

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS CAUSADOS POR SUBSTÂNCIAS POTENCIALMENTE TÓXICAS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS E ALIMENTOS PROVENIENTES DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DE CONTAS<sup>1</sup>

SUBPROJETO: Desenvolvimento de estratégias analíticas usando planejamentos multivariados para determinação de elementos potencialmente tóxicos em amostras diversas

Marcel Pereira Souza (IC)<sup>2</sup>, Cleber Galvão Novaes (PQ)<sup>3</sup>

RESUMO

A apicultura é umas das criações de animais mais antigas e importantes para o mundo, prestando grande contribuição ao homem através da produção do mel. O método utilizado aplicou decomposição por via úmida em um reator autoclave de alta pressão, onde uma mistura contendo água deionizada, peróxido de hidrogênio 30% e ácido nítrico diluído foram adicionadas a uma massa de 0,5000 g de mel de abelha e levadas à estufa, onde foi mantida por 4 h a  $100 \pm 10$  °C. Os volumes dos reagentes utilizados na decomposição foram estudados através da aplicação de seis ensaios multivariados para definir um domínio experimental. Ácido diluído na presença de peróxido de hidrogênio foi utilizado para decompor matrizes de mel adquirida em meliponário do município de Jequié-Bahia. Como respostas foram avaliadas as absorvâncias de Cu e Zn obtidas por FAAS, a resposta múltipla (RM), a cor residual e presença de sólido residual no digerido.

PALAVRAS-CHAVE: Análise multivariada, Mel, Digestão com ácido diluído, FAAS, metais.

CHEMICAL CHARACTERIZATION AND ASSESSMENT OF IMPACTS CAUSED BY POTENTIALLY TOXIC SUBSTANCES IN ENVIRONMENTAL SAMPLES AND FOOD FROM THE CONTAS RIVER BASIN

SUBPROJECT: Development of analytical strategies using multivariate designs for the determination of potentially toxic elements in diverse samples

ABSTRACT

Beekeeping is one of the oldest and most important animal husbandry activities in the world, providing a significant contribution to humanity through honey production. The method employed wet decomposition in a high-pressure autoclave reactor. A mixture containing deionized water, 30% hydrogen peroxide, and diluted nitric acid was added to a 0.5000 g mass of honey and placed in an oven, where it was kept for 4 h at  $100 \pm 10$ °C. The volumes of reagents used in the decomposition were studied through six multivariate assays to define an experimental domain. Diluted acid in the presence of hydrogen peroxide was used to decompose honey matrices acquired from a meliponary

---

<sup>1</sup> Edital de Bolsa de Produtividade do CNPq, Processo: 307904/2022-9.

<sup>2</sup> Estudante de Iniciação Científica, graduanda do curso de Bacharelado em Farmácia, Bolsista UESB. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica III, Campus de Jequié, 45208-091, Jequié-BA.

<sup>3</sup> Pesquisador – Orientador. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica III, Campus de Jequié, 45208-091, Jequié-BA.

in the municipality of Jequié, Bahia. The responses evaluated were Cu and Zn absorbances obtained by FAAS, multiple response (MR), residual color, and the presence of residual solids in the digestate.

KEYWORDS: Multivariate analysis, Honey, Dilute acid digestion, FAAS, metals.

## INTRODUÇÃO

A apicultura é umas das criações de animais mais antigas e importantes para o mundo, prestando grande contribuição ao homem através da produção do mel, da geleia real, da própolis, da apitoxina, da cera e do pólen apícola, além dos recursos de polinização que melhoram a produtividade na agricultura e a manutenção da biodiversidade<sup>1</sup>.

O mel de abelha se destaca apresentando características terapêuticas, como propriedades antioxidantes, características essas que têm atraído cada vez mais consumidores, aumentando sua comercialização em todo o mundo.

Diversas estratégias de preparo de amostras podem ser aplicadas à matriz do mel. Dentre elas pode-se destacar o banho de ultrassom com aquecimento em forno de micro-ondas, a decomposição usando aquecimento em placa aquecedora associada a uma posterior pré-concentração, decomposição em forno micro-ondas, decomposição em placa aquecedora, extração em ponto nuvem associado ao aquecimento em frascos de politetrafluoroetileno (PTFE), incineração da amostra e a decomposição em banho maria.<sup>2</sup> Neste estudo, foi avaliado diferentes sistemas de decomposição de amostras de mel de abelha.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Neste período foram realizados estudos bibliográficos acerca do tema de pesquisa visando uma posterior publicação no formato de revisão. Ao mesmo tempo um estudo preliminar foi feito com o objetivo de avaliar um método de decomposição de amostra para decompor e disponibilizar em solução os micronutrientes em mel de abelha. O método utilizado aplicou decomposição por via úmida em um reator autoclave de alta pressão (bombas de digestão Parr Instrument), onde uma mistura contendo água deionizada, peróxido de hidrogênio 30% e ácido nítrico diluído foram adicionadas a uma massa de 0,5000 g de mel de abelha e levadas à estufa, onde foi mantida por 4 horas a uma temperatura de  $100 \pm 10$  °C.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, os volumes dos reagentes utilizados na decomposição foram estudados através da aplicação de seis ensaios multivariados para definir um domínio experimental a ser aplicado em um planejamento de mistura. Tal mistura, contendo ácido diluído na presença de peróxido de hidrogênio, é uma alternativa viável para decompor matrizes ricas em matéria orgânica, como a amostra de mel. Para este estudo foi utilizado uma amostra teste de mel adquirida em meliponário do município de Jequié-Bahia. Os ensaios realizados estão apresentados na Tabela 1. Foram avaliados os sinais de absorvância de Cu e Zn medidos no FAAS bem como aspectos visuais (coloração e presença de sólidos). Em todos os ensaios foram utilizados um volume total da mistura de 4,0 mL.

**Tabela 1. Ensaios multivariados preliminares para a decomposição ácida.**

Ensaio	Volumes		
	HNO <sub>3</sub> 3,0 mol/L	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%
1	1,0	3,0	0,0
2	1,5	2,5	0,0
3	0,75	3,0	0,25
4	1,5	1,5	1,0
5	1,5	2,0	0,5
6	1,0	2,25	0,75

A partir dos resultados obtidos nos ensaios preliminares foi definido um novo domínio experimental a ser aplicado em um planejamento de mistura com restrição com o objetivo de obter uma proporção ideal dos volumes dos três componentes presentes na mistura reacional. Como respostas foram avaliadas as absorvâncias de Cu e Zn obtidas por FAAS, a resposta múltipla (RM)<sup>3</sup>, a cor residual, presença de sólido residual no digerido.

Na análise do planejamento, a decomposição foi mais eficiente usando 1,00 mL de HNO<sub>3</sub> 3,0 mol/L, 1,75 mL de água ultrapura e 1,25 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%. Em todos os ensaios bem-sucedidos foi observado o clareamento da amostra de âmbar para incolor e a diminuição da viscosidade das amostras, porém o digerido obtido usando 1,00 mL de HNO<sub>3</sub> 3,0 mol/L, 2,00 mL de água ultrapura e 1,00 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% permaneceu com a coloração levemente âmbar. A ferramenta consolidou ainda mais as respostas individuais que apontavam como ponto ótimo o ensaio 7.

Para calcular a acidez residual foi utilizada uma solução padronizada de hidróxido de sódio 0,0904 mol/L em um processo de titulação usando fenolftaleína como indicador para 100 µL do digerido obtido após o processo de digestão.

O Teste de Benedict foi aplicado tanto para uma amostra de mel sem decomposição quanto para os digeridos obtidos após a decomposição nos ensaios com as diferentes condições propostas pelo planejamento de mistura. Com as amostras digeridas, nota-se que não há uma mudança brusca na coloração, porém há uma leve mudança da coloração saindo do azul para um tom pouco esverdeado.

O Teste de Molisch foi usado para detectar a presença de carboidratos. Se for obtido um resultado negativo, a presença de açúcares na amostra não é detectada. É um teste útil para identificar compostos que possam ser desidratados em furfural ou hidroximetilfurfural na presença de  $H_2SO_4$ . O alfa naftol reage com o aldeído cíclico para formar produtos de condensação de cor púrpura.

Os resultados para o Teste de Molisch demonstraram que a matéria orgânica na forma de açúcares permaneceu sem a total decomposição, sinalizando que ainda existe carboidratos presente na solução. Portanto, essas condições não apresentam uma decomposição efetiva para ser usada nas amostras de mel. As condições definidas então, com base em todos os resultados supracitados, correspondem a 1,0 mL de  $HNO_3$  3,0 mol/L, 1,25 mL de  $H_2O_2$  30% e 1,75 mL de água ultrapura, para uma massa aproximada de 0,5 g de mel, corroborando com os resultados obtidos com a RM.

#### CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES

Nesse sentido, o planejamento de mistura utilizando ácido diluído demonstrou características satisfatórias, como rapidez e eficiência, visando aprimorar o método de digestão. Além disso, a utilização de ácido diluído ressoa com os princípios da Química Verde, ao empregar substâncias menos danosas ao meio ambiente. Os resultados de acidez residual atenderam bem ao método, gerando uma acidez menor que 10%, garantindo a vida útil do sistema de introdução de amostra e reduzindo efeitos de matriz.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PEDROSO, C.G.S.J. A apicultura como prática educacional de conservação, sustentabilidade e fonte de renda no campo. APACAME – Associação Paulista de Apicultores Criadores de Abelhas Melíferas Europeias, 2018.
2. Krug, F. J., Rocha, F. P. Métodos de preparo de amostras para análise elementar. EditSBQ, Sociedade Brasileira de Química, São Paulo. 2016, 572p.
3. Bezerra, M. A., Ferreira, S. L. C., Novaes, C. G., Dos Santos, A. M. P., Valasques, G. S., da Mata Cerqueira, U. M. F., dos Santos Alves, J. P. Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry—A review. Talanta. 2019, 194, 941-959.