

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SAÚDE E AMBIENTE**

ALINY OLIVEIRA ROCHA

CARACTERIZAÇÃO DE EXTRATOS DA GEOPRÓPOLIS DE

Melipona fasciculata Smith de biomas maranhenses

SÃO LUÍS – MA
2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SAÚDE E AMBIENTE**

ALINY OLIVEIRA ROCHA

CARACTERIZAÇÃO DE EXTRATOS DA GEOPRÓPOLIS DE

Melipona fasciculata Smith de biomas maranhenses

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Saúde e Ambiente, área de concentração Saúde das Populações da Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Saúde e Ambiente.

Orientadora: Profª. Dra. Flavia Maria Mendonça do Amaral

SÃO LUÍS – MA
2017

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Rocha, Aliny Oliveira.

Caracterização de extratos da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith de biomas maranhenses / Aliny Oliveira Rocha. - 2017.

65 f.

Orientador(a): Flavia Maria Mendonça do Amaral.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Saúde e Ambiente/ccbs, Universidade Federal do Maranhão, Mestrado em Saúde e Ambiente, 2017.

1. Abelha sem ferrão. 2. Atividade antioxidante. 3. Taninos hidrolisáveis. I. Amaral, Flavia Maria Mendonça do. II. Título.

ALINY OLIVEIRA ROCHA

CARACTERIZAÇÃO DE EXTRATOS DA GEOPRÓPOLIS DE

Melipona fasciculata Smith de biomas maranhenses

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Saúde e Ambiente, área de concentração Saúde das Populações da Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Saúde e Ambiente.

Data da Aprovação: / /

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Flavia Maria Mendonça do Amaral
Universidade Federal do Maranhão – UFMA - Orientadora

Profª. Dra. Denise Fernandes Coutinho Moraes
Universidade Federal do Maranhão – UFMA – Examinador interno

Profª. Dra. Maria do Socorro de Sousa Cartagenes
Universidade Federal do Maranhão – UFMA – Examinador interno

Prof. Dr. Neuton da Silva Souza
Universidade Estadual do Maranhão – UEMA – Examinador externo

Dedico este trabalho a Deus por está guiando e protegendo o caminho por onde estou seguindo e aos meus pais que apesar da distância física sempre tiveram ao meu lado me dando amor e carinho, e pelo incentivo incansável de nunca me deixar desistir de nada e sempre persistir e ir em frente aos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

À Deus por iluminar sempre meu caminho. Minha vida tem sido marcada por realizações diárias que muitas vezes nem sei como agradecer por tudo que eu sou e por tudo que eu tenho e isso se dar devido à graça de Deus que se faz presente em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, Mônica e Augusto, pelo amor incondicional que sempre me deram e pela determinação e luta diária na minha formação tanto acadêmica como na minha formação como ser humano em seguir sempre o caminho do bem e da verdade.

A Profa. Dra. Flavia Maria Mendonça do Amaral pela preciosa orientação e por sempre ter acreditado e depositado sua confiança em mim ao longo desses anos de trabalho. Muito obrigada professora por todo o apoio durante esse caminho percorrido até o presente momento e por ter feito parte desse sonho pois sem sua ajuda nada seria possível.

A Profa. Dra. Maria Nilce de Sousa Ribeiro por suas contribuições incansáveis no melhoramento do meu trabalho.

A todos os professores pela oportunidade, ensinamentos e contribuições.

Aos meliponicultores pelo fornecimento gratuito das amostras da geoprópolis.

Ao Programa de Pós-Graduação em Saúde e Ambiente por ter possibilitado esta etapa da minha formação acadêmica.

Ao meu namorado pelo amor, carinho, compreensão, pela paciência (afinal o estresse às vezes estava em nível bem elevado), pelo homem que ele é tão admirável e humilde.

Aos meus colegas de laboratório, Mayara, Ludmilla, Marisa e Richard que tiraram um pouco do tempo que tiveram para me ensinar e me ajudar na elaboração e execução desse trabalho.

Aos meus colegas de turma, a turma 12 do Mestrado de Saúde e Ambiente composta por Ana Tereza (nossa mãezona), Milena, Jéssica, Luiza, Eulália, Mayana, Audivan (o

grande geógrafo que me ajudou tanto), Pedro, Guilherme, Gilberth e Vitor onde sempre foram companheiros e só tenho que agradecer pelas contribuições para o aperfeiçoamento desse trabalho. Por compartilharmos nossas angústias e medos e no final sempre um dar força para outro afinal além dos diversos trabalhos, artigos, relatórios e a dissertação ainda tínhamos que lidar com problemas pessoais e nós todos sabemos que não foi fácil. Obrigada de coração a essa turma tão querida.

Deus não escolhe os preparados, prepara os escolhidos. Fazer ou não fazer algo só depende da nossa vontade e da nossa perseverança.

Alberth Einsten

RESUMO

Melipona fasciculata Smith (tiúba), abelha social sem ferrão, é cultivada no estado do Maranhão para produção de mel, mas produz também cera e geoprópolis além de acumularem pólen (fonte de proteína, lipídios e vitaminas) e néctar (fonte de carboidrato), representando fonte de renda para várias famílias rurais. Geoprópolis é formada através da coleta de material resinoso de plantas, misturado com cera e secreções salivares e adicionada terra. Ações antibacterianas, antiinflamatória, antioxidante, antitumoral e leishmanicida foram referidas para geoprópolis de *Melipona fasciculata*; sendo demonstrado a presença de ácidos fenólicos, flavonoides, triterpenos e taninos. Dada à representatividade da geoprópolis e necessidade de agregar valor, este trabalho teve como objetivo realizar ensaios de caracterização com geoprópolis de *Melipona fasciculata* de diferentes biomas do estado do Maranhão, visando contribuir com parâmetros de qualidade do produto. As amostras de geoprópolis foram coletadas em 04 (quatro) municípios localizados em 03 (três) biomas (Zona de Transição entre Amazônia-Cerrado-Caatinga-Costeiro, Amazônia e Cerrado Maranhense); submetidas à avaliação da composição química (espectrofotometria e absorção na região do Ultravioleta/Visível, cromatografia líquida de alta eficiência com detector de Ultravioleta/Visível, cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodo acoplado a espectrômetria de massas com ionização por eletrospray) e atividade antioxidante (DPPH, ABTS e FRAP). Os resultados demonstram que as amostras da Zona de Transição entre Amazônia-Cerrado-Caatinga-Costeiro Maranhense apresentam atividade antioxidante sendo a amostra com mais características de Cerrado do município de Belágua com melhor teor antioxidante, provavelmente dada aos compostos polifenólicos evidenciados nessa amostra; sendo demonstrada boa correlação dos teores de polifenóis totais com os métodos DPPH e ABTS. Dentre os polifenóis foram identificados taninos hidrolisáveis no extrato do município de Belágua. O extrato de geoprópolis oriundo do município de Belágua, zona de transição, apresentou resultados mais significativos. Os resultados obtidos permitem agregar valor da geoprópolis de *Melipona fasciculata*, como potenciais produtos antioxidantes.

Palavras-Chave: abelha sem ferrão; atividade antioxidante; taninos hidrolisáveis

ABSTRACT

Melipona fasciculata Smith, a stingless social bee, is cultivated in the state of Maranhão for honey production, but also produces wax and geoprópolis besides accumulating pollen (source of protein, lipids and vitamins) and nectar (carbohydrate source). Representing source of income for several rural families. Geoprópolis is formed by collecting resinous plant material, mixed with wax and salivary secretions and added soil. Antibacterial, anti-inflammatory, antioxidant, antitumoral and leishmanicidal actions were reported for *Melipona fasciculata* geoprópolis; Being demonstrated the presence of phenolic acids, flavonoids, triterpenes and tannins. Given the representativeness of the geoprópolis and the need to add value, this work aimed to characterize the geoprópolis of *Melipona fasciculata* from different biomes of the state of Maranhão, aiming to contribute with parameters of product quality. The geoprópolis samples were collected in 04 (four) municipalities located in 03 (three) biomes (Transition Zone between Amazonia-Cerrado-Caatinga-Costeiro, Amazônia and Cerrado Maranhense); submitted to the evaluation of the chemical composition (spectrophotometry and absorption in the ultraviolet / visible region, high performance liquid chromatography with ultraviolet / visible detector, high efficiency liquid chromatography with diode arrangement detector coupled to mass spectrometry with Ionization by electrospray) and antioxidant activity (DPPH, ABTS and FRAP). The results show that the samples of the Transition Zone between Amazonia-Cerrado-Caatinga-Costeiro Maranhense show antioxidant activity, being the sample with more characteristics of Cerrado of the municipality of Belágua with better antioxidant content, probably given to the polyphenolic compounds evidenced in this sample; Showing a good correlation of the total polyphenol contents with the DPPH and ABTS methods. Among the polyphenols, hydrolysable tannins were identified in the extract of the municipality of Belágua. The geoprópolis extract from the municipality of Belágua, transition zone, presented more significant results. The results obtained allow to add value of the geoprópolis of, as potential antioxidant products. *Melipona fasciculata*

Keywords: stingless bee; antioxidant activity; hydrolysable tannins

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. <i>Melipona fasciculata</i> Smith (túba).....	18
Figura 2. Geoprópolis de <i>Melipona fasciculata</i> Smith.....	18
Figura 3. Classificação dos biomas brasileiros segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) e Ministério do Meio Ambiente (MMA).....	21
Figura 4. Classificação segundo o Fundo Mundial para Natureza (WWF - World Wildlife Fund).....	22
Figura 5. Biomas do Maranhão.....	23
Figura 6. Bioma do Cerrado no Maranhão.....	24
Figura 7. Baixada Maranhense.....	28
Figura 8. Área de estudo.....	36
Figura 9. Coeficiente de correlação de Pearson entre os métodos de atividade antioxidante (DPPH - 2,2-difenil-1-picrilhidrazila; FRAP - <i>Ferric Reducing Antioxidant Power</i> ; e ABTS - 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) e teores de fenólicos e flavonoides totais dos extratos da geoprópolis de <i>Melipona fasciculata</i> Smith da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro Maranhense.....	47
Figura 10. Coeficiente de correlação de Pearson entre os métodos de atividade antioxidante (DPPH - 2,2-difenil-1-picrilhidrazila; FRAP - <i>Ferric Reducing Antioxidant Power</i> ; e ABTS - 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) e teores de fenólicos e flavonoides totais dos extratos da geoprópolis de <i>Melipona fasciculata</i> Smith da Amazônia Maranhense e do Cerrado Maranhense.....	48
Figura 11. Perfil cromatográfico do extrato da geoprópolis de <i>Melipona fasciculata</i> Smith obtidos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de Ultravioleta/Visível (CLAE-UV-Vis), no comprimento de onda 254 nm do extrato da geoprópolis de <i>Melipona fasciculata</i> Smith da zona de transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona costeira do município de Barreirinhas do Estado do Maranhão (EG-COB1).....	49
Figura 12. Perfil cromatográfico do extrato da geoprópolis de <i>Melipona fasciculata</i> Smith obtidos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de Ultravioleta/Visível (CLAE-UV-Vis), no comprimento de onda 254 nm do extrato da geoprópolis de <i>Melipona fasciculata</i> Smith da zona de transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona costeira do	

município de Barreirinhas do Estado do Maranhão (EG-COB2).....49

Figura 13.Perfil cromatográfico do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith obtidos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de Ultravioleta/Visível (CLAE-UV-Vis), no comprimento de onda 254 nm do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da zona de transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona costeira do município de Barreirinhas do Estado do Maranhão (EG-COB3).....49

Figura 14.Perfil cromatográfico do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith obtidos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de Ultravioleta/Visível (CLAE-UV-Vis), no comprimento de onda 254 nm do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da zona de transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona de cerrado do município de Belágua (EG-CEB).....50

Figura 15.Perfil cromatográfico do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith obtidos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de Ultravioleta/Visível (CLAE-UV-Vis), no comprimento de onda 254 nm do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Amazônia Maranhense do município de Palmeirândia (EG-AMP1).....50

Figura 16.Perfil cromatográfico do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith obtidos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de Ultravioleta/Visível (CLAE-UV-Vis), no comprimento de onda 254 nm do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Amazônia Maranhense do município de Palmeirândia (EG-AMP2).....50

Figura 17.Perfil cromatográfico do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith obtidos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de Ultravioleta/Visível (CLAE-UV-Vis), no comprimento de onda 254 nm do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Amazônia Maranhense do município de Palmeirândia (EG-AMP3).....51

Figura 18.Perfil cromatográfico do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith obtidos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de Ultravioleta/Visível (CLAE-UV-Vis), no comprimento de onda 254 nm do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith do Cerrado Maranhense do município de Fernando Falcão (EG-CEF).....51

Figura 19.Perfil cromatográfico extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da zona de transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona de cerrado do município de Belágua (EG-CEB), por Cromatografia Líquida

de Alta Eficiência com detector de arranjo de diodo acoplado a espectrômetria de massas com ionização por eletrospray (CLAE-DAD-ESI-EM\EM).....52

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Biomas e municípios do estado do Maranhão, com indicações geográficas, selecionados para coletas das amostras da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith.....35
- Tabela 2.** Rendimento (%) dos extratos de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith obtidos por maceração (48hs) com a mesma relação de hidromódulo e líquido extrator em todos os extratos.....43
- Tabela 3.** Teores de polifenóis, flavonoides totais e atividade antioxidante nos extratos de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeira, Amazônia Maranhense e Cerrado Maranhense.....46
- Tabela 4.** Tentativa de identificação de taninos hidrolisáveis no extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith, do município de Belágua (EG-CEB), por CLAE-DAD-ESI-EM/EM (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de arranjo de diodo acoplado a espectrometria de massas com ionização por *eletrospray*).....52

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1. Bioma.....	20
2.2 Biomass do Maranhão.....	22
2.2.1 Características dos biomas do Maranhão.....	24
2.2.1.1 Cerrado.....	24
2.2.1.2 Ambiente de transição entre Amazônia-Cerrado-Caatinga-Costeiro.....	25
2.2.1.3 Amazônia.....	27
2.3 Meliponíneos.....	30
3 OBJETIVOS	33
3.1 Objetivo geral.....	33
3.2 Objetivos específicos.....	33
4 METODOLOGIA	34
4.1 Caracterização da área de coleta.....	34
4.3 Obtenção dos extratos da geoprópolis de <i>Melipona fasciculata</i>	36
4.4 Determinação da concentração de polifenólicos e flavonoides totais nos extratos de geoprópolis de <i>Melipona fasciculata</i>	37
4.5 Avaliação da atividade antioxidante nos extratos da geoprópolis de <i>Melipona fasciculata</i>	38
4.5.1 Ensaio de sequestro de radicais DPPH ou captura do radical livre DPPH.....	38
4.5.2 Ensaio de sequestro de radicais ABTS ^{•+}	39
4.6 Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de Ultravioleta/Visível (CLAE/UV) dos extratos de geoprópolis de <i>Melipona fasciculata</i>	40
4.7 Análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodo acoplado a espectrometria de massas com ionização por <i>electrospray</i> (CLAE-DAD-ESI-EMEM) do extrato de geoprópolis de <i>Melipona fasciculata</i> da zona de transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro do município de Belágua (EG-CEB).....	40

4.8 Análises estatísticas.....	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
6 CONCLUSÃO.....	55
REFERÊNCIAS.....	56

1 INTRODUÇÃO

A Meliponicultura, criação de abelhas sem ferrão, é uma atividade secular realizada pelas populações rurais, em especial no Norte e Nordeste do Brasil, bem como nas comunidades tradicionais formadas por indígenas e quilombolas (CARVALHO; MARTINS; MOURÃO, 2014). Representando uma atividade capaz de causar impactos sócio-econômicos positivos, a meliponicultura vem contribuindo também para a manutenção e a preservação dos ecossistemas. O valor ambiental dessa atividade é caracterizado pela interdependência da vegetação (nativa e cultivada) com espécies polinizadoras, como as abelhas sem ferrão que desempenham papel de importância da manutenção da flora (SANTOS et al., 2013).

O Brasil é rico em espécies de abelhas sem ferrão as quais são criadas comercialmente em agrupamentos de colônias, denominados meliponários, que constituem a meliponicultura. Dentre os representantes das espécies de abelhas sem ferrão mais populares, temos *Tetragonisca angustula* Latreille (jataí), *Melipona scutellaris* Latreille (uruçu), *Melipona fasciculata* Smith (tiúba do Maranhão), *Melipona subnitida* Ducke (jandaíra), *Tetragona clavipes* Fabricius (borá), *Melipona quadrifasciata* Lepeletier (mandaçaia) e *Scaptotrigona aff. postica* Latreille (tubi) dentre outras (KERR, 1987; NOGUEIRA-NETO, 1997). O desmatamento e a exploração predatória da vegetação nos ecossistemas brasileiros vem afetando severamente a população de abelhas sem ferrão (VENTURIERI, 2009).

Melipona Illiger é um gênero de abelhas sem ferrão que formam um grupo diversificado de insetos sociais, com alta diversidade e abundância nas regiões tropicais, com grande importância na polinização e na agricultura, ocupando grande parte das regiões tropicais; bem como nas regiões subtropicais do hemisfério sul (SLAA et al., 2006); essas abelhas produzem mel, cera, própolis e geoprópolis, acumulando pólen (fonte de proteína, lipídios e vitaminas) e néctar (fonte de carboidratos); representando produtos e subprodutos bastantes valorizados economicamente, os quais são atrativos para o seu manejo e uso racional (SILVA; PAZ, 2012; VILLA-BÔAS, 2012).

No estado do Maranhão, *Melipona fasciculata* Smith tem predominância, apesar da ocorrência em outros estados como no Mato Grosso, Pará, Piauí e Tocantins, sendo conhecida como tiúba ou tiúba do Maranhão (figura 1), tem cultivo secular especialmente pela população indígena. Esta abelha coleta material resinoso das

plantas e traz para suas colméias, misturando com cera, secreções mandibulares e adição de barro ou terra para formar a geoprópolis que é uma mistura complexa, diferente de própolis de *Apis mellífera* L. onde as abelhas misturam ao material resinoso, coletado nas plantas com cera e secreções salivares (KERR, 1987; NOGUEIRA-NETO, 1997; CASTALDO; CAPASSO, 2002; PEDRO, 2014).

A geoprópolis (figura 2) tem fragmentos bem sólidos e de diferentes tamanhos, com grânulos de consistência heterogênea e coloração característica do barro da região, sendo utilizada pelas abelhas principalmente para fechar as aberturas na colméia, na construção da entrada, para a mumificação de inimigos e proteção da colméia (CUNHA et al., 2009; SOUZA, 2012; ARAÚJO et al., 2015).



Figura 1. *Melipona fasciculata* Smith (tiúba)

Fonte: Ascher (2016)

Figura 2. Geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith

Fonte: Elaborada pelo autor

A geoprópolis de abelhas sem ferrão é usada popularmente para tratar fraqueza, hemorroidas, gastrites, tosses e promover cicatrização (KERR, 1987). Estudos demonstram predominância de substâncias das classes dos compostos fenólicos (ABREU et al., 2006; BANKOVA; POPOVA, 2007; DUTRA et al., 2008; CUNHA et al., 2009; BATISTA, 2011; DUTRA, 2012; CUNHA, 2013; DUTRA et al., 2014; BATISTA et al., 2016), como os flavonoides (DUTRA et al., 2008; SOUZA et al., 2013; SILVA et al., 2013; DUTRA et al., 2014), cumarinas e benzofenonas (DA CUNHA et al., 2016) e fênilpropanoides (SOUZA et al., 2013) além de triterpenos (DUTRA, 2006; ABREU et al., 2006; ABREU, 2008; NOGUEIRA, 2008; ARAÚJO, 2013, BATISTA et al., 2016).

Dentre as ações biológicas já avaliadas para este produto, destaca-se antimicrobiana (VELIKOVA, et al., 2000; DUAILIBE et al., 2007; LIBÉRIO, 2010; LIBÉRIO et al., 2011; CUNHA et al., 2013; EDUARDO, 2014), fungistática (ARAÚJO et al., 2016), antiinflamatória (GOMES, 2005; MACHADO, 2008; FRANCHIN et al., 2012, 2013), citotóxica (CANTANHEDE et al., 2007; CANTANHEDE, 2008; CUNHA, 2013; DA CUNHA et al., 2016), antinoceptiva (MACHADO, 2008; FRANCHIN et al., 2012), antitumoral (ASSUNÇÃO, 2008; ARAÚJO et al., 2010; ASSUNÇÃO, 2011; CINEGAGLIA, 2011; CINEGAGLIA et al., 2013; CUNHA, 2013; ARAÚJO et al., 2015; BARTOLOMEU et al., 2016), leishmanicida (DUTRA, 2012), ação imunomoduladora (ARAÚJO et al., 2015), ação antiviral (COELHO et al., 2015), propriedades gastroprotetoras (RIBEIRO-JÚNIOR et al., 2015), antioxidante (DUTRA et al., 2008; BATISTA, 2008; SANTOS, 2010; BATISTA, 2011; SILVA et al., 2013; SOUZA et al., 2013; DUTRA et al., 2014; BATISTA et al., 2016); apresentando, ainda, boa avaliação da força bioadesiva, em ensaio *in vitro*, no tratamento da cárie dental (FURUKO, 2012).

Apesar de diversos estudos já realizados com geoprópolis e do reconhecido valor sócio-econômico, até o momento não há legislação específica para a abelha sem ferrão *Melipona fasciculata* Smith; o que deve estimular os estudos de validação em busca de agregar valor, possibilitando definir parâmetros de qualidade ao material.

Diante do exposto, reconhecendo, ainda, que a composição química e atividade biológica da geoprópolis sofre influencia do ambiente de coleta, esse trabalho visa analisar e identificar os constituintes de extratos da geoprópolis de *Melipona fasciculata*, oriundos da Zona de Transição entre Amazônia-Cerrado-Caatinga-Costeiro, Amazônia e Cerrado Maranhense, representando, assim, diferentes biomas do estado do Maranhão; enfatizando que, até o momento, não há relatos de estudos já realizados com geoprópolis da Zona de Transição entre Amazônia-Cerrado-Caatinga-Costeiro com mais características de Costeiro.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Bioma

Atualmente no campo das Ciências Biológicas e Ambientais, muito se discute sobre a definição do termo bioma, dada a aproximação com termos como ecossistemas, geossistemas, regiões fitogeográficas e outros. A criação do termo bioma é atribuído à Clements, como sendo uma comunidade de plantas e animais em uma formação (CLEMENTS, 1949 *apud* COUTINHO, 2006).

Considerando uma definição mais abrangente, considera-se bioma como um conjunto de tipos de vegetação que abrange áreas contínuas, em escala regional, com similaridades florísticas e de fauna, com diversidade biológica singular (ODUM e BARRET, 2007). Assim, bioma diferencia-se do ecossistema por apresentar dimensões bem maiores.

O território brasileiro é marcado pela grande diversidade de elementos naturais, o que o torna um dos países com maior biodiversidade do planeta. A grande dimensão territorial apresenta diferentes tipos climáticos e formas de relevo que por sua vez influenciaram nos diversos tipos vegetacionais encontrados nos país, compondo paisagens diversificada (ARAÚJO, 2007).

Existem diversas classificações dos biomas brasileiros, que os diferencia por escalas de definição grandes, como o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (2004), e outras mais detalhadas, levando em consideração as áreas de transição.

Na classificação realizada pelo IBGE e Ministério do Meio Ambiente (MMA) (BRASIL, 2004) foram definidos seis biomas, são eles: Amazônia, Cerrado, Mata Atlântica, Caatinga, Pampa e Pantanal. Estes biomas representam de forma generalizada a diversidade do território (Figura 3).



Figura 3. Classificação dos biomas brasileiros segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística e Ministério do Meio Ambiente.

Fonte: BRASIL, 2004.

Uma classificação bastante utilizados no país são as das Organização Não-Governamentais, o Fundo Mundial para Natureza (WWF - World Wildlife Fund), por exemplo, considera sete biomas (Amazônia, Caatinga, Campos Sulinos, Cerrado, Mata Atlântica, Pantanal, Zona Costeira, e três zonas de transição (Amazônia-Caatinga, Amazônia- Cerrado e Cerrado-Caatinga) (Figura 4).

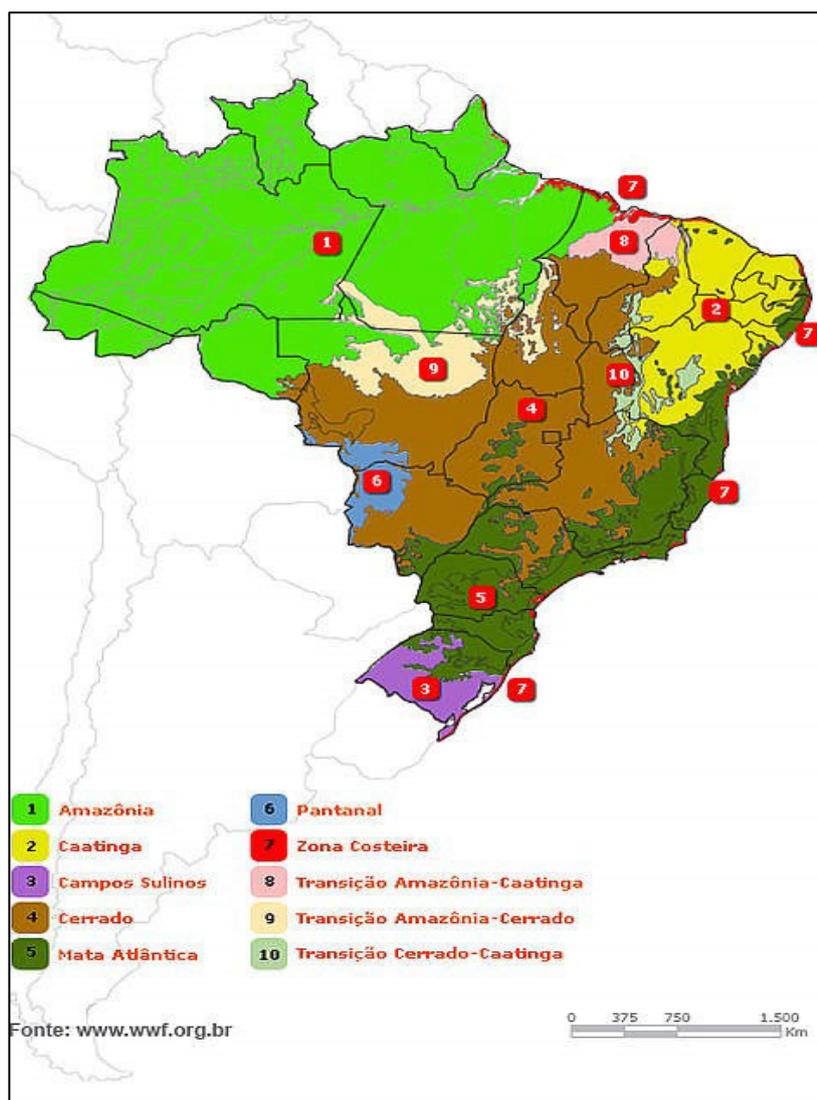


Figura 4. Classificação segundo Fundo Mundial para Natureza (WWF - World Wildlife Fund)
 Fonte: WWF-Brasil, 2000.

Desta forma, é necessário considerar a diversidade das características naturais e dimensões territoriais como empecilhos para uma classificação fidedigna dos biomas brasileiros. Neste estudo serão considerados para o estado do Maranhão uma análise detalhada das características, sobretudo da vegetação, das áreas de estudo.

2.2 Biomas do Maranhão

Possuindo uma área de 328.663 km², abrangendo biomas como a Amazônia, Cerrado e importantes áreas de transição, o estado do Maranhão é o segundo maior

estado da região Nordeste e o oitavo do Brasil em área territorial (AB'SABER, 1977; MUNIZ, 2006; DIAS et al., 2009).

O Estado apresenta como característica peculiar, o carácter transicional entre os climas semiárido e úmidos e sub-úmidos, entre as regiões do Nordeste e da região Norte (IBGE, 1984). Essa característica climática irá influenciar diretamente na diversidade fitofisionômicas, marcado pela presença de ambientes salinos como os manguezais, campos inundáveis, cerrados e babaçuais e à vegetação florestal de grande porte com características amazônicas (MUNIZ, 2006).

Aplicando a classificação da WWF ao Maranhão, nota-se que os biomas que possuem maior abrangência são o cerrado no sul do Estado, a região central e nordeste com aspectos de transição entre Amazônia-Cerrado-Caatinga, a oeste a Amazônia e no litoral o bioma costeiro, com restingas, dunas e manguezais (Figura 5)

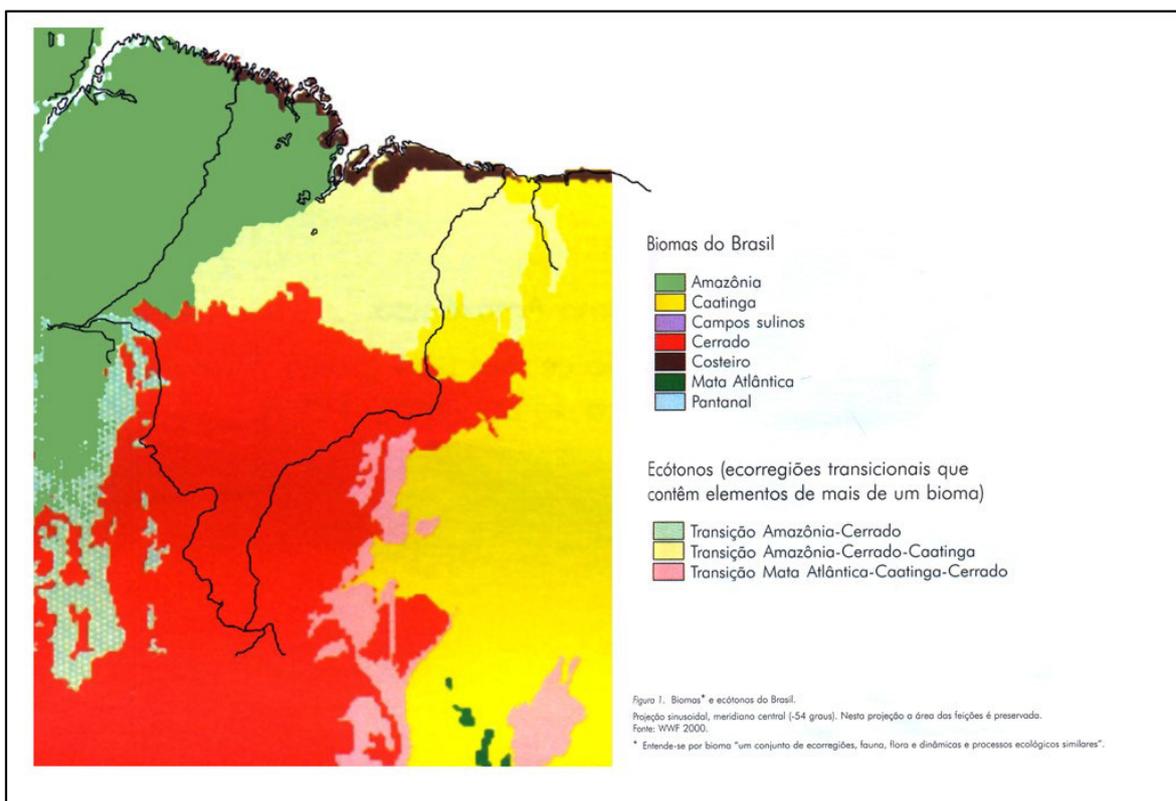


Figura 5. Biomias do Maranhão.

Fonte: WWF, 2000.

2.2.1 Características dos biomas do Maranhão

Para o desenvolvimento desse estudo foram consideradas as composições de quatro municípios maranhenses: a) Fernando Falcão, do bioma do Cerrado; b) Belágua e Barreirinhas, presentes na Zona de Transição entre Amazônia-Cerrado-Caatinga-Costeiro; c) Palmeirândia, do bioma da Amazônia.

2.2.1.1 Cerrado

Esse bioma representa mais da metade de todos os biomas do Maranhão, onde dos 33 municípios, 23 possuem quase totalidade de suas áreas cobertas por este tipo de vegetação, que cobre 25% do território nacional e 60% do Maranhão. Estimativas apontam mais de 6.000 espécies de árvores e 800 espécies de aves, além de grande variedade de peixes e outras formas de vida. Calcula-se que mais de 40% das espécies de plantas lenhosas e 50% das espécies de abelhas sejam endêmicas, isto é, só ocorrem nas savanas brasileiras (SEMATUR, 1991; COSTA, 2010) (Figura 6).



Figura 6. Bioma do Cerrado no Maranhão.
Fonte: Ministério do Meio Ambiente, 2015.

Devido excepcional riqueza biológica, o Cerrado, ao lado da Mata Atlântica, é considerado um dos *hotspots* (pontos quentes de alta biodiversidade) mundiais, uma determinada área de relevância ecológica por possuir vegetação diferenciada da restante e, conseqüentemente, abrigar espécies endêmicas. Por ser o Maranhão um estado de transição geográfica, pode-se considerar que muitas áreas estão servindo de

corredores ecológicos no processo de distribuição das espécies. No Cerrado Maranhense tem destaque o Parque Nacional da Chapada das Mesas, que possui vegetação semelhante, com relevo diferenciado e quedas de água. Possui uma área de 160 mil hectares, abrange os municípios de Carolina, Estreito e Riachão, no centro-sul do Maranhão. Foi criado em dezembro de 2005, estando inserido nas metas dos órgãos ambientais em aumentar áreas protegidas do bioma Cerrado (SEMATUR, 1991; COSTA, 2010).

Devido à grande quantidade de espécies, a savana do Cerrado é considerada uma das mais ricas do mundo (WALTER, 2006), tendo sido relatados mais de 12.350 espécies de plantas vasculares (MENDONÇA et al., 2008). Contudo grande parte da vegetação original está completamente destruída (BRIDGEWATER et al., 2004; MACHADO et al., 2004; SANO et al., 2007; SANO et al., 2008) e cerca da metade das áreas remanescentes encontram-se bastante alteradas e fragmentadas, podendo não mais servir à conservação da biodiversidade (MACHADO et al., 2004; MARTINS, 2014).

Estudo de Aquino et al. (2007) descreve 69 espécies florais nativas do Cerrado e algumas delas são: *Hancornia speciosa* Gomes (mangaba), *Tabebuia ochracea* (Mart.) Bur. (ipê-amarelo), *Platonia insignis* Mart. (bacuri), *Diospyrus hispida* (caqui), *Eschweilera nana* (O.Berg) Miers (sapucaia), *Copaifera langsdorffii* Desf. (copaíba), *Hymenaea stigonocarpa* Mart. ex Hayne (jatobá), *Stryphnodendron rotundifolium* Benth. (barbatimão), *Byrsonima coccolobifolia* Kunth (murici), *Myrcia sellowiana* O. Berg (goiabinha) dentre outras.

2.2.1.2 Ambiente de transição entre Amazônia-Cerrado-Caatinga-Costeiro

O município de Belágua, selecionado para esse estudo, está localizado em área considerada para Ecologia como um ecótono, ou seja, uma zona de transição, onde os tipos de vegetação coexistem (TANUS, 2004); estando o inserido entre os biomas do Cerrado e Costeiro.

A zona costeira maranhense possui grande variedade morfológica e ambiental. É constituído pela planície litorânea, representada por extensas dunas e costões rochosos e seu relevo é formado por planaltos entremeados por chapadas. Em virtude da transição entre a vegetação que possui clima amazônico e o semiárido nordestino, o território maranhense é composto por diferentes biomas. É possível ter em vista desde a floresta amazônica até a caatinga nordestina, contando com

expressivas áreas de cerrados, além de litoral com campos inundáveis, manguezais e formações arbustivas, formando um conjunto de belezas naturais ímpar no território brasileiro (MARANHÃO, 1991, 2010; BRANCO, 2012).

Os manguezais configuram-se como ecossistemas tipicamente tropicais estando presentes em quatro continentes e distribuídos em seis regiões geográficas do planeta. As ocorrências de maior importância localizam-se na América Central, Caribe, Índia, Península da Indochina, Brasil e Austrália. No Atlântico Ocidental organizam-se desde a Flórida (EUA) até o estado de Santa Catarina, sul do Brasil. Estes, ainda, crescem em zonas costeiras protegidas, planícies inundáveis, praias lodosas e desembocaduras de rios. Pertencem a uma variedade de família de plantas, destacando-se Combretaceae, Rhizophoraceae e Avicenniaceae (MELO, 1996; CASTRO et al., 2008).

A área de estudo encontra-se no segmento do Litoral Oriental do Maranhão, compreendido entre o Golfão Maranhense e a foz do rio Parnaíba, localiza-se o Parque Nacional dos Lençóis Maranhenses com 155.000 ha de área dividida entre os municípios de Barreirinhas, Santo Amaro do Maranhão e Primeira Cruz, caracterizando-se pela presença de campos de dunas formadas durante o Quaternário, abrangendo dunas intercaladas por lagoas. O Parque conta com cerca de 53 localidades; dentre elas vários povoados como Buritizinho, Preazinho e Tabocas cuja população realiza atividades de exploração dos recursos naturais para a sobrevivência, como a meliponicultura (SOUZA, 2007).

A bacia hidrográfica de Barreirinhas é escoada pelo Rio Preguiças e seus afluentes. O município possui clima subúmido e constitui o perímetro norte dos cerrados maranhenses que avançam do sul do Estado em direção ao litoral ocupando toda a Bacia Paranaibana principalmente ao leste e ao sul. O Cerrado naquela região é formado por uma vegetação esparsa com plantas de períodos de floração alternados. Ainda encontram-se manchas de mata margeando pequenos córregos que deságuam no Rio Preguiças e que vêm sofrendo acentuada ação antrópica como queimadas e derrubadas (REBÊLO & CABRAL 1997). A destruição da região dos mangues ocasiona sérios impactos ambientais e socioeconômicos imensuráveis, uma vez que diminui a produtividade natural, altera a paisagem e provoca a saída forçada de populações locais (SCHAEFFER-NOVELLI, 2002).

A costa maranhense possui características como regime de macromarés, alta pluviosidade, rica hidrografia, alta umidade, sedimentos adequados (silte e argila), entre outros (REBELO-MOCHEL, 2001; KJERFVE et al., 2002). As espécies botânicas comumente encontradas nessa região são: *Panicum racemosu* Spreng (capim-de-areia), *Hybanthus ipecacuamba* Linn (alecrim-da-praia), *Acicarpa spathulata* R.Br. (carrapicho-da-praia), *Oxypetalum sp* R.Br. (cipó-de-leite), *Melocatus violacens* Pfeiff. (coroa-de-frade), *Epidendrum ellipticum* L. (orquídea-da-restinga), *Avicennia schaweriana* Stapf & Leechm (mangue-preto), *A. germinans* L. (mangue-branco;sereiba), *Rizophora* L. (mangue-vermelho) e *Conocarpus erecta* Linnaeus (MARANHÃO, 2000). Souza (2007) em estudo sobre a paisagem do município de Barreirinhas identificou algumas culturas vegetais como *Byrsonima sp* L. (murici), *Anacardium occidentales* L. (caju), *Ipomea pes caprae* L. (salsa-da-praia), *Canavalia obtusifolia* Lam. (feijão-da-praia), *Chrysobalanus icaco* L. (guajiru), *Clusia lanceolata* L. (cebola-de-restinga), *Acicarpa spathulata* R.Br. (roseta), *Cordia curassavica* (Jacq.) Roen. & Schult. (pimenteira), *Carapa guianensis* Aubl. (andiroba), *Tapirira guianensis* Aubl. (pau-pombo), *Heliconia hirsuta* L. (bananeira-do-mato), *Montrichardia arborescens* (L.) Schott. (aninga) e *Copernicia cerifera* Mart. (carnaúba).

2.2.1.3 Amazônia

Esse bioma ocupa a área oeste do estado do Maranhão, correspondendo à áreas de formações arbóreas secundárias, bem como vegetação com características de portes diferenciados (FEITOSA & TROVÃO, 2006). Sua cobertura florestal está reduzida a menos de 25% da original (MARTINS & OLIVEIRA 2011), sendo que esta área é a que possui maior densidade populacional da Amazônia Legal.

Alguns dispositivos legais são utilizados para preservar esta área da Amazônia no Maranhão, tais como as Unidades de Conservação, destacando-se a Reserva Biológica do Gurupi, criada em 1961, que abriga além de uma grande diversidade florística e faunística, diversos povos tradicionais indígenas e a parte da Baixada Maranhense, definida como Área de Proteção Ambiental pelo decreto estadual 11.900 de junho de 1991, possuindo cerca de 98,65% do bioma Amazônia e 1,35% do bioma

Cerrado¹. Palmeirândia, município de análise deste estudo compõe o bioma Amazônia (BRASIL, 2008), e está inserido no contexto da Baixada Maranhense (Figura 7 e 8).



Figura 7. Baixada Maranhense.
Fonte: Jornal O Imparcial, 2015.

A Baixada Maranhense possui uma área de 20 mil quilômetros quadrados, nos baixos cursos dos rios Mearim e Pindaré, com médios e baixos cursos dos rios Pericumã e Aurá, reunindo um dos mais belos conjuntos de lagos e lagoas naturais do Brasil. A Baixada ainda abriga o maior conjunto de bacias lacustres do Nordeste, onde se destacam os lagos Açú, Verde, Formoso, Carnaúba e Jatobá. É uma área de Proteção Ambiental pelo governo do Estado, desde 1991, pela sua importância ecológica e econômica. Possui extensos manguezais, campos inundados e matas de galeria, uma rica fauna e flora, com destaque para aves aquáticas (migratórias) e animais ameaçados de extinção como o peixe-boi marinho. Região ecológica de distinta importância no Estado e no Nordeste pelo potencial hídrico. No verão, somente no Lago Açú, são pescados até 15 toneladas (t) de peixes por dia; já no Lago de Viana a produção anual chega a 1000 t. Entretanto, desmatamentos e queimadas vêm pondo em risco esse bioma; também conhecido como Pantanal Maranhense (COSTA, 2010).

Na Baixada Maranhense a vegetação é composta por espécies como: *Byrsonima crassifolia* L. Kunth (murici), *Psidium guajava* L. (goiaba), *Malpighia glabra* L. (acerola), *Tamarindus indica* L. (tamarindo), *Bixa orellana* L.

¹Informação retirada o site Unidade de Conservação do Brasil, disponível em: <https://uc.socioambiental.org/uc/1042>. Acesso em 07 de fevereiro de 2017.

(urucum), *Cucumis anguria* L. (maxixe), *Manihot esculenta* Crantz (macaxeira), *Manihot utilissima* Pohl (mandioca), *Zea mays* L. (milho), *Phaseolus vulgaris* L. (feijão), *Turnera ulmifolia* L., *Borreria verticillata* Mayer, *Crotalaria retusa* L., *Dalechampia scandens* L., *Neptunia plena* Benth (tripa de vaca), *Pontederia parviflora* Alexander (cebola), *Eichornia azurea*. (Sw.), Kunth (aguapé) e *Orbignya phalerata* Mart. (babaçu) (IBAÑES et al, 2000; OLIVEIRA-PEREIRA & REBÊLO 2000; MARTINS et al., 2011).

Ainda, na região da Baixada Maranhense, são encontrados com frequência espécies vegetais para fins medicinais como *Lithraea brasiliensis* L. (aroeira), *Anacardium occidentale* L. (cajuero), *Mangifera indica* L. (mangueira), *Anona squamosa* L. (ata), *Plumeria drástica* Mart. (janaúba), *Bixa orellana* L. (urucum), *Tiaridium alongatum* L. (crista de galo), *Carica papaya* L. (mamoeiro), *Chenopodium ambrosioides* L. (mastruço), *Manihot esculenta* Crantz. (mandioca), *Zea mays* L. (milho), *Melissa officinalis* L. (erva cidreira), *Mentha sylvestris* L. (hortelã) dentre muitas outras encontradas nesse região; caracterizando uma vegetação rica e que vêm sofrendo degradação florística ao longo dos anos devido a ação humana com queimadas e desmatamento da flora e fauna (RÊGO, 1988). As palmeiras que possuem maior representatividade na Baixada são a *Orbignya phalerata* Mart.(babaçu), *Mauritia flexuosa* L.F (buriti), *Copernicia prunifera* Mill (carnaúba) e a *Astrocaryum vulgare* Mart.(tucum) (MENDONÇA, 2006).

Região de muitas belezas naturais e recursos socioeconômicos que demonstram a singularidade e o valor do local, a Baixada Maranhense é formada por grandes planícies baixas que alagam na estação das chuvas, criando enormes lagoas em determinados meses do ano (SALES, 2015).

A Baixada Maranhense representa área de ocupação antiga, ou seja, onde as famílias já estão estabelecidas secularmente, desde o tempo das grandes fazendas monocultoras. A área de ocorrência dos babaçuais nessa região corresponde a 1.873.500 hectares. A paisagem da Baixada caracteriza-se pelos chamados campos naturais, grande alagados que enchem nos meses que correspondem ao inverno e secam nos meses que correspondem ao chamado verão. A reprodução das famílias é garantida pela conciliação do trabalho nas roças com as práticas extrativas do coco, da juçara, do buriti e da pesca em algumas situações. O grande problema enfrentado é a privatização desses campos para a pecuária bovina e bubalina, apesar da Constituição Estadual determinar a sua retirada. A consequência dessas privatizações é a devastação

em larga escala de babaçuais, juçarais e buritizais; com destruição dos campos naturais e o aumento da periferia das pequenas cidades em função da saída das famílias que já ocupavam as terras de forma tradicional (ALMEIDA et al., 2005).

A população da Baixada Maranhense têm relatado modificações da vegetação causadas principalmente pelo homem ao longo das últimas três décadas, a partir de desmatamentos, queimadas, barramentos de igarapés, dentre outros problemas. As mudanças têm afetado a duração e o nível das inundações nas planícies da região, assim como a salinização das áreas sob influência das marés via igarapés e rios. Atualmente a vegetação vem sofrendo modificações, tornando-se menos diversa, com dominância de poucas espécies mais tolerantes a períodos mais longos de seca, à salinidade, bem como a outras condições modificadas no ambiente regional (MACHADO & PINHEIRO, 2016).

2.3 Meliponíneos

As abelhas fazem parte da ordem Hymenoptera, família Apidae e tribo Meliponini; com grande importância ecológica, econômica e social, pois são encarregadas por grande parte da polinização de plantas nativas e cultivadas nas áreas onde ocorrem (MICHENER 2000; 2007). A tribo Meliponini possui 33 gêneros Neotropicais (incluindo uma extinta, o gênero *Proplebeia*) entre eles o gênero *Melipona* Illiger, composto por quatro subgêneros fazendo parte a *Melipona* (*Melikerria*) que possui 10 espécies sendo *Melipona fasciculata* Smith encontrada no Maranhão, Mato Grosso, Pará, Piauí e Tocantins (CAMARGO & PEDRO, 2013).

Por volta de 60% da polinização da vegetação tropical (BROSI, 2009) do Brasil e do mundo são obtidas direta e indiretamente através das abelhas sem ferrão (ferrão atrofiado) e acredita-se que esse evento contribui com a economia dos países tropicais (SANTIAGO 2013). O restante da vegetação é polinizado pelas abelhas solitárias, borboletas, coleópteros, morcegos, aves, alguns mamíferos, água, vento, e pelas abelhas africanizadas (CAMARA et al., 2004;).

As espécies vegetais do Pará mais significativas na composição dos méis da *Melipona fasciculata* Smith são *Anacardium occidentale* L. – Anacardiaceae (caju), *A. giganteum* Regel – Anacardiaceae (caju-açu), *Avicennia nitida* Sessé & Moc. – Avicenniaceae (siriuba), *Miconia minutiflora* (Bonpl.) DC. – Melastomataceae (sapateira) e *Vismia guianensis* (Aubl.) Pers. - Clusiaceae (lacre), além de outras espécies de grande importância botânica para essa região (VENTURIERI et al., 2003).

No Maranhão foram descritas por Kerr et al. (1986) 79 espécies botânicas utilizadas pela *Melipona fasciculata*, para a composição de seus produtos, entre elas estão: *Anacardium officinale* Pritz (caju), *Mangifera indica* L. (manga), *Tapirira guianense* Aubl (pau-pombo), *Bixa orellana* L. (urucum), *Caryocarvillosum* Aubl (piqui), *Helianthus annuus* Cockerell (girassol), *Cucumis anguria* Gandoger (maxixe), *Cucumis sativus* L. (pepino), *Persea americana* Mill (abacate), *Eucalyptus robusta* L. (eucalipto), *Cocos nucifera* L. (côco-da-praia) sendo estas visitadas em algumas épocas do ano e as visitadas durante todo o ano encontramos *Capsicum annum* L. (pimentão), *Capsicum spp* L. (pimenta), *Solanum melongena* L. (berinjela) e *Physalis sp* L. (tomatillo) e as mais abundantes nos mangues foram *Avicennia nitida* Jecq. (siriúba), *Vitex sp* L. (agno-casto) e *Vochysia sp* Aubl

A flora de maior importância visitada pela *Melipona fasciculata* Smith, numa região de floresta amazônica no Maranhão, foram *Astrocaryum sp.* G. Mey.(palmito), *Cassia occidentalis* L. (fedegosa), *Cassia sp.* L., *Combretum sp.* Mart.(sipaúba), *Gustavia augusta* L. (jandiparana), *Mimosa caesalpiniiifolia* Benth. (sabiá), *Mouriri acutiflora* Naudin, *Myrcia cúprea* (O. Berg.) Kiaersk., *Neptunia plena* (L.) Benth.(dorme-dorme), *Attalea speciosa* Mart.(babaçu), *Ouratea castanaefolia* (DC.) Engl., *Tibouchina sp.* Cham., *Senna alata* (L.) Roxb., *Solanum grandiflorum* Ruiz & Pav., *Solanum jamaicense* Mill., *Solanum sp.* L. e *Spondias sp.* L. (CARVALHO et al., 2016).

Apesar da significativa importância dos meliponíneos por promoverem a polinização e assim preservar a flora da região, ainda há muito a ser estudado sobre o comportamento dessas abelhas e sobre a composição química dos produtos que elas produzem, sendo de suma importância a preservação dos biomas naturais através da consciência do homem em não expandir as fronteiras agrícolas e a exploração desordenada dos recursos naturais, mantendo dessa forma muitas espécies e não correndo o risco de extinção (OLIVEIRA et al., 2013).

Os Meliponíneos, abelhas com ferrão atrofiado (vestigial) sendo incapazes de ferocar, mas não significa que são incapazes de se defender, pois isso é possível através de meios como enrolar-se nos cabelos, pelos do agressor, entrar dentro das narinas e ouvido, causando problemas de saúde (OLIVEIRA et al., 2013).

Possuem importância ecológica, social e econômica como agentes polinizadores, visando a manutenção de espécies vegetais, o equilíbrio ecológico nos diferentes ecossistemas e na produção de mel, própolis e geoprópolis, portanto a meliponicultura

gera renda para várias famílias de baixo poder aquisitivo, além de permitir a manutenção dos meliponíneos e da vegetação. O manuseio dessas abelhas é feito com informações que os meliponicultores adquiriram ao longo dos anos e que vão passando de geração a geração, sendo poucos os que recebem um apoio técnico especializado, por esse motivo as colônias são transferidas para caixas rústicas sem nenhuma padronização. A meliponicultura é uma atividade que requer um manuseio adequado mas que ocupa pouco o tempo do meliponicultor em comparação a outras atividades agrícolas (VENTURIERI, et al., 2003).

Assim, devido ao elevado valor sócio-econômico, cultural, e, especialmente, dada a grande importância para a manutenção dos ecossistemas, essas abelhas devem ser estudadas e valorizadas para agregar valor a seus produtos e subprodutos como o mel, pólen (proteína) e geoprópolis (KERR 1987; AIDAR 1996; BEZERRA 2002; MARTINS et al., 2011).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Realizar ensaios de caracterização com geoprópolis de *Melipona fasciculata* de diferentes biomas do estado do Maranhão, visando contribuir com parâmetros de qualidade do produto.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar a composição química qualitativa e quantitativa de extratos de geoprópolis de *Melipona fasciculata* de diferentes localidades;
- ✓ Avaliar a atividade antioxidante *in vitro* dos extratos de geoprópolis de *Melipona fasciculata*;
- ✓ Avaliar dentre as regiões estudadas, qual fornece geoprópolis de *Melipona fasciculata* de melhor qualidade;
- ✓ Contribuir com a avaliação de parâmetros de qualidade para geoprópolis de *Melipona fasciculata* de diferentes regiões do estado do Maranhão; visando agregar valor ao produto.

4 METODOLOGIA

4.1 Caracterização da área de coleta

Foram selecionados meliponários de 03 (três) biomas do estado do Maranhão (Zona de transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro Maranhense, Amazônia Maranhense e Cerrado Maranhense) sendo a zona de transição Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com características mais expressivas de Costeiros representando estudo inédito até o momento.

A zona costeira do Maranhão apresenta uma faixa litorânea estendendo-se por 640 km distribuídos entre a foz do rio Gurupi e do Parnaíba onde encontra-se o Parque Nacional dos Lençóis Maranhenses (SOUZA, 2007). Nessa região foi selecionado o município de Barreirinhas (bioma de transição com predominância do bioma Costeiro) e Belágua (bioma de transição com predominância do bioma Cerrado) para a coleta das amostras de geoprópolis.

A Amazônia Maranhense é caracterizada por apresentar dois períodos climáticos bem definidos: um seco e um chuvoso (BARROS, 2013). Nessa região foi selecionado o município de Palmeirândia para estudo das amostras.

A região de Cerrado Maranhense possui elevada diversidade florística o que leva à heterogeneidade local e regional do bioma dessa região, com vegetação cortando o Estado entrando em contato com todos os biomas do Maranhão (SILVA, et al., 2008). Nesse bioma foi selecionado o município de Fernando Falcão para a coleta das amostras de geoprópolis.

4.2 Coleta das amostras

As amostras da geoprópolis de *Melipona fasciculata* foram coletadas em municípios (tabela 1) localizados nas regiões de transição Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro, na Amazônia Maranhense e no Cerrado Maranhense no mês de agosto do ano de 2012.

Tabela 1. Biomas e municípios do estado do Maranhão, com indicações geográficas, selecionados para coletas das amostras da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith

Bioma	Município	Latitude	Longitude	Codificações
Amazônia/Cerrado /Caatinga/Costeiro	Barreirinhas	2° 44' 58" Sul	42° 49' 58" Oeste	COB
	Belágua	3° 9' 45" Sul	44° 55' 1" Oeste	CEB
Amazônia	Palmeirândia	2° 40' 54" Sul	43° 30' 37" Oeste	AMP
Cerrado	Fernando Falcão	6° 9' 25" Sul	44° 53' 37" Oeste	CEF

COB (Zona de transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro do Maranhão com mais características de Costeiro do município de Barreirinhas); CEB (Zona de transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro do Maranhão com mais características de Cerrado do município de Belágua); AMP (Amazônia do Maranhão do município de Palmeirândia); CEF (Cerrado do Maranhão do município de Fernando Falcão)

No município de Barreirinhas foram selecionados três meliponários para coleta das amostras, no município de Belágua foi selecionado um meliponário, no município de Palmeirândia foram selecionados três meliponários e no município de Fernando Falcão um meliponário foi escolhido para coleta das amostras.

Nesses meliponários, o material foi coletado com auxílio de espátulas esterilizadas. Após coleta, as amostras foram acondicionadas, isoladamente, identificadas, em frascos de vidros âmbar esterilizados e mantidas em condições adequadas de temperatura e umidade (DUTRA et al., 2008).

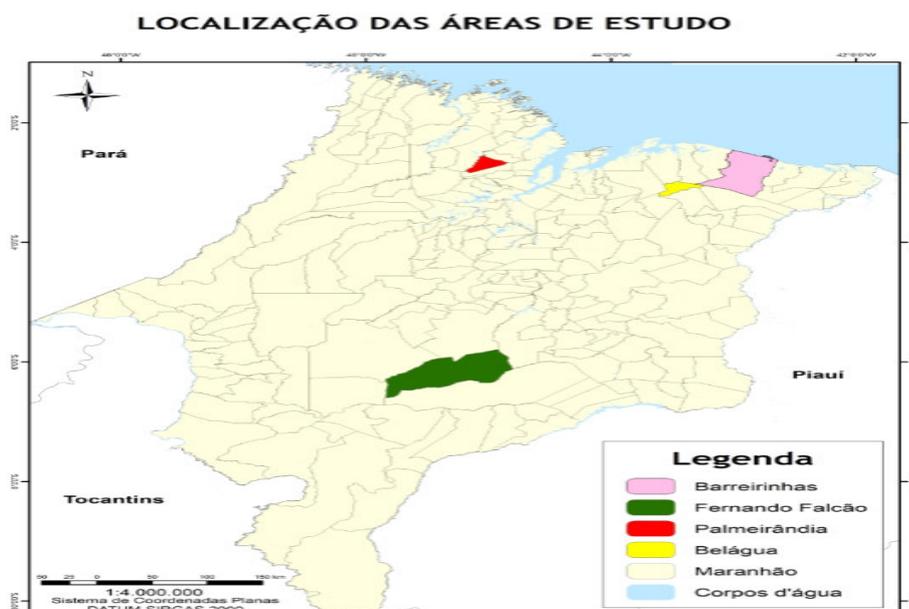


Figura 8. Área de estudo.
Fonte: Garcês Jr. , 2017.

4.3 Obtenção dos extratos da geoprópolis de *Melipona fasciculata*

Após a coleta, as diferentes amostras de geoprópolis de *Melipona fasciculata* foram trituradas em moinho tipo faca, para obtenção de pó (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2010).

A partir do pó foram obtidos extratos hidroalcoólicos, através da maceração com hidromódulo 1:2 (p/v) em etanol 70% por 48h e filtradas para separação da parte inorgânica (terra). As soluções extrativas foram concentradas em evaporador rotativo obtendo os extratos hidroalcoólicos da geoprópolis, os quais foram armazenados em temperatura de 8-10°C para posteriores análises (DUTRA et al., 2008; CUNHA et al., 2009). Nessa etapa do estudo os extratos foram codificados de acordo com figura 9.

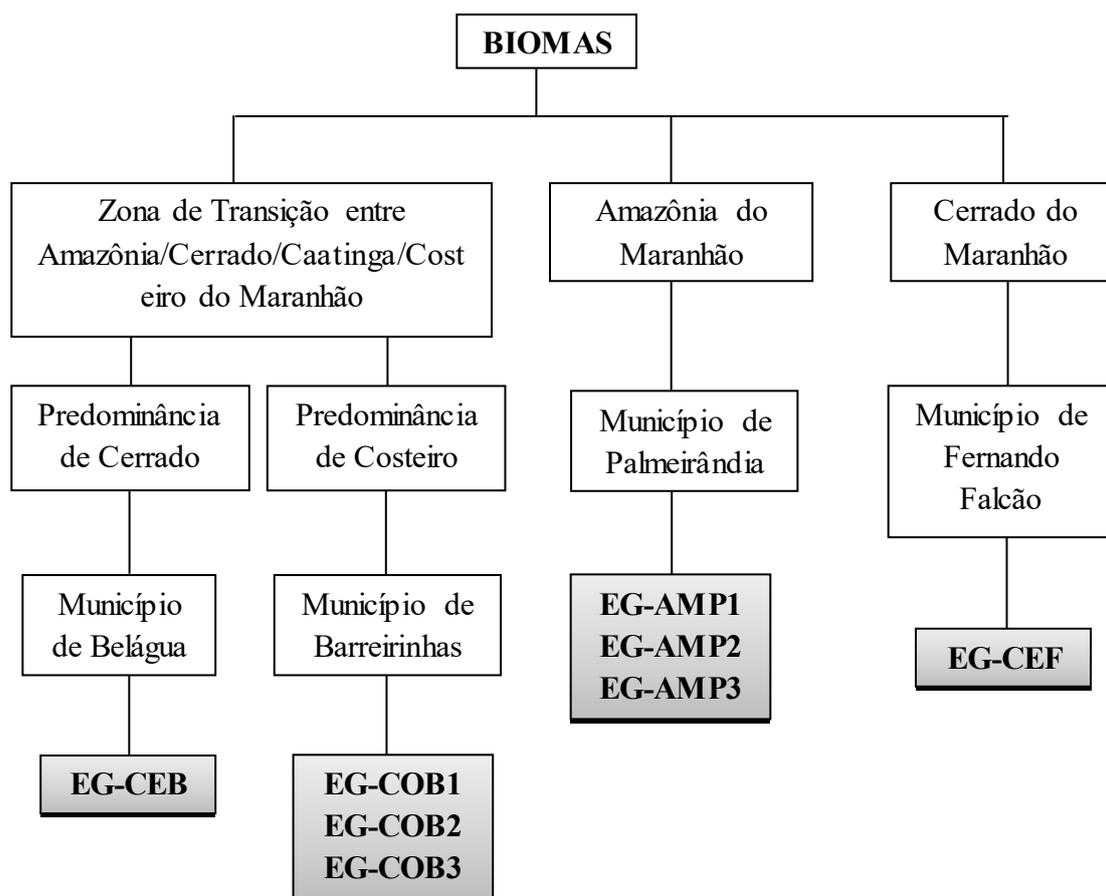


Figura 9. Esquema ilustrativo dos biomas e municípios selecionados para aquisição de amostras de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith. nos meliponários locais, com indicação dos códigos atribuídos aos extratos obtidos dessas amostras.

EG-CEB (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de cerrado do município de Belágua do Estado do Maranhão); EG-COB1 (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona costeira do município de Barreirinhas do Estado do Maranhão), EG-COB2 (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona costeira do município de Barreirinhas do Estado do Maranhão), EG-COB3 (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona costeira do município de Barreirinhas do Estado do Maranhão), EG-AMP1 (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Amazônia Maranhense do município de Palmeirândia do Estado do Maranhão), EG-AMP2 (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Baixada Maranhense do município de Palmeirândia do Estado do Maranhão), EG-AMP3 (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Baixada Maranhense do município de Palmeirândia do Estado do Maranhão) e EG-CEF (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith do Cerrado Maranhense do município de Fernando Falcão do Estado do Maranhão).

4.4 Determinação da concentração de polifenólicos e flavonoides totais nos extratos de geoprópolis de *Melipona fasciculata*

Nos extratos EG-COB1, EG-COB2, EG-COB3, EG-AMP1, EG-AMP2, EG-AMP3, EG-CEB e EG-CEF a concentração dos polifenólicos totais foi determinada

utilizando reagente Folin-Ciocalteu e carbonato de sódio a 20%, por espectrofotometria (espectrofotômetro UV-Vis Lambda 35, PekinElmer a 760nm) empregando concentrações de ácido gálico (Merck) como padrão. A concentração de flavonoides totais foi determinada pelo método fotocolorimétrico com solução metanólica de cloreto de alumínio ($AlCl_3$) a 5%, por espectrofotometria (espectrofotômetro UV-Vis Lambda 35, PerkinElmer a 425 nm) empregando concentrações de quercetina (Merck) como padrão (DUTRA et al., 2008; DUTRA et al., 2014). As análises foram realizadas em triplicatas.

4.5 Avaliação da atividade antioxidante nos extratos da geoprópolis de *Melipona fasciculata*

4.5.1 Ensaio de sequestro de radicais DPPH ou captura do radical livre DPPH

A atividade antioxidante dos extratos EG-COB1, EG-COB2, EG-COB3, EG-AMP1, EG-AMP2, EG-AMP3, EG-CEB e EG-CEF foi realizada pelo método fotocolorimétrico *in vitro* utilizando o radical livre estável 2,2-difenil-1-picrilhidrazila (DPPH) segundo Brand-Willians et al. (1995) com modificações, com solução de DPPH (40 $\mu\text{g/mL}$) em etanol P.A. (Merck). A partir das soluções dos extratos na concentração de 1mg/mL (solução estoque), foram obtidas soluções em diferentes concentrações (5 $\mu\text{g/mL}$, 10 $\mu\text{g/mL}$, 15 $\mu\text{g/mL}$ e 20 $\mu\text{g/mL}$) nas quais foi adicionado 3 mL da solução de DPPH. O controle foi preparado adicionando-se alíquotas apropriadas de etanol P.A equivalentes às diferentes concentrações com 3 mL da solução de DPPH. Trinta minutos após a adição de DPPH, foi realizada a leitura em espectrofotômetro UV-Vis (*Lambda 35, PerkinElmer*) a 517 nm, utilizando como padrão Trolox. As análises foram realizadas em triplicata. A percentagem da atividade seqüestradora (% AS) foi calculada pela equação:

$$\% \text{ AS} = 100 \times (A_{\text{controle}} - A_{\text{amostra}}) / A_{\text{controle}}$$

onde A_{controle} é a absorbância do controle (solução com radical DPPH e etanol) e A_{amostra} é a absorbância do radical na presença dos extratos ou do padrão Trolox.

A capacidade antioxidante das amostras foi expressa como CE_{50} (concentração efetiva), que foi definida como a concentração ($\mu\text{g/mL}$) da amostra necessária para

inibir a concentração de DPPH em 50%. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

4.5.2 Ensaio de sequestro de radicais ABTS^{•+}

A atividade antioxidante das amostras foi avaliada pelo método do radical ABTS^{•+} como descrito por Re et al (1999) com modificações. Para a formação do radical ABTS, 7 mM/L foi misturada uma solução de 2,45 mmol de persulfato de potássio, sendo a mistura armazenada ao abrigo da luz durante 16 h. O radical foi diluído com etanol P.A. até obter uma absorbância de $0,700 \pm 0,02$ a 734 nm. Diferentes diluições das amostras foram então adicionadas a 3,0 mL do radical ABTS^{•+} no escuro. As absorbâncias das amostras foram lidas em 734 nm em espectrofotômetro de UV-Vis (Lambda 35, PerkinElmer) após 6 min de reação, utilizando etanol como branco. Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilchroman-2-ácido carboxílico) foi utilizado como controle positivo.

A percentagem da atividade antioxidante (% AA) foi calculada pela fórmula:

$$\% AA = (\%) = 100 - [(A_{amostra} - A_{branco}) \times 100 / A_{controle}],$$

onde $A_{controle}$ é a absorbância do controle (solução com radical ABTS^{•+} e etanol) e $A_{amostra}$ é a absorbância do radical na presença dos extratos ou do Trolox.

A porcentagem da atividade antioxidante foi relacionada com a concentração da amostra para a obtenção da concentração eficiente (CE_{50}), definida como a concentração da amostra necessária para causar uma inibição de 50% da concentração inicial do radical ABTS^{•+}. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

4.5.3 Capacidade redutora de ferro (*Ferric Reducing Antioxidant Power* - FRAP)

O método descrito por Benzie & Strain (1996) com algumas modificações, foi utilizado para determinar a atividade antioxidante das amostras baseado na redução do ferro usando o ensaio FRAP, que mede a capacidade das amostras, em meio ácido (pH 3,6), de reduzir o complexo férrico 2,4,6-tris(2-piridil)-s-triazina (Fe^{3+} - TPTZ) para a forma ferrosa de coloração azul intensa (Fe^{2+}), que absorve a luz em 593 nm. O reagente FRAP foi preparado imediatamente antes da análise através da mistura de 25 mL de tampão acetato (300 mM/L, pH 3,6), 2,5 mL de solução de TPTZ (10 mM/L TPTZ em 40 mM/L HCl) e 2,5 mL $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ (20 mM/L) em solução aquosa. Uma alíquota de 100 μ L de diferentes concentrações das amostras (1-100,0 μ g/mL) foi

adicionada a 300 µL de água destilada e 3,0 mL de reagente de FRAP e as misturas foram incubadas no banho de água a 37°C durante 30 minutos. A absorbância da mistura reacional foi lida a 593 nm em espectrofotômetro UV-Vis (*Lambda 35, PerkinElmer*) utilizando a solução de FRAP como branco.

A curva analítica foi construída utilizando-se diferentes concentrações de FeSO₄.7H₂O (0-2000 mM/L)($r^2 = 0,9987$). Os resultados foram expressos em FeSO₄/gde amostra. O padrão de trolox foi tratado sob as mesmas condições que as amostras. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

4.6 Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de Ultravioleta/Visível (CLAE/UV) dos extratos de geoprópolis de *Melipona fasciculata*

Os extratos EG-COB1, EG-COB2, EG-COB3, EG-AMP1, EG-AMP2, EG-AMP3, EG-CEB e EG-CEF foram, separadamente solubilizados em 1 mL de metanol (grau HPLC, Merck), filtrados em filtros de Nylon (Allcrom, 0,22 µm), injetados (25µL) e analisados em cromatógrafo líquido de alta eficiência com detector de ultravioleta (CLAE-UV) (Surveyor Plus/Finnigan), comprimento de onda (λ) 254, utilizando coluna C18 de fase reversa (Thermo, C-18, 250 x 4,6mm, partícula de 5µm). Como fases móveis, água Milli-Q, (Millipore) com 0,1% de ácido fórmico (Merck), solvente A e acetonitrila (grau HPLC, Merck), solvente B, mantendo 95% de solvente A e 5% do solvente B em 0, 10 minutos, 80% de solvente A e 20% do solvente B em 30 minutos, 60% de solvente A e 40% do solvente B em 60 minutos, 0% de solvente A e 100% do solvente B em 90 minutos e fluxo constante de 1 mL/min.

4.7 Análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodo acoplado a espectrômetria de massas com ionização por *eletrospray* (CLAE-DAD-ESI-EM\EM) do extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* da zona de transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro do município de Belágua (EG-CEB)

Com base na avaliação da atividade antioxidante pelos três métodos anteriormente descritos (item 4.6) foi selecionado extrato EG-CEB para etapa de fracionamento para análise por CLAE-DAD (LC-10AD, Shimadzu), com detector de arranjo de fotodiodo acoplado com espectrômetro de massas (LC-EM/EM, Bruker

Daltonics Esquire 3000 Plus), com analisador tipo íon trap quadrupolo e ionização por *electrospray* (ESI).

As condições de diluição da amostra e a composição da fase móvel foram às mesmas descritas no tópico 4.6. Os espectros de massas foram obtidos em modo negativo, utilizando nitrogênio ultra-puro como gás de nebulização com fluxo de 7,0 L/min, pressão de 27 psi, potencial de 4.0 kV, temperatura de 320° C e fluxo para massas de 100 µL/min, em baixa resolução, na faixa de 100 a 3000 m/z. A identificação dos constituintes foi feita por comparação dos espectros de massas obtidos com espectros de massas da literatura.

4.8 Análises estatísticas

Todos os ensaios foram realizados em triplicata e repetidos pelo menos uma vez. Os resultados da determinação de polifenóis e flavonoides totais foram expressos como média ± desvio padrão e da atividade antioxidante em CE₅₀ (concentração efetiva em 50%) e avaliados através de análise de variância (ANOVA) One-Way, seguidos do teste de *Tukey*, onde os valores de p<0,05 foram considerados significantes. Todos os dados foram analisados pelo Programa *GraphPadPrism*® versão 5.0 (*GraphPad Software Inc., San Diego CA, EUA*).

A intensidade da associação linear existente entre as variáveis pode ser quantificada através do chamado coeficiente de correlação linear de Pearson:

$$r = C_{x,y} / S_x S_y, r \in [-1, 1],$$

onde C_{xy} é a covariância ou variância conjunta das variáveis x e y; S_x é desvio padrão da variável x; S_y é desvio padrão da variável y (SOUSA, Áurea. Coeficiente de Correlação Linear de Pearson).

Assim, o teste de correlação de Pearson foi utilizado para avaliar a correlação entre o teor de polifenóis totais (%), teor de flavonoides totais (%), capacidade de sequestro de radicais DPPH (CE₅₀), atividade de sequestro de radicais ABTS•+(CE₅₀) e capacidade de redução de ferro (FeSO₄/g).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Grupo de Produtos Naturais da Universidade Federal do Maranhão vem desenvolvendo estudos com própolis e geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith, oriundas de épocas distintas de coleta e diversas regiões do estado do Maranhão, enquadrando biomas diferentes, dado reconhecimento que essas são variáveis que podem interferir na composição química e, conseqüentemente, na atividade biológica desses produtos.

Esses estudos com foco nas análises químicas e biológicas visam contribuir com os estudos de validação e, assim, agregar valor a tais produtos de elevada representatividade social e econômica no Estado; considerando que, até o momento, não existe legislação para definição de parâmetros de qualidade para os produtos de *Melipona fasciculata* Smith, apenas para classificação de própolis de *Apis mellifera* L., espécie de abelha com ferrão, cujos produtos apresentam amplos estudos científicos e legislação brasileira (BRASIL, 2001) para regulamentar sua produção.

Nesse sentido tem sido desenvolvidos estudos com material oriundo do bioma do Cerrado (ABREU, 2008; LIBÉRIO et al., 2011; DUTRA et al., 2014; BATISTA et al., 2016) e Amazônia do Estado (DUTRA et al., 2008; CUNHA et al., 2009; LIBÉRIO et al., 2011).

Comparando esses biomas já estudados com as áreas selecionadas para nosso estudo (Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro do Maranhão, Amazônia Maranhense e Cerrado Maranhense), podemos constatar que estamos relatando pela primeira vez resultados com geoprópolis de *Melipona fasciculata* oriunda da Zona de Transição com características predominantes do bioma Costeiro Maranhense, representando uma região bem distinta das demais, com a maior extensão de manguezais do país, regime de macromarés, alta pluviosidade, rica hidrografia, alta umidade e sedimentos como silte e argila (REBELO-MOCHEL, 2001; KJERFVE et al., 2002).

Estudos de padronização dos extratos de própolis e geoprópolis de *Melipona fasciculata* desenvolvidos por Cunha et al. (2004), Cunha et al. (2009) e Lima (2015) comprovaram que o emprego de etanol a 60 - 100%, em relação de hidromódulo de 1:2, submetidos a extração por maceração representam as melhores condições extrativas. Assim, optamos por submeter às amostras selecionadas nesse estudo a extração com emprego dessas condições operacionais.

Os rendimentos dos extratos de geoprópolis de *Melipona fasciculata* obtidos por maceração (48 horas), empregando etanol 70% como solvente, relação de hidromódulo de 1:2, variaram de 6,76 – 9,26 % (tabela 2).

Observamos que os extratos EG-CEB e EG-CEF apresentaram maiores rendimentos (9,26% e 9,09% respectivamente). Essa variação de rendimento pode ser devido à época de coleta do material resinoso das plantas que as abelhas coletam e o tipo de barro que levam para suas colméias para formação da geoprópolis, uma vez que o método extrativo, o solvente extrator e o tempo de extração utilizado nesse estudo foi o mesmo.

Tabela 2. Rendimento (%) dos extratos de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith obtidos por maceração (48hs) com a mesma relação de hidromódulo e líquido extrator em todos os extratos.

Extrato	Rendimento (%)
EG-COB1	8,23 ^a
EG-COB2	7,88 ^a
EG-COB3	8,49 ^a
EG-CEB	9,26 ^b
EG-AMP1	7,13 ^c
EG-AMP2	6,76 ^c
EG-AMP3	6,99 ^c
EG-CEF	9,09 ^b

EG-COB1(extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona costeira do município de Barreirinhas do Estado do Maranhão), EG-COB2 (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona costeira do município de Barreirinhas do Estado do Maranhão), EG-COB3 (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona costeira do município de Barreirinhas do Estado do Maranhão), EG-CEB (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de cerrado do município de Belágua do Estado do Maranhão), EG-AMP1 (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Amazônia Maranhense do município de Palmeirândia do Estado do Maranhão), EG-AMP2 (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Baixada Maranhense do município de Palmeirândia do Estado do Maranhão), EG-AMP3 (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Baixada Maranhense do município de Palmeirândia do Estado do Maranhão) e EG-CEF (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith do Cerrado Maranhense do município de Fernando Falcão do Estado do Maranhão).

De acordo com a metodologia proposta para esse estudo foram realizados ensaios de quantificação de polifenóis totais, flavonoides e avaliação da atividade

antioxidante dos extratos identificados nesse estudo como EG-COB1, EG-COB2, EG-COB3, EG-AMP1, EG-AMP2, EG-AMP3, EG-CEB e EG-CEF com amostras representando os biomas de transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro do Maranhão, Amazônia Maranhense e Cerrado Maranhense (tabela 3).

Os teores de polifenóis totais dos extratos hidroalcoólicos da geoprópolis de *Melipona fasciculata* variaram de 6,54 - 77,1% (tabela 3).

Comparando esses valores aos estudos locais já realizados evidenciamos que Cunha et al. (2009) indicam valores de 7,36 - 37,04% com amostras da Baixada Maranhense (Amazônia Maranhense). Abreu (2008) e Dutra et al. (2014) com geoprópolis do Cerrado Maranhense, apresentam valores de 14,14 - 67,46% e 47,88%, respectivamente. Recente estudo de Batista et al. (2016), com amostras de geoprópolis de *Melipona fasciculata* oriundas da Baixada Maranhense e do Cerrado Maranhense, indicam valores de 12,66 - 21,23% e 34,83 - 84,75%, respectivamente.

Em estudos de outras localidades com produtos de diferentes espécies de abelhas evidenciamos que Silva et al. (2013) com amostras de geoprópolis de *Melipona interrupta* Latreille e *Melipona seminigra* Cockerell demonstraram teores de polifenóis totais variando de 4,19 - 43,78 %. Cardozo et al. (2015) com amostras de geoprópolis de *Tetragonista angustula* Latreille (Jataí), *Melipona quadrifasciata* Lepeletier (Mandaçaia) e *Melipona marginata* Lepeletier (Mandurí) mostraram resultados de polifenóis totais ativos variando de 10,0 - 65,24 %.

Comparando nosso estudo aos demais evidenciamos que nossos resultados estão de acordo com valores limites (> 5%) definidos pela legislação para própolis de *Apis mellifera* (BRASIL, 2001).

Os teores de flavonoides totais dos extratos de geoprópolis variaram de 0,29 - 4,68% nos extratos (tabela 3).

Estudo local realizado por Abreu (2008) com amostras de geoprópolis do Cerrado Maranhense apresentou teores de flavonoides totais entre 0,51 - 1,87%. Azevedo (2009), com geoprópolis da Amazônia Maranhense (Baixada Maranhense) indica valores entre 1,49 - 5,85%. Cunha et al. (2009), geoprópolis do município de Palmeirândia, região da Baixada Ocidental Maranhense, apresentam valores de 0,8% - 1,85%. Libério et al. (2011), geoprópolis da Baixada Maranhense e Cerrado Maranhense, apresentam teores de flavonoides totais entre 1,07- 2,91%.

Esses resultados em conjunto aos nossos, demonstram que todas as amostras de geoprópolis de *Melipona fasciculata* oriundas dos diversos biomas do Maranhão,

apresentam valores superiores ao limite mínimo de 0,25% para flavonoides totais, definido pela legislação brasileira para classificação de própolis de *Apis mellifera* (BRASIL, 2001). Resultados esses que comprovam a qualidade dessas amostras locais.

As amostras de extratos hidroalcoólicos da geoprópolis de *Melipona fasciculata* analisadas nesse estudo apresentaram atividade sequestradora de radical livre de DPPH e ABTS, com CE_{50} variando de 24,54 - 132,5 $\mu\text{g/mL}$ e 1,61 - 108,02 $\mu\text{g/mL}$, respectivamente. Pelo método do FRAP teve variação de 1,51 - 21,21 $\mu\text{g/mL}$; demonstrando que o EG-CEB (Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro do Maranhão com mais características de Cerrado do município de Belágua) apresentou melhor atividade antirradicalar nos três métodos DPPH, ABTS e FRAP.

As diferenças na atividade antioxidante entre os mesmos extratos demonstrados por diferentes testes, utilizando o mesmo padrão (trolox) pode ser explicado pelo mecanismo de ação entre os métodos.

Na avaliação do potencial antioxidante tem sido empregado valor de referência de Campos et al. (2003) que classificam extratos ativos quando apresentam valores de $CE_{50} < 500 \mu\text{g/mL}$. Assim, todas as amostras analisadas nesse estudo apresentaram potencial antioxidante, com valores menores que 500 $\mu\text{g/mL}$.

Trabalho com amostras locais de geoprópolis do Cerrado Maranhense e da Amazônia Maranhense apresentou variação de 4,24 - 44,44 $\mu\text{g/mL}$ no DPPH e 1,29 - 18,42 $\mu\text{g/mL}$ no FRAP (BATISTA et al., 2016).

Silva et al. (2013), com geoprópolis de *Melipona interrupta* Latreille, e *Melipona seminigra* Cockerell oriundas da Amazônia, demonstram valores de 10 - 325 $\mu\text{g/mL}$ (DPPH) e 3,3 - 52 $\mu\text{g/mL}$ (FRAP). Souza et al. (2013), com geoprópolis de *Melipona subnitida* Ducke, da região semi-árido do estado da Paraíba apresentaram valores de 10,1 - 239,3 $\mu\text{g/mL}$ (DPPH) e 4,3 - 32,3 $\mu\text{g/mL}$ (ABTS). Amostras da geoprópolis de *Melipona subnitida* da região do semi-árido do município de Vierópolis na Paraíba pelo método DPPH apresentaram variação de 13,3 - 39,2 $\mu\text{g/mL}$ e pelo método ABTS de 6,9 $\mu\text{g/mL}$ - 15,2 $\mu\text{g/mL}$ (SOUZA et al., 2014). Cardozo et al. (2015) com geoprópolis de *Tetragonista angustula* Latreille (Jataí), *Melipona quadrifasciata* Lepeletier (Mandaçaia) e *Melipona marginata* Lepeletier (Manduri) indicam resultados 5,7 - 70,5 $\mu\text{g/mL}$ (DPPH).

Tabela 3 - Teores de polifenóis, flavonoides totais e atividade antioxidante nos extratos de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição entre Amazônia/ Cerrado/Caatinga/Costeira, Amazônia Maranhense e Cerrado Maranhense

Extratos	Flavonóides totais(%)*,**	Polifenóis totais(%)*,***	DPPH* CE ₅₀ µg/mL	ABTS* CE ₅₀ µg/mL	FRAP* FeSO ₄ /g
EG-COB1	0,81 ± 0,001 ^b	57,65 ± 0,04 ^b	41,29 ± 0,018 ^b	2,77 ± 0,026 ^b	16,15 ± 0,466 ^b
EG-COB2	2,02 ± 0,045 ^c	77,1 ± 0,05 ^c	30,49 ± 0,008 ^c	2,33 ± 0,044 ^b	4,10 ± 0,316 ^c
EG-COB3	1,61 ± 0,018 ^a	20,38 ± 0,004 ^d	45,66 ± 0,012 ^d	2,70 ± 0,018 ^b	7,10 ± 0,133 ^d
EG-CEB	1,60 ± 0,002 ^a	73,11 ± 0,1 ^a	24,54 ± 0,025 ^a	1,61 ± 0,012 ^a	21,21 ± 0,907 ^a
EG-AMP1	1,15 ± 0,30 ^a	7,38 ± 0,03 ^e	55,3 ± 0,56 ^e	49,16 ± 2,99 ^c	4,36 ± 0,11 ^c
EG-AMP2	4,68 ± 0,89 ^d	35,8 ± 0,72 ^f	46,9 ± 0,58 ^d	40,08 ± 1,64 ^d	8,61 ± 0,03 ^d
EG-AMP3	0,51 ± 0,19 ^b	6,54 ± 0,01 ^e	132,5 ± 0,31 ^f	108,02 ± 7,61 ^e	1,51 ± 0,14 ^e
EG-CEF	0,29 ± 0,15 ^b	33,9 ± 0,52 ^f	26,2 ± 0,40 ^a	9,75 ± 0,45 ^f	13,59 ± 0,18 ^f
TROLOX	-	-	5,11 ± 0,04 ⁱ	2,36 ± 0,04 ^b	9,09 ± 0,10 ^d

(*) Dados expressos em média ± DP (n = 3). (**) representado como equivalente quercetina; (***) representado como equivalentes de ácido gálico; Teor de fenólicos totais; Teor de flavonoides totais; DPPH: radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo; FRAP: férrico reduzindo o poder antioxidante; ABTS: 2,2'-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt; TROLOX: equivalente da capacidade antioxidante; EG-COB1 (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona costeira do município de Barreirinhas do Estado do Maranhão), EG-COB2 (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona costeira do município de Barreirinhas do Estado do Maranhão), EG-COB3 (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona costeira do município de Barreirinhas do Estado do Maranhão), EG-CEB (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de cerrado do município de Belágua do Estado do Maranhão), EG-AMP1 (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Amazônia Maranhense do município de Palmeirândia do Estado do Maranhão), EG-AMP2 (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Baixada Maranhense do município de Palmeirândia do Estado do Maranhão), EG-AMP3 (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Baixada Maranhense do município de Palmeirândia do Estado do Maranhão) e EG-CEF (extrato de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith do Cerrado Maranhense do município de Fernando Falcão do Estado do Maranhão). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística (p<0,05), ANOVA (Tukey)

Para melhor elucidação da atividade antioxidante foi realizada uma correlação entre os resultados obtidos pelos três métodos (DPPH, ABTS e FRAP) e os teores de polifenólicos totais e flavonoides (figuras 10 - 11). Valores mais próximos do número um (1 e -1) significa que possui uma boa correlação entre os métodos.

As amostras da Zona de Transição entre Amazônia/ Cerrado/Caatinga/Costeira, entre o DPPH - ABTS e Polifenóis - DPPH apresentaram melhores correlações (figura 10); indicando correlação entre teores de polifenóis totais e métodos DPPH e ABTS; evidenciando, assim, que o sequestro de radicais livres está relacionado com os teores de polifenóis totais.

Nas amostras da Amazônia Maranhense e Cerrado Maranhense os compostos fenólicos possuem uma correlação forte negativa com os métodos DPPH e ABTS; com correlação forte positiva com o método FRAP (figura 11), confirmando que a atividade antioxidante dos extratos está relacionada aos compostos fenólicos.

Estudos locais de Dutra et al. (2014) e Batista et al. (2016) relacionam teores de polifenóis totais da geoprópolis de *Melipona fasciculata* com ação antioxidante. Trabalhos de Silva et al. (2013), com geoprópolis de *Melipona interrupta* Latreille e *Melipona seminigra* Cockrell obtidas da Amazônia, e de Souza et al. (2013), com geoprópolis de *Melipona subnitida* Ducke oriundas da Paraíba, também apresentam correlação entre fenóis e atividade antioxidante.

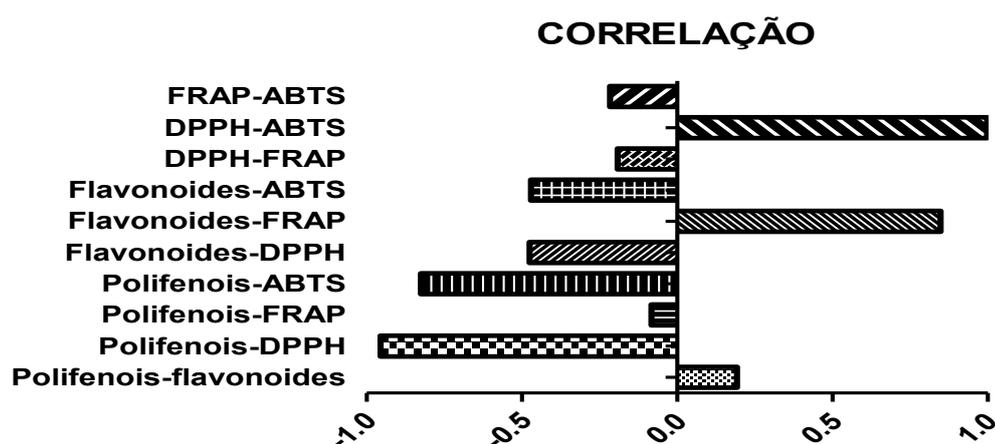


Figura 10. Coeficiente de correlação de Pearson entre os métodos de atividade antioxidante (DPPH, FRAP e ABTS) e teores de fenólicos e flavonoides totais dos extratos de EG-COB1, EG-COB2, EG-COB3 e EG-CEB da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith do Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro Maranhense.

DPPH: 2,2-difenil-1-picrilhidrazil radical; ABTS: 2,2'-azino-bis (3-6-sulfônico ácido 3-etilbenzotiazolína) sal de diamônio; FRAP: férrico reduzindo o poder antioxidante.

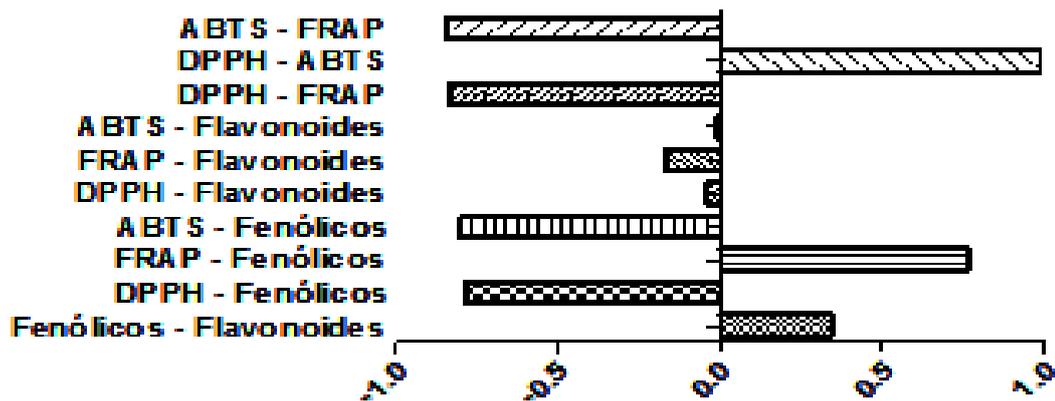


Figura 11. Coeficiente de correlação de Pearson entre os métodos de atividade antioxidante (DPPH, FRAP e ABTS) e teores de fenólicos e flavonoides totais dos extratos de EG-AMP1, EG-AMP2, EG-AMP3 e EG-CEF da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Amazônia Maranhense e do Cerrado Maranhense. DPPH: 2,2-difenil-1-picrylhidrazil radical; ABTS: 2,2'-azino-bis (-6-sulfônico ácido 3-etilbenzotiazolina) sal de diamônio; FRAP: férrico reduzindo o poder antioxidante.

Na avaliação da composição química foram realizados cromatogramas por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a ultravioleta-visível (CLAE/UV-Vis), comprimento de onda 254 nm (figuras 12 - 19); demonstrando composição química complexa; mas sendo evidenciado que o EG-COB1 apresenta compostos apolares, possivelmente triterpenos.

Analisando-se os cromatogramas é possível constatar que os extratos EG-COB2 e EG-COB3 e EG-CEB, todos oriundos de amostras da Zona de Transição entre Amazônia-Cerrado-Caatinga-Costeiro, apresentam perfis diferentes do extrato EG-COB1 (também oriundo desse bioma), pois apresentam substâncias de média e alta polaridade, com uma substância predominante nos três extratos, com tempo de retenção em 28 minutos, podendo ser empregado como marcador analítico para o controle de qualidade desses extratos (figuras 12 - 15).

Os perfis cromatográficos das amostras EG-AMP1, EG-AMP2 e EG-AMP3 (figuras 16 - 18) apresentam certa similaridade entre si, mas não igualdade dos constituintes químicos, evidenciando que os extratos EG-AMP1, EG-AMP2 e EG-AMP3 apresentando constituintes químicos com média e baixa polaridade. Mas vale destacar que o EG-AMP3 demonstra uma substância predominante com tempo de retenção de 16 minutos. Já no extrato EG-CEF (figura 19) predominam substâncias polares.

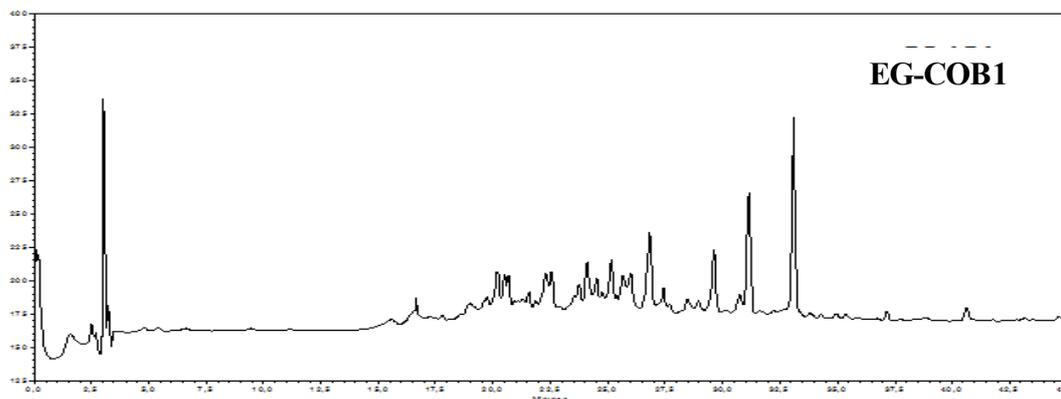


Figura 12. Perfil cromatográfico do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith obtidos por CLAE-UV-Vis, no comprimento de onda 254 nm. EG-COB1: extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona costeira do município de Barreirinhas do Estado do Maranhão

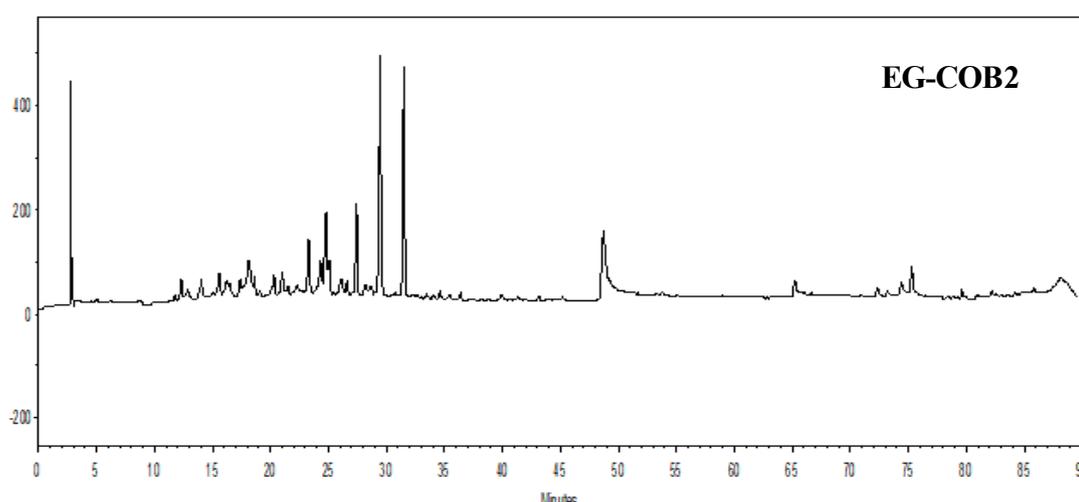


Figura 13. Perfil cromatográfico do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith obtidos por CLAE-UV-Vis, no comprimento de onda 254 nm. EG-COB2: extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona costeira do município de Barreirinhas do Estado do Maranhão

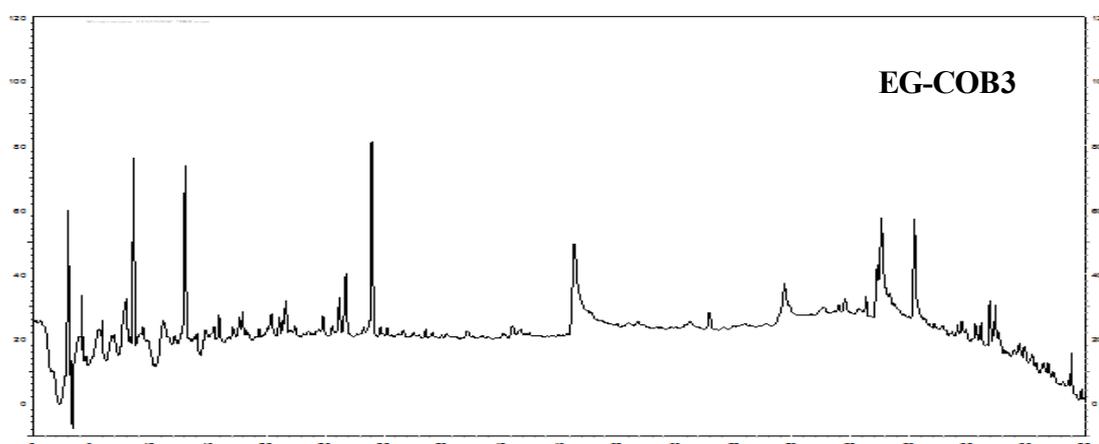


Figura 14. Perfil cromatográfico do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith obtidos por CLAE-UV-Vis, no comprimento de onda 254 nm. EG-COB3: extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição a de transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona costeira do município de Barreirinhas do Estado do Maranhão.

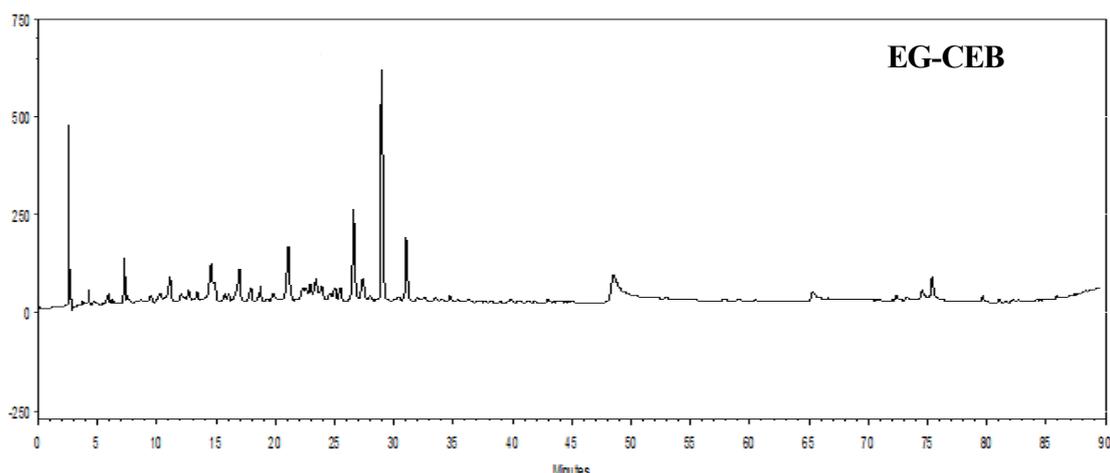


Figura 15. Perfil cromatográfico do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith obtidos por CLAE-UV-Vis, no comprimento de onda 254 nm. EG-CEB: extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona de cerrado do município de Belágua.

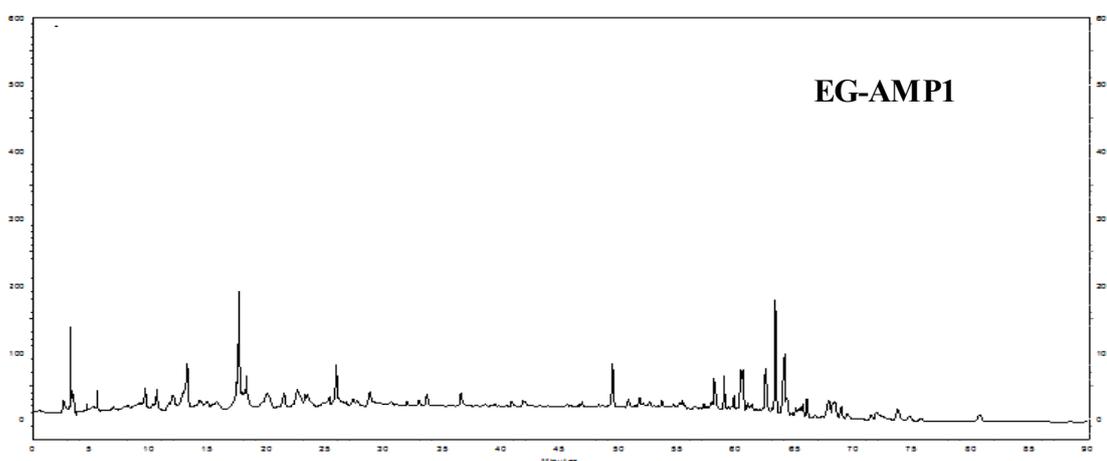


Figura 16. Perfil cromatográfico do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith obtidos por CLAE-UV-Vis, no comprimento de onda 254 nm. EG-AMP1: extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Amazônia Maranhense do município de Palmeirândia.

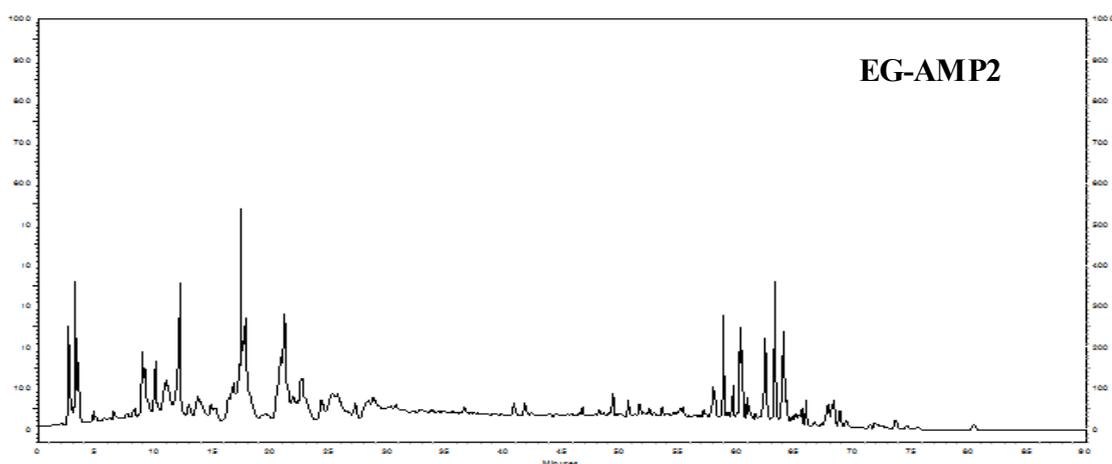


Figura 17. Perfil cromatográfico do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith obtidos por CLAE-UV-Vis, no comprimento de onda 254 nm. EG-AMP2: extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Amazônia Maranhense do município de Palmeirândia.

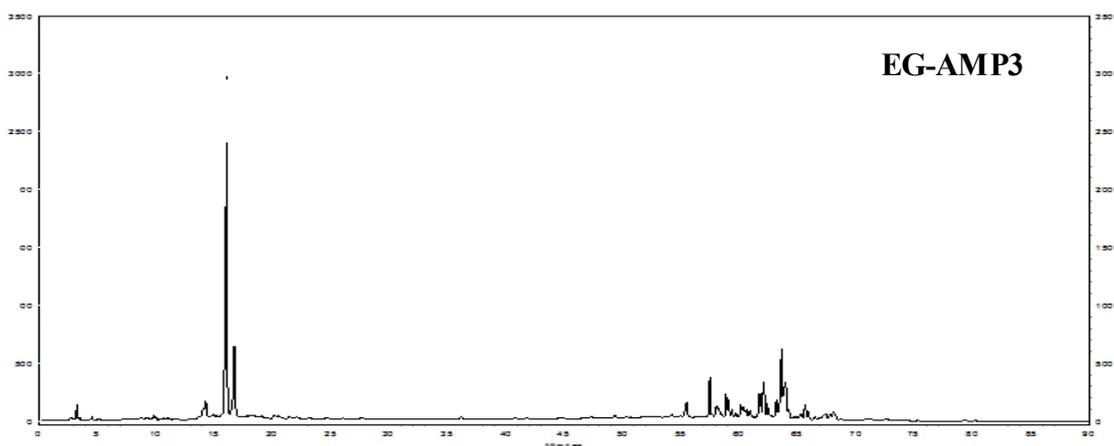


Figura 18. Perfil cromatográfico do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith obtidos por CLAE-UV-Vis, no comprimento de onda 254 nm. EG-AMP3: extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith da Amazônia Maranhense do município de Palmeirândia.

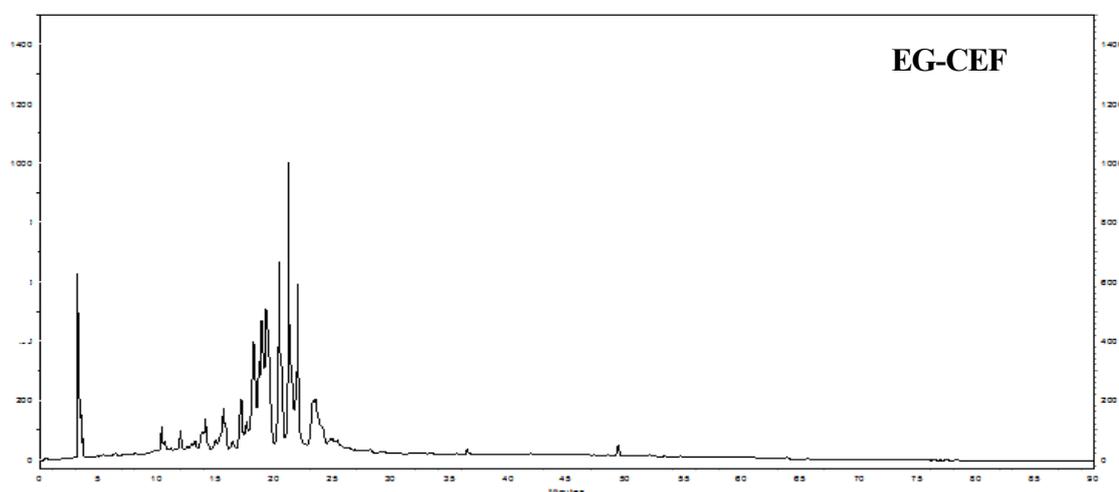


Figura 19. Perfil cromatográfico do extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith obtidos por CLAE-UV-Vis, no comprimento de onda 254 nm. EG-CEF: extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith do Cerrado Maranhense do município de Fernando Falcão.

Diante da representatividade da composição química e atividade antioxidante do EG-CEB, essa amostra foi submetida a CLAE-DAD-ESI-EM\EM para identificação, com base nos íons fragmentários m/z , por comparação aos os descritos na literatura (figura 20). Sendo identificados por tentativa, como taninos hidrolisáveis, apresentados na tabela 4 que resume a tentativa de identificação dos compostos fenólicos com base nos seus tempos de retenção, absorvância máxima no UV-VIS (λ max), peso íon molecular $[M - H]^-$ e os principais íons produzidos por CLAE/EM/EM dos quatro picos de fragmentação do extrato EG-CEB.

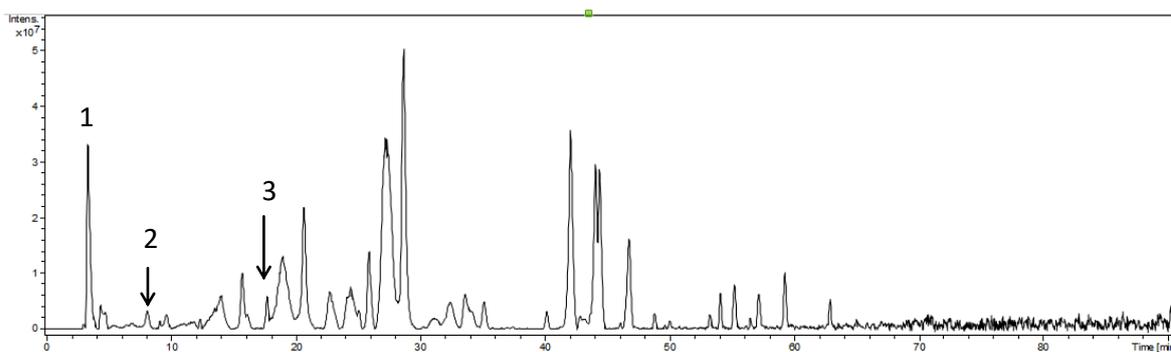


Figura 20. Perfil cromatográfico extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith do município de Belágua (EG-CEB), por CLAE-DAD-ESI-EM\EM (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de arranjo de diodo acoplado a espectrometria de massas com ionização por *eletrospray*).

Tabela 4. Tentativa de identificação de taninos hidrolisáveis no extrato da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith, do município de Belágua (EG-CEB), por CLAE-DAD-ESI-EM\EM (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de arranjo de diodo acoplado a espectrometria de massas com ionização por *eletrospray*).

Pico	Composto	TR (min)	MM	[M-H] ⁻ m/z	Principais fragmentos EM/EM(m/z)	Fórmula Molecular	Compostos identificados Taninos hidrolisáveis
1	1	3,4	482	481	301, 275	C ₁₃ H ₁₈ O ₁₄	HHDP-glicose
2	2	8,2	784	783	481, 275	C ₃₄ H ₂₄ O ₂₂	Bis-HHDP-glicose Pedunculagina 1
2	3	8,2	634	633	481,301	C ₂₇ H ₂₂ O ₁₈	Galoyl-HHDP- glicose
3	4	17,8	786	785	483, 301,633	C ₃₄ H ₂₆ O ₂₂	Digaloyl-HHDP- glicose

TR (tempo de retenção); MM (massa molecular); [M-H]⁻ (ion molecular); m/z (massa/carga); HHDP(hexahidro xidifenil)

O composto 1 (pico 1 na figura 20) no espectro de massa mostrou íon molecular m/z 481 [M - H]⁻ seguido da fragmentação de íons m/z 301 (ácido elágico) e íon m/z 275 devido a descarboxilação; indicando que esse composto pode ser HHDP-glicose, após perda de uma unidade de glicose (FISCHER; CARLE; KAMMERER, 2011; DUTRA et al., 2014).

Dois compostos no tempo de retenção 8,2 minutos (pico número 2 na figura 20) foram identificados; com fragmentação do íon molecular m/z 783 [M - H]⁻ produzindo

fragmentos de íon m/z 481 e 275. A perda do ácido elágico do íon molecular m/z 783 $[M - H]^-$ produziu m/z 481 (perda de um grupo galoyl). Com base nessa fragmentação e dados da literatura, o composto (m/z 783) pode ser bis-HHDP-glicose (Pedunculagin 1) (DUTRA et al., 2014).

O outro composto (pico 2 na figura 20) com m/z 633 $[M - H]^-$ produziu fragmentos de íon m/z 481 (HHDP-glicose) e m/z 301 (correspondente à unidade HHDP após lactonização para ácido elágico); que por comparação dos dados da literatura, foi identificado como Galloyl-HHDP-glicose (FISCHER; CARLE; KAMMERER, 2011; DUTRA et al., 2014).

O composto 4 (pico 3 na figura 20) foi identificado por tentativa como Digalloyl-HHDP-glicose (pedunculagina 2), com base no seu íon molecular m/z 785 $[M - H]^-$ e nas suas fragmentações 483 m/z (digalloyl glicose), 301 m/z (ácido elágico) e 633 m/z (galoyl-HHDP glicose) (FERNANDES et al., 2011; DUTRA et al., 2014).

Estudos locais com amostras de geoprópolis de *Melipona fasciculata* oriundas da Amazônia e Cerrado Maranhense têm identificados a presença de ácidos fenólicos e taninos hidrolisáveis (DUTRA, et al., 2014; BATISTA, 2016). Araújo et al. (2016) com geoprópolis de *Melipona scutellaris* e *Melipona fasciculata* oriundas da Amazônia Maranhense identificaram compostos fenólicos.

A composição química da geoprópolis é dependente da vegetação local. Barros (2013) afirma que o espectro polínico da geoprópolis é um excelente indicador fitogeográfico uma vez que cerca de 5% do peso da geoprópolis é formado por grãos de pólen o que demonstra a importância do conhecimento da origem botânica e geográfica da geoprópolis.

Esse estudo apresenta pela primeira vez análises de geoprópolis da Zona de Transição entre Amazônia/Cerrado/Caatinga/Costeiro com predominância de zona costeira, com vegetação típica de transição entre cerrado e restinga, predominando espécies como *Ouratea racemiformis* Ule (barbatimão), *Qualea passiflora* Mart (sucupira), *Guettarda angelica* Mart. (angelina), *Bauhiniaforficata* Link. (pata de vaca) e *Tapiria guineensis* Aublet (pau-de-pombo) (REBELO et al., 2003); o que certamente influencia na expressiva qualidade das amostras estudadas.

Algumas espécies botânicas são ricas em taninos como *Ouratea racemiformis* Ule (barbatimão), *Hamamelis virginiana* L. (hamamelis), *Psidium guajava* L. (goiabeira) e *Maytenus ilicifolia* Mart. (espinheira santa), podendo dessa maneira ser explicado a presença de taninos no extrato EG-CEB pois o barbatimão (comum na região de Cerrado)

estar presente na zona que foi coletado a amostra em estudo e este possui ação farmacológica para tratamento de úlceras, frieiras, impigens, diurético dentre outras atividades biológicas. Os taninos possuem propriedades adstringentes, regeneradoras, hemostáticos, repelentes, antissépticos, antiinflamatório, antidiarréico e antioxidantes (REBELO et al., 2003; SOUZA et al., 2012).

A composição química e a identificação das substâncias antioxidantes nas amostras analisadas, especialmente no EG-CEB, são informações importantes para a compreensão das atividades biológicas da geoprópolis; considerando que compostos fenólicos, especialmente taninos hidrolisáveis, estão relacionados com a ação antioxidante e são responsáveis por benefícios para a saúde humana.

6 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados nesse estudo evidenciam que as amostras de geoprópolis de *Melipona fasciculata* obtidas dos três biomas maranhenses selecionados (Zona de Transição entre Amazônia-Cerrado-Caatinga-Costeiro, Amazônia e Cerrado Maranhense) apresentam padrão de qualidade com valores de composição química e atividade antioxidante superiores aos limites mínimos estabelecidos pela legislação vigente para produtos de *Apis mellifera*.

A variação da composição química e atividade antioxidante entre as amostras analisadas nesse estudo pode indicar a influência da região geográfica, dos fatores ambientais e da flora visitada pela abelha *Melipona fasciculata*.

Dentre as amostras analisadas, a geoprópolis oriunda do município de Belágua, caracterizando Zona de Transição entre Amazônia-Cerrado-Caatinga-Costeiro com predominância de Cerrado, identificada nesse estudo com EG-CEB, apresentou resultado mais expressivo de atividade antioxidante, o que pode estar relacionada às substâncias identificadas no extrato, com ênfase aos taninos hidrolisáveis.

Em conjunto, os resultados obtidos contribuem para definição de parâmetros de qualidade para geoprópolis de *Melipona fasciculata*, cultivada no estado do Maranhão; fornecendo subsídios para definição de futura legislação específica desse produto.

REFERÊNCIAS

AB'SABER, A. N. Os domínios morfoclimáticos na América do Sul. **Geomorfologia**, v.52, p.1–21, 1977.

ABREU, B.V.B. **Polifenóis de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith (tiúba) coletados em municípios do Cerrado Maranhense**, São Luís, 63f. Monografia (Graduação em Farmácia) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2008.

ABREU, B.V.B.; BATISTA, M.C.A.; AZEVEDO, C.C.; DUTRA, R.P.; NOGUEIRA, A.M.C.; COSTA, M.C.P.; RIBEIRO, M.N.S.. Quantificação de polifenóis de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith coletado no cerrado maranhense. **Revista de Ciências da Saúde**. v.8, n.1, p.18-24, 2006.

AIDAR, D.S.A. Mandaçaia: bee biology, management and artificial multiplication of colonies of *Melipona quadrifasciata* Lep (Hymenoptera, Apidae, Meliponinae). **Brazilian Journal of Genetics**. Monographs serie. 103 pp, 1996.

ALMEIDA, I.C.S.; CORREIA M.M.F.; DOURADO, E.C.S.; CARIDADE, E.O. Comunidade fitoplancônica do lago Cajari, Baixada Maranhense, no período de cheia. **Boletim do Laboratório de Hidrobiologia**, v.18, n.1, p.1-9, 2005.

AQUINO, F. G.; WALTER, B. M. T.; RIBEIRO, J. F. Dinâmica de populações de espécies lenhosas de Cerrado, Balsas, Maranhão. **Revista Árvore**, v.31, n.5, p.793-803, 2007.

ARAÚJO, A.R. **Solos da bacia do Alto Rio Grande (MG): base para estudos hidrológicos e aptidão agrícola**. Lavras, 332p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

ARAÚJO, K. S. D. S.; SANTOS JÚNIOR, J. F. D.; SATO, M. O.; FINCO, F. D. B. A.; SOARES, I. M., BARBOSA, R. D. S.; ALVIM, T. C.; ASCÊNCIO, S. D.; MARIANO, S. M. B. Physicochemical properties and antioxidant capacity of propolis of stingless bees (Meliponinae) and Apis from two regions of Tocantins, Brazil. **Acta Amazonica**, v.46, n.1, p.61-68, 2016.

ARAÚJO, M. J. A. M., BÚFALO, M. C., CONTI, B. J., FERNANDES JUNIOR, A., TRUSHEVA, B., BANKOVA, V., SFORCIN, J.M. The chemical composition and pharmacological activities of geopropolis produced by *Melipona fasciculata* Smith in Northeast Brazil. **Journal of Molecular Pathophysiology**, v.4, n.1, p.12-20, 2015.

ARAÚJO, M.J.A. **Geoprópolis de *Melipona fasciculata* SMITH: ações citotóxica, imunomoduladora, antibacteriana e antifúngica**. Botucatu, 94f. Tese (Doutorado em Patologia)- Programa de Pós-graduação em Patologia, Faculdade de Medicina de Botucatu, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Botucatu-SP, 2013.

ARAÚJO, M.J.A.M.; DUTRA, R.P.; COSTA, G.C.; REIS, A.S.; ASSUNÇÃO, A.K.M.; LIBÉRIO, S.A.; MACIEL, M.C.G.; SILVA, L.A.; GUERRA, R.N.M.; RIBEIRO, M.N.S.; NASCIMENTO, F.R.F. Efeito do tratamento com própolis de *Scaptrotigona* aff. *Postiça*

sobre o desenvolvimento do tumor de Ehrlich em camundongos. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.20, n.2, p.580-587, 2010.

ASSUNÇÃO, A.K.M. **Efeito antitumoral do tratamento com extrato hidroalcoólico de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith em modelo experimental de tumor de Ehrlich.** São Luís, 72f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde) – Programa de Pós-graduação em Ciências da Saúde, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA, 2011.

ASSUNÇÃO, A.K.M. **Efeito antitumoral do tratamento profilático com extrato hidroalcoólico de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith.** São Luís, 44f. Monografia (Graduação em Ciências Biológicas) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2008.

AZEVEDO, C.C.A. **Compostos fenólicos e atividade antioxidante de geoprópolis de *Melipona fasciculata* (tiúba) cultivada na região da Baixada maranhense.** 46p. Monografia (Graduação em Farmácia), Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2009.

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

BARROS, M.H.M.R. **Análise palinológica da geoprópolis de *Melipona (Melikerria) fasciculata* Smith 1854 (Meliponini, Apidae, Hymenoptera) do Maranhão, Brasil: subsídios para sua origem botânica.** São Luis 2013. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade e Conservação) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Conservação, 2013.

BARTOLOMEU, A. R.; FRIÓN-HERRERA, Y.; DA SILVA, L. M.; ROMAGNOLI, G. G.; DE OLIVEIRA, D. E.; SFORCIN, J. M. Combinatorial effects of geopropolis produced by *Melipona fasciculata* Smith with anticancer drugs against human laryngeal epidermoid carcinoma (HEp-2) cells. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v.81, p.48-55, 2016.

BATISTA M.C.A.; ABREU B.V.B.; DUTRA R.P.; CUNHA M.S.; AMARAL F.M.M.; TORRES L.M.B.; RIBEIRO M.N.S. Chemical composition and antioxidant activity of geopropolis produced by *Melipona fasciculata* (Meliponinae) in flooded fields and cerrado areas of Maranhão State, northeastern Brazil. **Acta Amazonica**. v.46, n.3, p.315-322, 2016.

BATISTA, M.C.A. **Composição química e atividade antioxidante de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith do município de Palmeirândia, Maranhão, Brasil.** 70f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde) – Programa de Pós-graduação em Ciências da Saúde, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA, 2011.

BATISTA, M.C.A. **Perfil farmacognóstico de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith (tiúba) cultivados em municípios do cerrado maranhense.** São Luís, 41f. Monografia (Graduação em Farmácia) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2008.

BENZIE, I. F.; STRAIN, J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: The FRAP assay. **Anal Biochemistry**, v. 239, n.1, p.70-76, 1996.

BEZERRA, M.D.B. Beekeeping, an essential activity to the household economy of the humid tropics,. In: Moura, E.G. de (Org.) **Agro environments of transition: from the humid tropics and semi-arid.**UEMA, p. 144-203, 2002

BRANCO, W.L.C. **Política e gestão ambiental em áreas protegidas em São Luís – Maranhão: O parque ecológico da lagoa da jansen.**Presidente Prudente, 268f. Tese (Doutorado em Geografia) - Universidade Estadual Paulista de Presidente Prudente, 2012.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERST, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity.**Lebensmittel Wissenschaft und Terchnologie**, v.28, p.25-30, 1995.

BRASIL. **Farmacopeia Brasileira**, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília: Anvisa, v.2, p.546, 2010.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística e Ministério do Meio Ambiente. **Biomass do Brasil**. 2004. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/21052004biomashtml.shtm>. Acesso em 06 de fevereiro de 2017.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Portaria nº 96**, de 27 de março de 2008. Disponível em: [http://www.fundoamazonia.gov.br/FundoAmazonia/export/sites/default/site_pt/Galerias/Arquivos/Downloads/Portaria MMA 96 08 DEFINIÃO DO BIOMA AMAZONIA.pdf](http://www.fundoamazonia.gov.br/FundoAmazonia/export/sites/default/site_pt/Galerias/Arquivos/Downloads/Portaria_MMA_96_08_DEFINIÃO_DO_BIOMA_AMAZONIA.pdf). Acesso em: 04/02/2017

BRASIL. **Ministério de Agricultura e do Abastecimento. Instrução Normativa nº 3, de janeiro de 2001**. Dispõe sobre Regulamentos Técnicos de Identidade e Qualidade de Apitoxina, Cera de Abelha, Geléia Real, Geléia Real Liofilizada, Pólen Apícola, Própolis e Extrato de Própolis. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 20 de dezembro de 2016.

BRIDGEWATER, S.; RATTER, J. A. & RIBEIRO, J. F. Biogeographic patterns, Beta diversity and dominance in the cerrado biome of Brazil. **Biodiversity and Conservation**, v.13, p.2295–2318, 2004.

BROSI, B.J. The complex responses of social stingless bees (Apidae: Meliponini) to tropical deforestation. **Forest Ecology and Management**, v.258, p.1830-1837, 2009.

CAMARA, J.Q.; SOUSA, A.H.; VASCONCELOS, W.E.; FREITAS, R.S.; MAIA, P.H.S.; ALMEIDA, J.C.; MARACAJA, P.B. Estudos de meliponíneos, com ênfase a *Melipona subnitida*D. no município de Jandaíra, **Revista de Biologia e Ciências da Terra**. v.4, n.1, 2004.

CAMARGO, J. M. F.; PEDRO, S. R. M. Meliponini Lepeletier, 1836. In: Moure, J. S., Urban, D. & Melo, G. A. R. (Orgs). **Catalogue of Bees (Hymenoptera, Apoidea) in the Neotropical Region - online version**.2013, Disponível em: <http://www.moure.cria.org.br/catalogue>. Acessado em: 08/02/2017.

CAMPOS, M. G.; WEBBY, R. F.; MARKHAM, K. R.; MITCHELL, K. A.; DA CUNHA, A. P. Age-induced diminution of free radical scavenging capacity in bee pollens and the contribution of constituent flavonoids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, n.3, p.742-745, 2003.

CANTANHEDE, D. C. **Avaliação da citotoxicidade de extratos hidroalcoólicos de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith**. São Luís, 42f, Monografia (Graduação em Farmácia)-Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2008.

CANTANHEDE, D.C.; MASCENA, Z.U.; BEZERRA, J.L.; DUTRA, R.P.; COUTINHO, D.F.; COSTA, M.C.P.; RIBEIRO, M.N.S. Bioatividade de *Artemia salina* em extratos de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith. **Jornal Brasileiro de Fitomedicina**, v.5, n.15, p.1-2, 2007.

CARVALHO G.C.A.; RIBEIRO M.H.M.; ARAÚJO A.C.A..M. BARBOSA, M.M.; OLIVEIRA F.S.; ALBUQUERQUE P.M.C. Flora de importância polínica utilizada por *Melipona (Melikerria) Fasciculata* Smith, 1854 (Hymenoptera: Apidae: Meliponini) em uma área de floresta Amazônica na Região da Baixada Maranhense, Brasil. **Oecologia Australis**, v.20, n.1, p.58-68, 2016.

CARDOZO, D.V.; MOKOCHINSKI, J.B.; SCHINEIDER, C.M.; SAWAYA, A.C.H.F.; CAETANO, I.K.; FELSNER, M.L.; TORRES, Y.R. Variabilidade Química de Geoprópolis Produzida pelas Abelhas sem Ferrão Jataí, Mandaçaia e Manduri. **Revista Virtual de Química**, v.7, n.6, p.2457-2474., 2015.

CARVALHO, R.M.A.; MARTINS. C.F.; MOURÃO, J.S. Meliponiculture in Quilombola communities of Ipiranga and Gurugi, Paraíba state, Brazil: an ethnoecological approach. **Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine**, v.10, n.3, p.1-12, 2014.

CASTALDO, S.; CAPASSO, F.; Própolis na old remedy used in modern medicine. **Fitoterapia**, v.73, n.1, p.1-6, 2002.

CASTRO, A.C.L.; CORREIA, M.M.F.; NASCIMENTO, A.R.; PIEDADE-JÚNIOR, R. N.; GAMA, L.R. M.; SOUSA, M.M.; SENA, A.C.S.; SOUSA, R.C.C. Aspectos bioecológicos do caranguejo-uçá (*Ucides cordatus cordatus*, L.1763) (Decapoda, Brachyura) nos manguezais da ilha de São Luís e litoral oriental do Estado do Maranhão, Brasil. **Amazônia: Ciência & Desenvolvimento**, Manaus, v.3, n.6, p.17-36, 2008.

CINEGAGLIA N.C. **Ação citotóxica da própolis e da geoprópolis sobre as células de osteossarcoma canino**. Bandeirantes, 35f. Monografia. Universidade Estadual do Norte do Paraná, 2011.

CINEGAGLIA, N.C; BERSANO, P.R.O; ARAÚJO, M.J.A.M; BÚFALO, M.C; SFORCIN, J.M. Anticancer effects of geopropolis produced by stingless bees on canine osteosarcoma cells in vitro. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**. v.2013, p.456-462, 2013.

COELHO G.R.C.; MENDONÇA, R.Z.; VILAR, K.S.; FIGUEIREDO, C.A.; BADARI, J.C.; TANIWAKI, N.; NAMİYAMA, G.; OLIVEIRA, M.I.; CURTI, S.P.; SILVA, P.E.;

NEGRI, G. Antiviral Action of Hydromethanolic Extract of Geopropolis from *Scaptotrigona postica* against Antih herpes Simplex Virus (HSV-1). **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**. v.2015, p.1-10, 2015.

COSTA, F.J. **Biomias Maranhenses**. Pequenos Cientista Disponível em: <<http://cienciascolmeia.blogspot.com.br/2010/06/biomias-maranhenses.html>>. Acesso em: 23/10/2016.

COUTINHO, I. M. O Conceito de bioma. **Acta Botanica Brasilica** v.20, n.1, p.13-23, 2006.

CUNHA, M.G.; FRANCHIN, M.; GALVÃO, L.C.; RUIZ, A.L.; CARVALHO, J.E.; IKEGAKI, M.; ALENCAR, S.M.; KOO, H.; ROSALEN, P.L. Antimicrobial and antiproliferative activities of stingless bee *Melipona scutellaris* geopropolis. **BMC Complementary Alternative Medicine**, v.13, p.1-19, 2013.

CUNHA, M.S. **Bioprospeção antitumoral da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith**. 2013.63f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2013.

CUNHA, M.S.; DUTRA, R.P.; BATISTA, M.C.A.; ABREU, B.V.B.; SANTOS, J.R.; NEIVA, V.A.N.; AMARAL, F.M.M.; RIBEIRO, M.N.S. Padronização de extrativos de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith (tiúba). **Caderno de Pesquisas** v.16, p.31-38, 2009.

DA CUNHA, M. G.; ROSALEN, P. L.; FRANCHIN, M.; DE ALENCAR, S. M.; IKEGAKI, M.; RANSOM, T.; BEUTLER, J. A. Antiproliferative constituents of geopropolis from the bee *Melipona scutellaris*. **Planta Med.** v.82, p.190-194, 2016.

DIAS, P.A.D.; SANTOS, C.L.C.; RODRIGUES, F.S.; ROSA, L.C.; LOBATO, K.S.; REBÊLO, J.M.M. Espécies de moscas ectoparasitas (Diptera, Hippoboscoidea) de morcegos (Mammalia, Chiroptera) no estado do Maranhão. **Revista Brasileira de Entomologia** v.53, n.1, p.128-133. 2009.

DUALIBE, S. A. C.; GONÇALVES, A. G.; AHID, F. J. M. Effect of a propolis extract on *Streptococcus mutans* counts in vivo. **Journal of Applied Oral Science**.v.15, n.5, p.420-423, 2007.

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

DUTRA, R.P. **Bioprospeção da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith como insumo na geração de produtos leishmanicidas**. São Luís, 140f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Programa de Pós-graduação em Biotecnologia, Rede Nordeste de Biotecnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA, 2012.

DUTRA, R.P. **Características físico-químicas do geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith (Tiúba) produzido no estado do Maranhão** São Luís, 89f. Dissertação

(Mestrado em Saúde e Ambiente) – Programa de Pós-graduação em Saúde e Ambiente, Universidade Federal Maranhão, São Luís- MA, 2006.

DUTRA, R.P.; NOGUEIRA, A.M.C.; MARQUES, R.R.O.; COSTA, M.C.P.; RIBEIRO, M.N.S. Avaliação farmacognóstica de geoprópolis de *Meliponafasciculata* Smith (túba) em municípios da Baixada maranhense, Brasil. **Revista Brasileira de Farmacognosi**v.18, n.4, p. 557-562, 2008.

EDUARDO. L.F.P. **Isolamento e identificação de compostos bioativos da geoprópolis (*Melipona scutellaris*) bioguiado pelo efeito antimicrobiano**. Piracicaba, 54f. Dissertação (Mestrado em Farmacologia Anestesiologia e Terapêutica), Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade Estadual de Campinas, Piracicaba-SP, 2014.

FEITOSA, A. C. TROVÃO, J. R. **Atlas Escolar do Maranhão**. Editora Grafset: João Pessoa, 2006.

FERNANDES, A.; SOUSA. A.; MATEUS, N.; CABRAL, M.; FREITAS, V. Analysis of phenolic compounds in cork from *Quercus suber* L. by HPLC–DAD/ESI–MS. **Food Chemistry**, v.125, p.1398–1405, 2011.

FISCHER, U. A.; CARLE, R; KAMMERER, D. R. Identification and quantification of phenolic compounds from pomegranate (*Punica granatum* L.) peel, mesocarp, aril and differently produced juices by HPLC-DAD–ESI/MSⁿ . **Food Chemistry**.V.129, n.3, 807–821, 2011.

FRANCHIN, M.; CUNHA, M. G.; DENNY, C.; NAPIMOGA, M. H.; CUNHA, T. M.; KOO, H.; ALENCAR, S. M.; IKEGAKI, M.; ROSALEN, P. L. Geopropolis from *Melipona scutellaris* decreases the mechanical inflammatory hypernociception by inhibiting the production of IL-1 β and TNF- α . **Journal of Ethnopharmacology**, v.143, p.709–715, 2012.

FRANCHIN, M.; CUNHA, M. G.; DENNY, C.; NAPIMOGA, M. H.; CUNHA, T. M.; BUENO-SILVA, B.; ALENCAR, S. M.; IKEGAKI, M; ROSALEN, P. L. Bioactive fraction of geopropolis from *Melipona scutellaris* decreases neutrophils migration in the inflammatory process: Involvement of nitric oxide pathway. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v.2013, p.1-9, 2013.

FURUKO, T.E.S. **Desenvolvimento e caracterização de sistemas líquido-cristalinos acrescidos de geoprópolis (*Melipona scutellaris*): avaliação da bioadesividade**.2012, 47f. Monografia (Graduação em Farmácia) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara-SP, 2012.

GOMES, V.A. **Estudo da atividade farmacológica do extrato hidroalcoólico de geoprópolis de túba**. São Luís, 48f. Monografia (Graduação em Farmácia), Universidade Federal do Maranhão, 2005.

IBAÑES, M .S. R; CALVACANTE, P. R. S.; COSTA NETO, J .P; BARBIERI, R ; PONTES, J P ; SANTANA, S C C ; SERRA, C L M.; NAKAMOTO, N ; MITAMURA, O Limnological characteristics of three aquatic systems of the preamazonian floodplain, Baixada Maranhense (Maranhão, Brazil). **Aquatic Ecosystem Health and Management**. v.3, p.521-531, 2000.

KERR, W. E. Abelhas indígenas brasileiras (Meliponíneos) na polinização e na produção de mel, pólen, geoprópolis e cera. **Informativo Agropecuário**. v.13, p.15-27, 1987.

KERR, W. E.; ABSY, M. L.; MARQUES-SOUZA, A. C. Espécies nectaríferas e poliníferas utilizadas pela abelha *Melipona crassipes fasciculata* (Meliponinae, Apidae) no Maranhão. **Acta Amazonica**, v.17, p.145-156, 1986.

KJERFVE, B.; PERILLO, G. M. E.; GARDNER, L. R.; RINE, J. M.; DIAS, G. T. M.; MOCHEL, F. R. 2002. Morphodynamics of muddy environments along the Atlantic coasts of North and South America. In: T. R. Healy, Y. Wang, & J-A. Healy (Eds.), *Muddy Coasts of the World: Processes, Deposits and Functions*. **Amsterdam. Elsevier Science**. p.479-532. 2002.

LIBÉRIO, S. A. **Efeitos da geoprópolis de *Melipona fasciculata* sobre a microbiota cariogênita: prospecção de um produto**. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, CE, 2010.

LIBÉRIO, S.A.; PEREIRA A.L.; DUTRA R.P.; REIS A.S.; ARAÚJO M.J.; MATTAR N.S.; SILVA L.A.; RIBEIRO M.N.S.; NASCIMENTO F.R.; GUERRA R.N.; MONTEIRO-NETO V.: Antimicrobial activity against oral pathogens and immunomodulatory effects and toxicity of geopropolis produced by the stingless bee *Melipona fasciculata* Smith. **BMC Complementary Alternative Medicine**, v.11, p.108–117, 2011.

MACHADO, J.L. **Estudo das atividades antiinflamatórias e antinociceptiva da geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith (tiúba)**. 2008, 42f. Monografia (Graduação em Farmácia) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA, 2008.

MACHADO, M.A.; PINHEIRO, C.U.B. Da água doce à água salgada: mudanças na vegetação de igapó em margens de lagos, rios e canais no baixo curso do rio Pindaré, Baixada Maranhense. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v.09, n.05, p.1410-1427, 2016.

MACHADO, R. B.; RAMOS NETO, M. B.; PEREIRA, P. G. P.; CALDAS, E. F.; GONÇALVES, D. A.; SANTOS, N. S.; TABOR, K. & STEININGER, M.. **Estimativas de perda de área do cerrado brasileiro**. Relatório técnico não publicado. Conservação Internacional, Brasília, DF, 2004.

MARANHÃO. Atlas do Maranhão. Laboratório de Geoprocessamento – UEMA, São Luís: GEPLAN, 2000.

MARANHÃO, Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Avaliação da Área Costeira da Ilha do Maranhão**: GERCO-MA. São Luís, 2010.

MARANHÃO, Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Turismo. **Diagnóstico dos principais problemas ambientais do estado do Maranhão**, São Luís: SIOGE, 1991.

MARTINS, A.C.L.; RÊGO, M.M.C.; CARREIRA, L.M.M.; ALBUQUERQUE, P.M.C. Espectro polínico de mel de tíuba (*Melipona fasciculata* Smith, 1854, Hymenoptera, Apidae). **Acta Amazônica**, v.41, n.2, p.183-190, 2011.

MARTINS, F.C. **Relação solo-vegetação em área de cerrado no nordeste do Maranhão, Brasil.** Jaboticabal, 89 p. Tese (Doutorado em Agronomia - Ciência do Solo) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal – SP, 2014.

MARTINS, M.B.; OLIVEIRA, T.G. **Amazônia Maranhense: diversidade e conservação.** Programa de Pesquisa em Biodiversidade (PPBio) – Diversidade – Maranhão, Belém: MPEG, p.328, 2011.

MELO, G. A. Manual de identificação dos Brachyura (caranguejos e siris) do Litoral Brasileiro. São Paulo: **Edidota Plêiade/FAPESP**. p.604, 1996.

MENDONÇA, J.K.S. **Uso sustentável de espécies de palmeiras da APA da Baixada Maranhense para controle e recuperação de áreas degradadas por erosão.** São Luís 80f. Dissertação (Mestrado em Sustentabilidade de Ecossistemas), Universidade Federal do Maranhão, 2006.

MENDONÇA, R.C., FELFILI, J.M., WALTER, B.M.T., SILVA-JUNIOR, M.C., REZENDE, A.V., FILGUEIRAS, T.S., NOGUEIRA, P.E. & FAGG, C.W. 2008. Flora Vascular do bioma Cerrado: checklist com 12.356 espécies. In: S.M. Sano, S.P. Almeida & J.F. Ribeiro (eds.). Cerrado: ecologia e flora. Embrapa Cerrados, Planaltina, p.421-1181, 2008.

MICHENER C.D. The bees of the world. Baltimore: **The Johns Hopkins University Press**, p.913, 2000.

MICHENER, C.D. The Bees of the World. 2nd ed., **Baltimore: Johns Hopkins University Press**, Baltimore, p.953, 2007.

MUNIZ, F. H. A vegetação da região de transição entre a Amazônia e o Nordeste: diversidade e estrutura. In: Emannel Gomes de Moura. (Org.). **Agroambientes de transição entre o Trópico Úmido e o Semi-árido do Brasil: atributos, alterações e uso na produção familiar.** 2 ed. São Luís: Programa de Pós-graduação em Agroecologia/UEMA, v. 1, p. 53-69. 2006.

NOGUEIRA, A.M.C. **Determinação de caracteres físicos, químicos e físico-químicos de amostras de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith (tíuba) e própolis de *Scaptotrigona* sp. (tubí) cultivadas em municípios do Cerrado maranhense.** São Luís, 82f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde) – Programa de Pós Graduação Ciências da Saúde – Universidade Federal do Maranhão, 2008.

NOGUEIRA-NETO, P. A vida e criação de abelhas indígenas sem ferrão (Meliponinae). São Paulo: **Editora Parma Ltda**, p.446, 1997.

OLIVEIRA, F.F.; RICHERS, B.T.T.; SILVA, J.R.; FARIAS, R.C.; MATOS, T.A.L. Guia Ilustrado das Abelhas "Sem-Ferrão" das Reservas Amanã e Mamirauá, Amazonas, Brasil

(Hymenoptera, Apidae, Meliponini). **Instituto de Desenvolvimento Sustentável Mamirauá, MCT/IDSM**, 267f, 2013.

OLIVEIRA-PEREIRA, Y.N.; REBELO, J.M.M. Species of Anopheles in Pinheiro municipality (Maranhão), endemic area of malaria. **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical**, v.33, p.443-450, 2000.

ODUM, E. P. & BARRET G.W. **Fundamentos de Ecologia**. 5 ed. São Paulo: Thompson Learning, 2007.

PEDRO, S.R.M. The Stingless Bee Fauna In Brazil (Hymenoptera: Apidae). **Sociobiology** v.61, n.4, p.348-354, 2014.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biol Med**. v.26, p.1231-1237, 1999.

REBELO, J. M. M.; RÊGO, M. M. C; ALBUQUERQUE, P. M. C. de. Abelhas (Hymenoptera, Apoidea) da Região Setentrional do Estado do Maranhão, Brasil. In: MELO, G. A. R.; ALVES-DOS-SANTOS, I. (Ed.). Apoidea Neotropica: homenagem aos 90 anos de Jesus Santiago Moure. Criciúma: UNESC, p. 265-278, 2003.

REBÊLO, J.M.M.; CABRAL, A.J..M. Abelhas euglossinae de Barreirinhas, zona do litoral da Baixada Oriental Maranhense. **Acta Amazônica**, v.27, n.2, p.145-152, 1997.

REBELO-MOCHEL, F.; CUTRIM, M.V.J.; CORREIA, M.M.F.; IBAÑEZ, M.S.R.; AZEVEDO, A.C.G.; OLIVEIRA, V.M.; PESSOA, C.R.D.; MAIA, D.C.; SILVEIRA, P.C.; IBAÑEZ-ROJAS, M.O.A.; PACHECO, C.M.; COSTA, C.F.M.; SILVA, L.M.; PUISECK, A.M.B. Degradação dos manguezais da Ilha de São Luís (MA): processos naturais e antrópicos. In: Prost, M.T.; Mendes, A.C. (Org.). Ecosistemas costeiros: impactos e gestão ambiental. Belém: **Editora do Museu Paraense Emílio Goeldi**, v.1, p. 113-131, 2001.

RIBEIRO-JUNIOR, J. A., FRANCHIN, M., CAVALLINI, M. E., DENNY, C., ALENCAR, S.M., IKEGAKI, M., ROSALEN, P. L. Gastroprotective effect of geopropolis from *Melipona scutellaris* is dependent on production of nitric oxide and prostaglandin. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, p.1-5, 2015.

SALES, T. **Indicadores sobre a Baixada Maranhense são mapeados em estudo**. Disponível em: <http://www.fapema.br/site2012/index.php?option=com_content&view=article&id=3192:indicadores-sobre-a-baixada-maranhense-sao-mapeados-em-estudo&catid=101:noticias-destaque&Itemid=117>. Acesso em : 10/10/2016.

SANO, E. E.; ROSA, R.; BRITO, J. L. S. & FERREIRA, L. G. Mapeamento semidetalhado do uso da terra do Bioma Cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 43, n. 1, p.153-156, 2008.

SANO, E.E.; FERREIRA, L.G.; ASNER, G.P. & STEINKE, E.T. Spatial and temporal probabilities of obtaining cloud-free Landsat images over the Brazilian tropical savanna. **International Journal of Remote Sensing**, v.28, p.2739-2752, 2007.

SANTIAGO, L.R. **Variabilidade genética de *Tetragonisca angustula* (Hymenoptera, Apidae, Meliponini) de meliponários**. São Paulo, 131f. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 2013.

SANTOS, J.R. **Substâncias flavonoídicas e fenólicas do extrato hidroalcoólico de geopropolis de *Melipona fasciculata***. São Luís, 45f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde)-Programa de Pós graduação em Ciências da Saúde, Universidade Federal do Maranhão, 2010.

SANTOS, R.M.S.; SANTOS, J.O.; MIRANDA, R.C.; NÓBREGA, I.G.M.; MARACAJÁ, P.B.. Meliponicultura: Oportunidade de renda complementar para os quilombolas do município de Diamante – PB.III Congresso nordestino de apicultura e meliponicultura. **Caderno verde de agroecologia e desenvolvimento sustentável (CVADS)**. v.3, n.2, p.6, 2013.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; CINTRON-MOLERO, G.; SOARES, M.L.G. “Chapter Nine: Mangroves as indicators of sea level change in the muddy coasts of the world”. **Proceedings in Marine Science**, v.4, p.245-262, 2002.

SEMATUR (Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Turismo do Maranhão). 1991.

SILVA, C.C.E.; MUNIZ P.M.; NUNOMURA, S.C.R.; ZILSE, C.A.G. Constituintes fenólicos e atividade antioxidante da geoprópolis de duas espécies de abelhas sem ferrão amazônicas. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p.628-633, 2013.

SILVA, H. G.; FIGUEIREDO, N.; ANDRADE, G. V. Estrutura da vegetação de um cerradão heterogeneidade regional do Cerrado no Maranhão, Brasil. **Revista Árvore**, v. 32, n. 5, p.921-930. 2008.

SILVA, W.P.; PAZ, J.R.L.; Abelhas sem ferrão: muito mais do que uma importância econômica. **Natureza on line** v.10, n.3, p.146-152, 2012.

SLAA, E. J.; CHAVES, L. A. S.; MALAGODI, B. K. S.; HOFSTEDE, F. E. Stingless bees in applied pollination: practice and perspectives. **Apidologie**, n. 37, p. 293-315, 2006.

SOUZA, G.H.B.; MELLO, J.C.P.; LOPES, N.P. FARMACOGNOSIA: Coletânea Científica, Editora UFOP (Universidade Federal de Ouro Preto), Ouro Preto, 372f. 2012.

SOUZA, S. A. D.; CAMARA, C. A.; SILVA, E. M.S.; SILVA, T. M. S.; “Composition and antioxidant activity of geopropolis collected by *Melipona subnitida* (Jandaira) bees”. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v.2013, p.142-147, 2013.

SOUZA, S.A. **Estudo químico e avaliação da atividade antioxidante da geoprópolis da abelha sem ferrão jandaira (*Melipona subnitida* Ducke)**. Recife, 96f. Dissertação (Mestrado em Química de Compostos Bioativos). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Química. Recife, Pernambuco, 2012.

SOUZA, S.A.; DIAS, T.L.M.F.; SILVA, T.M.G.; FALCÃO, R.A.; ALEXANDREMOREIRA, M.S.; SILVA, E.M.S.; CAMARA, C.A.; SILVA, T.M.S. Chemical composition, antinociceptive and free radical-scavenging activities of geopropolis from *Melipona subnitida* Ducke (Hymenoptera: Apidae: Meliponini). **Sociobiology**, v.61,n. 4, p.560-565, 2014.

SOUZA, U.D.V. **Dinâmica da paisagem da área do povoado de Ponta do Mangue, Município de Barreirinhas – Maranhão**. São Luís, 70f. Monografia (Graduação em Geografia)–Universidade Federal do Maranhão, São Luís-MA, 2007.

TANNUS, R. N. **Funcionalidade e sazonalidade sobre o cerrado e sobre o ecótono floresta-cerrado: uma investigação com dados micrometeorológicos de energia e CO₂**. Dissertação de Mestrado (Ecologia de Agrossistemas) Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz). Piracicaba, 2004.

VELIKOVA, M.; BANKOVA, V.; MARCUCCI, M. C.; TSVETKOVA, I.; KUJUMGIEV, A. Chemical composition and biological activity of propolis from brazilian meliponinae. **Zeitschrift für Naturforschung**, v.55c, p.785 – 789, 2000.

VENTURIERI, G.C. The impact of Forest exploitation on Amazonian stingless bees (Apidae, Meliponini). **Genetics and Molecular Research**. v.8, p.684-689, 2009.

VENTURIERI, G.C.; RAIOL, V.F.O.; PEREIRA, C.A.B. Avaliação da introdução da criação racional de *Melipona fasciculata* (apidae: meliponina), entre os agricultores familiares de Bragança - PA, Brasil. **Biota Neotropica**, v.3, n.2, 2003.

VILLAS-BÔAS, J. Manual tecnológico: mel de abelhas sem ferrão. Série Manual Tecnológico. Brasília, **Instituto Sociedade, População e Natureza**, 2012.

WALTER, B. M. T. **Fitofisionomias do Bioma Cerrado: síntese terminológica e relações florísticas**. 2006. Tese (Doutorado em Ecologia) - Programa de Pós Graduação em Ecologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

WWF, World Wide Fund for Nature. **Biomass Brasileiros**. 2000. Disponível em: http://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/questoes_ambientais/biomass/. Acesso em 05 de fevereiro de 2017.