UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

MATHEUS PEREIRA PEREIRA

Desenvolvimento de compósitos de amido de mandioca nativo e modificado por aquecimento à seco reforçados com argila

São Paulo
2021

MATHEUS PEREIRA PEREIRA

Desenvolvimento de compósitos de amido de mandioca nativo e modificado por aquecimento à seco reforçados com argila

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

São Paulo
2021

MATHEUS PEREIRA PEREIRA

Desenvolvimento de compósitos de amido de mandioca nativo e modificado por aquecimento à seco reforçados com argila

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientadora:
Prof.ª Titular Carmen Cecilia Tadini

São Paulo
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 23 de novembro de 2021

Assinatura do autor: Matheus Pereira Pereira

Assinatura do orientador: Carlos Tallimo

Catalogação-na-publicação

Pereira, Matheus Pereira
Desenvolvimento de compósitos de amido de mandioca nativo e modificado por aquecimento à seco reforçados com argila / M. P. Pereira – versão corr. -- São Paulo, 2021.
64 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Materiais compósitos 2.Amido 3.Argilas 4.Plásticos biodegradáveis 5.Aquecimento à seco I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

PEREIRA, M. P. **Desenvolvimento de compósitos de amido de mandioca nativo e modificado por aquecimento à seco reforçados com argila**. 2021. (Mestrado em Ciências: Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2021.

Aprovado em: 21/10/2021

Banca Examinadora

Prof. Dr.	Carmen Cecilia Tadini
Instituição:	PQI- EPUSP
Julgamento:	Aprovado
Prof. Dr.	Bianca Chieregato Maniglia
Instituição:	FFCLRP-USP
Julgamento:	Aprovado
Prof. Dr.	Carla Ivonne La Fuente Arias
Instituição:	ESALQ
Julgamento:	Aprovado

Aos meus pais Geonísio Pereira e Maria do Socorro Pereira, minha irmã Maria Beatriz Guimarães, minha tão amada tia Gercilia Pereira (in memoriam) e amigos, dedico esta obra, fruto do meu trabalho, à vocês pela dádiva da vossa presença na minha jornada, pelo vosso amor vivenciado, valores ensinados e sonhos proporcionados.

AGRADECIMENTOS

Assim como diversas etapas da vida, a pós-graduação não foi algo simples e fácil. Se assim posso definir, foi um fenômeno de transformação que não só me tornou em uma personalidade titulada, mas em alguém com uma estrutura totalmente diferente da pessoa que era. Quando falo de estrutura, falo de todo aquele compilado vivenciado que demandou uma bela gestão racional e emocional para elevar e aperfeiçoar meus valores humanos, extinguir a propagação do ego, ganância, arrogância e ignorância, podendo afirmar que hoje sou a minha melhor versão.

Como um humilde membro desse mundo, ainda navegando pelo mar da ignorância, reconhecendo meus limites e atributos, agradeço a DEUS por fomentar cada passo meu, do amanhecer ao anoitecer todos os dias, proporcionando viver na plenitude da gratidão e sabedoria.

Expresso o incalculável reconhecimento aos que me concederam tudo! Meu pai, minha mãe e minha irmã. Todo o suporte concedido por vocês me fez voar alto e conquistar grandes momentos, MUITO OBRIGADO!

Aos que acompanharam meus passos de perto, com suas inúmeras dicas e conselhos, os *roomates* que ajudaram, apoiaram e viveram com esse Macapaense como ninguém ANTÔNIO e MARCOS, MUITO OBRIGADO! E claro os presentes que SP me deu, YARA, IZADORA, ANDERSON, RAUL e TATU OBRIGADO.

Minha grande parceira de jornada acadêmica e da vida, FLÁVIA MANUELA, quase 10 anos caminhando juntos rumo ao sucesso, MUITO OBRIGADO!

Aos meus amigos que mesmo longe, se fizeram presentes em momentos elementares que guardo no coração e alma nossa amizade, ALINE, ERICA, LAÍS, MANUELLA, RAFAELA, BRUNO, GABRIEL e PETRIK, MUITO OBRIGADO.

Aos amigos que fiz durante o curso, BIANCA, BRUNELLA, CRISTINA, IVANA, MIRIAN e RODRIGO por todo o suporte e convivência durante esse período juntos, MUITO OBRIGADO!

Agradeço ao LEC pelo suporte da Professora Idalina Aoki, ao ICB pela ideia base do projeto ao lado da Professora Margareth Capurro e aos membros do LEA, Ivan, Vanessa, Carla, Professor Jorge Gut e com devido realce a Professora Carmen Tadini, pelo acolhimento do pedido de orientação, pela presteza dada ao andamento do projeto e confiança na elaboração dele.

“O contraste gera a consciência”

(Lúcia Helena Galvão)

RESUMO

PEREIRA, Matheus Pereira. **Desenvolvimento de compósitos de amido de mandioca nativo e modificado por aquecimento à seco reforçados com argila**. 2021. 64 f. (Mestrado em Ciências: Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2021.

No presente trabalho, compósitos biodegradáveis de amido de mandioca nativo e modificado por aquecimento à seco (DHT) reforçados com argila foram desenvolvidos e caracterizados. Os compósitos foram obtidos pelo método *casting* utilizando amido nativo (NS) e modificado por 2h (DHT_2h) e 4h (DHT_4h), glicerol e água foram empregados como plastificantes e quatro concentrações diferentes de argila do tipo bentonita sódica (0, 2, 5, e 7) g/100 g de amido foram testadas. Os filmes foram caracterizados quanto às suas propriedades físicas (espessura, molhabilidade, solubilidade e umidade), propriedades mecânicas (resistência máxima à tração, elongação na ruptura, módulo de elasticidade) e permeabilidade ao vapor de água. Ao total 12 formulações diferentes foram obtidas com aspectos preliminares sem deformações com espessura e umidade uniformes. A modificação do amido e diferentes teores de argila influenciaram estatisticamente as propriedades mecânicas e a permeabilidade ao vapor de água. Os compósitos apresentaram maior resistência à tração com o aumento do teor de argila (de 16,96 ± 2,45MPa para 23,14 ± 2,85 MPa DHT_4h) assim como menor elongação decorrente ao tempo de tratamento do amido (18,08 ± 3,82 % NS para 7,61 ± 1,41 % DHT_4h). A redução da permeabilidade ao vapor de água foi registrada no mesmo sentido (1,71 ± 0,31×10^{-9} g·s^{-1}·m^{-1}·Pa^{-1} NS para 1,20 ± 0,11×10^{-9} g·s^{-1}·m^{-1}·Pa^{-1} DHT_4h). A solubilidade dos filmes não reduziu com o pré-tratamento do amido e a superfície dos filmes apresentou característica hidrofílica com valores de ângulo de contato menores de 45°. Os compósitos com amido modificado e argila apresentaram melhor desempenho que o amido nativo nas propriedades mecânicas. Tais fatores reduziram a permeabilidade ao vapor de água, porém não foram significativos na redução da sensibilidade à água.

Palavras-chave: compósitos biodegradáveis, *casting*, bentonita sódica, DHT.

ABSTRACT

PEREIRA, Matheus Pereira. **Composite development of native and Dry Heating Treatment modified cassava starch reinforced with clay**. 2021. 64 p. Dissertation (Master of Science: Chemical Engineering) - Escola Politécnica, University of São Paulo, São Paulo. 2021.

In the present work, it was proposed to develop and characterize biodegradable composites of native and modified cassava starch by dry heating treatment (DHT) reinforced with clay. The composites were obtained by casting technique using native (NS) and modified cassava starch for 2h (DHT_2h) and 4h (DHT_4h), glycerol and water as plasticizers, and four different concentrations of sodium bentonite clay (0, 2, 5, and 7) g/100 g of starch were tested. The films were characterized concerning physical properties (thickness, wettability, solubility and water content), mechanical properties (maximum tensile strength, elongation at the break and elastic modulus) and water vapor permeability. A total of 12 different composites were obtained with no deformations, uniform thickness and water content. The starch modification and different concentrations of clay significantly influenced the mechanical properties and water vapor permeability. The composites showed higher tensile strength with increasing clay content (from 16.96 ± 2.45 MPa to 23.14 ± 2.85 MPa for DHT_4h) as well as lower elongation according to the starch treatment time (18.08 ± 3.82 % for NS to 7.61 ± 1.41 % for DHT_4h). The reduction in water vapor permeability was registered in the same way ($1.71 \pm 0.31\times10^{-9}$ $g\cdot s^{-1}\cdot m^{-1}\cdot Pa^{-1}$ for NS to $1.20 \pm 0.11\times10^{-9}$ $g\cdot s^{-1}\cdot m^{-1}\cdot Pa^{-1}$ for DHT_4h). The solubility of the films did not reduced with the starch pre-treatment used, and the surface of the films showed a hydrophilic character with contact angle values smaller than 45°. Composites with modified starch and clay showed better performance than native starch in mechanical properties. These factors reduced the water vapor permeability but were not significant in reducing its water sensitivity.

Keywords: biodegradable composites, casting, sodium bentonite, DHT.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura molecular da amilose (A) e amilopectina (B) com seus respectivos arranjos estruturais.....19
Figura 2 **-** Tipos de arranjos resultantes da mistura polímero-argila 25
Figura 3 - Ciclo biológico do Aedes aegypti: A – Fase adulta do mosquito, indivíduo/fonte de alimento, B – Mosquito fêmea alimentada, C – Fase ovos, D – Fase larva, E – Fase pupa 27
Figura 4 **-** Etapas de preparação dos filmes de amido de mandioca nativo ou modificado, com ou sem argila.....32
Figura 5 - Compósitos de amido de mandioca nativo. A, B, C, D respectivamente são os filmes com concentrações de argila (0, 2, 5 e 7) g/100 g de amido.....37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Espessura (mm) dos compósitos de amido de mandioca nativo (NS) e modificado por aquecimento à seco por 2h e 4h (DHT_2h e DHT_4h), reforçados com argila. 38
Tabela 2 - Umidade (g/100 g b.u.) dos compósitos produzidos com amido de mandioca nativo (NS) e modificado por aquecimento à seco por 2h e 4h (DHT_2h e DHT_4h), reforçados com argila. 39
Tabela 3 - Valores dos ângulos de contato de filmes de amido de mandioca nativo (NS) e modificado por aquecimento à seco por 2h e 4h (DHT_2h e DHT_4h), reforçados com argila. 40
Tabela 4 - Solubilidade em água de compósitos de amido de mandioca nativo (NS) e modificado por aquecimento à seco por 2h e 4h (DHT_2h e DHT_4h), reforçados com argila. 42
Tabela 5 - Máxima resistência à tração (MPa) de compósitos de amido de mandioca nativo (NS) e modificado por aquecimento à seco por 2h e 4h (DHT_2h e DHT_4h), reforçados com argila. 43
Tabela 6 - Percentual de elongação na ruptura de compósitos de amido de mandioca nativo (NS) e modificado por aquecimento à seco por 2h e 4h (DHT_2h e DHT_4h), reforçados com argila. 44
Tabela 7 - Módulo de Young (MPa) dos compósitos de amido de mandioca nativo (NS) e modificado por aquecimento à seco por 2h e 4h (DHT_2h e DHT_4h), reforçados com argila. 45
Tabela 8 - Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos compósitos de amido de mandioca nativo (NS) e modificado por aquecimento à seco por 2h e 4h (DHT_2h e DHT_4h), reforçados com argila. 46

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13
1.1 OBJETIVO 15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16
2.1 MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS 16
2.1.1 Amido 18
2.1.2 Pré-tratamento e modificação do amido 20
2.2 COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE AMIDO 22
2.2.1 Argilominerais 24
2.3 CONJUNTURA SANITÁRIA DO A*edes aegypti* e MECANISMOS DE COMBATE 26
2.3.1 Materiais biodegradáveis em armadilhas contra *Aedes aegypt* 29
3 MATERIAL E MÉTODOS 31
3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 31
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES 33
3.2.1 Propriedades físicas 33
3.2.2 Propriedades mecânicas 35
3.2.3 Permeabilidade ao vapor de água (*PVA*) 35
3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA 36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 37
4.1 APARÊNCIA PRELIMINAR DOS COMPÓSITOS 37
4.2 PROPRIEDADES FÍSICAS 38
4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS 43
4.4 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA 46
5 CONCLUSÕES 48
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 50
REFERÊNCIAS 51

1 INTRODUÇÃO

A produção de materiais em escala global, adere cada vez mais ao conceito de biodegradabilidade, em resposta ao impacto ambiental acarretado nos últimos anos pelos descartes inapropriados. Significa dizer que os produtos não são exclusivamente obtidos a partir de fontes convencionais (fontes não renováveis), mas sim de fontes alternativas ou híbridas, que quando descartados na natureza causam transtornos menores e principalmente apresentam tempo menor para se decompor (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002).

Uma das alternativas em destaque quanto ao desenvolvimento de materiais biodegradáveis, é o amido. Trata-se de um polissacarídeo (polímero natural) de origem vegetal e abundante, muito consumido devido sua versatilidade quanto à aplicação. Se destaca na comunidade acadêmica devido sua capacidade de conformação em materiais com elevado potencial para substituir plásticos convencionais a partir de diferentes técnicas de processamentos e formulações avaliadas (ZHANG; REMPEL; LIU, 2014).

O amido nativo e/ou modificado quando processado na presença de aditivos, apresenta propriedades mecânicas e de barreira das mais diferenciadas (BERTOLINI, 2009). Nos casos de incorporação de argilominerais, são diversos os trabalhos que resultaram em compósitos com propriedades, como resistência mecânica, permeabilidade ao vapor de água e solubilidade com alto desempenho (CYRAS et al., 2008; DEAN; YU; WU, 2007; LA FUENTE et al., 2019; SOUZA et al., 2012; TANG; ALAVI; HERALD, 2008).

O desenvolvimento de um compósito de amido com características específicas é um desafio, pois os parâmetros de processamento, composição das formulações utilizadas e a interação entre esses fatores apresentam potencial para atribuir propriedades aperfeiçoadas assim como uma durabilidade compatível com a necessidade desse novo material (CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009; ZIA-UD-DIN; XIONG; FEI, 2017).

Uma possível aplicação que se faz presente é produzir recipientes para conter bioinseticidas em soluções aquosas. Um exemplo de bioinseticida é o *Bacillus thuringiensis israelenses* (BTI) (DengueTech®), que atua diretamente nos sítios com água em condições favoráveis, interrompendo o ciclo de desenvolvimento das larvas

do *Aedes aegypti* (SANCHES et al., 2005), garantindo assim um controle populacional do inseto (BRAVO et al., 2011).

O mecanismo de atuação do BTI depende de monitoramento constante e periódico do recipiente no qual é inserido, visto que com o passar do tempo, o bioinseticida perde sua eficácia e ao invés desse dispositivo servir como armadilha para ceifar as larvas, se torna um criadouro do mosquito devido as condições em que se encontra (BOYCE et al., 2013). Além de existirem locais que nem sempre permitem esse acompanhamento, outro entrave são os recipientes utilizados que não se degradam rapidamente no ambiente, e a partir de um descarte incorreto ou pela falta de fiscalização da ação do BTI, novos criadouros podem surgir configurando barreiras para a ampla implementação de instrumentos como esse no combate ao inseto (BOYCE et al., 2013).

Assim, recipientes produzidos de materiais que naturalmente se degradariam no ambiente, em contato com água, após o período de eficácia do bioinseticida, preveniria que o mesmo se torne um criatório do inseto (ARAÚJO et al., 2013; BRAVO et al., 2011).

1.1 OBJETIVO

Aliando ao conceito de sustentabilidade na produção de materiais a partir de fontes renováveis e tecnologias limpas o presente trabalho traz como proposta o desenvolvimento e avaliação de compósitos de amido de mandioca nativo e modificado por secagem à seco, reforçados com argila.

Para que o objetivo da pesquisa seja alcançado, as seguintes etapas foram estabelecidas:

- Pesquisa bibliográfica para que haja compreensão e alocação do contexto do problema;
- Procedimento experimental para o desenvolvimento e caracterização do compósito quanto à sua resistência mecânica, hidrofobicidade e solubilidade em água;
- Verificar a influência da modificação do amido e da incorporação da argila em diferentes proporções sobre o desempenho do compósito.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão abordados conceitos e fundamentos necessários para a compreensão do presente trabalho, elementos já discutidos e consolidados em pesquisas anteriores acerca da obtenção de materiais biodegradáveis obtidos a partir de amido de mandioca. Assim como discorrer sobre a modificação do amido e o emprego de argilominerais para a obtenção de compósitos. Por fim uma explanação do cenário atual do vetor do *Aedes aegypti* no qual pode vir a ser combatido por meio de armadilhas biodegradáveis utilizando bioinseticidas.

2.1 MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS

A ascensão dos debates e providências para minimizar os impactos gerados pelo descarte de materiais que não degradam em curto prazo no meio ambiente, promoveu mudanças nas condutas não só de pequenos e grandes empreendimentos ao redor do mundo, mas também nas políticas públicas para o exercício da consciência coletiva do consumo sustentável desse tipo de material (DILKES-HOFFMAN et al., 2018; LUYT; MALIK, 2018).

O acúmulo se tornou um dos fatores de maior transtorno visto que dentre as soluções para mitigar tal problema é aguardar que a degradação nas condições adequadas dos materiais descartados seja concluída. A gestão de resíduos recebeu um grande destaque nesse sentido pois além de promover ações como a separação e o devido destino de cada material, contribui com a redução do acúmulo de materiais descartados e principalmente daqueles que não podem ser introduzidos em cadeias de reciclagem (ALI et al., 2021; DILKES-HOFFMAN et al., 2018).

Apesar de apresentar uma perspectiva muito promissora para atenuar esse problema, na prática a gestão de resíduos não se encontra em pleno funcionamento em todas as regiões do país assim como em boa parte do globo, visto que uma viabilidade econômica, energética e ambiental deve estar sólida para sua implementação (ALI et al., 2021; DILKES-HOFFMAN et al., 2018).

Os biodegradáveis são exemplos de materiais disponíveis no mercado como alternativos aos plásticos convencionais, que podem contribuir com a redução do acúmulo de resíduos descartados na natureza, haja vista que o seu tempo de degradação é menor (ALI et al., 2021; LUYT; MALIK, 2018).

A característica de se degradar em prazo menor do que os polímeros convencionais está associada principalmente a composição química desse material que na presença de organismos e/ou enzimas do ambiente são convertidos em dióxido de carbono, água e biomassa após processos de hidrólise e oxidação (ALI et al., 2021; ZHENG; YANFUL; BASSI, 2005).

Os biodegradáveis podem ser classificados em dois grupos, considerando os insumos utilizados: os sintéticos que correspondem aos polímeros oriundos de fontes não renováveis (petróleo e gás) e os naturais que são sintetizados a partir de fontes naturais e renováveis (plantas, microrganismos e/ou biomassa) (DILKES-HOFFMAN et al., 2018; ZHENG; YANFUL; BASSI, 2005).

Os biodegradáveis hoje integram a produção de sacolas plásticas, embalagens de alimentos, bebidas e recipientes diversos e dentre os insumos que lideram a produção de biodegradáveis estão o ácido poliláctico (PLA) e as misturas de amido (*starch blends*) (DILKES-HOFFMAN et al., 2018; GEYER, 2020; ZHENG; YANFUL; BASSI, 2005).

O potencial que os biodegradáveis possuem para auxiliar na mitigação dos problemas causados pelo descarte e acúmulo de resíduos é real, no entanto ainda representa uma fração mínima perante a produção global de plásticos obtidos de fontes não renováveis (GEYER, 2020).

Compreensível visto que a tecnologia hoje utilizada no processamento de materiais plásticos de origem não renovável já foi aperfeiçoada durante décadas, e o arcabouço para sustentar a produção em larga escala de uma tecnologia como a dos biodegradáveis é relativamente recente (ALI et al., 2021; DO VAL SIQUEIRA et al., 2021; GEYER, 2020).

A produção científica no início dos anos 90 acerca de materiais biodegradáveis foi um marco pois trouxe o desenvolvimento de elementos com perspectiva de implementação comercial. A investigação por materiais produzidos a partir de amido por exemplo, aos poucos consolidou projetos com resultados promissores para ingressar na cadeia produtiva de biodegradáveis e hoje corresponde a um dos insumos mais utilizados para a obtenção desses materiais (BASTIOLI, 1998; LUYT; MALIK, 2018; PALETTA et al., 2019).

2.1.1 Amido

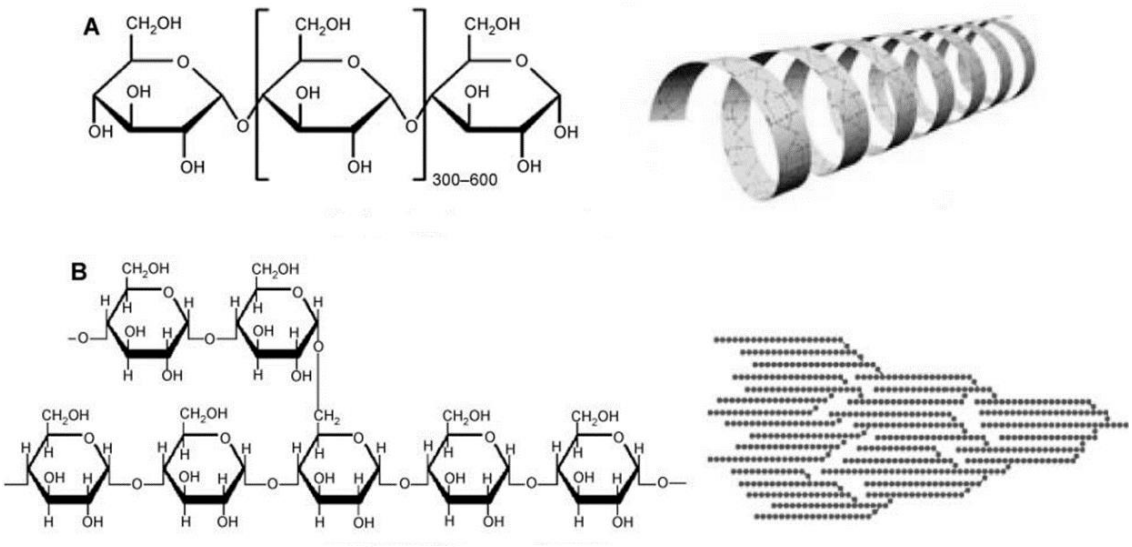
Dentre as demais fontes de obtenção de biodegradáveis, o amido vem ocupando espaço como uma fonte natural, abundante e encontra-se em posição que garante a importância do desenvolvimento de trabalhos que investigam o aperfeiçoamento de suas propriedades e potenciais aplicações (ANDERSSON, 2008; FELTRIN, 2012; SANTOS, 2015, WYATT; WYATT 2017).

Um dos componentes mais versáteis e muito utilizado pela agroindústria, de papel e química, o amido vem integrando o desenvolvimento de materiais considerando a sua gama de atributos. É a principal fonte energética sintetizada pelas plantas, distribuídas em inúmeras espécies e armazenada em diversas partes das plantas. É classificado como um carboidrato complexo visto que é composto de dois polissacarídeos (polímeros de glicose), a amilose e a amilopectina (BERTOLINI, 2009; MARTIN; SMITH, 1995; WHISTLER; BEMILLER; PASCHALL, 2012).

A amilose é predominantemente composta por cadeias lineares de unidades de glicose com ligações do tipo α-D-(1-4) e a amilopectina consiste em cadeias lineares com o mesmo padrão de ligação, todavia contém ramificações nas cadeias com segmentos ligados por α-D-(1-6). A proporção entre a amilose e amilopectina depende de sua fonte e é determinante para compreender o comportamento do amido em fenômenos de transformação térmica (BERTOLINI, 2009; SOUZA, 2011).

O amido natural quando extraído e isolado, possui uma forma granular e ao ser observado em microscopia ótica de luz polarizada, sua estrutura apresenta um arranjo semicristalino correspondente ao padrão de birrefringência no formato de cruz de malta: uma característica provocada pela interação de pontes de hidrogênio entre as moléculas apresentadas na Figura 1, sendo a amilose (A) com arranjo helicoidal e a amilopectina (B) com agrupamento *cluster* (MOULAY, 2013; SOUZA, 2011).

Figura 1 - Estrutura molecular da amilose (A) e amilopectina (B) com seus respectivos arranjos estruturais



Fonte: Adaptado de MOULAY (2013)

Devido sua baixa solubilidade em água em temperatura ambiente, é necessária energia na forma de calor para promover seu processamento e devida aplicação. Quando processado, um dos indicativos da efetiva transformação é dada pela perda da birrefringência (transformação irreversível) que resulta em um novo arranjo que depende do mecanismo no qual foi submetido (BERTOLINI, 2009; MOULAY, 2013). Geralmente ocorre de duas formas, na presença de alto ou baixo conteúdo de água. O primeiro trata da gelatinização do amido, em que a suspensão aquosa é aquecida, a interação entre seus componentes é rompida (perda da cristalinidade), resultando no aumento da viscosidade e da solubilidade, bem como na redução da sua opacidade. Quando o gel é resfriado, as moléculas apresentam tendência em se reorganizar novamente (retrogradação do amido), adquirindo rigidez e menor opacidade (GUTIÉRREZ; ALVAREZ, 2018; ZHANG; REMPEL; LIU, 2014).

Quando processado em baixo conteúdo de água, mesmo na presença de calor, o grânulo requer altas taxas de cisalhamento para que seja obtido um novo arranjo molecular, resultando assim no amido termoplástico (GUTIÉRREZ; ALVAREZ, 2018; ZHANG; REMPEL; LIU, 2014).

Além de depender das condições e do tipo de processamento, a constituição primária do amido é um parâmetro que influencia diretamente as propriedades do

produto. Essa composição varia desde a safra, até mesmo da parte da planta na qual é extraído (PANDEY et al., 2005).

Apesar das diferentes fontes de amido, e sua relação com sua composição elementar, no Brasil uma fonte muito explorada é a raiz de mandioca (SOUZA, 2011). A espécie *Manihot esculenta Crantz* abundante no setor de plantio comercial e na produção de fécula (amido denominado quando é obtido a partir de raízes e tubérculos) no país, recebeu grandes investimentos nos últimos anos colocando o Brasil em 5º lugar no ranqueamento mundial de produção, assim como ocupou a mesma posição entre as *commodities* mais produzidas no ano de 2018, conforme relatório da Food and Agriculture Organization of United Nations – FAO (FAO, 2018).

Mesmo com a sazonalidade de seu cultivo, a contribuição em termos econômicos é de grande relevância. Considerando suas projeções em relação ao seu processamento em outros setores como no desenvolvimento de materiais, essa matéria-prima participando da constituição de materiais que outrora eram produzidos exclusivamente de fontes não renováveis, contribui com a sustentabilidade (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002; PANDEY et al., 2005).

2.1.2 Pré-tratamento e modificação do amido

As técnicas de pré-tratamento que antecedem o processamento principal da matéria-prima, é empregado para alterar a estrutura, arranjo e até mesmo a composição de materiais visando superar suas limitações e resultar em um produto com propriedades diferenciadas daqueles disponíveis no mercado (MANIGLIA et al., 2020b; ZIA-UD-DIN; XIONG; FEI, 2017). Com o objetivo de empregar o amido em materiais com propriedades diferenciadas, o pré-tratamento físico, químico ou enzimático é aplicado.

O pré-tratamento químico usualmente envolve reações com solventes orgânicos que irão promover um novo arranjo molecular na estrutura do amido nativo, introduzindo substituintes (usualmente grupos funcionais que interagem com os radicais OH^- disponíveis na cadeia do amido) nas cadeias. Estes poderão atribuir melhor afinidade com outros aditivos ou modificar um determinado parâmetro de processo como a redução da temperatura de gelatinização ou de transição vítrea (KAUR et al., 2012; ZIA-UD-DIN; XIONG; FEI, 2017).

A principal desvantagem do pré-tratamento químico é que a aplicação de solventes pode gerar resíduos tóxicos e restringir a aplicação do amido modificado no uso de materiais com riscos potenciais de contaminação, como por exemplo em embalagens para alimentos (MANIGLIA et al., 2020a).

A modificação do amido por pré-tratamento enzimático, vem sendo explorado na última década, pois apresenta potencial para alterar as propriedades térmicas, a solubilidade e viscosidade do amido, o que desperta interesse principalmente na indústria alimentícia, têxtil e do papel. É uma tecnologia emergente, o que justifica ainda ser sensível para extrapolar sua implementação além de ensaios laboratoriais (PUNIA, 2020; ZIA-UD-DIN; XIONG; FEI, 2017).

Por outro lado, o pré-tratamento físico (que pode ser térmico ou não-térmico) pode ser uma alternativa eficiente na modificação do amido. Por não utilizar solventes, tem sido muito investigado visando sua aplicação em alimentos, e não necessariamente o produto precisa levar o selo de amido modificado (PUNIA, 2020; ZIA-UD-DIN; XIONG; FEI, 2017).

Além de ser considerado simples, de baixo custo e ecologicamente amigável (*eco-friendly*), o pré-tratamento físico do amido vai de acordo com linhas que buscam depender cada vez menos de solventes e contribuir com a redução de resíduos potencialmente tóxicos que limitam a introdução do amido modificado seja em alimentos ou até mesmo na obtenção de materiais (MANIGLIA et al., 2020b; PUNIA, 2020).

No pré-tratamento físico, diferentes combinações de temperaturas e teores de umidade são empregadas, assim como cisalhamento, pressão e radiação podem ser introduzidos de modo complementar ou sucessivo na tentativa de obter um amido com características distintas (MANIGLIA et al., 2020b; ZIA-UD-DIN; XIONG; FEI, 2017).

Entre os pré-tratamentos físicos empregados, tem-se o aquecimento à seco (do inglês *Dry Heating Treatment* - DHT), em que o amido com baixo conteúdo de água (7 – 13) g/100 g é submetido ao aquecimento (130 – 200) °C, por um período entre 1 h a 24 h. Na cadeia polimérica do amido nativo ocorre a formação de grupos carbonilas pela oxidação das hidroxilas nas posições C-2, C-3 e C-6, assim como ocorre a redução do tamanho molecular provocado pela cisão (despolimerização) de ligações glicosídicas do tipo α-D-(1-4), pela perda das ramificações da amilopectina

e o encurtamento da amilose (LIMA et al., 2020, 2021; MANIGLIA et al., 2020c; ZIA-UD-DIN; XIONG; FEI, 2017).

Pesquisas recentes apontam que o amido modificado por meio dessa técnica apresenta características similares ao amido submetido ao pré-tratamento químico do tipo ligação cruzada. Além das alterações já mencionadas o amido tratado por aquecimento à seco apresentou redução da solubilidade, poder de inchamento e viscosidade aparente, por outro lado aumento da firmeza do gel e a transmitância à luz (LIMA et al., 2021; MANIGLIA et al., 2020a; SUN et al., 2014).

O pré-tratamento por meio físico além de apresentar outras vantagens já mencionadas e a perspectiva de contribuir para que o amido modificado possa apresentar um melhor desempenho das propriedades mecânicas e de barreira, não gera resíduos tóxicos, não emprega solventes, podendo ser considerado para a produção de materiais sustentáveis (ALI et al., 2021; KAUR et al., 2012; LIMA et al., 2021; MANIGLIA et al., 2020b).

2.2 COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE AMIDO

Um novo desafio acompanhou pesquisadores e engenheiros no início dos anos 90 do século XX, o de desenvolver materiais capazes de se degradar em prazo menor que os convencionalmente utilizados, visando atender demandas em termos de responsabilidade ambiental, e garantir produtos com características equivalentes àqueles obtidos por fontes não renováveis (CALLISTER, 2013).

Assim é introduzido o conceito de compósito que deriva de uma mistura entre elementos distintos entre si, em proporções e condições adequadas que permitam sintetizar um novo material que possua proporcionalmente propriedades e características desejadas de ambos (CALLISTER, 2013).

Diante dessa nova técnica, diversos materiais foram desenvolvidos como àqueles empregados em aeronaves espaciais, em estruturas de extração de petróleo em águas profundas, dispositivos eletrônicos, entre outros (CALLISTER, 2013; PANDEY et al., 2005).

A combinação de dois ou mais elementos permitem o desenvolvimento de materiais que podem ser empregados em muitas finalidades. No caso de compósitos utilizando amido de mandioca, estudos sugerem ser muito promissora sua aplicação em embalagens de alimentos por exemplo, não só como uma forma de combater o

problema do descarte e acúmulo de materiais na natureza, mas também por ser obtido de uma fonte renovável e seu caráter biodegradável estar certificado (CHISENGA et al., 2019; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2011).

Todavia na sua condição nativa (não modificado) sem o uso de demais componentes, materiais obtidos de amido de mandioca apresentam uma baixa resistência mecânica e alta interação com a água. O emprego de aditivos como reforçadores, plastificantes e até impermeabilizantes no processo de obtenção desses compósitos rompem essas limitações do amido nativo. E o mesmo pode ser dito acerca da utilização de um pré-tratamento, que como foi abordado, as mudanças em nível estrutural e de arranjo molecular da cadeia do amido nativo podem favorecer a compatibilidade e/ou integração do aditivo utilizado (MADHUMITHA et al., 2018; PANDEY et al., 2005; TANG; ALAVI; HERALD, 2008).

Compósitos biodegradáveis de amido, para fins de estudos, usualmente são produzidos pelo método *casting*, pois trata-se de uma técnica que permite a avaliação preliminar dos parâmetros de processo e composição, para posterior investigação de viabilidade em processamento contínuo, como a extrusão (KATERINOPOULOU et al., 2019; LUCHESE et al., 2018; SLAVUTSKY; BERTUZZI; ARMADA, 2012).

Independentemente do método de obtenção, os compósitos de amido apresentam uma gama de elementos que podem interagir para se obter um material de interesse específico, mas alguns apresentam papel elementar para que o resultado alcance características de um plástico convencional (COLLAZO-BIGLIARDI; ORTEGA-TORO; CHIRALT, 2019; PANDEY et al., 2005).

Os plastificantes são introduzidos durante o rompimento dos grânulos de amido no seu processamento termomecânico a fim de atribuir a flexibilidade (aumento da mobilidade molecular) para que possa ser moldado e manipulado. Sorbitol e glicerol são usualmente empregados com essa finalidade, que em concentrações altas podem atribuir uma alta afinidade com a água, e em concentrações baixas, podem reduzir essa interação e resultar em um material frágil sem a capacidade de molde ou manipulação, efeito conhecido como antiplastificante (CHIVRAC et al., 2010b; MANSOUR et al., 2019; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007; SOUZA et al., 2012).

Outro elemento capaz de contribuir positivamente com o desempenho dos compósitos de amido, são os reforçadores. Estes têm a finalidade de integrar à

matriz polimérica do amido conferindo resistência mecânica, tornando os vazios estruturais tortuosos, reduzindo a permeabilidade do vapor de água e do oxigênio (ANDERSSON; ERNSTSSON; JÄRNSTRÖM, 2002; CALABI FLOODY et al., 2009; CHIVRAC et al., 2010a).

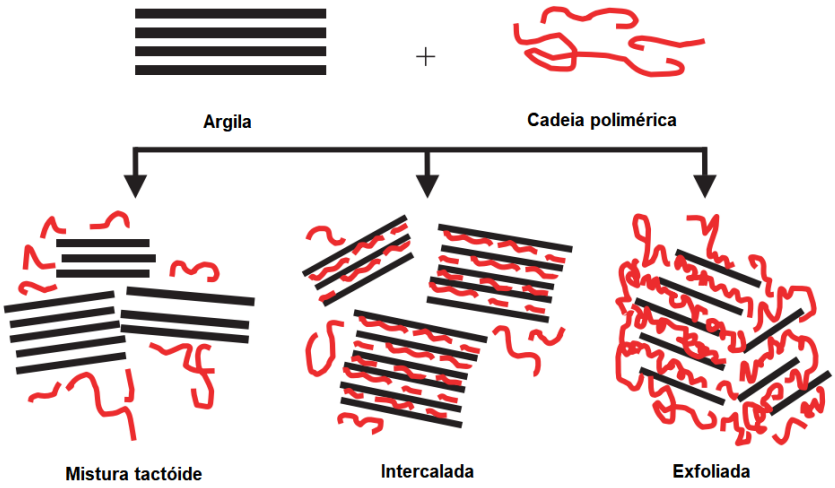
2.2.1 Argilominerais

Estudos mostram que argilominerais incorporados na matriz do amido resultam em compósitos com propriedades distintas, principalmente para superar a baixa resistência mecânica e barreira contra a umidade desses materiais (ARMADA, 2012; CHIOU et al., 2006; LA FUENTE et al., 2019; SLAVUTSKY; BERTUZZI; SOUZA et al., 2012; ZHANG; REMPEL; LIU, 2014).

Por definição as argilas são conjuntos de partículas aglomeradas com diâmetros menores que 2 µm (para nano argilas menores que 100 µm) e em termos elementares são silicatos de metais hidratados, em geral de Al, Mg e Fe. Essa composição promove um arranjo molecular que se dá em camadas de tetraedros de silício (SiO_4) e condensados de hidróxidos metálicos (BORDES; POLLET; AVÉROUS, 2009; PASSOS, 2015).

Dentre os tipos nas quais as argilas são classificadas, a montmorilonita (MMT) é a mais empregada, devido seu baixo custo, ampla disponibilidade e por ser um aditivo natural. E quando associada à fabricação de compósitos de polímero-argila, o seu efeito reforçador sobressai, devido à alta interação entre a matriz de amido e a interface criada. Como ilustrado na Figura 2, essa mistura pode resultar em três tipos de arranjos: a tactóide (micro-compósito) em que a argila não está dispersa na matriz polimérica, a intercalada com a presença de monômeros entres a lâminas organizadas da argila e a exfoliada em que a argila está altamente dispersa na matriz (CHIVRAC et al., 2010; CYRAS et al., 2008; ZHANG; REMPEL; LIU, 2014).

Figura 2 - Tipos de arranjos resultantes da mistura polímero-argila



Fonte: Adaptado de PANDEY (2005).

Essa identificação é dada mediante a observação da mudança do padrão de difração de raios-X das amostras, o que acontece nos dois últimos casos de incorporação da argila. Configurações essas, que quando obtidas, mostram o efetivo aperfeiçoamento de propriedades como aumento da resistência à tração, baixa permeabilidade ao vapor de água e oxigênio, maior estabilidade térmica e oxidativa dos filmes (PASSOS, 2015; SOUZA, 2011; ZHANG; REMPEL; LIU, 2014).

Para isso algumas técnicas como dispersões em agitadores de alta potência, ultrassom e cisalhamento (em casos de transformações poliméricas em baixo conteúdo de água), são usadas para buscar o compósito com maior integração da argila na matriz polimérica, por sua vez expressando a sua melhor performance no material obtido (MADHUMITHA et al., 2018).

Outra vantagem de introduzir um aditivo como esse aos compósitos de amido de mandioca por exemplo, se dá pelo fato de ser natural. A tendência que visa obter materiais biodegradáveis não está limitada apenas em mitigar a exploração de recursos não renováveis e o acúmulo de resíduos que não se degradam em curto prazo, está associada também com o desenvolvimento de tecnologias que causem o menor dano possível ao ambiente, que seja economicamente viável e que apresente uma aplicação ou diferencial no mercado (ALI et al., 2021; MADHUMITHA et al., 2018; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2011).

Uma questão que ainda pode ser explorada acerca do acúmulo de resíduos, em zonas urbanas, é a propagação de insetos que por sua vez transmitem doenças, como é o caso do *Aedes aegypti*. Armadilhas produzidas de material biodegradável,

podem por exemplo, serem empregadas no combate desse vetor. Seriam dispositivos que simulam um criatório do mosquito, contendo no seu interior água e algum agente capaz de eliminar o inseto ainda na fase larval. Por serem dispositivos de material biodegradável, sua decomposição ocorreria em tempo correspondente a da efetividade do agente de controle biológico, de modo que após o término desse prazo, tal recipiente se decomponha, impedindo que se torne um novo criatório (LUYT; MALIK, 2018; WEAVER; REISEN, 2010; YAZAN et al., 2020).

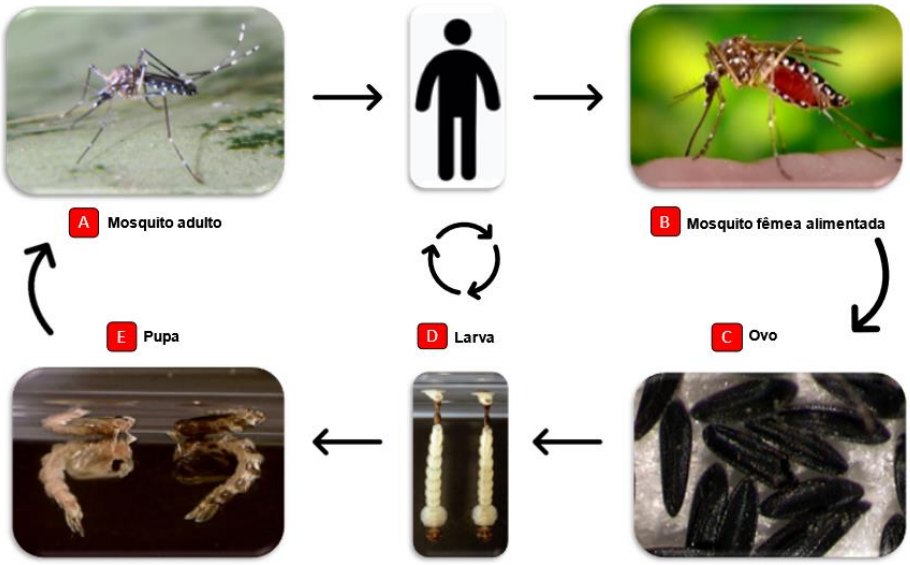
2.3 CONJUNTURA SANITÁRIA DO A*edes aegypti* e MECANISMOS DE COMBATE

O mosquito *Aedes aegypti* é um dos principais agentes transmissores de doenças que após décadas dos seus primeiros surtos, ainda afeta o cotidiano e desafia a busca por diagnósticos rápidos e precisos, tratamentos eficientes, vacinas e métodos de contenção contra sua proliferação (FERREIRA, 2014; SANTOS, 2008; SIMMONS et al., 2012).

Foi registrado no relatório epidemiológico de 2019 da PAHO/WHO (*Pan American Health Organization/World Health Organization*) o maior número de casos de dengue desde os reportados em 2015-2016. Cerca de 3 milhões de casos, com uma taxa de mortalidade em torno de 0,049 %. O Brasil por ser região endêmica do inseto ficou entre os cinco países com o maior número de casos, com incidência da doença em todo o território (FIGUEIREDO, 2010; GUBLER, 2004; PAHO/WHO, 2020; SLOSEK, 1986).

A intensa relação do *Ae. aegypti* com o homem (motivo pelo qual é considerado uma praga doméstica), está justificada pelo seu ciclo biológico (Figura 3) que apresenta quatro fases definidas, que são: ovo, larva (em quatro estágios), pupa e mosquito adulto. (FERREIRA, 2014; FIGUEIREDO, 2010; POWELL; TABACHNICK, 2013).

Figura 3 - Ciclo biológico do *Aedes aegypti*: A – Fase adulta do mosquito, indivíduo/fonte de alimento, B – Mosquito fêmea alimentada, C – Fase ovos, D – Fase larva, E – Fase pupa



Fonte: A e B, adaptados de Encyclopedia of Life (2020); C, D, e E adaptados de FERREIRA (2014).

A oviposição ocorre em pontos com água armazenada com baixo teor de matéria orgânica dissolvida, não necessariamente água limpa. Esses sítios (criadouros) estão diretamente relacionados com o alto grau de domesticação e alta taxa de fecundidade/fertilidade do mosquito, visto o expressivo aumento do descarte inadequado de resíduos no ambiente, o que reforça uma gestão de resíduos eficiente para contribuir não só com a redução de materiais descartados, mas também reduzir a proliferação desse vetor (CASTLE et al., 1999; FERREIRA, 2014; YAZAN et al., 2020).

O controle vetorial consiste em um conjunto de métodos empregados para conter a proliferação do inseto, de modo direto ou indireto, agrupados em: mecânicos, químicos ou biológicos. Dependendo do caso, podem ser aplicados de forma integrada, complementar ou unitária, tomando como referência a necessidade do local assim como a viabilidade de cada técnica (SANTOS, 2008).

Na contenção mecânica, o alvo pode ser o mosquito em sua fase adulta e a partir da imposição de barreiras físicas impedir o seu deslocamento. Assim como pode ocorrer em alguma das fases do seu ciclo biológico mediante a identificação e eliminação manual de criadouros ou qualquer elemento que apresente potencial para se tornar um (FERREIRA, 2014).

Os métodos químicos de controle são aqueles que fazem uso de compostos que são aplicados em quantidades específicas, seguindo orientações internacionais

(WHO) e nacionais (MS), em áreas com focos do mosquito na fase adulta. Essa tática da aplicação espacial de inseticidas (piretróides e organofosforados) foi muito utilizada em ações de combates previstas em ações governamentais no início dos anos 2000, quando foram enfrentados elevados índices de contaminação (ARAÚJO et al., 2013; SANTOS, 2008).

Todavia, em 1989 foi demonstrada uma relação entre esses agentes químicos e a resistência desenvolvida por alguns insetos (não só do gênero *Aedes*, mas também em espécies dos gêneros *Anopheles* e *Culex*). Mutações genéticas são apontadas como as causas das resistências em discussão e como consequência, a expressiva redução da eficácia do controle químico sobre os. Além disso, quantidades residuais dos agentes químicos permanecem nas superfícies, causando danos para outras espécies e até mesmo à saúde humana alvos (CHADEE; CORBET, 1990; ESU et al., 2010; GARCIA et al., 2020; MALLET, 1989; SLOSEK, 1986; VONTAS et al., 2012; YAZAN et al., 2020)

Nesse cenário de entraves em que o método mecânico apresenta resultados limitados perante ação continuada e dependente de uma gestão de resíduos urbanos eficiente, aliado ao fato da resistência dos mosquitos contra inseticidas químicos, o mecanismo biológico emerge com conceito de controle vetorial a partir do emprego de agentes como insetos, vírus, fungos, protozoários, plantas ou patógenos como predadores naturais atuando geralmente ainda na fase larval do vetor (FERREIRA, 2014).

Larvicidas produzidos a partir de bactérias como a *Bacillus thuringienses* (BT) são destaque entre os bioinseticidas. A subespécie *Israelenses* (BTI) consta na lista de Controle Vetorial da WHO desde 1997. Com seu complexo mecanismo de ação contra as larvas, a partir da liberação de toxinas proteicas no criadouro, o controle populacional do *Ae. aegypti* não demanda tempo superior a duas semanas. E é eficaz tanto em ambiente urbano/residencial, quanto em áreas com produção agrícola ativa (BOYCE et al., 2013; FERREIRA, 2014; SANTOS, 2008; WHO, 1997).

No Brasil no início dos anos 2000, pesquisadores da Fundação Oswaldo Cruz - FIOCRUZ do Rio de Janeiro detinham a estrutura e síntese do BTI que resultou na patente US 2005/0191287 A1. Posteriormente, mediante parceria com a empresa BR3 Agrobiotecnologia, o larvicida foi produzido e registrado como DengueTech® (SANCHES et al., 2005). Esse bioinseticida é encontrado na forma de tabletes que dissolvem gradualmente na água para que a bactéria atue. Essa tecnologia é um

exemplo de segurança socioambiental que superou os problemas operacionais do início do projeto e hoje está comercialmente disponível (GARCIA, 2017).

A atividade do BTI DengueTech® é limitada, o metabolismo da bactéria prescreve em 60 dias, o que exige fiscalizações periódicas dos recipientes contendo as pastilhas (DengueTech, 2020). Visto que, os vasilhames utilizados geralmente são plásticos convencionais, caso esses não sejam retirados ou devidamente descartados, o controle vetorial por esse método fica comprometido, visto a possibilidade de novos criadouros. Vale ressaltar que, em determinados locais, por se tratar de uma atividade manual depende de autorizações, recursos humanos e cronograma assíduo para evitar que as armadilhas tenham uma reversão de finalidade (ARAÚJO et al., 2013; BOYCE et al., 2013; BRAGA; VALLE, 2007).

2.3.1 Materiais biodegradáveis em armadilhas contra *Aedes aegypt*

Estudos acerca da implementação de *ovitraps*, recipientes que atraem o inseto para realizar a postura de ovos e impedir seu desenvolvimento, apresentaram resultados efetivos quanto ao controle populacional do *Ae. aegypti*. Como foi o caso do AedesTech Mosquito Home System, que em 6 semanas foi identificada uma redução de 50 % da população do inseto. Em sua maioria, esses dispositivos utilizam inseticidas químicos como o piriproxifeno e apresentam a necessidade de um monitoramento continuado, considerando que o material constituinte desses recipientes não degrada em curto prazo e necessita ser retirado do local (ACIOLI, 2006; MELO-SANTOS, 2008; YAZAN et al., 2020).

Apesar de existir uma quantidade pequena de casos implementados na prática, o conceito de armadilha biodegradável por ser recente, vem recebendo aos poucos base para consolidar estratégias para prover o controle vetorial utilizando materiais que não dependam da supervisão continuada. O seu conceito envolve a possibilidade de empregar armadilhas capazes de se degradar no ambiente em condições naturais, antes da inativação do inseticida (podendo ser químico ou biológico), evitando a possibilidade da armadilha se tornar um novo ponto para a reprodução do mosquito (YAZAN et al., 2020).

Uma equipe canadense consolidou o dispositivo Biotrap GreenLid®, que consiste em um compósito desenvolvido a partir de fibras e agentes de colagem (*sizing agents*) comuns no processo de fabricação do papel (WYATT; WYATT 2017).

Nesse trabalho, foi empregado um inseticida químico na superfície interna da armadilha que difunde na água e elimina as larvas do inseto. A partir disso, é possível observar uma projeção na discussão sobre o desenvolvimento de materiais com selo ecológico como armadilhas biodegradáveis (YAZAN et al., 2020).

O compósito utilizado na armadilha Biotrap GreenLid® foi produzido a partir de uma fonte de fibra vegetal com agentes de colagem (compostos químicos utilizados na indústria do papel para diminuir a permeabilidade ao vapor de água), como o dímero de alquil ceteno (AKD). Esse último é elementar no que tange a produção de materiais hidrofóbicos, considerando que as armadilhas para a fase larval dos mosquitos precisam reproduzir um criadouro contendo água; logo é necessário que o compósito apresente essa barreira pelo tempo necessário para a ação do inseticida (FELTRIN, 2012; WYATT; WYATT 2017).

O agente de colagem determina basicamente o comportamento de uma lâmina de papel genérica mediante a presença de água. Isso acontece, pois, a sua aplicação diminui a energia livre de superfície da fibra (responsável por interações de pontes de hidrogênio) e acaba por influenciar diretamente o mecanismo de contato e a penetração de água pela obstrução dos poros (FELTRIN, 2012; HUBBE; VENDITTI; ROJAS, 2007; SANTOS, 2015).

Esses dispositivos permitem que o inseto adulto possa realizar a postura de ovos em sítios que contenham agentes capazes de suprimir o seu ciclo biológico em sua fase larval. O BTI por ter eficácia de até 60 dias, requer um monitoramento periódico para que seja evitada a reversão da função da armadilha (BOYCE et al., 2013, SANTOS, 2008).

A investigação por tecnologias de modificação do amido de mandioca e a introdução de aditivos para produzir compósitos pode não se limitar pela busca da melhoria do desempenho de materiais biodegradáveis, mas pode contribuir também com uma proposta para integrar conceitos como o das armadilhas contra o *Ae. aegypti* utilizando o BTI por exemplo, em que no tempo hábil efetive o controle do vetor, o recipiente se degrade no ambiente e que não dependa de monitoramento e não promova um acúmulo de resíduos (ARAÚJO et al., 2013; BOYCE et al., 2013; YAZAN et al., 2020).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para o desenvolvimento dos compósitos foi utilizado amido de mandioca Amilogill 1500 (pureza 83,7 g/100 g; amilose 19,7 g/100 g; amilopectina 80,3 g/100 g) doado pela Cargill Agrícola Brasil (São Paulo, Brasil), bentonita sódica ARGEL T doado pela BunTech Tecnologias em Insumos Ltda (São Paulo, Brasil), glicerol P.A. (Lab Synth) como agente plasticizante e água ultrapura tipo 1.

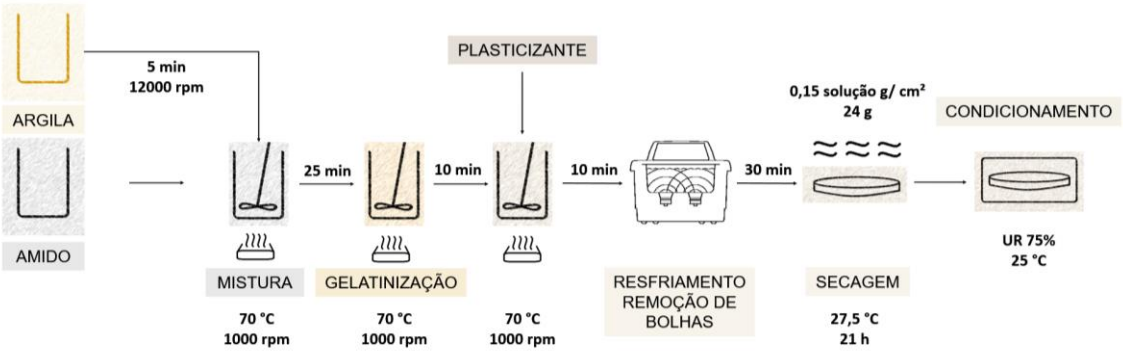
3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os compósitos (filmes) foram produzidos pela técnica *casting* considerando as seguintes proporções: amido de mandioca (5 g/ 100 g de solução filmogênica); plastificante glicerol (0,15 g/ 100 de amido) e água ultrapura tipo1 (94,25 g/100 g solução filmogênica) de acordo com trabalhos anteriores realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa (LA FUENTE et al., 2019; SOUZA et al., 2012). Argila como agente reforçador foi adicionada base em diferentes teores de (0, 2, 5 e 7) g/100 g de amido (SLAVUTSKY et al. 2012; SOUZA et al., 2012).

O amido utilizado nas formulações foi submetido a uma modificação física por aquecimento à seco (*Dry Heating Treatment* - DHT), conforme descrito em Maniglia et al. (2020b, 2020d). Em 6 envelopes de alumínio, cada um contendo 50 g de amido pesados em balança analítica (Chiyo, JK-200, Japão) foram fechados em seguida manualmente agitados para obter uma boa distribuição no interior do envelope e baixa espessura. Os envelopes foram submetidos ao aquecimento em estufa (MA 030, Marconi, Brasil) a 130 °C, metade deles por 2h e a outra por 4h de tratamento. O que resultou em três tipos de amido para a obtenção dos compósitos, amido nativo (NS) e modificado por 2 h (DHT_2h) e 4 h (DHT_4h).

As etapas de fabricação dos filmes podem ser visualizadas na Figura 4, reforçados ou não com argila, totalizando 12 formulações diferentes.

Figura 4 - Etapas de preparação dos filmes de amido de mandioca nativo ou modificado, com ou sem argila



Fonte: Do autor (2021).

A suspensão aquosa de amido (nativo ou modificado) foi preparada com 15 g pesados em balança analítica (Chiyo, JK-200, Japão), em 280 g de água ultrapura tipo 1 para os filmes sem argila e em 250 g para aqueles com argila. Para esses compósitos, nos diferentes teores de argila, a dispersão em alta potência do pó em 50 g de água ultrapura tipo 1 a 12.000 rpm por 5 min (Gehaka, HU-30/1, Brasil) foi obtida.

Em um béquer encamisado com agitador mecânico (Fisatom, mod.715, Brasil), e acoplado a um banho termostático ajustado em 70 °C (Lauda Brikmann, ECO RE 630 S Alemanha), as suspensões (de amido e de argila) foram agitadas a 1000 rpm por 25 min para garantir a total dispersão e evitar a formação de aglomerados na etapa de mistura. Um sensor digital de temperatura (Gehaka, AA-2050, Brasil) inserido na solução permitiu monitorar o início da etapa de gelatinização do amido ao atingir 70 °C conduzida por 10 min.

Para completar a quantidade de 300 g da solução filmogênica, 2,25 g de glicerol foram pesados em balança analítica e diluídos em 2,75 g de água ultrapura tipo 1, e adicionados, sob agitação, na solução após a etapa de gelatinização, a mesma temperatura por 10 min. Em seguida, a solução filmogênica foi transferida para um novo béquer que foi imerso em banho ultrassônico (Unique, USC – 1800, Brasil) ajustado em 40 °C, por 30 min, para o resfriamento e retirada de bolhas.

A solução final foi transferida com espátula metálica em quantidades de 24 g em placas de Petri de poliestireno (140 x 15) mm para manter a proporção por placa de 0,15 g de solução/cm^2 (LA FUENTE et al., 2019). As placas foram mantidas fechadas e em repouso em superfície plana por 30 min e dispostas em estufa (Nova

Ética, N480, Brasil) com circulação de ar e temperatura ajustada em 27,5 °C por (20 a 22) h para secagem dos filmes.

Para uniformizar os filmes obtidos, a tara de cada placa assim como a massa de solução filmogênica vertida foram registradas e ao final da etapa de secagem, essas placas foram novamente pesadas para assim determinar a perda de massa para acompanhar o progresso da etapa e identificar com base nessa medida a homogeneidade dos filmes obtidos.

Ao total, em cada batelada foi possível obter 11 filmes de cada formulação, submetidos ao condicionamento realizado em aquários com umidade relativa (UR) de 75 % mantidos por solução supersaturada de cloreto de sódio conforme norma ASTM E104-20 (ASTM, 2020) simulando atmosfera de regiões tropicais (LA FUENTE et al., 2019). Esse condicionamento dos filmes foi mantido por 48 h no mínimo como estabelece a norma ASTM D618-13 (ASTM, 2013) antes do preparo dos corpos de prova e posterior caracterização com relação as propriedades físicas, mecânicas e barreira contra umidade.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

3.2.1 Propriedades físicas

Espessura

A espessura dos filmes foi medida conforme a norma ASTM D6988-13 (ASTM, 2013) com uso de micrômetro externo (Mitutoyo, 103, Brasil) com resolução de 0,01 mm, após o condicionamento das amostras (75 % UR por 48 h). Os resultados foram expressos pela média e desvio padrão das medidas realizadas em 5 pontos aleatórios em 6 filmes de cada formulação.

Molhabilidade (ângulo de contato)

O ângulo de contato dos filmes foi medido conforme descrito na norma ASTM D7334 – 8 (ASTM, 2013), utilizando o analisador (Dataphysiscs, OCA 20, Alemanha) equipado com uma câmera com interface USB 3 (máx. 123 imagens s^{-1}), no

instantâneo do contato entre uma gota de água ultrapura tipo 1 e a superfície do filme. Corpos de prova com 2 cm^2 foram depositados em lâminas de vidro sem deformações de superfície, previamente condicionados (75 % UR por 48 h). No equipamento o ajuste da tensão superficial foi de 72,9 mN/m, a temperatura ambiente e o processamento do instantâneo obtido pelo software SCA-20U.

De cada formulação, foram medidos os ângulos (um de cada lado da gota) da superfície do filme que ficou exposta na etapa de secagem e condicionamento de 9 corpos de prova de cada formulação produzida, e os resultados expressos em termos da média com respectivo desvio padrão.

Solubilidade em água

A solubilidade dos filmes foi determinada, com 5 réplicas de cada formulação, a partir da quantidade de matéria seca residual obtida após imersão em 50 g de água ultrapura tipo 1 a 25 °C por 24 h. Corpos de prova, com 2 cm^2, secos em estufa (MA030, Marconi, Brasil) a 105 °C por 24 h foram inicialmente pesados (m_i). Após a solubilização, a fração insolúvel (resíduo) foi filtrada, novamente seca nas mesmas condições e pesada (m_f) (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992).

A solubilidade (S) em água dos filmes foi calculada de acordo com a Eq. 1:

$$S = \left(1 - \frac{m_f}{m_i}\right) x\ 100 \qquad (1)$$

Em que: S é a solubilidade em água dos filmes (g matéria solúvel/100 g filme); m_i é a massa inicial seca (g) e m_f é a massa final seca da fração insolúvel (g).

Umidade

A umidade foi obtida por método gravimétrico de acordo com a norma ASTM D644-04 (ASTM, 2004). A perda de massa dos corpos de prova de 2 cm^2 após secagem em estufa (MA030, Marconi, Brasil) á 105 °C por 24 h foram medidas em balança analítica em 5 replicatas para cada formulação e foi estimada pela Eq. 2.

$$U = \left(1 - \frac{m_f}{m_i}\right) x\ 100 \qquad (2)$$

Sendo: *U* a umidade dos filmes (g/100 g b.u.); (m_i) a massa inicial antes da secagem e (m_f) a massa final após a secagem.

3.2.2 Propriedades mecânicas

A máxima resistência à tração (*TS*), o percentual de elongação na ruptura (ε) e o módulo de Young (*E*) foram determinados submetendo corpos de prova a ensaios de tração, de acordo com a norma ASTM D882 - 12 (ASTM, 2012), em texturômetro (Stable Micro Systems, TA XT Plus, Inglaterra) com célula de carga de 294 N. Para cada formulação obtida 16 corpos de prova de dimensões (100 mm x 25 mm) após condicionamento (75 % UR por 48 h) foram acopladas às garras de suporte do equipamento com distância inicial de 50 mm e velocidade de 1 mm s^{-1}. Das curvas de tensão *versus* deformação obtidas pelo *software Texture Exponent* (versão 4.0.13.0), os valores das propriedades acima citadas foram determinados.

3.2.3 Permeabilidade ao vapor de água (*PVA*)

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes foi determinada por gravimetria de acordo com a norma ASTM E96-80 (ASTM, 2016). Um total de 4 corpos de prova por formulação produzida foram acoplados na parte superior para selar cada uma das 4 células de alumínio utilizadas, sendo 3 dessas contendo sílica gel ativada (dessecante com afinidade ao vapor de água, mantendo a UR 0 %) e uma sem sílica como controle. Para que haja absorção de umidade pelo dessecante, todas as células foram dispostas em dessecador com umidade relativa em 75 % a 25 °C, pesando em balança analítica cada célula em intervalos de 1 h durante 8 h (totalizando 7 medidas). A permeabilidade ao vapor de água dos filmes foi calculada de acordo com a Eq. 3:

$$PVA = \left(\frac{\Delta m}{\Delta t}\right) x \frac{e\,.24}{A\,.\Delta p} \qquad (3)$$

Em que: *PVA* é a permeabilidade ao vapor de água ($g \cdot s^{-1} \cdot m^{-1} \cdot Pa^{-1}$); $(\Delta m/\Delta t)$ equivale a umidade adquirida por unidade de tempo (g h^{-1}), obtida da tangente da

região linear da curva; *e* é a espessura do filme (mm); *A* é a área exposta do filme na célula ($1{,}96.10^{-3}$ m^2); Δp é a diferença da pressão de vapor (kPa) da atmosfera sobre a sílica gel e água pura (3,168 kPa a 25 °C) (MOORE, J. G. et al., 1969).

3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foi aplicada aos resultados análise de variância (ANOVA) *two-way* com pós teste de comparação múltipla (Teste de *Tukey*) em nível de significância de 5 % processado no *software Statgraphics Centurion* 19®.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os dados obtidos durante os testes com os compósitos de amido de mandioca, assim como discussão e comparação dos mesmos com a literatura.

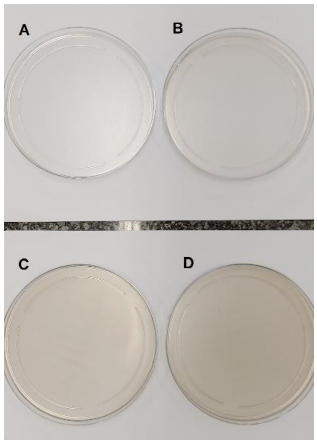
4.1 APARÊNCIA PRELIMINAR DOS COMPÓSITOS

O desenvolvimento de materiais como compósitos biodegradáveis requer ensaios preliminares para que seja possível reproduzir o que já está disponível na literatura, permitindo ajuste de parâmetros considerando a natureza de cada material, estrutura disponível e composição utilizada para então investigar o desempenho para as condições que esse material será submetido.

Com a metodologia proposta foi possível obter compósitos (filmes) de amido de mandioca em 12 formulações diferentes, considerando os 3 tipos de amido utilizados, nativo (NS), tratado por 2h (DHT_2h) e 4h (DHT_4h), reforçados com quatro concentrações de bentonita sódica (0, 2, 5 e 7) g/100 g de amido.

Como aspectos preliminares (Figura 5) foram observados: filmes finos; superfícies homogêneas não adesivas; sem rugosidade ou bolhas; gradiente de opacidade com o aumento concorrente ao teor de argila e flexíveis para o manuseio e preparo de amostras.

Figura 5 - Compósitos de amido de mandioca nativo. A, B, C, D respectivamente são os filmes com concentrações de argila (0, 2, 5 e 7) g/100 g de amido



Fonte: Do autor (2021).

Segundo Maniglia et al. (2020) a técnica de secagem à seco reduz significativamente a umidade do amido (permanecendo abaixo de 13 g água/100 g de amostra), assim como é responsável por promover mudanças de arranjos moleculares nas cadeias de amilose e amilopectina, como a despolimerização permitindo um melhor arranjo do compósito na etapa de retrogradação, culminando em um material com altas propriedades mecânicas e de barreira.

4.2 PROPRIEDADES FÍSICAS

A estimativa do desempenho de um compósito de amido de mandioca em termos de suas propriedades (físicas, mecânicas e de barreira) de modo geral assume um papel elementar não só para comparar com os dados obtidos por outros autores, mas para ver se ele apresenta o necessário para atender aplicações específicas.

Para se obter amostras e corpos de provas, a quantidade de solução filmogênica por área de placa de petri (utilizada como molde de formação dos filmes) foi fixa (0,15 g/cm^2) para produzir filmes com espessura uniforme, que pode ser observada nos resultados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Espessura (mm) dos compósitos de amido de mandioca nativo (NS) e modificado por aquecimento à seco por 2h e 4h (DHT_2h e DHT_4h), reforçados com argila.

	Espessura (mm)		
Argila (g/100 g de amido)	**NS**	**DHT_2h**	**DHT_4h**
0	0,07 ± 0,02^{A,ab}	0,05 ± 0,01^{A,a}	0,06 ± 0,01^{A,a}
2	0,07 ± 0,01^{A,b}	0,07 ± 0,01^{A,a}	0,06 ± 0,01^{A,a}
5	0,05 ± 0,01^{A,a}	0,07 ± 0,01^{A,a}	0,06 ± 0,01^{A,a}
7	0,06 ± 0,01^{A,ab}	0,07 ± 0,01^{A,a}	0,06 ± 0,01^{A,a}

*A, B: letras maiúsculas diferentes entre si na mesma linha indicam diferença significativa entre os filmes elaborados com a mesma concentração de argila, mas com diferentes amidos, de acordo com o teste de *Tukey* (p<0,05).
a, b: letras minúsculas diferentes entre si na mesma coluna indicam diferença significativa entre os filmes feitos com o mesmo tipo de amido, mas com diferentes concentrações de argila, de acordo com o teste de *Tukey* (p<0,05).

A proporção utilizada conferiu resultados próximos aos encontrados por La Fuente et al. (2019) que foi de 0,08 mm e equivalentes aos de Luchese et al. (2018)

com filmes de 0,06 mm de espessura para filmes de amido de mandioca nativo sem aditivo.

Pela análise estatística, houve diferença na espessura dos compósitos com a mudança da concentração de argila para aqueles obtidos com o amido nativo. Todavia como se pode observar, a variação é muito pequena entre os resultados obtidos, o que permite assumir espessura uniforme dos filmes produzidos. Isso garante dar continuidade com as etapas seguintes de caracterização visto ser um requisito dos métodos já descritos.

Acerca da umidade dos compósitos, na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 2 - Umidade (g/100 g b.u.) dos compósitos produzidos com amido de mandioca nativo (NS) e modificado por aquecimento à seco por 2h e 4h (DHT_2h e DHT_4h), reforçados com argila.

Argila (g/100 g de amido)	**Umidade (g/100 g b.u.)**		
	NS	**DHT_2h**	**DHT_4h**
0	$15,35 \pm 0,73^{B,b}$	$15,90 \pm 0,54^{B,a}$	$13,74 \pm 1,16^{A,a}$
2	$15,13 \pm 0,96^{B,b}$	$15,25 \pm 0,53^{B,a}$	$14,83 \pm 0,85^{A,b}$
5	$15,68 \pm 0,54^{B,b}$	$15,66 \pm 0,97^{B,a}$	$14,97 \pm 0,41^{A,b}$
7	$13,72 \pm 0,43^{A,a}$	$15,32 \pm 0,39^{B,a}$	$14,70 \pm 0,50^{AB,b}$

* A, B: letras maiúsculas diferentes entre si na mesma linha indicam diferença significativa entre os filmes elaborados com a mesma concentração de argila, mas com diferentes amidos, de acordo com o teste de *Tukey* ($p<0,05$).
a, b: letras minúsculas diferentes entre si na mesma coluna indicam diferença significativa entre os filmes feitos com o mesmo tipo de amido, mas com diferentes concentrações de argila, de acordo com o teste de *Tukey* ($p<0,05$).

Os valores de umidade dos compósitos ilustram o nível de interação das moléculas de água com a superfície do material que estavam expostos a uma condição de umidade relativa controlada na etapa de condicionamento (GUTIÉRREZ; ALVAREZ, 2018).

Esse grau de interação, pode estar relacionado com o arranjo molecular que o polímero formou na retrogradação, com cadeias de tamanhos diferentes ou com grupos funcionais com distintos níveis de afinidade à água, levando em consideração também a modificação física realizada e o aditivo introduzido (CHISENGA et al., 2019).

Nos resultados apresentados pode ser observada uma diferença significativa em termos da modificação física do amido. Os filmes produzidos com amido DHT_4h

foram os que apresentaram menor umidade. Isso pode estar relacionado com pré-tratamento utilizado (aquecimento à seco) que de acordo com Lima et al. (2021), essa é capaz promover no amido de mandioca pequenas alterações nas regiões amorfas do amido, o que pode trazer como consequência uma maior resistência na absorção de água do ambiente.

Acerca do reforçador utilizado, foi possível notar que apenas para a formulação do amido NS com a maior concentração de argila, uma resposta de baixa interação com a umidade do ambiente foi encontrada quando comparado com a formulação sem argila. Diferente do comportamento encontrado nas formulações com DHT_4h que com o aumento do teor de argila a umidade aumentou.

A natureza da integração da argila na matriz polimérica de compósitos de amido de acordo com estudos realizados por Monteiro et al. (2018) pode ser determinante na interação com a umidade ambiente. É possível observar que o efeito da redução da umidade não foi identificado nas formulações com amido DHT_2h, que pode estar relacionado com uma provável baixa interação do aditivo com o arranjo molecular promovido pelo pré-tratamento utilizado.

Outra formar de investigar o comportamento de um material perante água, também em caráter superficial, está na avaliação da molhabilidade dada pelo ângulo de contato (Tabela 3) que indica o quanto a superfície do filme é hidrofílica ou hidrofóbica.

Tabela 3 - Valores dos ângulos de contato de filmes de amido de mandioca nativo (NS) e modificado por aquecimento à seco por 2h e 4h (DHT_2h e DHT_4h), reforçados com argila.

	Ângulo de contato (°)		
Argila (g/100 g de amido)	**NS**	**DHT_2h**	**DHT_4h**
0	43,05 ± 6,05^{A,a}	40,27 ± 2,87^{A,a}	53,20 ± 6,14^{B,b}
2	34,11 ± 4,84^{A,a}	32,95 ± 4,63^{A,a}	36,08 ± 5,05^{A,a}
5	39,13 ± 4,04^{A,a}	37,26 ± 4,34^{A,a}	37,34 ± 3,69^{A,a}
7	40,92 ± 3,78^{A,a}	36,76 ± 5,50^{A,a}	41,48 ± 1,66^{A,a}

*A, B: letras maiúsculas diferentes entre si na mesma linha indicam diferença significativa entre os filmes elaborados com a mesma concentração de argila, mas com diferentes amidos, de acordo com o teste de *Tukey* (p<0,05).
a, b: letras minúsculas diferentes entre si na mesma coluna indicam diferença significativa entre os filmes feitos com o mesmo tipo de amido, mas com diferentes concentrações de argila, de acordo com o teste de *Tukey* (p<0,05).

Valores de ângulo de contato menores de 45°, a superfície é considerada hidrofílica, já para valores acima de 90° a superfície do material é dita hidrofóbica (ASTM, 2013). Das 12 formulações obtidas apenas uma formulação apresentou superfície com característica intermediária (45° < x < 90º) no acaso a formulação DHT_4h sem argila, e todas as outras um comportamento de alta afinidade com a água.

A diferença significativa avaliada em teste de *Tukey* mostrou que uma formulação com amido DHT_4h (sem argila) apresentou ângulo de contato maior quando comparado com os compósitos obtidos com o amido NS e DHT_2h, sendo esse último, o que apresentou os menores valores. E com o aumento da concentração de argila o caráter hidrofílico da superfície se tornou expressivo (encontrado em todas as formulações) com ângulos menores que os das formulações sem argila.

La Fuente et al. (2019) e Colivete e Carvalho (2017) produziram filmes de amido de mandioca nativo sem argila e encontraram valores de ângulo de contato de 49,17 ° e 42,2 °, respectivamente. Valores que estão em conformidade com os determinados no presente trabalho, realçando a natureza hidrofílica do amido de mandioca no desenvolvimento de materiais.

Além da modificação do amido, os diferentes teores de bentonita sódica testados, resultaram em aumento da afinidade com a água, considerando que os filmes sem argila apresentaram valores de ângulos maiores que aqueles com argila. Esse efeito foi detectado por Rhim (2011) que investigou o comportamento de nanocompósitos de ágar com montmorilonita (MMT) sódica e relacionou o comportamento do argilomineral introduzido de forma natural (sem nenhum tratamento ou ativação química) com o aumento do caráter hidrofílico dos compósitos.

Outra propriedade que trata do comportamento de um material com a água é a solubilidade (Tabela 4). A solubilidade de um material é uma característica relevante principalmente considerando a exposição que esse vai sofrer, seja em um ambiente em condições específicas (embalagens de alimentos refrigeradas por exemplo) ou até mesmo se esse for descartado na natureza (em que temperatura e umidade variam constantemente).

Tabela 4 - Solubilidade em água de compósitos de amido de mandioca nativo (NS) e modificado por aquecimento à seco por 2h e 4h (DHT_2h e DHT_4h), reforçados com argila.

Argila (g/100 g de amido)	Solubilidade (g matéria solúvel/100 g filme)		
	NS	**DHT_2h**	**DHT_4h**
0	28,27 ± 2,04^{B,a}	25,01 ± 4,21^{AB,a}	22,63 ± 5,46^{A,a}
2	22,42 ± 7,47^{A,a}	24,86 ± 6,81^{A,a}	17,89 ± 2,71^{A,a}
5	19,84 ± 8,37^{A,a}	44,33 ± 5,68^{C,b}	30,15 ± 3,99^{B,ab}
7	21,97 ± 7,14^{A,a}	56,58 ± 4,48^{C,c}	40,57 ± 6,96^{B,b}

*A, B, C: letras maiúsculas diferentes entre si na mesma linha indicam diferença significativa entre os filmes elaborados com a mesma concentração de argila, mas com diferentes amidos, de acordo com o teste de *Tukey* (p<0,05).
a, b, c: letras minúsculas diferentes entre si na mesma coluna indicam diferença significativa entre os filmes feitos com o mesmo tipo de amido, mas com diferentes concentrações de argila, de acordo com o teste de *Tukey* (p<0,05).

Os fatores avaliados apresentaram resultados com diferenças significativas, para o tratamento do amido a solubilidade dos compósitos com amido DHT_2h foi maior que os produzidos com DHT_4h e nativo.

Os valores de solubilidade encontrados para os filmes com amido nativo foram similares aos obtidos por Slavutsky et al. (2012), para filmes com concentrações de MMT de (0, 5 e 7) g/100 g de amido, de 26,65 ± 1,00 / 24,60 ± 0,53 / 22,07 ± 0,81 (g matéria solúvel/100 g filme), respectivamente.

Com a análise dos dados foi possível observar que as formulações utilizando NS com argila 5 g/100 g amido e a formulação DHT_4h com argila 2 g/100 g amido apresentaram o mesmo comportamento de baixa solubilidade, isso realça a influência dos dois fatores combinados proporcionaram compósitos com referida performance.

Contudo para o aumento da concentração de argila, não foi observada a redução da solubilidade salvo para as formulações com NS. Tal fato pode estar novamente relacionado com o caráter hidrofílico da argila natural, uma provável baixa integração da argila na matriz polimérica, ou o não atingimento de uma estrutura esfoliada desse aditivo com o arranjo estrutural do amido nativo e modificado, possivelmente apresentando vazios (volumes livres), poderia justificar uma baixa performance do material em contato com água (MONTEIRO et al., 2017; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2011; SILVA et al., 2019; SLAVUTSKY; BERTUZZI; ARMADA, 2012).

4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Outra consideração relevante acerca do desenvolvimento de materiais está no seu comportamento quando submetidos a esforços mecânicos. Com os ensaios realizados foi possível obter dados da máxima resistência à tração – *TS* como apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Máxima resistência à tração (MPa) de compósitos de amido de mandioca nativo (NS) e modificado por aquecimento à seco por 2h e 4h (DHT_2h e DHT_4h), reforçados com argila.

Argila (g/100 g de amido)	***TS* (MPa)**		
	NS	**DHT_2h**	**DHT_4h**
0	10,57 ± 2,17^{A,a}	14,56 ±1,96^{B,a}	16,96 ± 2,45^{B,a}
2	10,43 ± 2,19^{A,a}	15,45 ± 1,73^{B,a}	17,10 ± 1,79^{B,a}
5	11,25 ± 1,48^{A,a}	14,70 ± 1,81^{B,a}	17,57 ± 2,90^{B,a}
7	11,51 ± 1,93^{A,a}	16,26 ± 2,55^{B,a}	23,14 ± 2,85^{C,b}

* A, B, C: letras maiúsculas diferentes entre si na mesma linha indicam diferença significativa entre os filmes elaborados com a mesma concentração de argila, mas com diferentes amidos, de acordo com o teste de *Tukey* (p<0,05).
a, b: letras minúsculas diferentes entre si na mesma coluna indicam diferença significativa entre os filmes feitos com o mesmo tipo de amido, mas com diferentes concentrações de argila, de acordo com o teste de *Tukey* (p<0,05).

Foi possível observar pela análise estatística dos dados que com o tratamento do amido houve um aumento significativo da tensão na ruptura. Concorrente a isso, com o aumento da concentração de argila para as formulações com amido modificado (DHT_2h e DHT_4h) houve expressivo aumento da tensão de 14 % e 30 %, respectivamente, quando comparados com as formulações sem o reforçador.

Tang et al. (2008) produziram compósitos de amido de milho reforçados com MMT no teor de 9 g/100 g de amido por extrusão que apresentaram valor de tensão máxima de 23,58 ± 0,58 MPa, valor similar ao obtido no presente trabalho para a formulação com o máximo teor de argila com amido modificado por DHT_4h via *casting*, trazendo assim as possibilidades de melhorias a partir do emprego de técnicas como o aquecimento à seco na obtenção de materiais.

As formulações com amido nativo não demonstraram uma influência pelo reforçador utilizado, visto não ter apresentado um aumento de *TS* concorrente com o

aumento da concentração do aditivo. Vale ressaltar que o valor encontrado para a formulação do amido nativo sem argila, está próximo do relatado por González-Seligra et al. (2017) que foi de 9,0 ± 1,0 MPa utilizando amido processado por extrusão, sem aplicação de reforçador.

Para as formulações com o amido DHT_4h o aumento da resistência mecânica com o aumento do teor de argila quando comparado com as formulações com NS, pode ser associado com o comportamento já esperado pela introdução do reforçador pois ao compor a matriz (seja na sua forma integrada, intercalada ou exfoliada) diminui a mobilidade molecular, que pode ter sido aprimorada com a modificação aplicada no amido em questão (CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009; MONTEIRO et al., 2017; PANDEY et al., 2005).

Os resultados do percentual de elongação na ruptura (ε) estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Percentual de elongação na ruptura de compósitos de amido de mandioca nativo (NS) e modificado por aquecimento à seco por 2h e 4h (DHT_2h e DHT_4h), reforçados com argila.

	ε (%)		
Argila (g/100 g de amido)	**NS**	**DHT_2h**	**DHT_4h**
0	18,08 ± 3,82^{C,b}	6,90 ± 1,88^{A,a}	10,66 ± 1,10^{B,b}
2	8,64 ± 2,33^{A,a}	9,16 ± 1,76^{A,b}	8,62 ± 1,05^{A,a}
5	8,33 ± 1,21^{A,a}	8,03 ± 1,43^{A,b}	8,06 ± 1,25^{A,a}
7	7,57 ± 1,83^{A,a}	9,18 ± 1,91^{A,b}	7,61 ± 1,41^{A,a}

* A, B, C: letras maiúsculas diferentes entre si na mesma linha indicam diferença significativa entre os filmes elaborados com a mesma concentração de argila, mas com diferentes amidos, de acordo com o teste de *Tukey* (p<0,05).
a, b: letras minúsculas diferentes entre si na mesma coluna indicam diferença significativa entre os filmes feitos com o mesmo tipo de amido, mas com diferentes concentrações de argila, de acordo com o teste de *Tukey* (p<0,05).

Após análise dos dados dos valores de máxima deformação dos compósitos permitiu inferir que, para as formulações com amido NS e DHT_4h a tendência esperada pela adição de reforçador, ou seja, redução na elongação com o aumento da concentração de argila foi observada.

Contudo esse comportamento não foi registrado para as formulações utilizando o amido DHT_2h. De acordo com o exposto por Chivrac et al. (2009) uma provável formação de aglomerados da argila na matriz polimérica do amido seria

capaz de produzir uma tensão interna na interface entre essas fases, resultante de uma dispersão não eficaz do aditivo impedindo o mesmo de atuar como um reforçador.

Considerando que não houve nenhuma outra variação na composição, como por exemplo no teor do plastificante utilizado, como mencionado por Souza et al. (2012) seria uma justificativa para um comportamento divergente pelo previsto por outras literaturas acerca do emprego de um reforçador.

De todo modo os resultados obtidos até então, ainda que com esse comportamento, ilustram materiais com que suportam altas tensões até a sua fratura com baixa deformação elástica. O que de modo suplementar pode ser observado com a avaliação do módulo de Young (*E*) na Tabela 7.

Tabela 7 - Módulo de Young (MPa) dos compósitos de amido de mandioca nativo (NS) e modificado por aquecimento à seco por 2h e 4h (DHT_2h e DHT_4h), reforçados com argila.

	***E* (MPa)**		
Argila (g/100 g de amido)	**NS**	**DHT_2h**	**DHT_4h**
0	213,53 ± 44,79^{A,a}	279,93 ± 35,30^{A,a}	283,37 ± 33,26^{A,a}
2	256,04 ± 35,39^{A,a}	298,34 ± 37,79^{A,a}	319,78 ± 34,18^{B,a}
5	234,85 ± 30,09^{A,a}	291,73 ± 35,56^{A,a}	334,14 ± 45,90^{B,a}
7	262,33 ± 44,54^{A,a}	317,79 ± 35,38^{A,a}	380,81 ± 31,34^{B,b}

* A, B: letras maiúsculas diferentes entre si na mesma linha indicam diferença significativa entre os filmes elaborados com a mesma concentração de argila, mas com diferentes amidos, de acordo com o teste de *Tukey* (p<0,05).
a, b: letras minúsculas diferentes entre si na mesma coluna indicam diferença significativa entre os filmes feitos com o mesmo tipo de amido, mas com diferentes concentrações de argila, de acordo com o teste de *Tukey* (p<0,05).

Essa propriedade intrínseca do material corresponde a constante de proporcionalidade entre a tensão aplicada e deformação obtida pelo corpo de prova, avaliando assim a sua rigidez. Com a introdução do argilomineral para todas as formulações, exceto para as duas utilizando as maiores concentrações de bentonita sódica com amido DHT_2h, o aumento progressivo de *E* foi observado, portanto, obtendo um material mais rígido suportando altas cargas com baixa deformação elástica.

Em paralelo, com o tratamento aplicado ao amido, uma performance ainda maior foi encontrada com aumento significativo dos valores de *E*, principalmente para as formulações com amido DHT_4h.

Essa influência provocada pelos fatores estudados, corroborados pela análise estatística, estão de acordo com o previsto na literatura no que diz respeito aos reforçadores dessa natureza, e implica na caracterização como materiais frágeis, visto que a sua fratura ocorre em altas tensões com baixa elongação (CYRAS et al., 2008; LUCHESE et al., 2018).

Para a formulação DHT_4h com maior teor de argila merece destaque pois foi resultado de um processamento utilizando tecnologia sem o emprego de solventes (no caso da modificação do amido por aquecimento à seco) e com o uso de aditivo natural como a bentonita sódica, permitindo consolidar um aumento em torno de 78 % do módulo de elasticidade com o emprego de técnicas simples e menos nocivas ao ambiente.

4.4 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA

Outra avaliação importante do compósito acerca do seu comportamento quando em contato com água, além da avaliação superficial do ângulo de contato e solubilidade é a permeabilidade ao vapor de água (Tabela 8). Com essa medida é possível julgar a transferência de massa de água através do filme ao longo do tempo e permite acompanhar como esse material funciona como uma barreira protetiva em casos de exposição desse em ambientes com essas condições.

Tabela 8 - Permeabilidade ao vapor de água (*PVA*) dos compósitos de amido de mandioca nativo (NS) e modificado por aquecimento à seco por 2h e 4h (DHT_2h e DHT_4h), reforçados com argila.

Argila (g/100 g de amido)	***PVA* (10^{-9} g·s^{-1}·m^{-1}·Pa^{-1})**		
	NS	**DHT_2h**	**DHT_4h**
0	$1,71 \pm 0,31^{A,a}$	$1,71 \pm 0,20^{A,b}$	$1,72 \pm 0,19^{A,b}$
2	$1,76 \pm 0,04^{A,b}$	$1,76 \pm 0,09^{A,b}$	$1,60 \pm 0,06^{A,b}$
5	$1,78 \pm 0,25^{B,b}$	$1,53 \pm 0,12^{A,ab}$	$1,41 \pm 0,18^{A,a}$
7	$1,29 \pm 0,13^{A,a}$	$1,43 \pm 0,04^{B,a}$	$1,20 \pm 0,11^{A,a}$

* A, B: letras maiúsculas diferentes entre si na mesma linha indicam diferença significativa entre os filmes elaborados com a mesma concentração de argila, mas com diferentes amidos, de acordo com o teste de *Tukey* ($p<0,05$).
a, b: letras minúsculas diferentes entre si na mesma coluna indicam diferença significativa entre os filmes feitos com o mesmo tipo de amido, mas com diferentes concentrações de argila, de acordo com o teste de *Tukey* ($p<0,05$).

A análise dos dados permitiu observar uma redução na permeabilidade tanto com o tratamento do amido quanto com a introdução da bentonita sódica. Nesse sentido expressivamente para as maiores concentrações do reforçados menor foi a permeabilidade dos compósitos.

Essa diferença significativa pode estar associada pelo fato de a argila, independente do seu nível de integração na matriz polimérica (não podendo ser julgada de modo preciso visto que tal observação deve ser apontada em análise de difração de raios-X) produzir uma redução no caminho livre disponível no interior do material, a partir da produção do que se chama, caminhos tortuosos dificultando a penetração de vapores de água (COLIVET; CARVALHO, 2017).

Interações dessa natureza também podem estar associadas a redução de poros na estrutura do material, esse por sua vez relacionado com a modificação física aplicada ao amido. Maniglia et al. (2020) em estudos com o aquecimento à seco para o amido de mandioca, identificou efeitos sobre a rede cristalina e redução do tamanho molecular com o uso dessa técnica, assim como observado por Colivete e Carvalho (2017) ao tratar o amido por via química afirmou que o mesmo fenômeno no grânulo foi identificado, associando isso a redução da permeabilidade.

Em trabalhos com características similares como no caso dos produzidos por Slavutsky et al. (2012) e Souza et al. (2012), o comportamento da redução da permeabilidade foi o mesmo com o aumento da concentração de MMT, que para fins de comparação torna possível afirmar equivalência para o que foi apresentado nos resultados.

5 CONCLUSÕES

O emprego do pré-tratamento aquecimento à seco ao amido de mandioca e da bentonita sódica como reforçador permitiu a obtenção de compósitos com alta resistência mecânica e baixa permeabilidade aos vapores de água.

A modificação física do amido mostrou ser influente principalmente na molhabilidade dos filmes visto que para o amido DHT_4h sem argila, foi possível obter compósito com superfície hidrofóbica com maior ângulo de contato (53,20 ± 6,14) ° das 12 formulações avaliadas.

Um padrão de comportamento sensível perante a água mesmo com o tratamento por aquecimento à seco e argila nas formulações, foi identificado principalmente para os filmes produzidos com amido DHT_2h. Contudo foi possível assim obter compósitos com baixa solubilidade em água para as formulações amido NS com argila 5 g/100 g de amido com solubilidade de (19,84 ± 8,37) g matéria solúvel/100 g filme e DHT_4h com argila 2 g/100 g de amido com solubilidade de (17,89 ± 2,71) g matéria solúvel/100 g filme.

A resistência mecânica dos compósitos utilizando amido NS não receberam influência da argila, ou seja, esse não se comportou como um reforçador na matriz polimérica e não houve diferença de *TS* entre a formulação sem argila (10,57 ± 2,17) MPa para o compósito com teor máximo de argila (11,51 ± 1,93) MPa. O comportamento como reforçador foi explícito nas formulações com amido modificado, em especial para as que foram produzidas com DHT_4h que que apresentou *TS* sem o aditivo de (16,96 ± 2,45) MPa e para a concentração máxima um valor de (23,14 ± 2,85) MPa.

A redução de ε com o aumento do teor de argila para as formulações com amido NS de (18,08 ± 3,82) % para (7,57 ± 1,83) % e DHT_4h de (10,66 ± 1,10) % para (7,61 ± 1,41) % foi observada resultando em compósitos com baixa deformação elástica.

A rigidez dos compósitos aumentou com a introdução dos diferentes teores de bentonita sódica nas formulações, o expressivo aumento de *E* foi identificado nas formulações com amido DHT4_h de (283,37 ± 33,26) MPa sem argila para (380,81 ± 31,34) MPa com teor máximo.

O desempenho dos compósitos acerca da permeabilidade aos vapores de água tanto em função do pré-tratamento do amido quanto pelo aumento do teor de

argila, foram registrados. A redução da *PVA* foi observada para todos os tipos de amido avaliados, principalmente quando comparados entre os filmes obtidos sem argila e aqueles no teor máximo com reduções de 24,5 % (para formulações com NS), 16,3 % (DHT2_h) e de 30,2 % (DHT4_h).

O processamento do amido de mandioca modificado por aquecimento à seco mostrou-se como uma proposta promissora quando combinado com diferentes teores de bentonita sódica natural. Resultou em compósitos com alta resistência mecânica e baixa permeabilidade aos vapores de água mediante o uso de tecnologias menos nocivas, com etapas mais simples e de baixo custo não podendo constituir formulações que possam ser aplicadas no conceito de armadilhas biodegradáveis.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os desafios que envolvem a produção de um material novo com tecnologias emergentes como o a modificação do amido via aquecimento à seco seria recomendado a avaliação em termos estruturais e de conformação do compósito final por difração de raios-X e microscopia que geralmente tornam possível observar o nível de interação de aditivos com a matriz polimérica.

De fato, as propriedades que tratam de resistência contra água, que são exigidas por exemplo pelas armadilhas biodegradáveis contra o *Ae. aegypti*, para fins desse trabalho ainda apresentam um caminho a ser percorrido, e para isso a avaliação de aditivos com explicita natureza hidrofóbica como lipídios, ácidos graxos e algumas resinas fossem introduzidas e avaliadas na matriz do compósito.

Para assim então vislumbrar formulações com um alto desempenho nas propriedades já mencionadas e propor o *scale-up* saindo do método de obtenção via *casting* que ocorre em batelada para um processo contínuo como o de extrusão, visto que com alta performance já detectada, o produto para ter uma possibilidade maior de introdução no mercado já deve prever seus parâmetros de reprodução em larga escala.

E como outra proposição investigar o comportamento das formulações em produção de recipientes em moldes ou em tecnologias emergentes como a de impressão 3D de materiais biodegradáveis, e assim submeter aos ensaios que simulem seu comportamento no ambiente e estimar a biodegradabilidade.

REFERÊNCIAS

ACIOLI, Ridelane Veiga. O uso de armadilhas de oviposição (ovitrampas) como ferramenta para monitoramento populacional do Aedes spp em bairros do Recife. *[S. l.]*, 2006.

ALI, Sameh Samir; ELSAMAHY, Tamer; KOUTRA, Eleni; KORNAROS, Michael; EL-SHEEKH, Mostafa; ABDELKARIM, Esraa A.; ZHU, Daochen; SUN, Jianzhong. Degradation of conventional plastic wastes in the environment: A review on current status of knowledge and future perspectives of disposal. **Science of the Total Environment**, *[S. l.]*, v. 771, p. 144719, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144719. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144719.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS–ASTM. ASTM D618-13, Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS–ASTM. ASTM D6988-13, Standard Guide for Determination of Thickness of Plastic Film Test Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS–ASTM. ASTM D7334-08: Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement. ASTM International, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS–ASTM. ASTM D882-12: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. ASTM International, v. 12, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS–ASTM. ASTM E104-20, Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS–ASTM. ASTM E96/E96M - 16: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. ASTM International, 2016.

ANDERSSON, Caisa. New ways to enhance the functionality of paperboard by surface treatment - A review. Packaging Technology and Science, [S. l.], v. 21, n. 6, p. 339–373, 2008. DOI: 10.1002/pts.823.

ANDERSSON, Caisa; ERNSTSSON, Marie; JÄRNSTRÖM, Lars. Barrier properties and heat sealability/failure mechanisms of dispersion-coated paperboard. **Packaging**

Technology and Science, *[S. l.]*, v. 15, n. 4, p. 209–224, 2002. DOI: 10.1002/pts.590.

ARAÚJO, Ana Paula; ARAUJO DINIZ, Diego Felipe; HELVECIO, Elisama; DE BARROS, Rosineide Arruda; DE OLIVEIRA, Cláudia Maria Fontes; AYRES, Constância Flávia Junqueira; DE MELO-SANTOS, Maria Alice Varjal; REGIS, Lêda Narcisa; SILVA-FILHA, Maria Helena Neves Lobo. The susceptibility of Aedes aegypti populations displaying temephos resistance to Bacillus thuringiensis israelensis: A basis for management. **Parasites and Vectors**, *[S. l.]*, v. 6, n. 1, p. 1–9, 2013. DOI: 10.1186/1756-3305-6-297.

BASTIOLI, Catia. Biodegradable Materials - Present Situation and Future Perspectives. **Macromolecular Symposia**, *[S. l.]*, v. 135, p. 193–204, 1998. DOI: 10.1002/masy.19981350122.

BERTOLINI, Andrea (Ed.). Starches: characterization, properties, and applications. CRC Press, 2009.

BIOPLASTICS, E. Bioplastics market data 2017. Global production capacities of bioplastics, v. 2022, 2017.

BORDES, Perrine; POLLET, Eric; AVÉROUS, Luc. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. Progress in Polymer Science (Oxford), [S. l.], v. 34, n. 2, p. 125–155, 2009. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.10.002.

BOYCE, R.; LENHART, A.; KROEGER, A.; VELAYUDHAN, R.; ROBERTS, B.; HORSTICK, O. Bacillus thuringiensis israelensis (Bti) for the control of dengue vectors: systematic literature review. **Tropical Medicine & International Health**, *[S. l.]*, v. 18, n. 5, p. 564–577, 2013. DOI: 10.1111/tmi.12087. Disponível em: http://doi.wiley.com/10.1111/tmi.12087.

BRAGA, Ima Aparecida; VALLE, Denise. Aedes aegypti: inseticidas, mecanismos de ação e resistência. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, *[S. l.]*, v. 16, n. 4, p. 279–293, 2007. DOI: 10.5123/s1679-49742007000400006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Vigilância Epidemiológica. Doenças infecciosas e parasitárias: guia de bolso – 8. ed. rev. – Brasília, 2010.

BRAVO, Alejandra; LIKITVIVATANAVONG, Supaporn; GILL, Sarjeet S.; SOBERÓN, Mario. Bacillus thuringiensis: A story of a successful bioinsecticide. **Insect Biochemistry and Molecular Biology**, *[S. l.]*, v. 41, n. 7, p. 423–431, 2011. DOI: 10.1016/j.ibmb.2011.02.006. Disponível em:

http://dx.doi.org/10.1016/j.ibmb.2011.02.006.

CALABI FLOODY, M.; THENG, B. K. G.; REYES, P.; MORA, M. L. Natural nanoclays: applications and future trends – a Chilean perspective. **Clay Minerals**, *[S. l.]*, v. 44, n. 2, p. 161–176, 2009. DOI: 10.1180/claymin.2009.044.2.161.

CALLISTER, W. D. Ciências e tecnologia dos materiais: uma introdução. Rio de Janeiro, 2013.

CASTLE, Trevor; AMADOR, Manuel; RAWLINS, Samuel; FIGUEROA, J. Peter; REITER, Paul. Absence of impact of aerial malathion treatment on Aedes aegypti during a dengue outbreak in Kingston, Jamaica. Revista Panamericana de Salud Pública, [S. l.], v. 5, n. 2, p. 100–105, 1999. DOI: 10.1590/S1020-49891999000200005. Disponível em: http://www.scielosp.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1020-49891999000200005&lng=en&nrm=iso&tlng=en. Acesso em: 17 fev. 2020.

CHADEE, D. D.; CORBET, P. S. Diel patterns of oviposition indoors of the mosquito, Aedes aegypti (L.) (diptera: culicidae) in Trinidad, W.I.: a preliminary study. Annals of Tropical Medicine and Parasitology, [S. l.], v. 84, n. 1, p. 79–84, 1990. DOI: 10.1080/00034983.1990.11812435.

CHIOU, Bor Sen; YEE, Emma; WOOD, Delilah; SHEY, Justin; GLENN, Greg; ORTS, William. Effects of processing conditions on nanoclay dispersion in starch-clay nanocomposites. Cereal Chemistry, [S. l.], v. 83, n. 3, p. 300–305, 2006. DOI: 10.1094/CC-83-0300.

CHISENGA, Shadrack Mubanga; WORKNEH, Tilahun Seyoum; BULTOSA, Geremew; ALIMI, Buliyaminu Adegbemiro. Progress in research and applications of cassava flour and starch: a review. **Journal of Food Science and Technology**, *[S. l.]*, v. 56, n. 6, p. 2799–2813, 2019. DOI: 10.1007/s13197-019-03814-6. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s13197-019-03814-6.

CHIVRAC, Frédéric; ANGELLIER-COUSSY, Hélène; GUILLARD, Valérie; POLLET, Eric; AVÉROUS, Luc. How does water diffuse in starch/montmorillonite nano-biocomposite materials? **Carbohydrate Polymers**, *[S. l.]*, v. 82, n. 1, p. 128–135, 2010. a. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.04.036.

CHIVRAC, Frédéric; POLLET, Eric; AVÉROUS, Luc. Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays. **Materials Science and Engineering R: Reports**, *[S. l.]*, v. 67, n. 1, p. 1–17, 2009. DOI: 10.1016/j.mser.2009.09.002.

CHIVRAC, Frédéric; POLLET, Eric; DOLE, Patrice; AVÉROUS, Luc. Starch-based nano-biocomposites: Plasticizer impact on the montmorillonite exfoliation process. **Carbohydrate Polymers**, *[S. l.]*, v. 79, n. 4, p. 941–947, 2010. b. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.10.018. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.018.

COLIVET, J.; CARVALHO, R. A. Hydrophilicity and physicochemical properties of chemically modified cassava starch films. **Industrial Crops and Products**, *[S. l.]*, v. 95, p. 599–607, 2017. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.11.018. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.018.

COLLAZO-BIGLIARDI, Sofía; ORTEGA-TORO, Rodrigo; CHIRALT, Amparo. Improving properties of thermoplastic starch films by incorporating active extracts and cellulose fibres isolated from rice or coffee husk. **Food Packaging and Shelf Life**, *[S. l.]*, v. 22, n. November 2018, 2019. DOI: 10.1016/j.fpsl.2019.100383.

CYRAS, Viviana P.; MANFREDI, Liliana B.; TON-THAT, Minh Tan; VÁZQUEZ, Analía. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, *[S. l.]*, v. 73, n. 1, p. 55–63, 2008. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.11.014.

DEAN, Katherine; YU, Long; WU, Dong Yang. Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites. Composites Science and Technology, [S. l.], v. 67, n. 3–4, p. 413–421, 2007. DOI: 10.1016/j.compscitech.2006.09.003.

DILKES-HOFFMAN, Leela S.; PRATT, Steven; LANT, Paul A.; LAYCOCK, Bronwyn. **The role of biodegradable plastic in solving plastic solid waste accumulation**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2018. DOI: 10.1016/B978-0-12-813140-4.00019-4. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-813140-4.00019-4.

DO VAL SIQUEIRA, Larissa; ARIAS, Carla Ivonne La Fuente; MANIGLIA, Bianca Chieregato; TADINI, Carmen Cecília. Starch-based biodegradable plastics: methods of production, challenges and future perspectives. **Current Opinion in Food Science**, *[S. l.]*, v. 38, p. 122–130, 2021. DOI: 10.1016/j.cofs.2020.10.020.

EDMAN, J. D.; SCOTT, T. W.; COSTERO, A.; MORRISON, A. C.; HARRINGTON, L. C.; CLARK, G. G. Aedes aegypti (Diptera: Culicidae) Movement Influenced by Availability of Oviposition Sites. Journal of Medical Entomology, [S. l.], v. 35, n. 4, p. 578–583, 1998. DOI: 10.1093/jmedent/35.4.578. Disponível em: https://academic.oup.com/jme/article-lookup/doi/10.1093/jmedent/35.4.578.

ESU, Ekpereonne; LENHART, Audrey; SMITH, Lucy; HORSTICK, Olaf. Effectiveness of peridomestic space spraying with insecticide on dengue transmission; Systematic review. Tropical Medicine and International Health, [S. l.], v. 15, n. 5, p. 619–631, 2010. DOI: 10.1111/j.1365-3156.2010.02489.x.

FARIA, Nuno Rodrigues et al. Zika virus in the Americas: Early epidemiological and genetic findings. Science, [S. l.], v. 352, n. 6283, p. 345–349, 2016. DOI: 10.1126/science.aaf5036. Disponível em: https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aaf5036.

FELTRIN, B. S., Aplicação de amidos na fabricação de papel: Vantagens e variáveis da aplicação de amidos na fabricação de papel. Universidade Presberiteriana Mackenzie, São Paulo, 2012.

FERREIRA, Luana Cristina Farnesi. Culicídeos vetores diferenças e semelhanças fisiológicas e estruturais relacionadas ao processo de resistência dos ovos à dessecação. 2014. 117 f. Tese (Doutorado em Biologia Parasitária) - Fundação Oswaldo Cruz, Instituto Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2014.

Figueiredo, Luiz Tadeu Moraes. (2010). Dengue in Brazil during 1999–2009: a review.. WHO Regional Office for South-East Asia.. https://apps.who.int/iris/handle/10665/170985

FIGUEIREDO, Luiz. Dengue in Brazil during 1999–2009: a review. [S. l.], v. 34, p. 6–12, 2010. Disponível em: https://apps.who.int/iris/handle/10665/170985.

Food and Agriculture Organization of United Nations – FAO. Commodities by country.. Disponível em: < http://www.fao.org/faostat/en/#rankings/commodities_by_country >. Acessado em: 15 de abr. de 2020.

FULLER, Henry S. Aedes Aegypti: The Yellow Fever Mosquito. The American Journal of Tropical Medicine and Hygiene, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 112–113, 1961. DOI: 10.4269/ajtmh.1961.10.112. Disponível em: http://www.ajtmh.org/content/journals/10.4269/ajtmh.1961.10.112.

GALÁN-HUERTA, K. A.; RIVAS-ESTILLA, A. M.; FERNÁNDEZ-SALAS, I.; FARFAN-ALE, J. A.; RAMOS-JIMÉNEZ, J. Chikungunya virus: A general overview. Medicina Universitaria, [S. l.], v. 17, n. 68, p. 175–183, 2015. DOI: 10.1016/j.rmu.2015.06.001. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.rmu.2015.06.001.

GARCIA, Gabriela A.; HOFFMANN, Ary A.; MACIEL-DE-FREITAS, Rafael; VILLELA, Daniel A. M. Aedes aegypti insecticide resistance underlies the success (and failure)

of Wolbachia population replacement. Scientific Reports, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 63, 2020. DOI: 10.1038/s41598-019-56766-4. Disponível em: http://www.nature.com/articles/s41598-019-56766-4.

GARCIA, Gabriela de Azambuja et al. O papel da resistência a inseticidas e da densidade de Aedes aegypti na disseminação da Wolbachia em populações nativas do Rio de Janeiro, Brasil. 2017. Tese de Doutorado.

GEYER, Roland. **Production, use, and fate of synthetic polymers**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2020. DOI: 10.1016/b978-0-12-817880-5.00002-5. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-817880-5.00002-5.

GONTARD, NATHALIE; GUILBERT, STÉPHANE; CUQ, JEAN-LOUIS. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. **Journal of Food Science**, *[S. l.]*, v. 57, n. 1, p. 190–195, 1992. DOI: 10.1111/j.1365-2621.1992.tb05453.x. Disponível em: http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2621.1992.tb05453.x.

GUBLER, D. .. The changing epidemiology of yellow fever and dengue, 1900 to 2003: full circle? Comparative Immunology, Microbiology and Infectious Diseases, [S. l.], v. 27, n. 5, p. 319–330, 2004. DOI: 10.1016/j.cimid.2004.03.013. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147957104000256.

GUBLER, Duane J.; CLARK, Gary G. Community involvement in the control of Aedes aegypti. Acta Tropica, [S. l.], v. 61, n. 2, p. 169–179, 1996. DOI: 10.1016/0001-706X(95)00103-L.

GUTIÉRREZ, Tomy J.; ALVAREZ, Vera A. Bionanocomposite films developed from corn starch and natural and modified nano-clays with or without added blueberry extract. **Food Hydrocolloids**, *[S. l.]*, v. 77, p. 407–420, 2018. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2017.10.017.

HUBBE, Martin A.; VENDITTI, Richard A.; ROJAS, Orlando J. What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review. BioResources, [S. l.], v. 2, n. 4, p. 739–788, 2007. DOI: 10.15376/biores.2.4.739-788.

Integrated Taxonomical Information System – ITIS, Aedes aegypti (Linnaeus, 1762). Disponível em: <https://www.itis.gov/servlet/SingleRpt/SingleRpt?search_topic=TSN&search_value=126240#null/>. Acessado em: 10 de fevereiro de 2020.

JA, Díaz-quinonez. Etymologia: Aedes aegypti. Emerging Infectious Diseases, [S. l.], v. 22, n. 10, p. 1807–1807, 2016. DOI: 10.3201/eid2210.ET2210. Disponível em: http://wwwnc.cdc.gov/eid/article/22/10/ET-2210_article.htm.

KATERINOPOULOU, Katerina; GIANNAKAS, Aris; BARKOULA, Nektaria Marianthi; LADAVOS, Athanasios. Preparation, Characterization, and Biodegradability Assessment of Maize Starch-(PVOH)/Clay Nanocomposite Films. **Starch/Staerke**, *[S. l.]*, v. 71, n. 1–2, p. 1–8, 2019. DOI: 10.1002/star.201800076.

KAUR, Bhupinder; ARIFFIN, Fazilah; BHAT, Rajeev; KARIM, Alias A. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, *[S. l.]*, v. 26, n. 2, p. 398–404, 2012. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2011.02.016.

LA FUENTE, Carla I. A.; DE SOUZA, Andressa Tamyris; TADINI, Carmen C.; AUGUSTO, Pedro Esteves Duarte. Ozonation of cassava starch to produce biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 141, p. 713–720, 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.09.028. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.028.

LIMA, C.; JÚNIOR, Matta; OGE, Anthony; MANIGLIA, Bianca C.; LE-BAIL, Patricia; AUGUSTO, Pedro E. D.; LE-BAIL, Alain. Dry heating treatment : A potential tool to improve the wheat starch properties for 3D food printing application. *[S. l.]*, v. 137, n. August, 2020. DOI: 10.1016/j.foodres.2020.109731.

LIMA, Dâmaris Carvalho; MANIGLIA, Bianca Chieregato; MATTA JUNIOR, Manoel Divino; LE-BAIL, Patricia; LE-BAIL, Alain; AUGUSTO, Pedro Esteves Duarte. Dual-process of starch modification: Combining ozone and dry heating treatments to modify cassava starch structure and functionality. **International Journal of Biological Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 167, p. 894–905, 2021. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.11.046. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.046.

LUCHESE, Cláudia Leites; BENELLI, Patrícia; SPADA, Jordana Corralo; TESSARO, Isabel Cristina. Impact of the starch source on the physicochemical properties and biodegradability of different starch-based films. **Journal of Applied Polymer Science**, *[S. l.]*, v. 135, n. 33, p. 1–11, 2018. DOI: 10.1002/app.46564.

LUYT, Adriaan S.; MALIK, Sarah S. **Can biodegradable plastics solve plastic solid waste accumulation?** [s.l.] : Elsevier Inc., 2018. DOI: 10.1016/B978-0-12-813140-4.00016-9. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-813140-4.00016-9.

MADHUMITHA, G.; FOWSIYA, J.; MOHANA ROOPAN, S.; THAKUR, Vijay Kumar. Recent advances in starch–clay nanocomposites. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, *[S. l.]*, v. 23, n. 4, p. 331–345, 2018. DOI: 10.1080/1023666X.2018.1447260. Disponível em: https://doi.org/10.1080/1023666X.2018.1447260.

MALLET, James. The evolution of insecticide resistance: Have the insects won? Trends in Ecology & Evolution, [S. l.], v. 4, n. 11, p. 336–340, 1989. DOI: 10.1016/0169-5347(89)90088-8. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0169534789900888.

MANIGLIA, Bianca C.; CASTANHA, Nanci; LE-BAIL, Patricia; LE-BAIL, Alain; AUGUSTO, Pedro E. D. Starch modification through environmentally friendly alternatives: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, *[S. l.]*, v. 8398, 2020. b. DOI: 10.1080/10408398.2020.1778633.

MANIGLIA, Bianca C.; LIMA, Dâmaris C.; MATTA JUNIOR, Manoel D.; LE-BAIL, Patricia; LE-BAIL, Alain; AUGUSTO, Pedro E. D. Preparation of cassava starch hydrogels for application in 3D printing using dry heating treatment (DHT): A prospective study on the effects of DHT and gelatinization conditions. **Food Research International**, *[S. l.]*, v. 128, n. November 2019, p. 108803, 2020. c. DOI: 10.1016/j.foodres.2019.108803. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108803.

MANIGLIA, Bianca C.; LIMA, Dâmaris C.; MATTA, Manoel D.; LE-BAIL, Patricia; LE-BAIL, Alain; AUGUSTO, Pedro E. D. Preparation of cassava starch hydrogels for application in 3D printing using dry heating treatment (DHT): A prospective study on the e ff ects of DHT and gelatinization conditions. **Food Research International**, *[S. l.]*, v. 128, n. November 2019, p. 108803, 2020. d. DOI: 10.1016/j.foodres.2019.108803. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108803.

MANSOUR, Gabriel; ZOUMAKI, Maria; MARINOPOULOU, Anna; RAPHAELIDES, Stylianos N.; TZETZIS, Dimitris; ZOUMAKIS, Nikolaos. Investigation on the Effects of Glycerol and Clay Contents on the Structure and Mechanical Properties of Maize Starch Nanocomposite Films. **Starch/Staerke**, *[S. l.]*, v. 1900166, p. 1–11, 2019. DOI: 10.1002/star.201900166.

MARTIN, C.; SMITH, A. M. Starch biosynthesis. The Plant Cell, [S. l.], v. 7, n. 7, p. 971–985, 1995. DOI: 10.1105/tpc.7.7.971. Disponível em: http://www.plantcell.org/lookup/doi/10.1105/tpc.7.7.971.

MELO-SANTOS, Maria Alice Varjal de Melo. Aedes aegypti (Diptera: Culicidae): Estudos populacionais e estratégias integradas para controle vetorial em municípios da região metropolitana do Recife, no período de 2001 a 2007. *[S. l.]*, p. 218, 2008.

MENG, Linghan; LI, Sheng; YANG, Weidong; SIMONS, Ranya; YU, Long; LIU, Hongsheng; CHEN, Ling. Improvement of Interfacial Interaction between Hydrophilic Starch Film and Hydrophobic Biodegradable Coating. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, [S. l.], v. 7, n. 10, p. 9506–9514, 2019. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00909.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable Bio-Composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. Journal of Polymers and the Environment, [S. l.], v. 10, n. 1–2, p. 19–26, 2002. DOI: 10.1023/A:1021013921916.

MONTEIRO, Mayra Kerolly Sales; DE OLIVEIRA, Victor Rafael Leal; DOS SANTOS, Francisco Klebson Gomes; DE LIMA LEITE, Ricardo Henrique; AROUCHA, Edna Maria Mendes; DA SILVA, Rayane Ricardo; DE OLIVEIRA SILVA, Karyn Nathallye. Analysis of water barrier, mechanical and thermal properties of nanocoposites based on cassava starch and natural clay or modified by anionic exchange. **Materials Research**, *[S. l.]*, v. 20, p. 69–76, 2017. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2016-1087.

MOORE, J. G. et al. Steam Tables. Thermodynamic Properties of Water Including Vapor, Liquid, and Solid Phases. 1969.

MORANTE, Nelson; CEBALLOS, Hernán; SÁNCHEZ, Teresa; ROLLAND-SABATÉ, Agnès; CALLE, Fernando; HERSHEY, Clair; GIBERT, Olivier; DUFOUR, Dominique. Discovery of new spontaneous sources of amylose-free cassava starch and analysis of their structure and techno-functional properties. **Food Hydrocolloids**, *[S. l.]*, v. 56, p. 383–395, 2016. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2015.12.025.

MOULAY, Saad. Molecular iodine/polymer complexes. Journal of Polymer Engineering, [S. l.], v. 33, n. 5, p. 389–443, 2013. DOI: 10.1515/polyeng-2012-0122.

MÜLLER, Carmen M. O.; LAURINDO, João Borges; YAMASHITA, Fabio. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. **Industrial Crops and Products**, *[S. l.]*, v. 33, n. 3, p. 605–610, 2011. DOI: 10.1016/j.indcrop.2010.12.021.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the Relationship Between Water-satured State and Crystallinity by the Diffraction Method for Moistened Potato Starch. Starch - Stärke, [S. l.], v. 35, n. 12, p. 407–410, 1983. DOI: 10.1002/star.19830351202.

PALETTA, Angelo; FAVA, Fabio; UBERTINI, Francesco; BASTIOLI, Catia; GREGORI, Giulia; CAMERA, Francesco La; DOUVAN, Aldo Ravazzi. Universities, industries and sustainable development: Outcomes of the 2017 G7 Environment Ministerial Meeting. **Sustainable Production and Consumption**, *[S. l.]*, v. 19, p. 1–10, 2019. DOI: 10.1016/j.spc.2019.02.008. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.spc.2019.02.008.

Pan American Health Organization / World Health Organization. Epidemiological Update: Dengue. 7 February 2020, Washington, D.C. PAHO / WHO. 2020

PANDEY, Jitendra K.; PRATHEEP KUMAR, A.; MISRA, Manjusri; MOHANTY, Amar K.; DRZAL, Lawrence T.; SINGH, Raj Pal. Recent advances in biodegradable nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, *[S. l.]*, v. 5, n. 4, p. 497–526, 2005. DOI: 10.1166/jnn.2005.111.

PASSOS, Elthon Ferreira. Síntese e caracterização de filmes a base de amido e glicerol com adição de argilominerais. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

POWELL, Jeffrey R.; TABACHNICK, Walter J. History of domestication and spread of Aedes aegypti--a review. Memórias do Instituto Oswaldo Cruz, [S. l.], v. 108, n. August, p. 11–17, 2013. DOI: 10.1590/0074-0276130395.

PUNIA, Sneh. Barley starch modifications: Physical, chemical and enzymatic - A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 144, p. 578–585, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.088. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.088.

ROCHA, Helena; ARAÚJO, Corrêa De; KOJIN, Bianca Burini; CAPURRO, Margareth Lara. Sex determination and Aedes population control. *[S. l.]*, v. 11, n. Suppl 2, 2018.

SANCHES, Elizabeth Gomes et al. Bioinsecticide formulation consisting of Bacillus thuringiensis var israelensis, and its concerning manufacture proceedings. U.S. Patent Application n. 11/072,365, 1 set. 2005.

SANTOS, Ivan Rodrigues dos. Análise do pré-mix de breu esterificado e policloreto de alumínio como agente de colagem interna em sistemas alcalinos. 2015. 92 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/134009>.

SANTOS, Maria Alice Varjal de Melo. Aedes aegypti (Diptera: Culicidae): estudos populacionais e estratégias integradas para controle vetorial em municí¬pios da Região metropolitana do Recife, no período de 2001 a 2007. 2008. 220 f. Tese (Doutorado em Saúde Pública) - Fundação Oswaldo Cruz, Centro de Pesquisas Aggeu Magalhães, Recife, 2008.

SHIMAZU, Angélica Aimoto; MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Victória Eiras. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, *[S. l.]*, v. 28, n. 1, p. 79, 2007. DOI: 10.5433/1679-0359.2007v28n1p79.

SILVA, Otavio A.; PELLÁ, Michelly G.; PELLÁ, Matheus G.; CAETANO, Josiane; SIMÕES, Márcia R.; BITTENCOURT, Paulo R. S.; DRAGUNSKI, Douglas C. Synthesis and characterization of a low solubility edible film based on native cassava starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 128, p. 290–296, 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.132. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.132.

SIMMONS, Cameron P.; FARRAR, Jeremy J.; VAN VINH CHAU, Nguyen; WILLS, Bridget. Dengue. New England Journal of Medicine, [S. l.], v. 366, n. 15, p. 1423–1432, 2012. DOI: 10.1056/NEJMra1110265. Disponível em: http://www.nejm.org/doi/abs/10.1056/NEJMra1110265.

SLAVUTSKY, Aníbal Marcelo; BERTUZZI, María Alejandra; ARMADA, Margarita. Water barrier properties of starch-clay nanocomposite films. **Brazilian Journal of Food Technology**, *[S. l.]*, v. 15, n. 3, p. 208–218, 2012. DOI: 10.1590/s1981-67232012005000014.

SLOSEK, Jean. Aedes aegypti mosquitoes in the Americas: A review of their interactions with the human population. Social Science and Medicine, [S. l.], v. 23, n. 3, p. 249–257, 1986. DOI: 10.1016/0277-9536(86)90345-X.

SOUZA, A. C.; BENZE, R.; FERRÃO, E. S.; DITCHFIELD, C.; COELHO, A. C. V.; TADINI, C. C. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. **LWT - Food Science and Technology**, *[S. l.]*, v. 46, n. 1, p. 110–117, 2012. DOI: 10.1016/j.lwt.2011.10.018.

SOUZA, Ana Cristina de. Desenvolvimento de embalagem biodegradável ativa a base de fécula de mandioca e agentes antimicrobianos naturais. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SUN, Qingjie; GONG, Min; LI, Ying; XIONG, Liu. Effect of dry heat treatment on the physicochemical properties and structure of proso millet flour and starch. **Carbohydrate Polymers**, *[S. l.]*, v. 110, p. 128–134, 2014. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.03.090. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.090.

TANG, Xiaozhi; ALAVI, Sajid; HERALD, Thomas J. Barrier and mechanical properties of starch-clay nanocomposite films. **Cereal Chemistry**, *[S. l.]*, v. 85, n. 3, p. 433–439, 2008. DOI: 10.1094/CCHEM-85-3-0433.

TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; DO AMARAL SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. LWT - Food Science and Technology, [S. l.], v. 44, n. 8, p. 1731–1738, 2011. DOI: 10.1016/j.lwt.2011.04.004. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2011.04.004.

VEDOVE, Thaís Maria Aimola Ronca Dale. Amido termoplástico com potencial indicador de mudança de pH para embalagens de alimentos. 2019. Dissertação Mestrado. Universidade de São Paulo.

VONTAS, J.; KIOULOS, E.; PAVLIDI, N.; MOROU, E.; DELLA TORRE, A.; RANSON, H. Insecticide resistance in the major dengue vectors Aedes albopictus and Aedes aegypti. Pesticide Biochemistry and Physiology, [S. l.], v. 104, n. 2, p. 126–131, 2012. DOI: 10.1016/j.pestbp.2012.05.008. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.pestbp.2012.05.008.

WEAVER, Scott C.; REISEN, William K. Present and future arboviral threats. **Antiviral Research**, *[S. l.]*, v. 85, n. 2, p. 328–345, 2010. DOI: 10.1016/j.antiviral.2009.10.008. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166354209004951.

Whistler, R. L., BeMiller, J. N., & Paschall, E. F. (Eds.). Starch: chemistry and technology. Academic Press, 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Global strategy for dengue prevention and control 2012-2020. Geneva, 2012. 14 p.

WYATT, Aubrey Bailey Morgan; WYATT, Thomas Jonathan Jackson. Moisture resistant biodegradable composition. U.S. Patent Application n. 15/668,772, 16 nov. 2017.

YAZAN, Latifah Saiful; PASKARAN, Kaveinesh; GOPALSAMY, Banulata; MAJID, Roslaini Abd. Aedestech mosquito home system prevents the hatch of aedes

mosquito eggs and reduces its population. **Pertanika Journal of Science and Technology**, *[S. l.]*, v. 28, n. 1, p. 263–278, 2020.

ZHANG, Yachuan; REMPEL, Curtis; LIU, Qiang. Thermoplastic Starch Processing and Characteristics-A Review. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, [S. l.], v. 54, n. 10, p. 1353–1370, 2014. DOI: 10.1080/10408398.2011.636156.

ZHENG, Ying; YANFUL, Ernest K.; BASSI, Amarjeet S. A review of plastic waste biodegradation. **Critical Reviews in Biotechnology**, *[S. l.]*, v. 25, n. 4, p. 243–250, 2005. DOI: 10.1080/07388550500346359.

ZIA-UD-DIN; XIONG, Hanguo; FEI, Peng. Physical and chemical modification of starches: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, *[S. l.]*, v. 57, n. 12, p. 2691–2705, 2017. DOI: 10.1080/10408398.2015.1087379.