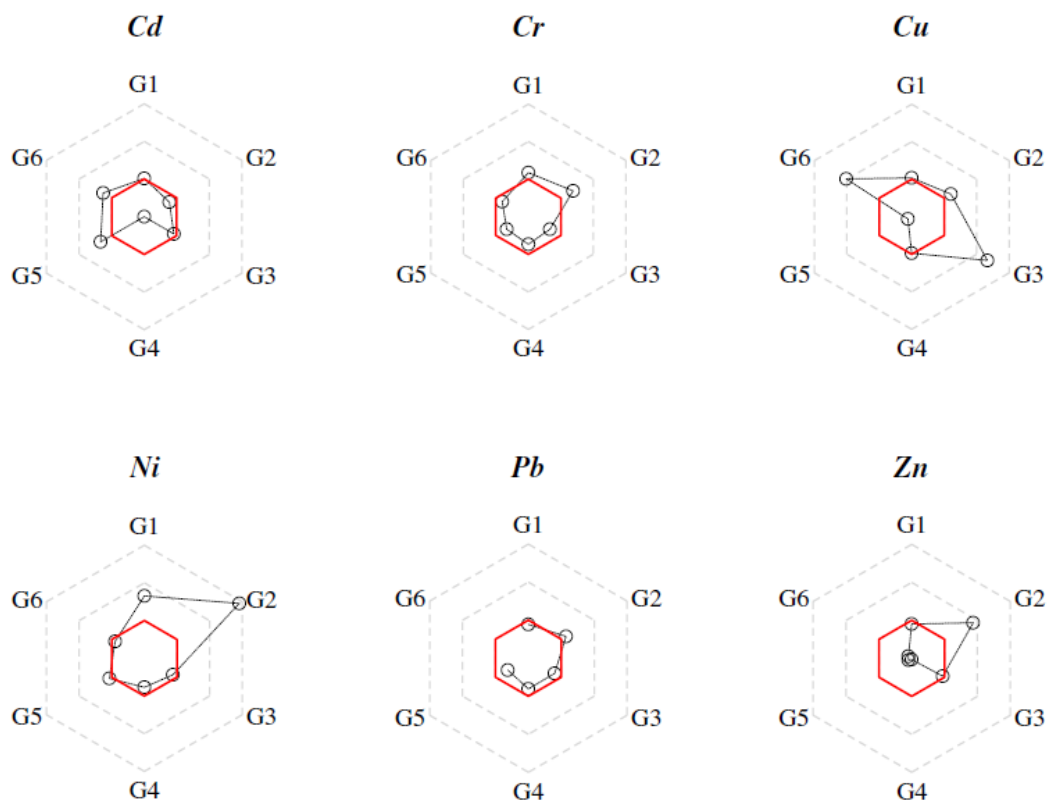


Fig. 6. Fator de enriquecimento em geoprópolis (*Melipona scutellaris*) comparando com o solo do entorno da colmeia. Os pontos fora da linha vermelha ($EF > 1$) são enriquecidos em metal.

As percentagens geogênicas (litogênicas) e antropogênicas dos metais (por exemplo, Pb_{LITO} vs. Pb_{ANTRO}) foram calculadas com base na Equação 4 (Fig. 7). Os dados (baseados em Fe) confirmaram que houve uma pequena contribuição antropogênica nas concentrações de metais; para Cu e Ni, e cerca de 20% foram oriundas de outras fontes além do solo. Observou-se que 97% do Pb na geoprópolis originou-se do solo.

Para confirmar os dados, considerando que os metais estão relacionados principalmente com as argilas (Acosta et al., 2009; Ajmone-Marsan et al., 2008; Dos Santos et al., 2017; Gloaguen e Passe, 2017; Gomes et al., 2016; Hardy e Cornu, 2006), o teor de argila também foi usado para obter sua contribuição (substituindo [Fe] por [argila] na Eq. 4). Resultados semelhantes foram obtidos, validando este tipo de protocolo tanto para % Fe quanto para % de argila (correlação em todo o conjunto de dados de $r=0,98$).

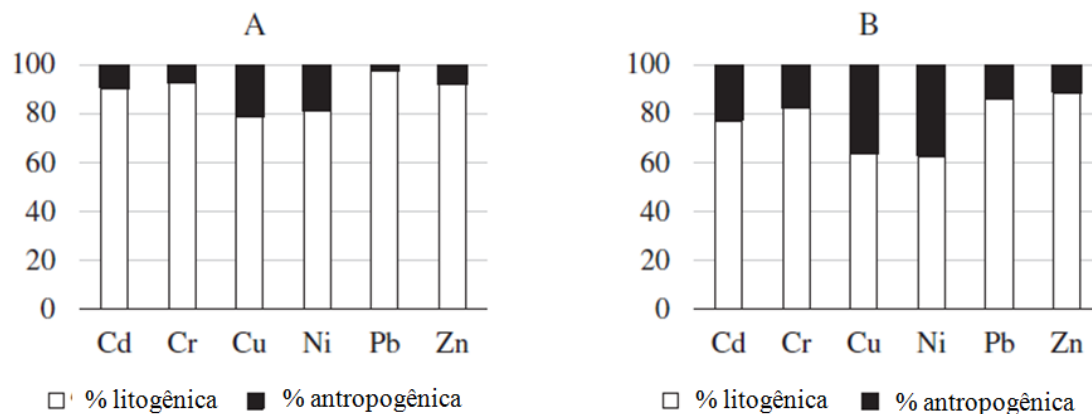


Fig. 7. Contribuição litogênica e antropogênica da concentração de metais na geoprópolis (*Melipona scutellaris*). Os cálculos foram realizados com base na % Fe (A) e % argila (B).

4. Conclusão

A geoprópolis produzida pela abelha *M. scutellaris* exibe um padrão metálico semelhante ao dos solos que circundam a colmeia, o que explica a semelhança tanto na concentração de metais quanto na estrutura física de ambas as matrizes. Portanto, a geoprópolis pode ser um bom indicador ou marcador ambiental do solo circundante e sua poluição onde as colônias de abelhas estão instaladas.

Verificou-se que a maior parte do conteúdo dos metais monitorados foram provenientes do solo, mas existem outras fontes externas que contribuem para o seu aumento na geoprópolis. O uso do I_{GEO} e EF para analisar as fontes de contaminação da geoprópolis confirmou o potencial de uso dessa matriz como indicador de qualidade ambiental. Outros métodos, como o rastreamento isotópico, também poderiam confirmar essa observação. Embora a geoprópolis utilizada neste estudo tenha sido obtida principalmente de uma região urbano-industrial, as concentrações de metais tanto no solo quanto na geoprópolis indicam a existência de baixa contaminação. Tal abordagem aplicada em ambientes com alto grau de contaminação deve levar a uma avaliação integrativa da poluição do solo.

Referências

- Acosta, J.A., Cano, A.F., Arocena, J.M., Debela, F., Martínez-Martínez, S., 2009. Distribution of metals in soil particle size fractions and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia City (Spain). *Geoderma* 149, 101–109.

- Ajmone-Marsan, F., Biasioli, M., Kralj, T., Grčman, H., Davidson, C.M., Hursthouse, A.S., Madrid, L., Rodrigues, S., 2008. Metals in particle-size fractions of the soils of five European cities. *Environ. Pollut.* 152, 73–81.
- Alves, E., Kubota, E.H., 2013. Conteúdo de fenólicos, flavonoides totais e atividade antioxidante de amostras de própolis comerciais. *Rev. Ciências Farm. Básica e Apl.* 1, 37–41.
- Aquino, E., 2015. Teores naturais e valores de referência de qualidade de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos derivados de rochas ígneas e metamórficas do território do sisal, Bahia, Brasil. Universidade Federal do Recôncavo da Bahia.
- Araújo, M., Bufalo, M.C., Conti, B.J., Jr, A.F., Trusheva, B., Bankova, V., Sforcin, J. José M., 2015. The chemical composition and pharmacological activities of geopropolis produced by *Melipona fasciculata* Smith in northeast Brazil. *J. Mol. Pathophysiol.* 4, 12.
- Batista, M.C.A., Abreu, B.V.B., Dutra, R.P., Cunha, M.S., Amaral, F.M.M., Torres, L.M.B., Ribeiro, M.N.S., 2016. Chemical composition and antioxidant activity of geopropolis produced by *Melipona fasciculata* (Meliponinae) in flooded fields and cerrado areas of Maranhão State, northeastern Brazil. *Acta Amaz.* 315, 315–322.
- Bertelli, D., Papotti, G., Bortolotti, L., Marcazzan, G.L., Plessi, M., 2011. ¹H-NMR Simultaneous Identification of Health-Relevant Compounds in Propolis Extracts. *Phytochem. Anal.* 23, 260–266.
- Carpes, S.T., Prado, A., Moreno, I.A.M., Mouro, G.B., De Alencar, S.M., Masson, M.L., 2008. Avaliação do potencial antioxidante do pólen apícola produzido na região sul do Brasil. *Quim. Nova* 31, 1660–1664.
- Carvalho, S.R.L.; Vilas-Boas, G.S.; Fadigas, F.S., 2010. Estimativa de concentração de metais pesados em solos dos tabuleiros do Recôncavo da Bahia. *Cad. Geociências* 7, 1–11.

- Cantarelli, M.A., Camina, J.M., Pettenati E.M., Marchevsky, E.J., Pellerano, R.G., 2011. Trace mineral content of Argentinean raw propolis by neutron activation analysis (NAA): Assessment of geographical provenance by chemometrics. *LWT – Food Sci. Technol.* 44, 256–260.
- Carvalho, A.F., Del Lama, M.A., 2015. Predicting priority areas for conservation from historical climate modelling: stingless bees from Atlantic Forest hotspot as a case study. *J. Insect Conserv.* 19, 581–587.
- Carvalho, C.A.L. de, Alves, R.M. de O., Souza, B. de A., 2003. Criação de abelhas sem ferrão: aspectos práticos, SEAGRI-BA. ed. SEAGRI-BA, Salvador.
- Silva, E.C.C., Muniz, M.P., De Cássia Saraiva Nunomura, R., Nunomura, S.M., Zilse, G.A.C., 2013. Constituintes fenólicos e atividade antioxidante da geoprópolis de duas espécies de abelhas sem ferrão amazônicas. *Quim. Nova* 36, 628–633.
- Carvalho, R. N. C. S., Brito, G. B., Korn, M. G. A., Teixeira, J. S. R., Dias, F. DE S., Dantas, A. F., Teixera, L. S. G., 2015. Multi-element determination of copper, iron, nickel, manganese, lead and zinc in environmental water samples by ICP OES after solid phase extraction with a C18 cartridge loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Anal. Methods* ,7, 8714–8719.
- Da Cunha, M.G., Franchin, M., Galvão, L., de Ruiz, A., de Carvalho, J.E., Ikegaki, M., de Alencar, S.M., Koo, H., Rosalen, P.L., 2013. Antimicrobial and antiproliferative activities of stingless bee *Melipona scutellaris* geopropolis. *BMC Complement. Altern. Med.* 13, 23. <https://doi.org/10.1186/1472-6882-13-23>.
- Dos Santos, L.M.R., Gloaguen, T.V., Fadigas, F.S., Chaves, J.M., Martins, T.M.O., 2017. Metal accumulation in soils derived from volcano-sedimentary rocks, Rio Itapicuru Greenstone Belt, northeastern Brazil. *Sci. Total Environ.* 601–602, 1762–1774.
- Formicki, G., Gren, A., Stawaez, R., Zysk, B., Gal,A., 2013. Metal content in honey, propolis, wax, and bee pollen and implication for metal pollution monitoring. *Pol. J. Env. Stud.* 22, 99–106.

- Freitas, A.S., Vit, P., Barth, O.M., 2013. Pollen analysis of geopropolis and propolis from stingless bees, in: *Stingless Bees Process Honey and Pollen in Cerumen Pots*. Bogotá, pp. 1–7.
- López, B.G., Schmidt, E.M., Eberlin, M.N., Sawaya, A.C.H.F., 2014. Phytochemical markers of different types of red propolis. *Food Chem.* 146, 174–180.
- Gloaguen, T.V., Passe, J.J., 2017. Importance of lithology in defining natural background concentrations of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sedimentary soils, northeastern Brazil. *Chemosphere* 186, 31–42.
- Gomes, P., Valente, T., Braga, M.A.S., Grande, J.A., De La Torre, M.L., 2016. Enrichment of trace elements in the clay size fraction of mining soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 6039–6045.
- Gong, S., Luo, L., Gong, W., Gao, Y., Xie, M., 2012. Multivariate analyses of element concentrations revealed the groupings of propolis from different regions in China. *Food Chem.* 134, 583–588.
- Hardy, M., Cornu, S., 2006. Location of natural trace elements in silty soils using particle-size fractionation. *Geoderma* 133, 295–308.
- Isidorov, V.A., Szczepaniak, L., Bakier, S., 2014. Rapid GC/MS determination of botanical precursors of Eurasian propolis. *Food Chem.* 142, 101–106.
- Loska, K., Cebula, J., Pelczar, J., Wiechula, D., Kwapulinski, J., 1997. Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water, Air Soil Pollut.* 93, 347–365.
- Lambert, O., Piroux, M., Puyo S., Thorin C., Larhantec, M., Pouliquen, H., 2012. Bees, honey and pollen as sentinels for lead environmental contamination, *Environ. Pollut.* 170, 254–259.
- Matin, G., Kargar, N., Buyukisik, H.B., 2016. Bio-monitoring of cadmium, lead,

arsenic and mercury in industrial districts of Izmir, Turkey by using honey bees, propolis and pine tree leaves. *Ecol. Eng.* 90, 331–335.

Meira, L.A., Dias, F.S., 2017. Application of constrained mixture design and Doehlert matrix in the optimization of dispersive liquid-liquid microextraction assisted by ultrasound for preconcentration and determination of cadmium in sediment and water samples by FAAS. *Microchem. J.*, 130, 56–63.

Mendonça, E.S., Matos, E.S., 2005. *Matéria orgânica do solo; métodos de análises*, Universida. ed. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

Muller, G., 1981. Die schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und seiner Nebenflüsse: eine Bestandsaufnahme. *Chem. Zeitung* 105, 157–164.

Nicholls, C.I., Altieri, M.A., 2013. Plant biodiversity enhances bees and other insect pollinators in agroecosystems. A review. *Agron. Sustain. Dev.* <https://doi.org/10.1007/s13593-012-0092-y>.

Orford, K.A., Murray, P.J., Vaughan, I.P., Memmott, J., 2016. Modest enhancements to conventional grassland diversity improve the provision of pollination services. *J. Appl. Ecol.* 53, 906–915.

Perugini, M., Manera, M., Grotta, L., Abete, M.C., Tarasco, R., Amorena, M., 2011. Heavy metal (Hg, Cr, Cd, and Pb) contamination in urban areas and wildlife reserves: Honeybees as bioindicators. *Biol. Trace Elem. Res.* 140, 170–176.

Popov, B.B., Hristova, V.K., Presilski, S., Shariati, M.A., Najman, S., 2017. Assessment of heavy metals in propolis and soil from the Pelagonia region, Republic of Macedonia. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 36, 23–33.

Porrini, C., Sabatini, A.G., Girotti, S., Ghini, S., Medrzycki, P., Grillenzoni, F., Bortolotti, L., Gattavecchia, E., Celli, G., 2003. Honey Bees and Bee Products As Monitors of the Environmental Contamination. *Apiacta* 38, 63–70.

R Development Core Team, 2016. *R: A Language and Environment for Statistical*

- Computing. R Found. Stat. Comput. <https://doi.org/10.1038/sj.hdy.6800737>
- Ramos, P. de S., Ferreira, D.F., 2009. Agrupamento de médias via bootstrap de populações. *Ceres* 56, 140–149.
- Ribeiro, M., Matos, A., Almeida, A., Fonseca, A., Fernandes, B., Mota, C., Gonçalves, E., Garcia, E., Pereira, E., Garção, H., Guedes, H., Rodrigues, M., Neto, M., Abreu, R., 2009. Produtos alimentares tradicionais: hábitos de compra e consumo do mel. *Rev. Ciências Agrárias* 32, 97–112.
- Roman, A., Madras-Majewska, B., Popiela-Pleban, E., 2011. Comparative study of selected toxic elements in propolis and honey. *J. Apic. Sci.* 55, 97–106.
- Ruiz, F., 2001. Trace metals in estuarine sediments from the southwestern Spanish coast. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 481–489.
- Serra, B.D. V, de Campos, L.A., 2010. Entomophilic Pollination of Squash, *Cucurbita moschata* (Cucurbitaceae). *Neotrop. Entomol.* 39, 153–159.
- Simone, I., Cabral, R., Luiza, T., Oldoni, C., Matias De Alencar, S., Luiz Rosalen, P., Ikegaki, M., 2012. The correlation between the phenolic composition and biological activities of two varieties of Brazilian propolis (G6 and G12). *Brazilian J. Pharm. Sci.* 48, 557–564.
- Sousa, J.R.L., Junior, O.P. de A., Brito, N.M., Franco, T.C.R. dos S., 2013. Ação de pesticidas sobre abelhas: avaliação do risco de contaminação de méis. *Acta Technol.* 1, 28–36.
- Thirugnanasampandan, R., Raveendran, S.B., Jayakumar, R., 2012. Analysis of chemical composition and bioactive property evaluation of Indian propolis. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 2, 651–654.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A geoprópolis produzida pela abelha *M. scutellaris* exibe um padrão metálico semelhante ao dos solos que circundam a colmeia, o que explica a semelhança tanto na concentração de metais quanto na estrutura física de ambas as matrizes. Portanto, a geoprópolis pode ser um bom indicador ou marcador ambiental do solo circundante e sua poluição onde as colônias de abelhas estão instaladas.

Como se trata de um produto da colmeia com poucas informações, este trabalho abre perspectivas para novas pesquisas com este produto em outros ambientes e possibilita correlacionar com outras áreas de estudo, como foi realizado no presente estudo uma relação interdisciplinar envolvendo a meliponicultura e a ciência do solo. O geoprópolis carrega informações relevantes, dos solos circundantes, vegetais visitados para coletas de resinas pelas abelhas para elaboração deste produto, bem como, os particulados atmosféricos que esta em contato com as abelhas e com a colmeia.