

DESENVOLVIMENTO DE BIOFILMES RETICULADOS COM PROPRIEDADES ATIVAS À BASE DE AMIDO DE MILHO E EXTRATO DE PRÓPOLIS VERMELHA

**Rhyanderson Felipe de Oliveira Costa^{1*}, Ana Luiza Duarte Andrade², Kauã Sousa
Candido da Silva³, Kerolayne Santos Leite⁴, Laiza de Oliveira Pessoa⁵**

¹ Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia, Sousa, Paraíba, Brasil, ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-4200-5217>, E-mail: rhyanderson.oliveira@academico.ifpb.edu.br

² Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia, Sousa, Paraíba, Brasil, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-7877-0478>, E-mail: andrade.luiza@academico.ifpb.edu.br

³ Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia, Sousa, Paraíba, Brasil, ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-8151-2089>, E-mail: kaua.sousa@academico.ifpb.edu.br

⁴ Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia, Sousa, Paraíba, Brasil, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0277-4539>, E-mail: kerolayne.leite@ifpb.edu.br

⁵ Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia, Sousa, Paraíba, Brasil, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7462-1323>, E-mail: laiza.pessoa@ifpb.edu.br

RESUMO

Polímeros derivados de petróleo usados na produção de embalagens representam um dos maiores problemas ambientais atuais, dessa forma, observa-se que os processos de desenvolvimentos de bioplásticos estão em constante inovação, levando em conta a utilização das substâncias ativas que podem interagir com o interior da embalagem com potencial para substituírem os plásticos convencionais. Desse modo, o objetivo desse trabalho foi desenvolver biofilmes reticulados a base de amido de milho e extrato de própolis vermelha. Inicialmente, o amido foi diluído e adicionado de glicerina, foram adicionados também ácido cítrico – AC e extrato de própolis vermelha – EP em diferentes concentrações resultando em seis formulações F1 (5% AC, 0%EP), F2 (5% AC, 0,5%EP), F3 (5% AC, 1%EP), F4 (0% AC, 0,5%EP), F5 (0% AC, 1%EP) e F6 (0% AC, 1,5%EP) que foram vertidas em placas de petri, secas e caracterizadas em relação a acidez, pH, umidade, sólidos totais, espessura e solubilidade. Ao analisar as características físico-químicas, foi possível observar que a adição de ácido cítrico nas formulações F1, F2 e F3 aumentou a acidez, diminuiu o pH, diminuiu a umidade e aumentou os teores de sólidos totais dos biofilmes. Além disso, foi possível observar, aumento na espessura e diminuição da solubilidade em filmes adicionados do agente reticulante ácido cítrico (F1, F2 e F3). Conclui-se, portanto, que as formulações com a adição de ácido cítrico durante o preparo dos filmes foi a que teve a melhor performance diante das caracterizações realizadas e que os biofilmes reticulados com propriedades ativas a base de amido de milho e extrato de própolis vermelha apresentam-se como uma potencial alternativa para substituição de plásticos sintéticos.

Palavras-chave: Filme biodegradável; Polissacarídeo; Modificação química; Embalagem ativa.

INTRODUÇÃO

No mundo são consumidos aproximadamente 140 milhões de toneladas de plásticos por ano, e para seu processamento, são utilizados aproximadamente 150 milhões de toneladas de combustíveis fósseis difíceis de substituir. Deste total de plásticos consumidos, aproximadamente, apenas 10% foram reciclados ou reutilizados para novas funções ou aplicações (Conceição *et al.*, 2019).

Polímeros derivados de petróleo usados na produção de embalagens representam um dos maiores problemas ambientais atuais. O uso indiscriminado de materiais plásticos acarreta em grandes volumes de descarte. Das 79,6 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) geradas no Brasil por ano, 16,8% são plásticos (Abralpe, 2020).

A utilização de embalagens provenientes de polímeros de origem petroquímica traz prejuízos devastadores, uma vez que se degradam lentamente por serem resistentes às radiações, ao calor, ao ar, à água e ao ataque imediato de microrganismos (Ugalde *et al.*, 2017).

O uso de plásticos convencionais para embalagens alimentícias tem apresentado um número considerável de inconvenientes que incluem a geração de resíduos, uma vez que, por serem de origem petroquímica, degradam lentamente (Aziz; Salama; Sabaa, 2018).

O Brasil, conhecido por sua rica biodiversidade, está explorando a biomassa como alternativa sustentável aos produtos derivados de recursos fósseis. A biomassa, composta por polímeros naturais como polissacarídeos, é usada na produção de biocombustíveis, biofertilizantes, biopolímeros e hidrogéis. Polímeros como amido, celulose e quitina são valorizados por suas propriedades para aplicações, incluindo embalagens. A utilização do amido de milho como agente formador se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. O seu uso tem sido enfatizado na literatura pelo mesmo ser considerado uma matéria-prima vegetal, abundantemente encontrada na natureza, custo relativamente baixo e ser uma grande fonte de exploração econômica (Lapa *et al.*, 2020).

Segundo Costa (2022), as embalagens sustentáveis, contribuem diretamente para redução de impactos ambientais, ademais, se tornam uma ferramenta do marketing que serve como um meio de divulgação dos produtos, tornando-se um fator decisório durante a compra.

A elaboração de filmes biodegradáveis envolve a utilização de um agente formador de filme (macromoléculas), solvente(água, metanol, etanol, acetona, entre outros), plastificante (glicerol, sorbitol, etc.), podendo ainda ser incorporados aditivos (Lapa *et al.*, 2020). O método de *casting* para a produção de filmes biodegradáveis consiste no preparo de uma solução coloidal da macromolécula (solução filmogênica) com a presença ou não de

aditivos, sua deposição em um suporte adequado e posterior secagem do solvente (Parzanese, 2018).

Segundo, Kotekeewis (2021), entende-se que o milho é a fonte majoritária da produção mundial de amido, representando 75% do total. Levando em consideração que o amido de milho possui um barateamento em comparação com outros tipos de amido, pelo alto teor de amido nos grãos de milho, o que torna o processo de extração muito eficiente. A moagem úmida, criada no século XIX, é atualmente o processo utilizado na recuperação de amido do milho.

Quando se relata a tecnologia de empacotamento ativo, deve-se evidenciar que ela está projetada para estender a vida útil dos produtos alimentícios, mantendo sua qualidade nutricional e sensorial, bem como sua segurança microbiológica (Matta., 2019).

Segundo Costa (2022), nota-se que a própolis vermelha é um tipo de extrato produzido a partir de uma seiva encontrada no rabo-de-bugio (planta angiosperma encontrada em manguezais). A própolis vermelha em si, é rica em vários compostos e tem surpreendido a comunidade científica pelas suas propriedades (antibacterianas, cicatrizante, antioxidante e etc.) com destaque para utilização em filmes biodegradáveis..

O processo de fabricação do biofilme inicia-se com a preparação da solução formadora de filme. O polímero é dissolvido em solução (aquosa, ou com outro tipo de solvente) sob a ação de temperatura e agitação. Após isso, a solução é vertida uniformemente em uma placa, geralmente de vidro. A etapa seguinte é a secagem do solvente, que pode ser feita em forno, estufa ou capela. (Cheng *et al.*, 2021). Em filmes a base de amido de milho, a elevada hidrofiliabilidade do material dificulta a utilização como embalagens para alimentos e uma alternativa para sanar essa problemática é a utilização de agentes de reticulação.

Na reticulação, os grupos hidroxila do amido reagem com moléculas de grupos multifuncionais formando ligações entre as cadeias poliméricas, podendo gerar grupos éster - bastante hidrofóbicos - que substituem os grupos hidroxila - bastante hidrofílicos (Seligra et al., 2016). Uma possível estrutura da reticulação causada pelo ácido cítrico (AC). O AC como aditivo em filmes de amido que melhoram a sensibilidade à água, a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas (Menzel., 2020).

Com o processo de reticulação, as ligações simples do amido são reforçadas pelas ligações cruzadas em posições aleatórias e impedem o intumescimento do grânulo, sendo consideradas como “pontos de solda”. Com isso, os polímeros são fortalecidos, resultando em pastas gelatinizadas de maior viscosidade e menos propícias à degradação quando submetidas a condições de processo mais intensas, uma vez que são mais resistentes ao calor e agitação

mecânica. O aumento de resistência do polímero faz com que os grânulos consigam absorver água sem que sejam rompidos, apresentando picos de elevada viscosidade com maior estabilidade. (De Borba, *et al.*, 2021).

Dentro desse contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar biofilmes de amido reticulado com propriedades ativas à base de amido de milho e extrato de própolis vermelha através de análises de composição físico-química, espessura e solubilidade com o intuito de analisar a influência do extrato de própolis e ácido cítrico nas propriedades tecno-funcionais dos biofilmes.

REFERENCIAL TEÓRICO

Impactos ambientais da Embalagem Sintética

Os plásticos são formados por macromoléculas orgânicas tendo por base resinas sintéticas ou polímeros naturais modificados, que embora estando em estado sólido no final, em algum momento do processo pode tornar-se moldável ou fluído, por ação de calor e pressão (Severino *et al.*, 2021).

A conservação do nosso planeta depende de inúmeros fatores, sendo necessária a manutenção da sociedade, da natureza e do meio ambiente. No momento presente, fazemos parte de uma população que cresce rapidamente, consome exageradamente e que degrada a natureza e os recursos disponíveis, em que não há um equilíbrio entre o progresso acelerado e a preservação dos recursos necessários para viver (Reichert., 2021).

A utilização de embalagens provenientes de polímeros de origem petroquímica traz prejuízos devastadores, uma vez que se degradam lentamente por serem resistentes às radiações, ao calor, ao ar, à água e ao ataque imediato de microrganismos (Lapa *et al.*, 2020).

O programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD) para o Ambiente divulgou um relatório da ONU (Organização das Nações Unidas) afirmando que 85% dos resíduos, como garrafas PET's e sacolas plásticas, que estão nos oceanos são feitos de plástico e preveem que até 2040, se nada for feito, a quantidade irá triplicar (UNEP., 2021). Dessa maneira, torna-se evidente que a utilização de polímeros sintéticos degrada o ambiente, desse modo, fazendo-se necessário a criação de materiais alternativos como plásticos biodegradáveis, para evitar o impacto negativo no ecossistema terrestre. (Da Silva e Dias, 2024).

Filme Biodegradável

Tem-se a reciclagem como um dos métodos mais efetivos para diminuir impactos

ambientais relacionados com os resíduos plásticos, em contrapartida sabe-se que a maioria dos materiais potenciais não são reciclados e não recebem incentivo governamental para isso. Também há barreiras técnicas deste problema, em que alguns materiais acabam sendo muito pequenos para a triagem, outros são facilmente contaminados e ainda têm-se as embalagens multicamadas, que são extremamente complicadas de separar e reciclar e por fim acabam indo para o aterro sanitário como já mencionado anteriormente (Dilkes-hoffman *et al.*, 2018).

Os materiais biodegradáveis são materiais que ao fim de sua vida útil podem ser degradados pela ação de bactérias e fungos sob condições adequadas e que não deixam nenhum tipo de resíduo nocivo ao ambiente, também podem ser utilizados como fertilizante quando feita compostagem. Os polímeros biodegradáveis são classificados de acordo com a sua fonte, dentre eles pode-se citar: polímeros oriundos de fontes agrícolas, de microrganismos, obtidos por síntese e ainda aqueles provenientes de métodos biotecnológicos (Trinetta *et al.*, 2016).

Portanto, estes materiais são uma interessante alternativa ao uso de materiais oriundos de fontes não renováveis, os mesmos cumprem a função de proteger o produto de maneira eficiente e se degradam facilmente após seu uso que oferecem excelente proteção ao produto e são mais fáceis de degradar no ambiente. É notável a aplicação destes materiais em embalagens de única utilização, como copos descartáveis, embalagens de comida, sacos de lixo, entre outros. Dentre os biopolímeros mais utilizados para obtenção de embalagens biodegradáveis destacam-se o amido e a celulose, que possuem propriedades interessantes para este tipo de aplicação e se necessário podem ser combinados com outros materiais para alcançar características necessárias para determinada aplicação (Majid *et al.*, 2018).

Amido

Amido é um polímero encontrado em abundância na natureza e presente na composição de raízes, frutos e sementes de vários vegetais. Apresenta propriedades tecnológicas responsáveis pelas características de muitos produtos processados. Esse polímero é considerado a mais importante fonte de carboidratos na dieta de humanos. O amido atua como fonte de energia armazenada e não apresenta toxicidade. Ele tem grande importância em diversas áreas industriais, podendo ser utilizado na sua forma natural como também na forma modificada ou, ainda, em processos de fabricação de outros produtos como, xaropes de glicose, maltose, frutose, maltodextrina, entre outros (Marciel *et al.*, 2021).

As moléculas de amido podem fazer interações através das ligações de hidrogênio quando se encontram paralelas umas às outras. No amido in natura, a amilose e os pontos de ramificações da amilopectina formam regiões amorfas do grânulo. Já as cadeias curtas da

amilopectina são responsáveis pela cristalinidade do amido. Estas regiões cristalinas estão presentes na forma de dupla hélice. Estas características fazem com que a estrutura do amido seja considerada semicristalina, com cristalinidade em torno de 20 a 45 % (Martins., 2020).

De acordo com Kotekewis (2021), entende-se que o amido é o carboidrato de maior importância na alimentação humana. Podendo ser encontrado em altos teores em sementes, tubérculos e raízes de diversas plantas, onde é armazenado em forma de grânulos de tamanho e formato variável em função de sua origem. A produção industrial de amido utiliza principalmente o arroz, o milho, a cevada e o trigo. Mas, existem muitos outros vegetais dos quais é possível extrair amido, entre eles: batata, aveia, mandioca, araruta e banana. Ele é usado na indústria de alimentos como espessante, estabilizante de colóides, gelificante, adesivo, entre outros. Salienta-se a utilização do mesmo como gelificante, oportunizando a criação de filmes biodegradáveis de baixo custo e substitutos dos plásticos convencionais.

Amido de milho

A utilização do amido de milho como agente formador se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. O seu uso tem sido enfatizado na literatura pelo mesmo ser considerado uma matéria-prima vegetal, abundantemente encontrada na natureza, custo relativamente baixo e ser uma grande fonte de exploração econômica (Lapa *et al.*, 2020).

O milho é a fonte majoritária da produção mundial de amido, representando 75% do total. O amido de milho possui preços relativamente baixos, pelo alto teor de amido nos grãos de milho, o que torna o processo de extração muito eficiente. A moagem úmida, criada no século XIX, é atualmente o processo utilizado na recuperação de amido do milho. (Kotekewis, 2021).

Segundo Nordin *et al.*, (2020), entre os diversos tipos de amido, o que pode se destacar como principal fonte é o milho, cerca de 73% da produção mundial, seguida da mandioca com 14%. As aplicações do amido de milho são inúmeras, como os produtos alimentícios podendo ser também embalagens e curativos. A sua estrutura é reconhecida e utilizada por apresentar 72% de amilopectina e 28% de amilose, sendo esta última uma das maiores porcentagens entres os amidos, destacando-se para a aplicação em formulações de filmes biodegradáveis.

Ácido Cítrico

O ácido cítrico, é uma substância atóxica, encontrada naturalmente em frutas cítricas, que apresentam grupos carboxilas e hidroxilas que são muito utilizadas para melhorar as propriedades técnico funcionais em filmes de polissacarídeos (Garavand *et al.*, 2017).

O ácido cítrico como aditivo em filmes de amido afeta a sensibilidade à água, a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas (Menzel., 2020). O ácido cítrico (AC) vem sendo largamente empregado como agente reticulante em materiais à base de amido. (Simões, 2024.)

O ácido cítrico pode ser utilizado diretamente no processamento do amido modificado gerando materiais com menor viscosidade quando fundidos. Essa diminuição da viscosidade contribui na compatibilidade entre o amido e outro polímero, numa mistura, por reduzir de forma significativa a tensão interfacial entre os polímeros (Miranda; Carvalho., 2011).

Estudos recentes revelam que o ácido cítrico pode ser empregado na esterificação do amido, por meio da substituição dos grupos hidroxilas da macromolécula do amido por grupos carboxílicos do ácido. O ácido cítrico é tricarboxílico, portanto, a sua reação com o amido pode resultar na formação de amidos monoésteres e/ou amidos intercruzados (diésteres) (Arita., 2019).

Esse ácido, assim como outros ácidos orgânicos, é amplamente utilizado na indústria de alimentos, em que pode ser aplicado para acidificar alimentos, no intuito de controlar o crescimento de micro-organismos patógenos, como a *Salmonella*, servindo como conservante e prolongando a vida útil dos alimentos (Magalhães *et al.*, 2019)

O ácido cítrico(AC) é um ácido orgânico natural com estrutura multi-carboxílica, razão pela qual pode ser usado como agente de reticulação de amido (Seligra, et al., 2016). Na reticulação, os grupos hidroxila do amido reagem com moléculas de grupos multifuncionais formando ligações entre as cadeias poliméricas, podendo gerar grupos éster - bastante hidrofóbicos - que substituem os grupos hidroxila - bastante hidrofílicos (Kotekewis, 2021).

O ácido cítrico também pode atuar como plastificante, sendo a fração do ácido que reage efetivamente com a molécula de amido considerada um plastificante interno devido ao fato de reduzir as ligações de hidrogênio entre as cadeias e assim aumentar sua mobilidade molecular. O ácido cítrico residual desempenha um papel de plastificante externo na formação de blendas (Olivato, 2024).

Própolis Vermelha

O extrato etanólico de própolis é um derivado apícola, cuja composição química

apresenta compostos fenólicos que justifica sua aplicação para a elaboração de filmes com propriedades ativas. A presença dos compostos fenólicos na estrutura polimérica dos filmes, destinados à produção de embalagens ativas, faz delas um potente método de conservação de alimentos. (Gomes, 2019)

A própolis vermelha é um dos 13 diferentes tipos de própolis 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 e possui alguns compostos diferentes das demais própolis. Tais compostos pertencem a diferentes classes, como: fenólicos, triterpenóides, isoflavonoides, pinocembrina, dalbergina, benzofenonas preniladas e um epóxido da naftoquinona, composto isolado pela primeira vez em um produto natural. (Nascimento *et al.*, 2021)

A atividade antioxidante do extrato de própolis vermelha tem sido evidenciada em estudos demonstrando um alto potencial de atividade sequestradora do radical livre DPPH. atividade antioxidante da própolis vermelha está relacionada a sua alta concentração de flavonoides, isoflavonoides e chalconas. (Reis, 2024).

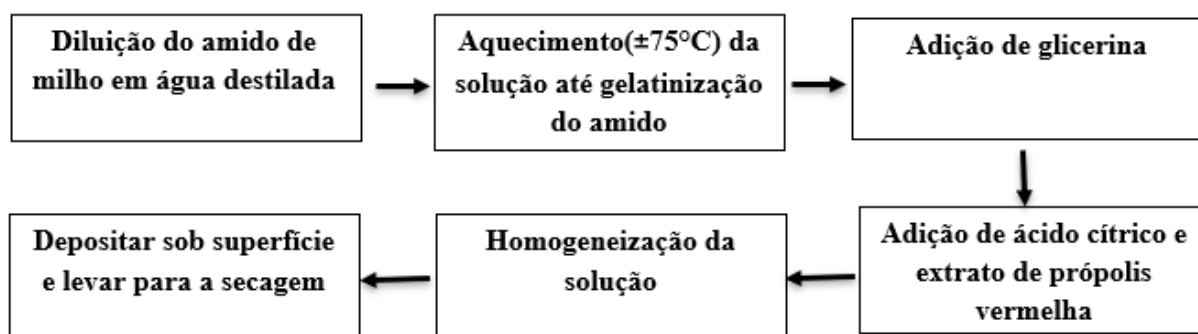
A própolis vermelha tem muitos de seus compostos químicos identificados, tais como: elemicina, isoelemicina, metil isoeugenol, formononetina, biochanina A, isoliquiritigenina, liquiritigenina, medicarpina, homopterocarpana, quercetina e vestitol. Do extrato lipofílico isoladas as benzofenonas polipreniladas guttiferone E, xantochimol e oblongifolina A, entre outros. As isoflavonas formononetina, biochanina A, pinocembrina e medicarpina são considerados seus marcadores químicos devido às suas elevadas concentrações na própolis vermelha (De Mendonça *et al.*, 2015; Nascimento *et al.*, 2019).

MATERIAL E MÉTODOS

A elaboração das soluções filmogênicas foram realizadas no Laboratório de Análises Físico-Químico de Alimentos do Instituto de Federal da Paraíba- Campus Sousa (IFPB) e para a formulação dos filmes foi utilizado amido de milho da marca comercial Maizena, ácido cítrico PA, plastificante glicerol, extrato de própolis vermelha comercial e água destilada. Inicialmente o amido de milho foi diluído em água destilada numa proporção de 80% (m/v) e adicionado de ácido cítrico numa proporção de 5%, a mistura foi aquecida a 70 °C por 30 minutos para completa gelatinização do amido, após esse processo foi adicionado agente plastificante glicerina numa proporção de 4% da mistura e agitado manualmente por 3 minutos. Na produção de soluções filmogênicas com extrato de própolis vermelha foi adicionado

diferentes concentrações de extrato de própolis vermelha (0,5; 1,0 e 1,5%) em relação a solução filmogênica total de forma a obter 6 diferentes formulações, como pode ser observado na Tabela 1. Após a completa solubilização dos constituintes, as soluções foram depositadas em lâminas de vidro e dispostas em estufa com circulação de ar a temperatura de 40°C por 24 h para formação do filme pelo método de evaporação do solvente (casting).

Figura 1 - Fluxograma do processamento dos filmes biodegradáveis de amido de milho incorporado com ácido cítrico e extrato de própolis vermelha via *casting*.



Fonte: Os autores, 2025.

Tabela 1 –Composição das Soluções para Elaboração de Filmes Biodegradáveis

Formulações Filmogênica	Amido (%)	Extrato de Própolis Vermelha (%)	Ácido Cítrico (%)	Glicerina (%)
F1	80	-	5	4
F2	80	0,5	5	4
F3	80	1	5	4
F4	80	0,5	-	4
F5	80	1	-	4
F6	80	1,5	-	4

Fonte: Os autores, 2025.

A espessura foi determinada utilizando-se um micrômetro digital (modelo IP40, Digimess, Brasil) com escala de 0 mm a 25 mm e precisão de 0,001 mm. Os valores apresentados representam a média de 5 medidas feitas aleatoriamente ao longo de cada amostra avaliada.

O conteúdo de umidade foi determinado de acordo com a AOAC (2005), através de método gravimétrico. Onde foi utilizado de 2g de formulação despejada na cápsula de porcelana, logo após, foi utilizado a estufa com circulação e renovação de ar (modelo TE-394/2,

Tecnal, Brasil) a 105 °C onde as cápsulas foram mantidas na estufa até massa constante (base seca), por 24 h. A acidez titulável foi determinada pelo método de titulação potenciométrica com indicador, com solução de hidróxido de sódio 0,01 M, enquanto o pH foi determinado em potenciômetro conforme metodologia preconizada pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008). Os sólidos totais foram determinados pela verificação da massa do resíduo de uma amostra de água, após evaporação e secagem até peso constante, a (103-105)°C, conforme a metodologia estabelecida pelo Instituto Adolf Lutz (IAL, 2008).

Figura 2 - Equação para determinar o percentual de sólidos totais.

Cálculo

$$\frac{(A-B)}{v} = \text{mg de sólidos totais, por litro}$$

A = massa (resíduo seco + cápsula) mg

B = massa da cápsula mg

v = volume da amostra em L

Fonte: Instituto Adolf Lutz, 1985.

A solubilidade dos filmes em água foi avaliada segundo a metodologia de Gontard et al. Modificada. Filmes condicionados a 51% UR por 72 horas em dessecador contendo solução super saturada de cloreto de cálcio foram cortadas em círculos (2 cm de diâmetro), secos em estufas (70°C) até peso constante e colocados em béquer contendo 50mL de água destilada e fechado com folha de alumínio. O material foi mantido a 25° por 24 horas, em banho marca Marconi, MA 095 com agitação (100 rpm) e posteriormente, desidratado a 70°C por 24 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 2 – Resultados das análises físico-químicas: pH, acidez titulável, umidade e sólidos totais(ST).

	Acidez	pH	Umidade	ST
F1	47,98b±2,28	3,37e±0,06	83,02b±0,24	17,00a±0,25
F2	51,69ab±1,86	3,38e±0,02	82,63b±0,99	17,36a±0,99
F3	52,46a±2,32	3,15d±0,02	83,59b±0,19	16,40a±0,19
F4	0,46c±0,00	7,19c±0,01	88,40a±0,49	11,59b±0,49
F5	0,46c±0,00	8,74a±0,01	87,87a±1,79	12,12b±1,79
F6	0,46c±0,00	7,44b±0,04	87,31a±1,86	12,69b±1,86

Fonte: Os autores, 2025.

Segundo a Tabela 2 os valores de acidez demonstram diferenças estatisticamente significativas entre as formulações, com F1, F2 e F3 apresentando valores mais elevados em comparação com F4, F5 e F6. Sendo assim, o F3 é a formulação que tem maior percentual de acidez, F2 tem o segundo maior percentual e consequentemente F1 o terceiro maior, isso se justifica, em decorrência da presença do ácido cítrico, tornado o valor nitidamente alto nas formulações F1, F2 e F3, uma vez que, essa substância dá características ácidas às soluções. Outrossim, pode-se observar que a adição da própolis vermelha nas formulações F2, F3, F4, F5 e F6 não influenciou significativamente os valores de acidez. Segundo Passos *et al.*, (2016) em seu trabalho sobre uso da fécula de mandioca e de amido de milho na pós-colheita de banana prata, notou-se que não houve influência do uso de própolis na incorporação com amido de milho. Já o pH seguiu uma tendência estatisticamente inversa, onde as formulações F1, F2 e F3 exibiram valores mais ácidos ($\text{pH} \leq 3,38$), esse fato decorrente da presença de ácido cítrico em ambas as formulações, enquanto F4, F5 e F6 apresentaram valores alcalinos ($\text{pH} \geq 7,19$). Essas diferenças ocorrem, pois, quando a acidez de uma formulação é relativamente alta, consequentemente o pH da mesma irá ter um nível mais baixo. Assim, sugerindo que a composição das formulações influencia diretamente na estabilidade química dos biofilmes. Segundo Abdillahi *et al.*, (2013), o ácido cítrico também pode atuar como um plastificante e demonstrou promover a hidrólise do amido ao diminuir o pH.

Considerando a tabela 2 é possível reconhecer que os valores da umidade demonstram diferenças estatisticamente entre as formulações. Observa-se que as formulações F1, F2 e F3 são estatisticamente iguais, e possuem diferença estatística das formulações F4, F5 e F6 que possuem um percentual maior de umidade. Essa diferença está relacionada com a presença do ácido cítrico nas formulações F1, F2 e F3, levando em consideração que o mesmo é um sólido e influencia diretamente no resultado da umidade.

Resultados semelhantes a esse trabalho foram encontrados por Seligra *et al.*, (2016) ao analisar ecofilmes biodegradáveis e não retrogradáveis à base de amido-glicerol com ácido cítrico como agente de reticulação e observaram que o teor de umidade dos filmes diminuíram com a adição de ácido cítrico. A diminuição do teor de umidade nos filmes produzidas pelas autoras evidencia a proposta de reticulação do ácido cítrico e a consequente diminuição de grupos OH livres, previamente determinada.

De acordo com Ganacin (2023), analisar os parâmetros de umidade é importante na elaboração de filmes biodegradáveis, crucialmente pelo fato da natureza hidrofílica do amido.

Essa característica torna o amido suscetível a variações de umidade, o que pode ter influência no desenvolvimento da perspectiva microbiológica.

A partir da análise de Altmann (2018) a grande diferença do teor de umidade do amido de milho puro em relação ao teor de umidade dos biofilmes é justificada pelo uso da glicerina (plastificante) nos biofilmes, que é uma substância com alto caráter higroscópico, ou seja, que possui grande afinidade com água.

Os valores de sólidos totais (ST), demonstram diferenças estatisticamente significativas entre as formulações, com as médias oscilando. As amostras F1, F2 e F3 (Formulações com ácido cítrico) apresentaram os maiores teores de ST em comparação com as formulações F4, F5 e F6 (Formulações isentas de ácido cítrico). Desse modo, a adição de ácido cítrico é responsável pela elevação da concentração de sólidos totais. Além disso, observa-se uma relação inversa entre ST e umidade, onde as amostras com maior ST apresentam menores teores de umidade, ao passo que as amostras com menos ST exibiram maior umidade.

Tabela 3- Espessura e solubilidade dos filmes produzidos

Formulações	Espessura (mm)	Solubilidade (%)
F1	0,37c ± 0,13	0,90d ± 0,11
F2	0,41b ± 0,12	0,87d ± 0,23
F3	0,46a ± 0,05	0,95e ± 0,04
F4	0,23e ± 0,05	1,56b ± 0,04
F5	0,34d ± 0,05	1,78a ± 0,14
F6	0,22e ± 0,01	1,50c ± 0,05

Fonte: Os autores, 2025.

A espessura dos filmes representa um fator crucial que influencia diretamente sua eficiência como material de embalagem, uma vez que variações nesta propriedade podem afetar características mecânicas, como resistência à tração e alongamento, além de sua permeabilidade à água e gases (Sachvdeva *et al.*, 2017).

A uniformidade da espessura no processo de obtenção de filmes é um aspecto relevante, visto que interfere diretamente nas propriedades mecânicas de filmes. Essa uniformidade torna-se um fator determinante para o desempenho desses materiais em equipamentos de conversão e máquinas de acondicionamento (Ganacin., 2023). Carnahiba *et al.*, (2024), explica que as variações na espessura podem ser explicadas por fatores como distribuição desigual da solução polimérica, condições de secagem inconsistentes ou até mesmo erros no manuseio durante a produção separada de cada filme.

A espessura tem relação direta com as propriedades dos filmes, sendo o controle da espessura difícil, principalmente quando se utiliza o método *casting* para a produção dos filmes, pois deve-se levar em conta alguns fatores, tais como, a quantidade de solução filmogênica que é colocada nas placas, esta quantidade deve ser padronizada, o nível da mesa da estufa que pode ocasionar diferenças caso esteja desnivelada, adição de algum aditivo, etc (Menezes Filho *et al.*, 2022). Percebe-se através da Tabela 3, que a espessura obteve diferença significativa para os filmes produzidos. Os filmes com adição de ácido cítrico, F1, F2 e F3 obtiveram valores de espessura estatisticamente maiores que os filmes sem a presença desse aditivo F4, F5 e F6. Resultados semelhantes a esse trabalho foram encontrados por Da Silva *et al.*, 2019, ao produzirem filme biodegradável de amido de mandioca adicionado de ácido cítrico.

De acordo com Yao, Wang e Weng (2022), os ácidos carboxílicos como o ácido cítrico melhoram as propriedades físico-químicas, térmicas, mecânicas como o aumento da espessura da maioria dos biopolímeros à base de polissacarídeos e apresentam vantagens em comparação a outros agentes reticulantes por serem não tóxico e nutricionalmente aceitáveis.

A análise de solubilidade em água é utilizada para avaliar a resistência dos biopolímeros à umidade, uma vez que essa propriedade influencia diretamente sua aplicabilidade. Determinados alimentos requerem embalagens capazes de suportar ambientes com alta umidade relativa ou até mesmo o contato direto com a água, o que demanda materiais resistentes, que não comprometam a integridade do produto embalado (Chen *et al.*, 2022).

A análise da solubilidade em água tem importância quanto ao comportamento do filme frente a ambientes úmidos e a alimentos com alta atividade de água. Filmes com baixa solubilidade podem atuar como protetores para alimentos a fim de aumentar a integridade do produto e a resistência à água (Rodrigues., 2022).

Ao analisar a Tabela 3, observa-se que houve uma diminuição da solubilidade dos filmes F1, F2 e F3 com presença de ácido cítrico em comparação com as formulações F4, F5 e F6. A redução da solubilidade em biofilme de amido, comumente é atribuída a presença de materiais de reticulação, como minerais (Ca^{+2} , Mg^{+2} e Fe^{+3}) e ácidos que podem ser orgânicos, aminoácido ou fenólicos (Zanfonato *et al.*, 2023).

Estudos realizados por Chen *et al.* (2021), ao avaliarem as propriedades de filmes de amido reticulados por ácido cítrico observaram aumento de resistência a absorção de água, menor solubilidade e redução na permeabilidade ao vapor de água, resultado das interações químicas e substituição dos grupos hidrofílicos OH da matriz polimérica por grupos éster hidrofóbicos do ácido cítrico.

CONCLUSÃO

Os biofilmes de amido reticulado com ácido cítrico e adicionados de extrato de própolis vermelha foram obtidos satisfatoriamente pelo método de evaporação do solvente.

Em relação as características físico-químicas, foi possível observar que a adição de ácido cítrico nas formulações F1, F2 e F3 aumentou a acidez, diminuiu o pH, diminuiu a umidade e aumentou os teores de sólidos totais dos filmes biodegradáveis. Em contrapartida, ao analisar isoladamente a adição de extrato de própolis vermelha nas formulações F2, F3, F4, F5 e F6 percebe-se que o mesmo não interferiu significativamente na composição dos biofilmes.

Os resultados obtidos com as análises de espessura e solubilidade mostraram uma melhora significativa nas propriedades técnico funcionais dos filmes adicionados de ácido cítrico comprovando a eficácia desse aditivo na formulação. Essa melhora pode ser observada pelo aumento da espessura e diminuição da solubilidade nas formulações F1, F2 e F3 em comparação as formulações F4, F5 e F6. Conclui-se, portanto, que as formulações com a adição de ácido cítrico durante o preparo dos filmes foi a que teve a melhor performance diante das caracterizações realizadas e que os biofilmes reticulados com propriedades ativas a base de amido de milho e extrato de própolis vermelha apresentam-se como uma potencial alternativa para substituição de plásticos sintéticos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos inicialmente ao CNPq, por proporcionar a pesquisa sobre o desenvolvimento dos filmes biodegradáveis.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, Campus Sousa, por disponibilizar o laboratório onde foi desenvolvido a pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDILLAH, H. *et al.*, Influence of citric acid on thermoplastic wheat flour/poly (lactic acid) blends. II. Barrier properties and water vapor sorption isotherms. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 104-111, 2013.

ALTMANN, I. ATZ, ROSA, N. R.; Simone M. L. Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos a partir de amido de milho: uma proposta experimental de produção de biofilmes em sala de aula. **Química Nova na Escola**, v. 40, n. 1, p. 53-58, 2018.

AOAC (2005) Determinação de Umidade, Cinzas, Proteína e Gordura. Método Oficial de Análise da Associação de Químicos Analíticos. 18ª Edição, AOAC, Washington DC.

ARITA, D. H. **Amidos oxidados e modificados com ácido cítrico: obtenção e aplicação**

como agentes clarificadores do mosto cervejeiro. 2019. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2019.

CARNAHIBA, P. V. *et al.*, **Filme biodegradável de amido funcionalizado com indicador de PH**. 2024.

CHENG, H. *et al.*, Starch-based biodegradable packaging materials: A review of their preparation, characterization and diverse applications in the food industry. **Trends in Food Science & Technology**, Volume 114, Páginas 70-82, 2021.

CHEN, J.; ZHENG, M.; TAN, K. B.; LIN, J.; CHEN, M.; ZHU, Y. Polyvinil alcohol/xanthan gum composite film with excellent food packaging, storage and biodegradation capability as potencial environmentally-friendly alternative to commercial plastic bag. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 212, p. 402-411 2022.

COSTA, P. V. C. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos à base de amido para acondicionamento de alimentos**. 2022..

DA SILVA, L. C; DIAS, I. V. Comparação visual de bioplástico de amido de milho com e sem adição de nanocelulose da pseudocaule de bananeira. **Revista Ifes Ciência**, v. 10, n. 1, p. 01-08, 2024.

DA SILVA, G. L, *et al.*, Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca adicionado de ácido cítrico. **Instituto Federal Catarinense (IFC)**.

DE PAULA, A. G. DAS DORES I. L.; RIBEIRO, I. S. Revisão integrativa sobre atividade antimicrobiana da própolis vermelha brasileira. **16º Jornada científica e tecnológica e 13º simpósio de pós-graduação do ifsuldeminas**, v. 14, n. 1, 2022.

DE BORBA, V. S. *et al.*, Modificações do amido e suas implicações tecnológicas e nutricionais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos: pesquisa e práticas contemporâneas**, v. 1, n. 31, p. 428-457, 2021.

DOS PASSOS, A. B. *et al.* **Uso da fécula de mandioca e de amido de milho na pós-colheita de banana prata**.

DOS SANTOS, A. E. O. *et al.* Influência de biofilmes de fécula de mandioca e amido de milho na qualidade pós-colheita de mangas' Tommy Atkins'. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 6, n. 3, p. 508-513, 2011.

GANACIN, L. C. **Aplicação de nanopartículas de prata obtidas por propriedade verde em filmes biodegradáveis de amido de mandioca** . 2023. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

GARAVAND, F.; ROUHI, M.; RAZAVI, S. H.; CACCIOTTI, I.; MOHAMMADI, R. 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.

GOMES, G. M. S. **Desenvolvimento de um filme com propriedades ativas à base de**

fécula de araruta e extrato etanólico de própolis verde. 2019.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 304.

KOTEKEWIS, H. **Filmes biodegradáveis de amido com aditivos para redução da hidrofobicidade.** 2021.

LAPA, L. S. S. DE OLIVEIRA SILVA, Y. R.; DE SALES, P. F. Aplicação das análises espectroscópicas e termogravimétricas em filmes biodegradáveis de amido de milho incorporados com extrato de própolis-verde. **ForScience**, v. 8, n. 2, p. e00712-e00712, 2020.

MACIEL, A. P. *et al.* **Hidrólise enzimática do amido do mesocarpo de babaçu (*Attalea speciosa*) para produção de bebida alcoólica destilada.** 2021.

MAGALHÃES, N. *et al.* Produção de ácido cítrico por *Aspergillus niger* AN 400 a partir de resíduo agroindustrial. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 1, p. 101–107, jan. 2019.

MARTINS, A. B. **Blendas à base de amido compatibilizadas com ácidos orgânicos.** 2020.

MATTA, E.; TAVERA-QUIROZ, M. J.; BERTOLA, N. Active edible films of methylcellulose with extracts of green apple (Granny Smith) skin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 1292-1298, 2019.

MENEZES FILHO, A. C. P. *et al.* Biodegradable films of arrowroot starch (*Maranta arundinacea*) incorporated with floral extract of *Tabebuia impetiginosa* and copper sulfate: physical and physicochemical properties, and biodegradability and antibacterial activities. **Brazilian Journal of Science**, 2022a; 1(2): 46-58.

MENZEL, C. Melhoramento de filmes de amido para embalagens de alimentos por meio de uma abordagem de três princípios: antioxidantes, reticulação e reforço. **Carbohydrate Polymers**, v. 250, p. 116828, 2020.

MIRANDA, V. R.; CARVALHO, A. J. F. Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 353–360, 2011.

NASCIMENTO, N. M. *et al.* **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis de araruta com própolis vermelha de Alagoas.** 2021.

OLIVATO, J. B.. **Compatibilizantes na extrusão reativa de blendas amido/poli (butileno adipato co-tereftalato) para produção de filmes biodegradáveis.** 2024.

PARZANESE, M. Películas y recubrimientos comestibles. **Tecnologías para la Industria Alimentaria**, v. 11, 2018.

POLONI, C. A.; DOS SANTOS, P. P. Desenvolvimento de filmes biodegradáveis de amido de milho. In: **5º Salão de pesquisa, extensão e ensino do ifrs.** 2020.

REICHERT, A. A. **Filmes biodegradáveis à base de amido de milho incorporados com**

celulose obtida a partir da coroa do abacaxi. 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas.

REIS, C. A. **Desenvolvimento de filmes ativos incorporados com própolis vermelha bruta encapsulada em emulsões.** 2024.

RODRIGUES, C. G. **Produção de filmes comestíveis biodegradáveis a partir de bagaço de malte ou subprodutos do processamento de mandioca.** 2022. Dissertação (Doutorado - Programa de Pós Graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022.

SACHVEDA, A.; VASHIST, S.; CHOPRA, R.; PURI, D. Antimicrobial activity of packaging film to prevent bead spoilage. **International Journal of Food Science and Nutrition**, v. 2, p. 29-37, 2017.

SELIGRA, P. G. *et al.* Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 66-74, 2016.

SEVERINO, E. A. *et al.* **Uso do amido na produção de materiais biodegradáveis.** 2021.

SIMÕES, B. M. **Ácido cítrico como agente reticulante em hidrogéis de amido e goma xantana.** 2024.

YAO, S; WANG, B. J; WENG, Y. M. Preparation and characterization of mung bean starch edible films using citric acid as cross-linking agent. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 32, 2022.

ZANFONATO, B. P. *et al.*, Análise da absorção de água e solubilidade de biofilmes de amido de mandioca com resíduos da indústria vitivinícola. **UDESC**, 2023.