

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
BIODEGRADÁVEIS DE COM PRÓPOLIS VERMELHA DE ALAGOAS**

NATALY MIRANDA DO NASCIMENTO

MACEIÓ- AL,

2021.

NATALY MIRANDA DO NASCIMENTO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
BIODEGRADÁVEIS DE COM PRÓPOLIS VERMELHA DE ALAGOAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas como requisito à obtenção do título de Doutora em Materiais.

Orientadora: **Prof. Dr^a. Adriana Santos Ribeiro**
Coorientador: **Prof. Dr. Ticiano Gomes do Nascimento**
Instituto de Química e Biotecnologia / Escola de Enfermagem e Farmácia
Universidade Federal de Alagoas

MACEIÓ- AL,

2021.

**Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

N244d Nascimento, Nataly Miranda do.
Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis de araruta com
própolis vermelha de Alagoas / Nataly Miranda do Nascimento. – 2021.
62 f. : il.

Orientadora: Adriana Santos Ribeiro.
Coorientador: Ticiano Gomes do Nascimento.
Tese (doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de
Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió.

Bibliografia: f. 50-62.

1. Amido. 2. Embalagens biodegradáveis. 3. Filme funcional. 4. Filme bioativo.
I. Título.

CDU: 633.681



**DOUTORADO EM MATERIAIS
CENTRO DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**

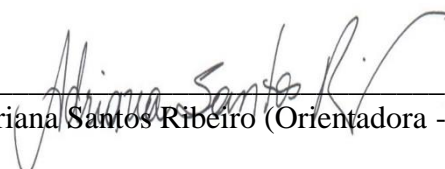


Nataly Miranda do Nascimento

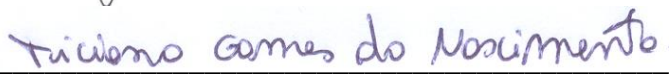
**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS
DE ARARUTA COM PRÓPOLIS VERMELHA DE ALAGOAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Materiais da Universidade Federal de Alagoas e aprovada
em 19 de Novembro de 2021.

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a. Dr.^a. Adriana Santos Ribeiro (Orientadora - PPGMateriais/UFAL)




Prof. Dr. Ticiano Gomes do Nascimento (Coorientador - ICF/UFAL)




Prof.^a. Dr.^a. Fabiane Caxico de Abreu Galdino (PPGMateriais/UFAL)



Prof.^a. Dr.^a. Rusiene Monteiro de Almeida (PPGMateriais/UFAL)



Prof. Dr. Johnnatan Duarte de Freitas (IFAL)



Prof.^a. Dr.^a. Rosanny Christhinny da Silva (IFAL)

AGRADECIMENTOS

*A Deus pelo privilégio da vida e por renovar minha fé a cada amanhecer, à minha família por ser meu porto seguro, aos dias difíceis que serviram de aprendizado e crescimento, aos “Mestres” que cruzaram meu caminho e humildemente compartilharam conhecimento comigo e ao serzinho mais importante da minha vida: **Bernardo**, que me dá forças e me inspira a ser uma pessoa melhor cada dia.*

RESUMO

Os problemas ambientais causados pelo descarte de materiais não biodegradáveis levaram à pesquisa e desenvolvimento de materiais biodegradáveis com características que permitam a sua utilização na produção de embalagens a uma escala comercial. Dentre os polímeros naturais, o amido tem sido considerado um dos candidatos mais promissores nesse quesito por sua atraente combinação de preço, abundância e comportamento termoplástico, além da biodegradabilidade. Neste trabalho foram desenvolvidos filmes biodegradáveis de amido de araruta (*Maranta arundinacea*) com e sem própolis vermelha, nas formas de extrato etanólico e formulações de microencapsulados com quitosana nas proporções de 50% e 75%. Os filmes foram caracterizados análises termogravimétricas (TG), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Difração de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR-ATR), espessura e análise de tensão *versus* deformação. Os filmes apresentaram comportamento térmico semelhante a outros filmes de amido de diversas fontes, o DRX mostrou uma estrutura amorfa após gelatinização do amido, o MEV revelou rugosidades e fissuras comuns a filmes de amido, bem como, o FTIR apresentou grupamentos funcionais característicos da sua composição. A espessura do filme foi condizente com filmes de amido e glicerol. No entanto, suas propriedades mecânicas podem ser aprimoradas através da incorporação de reforços na sua estrutura como o uso de fibras e/ou aditivos naturais, ou através redução no teor de plastificante e estudo do teor de amilose da formulação.

Palavras-chave: Amido. Embalagens biodegradáveis. Filme funcional. Filme bioativo.

ABSTRACT

The environmental problems caused by the disposal of non-biodegradable materials led to the research and development of biodegradable materials with characteristics that allow their use in the production of packaging on a commercial scale. Among natural polymers, starch has been considered one of the most promising candidates in this regard due to its attractive combination of price, abundance and thermoplastic behavior, in addition to its biodegradability. In this work, biodegradable films of arrowroot starch (*Maranta arundinacea*) with and without red propolis were developed, in the form of ethanol extract and microencapsulated formulations with chitosan in proportions of 50% and 75%. The films were characterized by thermogravimetric analysis (TG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Infrared Absorption Spectroscopy (FTIR-ATR), thickness and analysis of stress versus deformation. The films showed similar thermal behavior to other starch films from different sources, the XRD showed an amorphous structure after starch gelatinization, the MEV revealed roughness and cracks common to starch films, as well as the FTIR showed functional groups characteristic of its composition. Film thickness was consistent with starch and glycerol films. However, its mechanical properties can be improved through the incorporation of reinforcements in its structure such as the use of fibers and/or natural additives, or through a reduction in the plasticizer content and study of the amylose content of the formulation.

Keywords: Starch. Film. Biodegradable packaging. Functional film. Bioactive film.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 Estrutura química (a) Amilose e (b) Amilopectina.....	17
Figura 2 Divisão da amostra para medida de espessura.....	36
Figura 3 Dimensões da amostra para caracterização mecânica.....	36
Figura 4 Esquema representativo das formulações iniciais.....	37
Figura 5 Termogramas (A) e derivadas de massa (B) dos filmes Branco, FEPV, FQTPV50 e FQTPV75.....	40
Figura 6 DSC dos filmes Branco, FEPV, FQTPV50 e FQTPV75.....	41
Figura 7 DRX das amostras.....	44
Figura 8 MEV das amostras BRANCO, FEPV, FQTPV50 e FQTPV75.....	46
Figura 9 FTIR das amostras BRANCO, FEPV, FQTPV50 e FQTPV75.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Tipos de própolis mais difundidas no mundo: origem vegetal e as principais classes de constituintes.....	23
Tabela 2	Classificação da própolis brasileira de acordo com suas características físico-químicas e localização.....	26
Tabela 3	Espessura média dos filmes.....	48
Tabela 4	Propriedades mecânicas dos filmes.....	48

Lista de abreviaturas

ASTM-D-833 - *American Standard for Testing and Methods*

ATP – Amido Termoplástico

CMC - Carboximetilcelulose

DRX – Difração de Raio X

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

EPV – Extrato de Própolis Vermelha

FTIR - Infravermelho com Transformada de Fourier

FDA - *Food and Drug Administration*

IG – Identificação Geográfica

INPI - Instituto Nacional de Propriedade Industrial

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

ISO - International Standards Organization

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PA - Poliamida

PE – Polietileno

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PEG - Polietilenoglicol

PET - Poli(tereftalato de etileno)

PHA – Polihidroxialcanoatos

PHB – Polihidroxibutirato

PLA - Poliacido Láctico

PP - Polipropileno

PS - Poliestireno

PVC - Poli(cloreto de vinila)

QTPV – Microenpsulado Quitosana-Própolis Vermelha

SDS – Dodecil Sulfato de Sódio

TG – Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	13
3. REVISÃO DE LITERATURA	14
3.1 BIOPOLÍMEROS.....	14
3.1.1 Amido	16
3.1.1.1 Araruta.....	20
3.2 PRÓPOLIS.....	22
3.2.1 Própolis Vermelha	27
3.3 FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	29
3.3.1 Filmes Biodegradáveis de Amido	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 ELABORAÇÃO DOS FILMES.....	34
4.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	34
4.2.1 Análise Termogravimétrica (TG)	34
4.2.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	35
4.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA.....	35
4.3.1 Difração de Raio X (DRX)	35
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
4.3.3 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR-ATR)	35
4.4 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS.....	36
4.4.1 Medida de espessura	36
4.4.2 Análise de Tensão <i>versus</i> Deformação	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 ELABORAÇÃO DOS FILMES.....	37
5.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS FILMES.....	39
5.2.1 Análise Termogravimétrica (TG)	39
5.2.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	41
5.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA.....	42
5.3.1 Difração de Raio X (DRX)	42
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
5.3.3 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR-ATR)	46
5.4 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS.....	47
5.4.1 Espessura	47
5.4.2 Análise de Tensão <i>versus</i> Deformação	48
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
7. PERSPECTIVAS	52
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros derivados do petróleo têm sido amplamente utilizados em todo o mundo devido às suas propriedades como grande disponibilidade, baixo preço e características desejáveis como leveza, maciez e transparência. Contudo, o acondicionamento de materiais plásticos à base de petróleo causou sérios problemas ecológicos devido à sua não biodegradabilidade. Assim, nos últimos anos, tem havido um interesse crescente no desenvolvimento de polímeros e produtos biodegradáveis a partir de recursos renováveis com propriedades semelhantes e baixo custo (RHIM; PARK; HA, 2013; SHAHABI-GHAHFARROKHI et al., 2015; SHAHABI-GHAHFARROKHI; GOUDARZI, 2018).

Os problemas ambientais causados pelo descarte de materiais não biodegradáveis levaram a pesquisa e desenvolvimento de materiais biodegradáveis com características que permitam a sua utilização na produção de embalagens a uma escala comercial. A funcionalidade e o desempenho dos biopolímeros dependem de suas propriedades mecânicas e de barreiras, que por sua vez dependem da composição do biopolímero, do processo de formação e o método de aplicação no produto (AHMAD et al., 2012).

Polímeros biodegradáveis são materiais onde a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO₂, CH₄, componentes celulares e outros produtos, segundo estabelecido pela “American Standard for Testing and Methods” (ASTM-D-833). Ou de outro modo, são materiais que se degradam em dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas ((FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Biopolímeros incluem carboidratos, proteínas (de origem animal ou vegetal), lipídios e biopolímeros produzidos por fermentação microbiana normalmente usados para este propósito (GOUDARZI; SHAHABI-GHAHFARROKHI; BABAEI-GHAZVINI, 2017; RHIM; PARK; HA, 2013; ZOLFI et al., 2014). Vários estudos foram conduzidos em materiais de embalagem à base de biopolímero originados de recursos naturalmente renováveis, como quitosana (OJAGH et al., 2010), kefiran (GHASEMLOU et al., 2011; GHASEMLOU; KHODAIYAN; OROMIEHIE, 2011) e amido (ALMASI; GHANBARZADEH; ENTEZAMI, 2010; GAO et al., 2012), polissacarídeos e proteínas de soro de leite (SOTHORNVIT; RHIM; HONG, 2009), zeína, glúten e, também, ágar

(RHIM, 2011). Esses estudos indicam que os polissacarídeos e proteínas utilizados são materiais promissores para a embalagem (ZOLFI et al., 2014).

Os materiais de embalagem à base de carboidratos possuem várias características proeminentes, ou seja, propriedades de barreira de aromas, oxigênio, dióxido de carbono e, sem quaisquer materiais migrantes indesejáveis (GOUDARZI; SHAHABI-GHAHFARROKHI, 2018; GOUDARZI; SHAHABI-GHAHFARROKHI; BABAEI-GHAZVINI, 2017; HASSANNIA-KOLAEI et al., 2016).

Dentre os polímeros naturais, o amido tem sido considerado um dos candidatos mais promissores nesse quesito por sua atraente combinação de preço, abundância e comportamento termoplástico, além da biodegradabilidade. A principal desvantagem dos filmes biodegradáveis à base de amido é seu caráter hidrofílico, que leva a uma baixa estabilidade quando esses materiais são submetidos a diferentes condições ambientais (ALMASI; GHANBARZADEH; ENTEZAMI, 2010; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009). Além disso, os materiais à base de amido têm propriedades mecânicas pobres e alongamento particularmente pobre (cerca de 6%) em condições ambientais. Assim, a incorporação de um plastificante é necessária para superar a fragilidade desses materiais. Os plastificantes reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias poliméricas, diminuindo a temperatura de transição vítrea (T_g) e aumentando a permeabilidade (ALMASI; GHANBARZADEH; ENTEZAMI, 2010; AVEROUS; BOQUILLON, 2004).

Para produção de bioplásticos a base de amido, é importante que se conheça sua composição. Sabe-se que as moléculas de amilose em solução, devido a sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Portanto, quanto maior a proporção de amilose no amido, melhor serão os biopolímeros produzidos (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

Diante disso, percebe-se que há uma grande necessidade no desenvolvimento de materiais poliméricos ambientalmente corretos, que não envolvam a utilização de materiais tóxicos ou nocivos na sua fabricação e que possam se degradar no meio ambiente, reduzindo os danos ambientais causados pela tecnologia atual. Por estas razões, o desenvolvimento de materiais biodegradáveis com propriedades diferenciadas tem se

tornado um grande desafio para pesquisadores e engenheiros na área de desenvolvimento de novos materiais (FIORI, 2014).

Dessa forma, com esse trabalho, pretende-se desenvolver e caracterizar um filme biodegradável à base de amido de araruta e própolis vermelha a fim de agregar valor ao produto final e reduzir danos ambientais decorrentes de polímeros sintéticos.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Desenvolver e caracterizar um filme biodegradável polimérico com própolis vermelha

2.2 ESPECÍFICOS

Produzir um filme biodegradável com amido de araruta e própolis vermelha;

Observar suas propriedades térmicas pelas técnicas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);

Avaliar a morfologia e rugosidade pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

Determinar a composição química dos filmes com a utilização da Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);

Determinar a estrutura cristalina dos filmes pela técnica de Difração de Raios-X (DRX);

Conhecer a espessura dos filmes;

Analisar o comportamento tensão *versus* deformação dos filmes em questão.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 BIOPOLÍMEROS

Segundo Michaeli (1995), polímeros são materiais compostos por macromoléculas compostas por cadeias de uma unidade básica chamada mero. O nome vem do grego, onde poli significa muitos e mero, partes. A American Society for Testing and Materials (ASTM) e a International Standards Organization (ISO) consideram polímeros degradáveis aqueles que sofrem alterações nas propriedades químicas e mecânicas pela ação de agentes presentes no ambiente (ASTM, 1999; NETO, 2016)

Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina e outras. As fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida mais curto comparado com fontes fósseis como petróleo, o qual leva milhares de anos para se formar (BRITO et al., 2011). Os polímeros biodegradáveis sofrem mais facilmente a ação de microrganismos por conterem funções orgânicas em suas cadeias alifáticas, carbonilas, hidroxilas, ésteres, hidroxiácidos, que são mais susceptíveis à ação enzimática, gerando substâncias de baixo peso molecular, como H₂O e CO₂ (FALCONE; AGNELLI; FARIA, 2007; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; NETO, 2016).

Ao longo dos anos, vários biopolímeros renováveis derivados especialmente de recursos naturais foram amplamente estudados como possíveis materiais de embalagem biodegradáveis (MUSCAT et al., 2013; RHIM; NG, 2007). Esses biopolímeros incluem polissacarídeos (por exemplo, amido), lipídios (por exemplo, cera) e seus compostos (BOURLIEU et al., 2008; MUSCAT et al., 2013). Em meados da década de 90, iniciou-se no Brasil o desenvolvimento de uma tecnologia para produção de polímeros biodegradáveis empregando como matéria-prima derivados da cana-de-açúcar, a partir de um projeto cooperativo desenvolvido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), Copersucar e Universidade de São Paulo (CHANDRA; RUSTGI, 1998; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Alguns dos fatores ambientais e socioeconômicos que estão relacionados ao crescente interesse pelos biopolímeros são os grandes impactos ambientais causados pelos processos de extração e refino utilizados para produção dos polímeros provenientes do petróleo, a escassez do petróleo e o aumento do seu preço. Outro fator preponderante

é a não biodegradabilidade e dificuldade no reaproveitamento da grande maioria dos polímeros produzidos a partir do petróleo, contribuindo para o acúmulo de lixo plástico sem destino apropriado que levará de dezenas a centenas de anos para ser novamente assimilado pela natureza (BRITO et al., 2011). Dessa forma, biopolímeros naturais apresentam uma vantagem sobre os polímeros sintéticos, pois são biodegradáveis, têm fonte renovável e são até comestíveis (MUSCAT et al., 2013; RHIM; SHELLHAMMER, 2005; ZHANG; HAN, 2006).

Quanto a sua origem, os biopolímeros podem ser classificados em: a) renováveis: que são os extraídos diretamente da biomassa como amido, celulose, gelatina, caseína e outros; b) polímeros produzidos por meio da síntese de microrganismos ou bactérias modificadas geneticamente (polihidroxialcanoatos – PHAs, polihidroxibutirato – PHB, etc.); c) polímeros produzidos por síntese química clássica usando monômeros de fonte renovável, como poliácido lático – PLA; d) biopoliéster polimerizado a partir de ácido lático e monômero, que podem ser produzidos pela fermentação de carboidratos (GABOARDI, 2007; SANTANA, 2013).

Os biopolímeros oriundos da biomassa podem ser classificados em três categorias gerais: hidrocoloidais representados por proteínas (gelatina, zeína, glúten) e os polissacarídeos (celulose e derivados, amidos e derivados, gomas e outros); lipídicos constituídos por ceras, lipídios e derivados; e compostos (que possuem componentes tanto dos lipídicos como dos hidrocoloidais) (MATHLOUTHI, 1994; BALDWIN, 1995; SANTANA, 2013).

Os polímeros biodegradáveis podem ser usados para a produção de todos os tipos de embalagem (bandejas, copos, garrafas, filmes – monocamadas, laminados, compósitos, etc.) usando os mesmos equipamentos e técnicas de processamento utilizadas para os polímeros convencionais, desde que sejam feitos os devidos ajustes de acordo com as propriedades reológicas do polímero em processamento (ROZ, 2003; SANTANA, 2013).

A possibilidade de desenvolver filmes e/ou compósitos com a incorporação de biopolímeros obtidos de fontes naturais, materiais de baixo custo e renováveis, vem encorajando pesquisas na área com o objetivo de gerar biodegradáveis competitivos e com menor custo de produção (NETO, 2016; ROSA; FRANCO; CALIL, 2001).

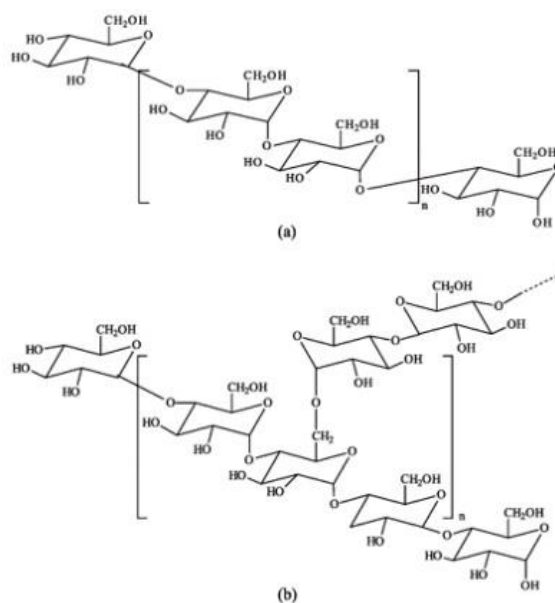
Dentre os mais diversos biopolímeros estudados, o amido é a matéria-prima mais utilizada no desenvolvimento de produtos recicláveis, já que é encontrado em abundância, possui baixo custo (valor estimado de U\$ 0,50/kg), é leve, apresenta comportamento termoplástico e consideráveis propriedades mecânicas e de barreira. Estas características têm despertado um interesse acentuado pelo mercado de polímeros convencionais através da sua incorporação em misturas poliméricas (CARVALHO et al., 2010; NETO, 2016; ROSA; FRANCO; CALIL, 2001).

3.1.1 Amido

O amido é o polissacarídeo de reserva mais abundante no reino vegetal, o qual pode ser encontrado sob a forma de grânulos ou células, com dimensões que variam de 0,1 a 180 μ m, sob formas das mais diversas. Esses grânulos estão depositados em sementes, tubérculos, rizomas e bulbos. Embora seja encontrado em muitas plantas, apenas um número limitado delas tem sido usado como fonte de amido para comercialização. Países tropicais como o Brasil, a Índia e a Tailândia produzem amido de mandioca para exportação (DE PAULA; DE PAULA; FEITOSA, 2018).

Fornece cerca de 70 a 80% das calorias consumidas pelo homem e é composto principalmente por dois polímeros, a amilose e a amilopectina (Figura 1), que se apresentam em proporções diferentes de acordo com a fonte botânica. O amido deve muito de sua funcionalidade e organização física a estas duas macromoléculas (ARAUJO, 2008; DAIUTO et al., 2005). A amilose é um polímero linear de unidades de glicose ligadas por ligações α -1, 4. Por outro lado, a amilopectina é um polímero altamente ramificado composto de cadeias lineares curtas que se ramificam em cadeias mais longas por ligações α -1, 6 (GOUDARZI; SHAHABI-GHAHFARROKHI, 2018; TORRES et al., 2011; WANG; YANG; WANG, 2007).

Figura 1 – Estrutura química (a) Amilose e (b) Amilopectina



Fonte: (CORRADINI et al., 2005).

Devido ao custo relativamente baixo, abundância e disponibilidade, o amido é amplamente utilizado na indústria alimentícia, tanto como ingrediente como melhorador das propriedades funcionais, podendo servir para alterar ou controlar diversas características, bem como, fornecer textura, servir como espessante, facilitar o processamento, formar sólidos em suspensão e proporcionar estabilidade no armazenamento dos alimentos (TANETRUNGRO; PRACHAYAWARAKORN, 2015; ZORTÉA et al., 2011). Entretanto, este polímero é usado também em vários processos industriais destacando-se seu uso pela indústria química, têxtil, papel e celulose, farmacêutica, siderúrgica, plástica, cosmética e recentemente no desenvolvimento de biomateriais (APLEVICZ; DEMIATE, 2007; ARAUJO-FARRO et al., 2010; DAIUTO et al., 2005; SINGH et al., 2003).

Diversos materiais biodegradáveis podem ser elaborados a partir de amido (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007). Sua aplicabilidade é diversificada e está associada desde a alimentação humana até a produção de filmes e embalagens biodegradáveis (MALI et al., 2004; NUNES; SANTOS; CRUZ, 2009). Esse polímero também tem sido utilizado na produção de sacos plásticos para alojar o lixo orgânico destinado a compostagem (BASTIOLI, 2001; WEBER et al., 2002), materiais para atender os serviços de alimentação (copos, pratos, talheres e outros) (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010), embalagens para a agricultura (suportes para

produção de mudas, vasilhames para fertilizantes e defensivos agrícolas), produtos de higiene, limpeza e cosméticos (PRADELLA, 2006) e liberação controlada de medicamento (NETO, 2016).

O amido é um dos biopolímeros naturais mais comumente usados para desenvolver materiais de embalagem ecologicamente corretos. Para melhorar a flexibilidade e extensibilidade geral dos filmes de amido, plastificantes são comumente adicionados (MUSCAT et al., 2012, 2013; MYLLAÈRINEN et al., 2002). Quando o teor de plastificante se torna superior a 20% (p / p), as propriedades de flexibilidade e alongamento dos filmes à base de amido melhoram devido à redução na ligação de hidrogênio intramolecular entre as cadeias moleculares de amido e aumento no espaçamento intermolecular (JANJARASSKUL; KROCHTA, 2010; MUSCAT et al., 2013). Os plastificantes mais comumente usados em embalagens à base de amido são polióis hidrofílicos, como glicerol, xilitol e sorbitol (LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004; MUSCAT et al., 2013; PARETA; EDIRISINGHE, 2006; ZHANG; HAN, 2006).

O amido pode ser processado sob a ação de alta temperatura e ação de cisalhamento e isso é chamado de amido termoplástico (ATP). ATP de várias fontes tem sido estudado, incluindo milho, trigo e batata (GUO; LIANG; DU, 2011; NAGULESWARAN et al., 2014; SCHIRMER et al., 2013). Tradicionalmente, a diferença no teor de água e na proporção de amilose para amilopectina de vários amidos nativos tem sido atribuída às propriedades físicas e de barreira do amido termoplástico (ZHOU et al., 2008). Muitos pesquisadores demonstraram a influência de vários amidos nas propriedades mecânicas e nas características de biodegradabilidade dos polímeros produzidos principalmente pelas técnicas de extrusão, moldagem por compressão e fundição (ALTSKÄR et al., 2008; LOPEZ et al., 2014; ROSA; GUEDES; CARVALHO, 2007; VAN SOEST et al., 1996).

O processo de formação do gel consiste no aquecimento de uma solução de amido-água até temperatura de 60 - 70°C. Durante esse processo ocorre a ruptura das estruturas cristalinas do grânulo de amido, o qual absorve água e entumece, irreversivelmente, adquirindo tamanho maior que o original. Após a gelatinização do amido, e a temperatura é reduzida, ocorre um rearranjo das moléculas por ligações de hidrogênio, fator que favorece a recristalização, também chamada retrogradação (MUNHOZ; WEBER; CHANG, 2004).

Atualmente, devido às restrições a amidos modificados impostas principalmente pelas indústrias alimentícias, as empresas produtoras de amido no mundo vêm mostrando um interesse cada vez maior em amidos naturais com características que atendam o mercado consumidor. Frente a este fato, as pesquisas em torno de novas matérias-primas amiláceas têm se intensificado nos últimos anos. Neste ponto, os países em regiões tropicais, como o Brasil, apresentam grande vantagem em relação aos principais produtores de amido no mundo, que estão localizados em regiões temperadas, devido à variedade de culturas tropicais amiláceas (LEONEL; CEREDA, 2002).

Cada amido nativo apresenta uma característica distinta quanto às propriedades físico-químicas e funcionais, que são influenciadas principalmente pela estrutura granular e molecular. Entre as propriedades físico-químicas temos a estrutura, cristalinidade, aparência, conteúdo de amilose, amilopectina e outros constituintes. Entre as propriedades funcionais do amido, destaca-se a solubilidade, inchamento, absorção de água, sinérese e comportamento reológico das pastas e géis. Estas propriedades podem ser afetadas pelo tipo de amido produzido nas plantas e devem ser consideradas na hora de determinar a aplicabilidade em processamentos industriais (SANTOS, 2009; SILVA; SILVA, 2005).

As principais fontes de amido comercial são o milho, o trigo, a batata e a mandioca (FRANCO et al., 2001). Contudo, pela crescente demanda, novas fontes de amido vêm sendo estudadas (YAMANI, 2010). A principal desvantagem de usar amidos convencionais para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis/membranas é porque essas matérias-primas têm sido usadas principalmente para aplicações industriais de alimentos. Portanto, a falta de equilíbrio entre oferta e demanda para comercialização de amido é relatada em vários países (GORDILLO et al., 2014; NWEKE, 2004).

Atualmente existem estudos de viabilização comercial de amidos não convencionais, bem como utilização dos mesmos na elaboração de polímeros biodegradáveis, a exemplo da: mandioquinha-salsa (MATSUGUMA, 2006), kaniwa (*Chenopodium pallidicaule*) e amaranto (*Amaranthus caudatus*) (GONZALEZ et al., 2007; JACOBSEN; MUJICA, 2003), inhame (MALI et al., 2004; PERONI et al., 2006), fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hil.) (ASCHERI et al., 2007; SANTOS, 2009), quinoa (*Chenopodium quinoa*) (ARAUJO-FARRO et al., 2010), gengibre branco (*Hedychium coronarium*) (MOURA, 2008), gengibre manga (*Curcuma amada* Roxb.)

(POLICEGOUDRA; ARADHYA, 2008), orelha-de-elefante (*Alocasia macrorrhiza*) e achira (*Canna Indica* L.) (ANDRADE-MAHECHA; MENEGALLI; TAPIA-BLACIDO, 2012; VALENCIA; HENAO; ZAPATA, 2012)

A busca por novas fontes naturais de amido tem sido incentivada, pois, com o crescente crescimento populacional, pode haver escassez de amidos comuns, como milho, batata e trigo, para aplicações industriais no futuro. Nesse sentido, destacam-se os rizomas da araruta (*Maranta arundinacea* Linn), por ser uma fonte de amido não convencional sem importância socioeconômica em muitos países e, portanto, não ser considerada uma matéria-prima prioritária, ainda pouco estudada (CHEN et al., 2008; GORDILLO et al., 2014; MADINENI et al., 2012; SANTOS, 2014; SHOLICHAH; PURWONO; NUGROHO, 2017; TANETRUNGRO; PRACHAYAWARAKORN, 2015).

3.1.1.1 Araruta

Araruta refere-se a qualquer planta do gênero *Marantha*, mas o termo é mais comumente usado para descrever o amido facilmente digerido obtido dos rizomas da *Marantha arundinacea*. É provavelmente nativa das florestas tropicais da América do Sul, mas é cultivada principalmente nas Índias Ocidentais (Jamaica e São Vicente), Austrália, Sudeste Asiático e Sul e Leste da África (BARROSO; DEL MASTRO, 2019; CHARLES et al., 2016).

É uma cultura de tubérculo tropical perene da família Marantaceae, uma planta herbácea, com caule articulado de 1,20 m de altura, rizoma fusiforme, casca brilhante, escamoso e produzido em tufo aderentes aos rizomas. A colheita dos rizomas pode ser feita dos 9 aos 12 meses após o plantio, quando as folhas se acham murchas, com uma coloração parda, que posteriormente se torna amarelo-palha e esbranquiçada (MONTEIRO; PERESSIN, 2002).

Três são os cultivares de importância no Brasil, a creoula, a banana e a comum, que é a mais difundida. A variedade comum é a que produz fécula de melhor qualidade; seus rizomas são claros, em forma de fuso, cobertos por escamas e atingem até 30 centímetros dependendo da qualidade do solo, embora o tamanho normal varie de 10 a 25 centímetros (MONTEIRO; PERESSIN, 2002; SANTOS, 2014).

Seus rizomas são uma fonte de amido não convencional (> 85%) sem importância socioeconômica em muitos países (GORDILLO et al., 2014), do qual é extraída uma farinha muito fina e extremamente branca. A espécie *Maranta arundinacea* é uma fonte promissora de amido devido ao seu alto teor de amilose, em torno de 35% (NOGUEIRA; FAKHOURI; DE OLIVEIRA, 2018) e possui cerca de 7,7% de proteína (APRIANITA et al., 2014). Amidos ricos em amilose produzem filmes com melhores propriedades de tração e barreira devido à estrutura mais compacta da amilose linear quando comparada à amilopectina ramificada (FU et al., 2018).

O amido de araruta tem a vantagem de excelente digestibilidade (VILLAS-BOAS; FRANCO, 2016), capacidade de gelificação (CHARLES et al., 2016; HOOVER, 2001), características físico-químicas especiais, como o alto teor de amilose é desejável para a produção de filmes com boas propriedades tecnológicas, principalmente, quando se trata de resistência mecânica e propriedades de barreira (FAKHOURI et al., 2012; LI et al., 2011; ROMERO-BASTIDA et al., 2015; THARANATHAN, 2003).

Tradicionalmente a araruta é utilizada na forma de polvilho, que é extraído dos rizomas após trituração, obtendo um material de consistência fibrosa que contém amido, depois esse material é peneirado e lavado para separação da fibra, e após isso é realizada a decantação para retirada da fécula, que é seca e pode ser utilizada para confecção de biscoitos, bolos, dentre outros (REDDY, 2015; SILVA, 2018).

Segundo Srichuwong et al. (2005), o grau de polimerização (GP) do amido de araruta tem naturalmente cadeias curtas a médias de amilopectina, em que o GP 13-30 atinge 68,3%. No entanto, como outros amidos, o amido de araruta nativo tem algumas limitações, incluindo solubilidade limitada, baixa processabilidade (alta viscosidade) e incompatibilidade com alguns polímeros hidrofóbicos (SIMI; ABRAHAM, 2007).

Segundo Nogueira et al. (2018), o amido da araruta possui grande potencial de substituição do amido convencional devido à sua funcionalidade como hidrocolóide, agente espessante e gelificante, bem como agente encapsulante e de revestimento e embalagens biodegradáveis para alimentos e produtos farmacêuticos e embalagens para alimentos. Contudo, o número de pesquisas ainda é escasso, sendo imprescindível a realização de novos estudos detalhados quanto à sua caracterização

físico-química, térmica e microestrutural, visando fornecer informações que contribuam para sua aplicabilidade como matéria-prima amilácea.

No Recôncavo Baiano, a cultura de araruta vem sendo resgatada junto aos agricultores familiares, com o objetivo de incentivar o plantio, consumo e comercialização da fécula, que pode ser usada em várias receitas de alimentos. Apesar dos avanços e boas perspectivas, muitos desafios ainda precisam ser vencidos, como melhoria nas práticas de beneficiamento, criação de maquinários apropriados e organização dos agricultores. Além de reforçar a segurança alimentar, essa atividade contribui para a fixação das famílias no meio rural, aumentando as possibilidades de geração de emprego e renda (SILVEIRA et al., 2013).

A fim de agregar valor e aprimorar suas propriedades biológicas e suas aplicabilidades, a adição de princípios ativos naturais nessa base polimérica pode ser uma alternativa promissora para a obtenção de filmes biodegradáveis. A própolis vem se destacando em diversos estudos como excelente fonte de constituintes químicos responsáveis por diversas atividades como antioxidantes, antibacterianas e antifúngicas, sendo a própolis vermelha uma variedade com composição peculiar e atividades biológicas únicas, naturalmente encontrada em Alagoas e promissora no desenvolvimento de diversos produtos para fins medicinais, farmacêuticos, odontológicos e tecnológicos, o que visa fortalecer a cadeia produtiva local.

3.2 PRÓPOLIS

Os produtos naturais, devido à grande diversidade de suas atividades biológicas, têm desempenhado um papel muito promissor no processo de descoberta e desenvolvimento de novos fármacos. A maioria (67%) dos novos fármacos aprovados pelo *Food and Drug Administration* (FDA) são de origem natural ou derivados de produtos naturais (NEWMAN; CRAGG, 2012). Assim, eles têm recebido especial atenção das indústrias nutracêuticas e farmacêuticas. A utilização de produtos naturais como agentes terapêuticos é conhecida desde as civilizações mais antigas, sendo utilizados nas formulações medicamentosas e foi justamente com base nesses conhecimentos populares que se iniciaram os estudos científicos sobre eles (NEWMAN; CRAGG; SNADER, 2003; OLDONI, 2007).

A própolis ganhou popularidade dentre os produtos naturais como alimento saudável e tem sido muito valorizada. Utilizada durante séculos pela humanidade e administrada sob diversas formas sua utilização já era descrita pelos assírios, gregos, romanos, incas e egípcios. No antigo Egito (1700 a.C.), a própolis era conhecida como "cera negra", e era utilizada como um dos materiais para embalsamar os mortos. Era utilizada pelos gregos como cicatrizante interno e externo. Plínio, historiador romano, refere-se à própolis como medicamento capaz de reduzir inchaços e aliviar dores (PEREIRA; SEIXAS; DE AQUINO NETO, 2002). Na Tabela 1, observamos os principais tipos de própolis mais difundidas no mundo, com destaque para a Verde e a Vermelha, comuns no Brasil.

Tabela 1 - Tipos de própolis mais difundidas no mundo: origem vegetal e as principais classes de constituintes

Tipos de própolis	Origem geográfica	Fonte vegetal	Constituintes majoritários
Álamo	Europa, América do Norte, Regiões não tropicais da Ásia, Nova Zelândia	<i>Populus</i> spp. da secção Aigeiros, na maioria das vezes <i>P. nigra</i> L.	Flavonas, flavononas, ácidos cinâmicos e os seu ésteres.
Verde (Alecrim)	Brasil	<i>Baccharis</i> spp., predominantemente <i>B. dracunculifolia</i> D. C.	ácidos <i>p</i> -cumárico prenilados, ácidos diterpênicos.
Bétula	Rússia	<i>Betula verrucosa</i> Ehrh.	Flavonas e flavonols.
Vermelha	Brasil, Cuba e México	<i>Dalbergia</i> spp.	Isoflavonóides e pterocarpanos
Mediterrânea	Sicília, Grécia, Creta, Malta.	<i>Cupressaceae</i> (espécie não definida)	Diterpenos (principalmente ácidos do tipo labdânicos)
“Clusia”	Cuba, Venezuela	<i>Clusia</i> spp.	Poliprenilados e benzofenonas
“Pacífico”	Região do Pacífico (Okinawa, Taiwan e Indonésia)	<i>Macaranga tanarius</i>	Prenil flavononas

FONTE: (SFORCIN; BANKOVA, 2011).

A própolis é um produto resinoso da colmeia coletado pelas abelhas dos botões e exsudados de várias plantas. Essas substâncias são parcialmente digeridas pela saliva das abelhas, que contém a enzima β -glicosidase e, por fim, o material resultante é acrescido de cera (DALEPRANE; ABDALLA, 2013). Seu nome deriva do grego, onde o prefixo *pro* significa em defesa de, e a palavra *polis* significa comunidade ou cidade. A denominação foi dada, devido à eficiente participação dessa substância na defesa das colméias e da colônia das abelhas, através da proteção contra a invasão de outros insetos e de microorganismos; no reparo de frestas e buracos presentes na parede da colméia, o que consequentemente mantém a homeostase da colmeia, reduzindo o crescimento microbiano, controlando o fluxo de ar e impermeabilização; no preparo de locais assépticos, para que ocorra a postura pela abelha rainha; e na mumificação de cadáveres de invasores (PEREIRA; SEIXAS; DE AQUINO NETO, 2002; ROBERTO, 2009; ZULHENDRI et al., 2021).

O registro mais antigo do uso de produtos apícolas por humanos foi datado de 13.000 AC. Outros registros mostram que os antigos egípcios (1300 aC) usavam a própolis para aliviar muitas doenças. A própolis também era usada pelos romanos e gregos por suas propriedades cicatrizantes (KUROPATNICKI et al., 2013). Com isso, a própolis tem sido alvo de muitas pesquisas e esse destaque deve-se tanto às suas diversas propriedades terapêuticas, como antimicrobiana, antifúngica, antioxidante, antitumoral, antiprotozoária, antiviral, cicatrizante, anestésica, anticariogênica (SFORCIN; BANKOVA, 2011), anti-inflamatória (PAULINO et al., 2008), anti-herpes (NOLKEMPER et al., 2010; SARTORI et al., 2012; SHIMIZU et al., 2011), anti-HIV (ITO et al., 2001), e até mesmo quimiopreventiva (PEREIRA-FILHO et al., 2014).

O principal destaque da própolis são as suas propriedades anti-inflamatórias, atividades antimicrobiana, antifúngica, além de possuir propriedades bacteriostática e mesmo bactericidas, diretamente proporcional a concentração da própolis (CABRAL et al., 2009; VICTORINO et al., 2009). Tal efeito na atividade antimicrobiana já foi evidenciada em vários trabalhos frente a bactérias gram-positivas (FERNANDES JÚNIOR et al., 2006; LUSTOSA et al., 2008) e gram-negativas (BASTOS et al., 2011; ORSI et al., 2005; VICTORINO et al., 2009).

É geralmente aceito que certos flavonóides e ácidos fenólicos que constituem a própolis podem inibir a síntese de proteínas e prevenir o crescimento e divisão bacteriana,

promover a degradação da membrana e da parede celular e / ou alterar a RNA polimerase dependente de DNA. Outros estudos indicam que as concentrações supra-inibitórias de própolis provocam uma liberação significativa de constituintes intracelulares, causam danos graves à parede celular e resultam em lise celular bacteriana (WOJTYCZKA et al., 2013; VADILLO-RODRIGUÉZ et al., 2021). Contudo, independentemente do modo de ação, sempre se observa que a própolis é mais ativa contra as células gram-positivas, mas mostra atividade limitada contra as bactérias gram-negativas. Essa observação é comumente atribuída à estrutura variável da parede celular e à composição dos organismos correspondentes (BRYAN et al., 2016; TORRES, 2018; VADILLO-RODRÍGUEZ et al., 2021).

Comunidades indígenas brasileiras como Tapirapé, Xavantes e Karajás usam própolis para tratar doenças de pele e garganta e dores gástricas (MODRO et al., 2009). Além de um remédio caseiro, a própolis tem sido cada vez mais utilizada como ingrediente na indústria alimentícia e cosmética (SFORCIN; BANKOVA, 2011)

Sua composição química e suas atividades biológicas variam de acordo com as espécies vegetais que lhes deram origem, a época do ano em que foi feita a coleta, assim como com a espécie da abelha (aqui no Brasil também o grau de “africanização” da *Apis mellifera*) (CABRAL et al., 2009; PAULINO et al., 2008; PEREIRA; SEIXAS; DE AQUINO NETO, 2002). Geralmente, a própolis é composta por resina e bálsamos (50–70%); óleos essenciais, óleos aromáticos e cera (30–50%); pólen (5–10%); e outros compostos bioativos, como aminoácidos, minerais, vitaminas, fenólicos e flavonóides (ZULHENDRI et al., 2021).

Já foram encontrados 13 tipos diferentes de própolis brasileira (Tabela 2), e foram classificadas de acordo com as suas características físico-químicas. Sete tipos são provenientes da região Nordeste, cinco da região Sul e uma proveniente do Sudeste, com destaque para o tipo 13, comum na região de manguezais do estado de Alagoas.

Tabela 2- Classificação da própolis Brasileira de acordo com suas características físico-químicas e localização.

Extrato Etanólico de Própolis		
Grupo *	Cor	Origem
1 (RS)	Amarela	Região Sul
2 (RS)	Marrom	Região Sul
3 (PR)	Marrom escura	Região Sul
4 (PR)	Marrom	Região Sul
5 (PR)	Marrom esverdeada	Região Sul
6 (BA)	Marrom avermelhada	Região Nordeste
7 (BA)	Marrom esverdeada	Região Nordeste
8 (PE)	Marrom escura	Região Nordeste
9 (PE)	Amarela	Região Nordeste
10 (CE)	Amarela escura	Região Nordeste
11 (PI)	Amarela	Região Nordeste
12 (SP)	Verde ou Marrom-esverdeada	Região Sudeste
13 (AL)	Vermelha	Região Nordeste

Fonte: Adaptado de(CABRAL et al., 2009; PARK; IKEGAKI; ALENCAR, 2000; TORETI et al., 2013)*(RS: Rio Grande do Sul; PR: Paraná; BA: Bahia; PE: Pernambuco; CE: Ceará; PI: Piauí; SP: São Paulo; AL: Alagoas).

A própolis contém mais de 500 constituintes, incluindo compostos fenólicos (flavonóides, ácidos fenólicos e seus ésteres), ácidos graxos, açúcares, elementos minerais e terpenóides (GONG et al., 2012; HUANG et al., 2014; KASOTE et al., 2017; KUREK-GÓRECKA et al., 2014). Sua composição química varia quantitativa e qualitativamente dependendo de vários fatores, como origem geográfica e botânica, época e método de colheita ou solvente usado na extração (PAPOTTI et al., 2012; SIMÕES-AMBRÓSIO et al., 2010; WOŹNIAK et al., 2019).

A principal classe encontrada na propólis é a dos compostos fenólicos, entre eles, os flavonóides (flavonol, flavona, di-hidroflavonol, flavonona, isoflavonona, antocianidina), os ácidos fenólicos que compreendem os ácidos benzóicos (ácidos *p*-hidroxibenzóico, vanílico, siríngico, gálico e o 3,4-di-hidroxibenzóico), os cinâmicos (ácido caféico, *p*-cumárico, ferúlico e sinápico) e as chalconas, os quais desempenham papel importante na determinação das atividades biológicas da propólis (MOREIRA, 2011; TORETI et al., 2013).

Os compostos voláteis da propólis são os responsáveis pelo seu aroma agradável e específico. É bem conhecido que as abelhas operárias respondem a odores em vários contextos comportamentais, assim elas aprendem a responder aos odores florais através da experiência e os relaciona com o néctar e/ou polén que para ela são recompensas oferecidas pelas flores. O mesmo processo de aprendizagem ocorre no caso de recolha de resina, tendo em consideração a recente descoberta de Leonhardt e colaboradores (2010) que provaram que abelhas sem ferrão em Bornéu utilizam terpenos voláteis como pistas olfativas para encontrar resinas de fontes apropriadas. Os constituintes voláteis da propólis podem desempenhar um papel importante também para humanos, onde, além de conferir aroma agradável ao produto também são responsáveis por algumas atividades biológicas (BANKOVA; POPOVA; TRUSHEVA, 2014).

3.2.1 Própolis Vermelha

A propólis vermelha é um dos 13 diferentes tipos de propólis encontrados em colmeias localizadas no caule de manguezais, rios e litorais principalmente da região Nordeste do Brasil, mas também foi extraída de Cuba, Venezuela e México (COSTA et al., 2021; LOTTI et al., 2010) e possui alguns compostos diferentes das demais propólis. Tais compostos pertencem a diferentes classes, como: fenólicos, triterpenóides, isoflavonóides, pinocembrina, dalbergina, benzofenonas preniladas e um epóxido da naftoquinona, composto isolado pela primeira vez em um produto natural (TRUSHEVA et al., 2006).

A propólis vermelha é proveniente da ação de abelhas sobre a *Dalbergia ecastophillum*, popularmente conhecida como rabo-de-bugio, da família Fabaceae (Leguminosae), da região nordeste do Brasil, especificamente do estado de Alagoas, oriunda de um local de vegetação litorânea, apresenta maiores percentuais de fenóis totais

e o terceiro maior teor de flavonoides totais, quando comparadas às demais própolis brasileiras. Apresenta a menor quantidade relativa de cera, em relação à própolis oriunda de outros estados brasileiros como: Goiás, Bahia, São Paulo, Paraná, Minas Gerais e Piauí, que produzem própolis de outras colorações (ALENCAR et al., 2007).

Os manguezais de Alagoas são conhecidos pela produção de própolis vermelha e teve sua Identificação Geográfica (IG) deferida no dia 29 de maio de 2012 pelo Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI). Por ser a própolis de Alagoas um produto único no mundo, em razão das características químicas e biológicas, foi concebido o indicador geográfico conferindo-lhe o diferencial para maior competitividade. O reconhecimento de Indicações Geográficas (IGs) para produtos relacionados à biodiversidade pode ser um diferencial competitivo nas áreas farmacêutica, cosmética e alimentar. A denominação de origem da própolis vermelha dos manguezais de Alagoas é a primeira relacionada à biodiversidade brasileira, isso mostra que a própolis vermelha tem seu reconhecimento diferencial e sua biodiversidade protegida (CALHEIROS, 2013).

Os compostos fenólicos, como flavonóides, isoflavonóides, derivados do ácido cinâmico, ésteres, benzofenonas polipreniladas e alguns terpenos, têm sido considerados os principais constituintes biologicamente ativos da Própolis Vermelha (DAUGSCH, 2007; RUFATTO et al., 2018), que tem várias propriedades descritas, incluindo cicatrização de feridas, antioxidante, antimicrobiana, antiinflamatória, citotóxica e antiparasitária (DE FREITAS et al., 2018; NUNES, 2019; RUFATTO et al., 2018; SILVA et al., 2019).

Alencar et al. (2007), identificaram 4 isoflavonas presentes na própolis vermelha, as quais nunca foram encontradas nas demais própolis brasileiras, são elas: dihidroxiisoflavona, homopterocarpina, medicarpina e 4',7-dimethoxy-2'-isoflavona. Essas isoflavonas são dotadas de propriedades antibacteriana, antifúngica, anticâncer e antioxidante (RÜFER; KULLING, 2006; WANG; WENG; CHENG, 2000).

Há também substâncias glicosiladas como o ácido caféico-*O*-hexosídeo, nunca relatado anteriormente para outro tipo de própolis, além de um biflavonóide, volkensinflavona. Além destas, estão presentes os isoflavonóides gliridicina, formomonetina, vestitol, metilvestitol, biochanina A e o pterocarpano medicarpina (ALENCAR et al., 2007; LI et al., 2008). Nas condições do estudo de Silva (2008),

apenas dois flavonoides, quercetina e crisina, e um ácido fenólico, ácido ferúlico, foram encontrados na própolis vermelha. Esse estudo foi o que comprovou a origem dos isoflavonóides em relação à espécie vegetal. Estas substâncias foram identificadas como padrão nos 12 tipos de própolis classificadas por Park et al. (2000).

3.3 FILMES BIODEGRADÁVEIS

Nos últimos cinquenta anos, tem crescido o volume de plásticos consumido pelas sociedades industrializadas. Na maioria dos países europeus, estima-se que esse valor tenha ultrapassado 100 Kg anuais por indivíduo. Propriedades como a baixa densidade, a termoplaticidade, a resistência mecânica e a hidrofobicidade garantem a boa aceitação dos plásticos. Vários setores industriais fazem uso desses materiais, que têm aplicação em embalagens (30% do volume produzido) na construção (28%), em artefatos para a indústria eletrônica (2%), no mobiliário (7%), em brinquedos e recreação em geral (1%), no setor médico (1%) e em outros setores (transporte, agricultura, vestuário e outros equipamentos industriais) (~25%) (DE PAULA; DE PAULA; FEITOSA, 2018; MULDER, 1998).

As embalagens plásticas apresentam importantes vantagens como baixo peso (que leva à redução do custo em logística), boa processabilidade e ausência de corrosão. No entanto, esses materiais apresentam desvantagens quando descartados. Resistentes à ação de microrganismos, acumulam-se em aterros sanitários e na natureza em geral durante anos. Dados mostram que cerca de 52 milhões de toneladas de material plástico sintético são lançados anualmente no meio ambiente (DE PAULA; DE PAULA; FEITOSA, 2018; HUANG; SHETTY; WANG, 1990). As soluções para minimizar o problema incluem o desenvolvimento de tecnologias eficientes para reciclagem e a utilização de materiais biodegradáveis. Assuntos como a biodegradabilidade e segurança ambiental tornaram-se importantes e passaram a ser discutidos por diferentes setores industriais (DE PAULA; DE PAULA; FEITOSA, 2018).

Os plásticos sintéticos são extensivamente usados em embalagens de produtos como alimentos, fármacos, cosméticos, detergentes e químicos. Até agora plásticos à base de petroquímicos como o polietileno tereftalato (PET), policloreto de vinila (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e poliamida (PA) têm sido cada vez mais utilizados como material de embalagem, devido à sua grande disponibilidade a

custo relativamente baixo e por causa de sua boa performance mecânica, como resistência à tração, boa barreira ao oxigênio, dióxido de carbono, anidridos e componentes aromáticos, capacidade de selagem de calor, e assim por diante (SIRACUSA et al., 2008). Contudo, de acordo com Schlemmer (2011), devido à estabilidade estrutural, resistência química, física e à deterioração biológica dos polímeros sintéticos, seu descarte pode acarretar sérios problemas ambientais, impulsionando a necessidade de desenvolvimento e implementação de materiais alternativos.

O uso dos polímeros convencionais tem causado um impacto severo ao meio ambiente, devido a isso, estudos, vêm sendo feitos para encontrar materiais alternativos, que contribuam para a preservação ambiental. Neste ramo temos os polímeros biodegradáveis, que quando descartados de forma correta tem seu processo de decomposição favorecido, se desintegrando mais rapidamente na natureza sem contaminação ao meio ambiente (FAZELI; SIMÃO, 2019; GARAVAND et al., 2017; NOGUEIRA; FAKHOURI; DE OLIVEIRA, 2018).

Os filmes biodegradáveis são filmes finos, preparados de materiais biológicos, que agem como barreiras a elementos externos e, conseqüentemente, podem proteger o produto embalado de danos físicos e biológicos aumentando sua vida útil. Quanto ao aspecto físico, os biofilmes não são grudentos ou viscosos, são brilhantes e transparentes, melhoram o aspecto visual e, não sendo tóxicos, podem ser ingeridos juntamente com o produto. Quando desejado, o filme pode ser removido com água e apresenta-se também como um produto comercial de baixo custo (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008).

3.3.1 Filmes biodegradáveis de Amido

Os filmes biodegradáveis são produzidos a partir de materiais biológicos derivados de polissacarídeos, proteínas, lipídios, seus derivados ou da mistura desses materiais (GENSKOWSKY et al., 2015). Sendo o amido, um polissacarídeo de destaque por sua alta capacidade de formação de matriz contínua, baixo custo, por ser abundante e renovável (MORENO et al., 2018; NOGUEIRA; FAKHOURI; DE OLIVEIRA, 2018).

Na literatura são encontrados trabalhos com amido proveniente de fontes variadas, como o amido de mandioca, pinhão, milho, araruta, quinoa (CORRADINI et al., 2005;

LUCHESE et al., 2015; MONTEIRO et al., 2018; NOGUEIRA; FAKHOURI; DE OLIVEIRA, 2018; PAGNO et al., 2015; SILVA, 2018). O amido de tubérculo é um carboidrato que tem potencial na preparação de filmes biodegradáveis devido à sua capacidade de formar bons filmes, além de sua abundância em diversas regiões (SHOLICHAH; PURWONO; NUGROHO, 2017). Yulianti e Ginting (2012) obtiveram filmes comestíveis usando vários tipos de tubérculos de amido, como mandioca, batata-doce, biri (*Canna edulis*) e araruta, e descobriram que o filme de araruta era o que possuía melhores propriedades mecânicas.

O processo de formação dos filmes a base de amido depende diretamente do seu teor de amilose. Para que esse processo ocorra, é necessário destruir a estrutura semicristalina original dos grânulos, no procedimento de gelatinização. Para isso, o amido nativo deve ser aquecido na presença de um plastificante em temperaturas de 90 a 180 °C. Sob efeito de forças de cisalhamento, ele funde obtendo-se um material amorfo, o qual é denominado amido termoplástico (ATP) ou amido desestruturado (CARLSTEDT et al., 2015; SILVA, 2018).

Os grânulos de amido não são solúveis em água fria, formando apenas suspensões. Ao aquecer, os grânulos podem inchar moderadamente e começam a surgir alguns poros na superfície desses grânulos e alguns de seus componentes solúveis (principalmente amilose) podem sofrer dissociação e se separar dos grânulos do amido (LI et al., 2018). Quando se chega na temperatura de gelatinização, os grânulos começam a inchar de forma rápida e a suspensão tem sua viscosidade aumentada até atingir um máximo. Nas temperaturas mais elevadas, o amido tem sua organização destruída, as regiões cristalinas do meio desaparecem e forma uma solução viscosa característica do processo de gelatinização do amido (PENG; ZHONGDONG; KENNEDY, 2007; SILVA, 2018).

Após a gelatinização do amido, essa solução viscosa quando resfriada sofre um processo denominado retrogradação, que consiste em dois processos, a gelificação rápida da amilose que foi solubilizada durante o processo de gelatinização e a recristalização da amilopectina, que ocorre de forma mais lenta (KOHYAMA et al., 2004). As moléculas de amilose, em virtude de sua linearidade, orientam-se paralelamente, aproximando-se suficientemente para formar ligações de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes, formando estruturas cristalinas de duplas hélices após um processo de esfriamento. Já a amilopectina retrograda numa taxa menor, durante um período longo de

tempo, e depende da concentração da amostra (DENARDIN; SILVA, 2009; SILVA, 2018).

Nesse processo pode-se formar uma película filmogênica, devido ao rompimento da estrutura cristalina do amido, produzindo uma matriz amorfa e homogênea. No processo de gelatinização pode-se utilizar apenas água como solvente, porém o material formado será muito frágil, dessa forma a utilização de um plastificante pode ser feita. A adição dos plastificantes reduzem as interações entre as moléculas e aumentam a flexibilidade do filme. Para utilizar um plastificante é necessário que conheça a compatibilidade do mesmo com o polímero ou biopolímero que será utilizado, juntamente com o conhecimento da proporcionalidade entre esses componentes (ROCHA et al., 2014; SILVA, 2018).

Os plastificantes são geralmente, moléculas pequenas, pouco voláteis e são adicionados aos polímeros de alto peso molecular para amolecê-los ou abaixar seu ponto de fusão durante o processamento, ou para lhe adicionar uma flexibilidade ou extensibilidade semelhante à da borracha (MATHEW; DUFRESNE, 2002). O amido natural apresenta ponto de fusão acima de sua temperatura de degradação, sendo necessário adicionar um plastificante para diminuir sua temperatura de fusão para realizar seu processamento (CORRADINI et al., 2007).

Em filmes de amido, os plastificantes mais estudados são os polióis, como o glicerol e o sorbitol. Quando são adicionados à solução filmogênica modificam a organização molecular da rede aumentando o volume livre na molécula. Essa ação do plastificante normalmente causa redução das interações intermoleculares entre as cadeias adjacentes do amido, resultando no aumento da mobilidade dessas cadeias (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993). Consequentemente, ocorrem alterações no material como o aumento da flexibilidade, extensibilidade e distensibilidade, seguido por diminuição da resistência mecânica, temperatura de transição vítrea e barreira a gases e vapor de água. O glicerol, é produzido a partir da transesterificação de gorduras e óleos vegetais ou animais, é uma molécula pequena com grupos hidroxila que facilitam essa interação com o amido (DOS REIS et al., 2014; SHIMIZU et al., 2011; SILVA, 2018).

Além dos plastificantes, outros aditivos alimentares, incluindo agentes antimicrobianos e antioxidantes, vitaminas, aromas e corantes, podem ser incorporados

ao filme durante sua formação, a fim de aprimorar sua propriedade de proteção, bem como gerar propriedades personalizadas ao filme como cor, aroma e sabor inovadores e propriedades antioxidantes e antimicrobianas (GÓMEZ-ESTACA et al., 2009; HAN; KROCHTA, 2007; NOGUEIRA; FAKHOURI; DE OLIVEIRA, 2018; SALGADO et al., 2010).

Nogueira e colaboradores (2018) produziram filmes à base de amido de araruta, nesses filmes foi adicionado glicerol, em concentrações que variavam entre 9,95 – 24,08% (m/m), em relação ao amido, e nesses filmes foram analisadas as propriedades mecânicas e térmicas. Observaram que em relação a outros filmes à base de amido, como os de trigo, milho e batata, o amido de araruta apresentou maior resistência tração. Mostrando que o amido de araruta tem grande potencial para a aplicação em filmes biodegradáveis seja para revestimento ou embalagens.

Dessa forma, nesse trabalho, pretendeu-se desenvolver um filme bioativo à base de amido de araruta e própolis vermelha, a fim de atribuir as propriedades biológicas já encontradas na própolis ao filme desenvolvido.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ELABORAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram obtidos pelo método Casting, que consiste na solubilização do amido em um solvente, com adição de um plastificante para formação de uma solução filmogênica (gelatinização) seguida da desidratação, pela evaporação do solvente, e, por fim, secagem sobre uma placa de Petri. Após a gelatinização, a amilose e a amilopectina se dispersam na solução aquosa e, durante a secagem, se reorganizam, formando uma matriz contínua que dá origem aos filmes (SILVA, 2011).

Foram elaborados 4 filmes com composições diferentes. Um tendo como base apenas fécula de araruta (BRANCO) e outros 3 enriquecidos Própolis Vermelha nas seguintes formas: Extrato etanólico de Própolis Vermelha (FEPV), Própolis Vermelha microencapsulada com quitosana nas proporções de 50% (FQTPV50) e 75% (FQTPV75). Os filmes foram obtidos através da solubilização de 0,5g de fécula de Araruta em 10mL de água destilada e 0,5g glicerol sob aquecimento a 100°C e agitação por 25min. Em seguida, foram adicionados a 6mL dessas formulações, 3mL dos princípios ativos de própolis vermelha previamente solubilizados em etanol (1mg/mL) e ultrassom.

Os filmes foram depositados em mini placas Petri de vidro de 5cm de diâmetro e deixadas para secar a temperatura ambiente por 3 dias. Em seguida, os filmes foram datados e armazenados para as etapas de caracterização.

4.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS FILMES

4.2.1 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises foram realizadas no equipamento modelo TGA-51 marca Shimadzu com atmosfera de Nitrogênio, fluxo de gás de 50 mL/ min e razão de aquecimento de 10°C/min numa faixa de temperatura de 30 a 900°C. Foram pesadas massas de (~10 mg + 10%) de cada amostra e transferida para um cadinho de alumínio.

4.2.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As análises foram realizadas com equipamento modelo DSC-60 marca Shimadzu com atmosfera de Nitrogênio, fluxo de gás de 50 mL/ min e razão de aquecimento de 10°C/min numa faixa de temperatura de 30 a 600°C. Foram pesadas massas de (~5 mg + 10%) de cada amostra e transferida para um cadinho de alumínio.

4.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

4.3.1 Difração de Raio X (DRX)

As análises foram realizadas utilizando um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542$ nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre 3 e 100°, com velocidade de varredura de goniômetro de 2°/min e passo de 0,02°.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise foi realizada com o intuito de verificar a morfologia externa dos filmes, sobretudo verificar suas propriedades físicas e morfologia. Inicialmente, as amostras foram metalizadas utilizando corrente de 5 minutos com alvo de ouro (corrente de 10 mA). Em seguida, as amostras já metalizadas seguiram para o equipamento modelo Vega 3 da marca Tescan.

4.3.3 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR-ATR)

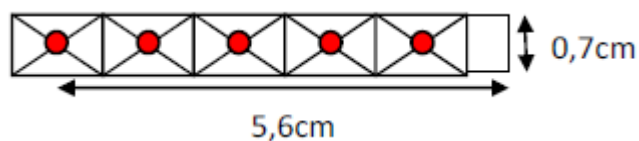
Os espectros de ATR-FTIR para todos os materiais estudados foram obtidos por transmitância usando um espectrômetro FTIR IR PRESTIGE 21 (Shimadzu) com acessório de reflexão total atenuada (Attenuated total reflectance - ATR). Os espectros foram registrados na faixa de 4000–400 cm^{-1} , usando uma resolução espectral de 4 cm^{-1} e 64 varreduras.

4.4 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

4.4.1 Medida de espessura

Para medida de espessura seguiu-se as recomendações da norma ASTM (D6988-08). Assim sendo, foram coletados dados em cinco pontos diferentes da amostra, dividindo-se as mesmas em cinco partes iguais, e foram medidos os pontos em relação ao centroide de cada subdivisão (Figura 2).

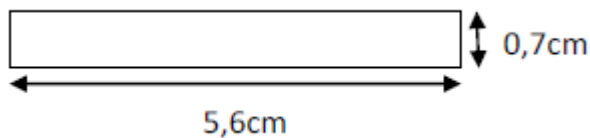
Figura 2 – Divisão da amostra para medida de espessura



4.4.2 Análise de Tensão *versus* Deformação

Para análise de tensão *versus* deformação foram seguidas as recomendações da norma ASTM (D882-10), em triplicata. Desta forma, os filmes foram cortados em tiras uniformes sendo mantida uma relação largura/espessura na ordem de oito (Figura 3). As amostras foram tracionadas a uma velocidade de deformação de 1,3mm/min.

Figura 3 – Dimensões da amostra para caracterização mecânica



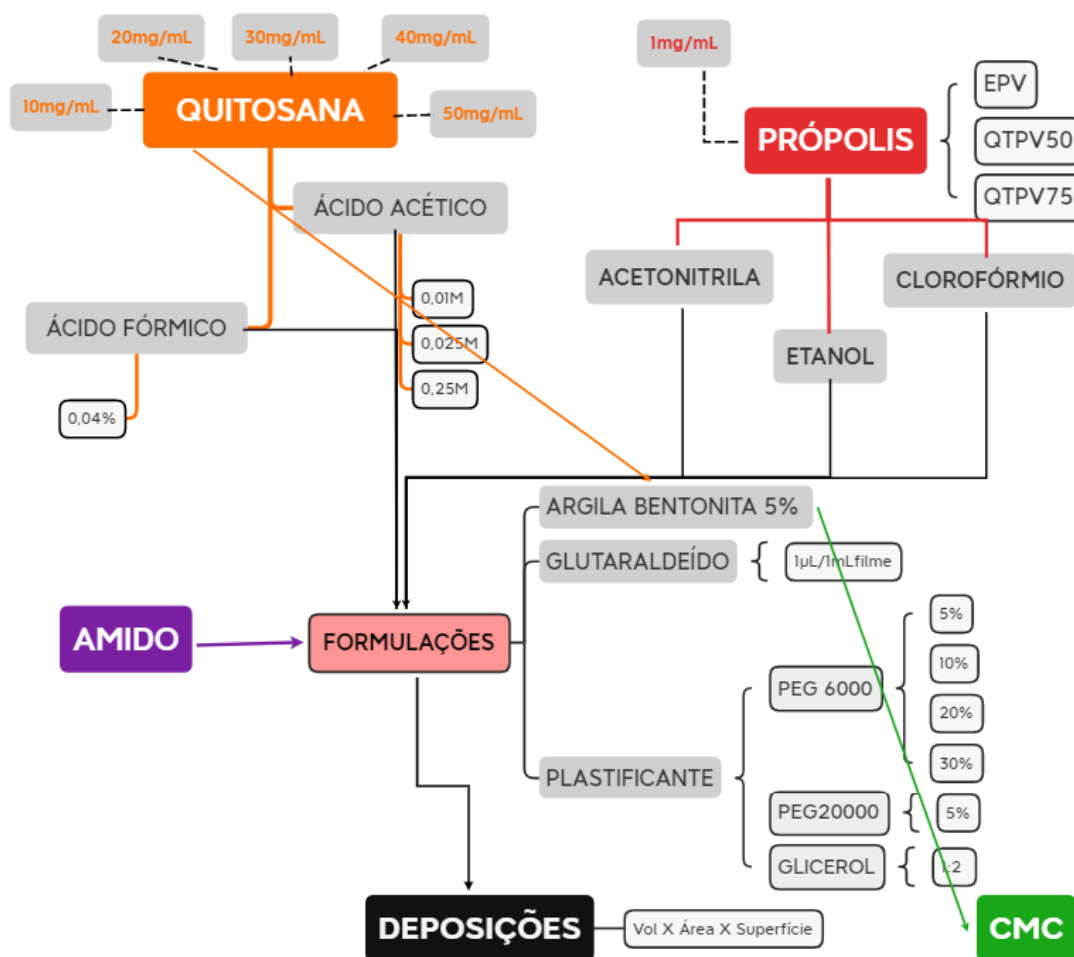
As análises de Tensão *versus* Deformação foram realizadas no Laboratório de Estruturas e Materiais do Núcleo de Pesquisa Tecnológicas da Universidade Federal de Alagoas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ELABORAÇÃO DOS FILMES

Foram testados vários meios/condições de dissolução, formulações e concentrações da própolis e biopolímeros a fim de se obter a melhor composição dos filmes estudados, conforme ilustrado na Figura 4 abaixo:

Figura 4 – Esquema representativo das formulações iniciais



Fonte: (Autor, 2021).

Inicialmente, trabalhou-se com a Própolis Vermelha de Alagoas na forma de Extrato (EPV) e na forma microencapsulada por spray-drying com quitosana na proporção de 50% (QTPV50) e 75% (QTPV75). Testou-se acetonitrila, etanol e clorofórmio na proporção 1mg/mL para descobrir o melhor solvente a ser utilizado, seguido de ultrassom por 15 minutos. As amostras com clorofórmio foram então

descartadas pois não se apresentaram límpidas, assim como acetonitrila aumentava o tempo para dissolução completa da própolis microencapsulada. Dessa forma, o etanol se mostrou como melhor solvente.

Em seguida, elaborou-se diversas bases poliméricas para tentar incorporar as amostras de própolis vermelha obtidas anteriormente. Com isso, foram obtidas bases de: a) quitosana com plastificante, b) quitosana com argila bentonita sódica e plastificante, c) argila bentonita sódica com carboximetilcelulose e plastificante.

Testou-se as melhores condições para dissolução da quitosana (10 e 20mg/mL) em ácido acético em diversas proporções (0,01M; 0,025M; 0,25M) e também ácido fórmico (0,04%) no intuito de controlar o pH e, conseqüentemente, reduzir o escurecimento da formulação final, por 24/48 horas sob agitação. As amostras de própolis e quitosana foram misturadas na proporção 1:1 e mantidas em ultrassom até completa dissolução. Após isso, foi adicionado plastificante PEG 6000 nas proporções 5% e 10% em relação à quitosana.

Foram obtidas 12 formulações que escureceram e/ou não adquiriram consistência satisfatória, diante disso, testou-se solubilizar as formulações de própolis diretamente em soluções de ácido acético+etanol, ácido acético+água, ácido acético+acetonitrila (143 μ L+10mL) com 1 μ L/mL de glutaraldeído, contudo, não houve dissolução satisfatória da quitosana e/ou da própolis. Aumentou-se a proporção do plastificante (20% e 30%) e removeu-se o glutaraldeído das formulações.

Os filmes foram depositados, inicialmente, em placas de poliéster, conforme Fiore (2014), porém, apresentaram dificuldade para se destacarem da superfície. Aumentou-se a concentração da quitosana nas formulações de 30 a 50mg/mL e variou-se os volumes depositados (de 200 μ L para 500 μ L numa área 2x3cm), assim como optou-se por placas de vidro, contudo os filmes permaneceram quebradiços e heterogêneos.

Testou-se 5% de argila bentonita sódica com 500mg quitosana ou 300mg de Carboximetilcelulose (CMC) nas formulações conforme Fiore (2014), com 5% de PEG 20000. Variou-se os volumes depositados em 1mL; 1,5mL e 2mL, em área 3x3cm e testamos glicerol nas formulações. Foram obtidos um total de 45 formulações, contudo, os filmes depositados não secaram, ou ficaram muito finos, ásperos, e foram descartados.

Decidiu-se, então, modificar o polímero das formulações, e optou-se pelo amido da araruta.

Solubilizou-se o amido em água sob agitação e aquecimento, com plastificante por alguns minutos. A partir dessa formulação base de amido, acrescentou-se as formulações obtidas anteriormente de quitosana (10 e 20mg/mL), bem como quitosana com argila, ou CMC com argila, porém, os filmes depositados apresentaram problemas de fixação. Então, decidiu-se permanecer com as formulações obtidas apenas com a fécula de araruta, pois apresentaram melhor comportamento, e a partir dela, adicionou-se as amostras de própolis vermelha.

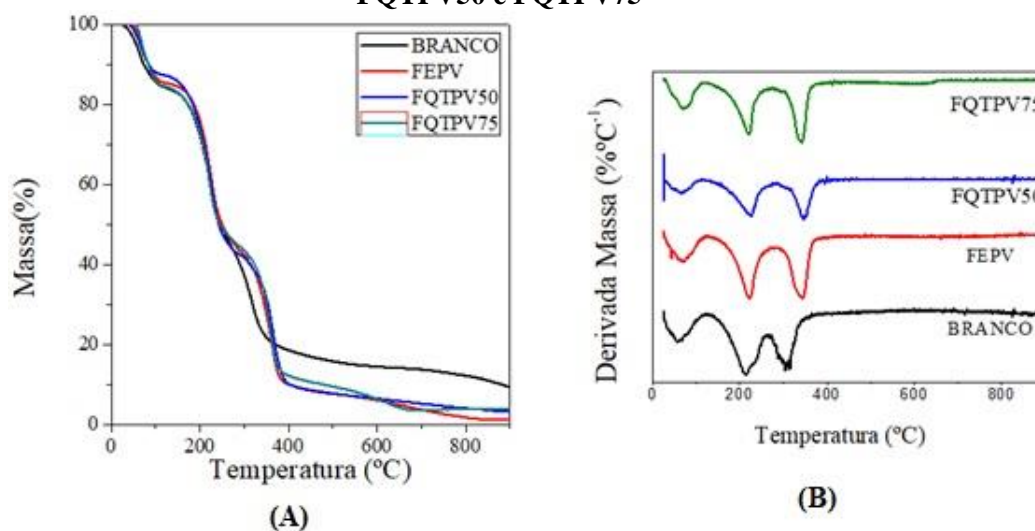
Antes de adicionar a própolis, testou-se as formulações com amido de araruta e SDS nas proporções 1%, 5% e 10% para eletrofição, mas os resultados não foram satisfatórios. Diante disso, as formulações de amido sem SDS foram, então, enriquecidas com as amostras de própolis previamente solubilizadas em etanol (1mg/mL) na proporção 2:1(amido:própolis), obtendo comportamento e aparência desejáveis. Os filmes obtidos pela deposição das formulações em placas de vidro, após secagem a temperatura ambiente por 3 dias, seguiram para as etapas de caracterização térmica, estrutural e morfológica.

5.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS FILMES

5.2.1 Análise Termogravimétrica (TG)

Na Figura 5 abaixo, observamos o comportamento térmico das amostras e, basicamente, a presença de três eventos térmicos principais, conforme também foi observado por (TEIXEIRA, 2007) ao analisar amido de mandioca.

Figura 5 – Termogramas (A) e derivadas de massa (B) dos filmes Branco, FEPV, FQTPV50 e FQTPV75



O primeiro evento térmico se inicia em aproximadamente 40°C até 100°C, refere-se à eliminação de água, havendo perda de 16% de massa, aproximadamente. O segundo evento, entre 150 – 250°C, refere-se à evaporação do glicerol presente no filme, equivalente à perda de 36% de massa, seguido da etapa de decomposição do amido, ou seja, eliminação de grupos polihidroxílicos, decomposição e despolimerização das cadeias, que ocorre a partir de 300°C até 367°C e, paralelamente, ocorre degradação térmica dos grupos polihidroxilas da quitosana nas formulações FQTPV50 e FQTPV75, correspondendo à perda de 36,5% de massa. Segundo (GUTIÉRREZ et al., 2018) em geral, filmes à base de amido sofrem três estágios de degradação térmica.

As reações hidrotérmicas que ocorrem em biofilmes à base de amido ocorrem de maneiras diferentes por conta da forma como os grânulos de amido e água interagem, assim, essas variações podem ocorrer a partir de 30°C provocando algumas alterações estruturais nesses filmes poliméricos (LIMA et al., 2012; SILVA, 2018).

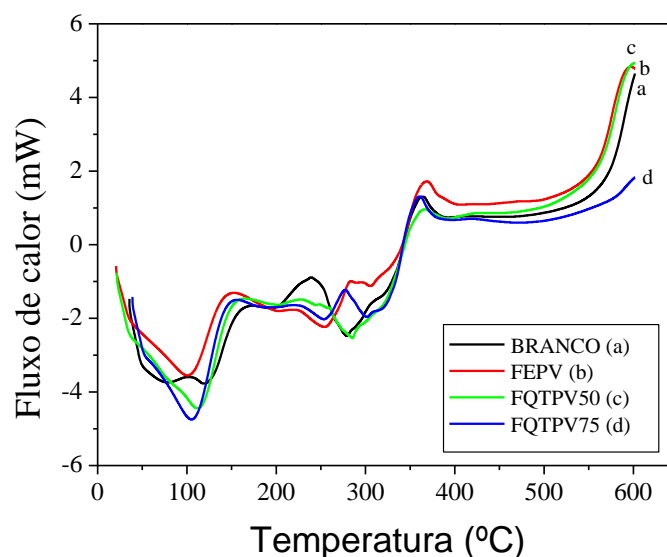
Quando o amido é submetido a temperaturas altas, ocorre uma série de modificações irreversíveis, com alteração estrutural do polímero e formação de produtos solúveis em água, como pirodextrinas. Em temperaturas mais elevadas, a decomposição das macromoléculas conduz à formação de levoglucosanas, furfural e, finalmente, produtos voláteis de menor massa molar (produtos do carbono) e, quando a temperatura

ultrapassa os 300 °C, ocorre a decomposição do amido (AGGARWAL; DOLLIMORE, 1998; CUNHA, 2016).

5.2.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A Figura 6 abaixo apresenta o termograma DSC dos filmes formulados Branco, FEPV, FQTPV50 e FQTPV75. Observamos três faixas de picos endotérmicos, corroborando com os resultados encontrados no TG, sendo a amostra Branco (sem própolis) a única que apresenta um perfil diferenciado. Picos endotérmicos próximos a 100°C, primeiro evento térmico ilustrado no TG, relacionados ao derretimento da fase cristalina dos filmes que ocorre durante a retrogradação do amido, quando o valor da temperatura de fusão diminui, indica que ocorreu uma redução na mobilidade das cadeias poliméricas e diminuição do seu volume livre (GUTIÉRREZ et al., 2018; SILVA, 2018). Temperaturas máximas próximas de 100°C estão relacionadas à evaporação de água presentes nos filmes.

Figura 6 – DSC dos filmes Branco, FEPV, FQTPV50 e FQTPV75



Em um estudo realizado por Valencia et al. (2015), a temperatura de gelatinização do amido de araruta ocorre em $65,50 \pm 0,10$ °C, que é considerado um preciso ponto endotérmico. De acordo com Cooke e Gidley (1992), o valor da cristalinidade é diretamente proporcional à temperatura de gelatinização e entalpia total. O inchaço do grânulo, a fusão do cristal e a lixiviação da amilose são os processos envolvidos durante

a gelatinização. Quanto maior o calor, maior a possibilidade de reduzir a porção amorfa de amido (BARROSO e DEL MASTRO, 2019).

No filme Branco, pudemos observar um pico em aproximadamente 120°C, referente ao movimento de cadeias amorfas na temperatura de transição vítrea do amido de araruta, resultante do aquecimento de materiais poliméricos (NOGUEIRA e FAKHOURI, 2018). Foram relatados em outros estudos, temperaturas de transição vítrea para amido de batata a 161,72°C (CHUANG et al., 2016) e em filme de amido de tapioca a 150,10°C (CHUANG et al., 2017), havendo uma relação inversamente proporcional ao teor de umidade da amostra. Ou seja, quanto menor o teor de umidade da amostra, maior será o contato entre as cadeias do polímero do amido de araruta. A adição de plastificante em filmes à base de amido de araruta, resulta em mais espaçamento, bem como incremento do movimento da cadeia de polímero, e conseqüente redução da temperatura de transição vítrea (TARIQUE et al., 2021).

Além da umidade, a temperatura de transição vítrea do amido também depende de seu conteúdo de amilose e amilopectina, das interações moleculares entre amido e cosolutos de baixo peso molecular, e do protocolo de medição usado (PERDOMO et al., 2009).

5.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

5.3.1 Difração de Raio X (DRX)

A análise por técnica de difração de raios X permite distinguir os três tipos de cristalinidade para os grânulos que, dependendo de sua forma e estrutura cristalina, denominam-se A, B e C. Estes padrões de cristalinidade dependem, em parte, do comprimento das cadeias de amilopectina, da densidade de empacotamento dentro dos grânulos, bem como da presença de água. Amidos com cristalinidade do tipo A apresentam picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente 15,3°; 17,1°; 18,2° e 23,5°; tipo B em aproximadamente 5,6°, 14,4°; 17,2°; 22,2° e 24°; tipo C em aproximadamente 5,6°, 15,3°; 17,3° e 23,5°. Há ainda, um quarto tipo de cristalinidade, o tipo V, formado pela cristalização da amilose com lipídios, que apresenta

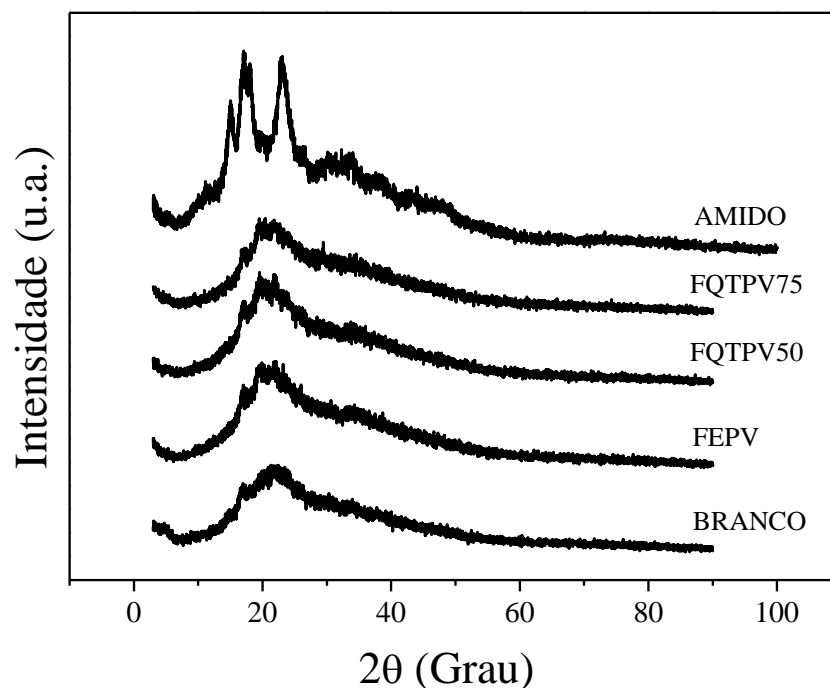
picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente $12,6^\circ$, $13,2^\circ$, $19,4^\circ$ e $20,6^\circ$ (LIMA et al., 2012).

A cristalinidade (%) de uma amostra é definida pela intensidade razão dos picos de difração e da soma de todas as medidas intensidade. Normalmente, o amido tem uma estrutura semicristalina consecutiva a vários polimorfos, que podem ser categorizados em vários grupos de alomorfos. O agrupamento depende de vários padrões de raios-X e suas características (WANG, REDDY e XU, 2018).

O difratograma do amido mostrou picos em 15° , 17° , 18° e 23° , conforme os estudos de Sholichah, Purwono e Nugroho (2017), que afirmaram que o amido de araruta é um amido nativo com uma forma cristalina do tipo A com cristalinidade em torno de 20%, mesmo padrão observado por Lima e colaboradores (2012) para farinhas comerciais de trigo e milho. Alguns dos picos observados para o amido de araruta também foram semelhantes aos encontrados em amido de cereais, como o pico $2\theta = 15,42^\circ$, assim como observado no trabalho de Nogueira; Fakhouri e Oliveira (2018).

O padrão de cristalinidade do tipo A é particular para as cadeias de ramificação curta da amilopectina (FRANKLIN et al., 2017), e o mesmo padrão também foi observado em amidos de araruta, mandioca e inhame (MOORTHY, 2002; VILLAS-BOAS; FRANCO, 2016). Porém, o aquecimento da solução de amido de araruta na preparação do filme formou o amido gelatinizado onde os grânulos de amido incharam e adsorveram as moléculas de água, destruindo assim a estrutura cristalina de amido para formar uma estrutura amorfa, conforme observado nos resultados encontrados na Figura 7 abaixo:

Figura 7 – DRX das amostras



Os difratogramas dos filmes apresentaram picos de baixa intensidade, comprovando sua baixa cristalinidade e predominância de um perfil amorfo. Os padrões de difração de raios X dos filmes mostraram um pico amorfo em torno de $2\theta = 19^\circ$ - 23° , mesmo resultado encontrado nos filmes de araruta de Sholichah, Purwono e Nugroho (2017). Além disso, os dados de FEPV, FQTPV50 e FQTPV75 não contêm outros picos relacionados à amostra de própolis, visto que, a mesma não apresenta padrão cristalino e afirma sua dissolução na matriz de araruta, conforme podemos observar na Figura 6. Dessa forma, não foram observadas diferenças significativas entre as amostras de filmes.

Tanetrungroj e Prachayawarakorn (2015), ao analisarem o amido termoplástico da araruta obtido por técnica de moldagem por injeção, obtiveram um padrão de cristalinidade com picos mais precisos em $21,4^\circ$, $23,7^\circ$ e $36,0^\circ$, porém, eles se utilizaram de Polietileno de baixa densidade (PEBD) na formulação, sendo esses picos característicos do PEBD.

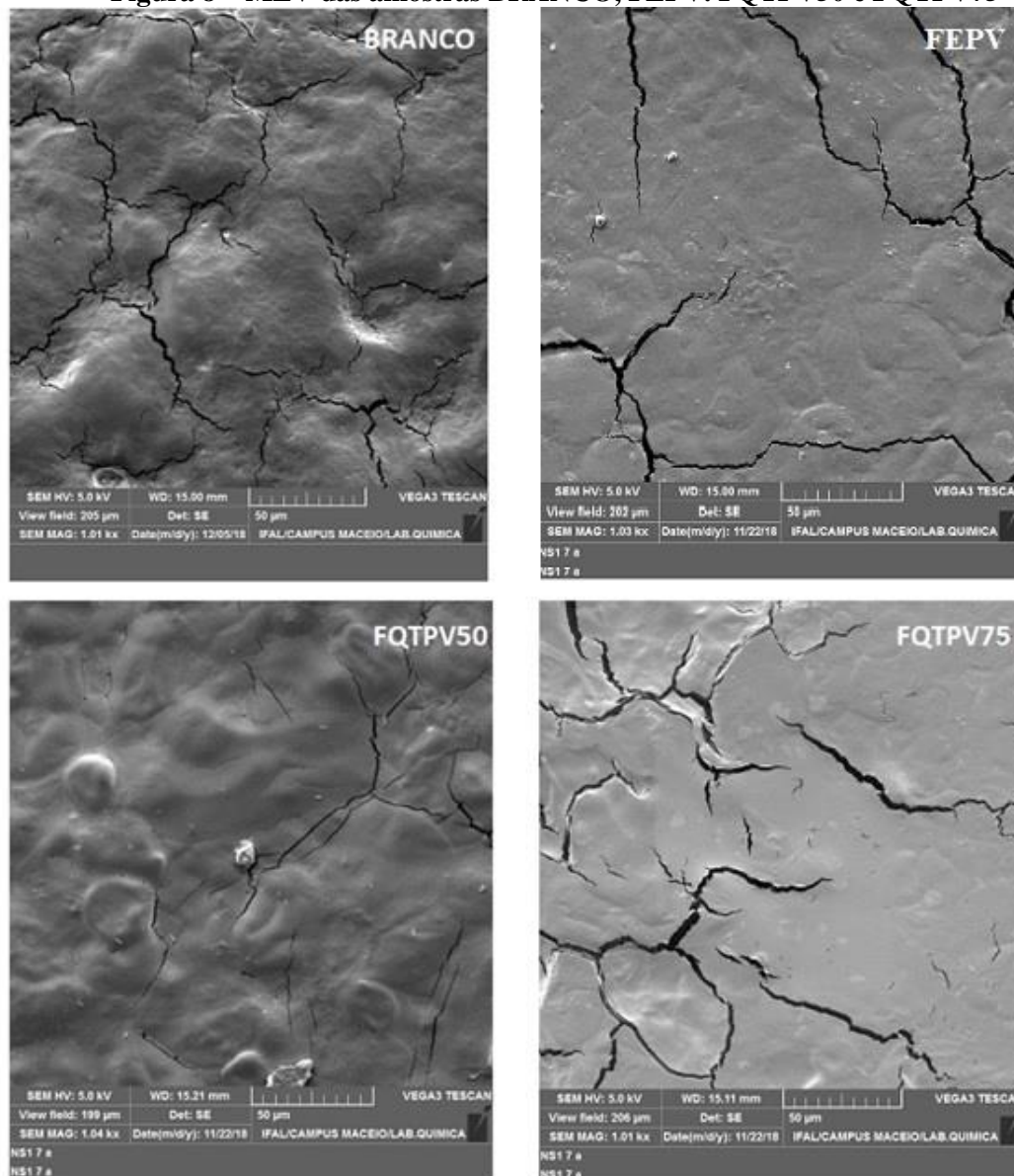
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As propriedades dos materiais podem ser estudadas também pelas características de suas microestruturas. A partir do conhecimento dessas características é possível entender as correlações microestrutura - defeitos - propriedades, e prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta largamente utilizada para essa finalidade, já que possível obter informações de detalhes com aumento de até 300.000 vezes (RAMIREZ, 2011).

Os filmes obtidos se mostraram semelhantes microscopicamente, com superfícies regulares, alguns grânulos não dissolvidos e algumas fendas na superfície (Figura 8), principalmente, nas suas extremidades, o que se justificou pelo manuseio durante o descolamento das placas e armazenamento até o momento das análises subsequentes.

A presença de rugosidades na superfície externa foi verificada, assim como foi observado no trabalho de Santos (2014) com biofilme de araruta e argila. É possível ver a presença de grânulos não gelatinizados e parcialmente gelatinizados (não completamente quebrado), além da presença de minúsculos poros no material. Esses poros podem ter se originado da expulsão de ar durante o processamento, conforme relatado por Rosa, Franco e Calil (2001) em bioplásticos à base de milho e mandioca, e por Neto (2016) em bioplásticos à base de pupunha.

Figura 8 – MEV das amostras BRANCO, FEPV, FQTPV50 e FQTPV75

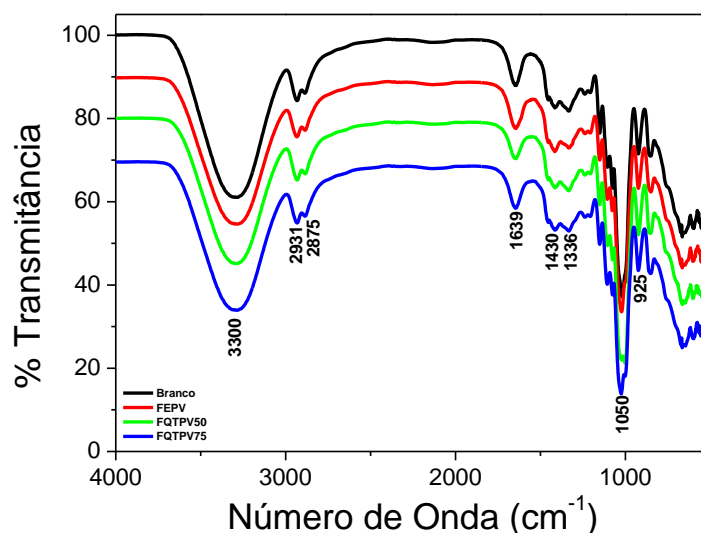


5.3.3 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR-ATR)

Nos espectros (Figura 9) foram observados alongamentos de grupos -OH associado às bandas vibracionais entre 3.600 e 3.200 cm^{-1} , alongamento de grupos -CH em $2.940 - 2.875\text{ cm}^{-1}$, vibração de grupos -OH de água presentes no amido em $1.653 - 1.645\text{ cm}^{-1}$, torção dos grupos -CH_2 a $1.465 - 1.430\text{ cm}^{-1}$ e banda de absorção na região de 1336 cm^{-1} se refere ao estiramento do grupo carboxílico CO_2 . Bandas na região do espectro entre $1.082 - 1.070\text{ cm}^{-1}$ foram associadas a vibrações assimétricas C-O-C e 950 e 810 cm^{-1} , vibrações simétricas C-O-C , um típico alongamento característico em amidos,

assim como foi observado nos trabalhos de Barroso e Del Mastro (2019) e Gordillo (2014) em amido de araruta irradiado e membranas de araruta, respectivamente. Também observamos resultados semelhantes na caracterização de filmes de amido de araruta com óleo essencial no trabalho de Cavalcante (2018) e Tanetrungroj e Prachayawarakorn (2015).

Figura 9 – FTIR das amostras BRANCO, FEPV, FQTPV50 e FQTPV75



5.4 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

5.4.1 Espessura

A espessura média dos filmes é representada na Tabela 3, onde pudemos observar uma redução na espessura dos filmes adicionados de própolis em etanol. Os valores encontrados foram um pouco superiores àqueles encontrados por Nogueira, Fakhouri e Oliveira (2018) em filmes de amido de araruta com glicerol, onde obtiveram espessuras em torno de 0,026 a 0,082mm, e por Pagno e colaboradores (2015), que obtiveram filmes com amido de quinoa e espessuras variando de 0,079 a 0,086mm. O trabalho de Thakur e colaboradores (2016) com filme de amido de arroz também se mostrou com espessura inferior, variando de 0,084 a 0,114mm. Laohakunjit e Noomhorm (2004) observaram quanto mais altas foram as concentrações de glicerol e sorbitol na elaboração de filmes de amido de arroz, mais espesso foi o filme.

Tabela 3- Espessura média dos filmes

Filmes	Espessura média (mm)
BRANCO	0,46 ± 0,047
FEPV	0,36 ± 0,047
FQTPV50	0,31 ± 0,004
FQTPV75	0,28 ± 0,023

5.4.2 Análise de Tensão *versus* Deformação

Para ter excelentes propriedades mecânicas, a maioria dos materiais de membrana requerem forte adesão interfacial entre as fases, umectação eficaz, e dispersão uniforme de todos os componentes em uma dada matriz (LIAO e WU, 2017). A partir dos ensaios mecânicos, pudemos observar que a tensão observada em todos os filmes foi semelhante àquelas obtidas nos trabalhos de Pelissari e colaboradores (2012) em filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol em diferentes proporções, e de Basiak (2017) em filmes com amido de batata e em filmes extrudados de amido e glicerol. Contudo, o filme FQTPV50 se sobressaiu e se mostrou mais resistente, pois obteve uma força de tensão superior, conforme observado na Tabela 4, semelhante a filmes com alto teor de amilose e 40% de glicerol e em filmes com baixo teor de amilose e 30% de glicerol (CARVALHO et al., 2010).

Tabela 4- Propriedades mecânicas dos filmes

Filmes	Força máxima (N)	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Módulo de Young (MPa)
BRANCO	0,25	1,77	2,29	3,32
FEPV	0,11	0,87	0,08	47,64
FQTPV50	0,72	5,15	3,51	9,76
FQTPV75	0,30	2,15	2,35	6,47

Os filmes com própolis microencapsulada em quitosana apresentaram maior resistência mecânica, quando comparados aos demais, e isso se deve às pontes de

hidrogênio dos grupamentos hidroxila (-OH) do amido com grupamentos amina (-NH₂) da quitosana, assim como foi observado nos trabalhos de Lopez e colaboradores (2014) e Pelissari e colaboradores (2012), onde a adição de quitosana aumentou a força de tensão de filmes de quitosana com amido.

Além da quitosana, outros componentes se mostraram eficazes a fim de aumentar a resistência de filmes, como por exemplo, diferentes tipos de argila (GAO et al., 2012) e a fibra de coco verde (RAMIREZ, 2011). De acordo com Thakur e colaboradores (2019), filmes à base de amido tem boas propriedades ópticas, organolépticas e de barreira de gás, no entanto, não possuem boas propriedades mecânicas, sendo necessária a adição de co-biopolímeros ou outros aditivos secundários para melhorar as propriedades mecânicas e de tração dos filmes.

Segundo Pelissari et al. (2012), o módulo elástico indica a rigidez do filme, valores maiores indicam filmes mais rígidos. Quanto maior o percentual de deformação, mais flexível será o filme quando submetido a tensão ou estresse mecânico. Isso implica que o filme pode resistir a danos mecânicos quando submetido a maquinário ou manuseio brusco durante o processamento.

De acordo com Muscat e colaboradores (2012), que estudaram filmes com alto e baixo teores de amilose associados a várias concentrações de plastificantes glicerol e xilitol, filmes com alto de teor de amilose e o uso de plastificantes na proporção máxima de 15% apresentam força de tensão e módulo de elasticidade maiores, assim como menor deformação. Dessa forma, altos teores de plastificantes reduzem a tensão máxima, pois estes reduzem a atração intramolecular entre as cadeias de amido favorecendo a formação de ligações de hidrogênio entre o plastificante e as moléculas de amido.

Diante disso, a escolha do plastificante ou teor de glicerol empregado influenciam diretamente nas propriedades mecânicas de filmes e, apesar do glicerol ser o plastificante mais utilizado, um pequeno aumento na sua concentração pode ocasionar uma grande redução na força de tensão. Alguns trabalhos mostram que a força de tensão de filmes com glicerol é sempre menor quando comparado com xilitol (MUSCAT et al., 2012) ou com sorbitol (LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004). Como os plastificantes interferem com o arranjo das cadeias de polímero e a ligação de hidrogênio, eles também diminuem a interação e coesão dos polímeros, e isso afeta a cristalinidade e outras

propriedades físicas dos filmes incluindo sua flexibilidade (LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004).

Além do teor de amilose e da escolha do plastificante, Romero-Bastida e colaboradores (2015) observaram que a ordem de adição do plastificante também influenciou as propriedades mecânicas de filmes de amido com argila, ou seja, a adição do plastificante antes da gelatinização do amido se mostrou favorável em filmes com baixo teor de amilose, assim como a adição do plastificante depois da gelatinização do amido se mostrou positiva em filmes com teores de amilose mais elevados.

A baixa rigidez dos filmes é comprovada também por seu baixo padrão de cristalinidade observado nos resultados de DRX, o que pode indicar menor proporção de amilose, haja visto que a velocidade de cristalização de amilose é maior que da amilopectina. Segundo Li e colaboradores (2011), amido com maior proporção de amilose produzem filmes com melhores propriedades térmicas e mecânicas, pois aumentam o módulo de Young e a força de tensão, assim como a estrutura linear e flexível da molécula de amilose pode contribuir para um maior percentual de deformação do filme.

É conhecido na literatura que a formação de pequenas quantidades de cristalinidade do tipo B aumenta a rigidez e a resistência à tração e diminui a deformação do amido termoplástico. No trabalho de Corradini e colaboradores (2005), a presença de estruturas cristalinas nos amidos termoplásticos melhorou a resistência mecânica do material resultando em um aumento no módulo e tensão na ruptura e diminuição do alongamento do amido termoplástico.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os filmes elaborados com amido de araruta e própolis vermelha mostraram boa reprodutibilidade e potenciais aplicações. O perfil térmico dos filmes de amido de araruta mostrou comportamento semelhante a filmes de outras fontes de amido, conforme literatura pesquisada. A análise de DRX dos filmes mostrou um perfil amorfo, comum em filmes biodegradáveis depois da gelatinização do amido. Microscopicamente, os filmes apresentaram características semelhantes, com a presença de rugosidades e algumas fissuras, perfil também apresentado por outros autores. Os grupamentos químicos encontrados nas amostras se referem à composição dos filmes em amido, própolis e quitosana. A espessura dos filmes se mostrou condizente com alguns trabalhos encontrados na literatura. No entanto, suas propriedades mecânicas podem ser aprimoradas através da incorporação de reforços na sua estrutura como o uso de fibras e/ou aditivos naturais, ou através redução no teor de plastificante e estudo do teor de amilose da formulação, favorecendo o desenvolvimento de filmes com maior resistência mecânica sem, contudo, afetar sua biodegradabilidade.

7. PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos, pretende-se ainda analisar as propriedades funcionais dos filmes com própolis vermelha, conhecer seu potencial antimicrobiano, antioxidante, composição em fenóis totais, bem como, sua biodegradabilidade.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. **Thermochimica Acta**, v. 319, n. 1–2, p. 17–25, 1998.
- AHMAD, M. et al. Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils. **Food Hydrocolloids**, v. 28, n. 1, p. 189–199, 2012.
- ALENCAR, S. M. et al. Chemical composition and biological activity of a new type of Brazilian propolis: Red propolis. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 113, n. 2, p. 278–283, 2007.
- ALMASI, H.; GHANBARZADEH, B.; ENTEZAMI, A. A. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, n. 1, p. 1–5, 2010.
- ALTSKÄR, A. et al. Some effects of processing on the molecular structure and morphology of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 4, p. 591–597, 2008.
- ANDRADE-MAHECHA, M. M.; MENEGALLI, F. C.; TAPIA-BLACIDO, D. R. Physical – chemical , thermal , and functional properties of achira (*Canna indica* L .) flour and starch from different geographical origin. p. 348–358, 2012.
- APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 478–484, 2007.
- APRIANITA, A. et al. Physicochemical properties of flours and starches derived from traditional Indonesian tubers and roots. v. 51, n. December, p. 3669–3679, 2014.
- ARAÚJO, V. Q. **Propriedades funcionais e térmicas do amido de batata-doce (ipomoea batatas l.) nativo e modificado quimicamente.** [s.l: s.n.].
- ARAÚJO-FARRO, P. C. et al. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 4, p. 839–848, 2010.
- ASTM. **Designation ASTM D 6400/99, Standard Specification for Compostable Plastics.** Philadelphia: [s.n.].
- AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: Thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 111–122, 2004.
- BANKOVA, V.; POPOVA, M.; TRUSHEVA, B. Propolis volatile compounds: Chemical diversity and biological activity: A review. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, p. 1–8, 2014.
- BARROSO, A. G.; DEL MASTRO, N. L. Physicochemical characterization of irradiated arrowroot starch. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 158, n. January, p. 194–198, 2019.

- BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348–356, 2017.
- BASTIOLI, C. Global status of the production of biobased packaging materials. **Starch/Staerke**, v. 53, n. 8, p. 351–355, 2001.
- BASTOS, E. M. A. F. et al. Indicadores físico-químicos e atividade antibacteriana de própolis marrom frente à *Escherichia coli*. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 63, n. 5, p. 1255–1259, 2011.
- BOURLIEU, C. ; et al. Edible moisture barriers for food product stabilization. In: AGUILERA, JM.; LILLFORD, P. J. (Ed.). . **Food Materials Science - Principles and Practice**. [s.l.] Springer, 2008. p. 547–575.
- BRITO, G. F. ; et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, p. 127–139, 2011.
- BRYAN, J. et al. O mecanismo de ação dos extratos de etanol de própolis russa contra duas bactérias formadoras de biofilme resistentes a antibióticos. **Lett. Appl. Microbiol.**, v. 62, n. 2, p. 192–198, 2016.
- CABRAL, I. S. R. et al. Composição fenólica, atividade antibacteriana e antioxidante da própolis vermelha brasileira. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1523–1527, 2009.
- CARLSTEDT, J. et al. Understanding starch gelatinization: The phase diagram approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 129, p. 62–69, 2015.
- CARVALHO, C. W. P. et al. **Bioplásticos à base de amido lipofílico e glicerina obtidos por processo de extrusão termoplástica**. Plast Show. **Anais...**Sao Paulo: 2010. Disponível em:
<<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/25917/1/2010-089.pdf>>
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 23, n. 7, p. 1273–1335, 1998.
- CHARLES, A. L. et al. Propriedades funcionais do amido de araruta em amidos compostos de mandioca e batata-doce. **Food Hydrocolloids**, v. 53, p. 187–191, 2016.
- CHEN, X. et al. Estudo das propriedades do amido de araruta (*Maranta arundinacea* L.). **Food Science**, p. 132–6, 2008.
- CHUANG, L. et al. Calcium chloride effects on the glass transition of condensed systems of potato starch. **Food Chemistry**, v. 199, p. 791–798, 2016.
- CHUANG, L. et al. Effect of salt on the glass transition of condensed tapioca starch systems. **Food Chemistry**, v. 229, p. 120–126, 2017.
- COOKE, D.; GIDLEY, M. J. Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinisation: origin of the enthalpic transition. **Carbohydrate Research**, v. 227, n. C, p. 103–112, 1992.
- CORRADINI, E. et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 268–273, 2005.

- CORRADINI, E. et al. Amido Termoplástico. **Documentos** 30, p. 27, 2007.
- COSTA, C. L. et al. Anaerobe – Research Article In vitro inhibitory effect of Brazilian red propolis on planktonic and biofilm forms of *Clostridioides difficile*. **Anaerobe**, p. 102322, 2021.
- CUNHA, A. L. Caracterização Do Amido Da Araruta Tipos Seta E Redonda, Visando Utilização Na Indústria De Alimentos. **Programa de Pós- Graduação em Ciência dos Alimentos**, p. 113, 2016.
- DAIUTO, É. et al. Effects of extraction methods on Yam (*Dioscorea alata*) starch characteristics. **Starch/Staerke**, v. 57, n. 3–4, p. 153–160, 2005.
- DALEPRANE, J. B.; ABDALLA, D. S. Emerging roles of propolis: Antioxidant, cardioprotective, and antiangiogenic actions. **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2013, p. 1–8, 2013.
- DAUGSCH, A. A própolis vermelha do Nordeste do Brasil e suas características químicas e biológicas. p. 144, 2007.
- DE FREITAS, M. C. D. et al. Atividades biológicas da própolis vermelha: uma revisão. **Endocr. Metab. Immune Drug Discov**, v. 11, p. 3–12, 2018.
- DE PAULA, R. C. M.; DE PAULA, H. C. B.; FEITOSA, J. P. A. **Polissacarídeos da biodiversidade brasileira**. Fortaleza: [s.n.].
- DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. DA. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009.
- DOS REIS, R. C. et al. Mechanical properties, permeability and solubility of films composed of yam starch and glycerol. **Interciencia**, v. 39, n. 6, p. 410–415, 2014.
- FAKHOURI, F. M. et al. Edible films made from blends of manioc starch and gelatin e Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, p. 149–154, 2012.
- FALCONE, D. M. B.; AGNELLI, J. A. M.; FARIA, L. I. L. DE. Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis. **Polímeros**, v. 17, n. 1, p. 5–9, 2007.
- FAZELI, M.; SIMÃO, R. A. Preparation and characterization of starch composites with cellulose nanofibers obtained by plasma treatment and ultrasonication. **Plasma Processes and Polymers**, v. 16, n. 6, p. 1–10, 2019.
- FERNANDES JÚNIOR, A. et al. Atividade antimicrobiana de própolis de *Apis mellifera* obtidas em três regiões do Brasil. **Ciência Rural**, v. 36, n. 1, p. 294–297, 2006.
- FIORI, A. P. S. D. E. **Estudo dos efeitos combinados de argilos minerais e polietileno glicol no comportamento dos filmes de quitosana e carboximetilcelulose**. [s.l: s.n.].
- FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.

- FRANKLIN, M. E. E. et al. Physicochemical, thermal, pasting and microstructural characterization of commercial *Curcuma angustifolia* starch. **Food Hydrocolloids**, v. 67, p. 27–36, 2017.
- FU, L. et al. Hierarchical structure and thermal behavior of hydrophobic starch-based films with different amylose contents. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, n. July 2017, p. 528–535, 2018.
- GAO, W. et al. Effects of clays with various hydrophilicities on properties of starch-clay nanocomposites by film blowing. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 1, p. 321–328, 2012.
- GARAVAND, F. et al. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 687–707, 2017.
- GENSKOWSKY, E. et al. Assessment of antibacterial and antioxidant properties of chitosan edible films incorporated with maqui berry (*Aristotelia chilensis*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 1057–1062, 2015.
- GERMAN AYALA VALENCIA, IZABEL CRISTINA FREITAS MORAES, RODRIGO VINICIUS LOURENÇO, ANA M. Q. BARBOSA BITTANTE, P. J. DO A. S. Physicochemical properties of Maranta starch. **International Journal of Food Properties**, v. 18, n. 9, p. 1990–2001, 2015.
- GHASEMLOU, M. et al. Characterization of edible emulsified films with low affinity to water based on kefiran and oleic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 49, n. 3, p. 378–384, 2011.
- GHASEMLOU, M.; KHODAIYAN, F.; OROMIEHIE, A. Physical, mechanical, barrier, and thermal properties of polyol-plasticized biodegradable edible film made from kefiran. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 477–483, 2011.
- GÓMEZ-ESTACA, J. et al. Incorporation of antioxidant borage extract into edible films based on sole skin gelatin or a commercial fish gelatin. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 1, p. 78–85, 2009.
- GONG, S. et al. As análises multivariadas das concentrações dos elementos revelaram os agrupamentos de própolis de diferentes regiões da China. **Food Chemistry**, v. 134, p. 583–588, 2012.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. -L. Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206–211, 1993.
- GONZALEZ, R. et al. Amaranth starch-rich fraction properties modified by extrusion and fluidized bed heating. **LWT - Food Science and Technology**, v. 40, p. 136–143, 2007.
- GORDILLO, C. A. S. et al. Physicochemical characterization of arrowroot starch (*maranta arundinacea* linn) and glycerol/arrowroot starch membranes. **International Journal of Food Engineering**, v. 10, n. 4, p. 727–735, 2014.

- GOUDARZI, V.; SHAHABI-GHAHFARROKHI, I. Photo-producible and photo-degradable starch/TiO₂ bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 661–669, 2018.
- GOUDARZI, V.; SHAHABI-GHAHFARROKHI, I.; BABAEI-GHAZVINI, A. Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO₂ bionanocomposite: Characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 95, p. 306–313, 2017.
- GUO, L.; LIANG, Q.; DU, X. Effects of molecular characteristics of tea polysaccharide in green tea on glass transitions of potato amylose, amylopectin and their mixtures. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 3, p. 486–494, 2011.
- GUTIÉRREZ, T. J. et al. Structural properties and in vitro digestibility of edible and pH-sensitive films made from guinea arrowroot starch and wastes from wine manufacture. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, n. December 2017, p. 135–143, 2018.
- HAN, J. H.; KROCHTA, J. M. Physical properties of whey protein coating solutions and films containing antioxidants. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 5, 2007.
- HASSANNIA-KOLAEI, M. et al. Development of ecofriendly bionanocomposite: Whey protein isolate/pullulan films with nano-SiO₂. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 86, p. 139–144, 2016.
- HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 231–240, 2008.
- HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. v. 45, 2001.
- HUANG, J. -C; SHETTY, A. S.; WANG, M. -S. Biodegradable plastics: A review. **Advances in Polymer Technology**, v. 10, n. 1, p. 23–30, 1990.
- HUANG, S. et al. Avanços recentes na composição química da própolis. **Molecules**, v. 19, p. 19610–19632, 2014.
- ITO, J. et al. Anti-AIDS agents. 48. Anti-HIV activity of moronic acid derivatives and the new melliferone-related triterpenoid isolated from Brazilian propolis. **Journal of Natural Products**, v. 64, n. 10, p. 1278–1281, 2001.
- JACOBSEN, S. E.; MUJICA, A. NoOs recursos genéticos de amaranto de grão andino (*Amaranthus caudatus* L., *A. cruentus* L. e *A. hypochondriacus* L.) na América Title. **PGR Newsletter - FAO Biodiversity**, v. 133, p. 41–44, 2003.
- JANJARASSKUL, T.; KROCHTA, J. M. Edible Packaging Materials. 2010.
- KASOTE, D. M. et al. HPLC, perfil químico baseado em RMN e caracterização biológica da própolis indiana. **Ftoterapia**, v. 122, p. 52–60, 2017.

- KOHYAMA, K. et al. A differential thermal analysis of the gelatinization and retrogradation of wheat starches with different amylopectin chain lengths. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 1, p. 71–77, 2004.
- KUREK-GÓRECKA, A. et al. Structure and antioxidant activity of polyphenols derived from propolis. **Molecules**, v. 19, n. 1, p. 78–101, 2014.
- LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. **Starch/Staerke**, v. 56, n. 8, p. 348–356, 2004.
- LEONEL, M. ; CEREDA, M. P. Caracterizando tuberosas amiláceas. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, p. 65–69, 2002.
- LI, F. et al. Cytotoxic constituents from Brazilian red propolis and their structure-activity relationship. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, v. 16, n. 10, p. 5434–5440, 2008.
- LI, M. et al. Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents. **Journal of Food Engineering**, v. 106, n. 1, p. 95–101, 2011.
- LI, Y. D. et al. Efficacy of potato resistant starch prepared by microwave–toughening treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 192, n. March, p. 299–307, 2018.
- LIMA, B. N. B. et al. Characterization of Commercial Edible Starch Flours. **Polimeros**, v. 22, n. 5, p. 486–490, 2012.
- LOPEZ, O. et al. Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. **LWT - Food Science and Technology**, v. 57, n. 1, p. 106–115, 2014.
- LOTTI, C. et al. Constituintes químicos da própolis vermelha mexicana. **J. Agric. Food Chem**, v. 58, p. 2209–2213, 2010.
- LUCHESE, C. L. et al. Synthesis and characterization of biofilms using native and modified pinhão starch. **Food Hydrocolloids**, v. 45, p. 203–210, 2015.
- LUSTOSA, S. R. et al. Própolis: atualizações sobre a química e a farmacologia. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 18, n. 3, p. 447–454, 2008.
- MADINENI, M. N. et al. Morphological, structural, and functional properties of maranta (*Maranta arundinacea* L) starch. **Food Science and Biotechnology**, v. 21, n. 3, p. 747–752, 2012.
- MALI, S. et al. Barrier , mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 129–135, 2004.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137, 2010.
- MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy maize starch: Effect of polyols and relative humidity on material properties. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 5, p. 1101–1108, 2002.

- MODRO, A. F. H. et al. Knowledge of the inhabitants of the Mid-Araguaia region, Mato Grosso State, about the usefulness of bee (hymenoptera, Apidae) products. **Acta Scientiarum - Biological Sciences**, v. 31, n. 4, p. 421–424, 2009.
- MONTEIRO, M. K. S. et al. Incorporation of bentonite clay in cassava starch films for the reduction of water vapor permeability. **Food Research International**, v. 105, n. November 2017, p. 637–644, 2018.
- MOORTHY, S. N. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: A review. **Starch/Staerke**, v. 54, n. 12, p. 559–592, 2002.
- MOREIRA, L. L. Propolis influence on erythrocyte membrane disorder (hereditary spherocytosis): **Food and chemical toxicology**, v. 49, p. 520–526, 2011.
- MORENO, O. et al. Starch-gelatin antimicrobial packaging materials to extend the shelf life of chicken breast fillets. **Lwt**, v. 97, p. 483–490, 2018.
- MULDER, K. F. Sustainable Consumption and Production of Plastics? **Technological Forecasting and Social Change**, v. 58, n. 1–2, p. 105–124, 1998.
- MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1328–1333, 2009.
- MUNHOZ, M. P.; WEBER, F. H.; CHANG, Y. K. Influência de hidrocolóides na textura de gel de amido de milho. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, p. 403–406, jul. 2004.
- MUSCAT, D. et al. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 2, p. 189–201, 2012.
- MUSCAT, D. et al. The physicochemical characteristics and hydrophobicity of high amylose starch – glycerol films in the presence of three natural waxes. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 2, p. 205–219, 2013.
- MYLLÄERINEN, P. et al. The crystallinity of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 48, p. 41–48, 2002.
- NAGULESWARAN, S. et al. Amylolysis of amylopectin and amylose isolated from wheat, triticale, corn and barley starches. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 686–693, 2014.
- NETO, B. A. M. **Amido do fruto da pupunheira (Bactris gaspeaes Kunth.): Isolamento, caracterização do grânulo e aplicação em termoplástico biodegradável.** [s.l: s.n.].
- NEWMAN, D. J.; CRAGG, G. M. Natural products as sources of new drugs over the 30 years from 1981 to 2010. **Journal of natural products**, v. 75, n. 3, p. 311–35, mar. 2012.
- NEWMAN, D. J.; CRAGG, G. M.; SNADER, K. M. Natural Products as Sources of New Drugs over the Period 1981 - 2002. **Journal of Natural Products**, v. 66, n. 7, p. 1022–1037, 2003.

- NOGUEIRA, G. F. **Faculdade de Engenharia**. [s.l: s.n.].
- NOGUEIRA, G. F.; FAKHOURI, F. M.; DE OLIVEIRA, R. A. Extraction and characterization of arrowroot (*Maranta arundinaceae* L.) starch and its application in edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, n. January, p. 64–72, 2018.
- NOLKEMPER, S. et al. Mechanism of herpes simplex virus type 2 suppression by propolis extracts. **Phytomedicine**, v. 17, n. 2, p. 132–138, 2010.
- NUNES, D. D. G. **Composição química e atividade biológica antimicrobiana e leishmanicida de extratos de própolis obtidos pelo método convencional ou por extração supercrítica**. [s.l: s.n.].
- NUNES, L. B.; SANTOS, W. DE J. DOS; CRUZ, R. S. Rendimento de extração e caracterização química e funcional de féculas de mandioca de região do semi-árido baiano. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 20, n. 1, p. 129–134, 2009.
- OJAGH, S. M. et al. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. **Food Chemistry**, v. 122, n. 1, p. 161–166, 2010.
- OLDONI, T. L. C. *Apis mellifera*. **Dissertação de mestrado**, p. 0–104, 2007.
- ORSI, R. O. et al. Orsi Ro (1), Sforcin Jm (2), Rall Vlm (2), Funari Src (1), Barbosa L.(3), Fernandes Jr a.(2). **J. Venom. Anim. Toxins incl. Trop. Dis**, v. 11, n. 2, p. 109–116, 2005.
- PAGNO, C. H. et al. Development of active biofilms of quinoa (*Chenopodium quinoa* W.) starch containing gold nanoparticles and evaluation of antimicrobial activity. **Food Chemistry**, v. 173, p. 755–762, 2015.
- PAPOTTI, G. et al. Caracterização química e funcional da própolis italiana obtida por diferentes métodos de colheita. **J. Agric. Food Chem**, v. 60, p. 2852–2862, 2012.
- PARETA, R.; EDIRISINGHE, M. J. A novel method for the preparation of starch films and coatings. v. 63, p. 425–431, 2006.
- PARK, Y. K.; IKEGAKI, M.; ALENCAR, S. M. Classificação das própolis brasileira a partir de suas características físico-químicas e propriedades biológicas. **APACAME**, 2000.
- PAULINO, N. et al. Anti-inflammatory effects of a bioavailable compound, Artepillin C, in Brazilian propolis. **European Journal of Pharmacology**, v. 587, n. 1–3, p. 296–301, 2008.
- PELLISSARI, F. M. et al. Constrained mixture design applied to the development of cassava starch-chitosan blown films. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 2, p. 262–267, 2012.
- PENG, L.; ZHONGDONG, L.; KENNEDY, J. F. The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 2, p. 360–366, 2007.
- PERDOMO, J. et al. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 305–313, 2009.

- PEREIRA, A. DOS S.; SEIXAS, F. R. M. S.; DE AQUINO NETO, F. R. Própolis: 100 Anos de pesquisa e suas perspectivas futuras. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 321–326, 2002.
- PEREIRA-FILHO, R. N. et al. Chemopreventive Effect of Brazilian Green Propolis on Experimental Dermal Carcinogenesis in Murine Model. **International Journal of Morphology**, v. 32, n. 2, p. 522–530, 2014.
- POLICEGOUDDRA, R. S.; ARADHYA, S. M. Structure and biochemical properties of starch from an unconventional source — Mango ginger (*Curcuma amada* Roxb .) rhizome. **Food Hydrocolloids**, v. 22, p. 513–519, 2008.
- PRADELLA, J. G. DA C. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. Sao Paulo: [s.n.].
- RAMIREZ, M. G. L. **Desenvolvimento de compósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde**. [s.l: s.n.].
- RHIM, J. W. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 2, p. 691–699, 2011.
- RHIM, J. W.; NG, P. K. W. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, n. 4, p. 411–433, 2007.
- RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10–11, p. 1629–1652, 2013.
- RHIM, J. W. ;; SHELLHAMMER, T. H. Lipid-based edible films and coatings. In: HAN, J. H. (Ed.). . **Innovations in Food Packaging**. Canadá: Elsevier, 2005. p. 362–380.
- ROBERTO, M. M. Avaliação do potencial antimutagênico de extrato etanólico de própolis verde e de *Baccharis dracunculifolia* (Asteraceae), por meio de sistema-teste de *Allium* e células de mamíferos (HTC). **Aleph**, p. 116 f. : il., 2009.
- ROCHA, G. O. et al. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 587–595, 2014.
- ROMERO-BASTIDA, C. A. et al. Effect of the addition order and amylose content on mechanical , barrier and structural properties of films made with starch and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 195–201, 2015.
- ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros**, v. 11, n. 2, p. 82–88, 2001.
- ROSA, D. S.; GUEDES, C. G. F.; CARVALHO, C. L. Processing and thermal, mechanical and morphological characterization of post-consumer polyolefins/thermoplastic starch blends. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 2, p. 551–557, 2007.

- RUFATTO, L. C. et al. Própolis vermelha brasileira: composição química e atividade antibacteriana determinadas por fracionamento bioguiado. **Microbiol. Res.**, v. 214, p. 74–82, 2018.
- RÜFER, C. E.; KULLING, S. E. Antioxidant activity of isoflavones and their major metabolites using different in vitro assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 8, p. 2926–2931, 2006.
- SALGADO, P. R. et al. Biodegradable sunflower protein films naturally activated with antioxidant compounds. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 5, p. 525–533, 2010.
- SANTOS, A. P. DOS. **Extração e caracterização do amido do fruto-de-lobo (Solanum lycocarpum St. Hil) e elaboração de filmes biodegradáveis**. [s.l.: s.n.].
- SANTOS, W. D. J. **Desenvolvimento e caracterização de filmes nanocompósitos de araruta (Maranta arundinacea) e montmorillonita**. [s.l.: s.n.].
- SARTORI, G. et al. Protective effect of brown Brazilian propolis against acute vaginal lesions caused by herpes simplex virus type 2 in mice: Involvement of antioxidant and anti-inflammatory mechanisms. **Cell Biochemistry and Function**, v. 30, n. 1, p. 1–10, 2012.
- SCHIRMER, M. et al. Physicochemical and morphological characterization of different starches with variable amylose/amylopectin ratio. **Food Hydrocolloids**, v. 32, n. 1, p. 52–63, 2013.
- SCHLEMMER, D. Estudo das propriedades de nanocompósitos amido/montmorillonita, utilizando óleos vegetais como plastificantes. p. 180, 2011.
- SFORCIN, J. M.; BANKOVA, V. Propolis: Is there a potential for the development of new drugs? **Journal of Ethnopharmacology**, v. 133, n. 2, p. 253–260, 2011.
- SHAHABI-GHAHFARROKHI, I. et al. Preparation of UV-protective kefir/nano-ZnO nanocomposites: Physical and mechanical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 41–46, 2015.
- SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79, 2007.
- SHIMIZU, T. et al. Efficacy of Brazilian propolis against herpes simplex virus type 1 infection in mice and their modes of antiherpetic efficacies. **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2011, 2011.
- SHOLICHAH, E.; PURWONO, B.; NUGROHO, P. Improving Properties of Arrowroot Starch (Maranta arundinacea)/PVA Blend Films by Using Citric Acid as Cross-linking Agent. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 101, n. 1, 2017.
- SILVA, B. B. “ **Caracterização da própolis vermelha : sua origem botânica e o efeito sazonal sobre sua composição química e atividade biológica** ”. [s.l.: s.n.].

- SILVA, F. R. G. et al. Phytochemical screening and in vitro antibacterial, antifungal, antioxidant and antitumor activities of the red propolis Alagoas. **Brazilian Journal of Biology**, v. 79, n. 3, p. 452–459, 2019.
- SILVA, F. T. DOS S. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos de amido de araruta aditivados com óleo essencial de *Thymus vulgaris***. [s.l.: s.n.].
- SILVA, M. H. L.; SILVA, C. O. Caracterização parcial de amido de banana-nanica (*Musa* sp. AAA Cavendish). **Revista Ceres**, p. 751–762, set. 2005.
- SILVEIRA, J. R. S. et al. VIII Congresso Brasileiro de Agroecologia. **Resgate da cultura da araruta junto aos agricultores familiares no Território do Recôncavo da Bahia**, v. 8, n. 2, p. 5, 2013.
- SIMI, C. K.; ABRAHAM, T. E. Hydrophobic grafted and cross-linked starch nanoparticles for drug delivery. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 30, n. 3, p. 173–180, 2007.
- SIMÕES-AMBRÓSIO, L. M. C. et al. O papel da sazonalidade no efeito inibitório da própolis verde brasileira no metabolismo oxidativo dos neutrófilos. **Ftoterapia**, v. 81, p. 1102 – 1108, 2010.
- SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v. 81, p. 219–231, 2003.
- SIRACUSA, V. et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 19, n. 12, p. 634–643, 2008.
- SOTHORNVIT, R.; RHIM, J. W.; HONG, S. I. Effect of nano-clay type on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/clay composite films. **Journal of Food Engineering**, v. 91, n. 3, p. 468–473, 2009.
- TANETRUNGRO, Y. ;; PRACHAYAWARAKORN, J. Effect of starch types on properties of biodegradable polymer based on thermoplastic starch process by injection molding technique. **King Mongkut's Institute of Technology**, v. 26, n. 3, p. 737, 2015.
- TARIQUE, J. et al. Recent developments in sustainable arrowroot (*Maranta arundinacea* Linn) starch biopolymers, fibres, biopolymer composites and their potential industrial applications: A review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 13, p. 1191–1219, 2021.
- TEIXEIRA, E. DE M. Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos. p. 201, 2007.
- THARANATHAN, R. N. **Biodegradable films and composite coatings: Past, present and future** **Trends in Food Science and Technology**, 2003.
- TORETI, V. C. et al. Recent progress of propolis for its biological and chemical compositions and its botanical origin. **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine**, 2013.

TORRES, A. R. **Caracterização química e avaliação das atividades antimicrobiana, antinociceptiva e anti-inflamatória do própolis da *Melipona quadrifasciata quadrifasciata***. [s.l: s.n.].

TORRES, F. G. et al. International Journal of Biological Macromolecules Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 48, n. 4, p. 603–606, 2011.

TRUSHEVA, B. et al. Bioactive constituents of Brazilian red propolis. **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine**, v. 3, n. 2, p. 249–254, 2006.

VADILLO-RODRÍGUEZ, V. et al. A physico-chemical study of the interaction of ethanolic extracts of propolis with bacterial cells. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 200, n. December 2020, p. 111571, 2021.

VALENCIA, G. A.; HENAO, A. C. A.; ZAPATA, R. A. V. Comparative study and characterization of starches isolated from unconventional tuber sources. **Polymers Eng.**, v. 32, p. 531–537, 2012.

VAN SOEST, J. J. G. et al. The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. **Polymer**, v. 37, n. 16, p. 3543–3552, 1996.

VICTORINO, F. R. et al. Antibacterial activity of propolis-based toothpastes for endodontic treatment. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 45, n. 4, p. 795–800, 2009.

VILLAS-BOAS, F.; FRANCO, C. M. L. Effect of bacterial β -amylase and fungal α -amylase on the digestibility and structural characteristics of potato and arrowroot starches. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 795–803, 2016.

WANG, W.; WENG, X.; CHENG, D. Atividades antioxidantes de componentes fenólicos naturais de *Dalbergia odorifera* T. Chen. **Food Chemistry**, v. 71, p. 45–49, 2000.

WANG, X.; YANG, K.; WANG, Y. Properties of Starch Blends with Biodegradable Polymers. v. 1797, 2007.

WANG, X.; REDDY, C. K.; XU, B. A systematic comparative study on morphological, crystallinity, pasting, thermal and functional characteristics of starches resources utilized in China. **Food Chemistry**, v. 259, n. March, p. 81–88, 2018.

WEBER, C. J. et al. Production and applications of biobased packaging materials for the food industry: Food Additives & Contaminants: Vol 19, No sup1. **Food Additives and Contaminants**, v. 19:Sup1, p. 172–177, 2002.

WOŹNIAK, M. et al. The role of seasonality on the chemical composition, antioxidant activity and cytotoxicity of Polish propolis in human erythrocytes. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 29, n. 3, p. 301–308, 2019.

WU, C. S.; LIAO, H. T. Interface design and reinforced features of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch/polyester-based membranes: Preparation, antioxidant activity, and cytocompatibility. **Materials Science and Engineering C**, v. 70, p. 54–61, 2017.

YAMANI, B. V. **Caracterização físico-química e funcional de amido de tuberosas originárias da América do Sul: oca (*Oxalis tuberosa* Molina), olluco (*Ullucus tuberosus* Caldas) e mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz e Pavón).** [s.l: s.n.].

YULIANTI, R.; GINTING, E. Perbedaan Karakteristik Fisik Edible Film dari Umbi-umbian yang Dibuat dengan Penambahan Plasticizer. **Jurnal Penelitian Pertanian Tanaman Pangan**, v. 31, n. 2, p. 131–136, 2012.

ZHANG, Y. ; HAN, J. H. Plasticization of Pea Starch Films with Monosaccharides and Polyols. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 6, p. 253–261, 2006.

ZHOU, Y. et al. Effect of polysaccharides on gelatinization and retrogradation of wheat starch. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 4, p. 505–512, 2008.

ZOLFI, M. et al. Development and characterization of the kefir- whey protein isolate- TiO₂ nanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 65, p. 340–345, 2014.

ZORTÉA, M. E. B. et al. Avaliação Da Viscosidade Aparente De Pastas De Amidos Nos Viscosímetros Brookfield Rvdv-Ii+ Pro E Rápido Visco-Analisador Rva-4. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 5, n. 1, p. 326–335, 2011.

ZULHENDRI, F. et al. The use of propolis in dentistry, oral health, and medicine: A review. **Journal of Oral Biosciences**, n. xxxx, 2021.