



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE  
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-  
GRADUAÇÃO  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA, INOVAÇÃO E  
TECNOLOGIA PARA A AMAZONIA – CITA



**AVALIAÇÃO QUÍMICA DO MEL, PÓLEN, CERA E BETUME DAS ESPÉCIES DE  
ABELHAS *Tetragonisca angustula* Latreille, 1811 (JATAI) e *Tetragonisca  
weyrauchi* Schwarz, 1943 (JATI) ACRE-BRASIL**

**LUDIMILA KLIPPEL AGUIAR**

**RIO BRANCO  
2017**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA, INOVAÇÃO E TECNOLOGIA PARA A**  
**AMAZÔNIA**

**Avaliação química do mel, pólen, cera e betume das espécies de abelhas**  
***Tetragonisca angustula* Latreille, 1811 (jataí) e *Tetragonisca weyrauchi***  
**Schwarz, 1943 (jati), Acre-Brasil**

**LUDIMILA KLIPPEL AGUIAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência, Inovação e Tecnologia para a Amazônia, da Universidade Federal do Acre, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

**Área de Concentração: Química de Produtos Naturais.**

Orientador: Prof. Dr. Delcio Dias Marques  
Coorientador: Prof. Dr. Rogerio Antonio Sartori

**Rio Branco – Acre**  
**Agosto, 2017**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA, INOVAÇÃO E TECNOLOGIA  
PARA A AMAZÔNIA – CITA

Ludimila Klippel Aguiar

**Avaliação química do mel, polén, cera e batume das espécies de abelhas  
*Tetragonisca angustula* Latreille, 1811 (jataí) e *Tetragonisca weyrauchi*  
Schwarz, 1943 (jati) Acre-Brasil**

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

---

Prof. Dr. Delcio Dias Marques (Orientador)  
Universidade Federal do Acre – (UFAC)

---

Prof. Dr. Ilmar Bernado Graebner (Membro)  
Universidade Federal do Acre – (UFAC)

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Garção de Carvalho (Membro)  
Universidade Federal do Acre – (UFAC)

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador prof. Dr. Delcio Dias Marques por todos os ensinamentos que nos anos de convivência muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual, sobretudo, pela sincera amizade e auxílio em momentos difíceis que surgiram durante todo o processo de execução deste trabalho.

Aos meus pais e ao melhor aluno de iniciação científica e também irmão Cenaar Klippel Aguiar, por toda a ajuda e apoio e por nunca ter faltado nos momentos em que precisei.

Ao meu coorientador Rogerio Sartori pelas valiosas dicas e por sempre ajudar, incentivar e não me deixar desistir, pelos puxões de orelha merecidos quando quis enrolar, pelo incentivo, apoio e carinho, por ser meu alicerce e ter permanecido ao meu lado em todos os momentos.

Ao perito criminal Giulliano Scarante Cezarotto, pela disponibilidade nas realizações das análises de infravermelho e cromatografia gás-líquido acoplada a espectrômetro de massa.

Aos meus amigos, pela atenção e apoio durante todo o processo da construção desse trabalho.

Ao meu grande amigo e também colega de trabalho Kennedy Lima da Silva por sempre ajudar.

Enfim, agradeço a todos os colegas de laboratório pela amizade e as contribuições a este trabalho.

A CAPES e à UFAC pelo suporte financeiro.

## RESUMO

As abelhas sociais representam um grande grupo de insetos de ampla diversidade de espécies, como as espécies da *Apis mellifera*, e em especial as da tribo Meliponini com vários grupos de abelhas indígenas sem ferrão, que produzem mel. Apesar de importância ecológica e medicinal do mel das abelhas da tribo Meliponinae, não existe legislação específica para a sua caracterização. Neste sentido, foram determinados os parâmetros físico-químicos dos méis de duas espécies de abelha Meliponinae: *Tetragonisca weyrauchi* (Schwarz, 1943), denominada popularmente de jati, coletada no campus da Universidade Federal do Acre, e da *Tetragonisca angustula* (Latreille, 1811), conhecido por jataí, coletada no município de Acrelândia, Acre. Além desses parâmetros, foi determinado o perfil químico da cera cuticular dos insetos, do betume e do pólen das duas espécies. As colméias foram encaminhadas ao laboratório de química onde foi processada a extração do mel, utilizando seringa de vidro. A cera cuticular dos insetos sacrificados foi extraída com hexano, o pólen manualmente e o betume em estufa à temperatura de 80°C. Os parâmetros físico-químicos do mel que apresentaram as maiores divergências foram a acidez livre (Jataí 67,49 ±0,13, Jati 43,37 ±0,18 mEq kg<sup>-1</sup>), acidez total (Jataí 67,49 ±0,13, Jati 43,37 ±0,18 mEq kg<sup>-1</sup>) e açúcares redutores (Jataí 77,30% ±0,13, Jati 70,32% ±0,19). O perfil químico da cera cuticular, pólen e betume foram realizados utilizando cromatografia gás-liquido acoplado a espectrômetro de massa. A análise possibilitou a identificação de compostos que revelou um perfil químico muito similar, apresentando triterpenos pentacíclicos como  $\alpha$ -amirina,  $\beta$ -amirina e seus acetilados, lupeol, acetato de lupeol e a lupenona. Foram também identificados os hidrocarbonetos lineares de cadeia longa como heptacosano (C27), nonacosano (C29), hentriacontano (C31) e tritriacontano (C33). A diferença marcante no perfil químico foi observada na espécie Jati com a identificação de ésteres metílicos e etílicos como o hexadecanoato de metila e hexadecanoato de etila.

**Palavras - chave:** Mel. Abelhas sem ferrão. Triterpenos. Hidrocarbonetos lineares. Ésteres metílicos e etílicos.

## ABSTRACT

The social bees represent a large number of insects with a wide diversity of species, such as *Apis mellifera* species, and specially those of the Meliponini tribe with several groups of native stingless bees that produce honey. Despite the ecological and medicinal importance of Meliponinae honey, there is no specific legislation for its characterization. In this sense, the physico-chemical parameters of the honeys of two bee species Meliponinae: *Tetragonisca weyrauchi* (Schwarz, 1943), generally known as jati, collected in the campus of the Federal University of Acre, and *Tetragonisca angustula* (Latreille, 1811), known as jataí, collected in the city of Acrelândia, Acre. The chemical profile of cuticular wax of the insects, bitumen and pollen of the two species was also determined. The hives were sent to the chemistry laboratory where the extraction of the honey was processed using a glass syringe. The cuticular wax of the sacrificed insects was extracted with hexane, the pollen was manually collected and the bitumen was obtained in a stove at 80°C. The physico-chemical parameters of the honey that presented greater divergences were the free acidity (Jatai  $67.49 \pm 0.13$ , Jati  $43.37 \pm 0.18$  mEq kg<sup>-1</sup>), total acidity (Jatai  $67.49 \pm 0.13$ , Jati  $43.37 \pm 0.18$  mEq kg<sup>-1</sup>) and reducing sugars (Jatai  $77.30\% \pm 0.13$ , Jati  $70.32\% \pm 0.19$ ). The chemical profile of the cuticular wax, pollen and bitumen were performed using gas-liquid chromatography coupled to mass spectrometer. The analysis allowed the identification of compounds that revealed both a very similar chemical profile, presenting pentacyclic triterpenes such as  $\alpha$ -amirine,  $\beta$ -amirine and its acetylates, lupeol and acetylated and lupenone. Long chain linear hydrocarbons such as heptacosan (C27), nonacosane (C29), hentriacontane (C31) and Tritriacontane (C33) have also been identified. The main difference in the chemical profile was observed in the Jati species with the identification of methyl and ethyl esters such as methyl hexadecanoate and ethyl hexadecanoate.

**Key words:** Honey. Bees without sting. Triterpenes. Linear hydrocarbons. Methyl esters

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Mapa de distribuição das Meliponini nas regiões Tropicais e Subtropicais do globo terrestre	11
<b>Figura 2</b>	Imagem da espécie <i>T. weyrauchi</i> , pólen e inseto	18
<b>Figura 3</b>	Imagem da colmeia da espécie <i>T. weyrauchi</i>	18
<b>Figura 4</b>	Cromatograma da cera cuticular da espécie <i>Tetragonisca angustula</i>	35
<b>Figura 5</b>	Espectro na região do infravermelho (IV) da cera cuticular da espécie <i>Tetragonisca angustula</i> .	36
<b>Figura 6</b>	Espectro de massa do heptacosano	37
<b>Figura 7</b>	Espectro de massa do éster octanodec-9-enoato de metila	38
<b>Figura 8</b>	Espectro de massa do acetato de lupeol.	39
<b>Figura 9</b>	Proposta de fragmentação do acetato de lupeol	40
<b>Figura 10</b>	Espectro de massa da lupenona.	41
<b>Figura 11</b>	Proposta de fragmentação da lupenona	41
<b>Figura 12</b>	Espectro de massa do acetato de $\beta$ -amirina.	42
<b>Figura 13</b>	Espectro de massa do acetato de $\alpha$ -amirina	43
<b>Figura 14</b>	Proposta de fragmentação dos acetilados de $\beta$ -amirina e $\alpha$ -amirina	43
<b>Figura 15</b>	Cromatograma do betume da espécie <i>Tetragonisca angustula</i> .	44
<b>Figura 16</b>	Espectro de massa do triterpeno $\beta$ -amirina	45
<b>Figura 17</b>	Espectro de massa do triterpeno $\alpha$ -amirina	46
<b>Figura 18</b>	Cromatograma do pólen da espécie <i>Tetragonisca angustula</i>	47
<b>Figura 19</b>	Espectro na região do infravermelho (IV) do pólen da espécie <i>Tetragonisca angustula</i>	48
<b>Figura 20</b>	Cromatograma da cera cuticular da espécie <i>Tetragonisca weyrauchi</i>	50
<b>Figura 21</b>	Espectro na região do infravermelho (IV) da cera cuticular da espécie <i>Tetragonisca weyrauchi</i>	51
<b>Figura 22</b>	Espectro de massa do (9Z,12Z,15Z)-octadeca-9,12,15-trienoato de metila	52
<b>Figura 23</b>	Espectro de massa do lupeol	53
<b>Figura 24</b>	Proposta de fragmentação do lupeol	54
<b>Figura 25</b>	Cromatograma do betume da espécie <i>Tetragonisca weyrauchi</i> .	55
<b>Figura 26</b>	Fluxograma do pólen da espécie <i>Tetragonisca weyrauchi</i>	56
<b>Figura 27</b>	Espectro na região do infravermelho (IV) do pólen da espécie <i>Tetragonisca weyrauchi</i>	57
<b>Figura 28</b>	Espectro de massa do éster hexadecanoato de metila	58
<b>Figura 29</b>	Espectro de massa do éster hexadecanoato de metila	59
<b>Figura 30</b>	Proposta fragmentação Mc Lafferty	60

## LISTA DE TABELA

<b>Tabela 1</b>	Composição química do mel.....	14
<b>Tabela 2</b>	Parâmetros físico-químicos do mel de abelha da espécie <i>T. angustula</i> , de acordo com diversos autores.....	14
<b>Tabela 3</b>	Coordenadas geográficas de coletas das colmeias e seus números de registros.....	17
<b>Tabela 4</b>	Quantidades de materiais coletados por colmeia.....	18
<b>Tabela 5</b>	Classificação do mel segundo coloração.....	23
<b>Tabela 6</b>	Valores médios dos parâmetros físico-químicos e desvios padrões (DP) do mel de abelhas, jataí e jati.....	27
<b>Tabela 7</b>	Constituintes químicos da cera cuticular, betume e pólen da espécie <i>Tetragonisca angustula</i> .....	49
<b>Tabela 8</b>	Constituintes químicos da cera cuticular, betume e pólen da espécie <i>Tetragonisca weyrauchi</i> .....	61



## SUMÁRIO

1.	<b>INTRODUÇÃO</b>	8
2.	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	10
2.1	<b>Abelhas sem ferrão</b>	10
2.2	<b>Função Primordial das Abelhas Indígenas</b>	11
2.3	<b>Mel</b>	13
2.4	<b>Composição Química</b>	13
2.5	<b>Classificação</b>	15
3.	<b>MATERIAL E METODOS</b>	17
3.1	<b>Coletas das Amostras</b>	17
3.2	<b>Separação das amostras</b>	17
3.3	<b>Parâmetros Físico-químicos</b>	18
3.3.1	Teor de Umidade (%)	19
3.3.2	Teor de Sólidos Solúveis Totais (°Brix)	19
3.3.3	Teor de Cinzas (%)	19
3.3.4	Potencial Hidrogeniônico (pH)	20
3.3.5	Teor de Acidez Livre, Lactônica e Total	20
3.3.6	Açúcares Redutores	21
3.3.7	Atividade Diastásica (Gothe)	22
3.3.8	Cor (ABS)	23
3.3.9	Condutividade Elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	23
3.3.10	5-Hidroximetilfurfural	23
3.3.11	Teste de Lugol	24
3.3.12	Teste de Lund	24
3.3.13	Reação de Fiehe	25
3.4	<b>Análises Espectrométricas</b>	25
3.4.1	Espectros Na Região do Infravermelho	25
3.4.2	Cromatografia gás-Líquido Acoplado ao Espectro de Massa	26
4.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	27
4.1	Umidade (%)	27
4.2	pH	28
4.3	Cinzas	29
4.4	Acidez Livre, Lactônica e Total	30
4.5	Sólidos Solúveis Totais (°Brix)	31
4.6	Cor (ABS)	31
4.7	5-Hidroximetilfurfural	31
4.8	Açúcares Redutores	32
4.9	Atividade Diastásica (Gothe)	33
4.10	Condutividade Elétrica ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	33
4.11	Teste de Lugol, Lund e Fiehe	34
4.12	Constituintes Químicos das Amostras da Espécie <i>Tetragonisca angustula</i>	34
4.12.1	Constituintes Químicos da Cera Cuticular	35
4.12.1.1	Análise dos Espectros na Região do Infravermelho da Cera Cuticular.	35
4.12.1.2	Análise dos Espectros de Massas dos Constituintes Químico da Cera Cuticular.	36

4.12.2	Constituintes Químicos do Betume	44
4.12.2.1	Análise dos Espectros de Massa dos Constituintes Químico do Betume	45
4.12.3	Constituintes Químicos do Pólen	46
4.12.3.1	Análise dos Espectros na Região do Infravermelho do Pólen	47
4.12.3.2	Análise dos Espectros de Massa dos Constituintes do Pólen	48
<b>4.13</b>	<b>Constituintes Químicos da Espécie <i>Tetragonisca weyrauchi</i></b>	49
4.13.1	Constituintes Químicos da Cera Cuticular	49
4.13.1.1	Análise do Espectro na Região do Infravermelho da Cera Cuticular	50
4.13.1.2	Análise dos Espectros de Massa dos Constituintes da Cera Cuticular	51
4.13.2	Constituintes Químicos do Betume	54
4.13.2.1	Análise dos Espectrais de Massa dos Constituintes do Betume	55
4.13.3	Constituintes Químicos do Pólen	55
4.13.3.1	Análise do Espectro na Região do Infravermelho dos Constituintes do Pólen	56
4.13.3.2	Análise dos Espectros de Massa dos Constituintes do Pólen	57
<b>5.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	61
	<b>REFERÊNCIAS</b>	62

## 1. INTRODUÇÃO

O mel, um dos alimentos mais antigos utilizados pela humanidade, é um produto de origem natural, elaborado por abelhas a partir do néctar das flores. Além de suas propriedades alimentícias, o mel também é utilizado nas indústrias de cosméticos e medicamentos, como conservantes de frutas e, até mesmo em oferendas aos deuses (CAMARGO et al., 2002; QUEIROGA et al., 2015).

O Brasil apresenta um grande potencial para a prática da apicultura em função da vasta biodiversidade da sua flora brasileira, com seus vários biomas. Outro fator importante está relacionado com a sua ampla extensão territorial e, por último, o seu clima tropical é temperado, favorável à exploração da apicultura, permitindo desta forma a produção de mel de diversas floras, durante todo o ano (ALMEIDA-FILHO et al., 2011). Após a década de 1970, iniciou-se no Brasil um desenvolvimento e implantação de técnicas adequadas de manejo e produção de mel de abelha do gênero *Apis*, levando a atividade de apicultura a ser praticada em todo território nacional (QUEIROGA et al., 2015).

No continente americano, a utilização do mel de origem das chamadas abelhas sem ferrão, é anterior às práticas da apicultura da *Apis mellifera*, popularmente conhecida como europeia, italiana ou Quanto à sua distribuição geográfica, os meliponíneos ocupam grande parte das regiões de clima tropical, além de regiões de clima temperado subtropical, sendo predominante no território latino americano (SILVA; PAZ, 2012). Várias tentativas têm sido realizadas para introduzir a prática da meliponicultura, nome atribuído à prática da criação de abelhas sem ferrão, em outros países. Dentre essas abelhas, a que apresentou maior interesse dos países receptores foi a *Tetragonisca angustula*, (Latreille, 1811), popularmente conhecida como jataí. Esta espécie pode ser adaptada em diferentes tipos de flora, e por ser muito rústica, produz um mel excelente, além de ser a abelha mais higiênica dentre os meliponíneos (NOGUEIRA-NETO, 1997).

O mel não é um produto de origem animal, uma vez que a abelha o produz a partir do néctar coletado das flores, e não o secreta. Sendo assim, o mel apresenta as suas propriedades organolépticas que podem variar de acordo com a sua origem floral, estado de maturação, processamento e fatores climáticos que influenciam na sua composição física e química (SILVA et al., 2004). Apesar dessas

variações que podem ocorrer, o mel é formado basicamente de açúcares, sendo frutose e glicose os monossacarídeos mais abundantes, mas também podem ser encontrados dissacarídeos como maltose e sacarose e traços de trissacarídeos. A quantidade desses açúcares pode sofrer variações significativas quando levada em consideração a florada utilizada pelas abelhas, bem como variações regionais e climáticas (ZAMORA; CHIRIFE, 2006). Os autores descreveram o mel como sendo uma solução altamente concentrada de açúcares, porém ainda se encontram diversas outras substâncias, como ácidos, proteínas, minerais e outros componentes em menores quantidades, incluindo os pigmentos, coloides e vitaminas.

No Brasil há várias espécies de abelhas nativas, e dentre estas, as chamadas abelhas sem ferrão ou abelhas indígenas. As abelhas meliponíneas são normalmente pequenas, muito menores que as abelhas do gênero *Apis*. Os meliponíneos são conhecidos por abelhas sem ferrão, por possuírem o ferrão atrofiado sendo, portanto, incapaz de ferocar. Essas espécies também são conhecidas por abelhas nativas ou abelhas indígenas, por serem criadas por séculos pela população indígena (RODRIGUES, 2005). A criação de abelhas sem ferrão, meliponicultura, tem uma grande vantagem, pois os meliponíneos são abelhas dóceis, de fácil manejo, baixo investimento para a criação, além de contribuir para a polinização da agricultura local e também da regeneração da vegetação natural da região (VENTURIERI et al., 2003).

A pesquisa brasileira realizada com o mel, em sua grande maioria, tem por objetivo o estudo do mel da *Apis mellifera*, abelha africanizada, o que levou o país a tornar-se um dos maiores produtores de mel do mundo (SABBAG; NICODEMO, 2011). Neste contexto, e com o intuito de contribuir com o conhecimento das propriedades físico-químicas do mel e da cera de abelhas sem ferrão, o presente trabalho tem por objetivo estudar duas espécies de abelhas: *Tetragonisca weyrauchi* (jati) e *Tetragonisca angustula* (jataí) de origem do Estado do Acre.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

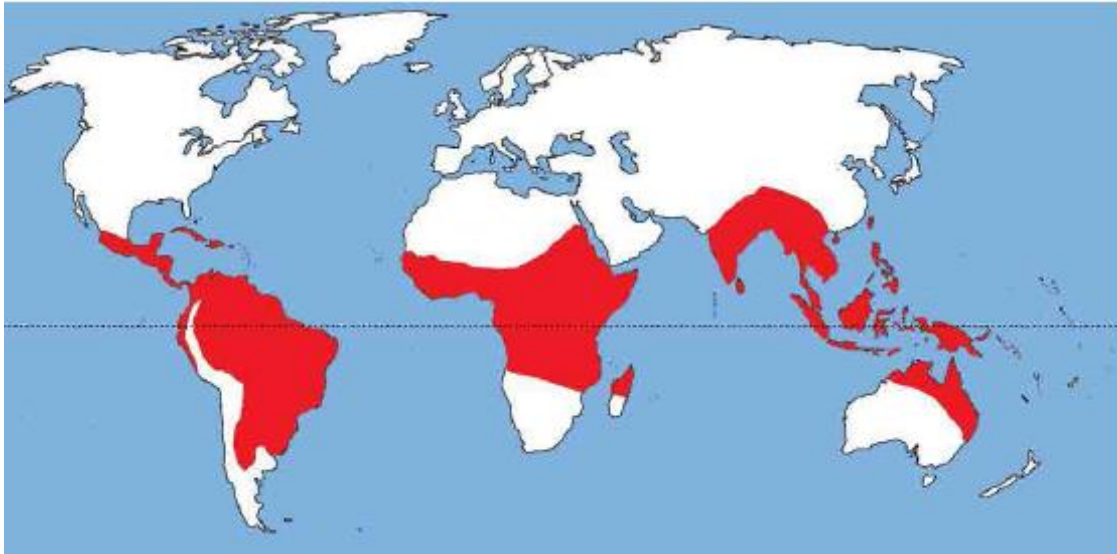
### 2.1 Abelhas Sem Ferrão

Os insetos formam um grande filo zoológico, se dividindo em várias ordens, e que têm uma grande capacidade de se adaptar em qualquer tipo de ambiente. Conforme descreveu Oliveira et al., (2013) já foram catalogadas cerca de um milhão de espécies de insetos, correspondendo a três quartos dos animais conhecidos no planeta terra, porém estima-se a existência de cerca de cinco milhões de espécies de insetos no globo terrestre.

De acordo com a classificação zoológica, as abelhas estão dentro da classe dos insetos, sendo ela desta forma: Reino animalia, Filo Arthropoda, Classe Insecta, Ordem Hymenoptera, Superfamília Apoidea, Família Apidae, Subfamília Meliponinae e Tribos Meliponini e Trigonini (WARWICK et al., 1996; VILAS-BOAS, 2012). Segundo Nogueira-Neto (1997) a superfamília Apoidea é constituída de diversas famílias, contudo as abelhas que tem hábitos sociais mais avançados, como as abelhas sem ferrão, estão dentro da família Apidae. De acordo com o catálogo de Moure (2003), a família Apidae Latreille, 1802 é formada por cinco subfamílias: Andreninae, Apinae, Colletinae, Halictinae e Megachilinae. A família Apinae é constituída por vinte tribos, como a tribo das Meliponini que é formado por trinta e quatro gêneros como a *Tetragonisca weyrauchi* (jati) e a *Tetragonisca angustula* (jataí).

Os meliponíneos, ou abelhas sem ferrão, podem ser encontrados em quase todas as regiões tropicais, principalmente na América Latina e no continente africano, assim como no sudeste asiático e parte do norte da Oceania (OLIVEIRA et al., 2013). Porém é nas Américas onde se localiza a maior parte da diversidade de espécies. Em catalogação recente, foram descritos cerca de 400 tipos, e os locais onde a cultura de criação se manifesta de forma mais ampla e intensa (VILLAS-BÔAS, 2012).

**Figura 1** – Mapa de distribuição das Meliponini nas regiões Tropicais e Subtropicais do globo terrestre (SAKAGAMI, 1982).



A espécie *T. angustula* popularmente conhecida por jataí ocorre praticamente em todo o território nacional e conforme Anacleto et al., (2009) já foram identificadas espécies nos estados do Amazonas, Amapá, Bahia, Ceará, Espírito Santo, Goiás, Maranhão, Minas Gerais, Mato Grosso, Pará, Paraíba, Rio de Janeiro, Rondônia, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e São Paulo. Sobre a espécie *Tetragonisca weyrauchi* (jati), não foi encontrado registro na literatura sendo, portanto uma espécie em estudo inédito. Apesar da ausência de estudo sobre esta espécie, Nogueira-Neto (1997) relatou o nome Jati como nome aplicado a espécie de abelhas pequenas, e que os nomes Jati, Jatai e Jetei são nomes populares atribuídos a espécie *Tetragonisca angustula*.

## 2.2 Função Primordial das Abelhas Indígenas

Os Meliponíneos, nome atribuído às abelhas indígenas ou abelhas que não ferroam -abelhas sem-ferrão- são assim denominados em função de sua classificação zoológica por se encontrar dentro da tribo dos Meliponini. Dentre as espécies de abelhas, os meliponíneos são os principais polinizadores, apresentam colônias populosas e contínuas, podendo apresentar axiomas de preferência florais (SILVA; PAZ, 2012).

Segundo Alvarenga (2014), 90% das espécies de árvores encontradas nas florestas tropicais precisam de insetos para a polinização/dispersão de suas

sementes. Dentre os polinizadores, as abelhas se destacam como sendo as mais importantes. O Brasil ganha destaque mundial na população de abelhas por apresentar uma grande diversidade, sendo mais de 1500 espécies de abelhas de suma importância para manutenção dos biomas existentes (SILVEIRA et al., 2002).

Mesmo com os crescentes estudos acerca dessas espécies de abelhas, ainda há um déficit bem grande no conhecimento de como essas espécies estão distribuídas no território brasileiro. Boa parte dos estudos sugere que as abelhas são mais facilmente encontradas em climas tropicais úmidos e em regiões de cerrado. Neste sentido, há uma necessidade crescente de estudo em outros biomas, como as florestas tropicais secas, pois conhecer como se dá a distribuição das abelhas nesses biomas é de grande importância para a conservação dessas áreas onde predomina florestas secundárias.

Em seu livro, Nogueira-Neto (1997) destacou que dentre as abelhas sem ferrão, a *Tetragonisca angustula*, popularmente conhecida como jataí é a que apresenta maior potencial e que poderia interessar aos países receptores. A adaptação se deve pela facilidade desta espécie em visitar diversas plantas de flores, com também, pela sua característica campestre capaz de produzir um mel de excelente qualidade, além de ser considerada como a abelha mais higiênica de todas as espécies estudadas. A jataí poderia ser introduzida com facilidade nas Américas, no sul da Flórida, em Cuba e nas demais ilhas do Caribe, assim como no Uruguai e no Delta do Rio Paraná até a Argentina. As ilhas tropicais do Pacífico também seriam ótimos locais para essa abelha. Na Europa, o sul de Portugal, a costa da Calábria e o litoral da Sicília, são outros dos muitos lugares favoráveis para o bom desenvolvimento da abelha. Todavia, como em qualquer inserção de animais ou plantas, há um risco quanto à eliminação de espécies nativas com nicho ecológico igual, o que não é provável que aconteça, considerando que a espécie em questão possui um nicho ecológico bastante peculiar, convivendo com muitos Meliponíneos e abelhas de outros grupos em todo o território brasileiro.

### **2.3 Mel**

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), através da Resolução - CNNPA nº 12, de 1978, definiu mel como sendo o produto alimentício produzido pelas abelhas melíferas, a partir do néctar das flores ou das secreções

procedentes de partes vivas das plantas e até mesmo de excreções de insetos sugadores de plantas, que ficam sobre partes vivas de plantas, que as abelhas recolhem, transformam, combinam com substâncias específicas próprias, armazenam e deixam maturar nos favos da colmeia.

Até os anos de 1838 as abelhas sem ferrão eram as únicas produtoras de mel utilizadas no Brasil. Apesar da criação de meliponíneos não apresentar rendimento econômico significativo, quando comparadas a outras espécies com maior produtividade, sua importância está alicerçada no seu papel de polinizadores e na recuperação da floresta secundária.

Um grande problema que essas espécies enfrentam é o intenso desmatamento e o uso de pesticidas agrícolas, reduzindo a disponibilidade de substratos para a construção dos ninhos, o que torna de suma importância a viabilização de Meliponários. A criação dessas abelhas sociais e manejo adequado em colmeias artificiais contribuem de forma eficaz para que se evite a extinção e a reintrodução na natureza (MALKOWSKI, 2010).

As abelhas sem ferrão são dóceis e podem ser integradas a plantios florestais, de fruteiras e de culturas rápidas, contribuindo através da polinização, podendo contribuir também para o aumento da produção agrícola e reconstrução da vegetação (VENTURIERI et al., 2003).

## **2.4 Composição Química**

O mel é considerado uma solução concentrada de açúcares (75%), com predominância dos monossacarídeos (Tabela 1, pág 33), como a glicose e frutose e pequenas quantidades de dissacarídeos, como a sacarose e maltose; água (20%) e minerais como cobre, magnésio, cálcio e potássio, (ALQARNI et al., 2014; DAMASIA-GOMES et al., 2015). Conforme Kamal e Klen (2011), a concentração de água varia de 17 a 20% e os açúcares frutose, sacarose e glicose caracterizam a doçura do mel, sendo determinante a concentração da frutose, por apresentar poder adoçante superior aos demais açúcares. A composição química do mel, além dos carboidratos, também é constituída de outras substâncias como ácidos, sais minerais, proteínas, vitaminas, alcoóis, pigmentos e coloides, originando um produto bastante diversificado quanto a sua cor, sabor e aroma. Essas características dependem fundamentalmente da origem do néctar, das condições climáticas e



geográficas (ESCUREDO et al., 2014, SILVA et al., 2016). A Tabela 1 descreve a composição típica do mel.

**Tabela 1** - Composição química do mel

Parâmetros	Média	Taxa de variação	Desvio padrão
Frutose(%)	38,38	30,91 – 44,26	1,77
Glicose (%)	30,31	22,89 – 40,75	3,04
Minerais (%)	0,169	0,020 – 1,028	0,15
Umidade (%)	17,2	13,4 – 22,9	1,46
Açúcares redutores (%)	76,75	61,39 – 83,72	2,76
Sacarose (%)	1,31	0,25 – 7,57	0,87
pH	3,91	3,42 – 6,10	---
Acidez Total (meq kg <sup>-1</sup> )	29,12	8,68 – 59,49	10,33
Proteínas (mg 100g <sup>-1</sup> )	168,8	57,7 – 567	70,9

VIT et al., 2004.

Os requisitos estabelecidos pelo MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), segundo a instrução normativa nº 11, de 20 de outubro de 2000, caracterizam os parâmetros físico-químicos; umidade, açúcares redutores, acidez, atividade diastásica e cinzas no controle de qualidade do mel, e apesar da legislação vigente não fazer menção de um controle para os méis de abelhas nativas, alguns trabalhos sugerem taxa de variação para esses parâmetros (Tabela 2).

**Tabela 2** - Parâmetros físico-químicos do mel de abelha da espécie *T. angustula*, de acordo com diversos autores.

Parâmetros	Autores				
	1	2	3	4	5
Umidade (%)	23,4	25	25	25	23,4
pH	4,1	4,2	-	4,19	3,79
Cinzas (%)	0,39	0,36	0,36	0,16	0,42
Acidez Livre (meq kg <sup>-1</sup> )	45,23	-	69,06	-	70,85
Acidez Lactônica (meq kg <sup>-1</sup> )	-	2,86	2,86	-	-
Acidez Total (meq kg <sup>-1</sup> )	-	69,06	71,92	27,25	-
Sólidos Solúveis Totais (°Brix)	-	-	-	-	-
5-HMF (mg kg <sup>-1</sup> )	-	55,63	55,63	0,79	4,01
Açúcares Redutores (%)	-	53	53	60,54	55,02
Atividade Diastásica (Gothe)	32,28	-	-	-	16,63
C.E. (µS/cm)	1337,30	-	-	213,01	1202

1-Anacleto et al. (2009); 2- Damasia-Gomes et al. (2015); 3- Oliveira et al., (2013); 4- Chiapetti e Braghin, (2013); 5- Pereira, (2010)

Dentre das abelhas nativas, a *Tetragonisca angustula* se destaca por sua ampla distribuição geográfica podendo ser encontrada em todo território nacional, o que a torna objeto de estudo para diversos trabalhos. Na Tabela 2 estão descritos

valores para o mel da *T. angustula* em cinco diferentes trabalhos. Vale levar em consideração que a variação nos valores se deve em virtude de inúmeros fatores como, por exemplo, florada, solo, região.

## **2.5 Classificação**

Segundo instrução normativa Nº 11, de 20 de outubro de 2000, publicada pelo Ministério da Agricultura e do Abastecimento, tendo em vista o disposto na Resolução MERCOSUL GMC 89/99, aprovou-se o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade do Mel, classificando o mel em três categorias: conforme a origem, o procedimento de obtenção e conforme a apresentação.

2.5.1 Conforme a origem o mel pode ser classificado em:

a) Mel floral

Definido como produto obtido dos néctares das flores e, que são classificados em duas subcategorias:

1) Mel unifloral ou monofloral

Mel de origem de flores de uma mesma família, gênero ou espécie e possui características sensoriais, físico-químicas e microscópicas próprias.

2) Mel multifloral ou polifloral

Mel obtido a partir de diferentes origens florais.

b) Melato ou mel de melato:

Mel obtido principalmente a partir de secreções das partes vivas das plantas ou de excreções de insetos sugadores de plantas que se encontram sobre elas.

2.5.2 Conforme o procedimento de obtenção do mel dos favos é classificado em:

a) Mel escorrido:

Mel obtido por escorrimento dos favos desoperculados, sem larvas.

b) Mel prensado:

Mel obtido por prensagem dos favos, sem larvas.

c) Mel centrifugado:

Mel obtido por centrifugação dos favos desoperculados, sem larvas.

2.5.3 Conforme sua Apresentação e/ou Processamento o mel pode ser classificado em:

a) Mel

Produto em estado líquido, cristalizado ou parcialmente cristalizado.

b) Mel em favos ou mel em secções

Mel armazenado pelas abelhas em células operculadas de favos novos, construídos por elas mesmas, que não contenham larvas e comercializado em favos inteiros ou em secções de tais favos.

c) Mel com pedaços de favo

Mel que contém um ou mais pedaços de favo com mel, isentos de larvas.

d) Mel cristalizado ou granulado

Mel que sofreu um processo natural de solidificação, como consequência da cristalização dos açúcares.

e) Mel cremoso

Mel que apresenta uma estrutura cristalina fina, que pode ter sido submetido a um processo físico, que lhe confira essa estrutura e o torne fácil de untar.

f) Mel filtrado

Mel que foi submetido a um processo de filtração, sem alterar o seu valor nutritivo.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Coleta das Amostras

A amostra de mel da espécie de abelhas sem ferrão, *Tetragonisca angustula* (jataí), foi coletada em propriedade privada na área rural do município de Acrelândia, no estado do Acre. No local de coleta a vegetação apresentava predominância de mata nativa característica da região. A espécie *Tetragonisca weyrauchi* (jati) foi coletada no bloco do Laboratório de Plantas Medicinais e Biodiesel da Química no Campus da Universidade Federal do Acre (UFAC), localizado nas proximidades da área florestal do Parque Zoobotânico (PZ), onde predomina floresta secundária. A Tabela 3 mostra as coordenadas geográficas onde foram realizadas as coletas das respectivas espécies. As amostras coletadas foram enviadas ao Laboratório de Plantas Medicinais e Biodiesel da Ufac, para a separação do mel, do pólen e da cera. As espécies foram identificadas pelo professor Dr. Elder Morato, entomólogo da Ufac, sendo tombadas e arquivadas posteriormente na coleção de abelhas do Laboratório de Ecologia e Insetos da universidade.

**Tabela 3** - Coordenadas geográficas de coletas das colmeias e seus números de registros

<b>Espécies</b>	<b>Latitude Sul</b>	<b>Longitude Oeste</b>	<b>Nº Registro</b>
<i>Tetragonisca angustula</i>	10° 07' 01.9"	67° 08' 34.4"	RAS-001
<i>Tetragonisca weyrauchi</i>	9° 57' 23.1"	67° 51' 58.4"	LKA-002

#### 3.2 Separações das Amostras

Após coletadas as colmeias, parte das abelhas foi sacrificada para extração da cera cuticular das abelhas, que foi realizada com hexano, sendo o solvente concentrado sob pressão reduzida utilizando um evaporador rotativo. Da colmeia foi obtido o mel retirado com seringa de vidro, sendo transferido para frasco âmbar e mantido sob refrigeração. O pólen foi retirado manualmente dos favos e posteriormente, seco em estufa de circulação de ar forçado a 45°C, para retirada completa da umidade. Em seguida, o betume foi separado e levado à estufa por 8

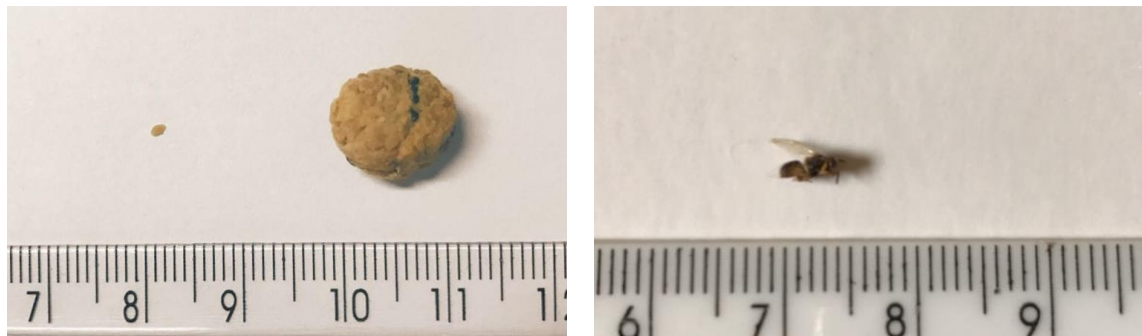
horas sob temperatura de 100-120°C, a fim de separar a cera de outras impurezas. As massas obtidas estão registradas na Tabela 4.

**Tabela 4** - Quantidades de materiais coletados por colmeia.

Espécies	Amostras			
	Mel (g)	Pólen (g)	Betume (g)	Cera Cuticular (g)
<i>T. angustula</i>	241 g	105 g	340 g	0,23 g
<i>T. weyrauchi</i>	178 g	90 g	250 g	0,12 g

Foram registradas as imagens da espécie *T. weyrauchi* por se tratar de uma espécie inédita e pouco estudada em nível de território nacional. Esta espécie possui característica de desenvolver a entrada da colmeia em forma de tubo. Muito provavelmente este sistema é usado para proteção do ninho contra umidade e ataque de outros insetos (Fig. 3).

**Figura 2-** Imagem da espécie *T. weyrauchi*, pólen e inseto



**Figura 3-** Imagem da colmeia da espécie *T. weyrauchi*.



### 3.3 Parâmetros Físico - químicos

#### 3.3.1 Teor de Umidade (%)

O teor de umidade foi determinado por refratometria determinado em temperatura ambiente. Foi utilizado refratômetro Abbé, modelo NI WYA-2S, seguindo metodologia estabelecida pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), utilizando a tabela de Chataway para conversão do índice de refração para umidade em porcentagem (%), sendo corrigido o valor adicionando 0,00023 ao índice de refração para cada grau acima de 20°C e subtraindo 0,00023 para cada grau abaixo.

#### 3.3.2 Teor de Sólidos Solúveis Totais (°Brix)

Os sólidos solúveis totais foram determinados conforme o método refratométrico utilizando o refratômetro de Abbé, modelo Ni WYA-2S, onde os resultados foram expressos diretamente pelo equipamento em °Brix (IAL, 2008).

#### 3.3.3 Teor de Cinzas (%)

O teor de cinzas foi determinado pelo método de incineração a 550°C, utilizando mufla Fornitec, modelo 1615. Inicialmente foi secada a cápsula de porcelana a 105°C por 2 horas e resfriado em dessecador até a temperatura ambiente. Foram utilizados 5 g de amostra, que foi inicialmente carbonizada utilizando o bico de bunsen. Em seguida foi incinerada em mufla a 550°C por 2 horas e resfriado em dessecador a temperatura ambiente e pesado. O processo foi repetido até obter peso constante. O teor de cinzas foi calculado através da equação (1) (IAL, 2008):

$$\frac{100 \times N}{P} = \% \text{ de cinzas} \quad (1)$$

Onde,

N = número de gramas de cinzas após a incineração

P = número de gramas da amostra usada

### 3.3.4 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH foi determinado pelo método potenciométrico, usando 10 g da amostra de mel diluída em 100 mL de água destilada, agitando o conteúdo até que as partículas ficassem uniformemente suspensas. O pH foi determinado com o auxílio de um pHmetro QUIMIS, modelo Micronal, previamente calibrado (IAL, 2008).

### 3.3.5 Teor de Acidez Livre, Lactônica e Total

A acidez foi determinada segundo o método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). A acidez livre foi calculada através da titulação com hidróxido de sódio até o ponto de equivalência. A acidez lactônica foi obtida pela adição de um excesso de hidróxido de sódio que foi titulado com ácido clorídrico e a acidez total foi obtida pela somatória entre acidez livre e lactônica.

Foram pesados 10 g da amostra em um béquer de 250 mL e dissolvidos em 75 mL de água, com agitação magnética. Inicialmente foi determinado o pH com o auxílio de um pHmetro QUIMIS, modelo Micronal, previamente calibrado. Posteriormente, a solução de mel foi titulada com hidróxido de sódio 0,05 M até pH 8,5, anotando o volume (V). Imediatamente, foram adicionados 10 mL de solução de hidróxido de sódio a 0,05 M e, titulou-se com ácido clorídrico 0,05 M até o pH 8,30 (Va). Foi usado como branco, 75 mL de água, sendo titulado com hidróxido de sódio 0,05 M (Vb) até pH 8,5.

O cálculo do valor de acidez livre foi utilizado à equação (2), para acidez lactônica, a equação (3) e para acidez total, a equação (4).

Cálculo da Acidez Livre

$$\text{Acidez Livre} = \frac{(V - V_b) \times 50 \times f}{p} \quad (2)$$

Onde:

Acidez Livre = Em miliequivalente por kg de amostra

V = número de mL da solução de NaOH 0,05 M gasto na titulação

Vb = número de mL de solução de NaOH 0,05 M gasto na titulação do branco

f = fator da solução de NaOH 0,05 M

P = massa da amostra em grama

Cálculo da Acidez Lactônica

$$\text{Acidez Lactônica} = \frac{(10 - V_a) \times 50 \times f}{p} \quad (3)$$

Onde:

Acidez Lactônica = Em miliequivalente por kg de amostra

V<sub>a</sub> = número de mL de solução de HCl 0,05 M gasto na titulação

f = fator da solução de HCl 0,05 M

P = massa da amostra em grama

Cálculo da Acidez Total

$$\text{Acidez Total (em milequivalentes por kg)} = \text{Acidez Livre} + \text{Lactônica} \quad (4)$$

### 3.3.6 Açúcares Redutores

Os açúcares redutores foram determinados de acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008). Foi preparada uma solução aquosa de 2 g da amostra em balão volumétrico de 200 mL. Uma alíquota de 50 mL foi diluída quantitativamente a 100 mL, que foi usada como solução titulante. Em um balão de fundo chato de 250 mL foram adicionados 5 mL de cada solução A e B de Fehling, contendo 7 mL de água. Usando bureta de 25 mL com a solução titulante, foram adicionados 15 mL ao balão de fundo chato com a solução de Fehling, levando à solução a ebulição moderada. Em seguida, foi adicionado 1 mL da solução de azul de metileno (1%), ainda em ebulição e finalizada a titulação até a descoloração do indicador (V<sub>1</sub>). O cálculo do teor de açúcares redutores foi realizado utilizando a equação (5) descrita a seguir:

$$\text{Açúcares Redutores} = \frac{(2 \times 1000)}{(P \times V)} \quad (5)$$

Onde:



Açúcares Redutores = Equivalentes em g 100g<sup>-1</sup> em açúcar invertido (%)

P= massa de amostra em gramas usada para a preparação da solução titulante

V= número de mL (V<sub>1</sub>) da solução titulante da amostra gasto na titulação

### 3.3.7 Atividade Diastásica (Gothe)

Determinada usando 5 g de amostra de mel diluídos com 10 mL de água destilada e 2,5 mL de tampão de acetato de sódio (1,59 M, pH = 5,3). A solução foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL contendo 1,5 mL de NaCl a 0,5 M, e completado o volume. Uma alíquota de 10 mL foi incubada em banho termostático à 40°C juntamente com a solução de amido a 1% (m/v), por 5 minutos. Logo após, foram retirados 5 mL da solução de amido e adicionados a solução de mel, permanecendo no banho por mais 5 minutos. Depois de decorrido o tempo, foi retirado 1 mL e rapidamente adicionado a 10 mL de solução de iodo a 0,0007 M. A absorbância foi medida a 660 nm, em intervalo de 5 minutos, usando espectrofotômetro UV-VIS da SHUMADZU, modelo SP-220. Um gráfico de absorbância versus tempo foi registrado até obter valor menor que 0,235 (CHUTTONG et al., 2016). O cálculo foi realizado segundo Instituto Adolfo Lutz (2008), conforme a equação (6).

$$\text{Atividade Distásica} = \frac{300}{T_x} \quad (6)$$

Onde:

T<sub>x</sub> - Tempo em minuto da reação ao atingir o índice 0,235

### 3.3.8 Cor

A cor foi verificada conforme método de Bianchi (LACERDA et al., 2010) que consiste na medida da absorbância a 635 nm de uma solução aquosa a 50% (m/v) do mel em água. A solução foi deixada em repouso por 15 minutos e determinada a absorbância em espectrofotômetro UV-VIS, SHUMADZU, modelo SP-220. A classificação foi dada conforme a escala de Pfund (Tab. 5).

**Tabela 5 - Classificação do mel segundo coloração**

<b>Cor do Mel</b>	<b>mm Pfund</b>	<b>Abs<sub>635</sub></b>
Branco-água	1 a 8	0,030 ou menos
Extra-branco	8 a 17	0,030 a 0,060
Branco	17 a 34	0,060 a 0,120
Âmbar extra-claro	34 - 50	0,120 a 0,188
Âmbar claro	50 - 85	0,188 a 0,440
Âmbar	85 - 114	0,440 a 0,945
Âmbar escuro	> 114	> 0,945

### 3.3.9 Condutividade Elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )

A condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) foi medida em solução aquosa de mel a 20%, utilizando condutímetro HANNA, modelo HI8820, Digimed (SOHAIMY et al., 2015).

### 3.3.10 Hidroximetifurfural (5-HMF)

O índice de 5-HMF foi determinado de acordo com o Instituto Adolfo Lutz (2008). Cerca de 5 g da amostra foram diluídos com 25 mL de água em balão volumétrico de 50 mL. Foi adicionado 0,5 mL de cada solução, Carrez I e II e completando o volume com água. A solução foi filtrada desprezando-se os primeiros 10 mL. Alíquotas de 5 mL foram adicionadas em tubos de ensaio com 5 mL de água. O branco foi determinado com 5 mL da solução de bissulfito de sódio 0,2% em 5 mL de água. A absorbância foi determinada a 284 e 336 nm, usando espectrofotômetro UV-VIS da SHUMADZU, modelo SP-220.

O cálculo foi realizado segundo a equação (8)

$$\text{HMF} = \frac{(A_{284} - A_{336}) \times 149,7 \times 5}{P} \quad (8)$$

Onde,

HMF = Hidroximetilfurfural em  $\text{mg kg}^{-1}$

$A_{284}$  = leitura da absorvância a 284 nm

$A_{336}$  = leitura da absorvância a 336 nm

P = massa da amostra em g

5 = massa nominal da amostra

### 3.3.11 Teste de Lugol

O teste de Lugol foi realizado com 10 g de amostra diluída com 20 mL de água em um béquer. Em banho-maria foi aquecido por uma hora e após resfriado à temperatura ambiente, foi adicionado 0,5 mL da solução de Lugol. Na presença de glicose comercial ou xaropes de açúcar, a solução adquire coloração de marrom-avermelhada a azul. A intensidade da cor depende da qualidade e da quantidade das dextrinas ou amido, presentes na amostra fraudada (IAL, 2008).

### 3.3.12 Teste de Lund

O teste de Lund foi realizado com 2 g da amostra diluída em 20 mL de água, em uma proveta de 50 mL, com tampa. Foram adicionados 5 mL de solução de ácido tânico 0,5% e água até completar o volume de 40 mL. Após 24 horas em repouso foi observada a presença de precipitado na proveta no intervalo de 0,6 a 3,0 mL. Na presença de mel adulterado não haverá formação de precipitado ou excedera o volume máximo do referido intervalo (IAL, 2008).

### 3.3.13 Reação de Fiehe

A reação de Fiehe foi realizada com 5 g de amostra dissolvidos em 5 mL de éter etílico. A fase orgânica foi transferida para um tubo de ensaio e adicionado 0,5 mL de solução clorídrica de resorcina 5%, deixando em repouso por 10 minutos. Na presença de glicose comercial ou de mel superaquecido, aparecerá uma coloração vermelha intensa, indica fraude (IAL, 2008).

### 3.4 Análises Espectrométricas

#### 3.4.1 Espectros Na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho das amostras: pólen, betume e cera cuticular das espécies *T. weyrauchi* e *T. angustula* foram realizadas no Instituto de Análise Forense (IAF) do Departamento de Polícia Técnico Científica da Polícia Civil do Estado do Acre, em aparelho da PerkinElmer Spectrum Version 10.4.

#### 3.4.2 Cromatografia gás-Líquido Acoplado ao Espectro de Massa

As amostras cromatográficas do pólen, betume e cera cuticular da espécie *T. weyrauchi* e *T. angustula* foram realizadas no Instituto de Análise Forense (IAF) do Departamento de Polícia Técnico Científica da Polícia Civil do Estado do Acre, em aparelho CGL/EM, modelo 5975C da Agilent Technologies. Foi utilizada coluna capilar HP-5MS (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno x filme de 0,25 µm) e hélio (He) como gás de arraste, em modo splitless. A temperatura do injetor foi de 290°C, em programação de gradiente com temperatura inicial de 80°C, por cinco minutos, aumentando 4°C min<sup>-1</sup> até 285°C, permanecendo por 40 minutos. A temperatura do detector e da interface do sistema CGL/EM foi de 290°C. O detector de massas operou com ionização por impacto de elétrons a 70 eV. Os espectros foram registrados fazendo uma varredura de massas de 30 a 600 Dalton.

A quantidade injetada foi de 1 µL de cada amostra, e a identificação dos compostos, registrados conformes os cromatogramas, foi feita por meio de comparação direta dos espectros de massas das amostras registradas com aquelas existentes na biblioteca W9N11 e NIST08.LIB do banco de dados dos equipamentos e por meio de comparação visual com os espectros de massa publicados no banco de dados do National Institute of Standards and Technology (NIST, 2010).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 6 apresenta os valores médios dos parâmetros físico-químicos analisados e os respectivos desvios padrões (DP) dos méis analisados das espécies *Tetragonisca angustula* (jataí) e *Tetragonisca weyrauchi* (jati).

**Tabela 6** - Valores médios dos parâmetros físico-químicos e desvios padrões (DP) dos méis de abelhas, jataí, e jati.

Parâmetros	Amostras/DP	
	<i>Tetragonisca angustula</i>	<i>Tetragonisca weyrauchi</i>
Umidade (%)	21,20 ± 0,11	19,80 ± 0,13
pH	4,13 ± 0,30	4,03 ± 0,01
Cinzas (%)	0,48 ± 0,11	0,32 ± 0,04
Acidez Livre (meq kg <sup>-1</sup> )	66,96 ± 0,12	43,37 ± 0,18
Acidez Lactônica (meq kg <sup>-1</sup> )	0,53 ± 0,13	0,25 ± 0,18
Acidez Total (meq kg <sup>-1</sup> )	67,49 ± 0,13	43,37 ± 0,18
Sólidos Solúveis Totais (°Brix)	77,60 ± 0,11	73,51 ± 0,13
Cor (ABS)	1,122 ± 0,04	1,021 ± 0,01
5-Hidroxiacetilfurfural (mg kg <sup>-1</sup> )	21,52 ± 0,37	19,59 ± 0,65
Açúcares Redutores (%)	77,30 ± 0,13	70,32 ± 0,19
Atividade Diastásica (Gothe)	12,5 ± 0,08	12,5 ± 0,01
Condutividade Elétrica (mS cm <sup>-1</sup> )	0,725 ± 0,87	0,683 ± 0,91
Teste de Lugol	Negativo	Negativo
Teste de Lund (cm)	1,6 ± 0,24	1,2 ± 0,14
Teste de Fiehe	Negativo	Negativo

##### 4.1 Umidade (%)

O teor de umidade (%) encontrado foi de 21,20 (± 0,11) para jataí e 19,80 (± 0,13) para jati. Este parâmetro representa o segundo maior componente centesimal, em concentração, em amostras de méis. De acordo com Almeida-Filho *et al.* (2011), esses valores podem variar entre 15% e 21% e depende do clima, do tipo de flora da região, e do período de coleta. Este intervalo também foi descrito por Kamal e Klein, (2011). Embora o valor da *Tetragonisca angustula* 21,20 (± 0,11) esteja acima do regulamentado pela legislação brasileira, que estabeleceu o valor máximo de 20% para as abelhas *Apis Mellifera* (BRASIL, 2000), os valores estão dentro da faixa para o mel das abelhas sem ferrão, conforme Villas-Bôas (2012), que

descreveu uma variação elevada na taxa de umidade, 25% a 35%. Esses valores também estão em conformidade com os obtidos por Souza *et al.* (2004), estudando várias espécies de abelhas sem ferrão onde registraram a média de 28,6%. Outro estudo publicado por Anacleto *et al.* (2009), para 11 méis de *T. angustula*, apresenta valores de umidade variando entre 23% e 32,5%, com média de 24,37%. Já a pesquisa realizada por Chuttong *et al.* (2016), que estudaram amostras de méis de várias espécies de abelhas sem ferrão, da região da Tailândia, apresentou valor médio de 31,0%, tendo a espécie *Tetrigona apicalis* registrado o maior teor de umidade, 47,37% e *T. fuscobalteata* o menor teor, com 25,27%. Damasia-Gomes *et al.* (2015), analisando as características físico-químicas de méis de origem brasileira, observaram que o teor de umidade para as amostras de méis sem ferrão variaram de 23,79% a 28,79%, respectivamente para *Melipona fasciculata* e *M. mandacaia* e para *Apis* 17,88%. Evangelista-Rodrigues *et al.* (2005), ao analisarem os méis da abelha sem ferrão *Melipona scutellaris* registraram teor médio de 25,26%, Dardon e Enriquez (2008), estudando o mel de 9 espécies de abelhas sem ferrão da Guatemala, encontraram valores superiores à 30,26 % para o teor de umidade. Os valores de umidade registrados em estudos mencionados anteriormente, para méis de abelha sem ferrão, encontram-se acima do estabelecido pela legislação brasileira de *Apis Mellifera* 20% (BRASIL, 2000), reforçando a necessidade de estabelecimento de normas para os méis de abelha sem ferrão.

O teor de umidade registrado para a espécie *T. weyrauchi* foi de 19,80 ( $\pm$  0,13), sendo o menor índice obtido para as espécies nativas, registradas na literatura. Vale ressaltar que não existem estudos publicados sobre os parâmetros físico-químicos do mel dessa espécie. O teor de umidade desta espécie pode ser justificado em função da mesma apresentar característica peculiar de vedação da colmeia, mantendo-se fechada em períodos noturnos e de chuvas intensas.

#### 4.2 pH

A legislação brasileira não faz menção a análise de pH como padrão de qualidade. Porém, Venturini *et al.* (2007), afirmaram que o pH ideal para méis seja inferior a 4,00. Este parâmetro pode ser influenciado pelo solo, pelo pH do néctar, detritos mandibulares da abelha acrescida ao néctar no momento da coleta, transporte até a colmeia e a concentração de diferentes ácidos (ALVES *et al.*, 2005).

Queiroga *et al.* (2015), relataram que a origem botânica também influencia o pH, sendo geralmente inferior a 4,0 para mel de origem floral e superior a 4,5 para os méis de melato.

Ao estudarem amostras de mel de dez abelhas nativas Chuttong *et al.*, (2016) encontraram uma média de pH de 3,36 e concluíram que os méis da região da Tailândia são relativamente mais ácidos que os já encontrados na América do Sul. Em outro estudo, feito por Souza *et al.*, (2006) que ao compilarem dados de 152 espécies de abelhas sem ferrão a partir do ano de 1964 encontraram uma faixa de pH variando entre 3,15 e 4,66.

#### 4.3 Cinzas (%)

Os teores de cinzas encontrados nas amostras estudadas apresentaram uma variação entre 0,48 ( $\pm 0,11$ ) a 0,93 ( $\pm 0,04$ ). Valores aproximados foram registrados por Chuttong *et al.*, (2016) que observaram uma variação de 0,245 para as espécies *T. collina* e *L. terminata* e 3,1 para *T. melanoleuca*. Outro estudo feito por Paulino *et al.* (2009), em 13 amostras de méis da região do Ceará registrou uma variação de 0% e 1,34%, Paulino *et al.*, (2009) afirmam ainda que quando o mel é puro e há um processamento correto, este apresenta menos de 1% no teor de cinzas, o que torna o parâmetro importante para identificação de irregularidade em méis, como por exemplo resíduos de tinta, madeiras e outros detritos. Chaves *et al.*, (2013) ao estudarem amostras de mel da espécie nativa *Melipona fulva*, obtiveram variação de 0,58% a 1,8% na análise de cinzas, utilizando o método de incineração, já no teste feito com o condutímetro não houve variação significativa tendo uma média de 0,0177% no teor de cinzas a 20 °C. Para Chaves *et al.* (2012), o teor de cinzas no mel indica a quantidade de minerais presente na amostra. Já Abadio Finco *et al.*, (2010) registraram uma variação de 0,01 a 0,3% dentro dos valores estabelecidos pela legislação brasileira de 0,6% (BRASIL, 2000). Um estudo feito por Marchini *et al.* (2004), ao estudarem o mel de abelhas no estado de Tocantins, registraram uma variação de 0,0540 % a 0,6022% no conteúdo de cinzas, valores semelhantes ao encontrado por Felsner *et al.* (2004), que obtiveram variação 0,319%-0,423% para méis de eucalipto e 0,078%-0,128% para méis de laranjeiras.

O conteúdo de cinza está diretamente ligado com a coloração do mel, pois quanto mais escuro for o mel maior será o teor de cinza (SOUZA *et al.*, 2009).

#### 4.4 Acidez Livre, Lactônica e Total

Os resultados obtidos de acidez livre, em meq kg<sup>-1</sup>, foram de 43,37 (±0,18) para a espécie *T. weyrauchi* e 66,96 (±0,12) para *T. angustula* e, respectivamente, para acidez lactônica de 0,25 (±0,18) a 0,53 (±0,13) (Tabela 6). Estes parâmetros não são exigidos pela legislação brasileira e, neste sentido, a exigência para o controle de qualidade se refere ao parâmetro de acidez total, com limite máximo de 50 meq kg<sup>-1</sup>, que é dada pela soma da acidez livre com a lactônica (BRASIL, 2000).

Os estudos realizados por Silva *et al.*, (2004) obtiveram para acidez livre do mel de *Apis* variação de 10,10 a 31,03, valores bem abaixo dos encontrados neste trabalho, o que é plenamente aceitável uma vez que se trata de mel de *Apis*, Silva *et al.*, (2004) afirmam que os tipos de florada influenciam na acidez do mel, uma vez que tem origem através de diversos ácidos orgânicos contidos no néctar coletado pelas abelhas que, pela ação da glicose-oxidase, originam o ácido glucônico. Observa-se também que os valores de acidez estão diretamente ligados com o pH do mel, onde acidez elevada demonstra pH baixo e vice-versa. Um estudo feito por Chiapetti e Braghini (2013), com méis de jataí, obtiveram uma acidez de 25,66 e 29,31 nas duas amostras realizadas, diferindo apenas o ponto de coleta. Valores semelhantes foram obtidos por Richter *et al.* (2011), ao estudarem 19 amostras de méis produzidas na cidade de Pelotas-RS. Os autores registraram variação de 13,45 a 42,93 para a acidez total. Da mesma forma, a acidez total das amostras avaliadas por Evangelista-Rodrigues *et al.*, (2005) registraram uma variação de 25 a 45 meq kg<sup>-1</sup>. A acidez do mel, assim como o teor de umidade, representa um importante componente que contribui com o controle no desenvolvimento de microorganismo. Este parâmetro está relacionado com a variação de ácidos orgânicos, que compõem a constituição química do néctar coletado pelas abelhas e, também com a função da enzima glicose-oxidase, que pode atuar oxidando a glicose originando ácido glucônico (ALMEIDA-FILHO *et al.*, 2011). Outro fator que contribui, está relacionado com a concentração de minerais, principalmente com relação à presença de potássio e cálcio (PONTARA *et al.*, 2012).



#### 4.5 Sólidos Solúveis Totais (°Brix)

Os sólidos solúveis totais (quantidades de sólidos que se encontram dissolvidas na água existente em um determinado alimento, determinados em graus Brix, °Brix) apresentaram neste trabalho valores de 77,60 ( $\pm 0,11$ ) °Brix para *T. angustula* e 73,51 ( $\pm 0,13$ ) °Brix para *T. weyrauchi*. Valores aproximados foram obtidos por Almeida-Filho *et al.*, (2011) que obtiveram uma variação de 75,09 a 80,15°Brix ao analisarem 8 amostras de méis de abelhas comerciais. Gois *et al.*, (2015) registraram uma variação de 70,06 a 81,50°Brix ao analisarem 30 amostras de méis do estado da Paraíba. A legislação brasileira não faz menção para esse parâmetro, uma vez que sua concentração está diretamente relacionada com a quantidade de açúcares presentes no mel.

#### 4.6 Cor

A cor representa uma propriedade organoléptica que mais influencia o consumidor, que normalmente escolhe o produto pela aparência. Este parâmetro está relacionado com a florada. As amostras analisadas das espécies *T. weyrauchi* e *T. angustula* registraram uma média para a absorvância de 1,021 e 1,122 respectivamente. Dessa forma, ambas as espécies foram classificadas como âmbar escuro, conforme a escala de Pfund, absorvância  $> 0,945$  (Tab. 5). Os estudos de Aguiar *et al.*, (2012) revelaram uma variação na coloração de âmbar claro a âmbar escuro para a *T. angustula*. De acordo com os estudos feitos por Dobre *et al.*, (2005) o aumento da intensidade de cor pode estar relacionado também a um aumento do efeito antioxidante no mel. Para o mercado internacional, a cor é uma característica muito importante. Os méis claros são os preferidos para consumo em sua forma natural e alcançam melhores ofertas no mercado consumidor. Por sua vez, o mel de cor escura obtém preços inferiores e são destinados para uso industrial de alimentos (PAIVA *et al.*, 2012).

#### 4.7 Hidroximetilfurfural (5-HMF)

O teor de 5-hidroximetilfurfural medido em  $\text{mg kg}^{-1}$  encontrado nas amostras analisadas foram de 19,59 ( $\pm 0,65$ )  $\text{mg kg}^{-1}$  para jati e de 21,52 ( $\pm 0,37$ )  $\text{mg kg}^{-1}$  para jataí, estando dentro das normas brasileiras que estabeleceu o máximo

de 60 mg kg<sup>-1</sup> (BRASIL, 2000). Este metabólito é um produto formado da reação de Maillard que pode ser catalisada pela presença de ácido ou quando o mel é submetido a tratamento térmico (SILVA *et al.*, 2016). Outros fatores que podem também contribuir para a formação de 5-HMF, é a elevada temperatura de armazenamento, como também a adição de adulterante de açúcares ou água (ALMEIDA-FILHO *et al.*, 2011).

#### **4.8 Açúcares Redutores (%)**

Os valores encontrados para os açúcares redutores variaram na ordem de 57,70% ( $\pm 1,07$ ) a 77,30% ( $\pm 0,13$ ). Estes percentuais de glicídios estão acima dos valores encontrados por Anacleto *et al.*, (2009) que registraram valores entre 50,63% a 59,60%, para a espécie *Tetragonisca angustula*. Valores semelhantes foram encontrados para as espécies *Tetragonisca angustula* (jataí) e *T. weyrauchi* (jati) apresentaram valores de 77,30% ( $\pm 0,13$ ) e 70,32% ( $\pm 0,19$ ), respectivamente, em conformidade com os resultados obtidos por Souza *et al.*, (2004) estudando o mel de meliponíneos da região Amazônica, registraram valores variando de 67,2% a 75,5%. As normas para o mel de *Apis mellifera* estabeleceram valor para açúcar redutor em sacarose de no máximo de 72% (BRASIL, 200). Neste aspecto, a mel da *Tetragonisca angustula* teve valor acima do teor máximo da norma vigente para o mel de *Apis mellifera*, como também dos observados por Damasia-Gomes *et al.*, (2015) para méis de abelha sem ferrão de origem brasileira.

#### **4.9 Atividade Diastásica (Gothe)**

As enzimas presentes no mel desempenham importante papel na sua produção e no controle de qualidade. A diastase, enzima que degrada o amido presente nas glândulas das abelhas, é extremamente sensível ao calor, e a quantificação de sua atuação enzimática é denominada de atividade diastásica, determinada em escala Gothe (quanto mais baixo o valor determinado, maior é a atividade diastásica). Este parâmetro é utilizado como controle de qualidade do mel, pois fornece informações sobre o grau de conservação e aquecimento do produto. As análises realizadas apresentaram valores de 12,5 ( $\pm 0,084$ ) para *T. angustula* e

12,5 ( $\pm 0,01$ ) para *T. weyrauchi* na escala de Gothe, estando muito abaixo do estabelecido pela legislação brasileira, mínimo de 8 na escala de Gothe (BRASIL, 2000). A espécie *Tetragonisca angustula* apresentou índice de 12,5 ( $\pm 0,084$ ) Gothe, mesmo valor registrado para a espécie *T. weyrauchi*. Estes parâmetros se encontram em conformidade com os registrados por Anacleto *et al.*, (2009) que observaram valores variando de 7,16 a 54,11. Os autores, em conformidade com Villas-Bôas e Malaspina (2005), sugeriram o valor mínimo de 3,0, na escala Gothe, para a atividade diastásica, para o mel de abelhas sem ferrão de origem brasileira.

#### **4.10 Condutividade Elétrica (mS cm<sup>-1</sup>)**

A condutividade elétrica, fundamentada no fato de que soluções constituídas de compostos iônicos conduzem corrente elétrica, não consta nas normas vigentes nacionais. Representa um parâmetro relacionado diretamente com o teor de cinzas, entretanto outras propriedades físico-químicas como pH e teor de proteínas também estão relacionadas com a condutividade elétrica. Os resultados sobre a condutividade elétrica foram de 0,725 ( $\pm 0,87$ ) e 0,683  $\pm 0,91$  mS cm<sup>-1</sup>. Para este parâmetro não existe referência nas normas vigentes brasileiras (BRASIL, 2000), entretanto, os índices registrados são inferiores aos obtidos por Anacleto *et al.*, (2009) que observaram teores variando de 1061 a 2700  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Conforme os autores, não há sugestão para este parâmetro para o mel de abelhas sem ferrão.

#### **4.11 Teste de Lugol, Lund e Fiehe**

As amostras dos méis das espécies de abelhas sem ferrão foram submetidas à pesquisa de presença de amido e dextrinas com a realização do teste de Lugol. A presença desses constituintes no mel levaria à formação de coloração marrom avermelhada, indicando adulteração do produto. Os resultados mostraram ausência de contaminantes de amido. Foi também analisada a presença de albuminoides, cuja ausência caracteriza méis adulterados, com a realização do teste de Lund. O resultado do ensaio revelou um precipitado de 1,2 ( $\pm 0,14$ ) mL para jati e 1,6 ( $\pm 0,24$ ) mL para jataí, mostrando a presença de albuminoides nas amostras. O resultado da análise mostrou que não houve adição de substâncias proteicas nos

méis analisados e nem perda durante o processamento do produto. Por último, foi também realizado o teste de Fiehe que detecta fraude por adição de sacarose, apresentando resultado negativo. Os três ensaios qualitativos realizados: Lugol, Lund e Fiehe, indicaram se tratar de mel puro. Apesar de a Legislação brasileira não fazer menção para estes ensaios, estes se mostram de grande importância para o controle de qualidade do mel, pois indica uma aplicação de técnicas adequadas, desde o processo de extração do mel até o armazenamento, na verificação de possíveis adulterações.

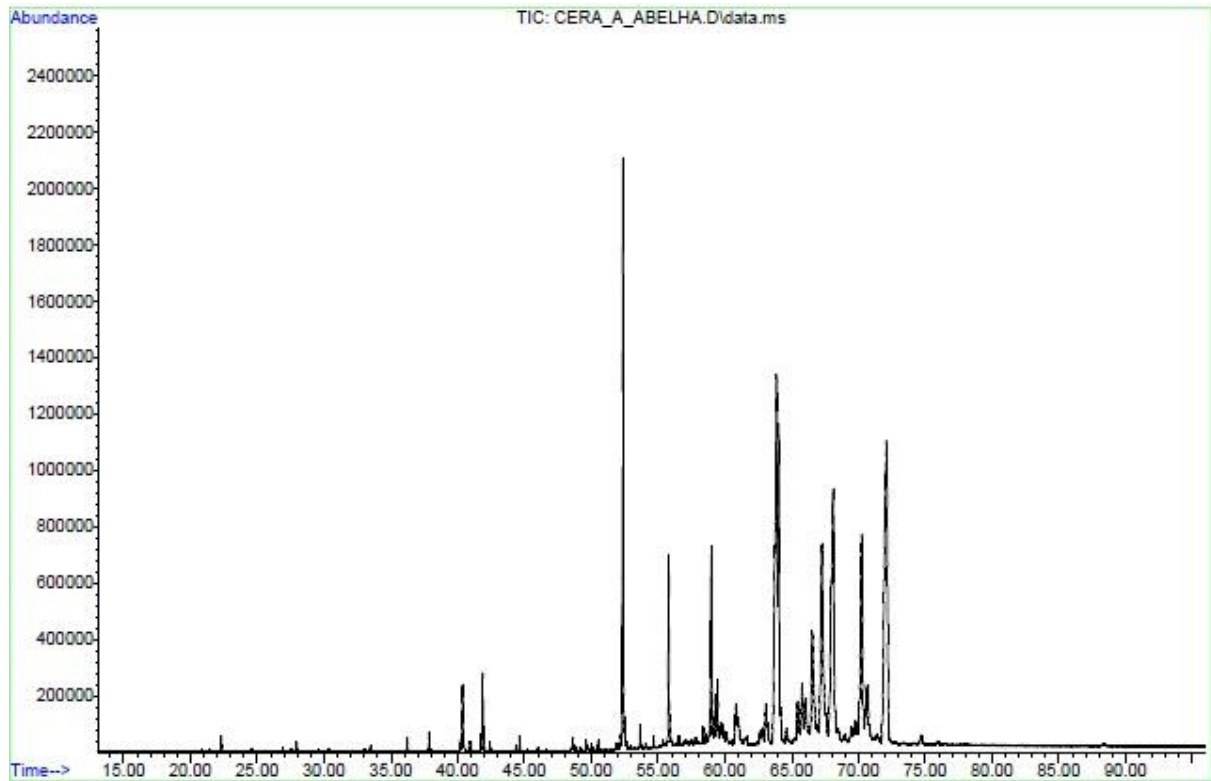
#### **4.12      Constituintes Químicos das Amostras da Espécie *Tetragonisca angustula***

A coleta da colmeia da espécie *T. angustula* permitiu a separação de 3 amostras, além dos méis. As amostras de betume, pólen e cera cuticular foram obtidas dos insetos pela extração com hexano. As amostras foram submetidas à análise em cromatografia gás-líquido acoplada a espectrômetro de massa (CGL/EM) e na região do infravermelho (IV), exceto a amostra do mel.

##### **4.12.1      Constituintes Químicos da Cera Cuticular**

A análise do cromatograma da amostra de cera cuticular (Fig. 4, Pág. 5) permitiu registrar 20 constituintes, conforme os espectros de massa, sendo identificado um éster, um fungicida (captan), três hidrocarbonetos lineares e seis triterpenos: sendo três da classe lupano, um da série ursano e dois da série oleanano. Foi também identificado um constituinte aromático o m-xileno, um contaminante, muito provavelmente do solvente hexano usado na extração da amostra (Tab. 7, Pág, 48).

**Figura 4** – Cromatograma da cera cuticular da espécie *Tetragonisca angustula*

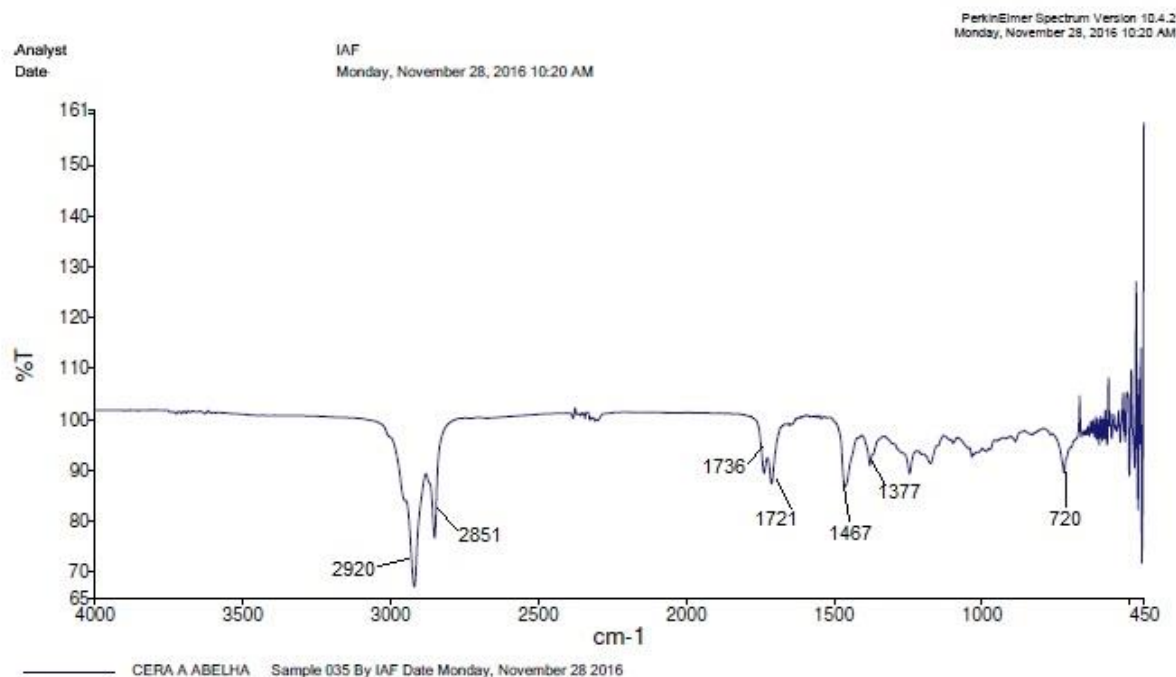


#### 4.12.1.1 Análise dos Espectros na Região do Infravermelho da Cera Cuticular.

A análise do espectro na região do infravermelho da amostra de cera cuticular (Fig. 5,) revelou duas bandas características de estiramento da ligação carbono-hidrogênio, do tipo C–H de carbono  $sp^3$  relativas ao grupo metila ( $CH_3$ ) e metileno ( $CH_2$ ), banda em  $2920\text{ cm}^{-1}$ , estiramento assimétrico da metila e em  $2851\text{ cm}^{-1}$ , relativo ao estiramento simétrico do metileno.

Além das bandas mencionadas, foi também identificada na região de  $1736\text{ cm}^{-1}$  e  $1721\text{ cm}^{-1}$ , estiramentos característicos de absorção de carbonilas do grupo funcional éster e cetona, respectivamente. Outras bandas também foram registradas em  $1467\text{ cm}^{-1}$  e  $1377\text{ cm}^{-1}$ , relativas ao grupo metila de hidrocarbonetos, bandas de deformação angular assimétrica e simétrica, respectivamente.

**Figura 5** – Espectro na região do infravermelho (IV) da cera cuticular da espécie *Tetragonisca angustula*.



Por último foi registrado também uma banda em  $720\text{ cm}^{-1}$  típica da deformação angular do tipo balanço, evidenciado em compostos que apresentam cadeia com mais de 4 átomos de carbonos.

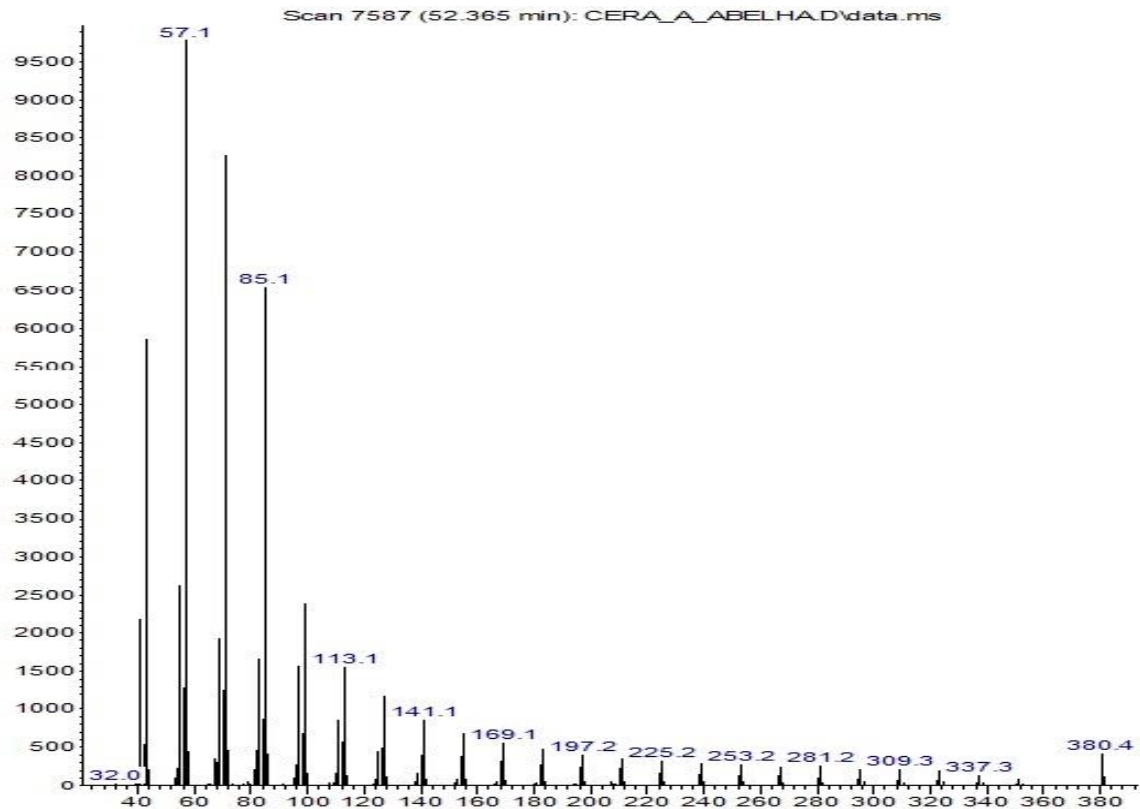
#### 4.12.1.2 Análise dos Espectros de Massas dos Constituintes Químico da Cera Cuticular.

Entre os principais constituintes da cera cuticular foram identificados o hidrocarboneto linear heptacosano (7,59%), o éster octanodec-9-enoato de metila (1,13%) e, entre os triterpenos três acetilados: acetato de lupeol (18,12%), como principal constituinte, acetato de  $\beta$ -amirina (8,91%) e o acetato de  $\alpha$ -amirina (3,06%). Foram também identificados dois triterpenos da série lupano: lupenona (8,55%) e lupeol (0,88%) (Tab. 7).

O espectro de massa do heptacosano apresentou íon molecular  $M^+ = 380$  m/z (Fig. 6). Além deste fragmento, foi observado o íon base m/z = 57 correspondendo ao fragmento  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)^+$ . Foi também observado a sequência de fragmentos correspondente à somatória  $m/z = 14_n (\text{CH}_2)_n$ , fragmentos

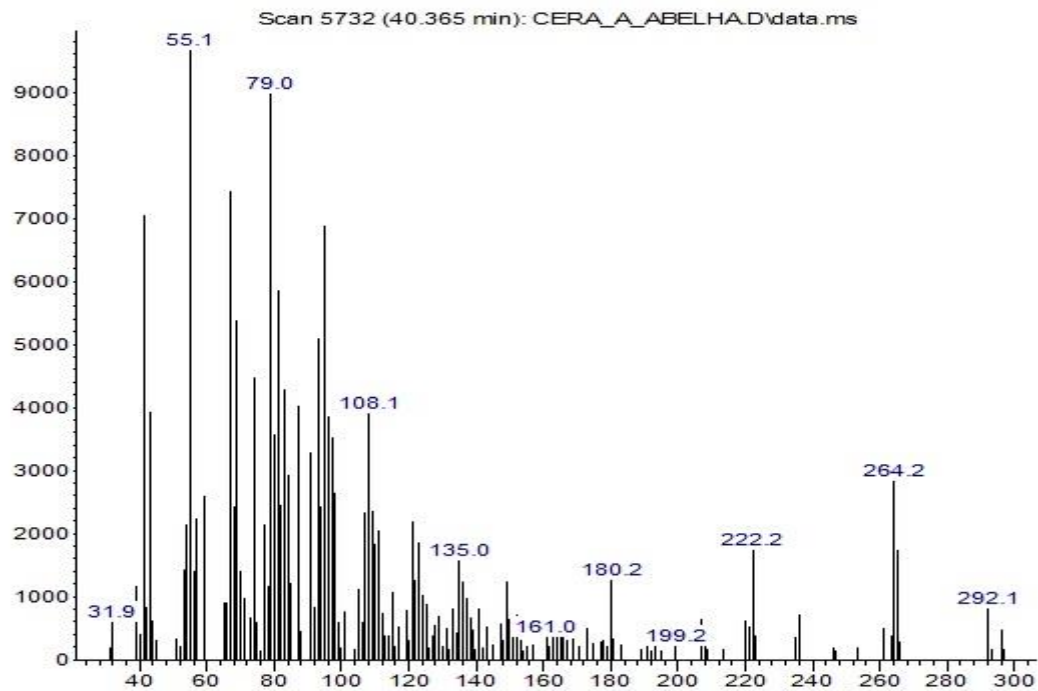
típicos de hidrocarbonetos de cadeia linear, além do decaimento de intensidade dos fragmentos.

**Figura 6** – Espectro de massa do heptacosano.



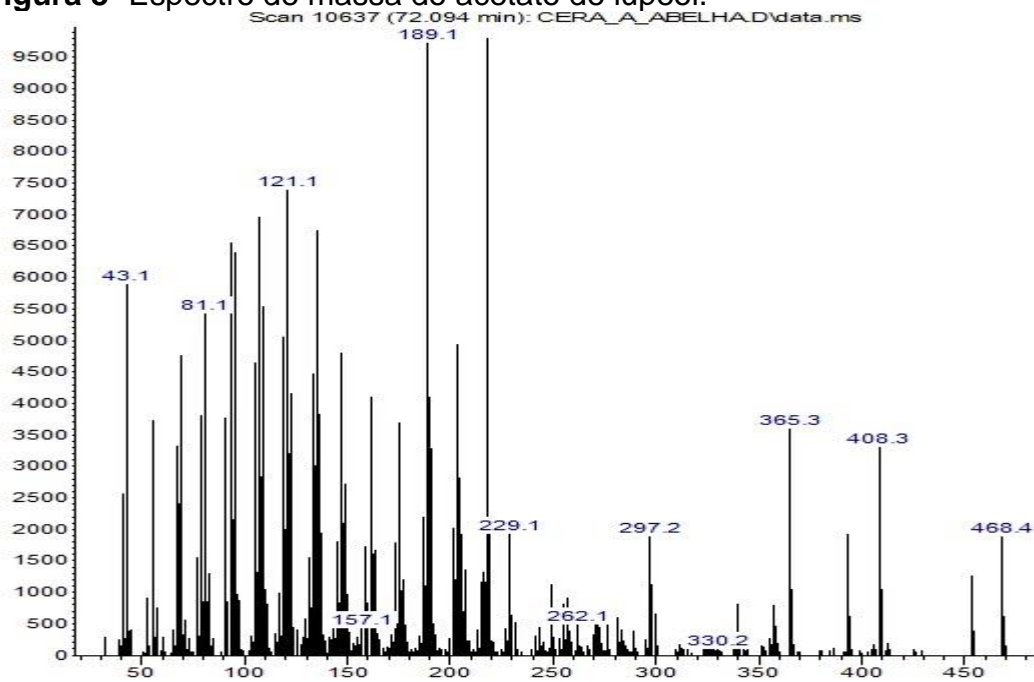
O espectro de massa do éster insaturado octanodec-9-enoato de metila apresentou íon molecular  $M^+ = 296$   $m/z$  (Fig. 7). O espectro de massa apresentou também dois fragmentos  $m/z = 265$  e  $m/z = 264$ . Estes fragmentos são originados do íon molecular pela perda de 31 unidades de massa equivalente ao grupo metoxi ( $M^+ - CH_3O$ ) e perda da molécula neutra de metanol ( $CH_3OH$ , 32 u), formado através de rearranjo 1-4 de hidrogênio. O fragmento  $m/z = 265$ , através de rearranjo de hidrogênio e quebra hemolítica com eliminação da molécula neutra pentadec-6-eno, originou o íon base ( $CH_2=CH-C\equiv O^+$ )  $m/z = 55$ , fragmento estabilizado por efeito de ressonância, o que caracterizou com alta intensidade. O fragmento McLafferty  $m/z = 74$ , foi identificado, contudo, apresentou menor intensidade em comparação com o íon base  $m/z = 74$ .

**Figura 7** – Espectro de massa do éster octanodec-9-enoato de metila.



O espectro de massa do acetato de lupeol (Fig. 8) revelou o íon molecular  $M^+$  = 468 e íon base em  $m/z$  = 189. A presença do acetato foi identificada através do íon  $m/z$  = 408, que representa a perda do fragmento  $m/z$  = 42 ( $CH_2=C=O$ ) mais a eliminação de água, além do íon  $m/z$  = 43, que representa o fragmento ( $CH_3-C\equiv O^+$ ).

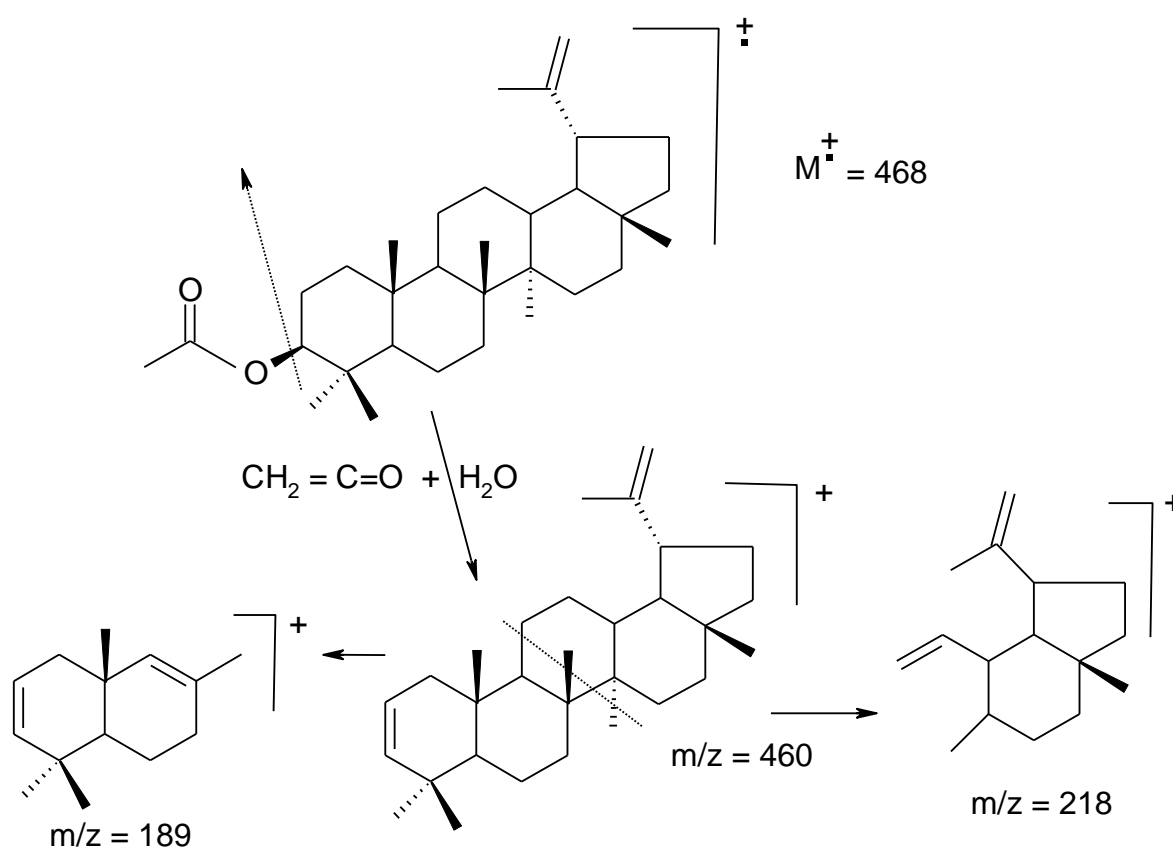
**Figura 8**- Espectro de massa do acetato de lupeol.





Outros fragmentos também considerados relevantes foram observados; como os resultantes da fragmentação do tipo Retro Diels-Alder,  $m/z = 189$  ( $C_{14}H_{21}$ ) e  $m/z = 218$  ( $C_{16}H_{26}$ ), fragmentos frequentes em sistema de esqueletos de carbono do tipo pentacíclicos (Fig. 9).

**Figura 9** – Proposta de fragmentação do acetato de lupeol



O espectro de massa da lupenona apresentou íon molecular  $M^+ = 424$  (Fig. 10), e íon base em  $m/z = 218$ . Este íon base é típico de fragmento comumente ocorrido em triterpenos pentacíclicos, formado pelo rearranjo de hidrogênio seguido pelo processo de quebra do tipo Retro Diels-Alder originando o fragmento  $m/z = 218$  ( $C_{16}H_{26}$ ), como também, o íon  $m/z = 205$  ( $C_{14}H_{21}O$ ), este tendo a presença do grupo funcional carbonila (Fig. 11). Outros fragmentos foram também detectados como o

$m/z = 189$  ( $C_{13}H_{17}O$ ) que pode ser originado do fragmento  $m/z = 205$  pela perda da molécula neutra de metano.

**Figura 10-** Espectro de massa da lupenona.

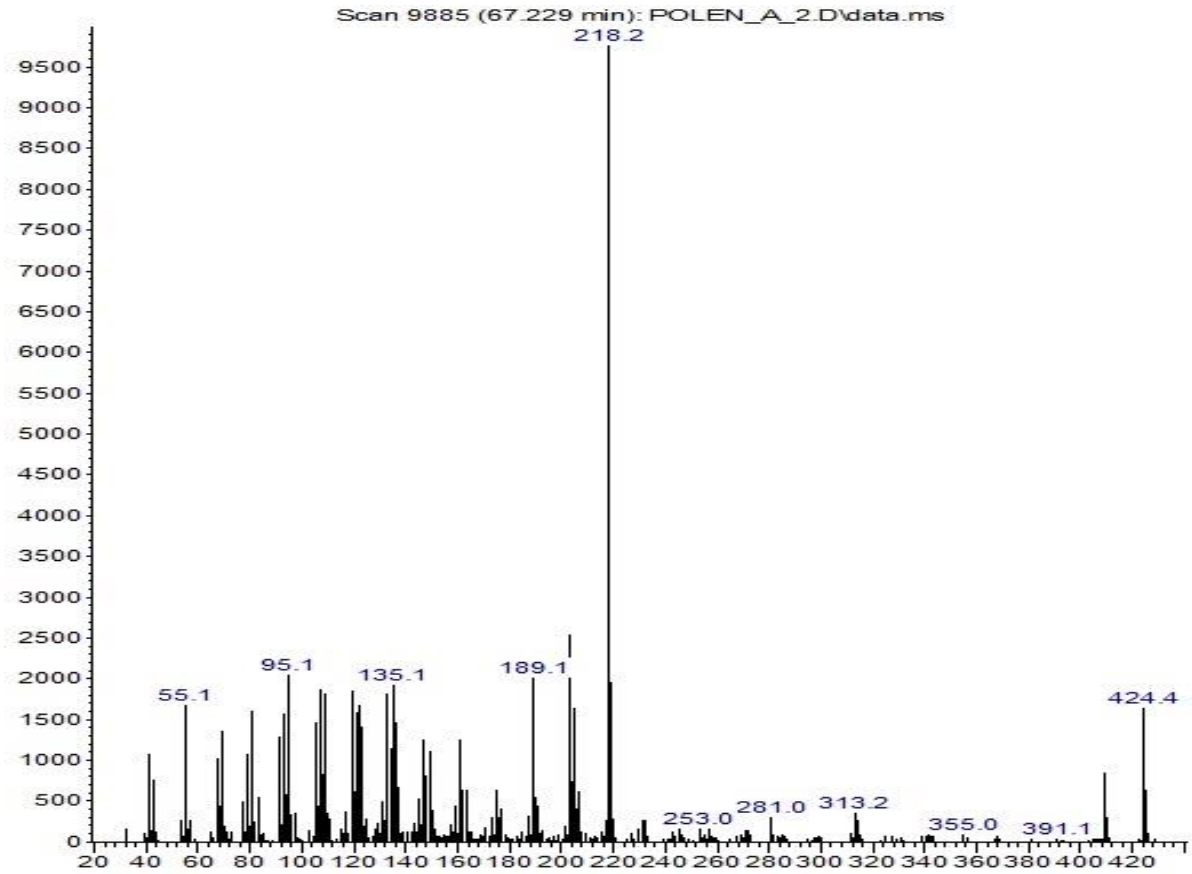
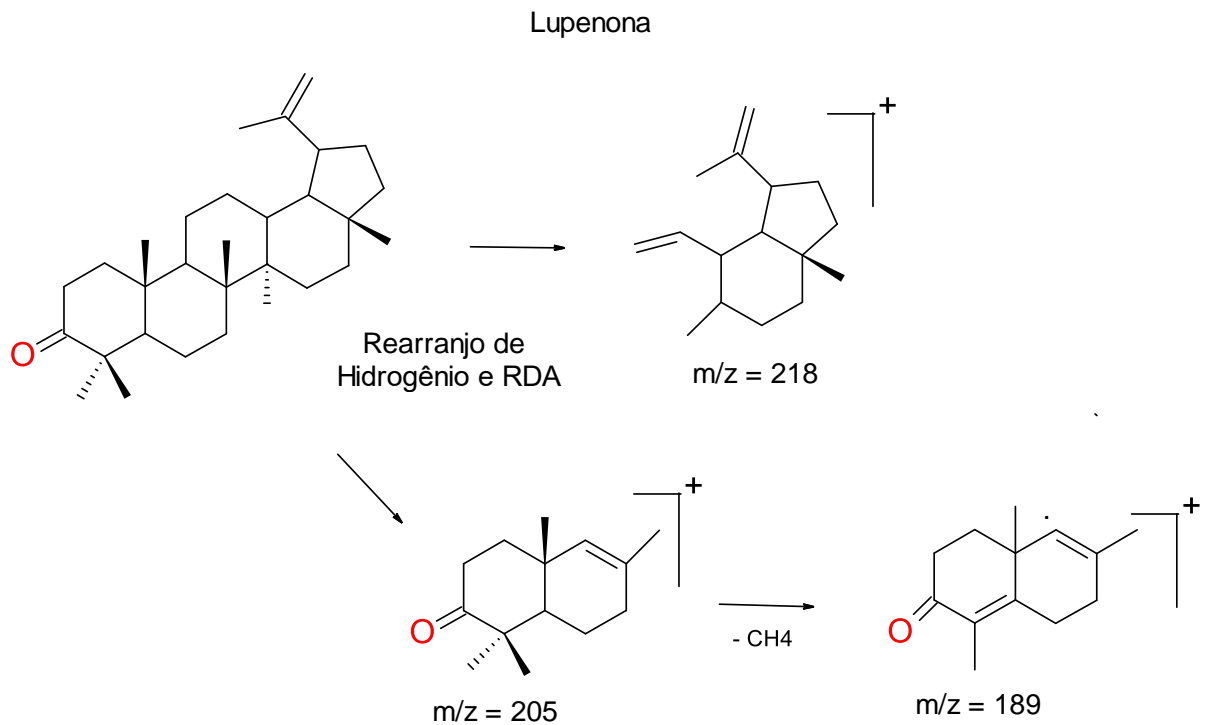


Figura 11- Proposta de fragmentação da lupenona

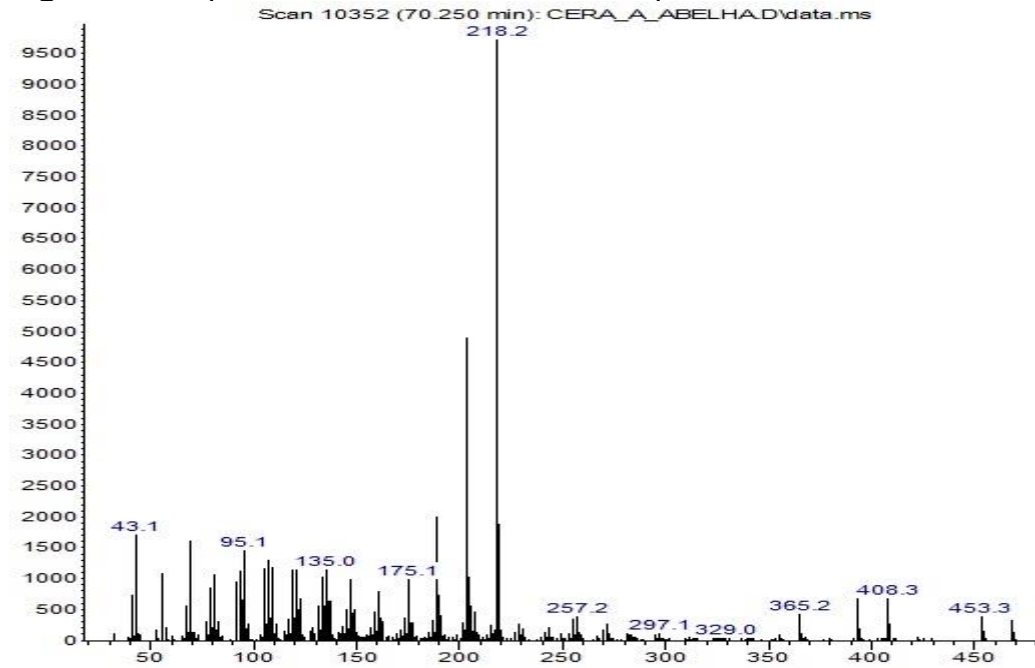


Os espectros de massa dos triterpenos acetilados da série oleanano e ursano revelaram o íon molecular em  $m/z = 468$ , caracterizando a presença dos compostos acetilados de  $\beta$ -amirina e  $\alpha$ -amirina (Figs. 12 e 13). Além do íon molecular foram revelados fragmentos característicos relativos aos compostos não acetilados, como o íon base em  $m/z = 218$  oriundos de uma Retro Diels-Alder (Fig. 14). Os espectros de massas dos compostos apresentaram também uma semelhança nos tipos de fragmentos, diferenciando apenas na intensidade. O espectro de massa do acetato de  $\beta$ -amirina apresentou baixa intensidade em relação ao acetato de  $\alpha$ -amirina na região entre 20-175  $m/z$  (LIMA, 2016). Outra relação também considerada importante diz respeito aos fragmentos  $m/z 203$  e  $m/z 189$ , que conforme Tamai *et al.*, (1989) o fragmento  $m/z 189$  é mais intenso que o  $m/z = 203$  no espectro de massa do  $\alpha$ -amirina, ocorrendo a inversão no espectro de massa da  $\beta$ -amirina.

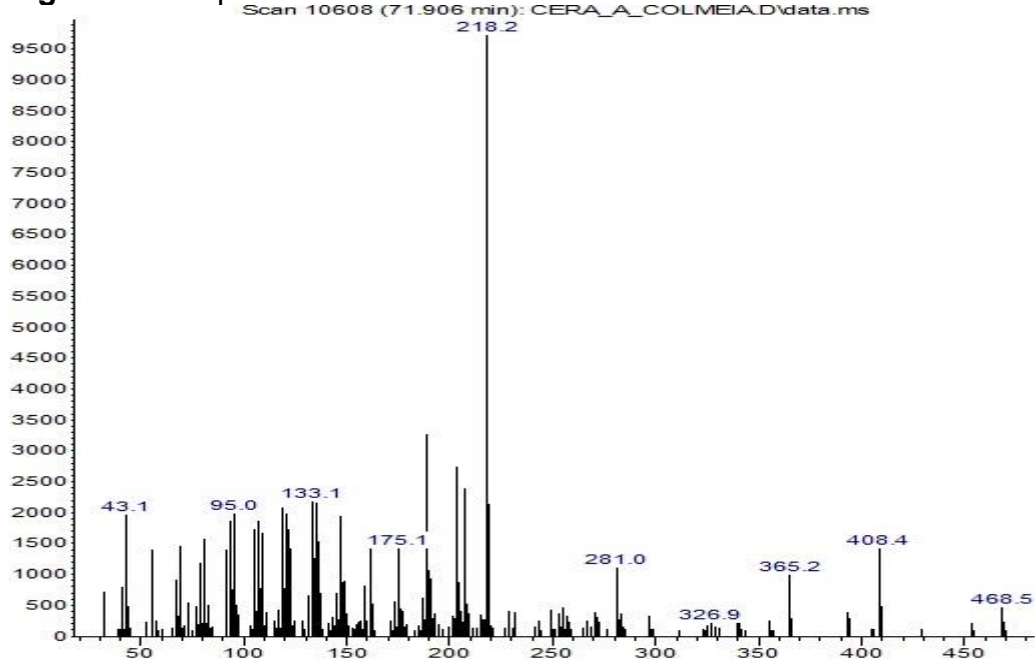
O espectro na região do infravermelho da amostra da cera cuticular (Fig. 5) vem corroborar com os espectros de massas dos triterpenos acetilados, em

virtude da ausência no IV de absorção arredondada na região de 3200 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , característico de hidroxila.

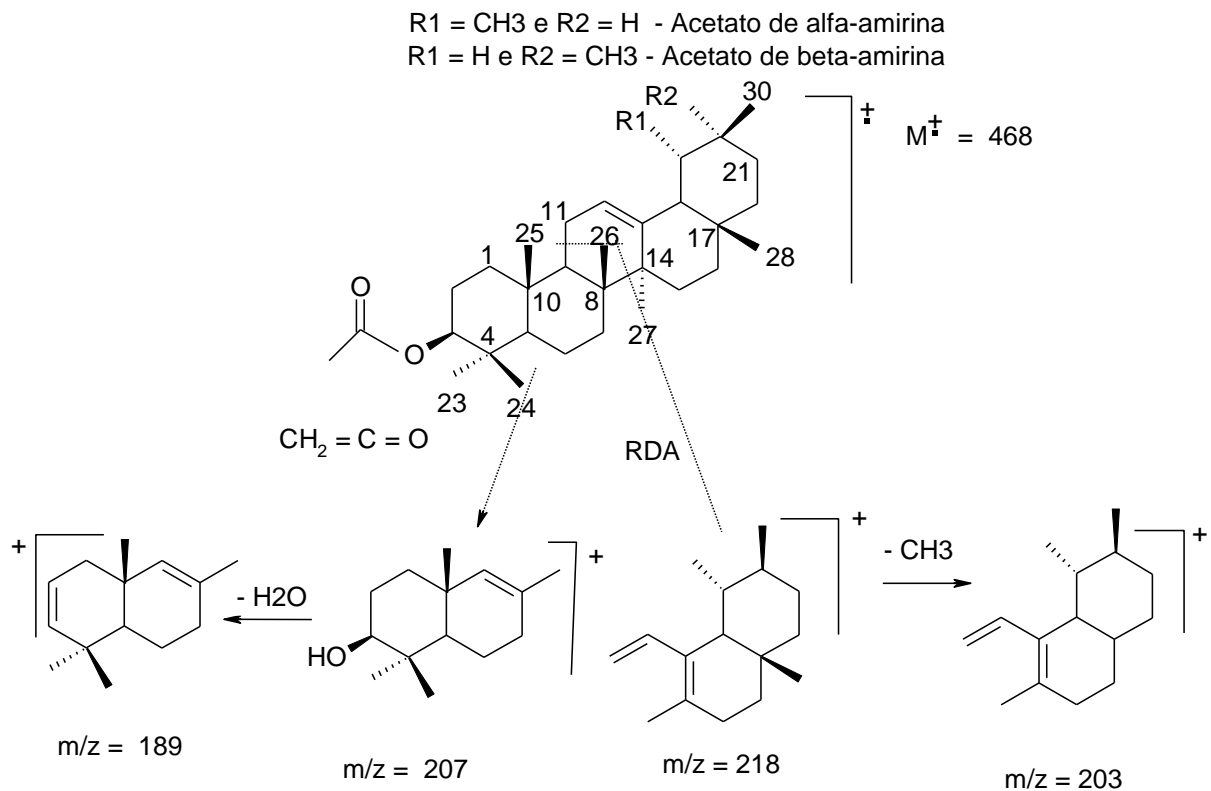
**Figura 12-** Espectro de massa do acetato de  $\beta$ -amirina.



**Figura 13 -** Espectro de massa do acetato de  $\alpha$ -amirina.



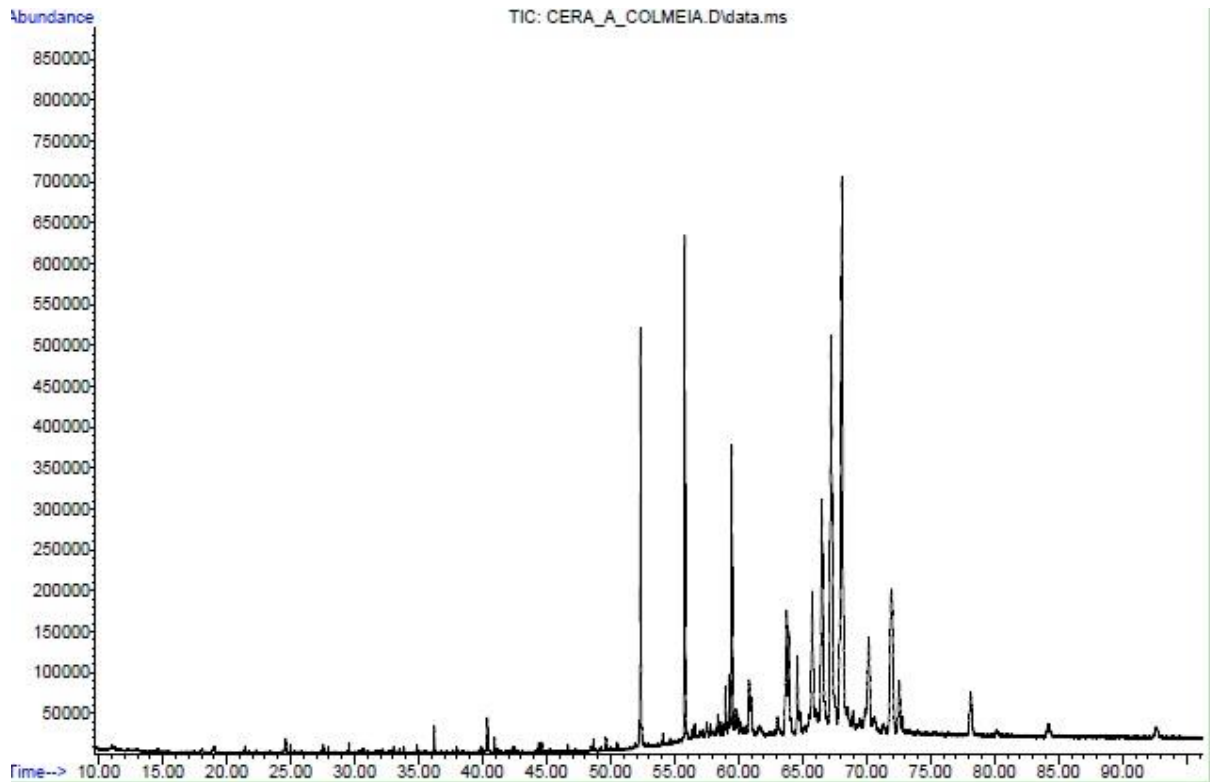
**Figura 14-** Proposta de fragmentação dos acetilados de  $\beta$ -amirina e  $\alpha$ -amirina



#### 4.12.2 Constituintes Químicos do Betume

A amostra de betume apresentou um total de 16 constituintes, conforme registros dos espectros de massas obtidos do cromatograma, sendo possível a identificação de 16 substâncias (Fig. 15). Foram identificadas presenças de 4 alcanos lineares de cadeia longa, sendo o nonacosano (6,73%), o hidrocarboneto majoritário, o heptacosano (5,79%), hentriacontano e tritriacontano como tração (tr). Além desses constituintes, foram também identificados 5 triterpenos pentacíclicos:  $\beta$ -amirina (8,74%),  $\alpha$ -amirina (21,63%), lupenona (17,41%) e acetato de  $\alpha$ -amirina (8,36%). Os compostos triterpenos acetilados e lupenona foram também identificados na cera cuticular, o que permitiu a análise por comparação dos espectros de massa dos mencionados compostos. Entre os triterpenos a  $\alpha$ -amirina (21,63%) e a lupenona (17,41%) foram os compostos que apresentaram as maiores concentrações relativas (Tab. 7, Pág. 49).

**Figura 15** – Cromatograma do betume da espécie *Tetragonisca angustula*.

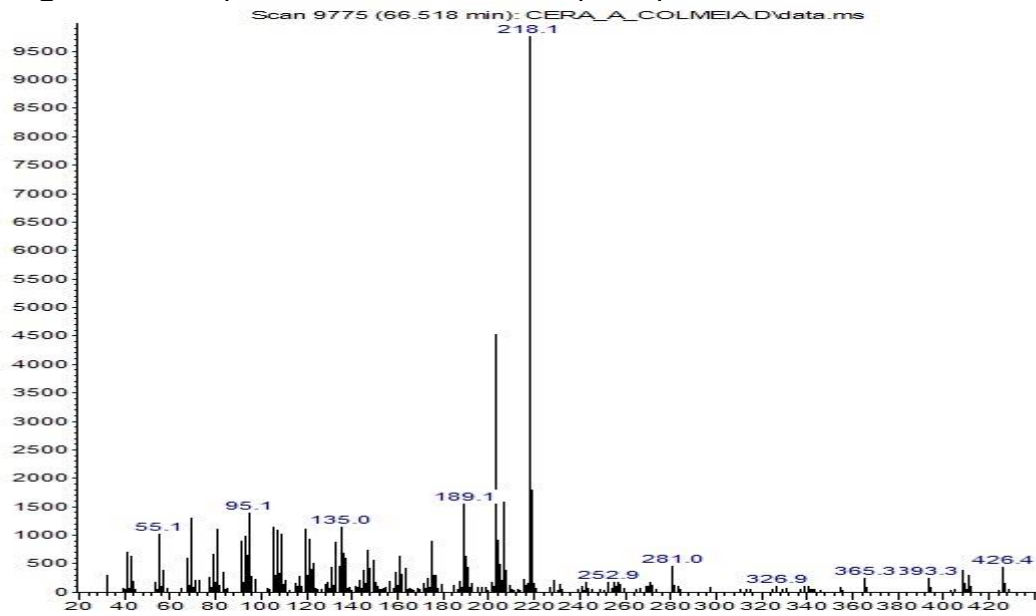


#### 4.12.2.1 Análise dos Espectros de Massa dos Constituintes Químico do Betume.

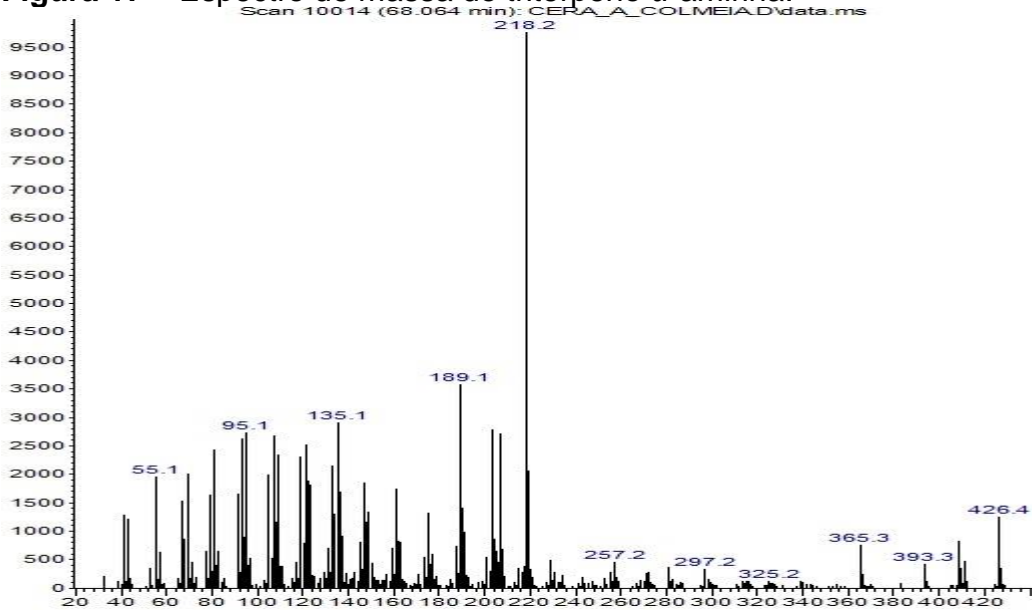
Os triterpenos não acetilados da série oleanano e ursano,  $\beta$ -amirina (Fig. 16) e  $\alpha$ -amirina (Fig. 17), apresentaram espectros de massas também muito semelhantes aos espectros dos compostos acetilados identificados na cera cuticular (Fig. 12 e 13, Pág. 42 e 43). Os espectros apresentaram baixa intensidade para  $\beta$ -amirina em relação a  $\alpha$ -amirina e o fragmento  $m/z = 189$  é mais intenso que o  $m/z = 205$  no espectro de massa do  $\alpha$ -amirina, ocorrendo a inversão no espectro de massa da  $\beta$ -amirina.

As fragmentações desses compostos também apresentaram o mesmo mecanismo dos compostos acetilados (Fig. 14, Pág. 43).

**Figura 16** – Espectro de massa do triterpeno  $\beta$ -amirina.



**Figura 17** – Espectro de massa do triterpeno  $\alpha$ -amirina.

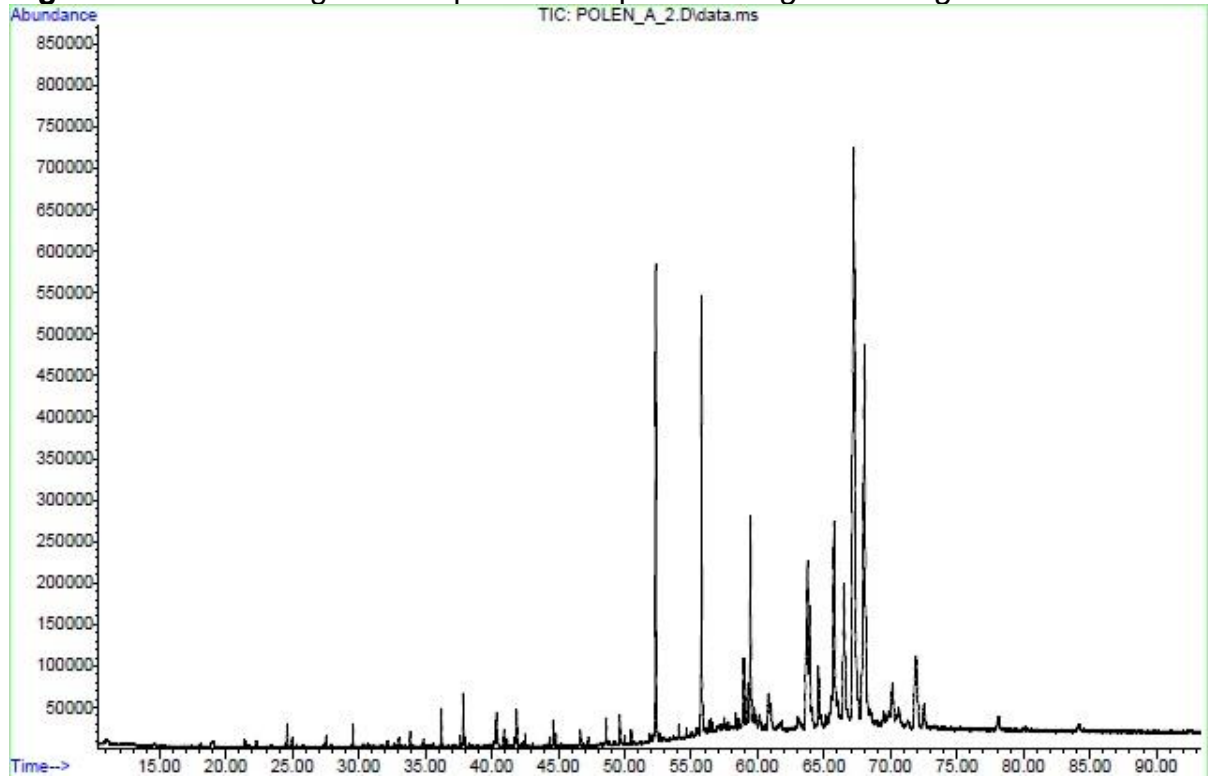


#### 4.12.3 Constituintes Químicos do Pólen

A análise do cromatograma da amostra do pólen obtido em CGL/EM revelou a presença de 15 constituintes, sendo possível identificar 10 compostos (Fig. 18). Entre os compostos identificados foram registrados 4 hidrocarbonetos lineares onde o heptacosano (7,60%) foi o alcano em maior concentração seguido do nonacosano (7,37%). Além desses constituintes foram registrados 4 triterpenos,

sendo a lupenona (27,84),  $\alpha$ -amirina (18,01%) e  $\beta$ -amirina (6,00%) os principais triterpenos identificados, além do acetato de  $\alpha$ -amirina (Tab. 7, Pág. 49).

**Figura 18** – Cromatograma do pólen da espécie *Tetragonisca angustula*.



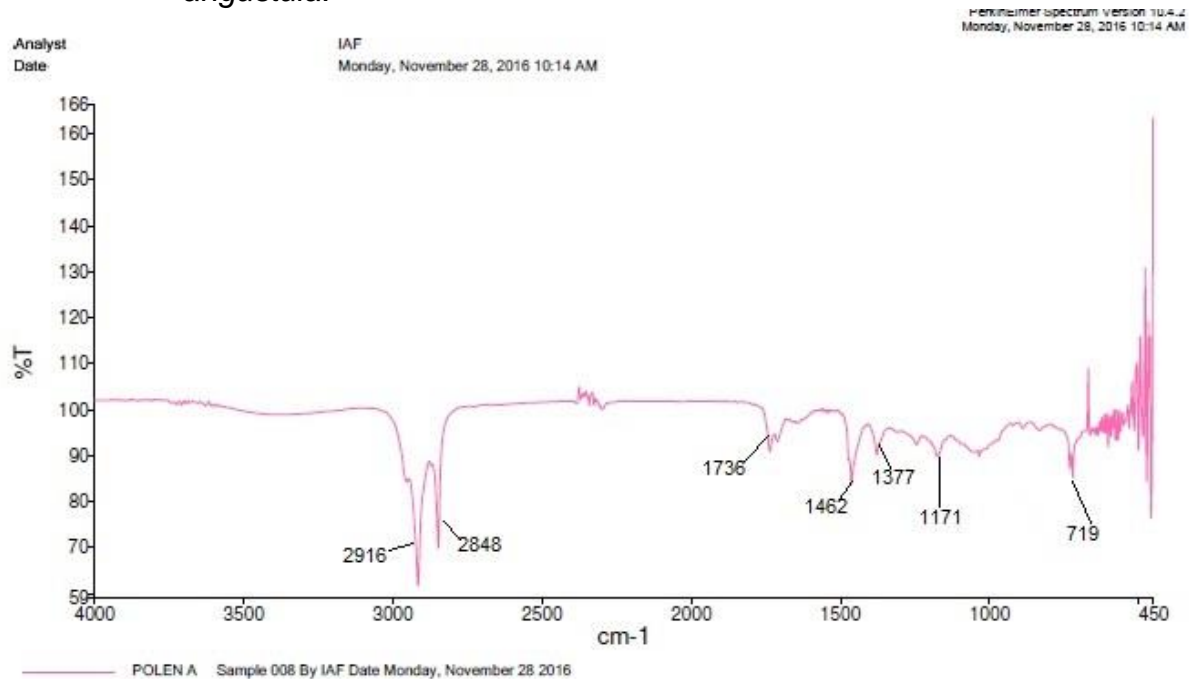
#### 4.12.3.1 Análise dos Espectros na Região do Infravermelho do Pólen

O espectro de infravermelho da amostra de pólen apresentou absorções características de estiramento de carbono do tipo  $sp^3$  e hidrogênio, bandas relativas ao grupo funcional de carbonila tipo de éster em  $1736\text{ cm}^{-1}$  e outra banda de comprimento de onda inferior que pode ser atribuída ao grupo carbonila de cetona (Fig. 19, Pág. 49). As demais bandas, já caracterizadas nos demais espectros analisados. O espectro revelou uma absorção arredondada, embora de baixa intensidade, na região entre  $3200\text{ cm}^{-1}$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , relativa ao estiramento de hidroxila, típica de álcool.

Todos os compostos identificados no pólen foram também identificados nas demais amostras da espécie *T. angustula*.



**Figura 19** – Espectro na região do infravermelho (IV) do pólen da espécie *T. angustula*.



#### 4.12.3.2 Análise dos Espectros de Massa dos Constituintes do Pólen

As análises dos espectros de massas dos constituintes identificados na amostra do pólen pode ser realizada por comparação com os demais espectros dos compostos identificados nas demais amostras da espécie.

**Tabela 7** - Constituintes químicos da cera cuticular, betume e pólen da espécie *Tetragonisca angustula*.

Constituintes	TR	Amostras		
		Cera cuticular (%)	Betume (%)	Pólen (%)
<i>m</i> -Xileno	4,179	0,32	3,37	2,90
<i>o</i> -Xileno	4,496	ca	4,32	3,39
Octanodec-9-enoato de metila	40,365	1,13	ca	Ca
Captan	41,866	1,32	ca	Ca
Heptacosano (C27)	52,365	7,59	5,79	7,60
Nonacosano (C29)	55,793	2,67	6,73	7,37
Não identificado	58,982	0,48	tr	TR
Lupeol	59,267	0,88	tr	Ca
Hentriacontano (C31)	59,460	1,17	5,20	4,44
Não identificado	60,832	0,76	tr	Ca
Não identificado	63,064	0,57	ca	Ca
Não identificado	63,736	3,90	3,40	6,39
Não identificado	63,911	ca	2,21	3,26
Não identificado	64,021	6,22	ca	Ca
Tritriacotano (C33)	64,577	ca	tr	TR
Não identificado	65,444	1,13	3,65	TR
Não identificado	65,768	1,49	ca	7,32
$\beta$ - amirina	66,537	4,01	8,74	6,00
Lupenona	67,229	8,55	17,41	27,84
$\alpha$ - amirina	68,064	ca	21,63	18,01
Não identificado	68,099	13,04	ca	Ca
Acetato de $\beta$ – amirina	70,250	8,91	ca	Ca
Acetato de $\alpha$ – amirina	71,893	3,06	8,36	TR
Acetato de Lupeol	72,094	18,12	ca	Ca

TR = Tempo de retenção; tr = Composto traço; ca= Composto ausente

#### 4.13 Constituintes Químicos da Espécie *Tetragonisca weyrauchi*

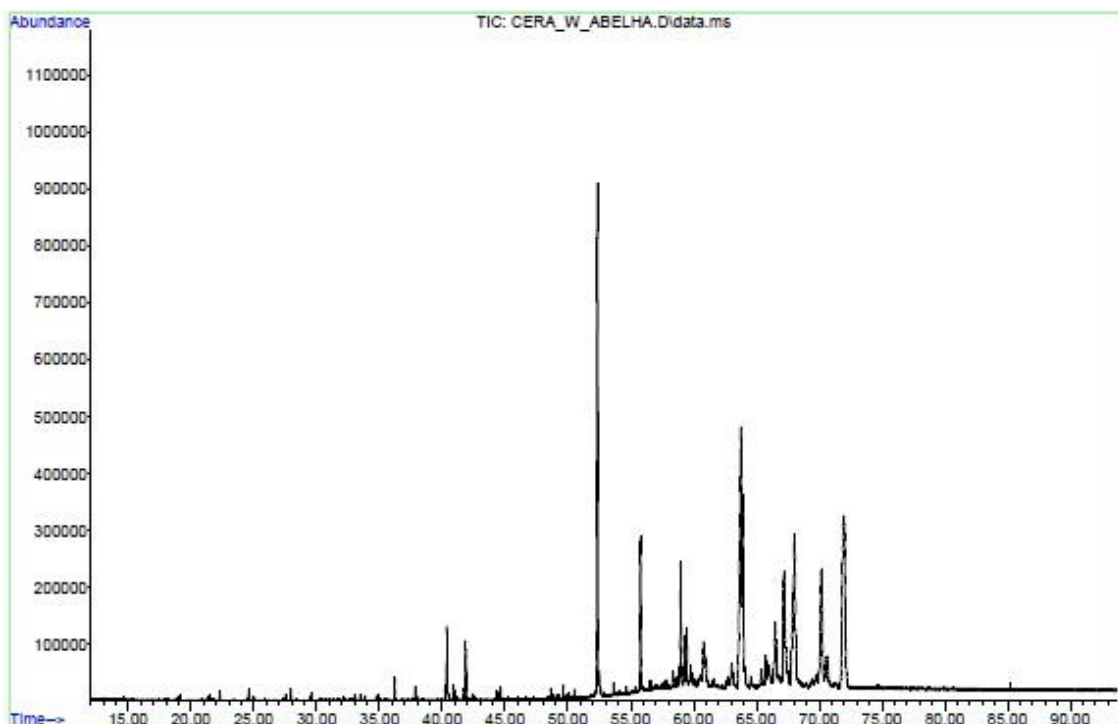
A coleta da colmeia da espécie *T. weyrauchi* possibilitou a separação de 3 amostras. Dos insetos foi retirada a cera cuticular, através de extração por percolação a frio com hexano. Da colmeia foi retirado o betume e o pólen, através de separação visual, além da amostra de mel.

As amostras de cera cuticular, betume e pólen foram submetidos à análise de cromatografia gás-líquido acoplada ao espectrômetro de massa (CGL/EM).

#### 4.13.1 Constituintes Químicos da Cera Cuticular.

A análise do cromatograma da cera cuticular permitiu notar a presença de 15 compostos (Fig. 20). As análises dos espectros de massa registrados de acordo com o cromatograma possibilitaram a identificação de 11 compostos (Tab. 8, Pág. 61). O cromatograma registrou a presença de dois compostos, *m*-xileno (2,21%) e *o*-xileno (7,77%), também identificados nas amostras da espécie *T. angustula*, como sendo uma contaminação do solvente hexano, utilizado no processo de extração das amostras.

**Figura 20** – Cromatograma da cera cuticular da espécie *Tetragonisca weyrauchi*.

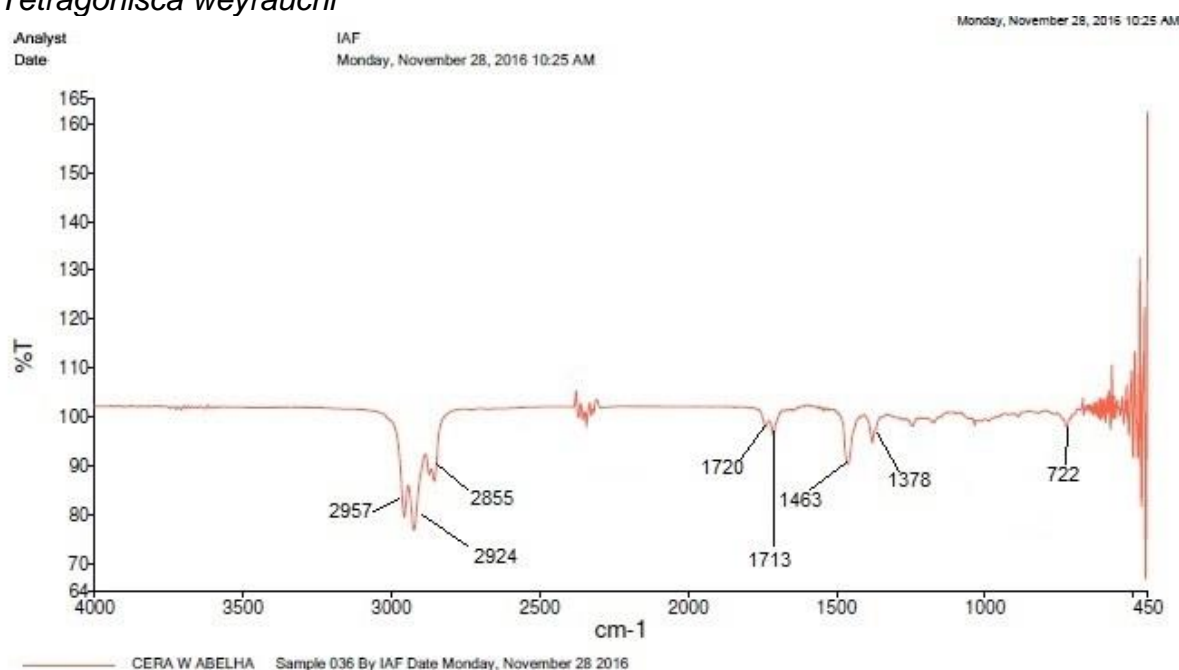


Os demais compostos identificados foram classificados como: 1 éster, 2 hidrocarbonetos lineares de cadeia longa, 5 triterpenos pentacíclicos. Foi também identificado o captan, um fungicida da classe de ftalimida que é normalmente adicionado a outros pesticidas usado no controle de doenças em plantios de frutas, bem como, em plantas ornamentais. Este fungicida também foi identificado nas amostras da espécie *T. angustula*.

#### 4.13.1.1 Análise do Espectro na Região do Infravermelho da Cera Cuticular

O espectro na região do infravermelho da cera cuticular mostrou a presença de 8 bandas fundamentais (Fig. 21). Três bandas na região de estiramento de carbono hidrogênio do tipo  $sp^3$  C–H dos grupos metila ( $CH_3$ ) e metileno ( $CH_2$ ), banda em  $2957\text{ cm}^{-1}$  e  $2855\text{ cm}^{-1}$  relativas ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo metileno ( $CH_2$ ), respectivamente, e banda em  $2924\text{ cm}^{-1}$  relativa ao estiramento assimétrico do grupo metila ( $CH_3$ ).

**Figura 21** – Espectro na região do infravermelho (IV) da cera cuticular da espécie *Tetragonisca weyrauchi*



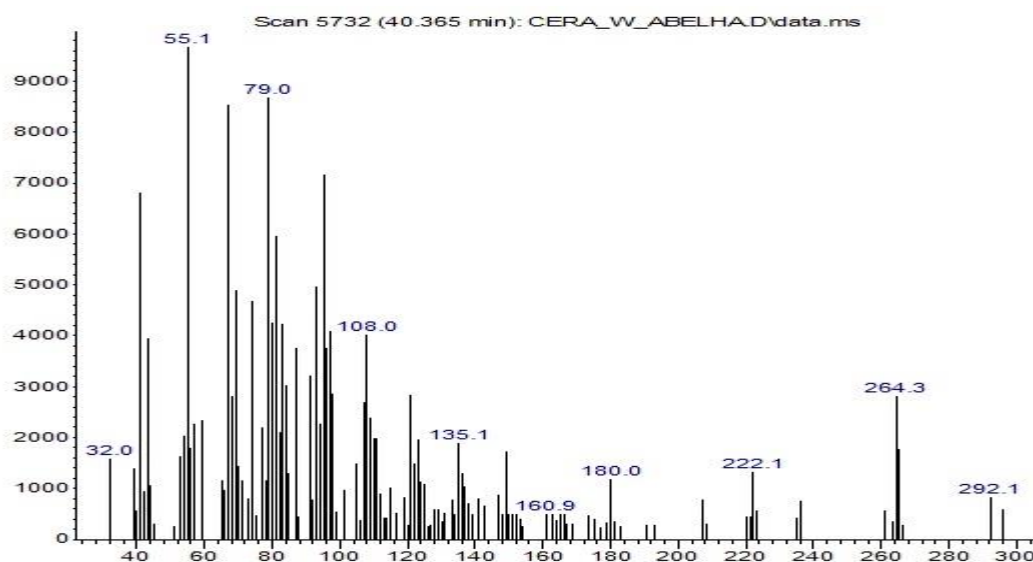
Além das absorções mencionadas, o espectro no IV também revelou duas bandas relativas ao grupo carbonila absorção em  $1720\text{ cm}^{-1}$  e  $1713\text{ cm}^{-1}$ , características das funções de éster e cetona, respectivamente. Duas outras bandas

em  $1463\text{ cm}^{-1}$  e a  $1378\text{ cm}^{-1}$ , característica de deformação angular dos grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ) e metila ( $\text{CH}_3$ ), respectivamente, e também, outro sinal importante registrado em  $712\text{ cm}^{-1}$  típico de deformação angular do tipo balanço relacionada a compostos de cadeia longa, acima de 4 átomos de carbonos.

#### 4.13.1.2 Análise dos Espectros de Massa dos Constituintes da Cera Cuticular

A análise do espectro de massa do éster registrado, conforme o cromatograma, possibilitou identificar como o (9Z,12Z,15Z)-octadeca-9,12,15-trienoato de metila ( $\alpha$ -linolenato) (Fig. 22). O espectro registrou pico do íon molecular em  $M^+ = 292$ , como também os fragmentos  $m/z = 264$  e  $m/z 222$ , formados a partir do íon molecular pela quebra da molécula neutra de eteno ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) e da molécula propeno ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ), respectivamente, todos originados através de rearranjo de hidrogênio. Dois outros fragmentos característicos dos ácidos com dupla ligação n-3 (ômega – 3) terminal são os íons  $m/z 108$  e  $m/z 150$ . Estes íons são relativos aos fragmentos  $(\text{C}_8\text{H}_{12})^+$  e  $(\text{C}_{12}\text{H}_{18})^+$ , respectivamente.

**Figura 22-** Espectro de massa do (9Z,12Z,15Z)-octadeca-9,12,15-trienoato de metila.



Os dois hidrocarbonetos lineares, heptacosano (10,58%) e nonacosano (3,50%), foram também identificados na amostra de cera cuticular da espécie *T. angustula*. O espectro de massa do nonacosano apresentou os fragmentos similares ao identificado anteriormente nas amostras de *Tetragonisca angustula*.

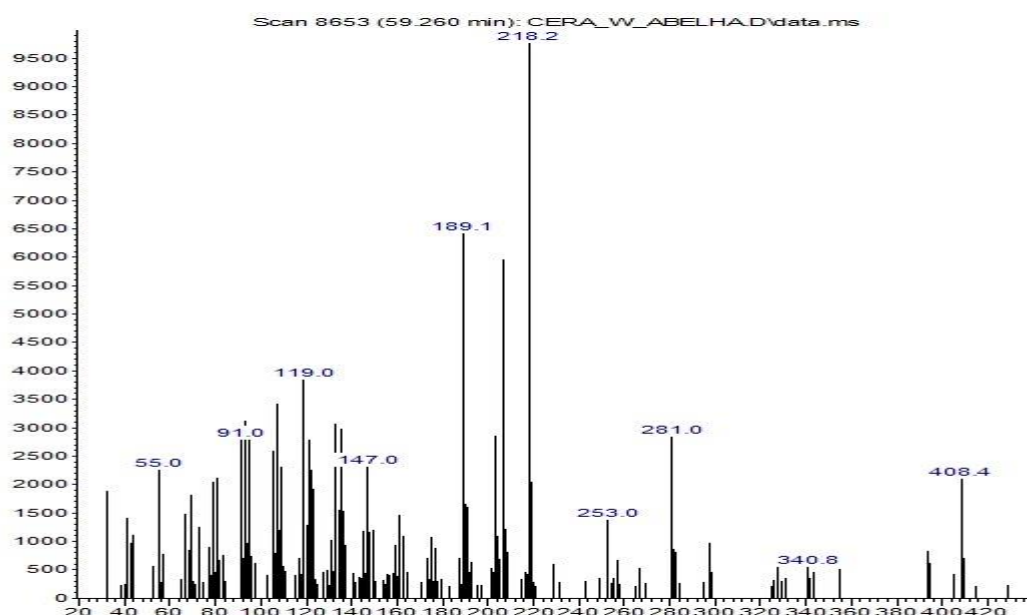
O espectro registrou íon molecular  $M^+ = 408$ . Revelou também fragmento em  $m/z = 57$ , relativo ao íon base  $(C_4H_9)^+$  e  $m/z = 99$  característico do íon  $(C_7H_{15})^+$ .

Os triterpenos identificados, lupeol (tr), lupenona (7,86%),  $\beta$ - amirina (3,69%) acetato de  $\beta$ - amirina (7,40 %) e acetato de  $\alpha$ - amirina (17,17%) também foram identificado na amostra de cera cuticular da espécie *T. angustula*.

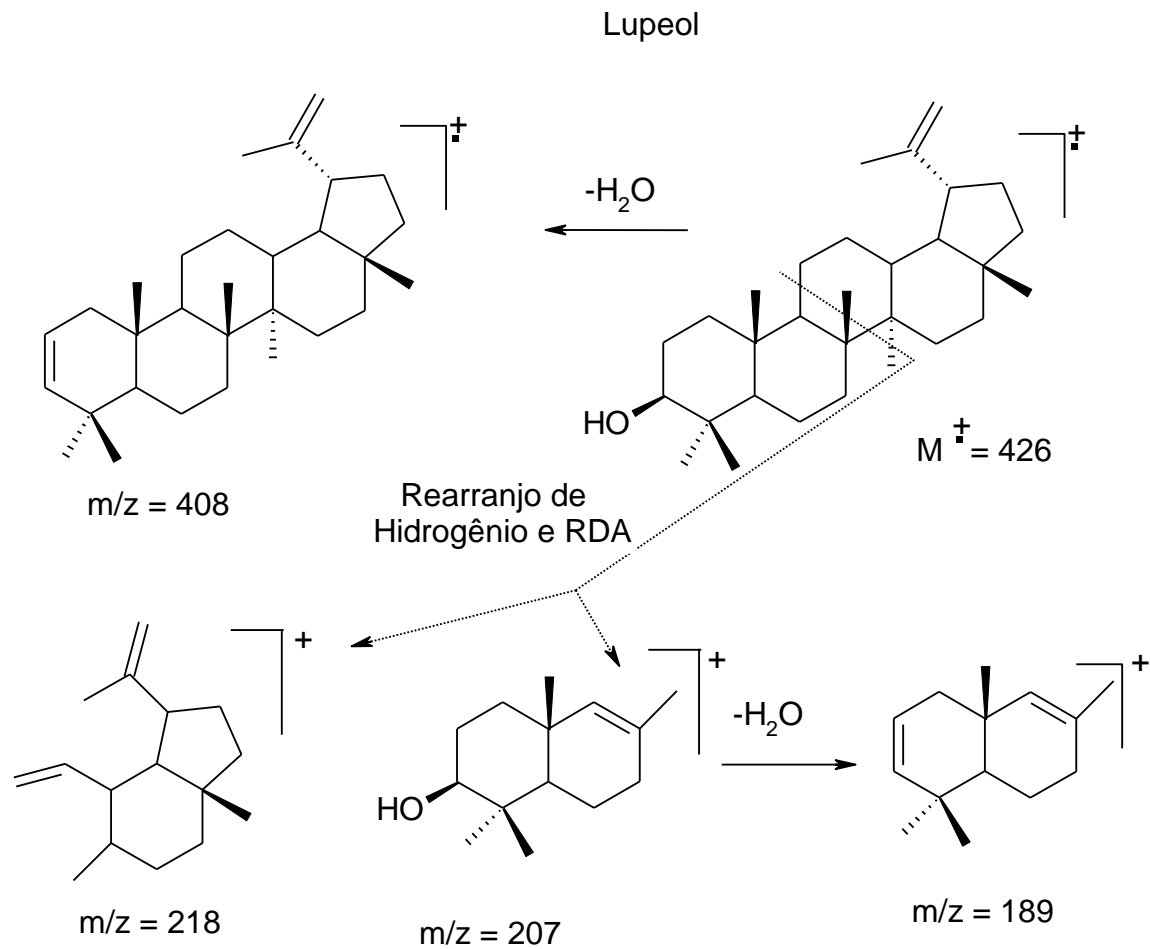
A análise dos espectros de massa da  $\beta$ -amirina e da  $\alpha$ - amirina apresentaram o íon molecular  $M^+ = 426$   $m/z$ . Os espectros apresentaram o mesmo tipo de fragmentação de seus acetilados (Fig. 14, Pág. 43), ou seja, íon base em  $m/z = 218$ , característicos dos triterpenos pentacíclicos dos esqueletos de carbono das séries oleanano e ursano. Este fragmento  $(C_{16}H_{26})^+$  é originado pelo mecanismo do tipo Retro Diels-Alder que ocorre no anel C, facilitada em função da ligação dupla em C12 e C13.

O espectro de massa do lupeol apresentou íon molecular  $M = 426$  (Fig. 23). Apesar do espectro na região de IV não ter revelado a presença de hidroxila, o espectro de massa do lupeol mostrou íon em  $m/z 408$ . Este fragmento pode ser justificado pela perda de água do íon molecular. O espectro também revelou o íon base  $m/z 218$  e o fragmento  $m/z 207$ , todos oriundo de rearranjo de hidrogênio e quebra Retro Diels-Alder. O fragmento  $m/z = 207$ , também pode perder molécula de água, originando outro fragmento  $m/z = 189$ . Todos esses fragmentos são característicos de triterpenos pentacíclicos e em particular do lupeol (Fig. 24).

**Figura 23-** Espectro de massa do lupeol.



**Figura 24** – Proposta de fragmentação do lupeol.

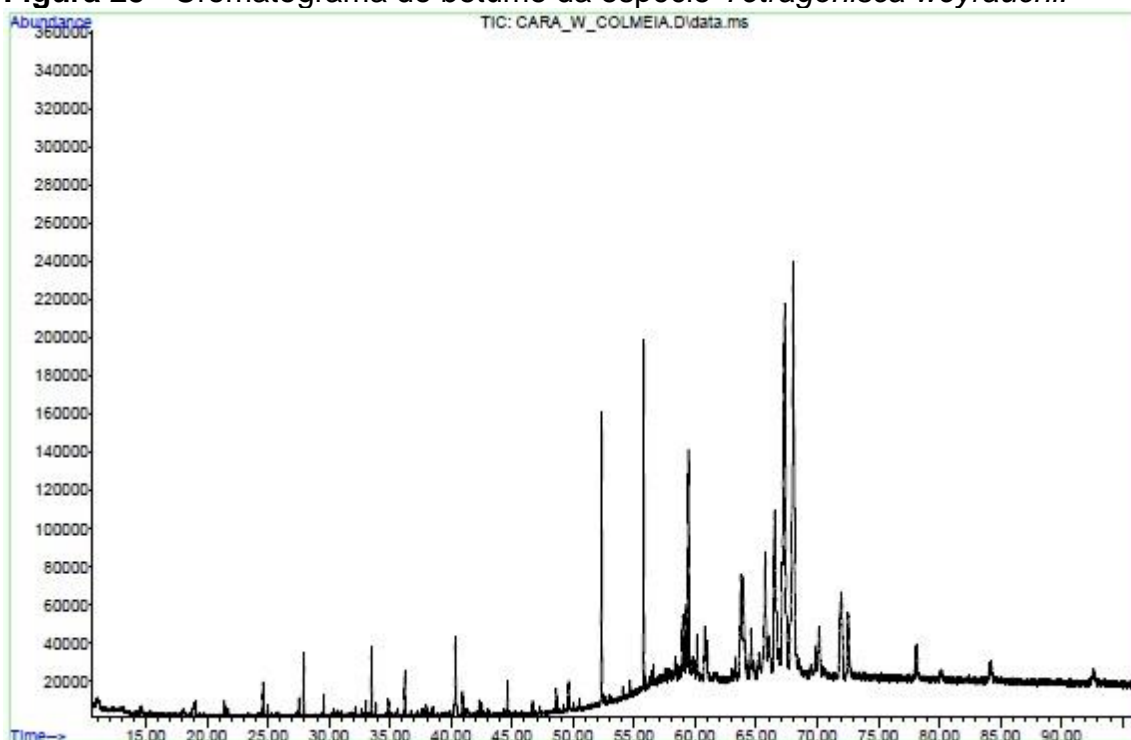


O espectro de massa da lupenona, também identificada na amostra da espécie *T. angustula*, apresentou íon molecular  $M^+ = 424$  e íon base em  $m/z = 218$ . A fragmentação detectada foi também característica dos triterpenos pentacíclicos originado pelo rearranjo de hidrogênio, seguida de uma quebra do tipo Retro Diels-Alder dando origem ao íon base ( $C_{16}H_{26}$ ), como também o íon  $m/z = 205$  ( $C_{14}H_{21}O$ ), este com a presença do grupo funcional carbonila (Fig. 11, Pág. 41).

#### 4.13.2 Constituintes Químicos do Betume

A análise do cromatograma da amostra de betume possibilitou a identificação de 7 compostos, sendo três hidrocarbonetos de cadeia linear, dois triterpenos pentacíclicos e os dois compostos aromáticos considerados contaminantes (Fig. 22, Pág. 52).

**Figura 25** - Cromatograma do betume da espécie *Tetragonisca weyrauchi*.



#### 4.13.2.1 Análise dos Espectrais de Massa dos Constituintes do Betume

Os espectros de massas das substâncias registradas, conforme o cromatograma, após a sua análise dos principais fragmentos, possibilitou identificar três hidrocarbonetos de cadeia linear como sendo o heptacosano (6,59%), nonacosano (8,68%) e o hentriacontano (7,08%) e os triterpenos  $\beta$ -amirina (35,05%) e  $\alpha$ -amirina (31,08%). Esses compostos foram também identificados nas amostras da espécie *T. angustula*. A análise dos espectros de massas desses compostos revelou o mesmo tipo de fragmentos dos espectros de massa dos compostos identificados anteriormente.

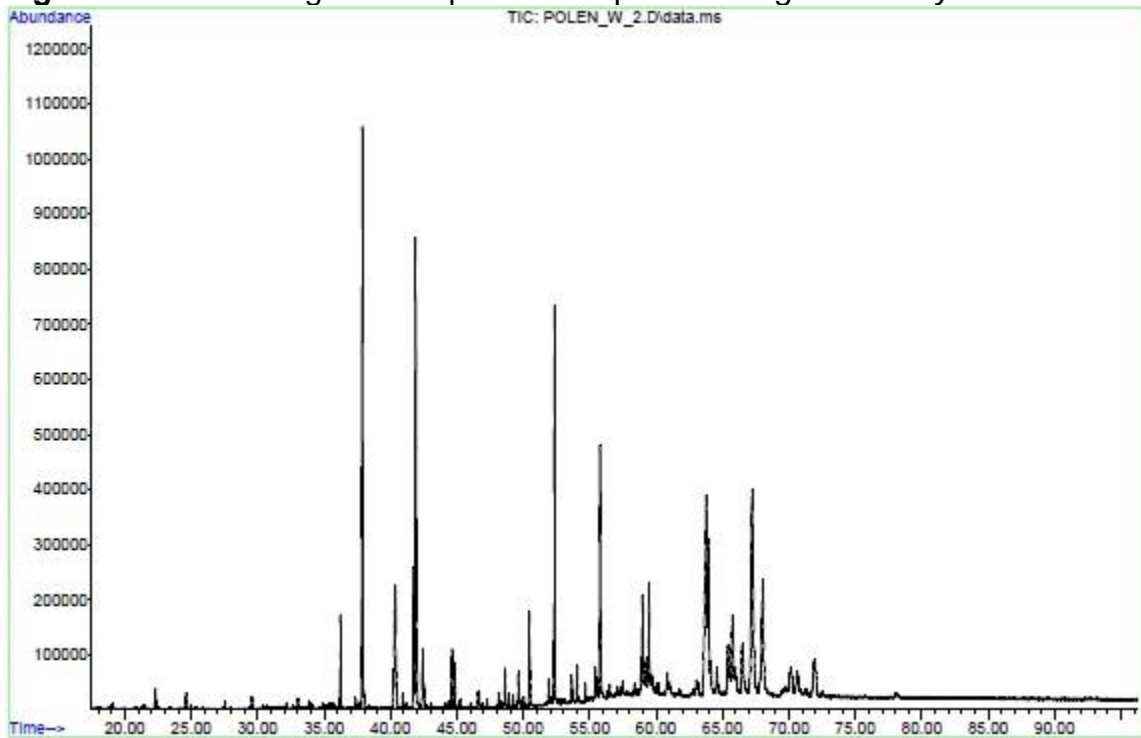
#### 4.13.3 Constituintes Químicos do Pólen

Os compostos registrados no cromatograma da amostra do pólen, após análise dos espectros de massa possibilitou a identificação de um total de 28 compostos, sendo 6 compostos não identificados (Fig. 26, Pág. 57). Foi possível identificar 10 ésteres de metílicos e etílicos, 6 hidrocarbonetos lineares de cadeias longas e 2 triterpenos pentacíclicos da série ursano e oleanano. Foi também



identificado o fungicida captan e os dois compostos aromáticos contaminantes (Tab. 8, Pág. 61).

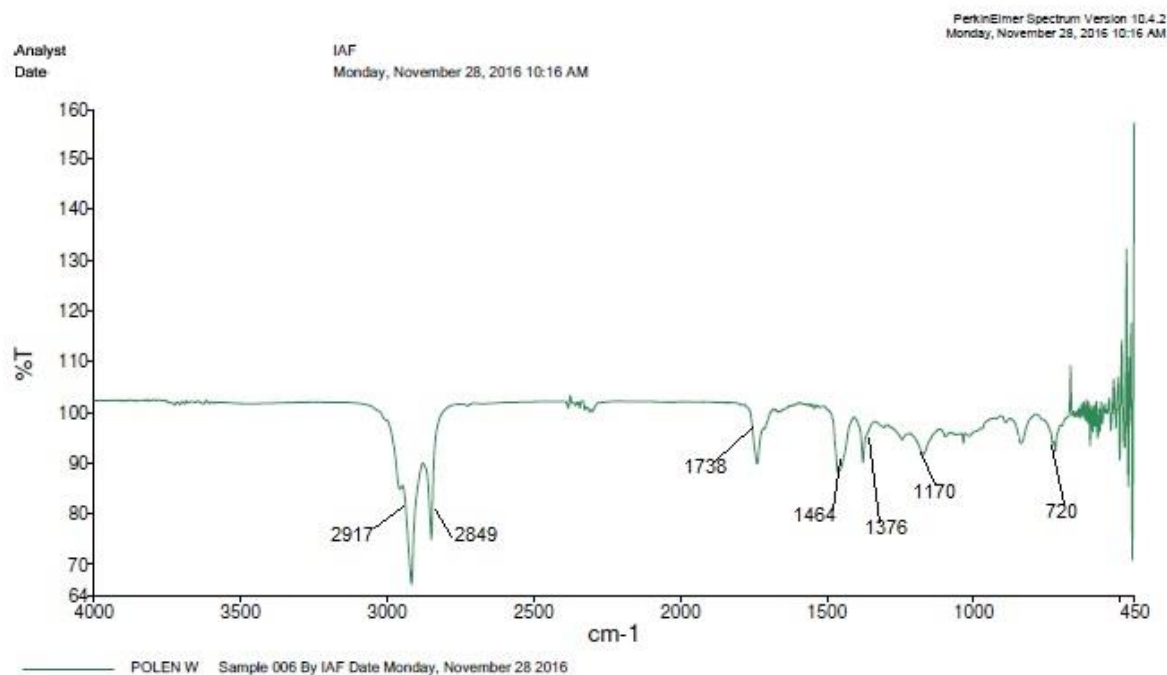
**Figura 26** – Cromatograma do pólen da espécie *Tetragonisca weyrauchi*.



#### 4.13.3.1 Análise do Espectro na Região do Infravermelho dos Constituintes do pólen

O espectro na região do infravermelho do pólen revelou bandas em região de estiramento de carbono hidrogênio do tipo  $sp^3$  C–H dos grupos metila ( $CH_3$ ) e metileno ( $CH_2$ ) (Fig. 27, Pág. 58). Além das absorções mencionadas, o espectro também revelou uma banda relativa ao grupo carbonila absorção em  $1738\text{ cm}^{-1}$ , característica da função de éster. Duas outras bandas em  $1464\text{ cm}^{-1}$  e a  $1376\text{ cm}^{-1}$ , relativa a deformação angular dos grupos metileno ( $CH_2$ ) e metila ( $CH_3$ ), respectivamente. Outro sinal importante foi registrado em  $720\text{ cm}^{-1}$  típico de deformação angular do tipo balanço relacionada aos compostos de cadeia longa, acima de 4 átomos de carbonos.

**Figura 27** – Espectro na região do infravermelho (IV) do pólen da espécie *Tetragonisca weyrauchi*.



#### 4.13.3.2 Análise dos Espectros de Massa dos Constituintes do Pólen

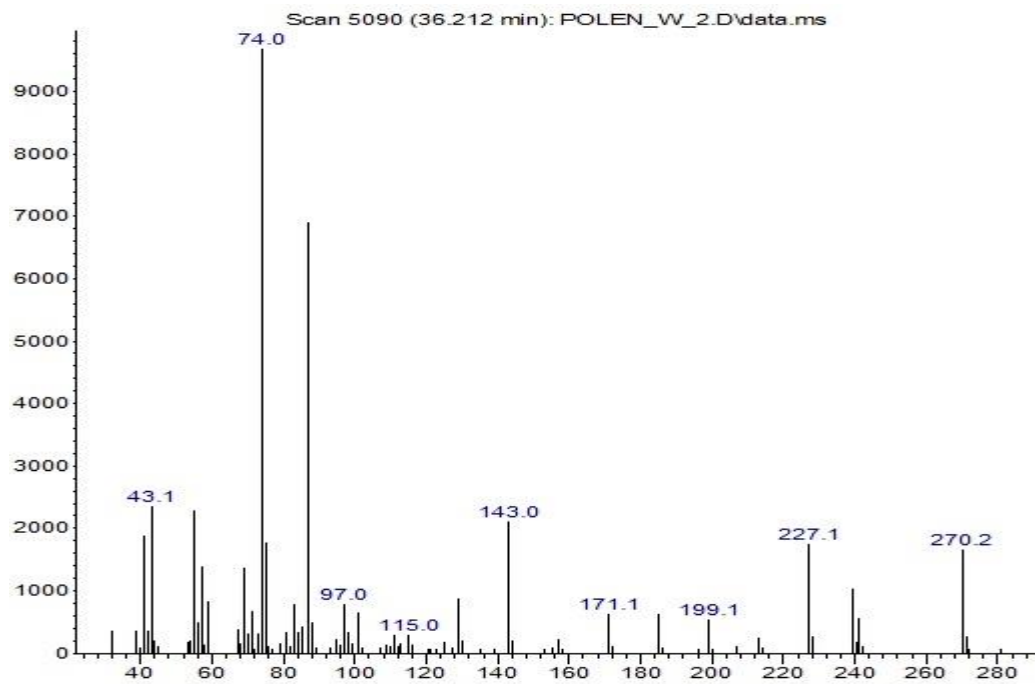
A comparação dos espectros de massa dos triterpenos da série ursano e oleanano, além da comparação do tipo de fragmentação apresentado permitiu identificar como o  $\beta$ -amirina (tr) e  $\alpha$ -amirina (tr), apesar do espectro na região do infravermelho não ter revelado absorção arredondada na região de 3300 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . A ausência desta absorção pode está relacionada com a concentração das amostras que se encontra como traços, conforme a análise do CGL/EM. A identificação da lupenona (13,35%) também se deu por comparação com o espectro o espectro de massa do composto identificado nas amostras de *T. angustula* e o tipo de fragmentação (Fig. 11, Pág. 41)

Os espectros de massa dos hidrocarbonetos lineares, todos também identificados nas amostras da espécie *T. angustula*, permitiu realizar a comparação visual corroborado com os dados revelados no infravermelho permitiram a confirmação das estruturas dos hidrocarbonetos identificados na amostra do pólen da espécie *Tetragonisca weyrauchi*.

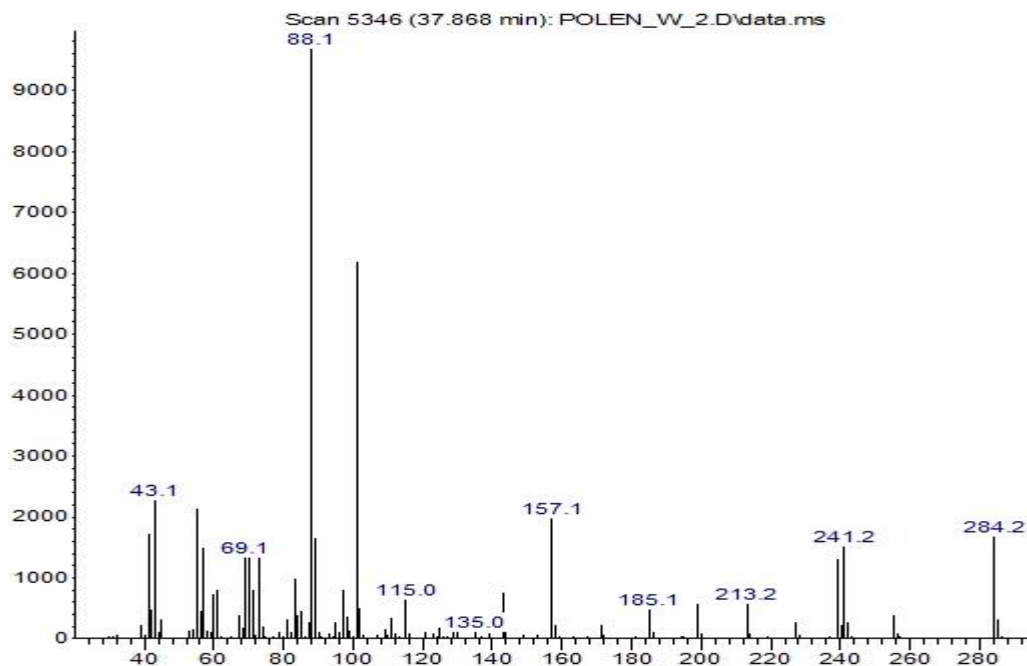
A amostra de pólen da espécie apresentou um total de 10 ésteres metílicos e etílicos identificados, sendo os principais: hexadecanoato de metila (1,78%), hexadecanoato de etila (10,69%), (9Z,12Z,15Z)-octadecatrienoato de metila (2,98%), (9Z,12Z)-octadecadienoato de etila (2,77%), (9Z)-octadecenoato de etila (1,50%), os demais apresentaram concentração relativamente baixa ou traços.

A análise dos espectros de massa do hexadecanoato de metila (Fig. 28) e hexadecanoato de etila (Fig. 29).

**Figura 28** – Espectro de massa do éster hexadecanoato de metila.



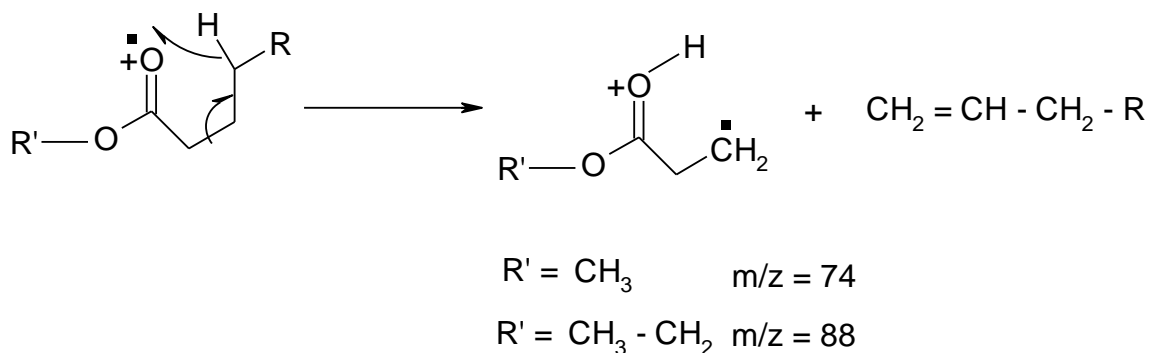
**Figura 29** – Espectro de massa do éster hexadecanoato de etila.



A análise dos espectros de massa do hexadecanoato de metila (Fig. 28) e hexadecanoato de etila (Fig. 29) revelaram uma grande semelhança nos tipos de fragmentos, com os íons moleculares se diferenciando em 14 unidades de massa atômica apresentando  $M = 270$  e  $M = 284$ , respectivamente.

Os espectros apresentaram íon base em  $m/z = 74$  e  $m/z = 88$ , respectivamente para hexadecanoato de metila e etila, que são justificados conforme o rearranjo de McLafferty (Fig. 30).

**Figura 30** – Rearranjo de McLafferty formando os íons bases do hexadecanoato de metila e hexadecanoato de etila.



**Tabelas 8** - Constituintes químicos da espécie *T. weyrauchi* (jati).

Constituintes	TR	Amostras		
		Cera Cuticular (%)	Betume (%)	Pólen (%)
<i>m</i> -Xileno	4,179	2,31	7,89	2,38
<i>o</i> -Xileno	4,496	7,77	4,02	2,72
Não identificado	4,648	ca	ca	3,74
Hexadecanoato de metila (C17)	36,212	ca	ca	1,78
Hexadecanoato de etila (C18)	37,868	ca	ca	10,69
Heptadecanoato de etila (C19)	40,203	ca	ca	tr
Heneicosano (C21)	40,294	ca	ca	1,84
(9Z,12Z,15Z)Octadecatrienoato de metila (C19)	40,365	1,58	ca	2,98
(9Z,12Z)Octadecadienoato de etila (C20)	41,717	ca	ca	2,77
Captan	41,879	tr	ca	10,11
(9Z)Octadec-9-enoato de etila (C20)	41,976	ca	ca	1,50
Octadecanoato de etila (C20)	42,403	ca	ca	0,89
Tricosano (C23)	44,621	ca	ca	tr
Não identificado	44,828	ca	ca	tr
Pentacosano (C25)	48,619	ca	ca	tr
Ftalato de di( <i>n</i> -octil)	49,628	ca	ca	tr
Docosanoato de etila (C24)	50,450	ca	ca	2,10
Heptacosano (C27)	52,338	10,58	6,59	8,01
Tetracosanoato de etila (C26)	54,040	ca	ca	tr
Nonacosano (C29)	55,773	3,50	8,28	5,41
Não identificado	58,969	3,84	ca	2,98
Lupeol	59,260	tr	ca	ca
Hentriacontano (C31)	59,460	ca	7,08	2,69
Não identificado	63,756	15,17	ca	9,93
Não identificado	63,911	6,84	ca	4,62
Tritriacotano (C33)	64,577	ca	ca	tr
Não identificado	65,399	ca	ca	tr
Não identificado	65,748	ca	ca	2,48
$\beta$ - amirina	66,485	3,69	35,05	tr
Lupenona	67,223	7,86	ca	13,35
Não identificado	67,903	2,89	ca	ca
$\alpha$ -amirina	68,064	ca	31,08	tr
Acetato de $\beta$ - amirina	70,186	7,40	ca	ca
Acetato de $\alpha$ - amirina	71,958	17,17	ca	ca

TR = Tempo de retenção; tr = Composto traço; ca= Composto ausente

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise dos parâmetros físico-químicos do mel das duas espécies *T. angustula* e *T. weyrauchi* não revelaram grandes diferenças. As maiores diferenças observadas foram em relação à umidade onde *T. angustula* e *T. weyrauchi* apresentaram 21,20% e 19,80%, respectivamente. Outro parâmetro que merece ser citado é a acidez, em que as espécies *T. angustula* e *T. weyrauchi* revelaram valores de acidez livre 66,96 e 43,37 meq kg<sup>-1</sup>, acidez lactônica 0,53 e 0,25 meq kg<sup>-1</sup> e acidez total 67,49 e 43,37 meq kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

A grande diferença relacionada à acidez das amostras de mel pode ser devida ao tipo de ambiente das colmeias. Como a coleta da *T. angustula* foi realizada em ambientes de aglomeração humana, isso pode influenciar nas características de qualidade físico-químicas do mel.

A presença do fungicida captan na cera cuticular (1,37%) na espécie *T. angustula* e na cera cuticular (tr) e pólen (10,11%) na espécie *T. weyrauchi* revelam o nível de contaminação que os meliponídeos estão enfrentando como também a própria sobrevivência das espécies de abelhas sem ferrão.

As duas espécies estudadas *T. angustula* e *T. weyrauchi*, apresentaram praticamente a mesma composição química. Encontrou-se a presença marcante de hidrocarboneto linear de cadeia longa como heptacosano, nonacosano, triacontano, hentriacontano e tritriacontano, como também, triterpenos de pentacíclicos da série ursano e eoleanano: como  $\beta$ - amirina,  $\alpha$ - amirina e seus acetilados e, triterpenos da série lupano: como o lupeol e seu acetato e a lupenona.

A diferença marcante na composição química foi relacionada a amostra de *T. weyrauchi* que apresentou uma grande quantidade de ésteres metílicos e etílicos de cadeia longas como hexadecanoato de metila e etila, (9Z)-octadec-9-enoato de etila e octadecanoato de etila, docosanoato de etila e tetracosanoato de etila.

A espécie *T. weyrauchi* também apresentou a presença de hidrocarbonetos de cadeia longa que foram também identificados na espécie *T. angustula* como: heneicosano, tricosano e pentacosano.

## REFERÊNCIAS

- ABADIO FINCO, F. D. B.; MOURA, L. L.; SILVA, I. G. Propriedades físicas e químicas do mel de *Apis mellifera* L. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 3, p. 706-712, 2010.
- AGUIAR, N. N.; COSTA, F. N.; COSTA, M. C. P. Avaliação dos parâmetros físico-químicos de méis produzidos por *Apis Mellifera* no município de Brejo – MA. **Pesquisa em Foco**, v. 1, n. 1, p. 01-12, 2011.
- ALMEIDA-FILHO, J. P.; MACHADO, A. V.; ALVES, F. M. S.; QUEIROGA, K. H.; CÂNDIDO, A. F. M. Estudo físico-químico de qualidade do mel de abelha comercializado no município de Pombal – PB. **Revista Verde**, v. 6, n. 3, p. 83-90, 2011.
- ALQARNI, A. S.; OWAYSS, A. A.; MAHMOUD, A. A.; HANNAN, M. A. Mineral content and physical properties of local and imported honeys in Saudi Arabia. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, p. 618-625, 2014.
- ALVARENGA, A. S. **Influência da estrutura da vegetação na comunidade de abelhas em florestas tropicais**. 47 f. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- ALVES, E.; KUBOTA, E. Conteúdo de fenólicos, flavonoides totais e atividade antioxidante de amostras de própolis comerciais. **Revista de Ciências Farmacêutica Básica e Aplicada**. v. 34, n. 1, p. 37-41, 2013.
- ANACLETO, D.; SOUZA, B. A.; MARCHINI, L. C.; MORETI, A. C. C. C. Composição de amostras de mel de abelha Jataí (*Tetragonisca angustula* latreille, 1811). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 3, p. 535-541, 2009.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry**. 12. ed. Washington: AOAC, 1992, 1015 p.
- ATKINS, Peter W.; JONES, Loretta. **Princípios de química: questionando a vida moderna o meio ambiente**. 3. ed. Guanabara Koogan, 2006.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Legislação de produtos apícolas e derivados. Instrução normativa n. 11, de 20 de outubro de 2000**. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade (PIQ) do mel.
- CAMARGO, R. C. R.; PEREIRA, F. M.; LOPES, M. T. R. **Produção de mel**. 21. ed. EMBRAPA, 138 p Teresina. 2002.
- CHAVES, A. F. A.; GOMES, J. E. H.; COSTA, A. J. S. Caracterização físico-química do mel de *Melipona fulva* Lepeletier, 1836 (Himenoptera: Apidae: Meliponinae) utilizada na meliponicultura por comunidades tradicionais do entorno da cidade de Macapá-AP. **Biota Amazônica**, v. 2, n. 1, p. 1-9, 2012.
- CHIAPETTI, E.; BRAGHINI, F. **Comparação das características físico-químicas do mel de abelhas africanizadas (*Apis mellifera*) e abelhas jataí (*Tetragonisca angustula*)** Trabalho de conclusão de curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 2013.
- CHUTTONG, B.; CHANBANG, Y.; SRINGARM, K.; BURGETT, M. Physicochemical profiles of stingless bee (Apidae: Meliponini) honey from South East Asia (Thailand). **Food Chemistry**, v. 192, p. 149–155, 2016.
- DAMASIA-GOMES, L.; FALEIRO, K. M.; SANTOS, S. O.; GUIMARÃES, L. E.; SILVA-NETO, C. M. Physical-chemical characteristics of honey on Brazil. **Enciclopédia Biosfera**, v. 11, n. 2, p. 570-682, 2015.

- DOBRE, I.; GÂDEI, G.; PATRASCU, L.; ELISEI, A. M.; SEGAL, R. The antioxidant activity of selected romanian honeys. **Food Technology**, v. 34, n. 2, p. 67-73, 2010.
- DARDÓN, M. J.; ENRÍQUEZ, E. Caracterización fisicoquímica y antimicrobiana de la miel de nueve especies de abejas sin aguijón (meliponini) de Guatemala. **Interciência**, v. 33, n. 12, p. 916-922, 2008.
- ESCUREDO, O.; DOBRE, I.; FERNANDEZ-GONZALEZ, N.; SEIJO, M. C. Contribution of botanical origin and sugar composition of honeys on the crystallization phenomenon. **Food Chemistry**, v. 149, p. 84–90, 2014.
- EVANGELISTA-RODRIGUES, A.; SILVA, E. M. S.; BESERRA E. M. F; RODRIGUES, M. L. Análise físico-química dos méis das abelhas *Apis mellifera* e *Melipona scutellaris* produzidos em duas regiões no Estado da Paraíba, **Ciência Rural**, v. 35, n. 5, p.1166-1171, 2005.
- FELSNER, M. L.; CANO, C. B.; BRUNS, R. E.; WHATANABE, H. M.; ALMEIDA-MURADIAN, L. B.; MATOS, J. R. Characterization of monofloral honeys by ash contents through a hierarchical design. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 17, n.6, p.737-747, 2004.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.
- GOIS, G. C.; EVANGELISTA-RODRIGUES, A.; SILVA, L. T.; LIMA, C. A. B; PESSOA, R. M. S. Estudo físico-químico e microbiológico do mel de *Apis Mellifera* comercializados no estado da Paraíba. **Acta Veterinaria Brasilica**, v, 9 n. 1, p. 50-58, 2015.
- KAMAL, M. A.; KLEIN, P. Determination of sugars in honey by liquid chromatography. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 18, p. 17-21, 2011.
- LIMA, K. S. **Contribuição ao conhecimento químico de espécies do gênero protium (*Protium hebetatum* Daly e *Protium leptostachyum* Cuatrec) Burseraceae**. 88 f Dissertação (Mestrado em Ciência, Inovação e Tecnológica para a Amazônia), Universidade Federal do Acre, Rio Branco, 2016.
- LACERDA, J. J. J.; SANTOS, J. S.; SANTOS, S. A.; RODRIGUES, G. B.; SANTOS, M. L. P. Influência das características físico-químicas e composição elementar nas cores de méis produzidos por *Apis mellifera* no sudoeste da Bahia utilizando análise multivariada. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1022-1026, 2010.
- MALKOWSKI, S. R. Potencial meliponícola de uma área urbana como instrumento de educação ambiental. 43 f. 2010 Monografia (Educação Ambiental), Universidade Gama Filho, Curitiba, 2010.
- MARCHINI, L. C.; SODRÉ, G. S.; MORETI, A. C. C.; OTSUK, I. V. P. Composição físico-química de amostras de méis de *Apis Mellifera* L. do estado de Tocantins, Brasil. **Boletim de Indústria Animal**, v. 61, n. 2, p. 101-114, 2004.
- MOURE, J. S. **Catálogo de abelhas Moure**. 2003. Disponível em: <<http://moure.cria.org.br/>>, Acesso em 23 de jan. 2017.
- NATIONAL HONEY BOARD. **Properties of honey**. Disponível em: <http://www.nhb.org/properties/index.html>. Acesso em: 12 mar. 2016
- NATIONAL Institute of Standards and Technology. Chemistry WebBook. disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em 15 de dez. 2016.
- NOGUEIRA-NETO, P. **Vida e criação de abelhas indígenas sem ferrão**. São Paulo: Editora Nogueirapis, 1997. Disponível em: <[http://eco.ib.usp.br/beelab/pdfs/livro\\_pnn.pdf](http://eco.ib.usp.br/beelab/pdfs/livro_pnn.pdf)>. Acesso em: 23 out. 2016.



- OLIVEIRA, K. A.M; RIBEIRO, L. S.; OLIVEIRA, G. V. Caracterização microbiológica, físico-química e microscópica de mel de abelhas canudo (*Scaptotrigona depilis*) e jataí (*Tetragonisca angustula*). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**. v.15, n.3, p.239-248, 2013.
- OLIVEIRA, R. C.; MENEZES, C.; SOARES, A.; FONSECA, V. Trap-nests for stingless bees (Hymenoptera, Meliponini). **Apidologie, Springer Verlag**. v. 44, n, 1, p. 29-37, 2015.
- 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, 267 p.
- PEREIRA, L. L. **Análise físico-química de amostras de méis *Apis mellifera* e Meliponíneos**.2010. 85 f Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo, Piracicaba.2010
- PONTARA, L. P. M.; CLEMENTE, E.; OLIVEIRA, D. M.; KWIATKOWSKI, A.; ROSA, C. I. L. F.; SAIA, V. E. Physicochemical and microbiological characterization of cassava flower honey samples produced by africanized honey bees. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 32, n. 3, p. 547-552, 2012.
- QUEIROGA, C. F. M. A.; LEITE FILHO, F. G.; MACHADO, A. V.; COSTA, R. O. Cadeia Produtiva do Mel de Abelhas: Fonte Alternativa de Geração de Renda para Pequenos Produtores e Qualidade Físico-química do Mel. **Revista Brasileira de Agrotecnologia**, v. 5, n. 1, p. 24-30, 2015.
- RODRIGUES, A. S. **Etnoconhecimento sobre abelhas sem ferrão: Saberes e práticas dos índios guarani M’ BYÁ, na Mata Atlântica**, 2005, 253 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistemas) Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2005.
- SABBAG, O. J.; NICODEMO, D. Viabilidade econômica para produção de mel em propriedade familiar. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 41, n. 1, p. 94-101, 2011.
- SAKAGAMI, S. F. **Stingless bees**, In: Social Insects. HERMANN, H. R. v. 3. New York: Academic Press, 1982, p. 361-423.
- SILVA C. L.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. Caracterização físico-química de méis produzidos no Estado do Piauí para diferentes floradas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.8, n.2/3, p. 260-265, 2004.
- SILVA, W. P; PAZ, J. R. L. Abelhas sem ferrão: muito mais do que uma importância econômica. **Natureza on Line**, v, 10 n, 3 p. 146-152, 2012.
- SILVA, C. L.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. Caracterização físico-química de méis produzidos no Estado do Piauí para diferentes floradas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 8, n. 2/3, p. 260-265, 2004
- SILVEIRA, F. A.; MELO, G. A. R; ALMEIDA, E. A. B **Abelhas Brasileiras, Sistemática e Identificação**, 1. ed. 253p. 2002.
- SOUZA, B.; ROUBIK, D.; BARTH, O.; HEARD, T.; ENRÍQUEZ, E.; CARVALHO, C; VILLAS-BÔAS, J.; MARCHINI, L.; LOCATELLI, J.; PERSANO-ODDO, L.; ALMEIDA-MURADIAN, L.; BOGDANOV, S.; VIT, P. Composition of stingless bee honey: setting quality Standards. **Interciência**, v. 31, n. 12, p. 867-875, 2006.
- SOHAIMY EI S. A.; MASRY S. H. D.; SHEHATA M. G. Physico chemical characteristics of honey from different origins. **Annals of Agricultural Science**, v. 60, n. 2, p. 279-287, 2015.
- VENTURIERI G. C.; RAIOL, V. F. O.; PEREIRA, C. A. B. Avaliação da introdução da criação racional de *Melipona fasciculata* (apidae: meliponina), entre os Agricultores familiares de bragança - PA, Brasil. **Biota Neotropica**, v. 3, n. 2, 2003.

VILLAS-BÔAS, J. K.; MALASPINA, O. Parâmetros físico-químicos propostos para controle de qualidade do mel de abelhas indígenas sem ferrão no Brasil. **Mensagem Doce**, n. 82, p. 6-16, 2005.

VILLAS-BÔAS, J. Manual **Tecnológico: Mel de Abelhas sem Ferrão**. 1º Ed. Brasília – DF. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Brasil, 2012

VIT, P.; MEDINA, M.; ENRIQUEZ, M. E. Quality standards for medicinal uses of Meliponinae honey in Guatemala, Mexico and Venezuela,. **Bee World**, v. 1, n. 85, p. 2-5, 2004.

WARNICK, E. K.; GISLENE, A. C.; VANIA, A. N.; **Abelha urucu**: biologia, manejo e conservação. n. 2, Belo Horizonte: Liber Liber, 1996, 157 p.

ZAMORA, M. C.; CHIRIFE, J. Determination of water activity change due to crystallization in honeys from Argentina. **Food Control**, n. 17, p. 59-64, 2006.

TAMAI, W.; WATANABE, N.; SOMEYA, M.; KONDOH, H.; OMURA, S.; LING, Z. P.; CHANG, R.; MING, C. W. New hepatoprotective triterpenes from *Canarium album*. **Planta Medica**, v. 55, p. 44-47, 1989.