

## Biodegradação em solo simulado de blendas de PBAT/TPS e seus biocompósitos com mesocarpo de babaçu

M. B. S. Nunes<sup>1</sup>, M. A. G. Bardi<sup>2\*</sup>, L. H. Carvalho<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, CEP 58429-900

<sup>2</sup>Grupo de Pesquisas em Meio Ambiente e Sustentabilidade – Universidade do São Francisco, Av. São Francisco de Assis, 218, Jardim São José, Bragança Paulista – SP, CEP 13251-900

(Recebido em 25/11/2016; revisado em 02/02/2017; aceito em 24/03/2017)  
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Neste trabalho investigou-se a influência do teor de TPS na biodegradação de blendas PBAT/TPS e de um biocompósito baseado em uma dessas blendas. Foram preparadas duas blendas PBAT/TPS (90:10 e 70:30) e um biocompósito de mesocarpo de babaçu/PBAT/TPS (17:58:25) através da mistura por fusão num reômetro de torque à 150 °C. As amostras para biodegradação foram obtidas por prensagem a quente, sendo posteriormente enterradas em solo simulado. A taxa de biodegradação foi avaliada através do cálculo da perda de massa percentual e da análise morfológica da superfície biodegradada. Os testes de biodegradação revelaram altas taxas de degradação para as blendas e biocompósitos, sendo esta redução proporcional à quantidade de TPS, onde a blenda com a maior fração de amido termoplástico apresentou taxa de biodegradação equivalente à apresentada pelo biocompósito. O PBAT não apresentou perda de massa em até 12 semanas de exposição ao solo. A análise morfológica mostrou que a partir da 6ª semana todas as composições de blenda e biocompósito apresentaram evidências de erosão superficial.

**Palavras-chave:** Biodegradação; blendas PBAT/TPS; biocompósitos

### Abstract:

In this work the influence of TPS content on the biodegradation of PBAT/TPS blends and on a biocomposite based in one of these blends were investigated. Two PBAT/TPS blends (90:10 and 70:30) and one biocomposite of babassu mesocarp/PBAT/TPS, (17:58:25), were prepared by melt mixing in a torque rheometer at 150 °C. Square specimens for biodegradation were obtained by hot pressing and subsequently buried in simulated soil. The rate of biodegradation was evaluated by calculating the percentage of weight loss and the morphological analysis of the biodegraded surfaces. Biodegradation tests showed a high rate of degradation for the blends and biocomposite, this reduction being proportional to the amount of TPS in the blend, where the blend with the highest fraction of starch displayed a biodegradation rate equivalent to that shown by the biocomposite. PBAT exhibited no weight loss for up to 12 weeks of soil exposure. Morphological analysis showed that from 6<sup>th</sup> week on all blends and biocomposite compositions, presented evidences of superficial erosion.

**Keywords:** Biodegradation; PBAT/TPS blends; biocomposites

### 1. Introdução

Devido às significativas preocupações ambientais sobre os resíduos sólidos, a sustentabilidade, a ecologia industrial, a biodegradabilidade e a reciclagem tornaram-se temas cruciais quando se pensa em novos materiais. Novos produtos são muitas vezes concebidos com a perspectiva de desenvolvimento sustentável ou eco-design, uma filosofia que está sendo cada vez mais aplicada em diversos campos de pesquisa. Atualmente, muitos grupos de pesquisa estão trabalhando na busca de materiais alternativos aos polímeros

não biodegradáveis produzidos a partir de recursos fósseis [1-4].

As blendas à base de amido apresentam um enorme potencial para produção de polímeros porque o amido é completamente biodegradável, barato e está disponível em grandes quantidades, sendo estas características atraentes do ponto de vista comercial e ambiental. Apesar do grande potencial do amido termoplástico (TPS) para aplicações em materiais agrícolas e de embalagens, ele é altamente hidrofílico, o que o torna muito suscetível a umidade, a alterações na estabilidade dimensional e nas propriedades mecânicas [5,6] sendo de difícil processabilidade devido à sua viscosidade intrinsecamente alta [7,8].

\*Email: laura.hecker@ufcg.edu.br (L.H. Carvalho)

O poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) tem atraído grande atenção devido às suas condições de processamento e propriedades mecânicas serem semelhantes às aquelas observadas no polietileno de baixa densidade (PEBD), o qual também apresenta elevada massa molar e estrutura molecular ramificada [9,10] sendo totalmente compatível com a especificação para polímeros compostáveis da ASTM D6400 [11]. Blendas contendo TPS e poliésteres sintéticos biodegradáveis, tais como PBAT, são interessantes para estas aplicações porque o poliéster apresenta melhores propriedades hidrofóbicas, tais como elevada resistência à umidade [12] e boas propriedades mecânicas [13,14], superando as limitações do TPS [15,16].

Atualmente, a maior parte da pesquisa sobre biocompósitos à base de amido e fibras lignocelulósicas tem sido focada no desenvolvimento de uma bio-carga para o TPS que não só melhore a compatibilidade entre o TPS e a carga, mas também que facilite a biodegradação por microorganismos. Diferente do que acontece com os poliésteres biodegradáveis, quando as fibras naturais são misturadas com polissacarídeos, as suas propriedades mecânicas são significativamente melhoradas. Este fato tem sido atribuído à similaridade química de polissacarídeos e fibras vegetais, proporcionando boa compatibilidade entre eles [17].

González *et al.*, (2016) avaliaram filmes de PBAT/TPS, onde o amido foi plastificado com glicerol (contendo ácido cítrico e esteárico) sem e com 0.6 %m de nanopartículas de amido, sendo produzidos por extrusão. A biodegradação dos filmes no composto vegetal revelou uma deterioração mais rápida para o compósito do que aquela observada para a matriz no tempo avaliado, indicando que a incorporação de nanopartículas de amido melhorou a biodegradabilidade dos filmes PBAT/TPS. Além disso, microfotografias das superfícies degradadas mostraram para o compósito, uma mudança mais rápida em sua tonalidade, o que desfez-se com apenas 6 dias após ser enterrado no composto.

Monhanty *et al.*, (2009) prepararam nanocompósitos biodegradáveis de PBAT baseados em amido e em nanoargilas organicamente modificadas utilizando a técnica de intercalação por fusão no reômetro de torque. Observou-se que a taxa de degradação da matriz de PBAT aumenta com a incorporação de TPS/nanoargila e que acima de 130 dias de incubação há apenas um aumento marginal na taxa de biodegradação.

Embora existam alguns estudos avaliando as propriedades de blendas PBAT/TPS e seus biocompósitos [19-22], poucos são os estudos que descrevem a biodegradação desses materiais. Além do mais, não existe nenhum estudo relatando o uso do mesocarpo de babaçu com blendas PBAT/TPS, tornando-se, portanto, um estudo com amplo campo de pesquisa.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi realizar a biodegradação em solo simulado de polímeros biodegradáveis como poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e amido termoplástico (TPS) e seu biocompósito com mesocarpo de babaçu de forma a investigar o comportamento de biodegradação dos materiais. Avaliou-se cronologicamente as

alterações morfológicas resultantes da biodegradação dos materiais em um curto período de tempo, assim como a influência da composição nas variações de massa dos materiais avaliados.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1 Materiais

PBAT Ecoflex F Blend C1200, com um índice de fluidez de 2,7 à 4,9 dg·min<sup>-1</sup> (ISO 1133, 190°C/2.16 kg) e pico de fusão entre 110 - 120 °C [23], foi fornecido pela BASF (Ludwigshafen/SE, Alemanha). O amido termoplástico (TPS) Beneform 4180, com pico de fusão entre 120-145 °C, foi fornecido pela Ingredion (São Paulo/SP, Brasil), ambos na forma de pellets. O mesocarpo de babaçu micronizado foi fornecido pela empresa Florestas Brasileiras (Itapecuru-Mirim/MA, Brasil), na forma de pó, com tamanho de partícula variando entre 44 e 149 µm. Sua composição é de 45% de celulose, 34% de hemicelulose e 18% de lignina com 3% de cinzas minerais [24].

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Processamento no misturador interno

O TPS e o mesocarpo de babaçu foram inicialmente secos em estufa à vácuo a 60 °C por 4 horas para remover a umidade absorvida por esses materiais. Foram testadas duas blendas de PBAT/TPS contendo frações percentuais de 10:90 e 30:70 (w:w) e uma formulação de compósito contendo 20% em peso de mesocarpo de babaçu e 80% de uma matriz composta por 70% de PBAT e 30% de TPS, o que equivale a uma mistura com uma proporção 17:58:25 de mesocarpo de babaçu, PBAT e TPS respectivamente. As composições foram designadas como 90PBAT/10TPS, 70PBAT/30TPS e 17Babaçu(58PBAT/25TPS), onde os números representam as frações percentuais em wt% de TPS, PBAT e mesocarpo de babaçu. As misturas foram feitas em um misturador interno Haake Rheomix 3000 com rotores tipo roller operando à velocidade nominal de  $N \frac{1}{4} 60$  rpm por 10 minutos. A câmara de processamento estava 75% preenchida para as blendas e polímeros puros e 60% preenchida para o biocompósito. Durante cada teste as paredes da câmara foram mantidas à temperatura constante de 150 °C. Após isso, o material foi triturado em moinho de facas, sendo subsequentemente utilizado na etapa de prensagem dos corpos de prova para biodegradação.

#### 2.2.2 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas por compressão em uma prensa hidráulica do tipo uniaxial, com capacidade de 15 Ton operando a 140 °C, em moldes de 22 cm x 22 cm x 0.3 cm, cada um com 16 cavidades, onde cada corpo de prova tinha as dimensões de 2.0 cm x 2.0 cm x 0.3 cm. Obedeceu-se a seguinte rampa de pressurização: 0,5 T por 90 s, seguindo-se a aplicação de 2 T por 2 min, tendo dois alívios de pressão, com

o intuito de retirar o ar aprisionado. Em seguida, o molde foi retirado da prensa, colocado sobre uma superfície plana e fria e deixado ao ar para resfriar sob um peso de 6 Kg (chapa metálica colocada sobre o molde) durante 10 min., de forma a evitar possíveis empenamentos. Passado este tempo, os CPs foram desmoldados.

## 2.2.3 Caracterizações

### 2.2.3.1 Biodegradação em solo simulado

O solo utilizado para o teste de biodegradação é baseado na ASTM G 160-03. Para a preparação do solo foram utilizados 2 kg de esterco de cavalo seco, 2 kg de areia grosseira e 2 kg de solo fértil com baixo teor de argila. Após a mistura, o solo foi armazenado em um recipiente semi-coberto, onde o pH e a umidade foram mantidos entre 6,5 - 7 e 40%, respectivamente. Após um período de três meses, as amostras foram colocadas numa caixa aberta contendo partições de vidro com dimensões 4 cm x 4 cm e 8 cm. Cada amostra foi enterrada entre duas camadas de solo, com uma camada inferior e superior de 2,5 cm e condicionada à 30°C e 40% de umidade relativa. Utilizaram-se 60 divisores para representar as quatro composições, cada uma contendo 15 amostras, sendo equivalentes aos 5 tempos de exposição. Os testes foram feitos em triplicata para cada período, conforme diagrama na Figura 1 e modelo real na Figura 2.

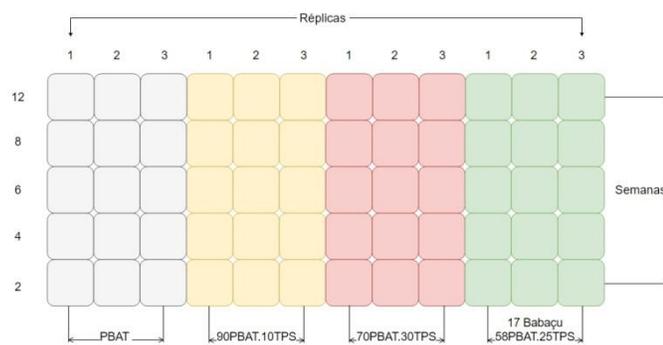


Figura 1 – Esquema organizacional dos espécimes para biodegradação

A variação de massa das amostras foi avaliada através da medição da massa inicial ( $M_{t0}$ ), para 0 dias de exposição e da massa final ( $M_{ts}$ ) após 2, 4, 6, 8 e 12 semanas de biodegradação, conforme mostrado na fórmula abaixo para o cálculo da variação percentual da massa em função do tempo de biodegradação:

$$\% \text{Variação de massa} = \frac{(M_{t0} - M_{ts})}{M_{t0}} * 100 \quad (1)$$

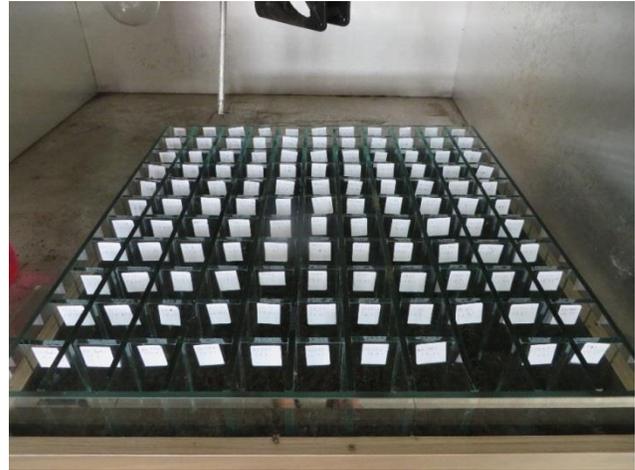


Figura 2. Sistema de biodegradação em solo simulado

### 2.2.3.2 Microscopia Óptica (MO)

As análises de MO das amostras, com 0, 6 e 12 semanas de exposição ao solo, foram conduzidas em um microscópio óptico da marca Hirox, operando no modo de reflexão. Foram usadas lentes MX-10C (OL-350 II) e MXZ – 5040RZ para as ampliações de 200 e 700 vezes, respectivamente. Avaliou-se cronologicamente as alterações morfológicas na superfície das amostras resultantes da biodegradação.

## 3. Resultados

### 3.1 Biodegradação em solo simulado

Acredita-se que a biodegradação de polímeros sintéticos e suas blends com amido ocorra em três etapas. A primeira etapa corresponde ao processo de erosão superficial resultante do ataque microbiano à cadeia amorfa do amido, tendo-se início a perda massa. Na segunda etapa, há uma invasão microbiana mais profunda que, juntamente com a umidade, levam à degradação extensa do material. Na última fase, a redução do amido leva a uma diminuição dos microrganismos, mas dependendo da concentração de amido, a superfície recém-gerada pode acelerar a degradação em até seis vezes [25].

A Figura 3 mostra as curvas de variação de massa em função do tempo de biodegradação para as composições avaliadas. Os valores médios para as perdas de massa estão sumarizados na Tabela 1. Observa-se que as amostras apresentaram altas taxas de degradação (como também observado por [13,18,20]), com exceção do PBAT, que só apresentou 1% de perda de massa, após 8 semanas de exposição. Segundo alguns autores [26,27], os filmes de PBAT sob condições de compostagem atingiram 80% de biodegradação em 180 dias. Contudo, para materiais mais espessos, como os empregados neste estudo, as reações de hidrólise podem ser restritas às camadas superficiais da amostra, possivelmente devido à fração aromática presente no PBAT, o que leva a uma redução considerável na velocidade de biodegradação da amostra.

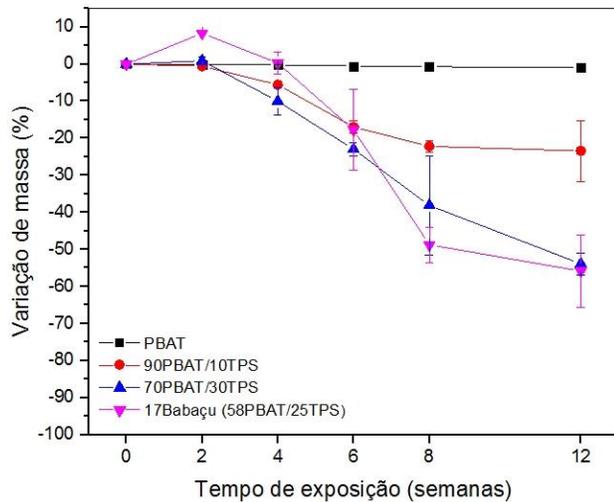


Figura 3. Curvas de variação de massa das composições poliméricas.

Com duas semanas de exposição ao solo observou-se um aumento na massa do biocompósito, provavelmente atribuído à fraca interface entre fibra-fibra e fibra-matriz que, acoplada à natureza hidrofílica das partículas lignocelulósicas, levou à absorção de água através dos poros do biocompósito [28]. Observa-se que a composição 17Babaçu (58PBAT/25TPS) apresentou perda de massa apenas após 6 semanas de exposição ao solo. O atraso no início da biodegradação desta

composição em relação às composições da blenda pode ser atribuída tanto à higroscopia das fibras celulósicas quanto possivelmente à natureza fenólica da lignina presente no mesocarpo de babaçu que pode ter retardado o ataque por microorganismos [29]. É sabido que a estrutura polar e cristalina da celulose leva à formação de uma camada densa de água, o que impede a propagação das enzimas que degradam a celulose e outras substâncias em torno dela [30].

Com 4, 8 e 12 semanas de exposição do solo, as blendas apresentaram perdas de massa proporcionais à fração de amido adicionada, sendo essa diferença ampliada à medida que o tempo de exposição ao solo aumentou. Isso acontece devido a natureza higroscópica [31] e baixa cristalinidade [32] do amido termoplástico, aumentando a susceptibilidade das amostras à absorção de água. Para o período de 6 e 12 semanas, as perdas de massa apresentadas pela blenda 70PBAT/30TPS e pelo biocompósito foram bastante semelhantes, indicando que o mesocarpo de babaçu pouco alterou a biodegradabilidade do sistema. Acredita-se que o maior desvio padrão apresentado pelo biocompósito possa estar associado ao fato de que após o TPS ser consumido no biocompósito (por ser altamente biodegradável), as interfaces partícula – TPS e conseqüentemente partícula – PBAT são fragilizadas, facilitando o desprendimento de partículas de carga (fibra vegetal).

Tabela 1. Valores de variação de massa obtidos para as blendas PBAT/TPS e seu biocompósito.

Variação de massa (%)	Tempo de exposição (semanas)				
	2	4	6	8	12
<b>PBAT</b>	$-0.21 \pm 0.03^B$	$-0.18 \pm 0.01^A$	$-0.53 \pm 0.04^A$	$-0.72 \pm 0.11^A$	$-1.01 \pm 0.16^A$
<b>90PBAT.10TPS</b>	$-0.55 \pm 0.18^B$	$-5.57 \pm 0.71^{AB}$	$-16.96 \pm 1.76^B$	$-22.19 \pm 1.64^B$	$-23.43 \pm 8.25^B$
<b>70PBAT.30TPS</b>	$0.89 \pm 1.11^B$	$-10.03 \pm 3.76^B$	$-22.97 \pm 1.80^B$	$-38.13 \pm 13.44^{BC}$	$-53.90 \pm 2.93^C$
<b>17 Babaçu (58PBAT.25TPS)</b>	$8.35 \pm 0.31^A$	$0.26 \pm 2.88^A$	$-17.74 \pm 10.83^B$	$-48.74 \pm 4.77^C$	$-55.88 \pm 9.68^C$

**Nota:** Os valores são dados como médias  $\pm$  DP. Valores na mesma coluna para o mesmo tempo de exposição (isto é, 2, 4, 6, 8 e 12), com as mesmas letras de sobrescrito inferior não são significativamente diferentes para o erro de tipo I ( $\alpha$ ) de 0,05, utilizando o teste de Tukey-Kramer

### 3.2 Análise morfológica

Estudos microscópicos são bastante úteis para estimar algumas das mudanças que ocorrem na estrutura e composição dos materiais expostos a vários processos naturais, incluindo a degradação física, química e biológica. A taxa da degradação depende de vários fatores que incluem o

tipo de organismo e as suas enzimas, a natureza e a composição do polímero e etc [33].

A Figura 4 e a Figura 5 mostram as alterações na aparência das várias blendas PBAT/TPS e seu biocompósito sob diferentes tempos de exposição ao solo, feitos sob fotografia normal e microscopia óptica, respectivamente. Para as amostras de PBAT, alterações visuais significativas são

observadas apenas a partir da 8ª semana de biodegradação, onde teve início a formação de fissuras superficiais, as quais foram amplificadas consideravelmente na 12ª semana, sem perda de massa relevante, como observado na Fig. III. Contudo, essas fissuras não foram suficientes para iniciar um processo de perda de massa significativo, sendo preservada a estabilidade dimensional dessa composição.

No que diz respeito às blendas (90PBAT/10TPS e 70PBAT/30TPS), a partir da segunda semana já pode ser observada a presença de microrganismos, identificados por pontos rosados, presentes em maiores quantidades na composição 90PBAT/10TPS. A partir da 6ª semana, todas as composições de blenda e biocompósito apresentaram evidências de erosão superficial e presença de poros, comprovando visualmente tanto o consumo da fração de TPS, quanto o desprendimento das partículas de babaçu, que justificam a aceleração na biodegradação. Com 8 e 12 semanas de biodegradação, a superfície estava fisicamente fraca e desintegrando-se facilmente sob pressão moderada, principalmente as composições 70PBAT/30TPS e 17Babaçu (58PBAT/25TPS) que foram fortemente perfuradas, com exceção das amostras de PBAT que, apesar de apresentarem fissuras, permaneceram intactas. Acredita-se que esse comportamento possa ser atribuído ao consumo do amido pelos micróbios, o que leva à criação de poros no material, os quais induzem um aumento na área superficial da matriz PBAT e fornecem grupos susceptíveis para a sua biodegradação [34,35]. Consequentemente, tem-se uma grande perda de massa, a qual resulta em perda de integridade.

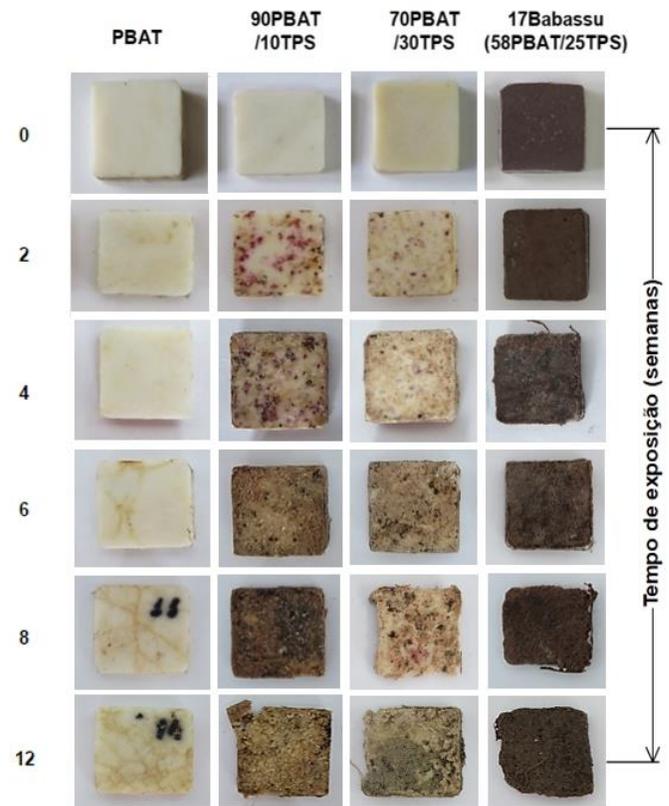


Figura 4. Fotografias das composições poliméricas biodegradadas

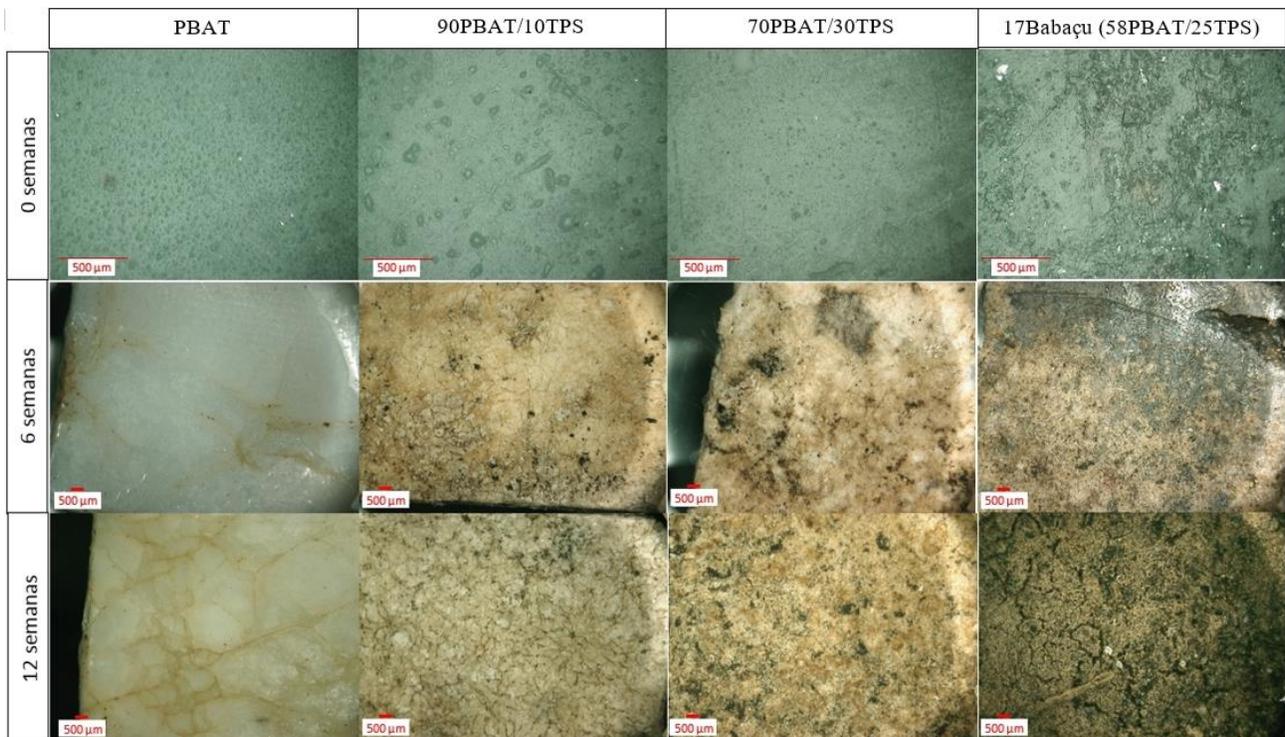


Figura 5. Microscopia óptica da superfície das amostras biodegradadas

## Conclusão

A partir dos estudos de biodegradabilidade das blendas verificou-se que, embora o PBAT puro tenha apresentado perda de massa de apenas 1% no período avaliado, as blendas de PBAT/TPS e seu biocompósito com mesocarpo de babaçu foram biodegradados com uma taxa considerável, mesmo para a blenda contendo pequenas frações de TPS. Apesar da blenda 70PBAT/30TPS e o biocompósito terem apresentado perda de massa equivalente, no biocompósito houve um desvio padrão maior, possivelmente devido à erosão que causa perdas de partículas de carga e leva a uma maior dispersão de dados. As micrografias de MO mostraram que a biodegradação das blendas e do biocompósito levaram à formação de cavidades e buracos, devido ao consumo preferencial do amido termoplástico, facilitando a entrada de microorganismos e o ataque enzimático ao polímero sintético remanescente.

## Referências

- [1] Ayadi, F., Bliard, C., Dole, P. Materials based on maize biopolymers: Effect of flour components on mechanical and thermal behavior. *Starch-Stärke*, 63 (10), 604-615, 2011.
- [2] Avérous, L., Halley, P. J. Biocomposites based on plasticized starch. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3 (3), 329-343, 2009.
- [3] Gandini, A. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. *Green Chemistry*, 13 (5), 1061-1083, 2011.
- [4] Chivrac, F., Pollet, E., Avérous, L. Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 67 (1), 1-17, 2009.
- [5] Peñaranda Contreras, O. I., Perilla Perilla, J. E., Algecira Enciso, N. A. A review of using organic acids to chemically modify starch. *Ingeniería e Investigación*, 28 (3), 47-52, 2008.
- [6] Yoon, S. D., Chough, S. H., Park, H. R. Effects of additives with different functional groups on the physical properties of starch/PVA blend film. *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (5), 3733-3740, 2006.
- [7] Olivato, J., Nobrega, M., Müller, C., Shirai, M., Yamashita, F., Grossmann, M. Mixture design applied for the study of the tartaric acid effect on starch/polyester films. *Carbohydrate Polymers*, 92 (2), 1705-1710, 2013.
- [8] Park, H. M., Li, X., Jin, C. Z., Park, C. Y., Cho, W. J., Ha, C. S. Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids. *Macromolecular Materials and Engineering*, 287 (8), 553-558, 2002.
- [9] Yamamoto, M., Witt, U., Skupin, G., Beimborn, D., Müller, R. J. Biodegradable Aliphatic-Aromatic Polyesters: "Ecoflex®". *Biopolymers Online*, 2005.
- [10] Mohanty, S., Nayak, S. K. Biodegradable nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) with organically modified nanoclays. *International Journal of Plastics Technology*, 14 (2), 192-212, 2010.
- [11] Siegenthaler, K., Künkel, A., Skupin, G., Yamamoto, M. (2011) Ecoflex® and Ecovio®: biodegradable, performance-enabling plastics. In: *Synthetic Biodegradable Polymers*. Springer, Berlin, pp 91-136
- [12] Raquez, J. M., Nabar, Y., Narayan, R., Dubois, P. Preparation and characterization of maleated thermoplastic starch-based nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 122 (1), 639-647, 2011.
- [13] González Seligra, P., Eloy Moura, L., Famá, L., Druzian, J. I., Goyanes, S. Influence of incorporation of starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films. *Polymer International*, 2016.
- [14] Olivato, J., Grossmann, M., Yamashita, F., Eiras, D., Pessan, L. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers*, 87 (4), 2614-2618, 2012.
- [15] Raquez, J.-M., Nabar, Y., Srinivasan, M., Shin, B.-Y., Narayan, R., Dubois, P. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers*, 74 (2), 159-169, 2008.
- [16] Ren, J., Fu, H., Ren, T., Yuan, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, 77 (3), 576-585, 2009.
- [17] Satyanarayana, K. G., Arizaga, G. G., Wypych, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. *Progress in polymer science*, 34 (9), 982-1021, 2009.
- [18] Mohanty, S., Nayak, S. K. Starch based biodegradable PBAT nanocomposites: Effect of starch modification on mechanical, thermal, morphological and biodegradability behaviour. *International Journal of Plastics Technology*, 13 (2), 163-185, 2009.
- [19] López, J., Mutjé, P., Carvalho, A., Curvelo, A., Girones, J. Newspaper fiber-reinforced thermoplastic starch biocomposites obtained by melt processing: evaluation of the mechanical, thermal and water sorption properties. *Industrial Crops and Products*, 44, 300-305, 2013.
- [20] Bardi, M. A., Munhoz, M. M., Auras, R. A., Machado, L. D. Assessment of UV exposure and aerobic biodegradation of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/starch blend films coated with radiation-curable print inks containing degradation-promoting additives. *Industrial Crops and Products*, 60, 326-334, 2014.
- [21] Olivato, J. B., Marini, J., Pollet, E., Yamashita, F., Grossmann, M. V. E., Avérous, L. Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nano-

- biocomposites based on sepiolite clay. *Carbohydrate Polymers*, 118, 250-256, 2015.
- [22] Wei, D., Wang, H., Xiao, H., Zheng, A., Yang, Y. Morphology and mechanical properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/potato starch blends in the presence of synthesized reactive compatibilizer or modified poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, 123, 275-282, 2015.
- [23] Zini, E., Scandola, M. Green composites: an overview. *Polymer Composites*, 32 (12), 1905-1915, 2011.
- [24] Cipriano, P. B. Preparação e caracterização de compósitos de PHB e mesocarpo de babaçu [Dissertação de mestrado.]: Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais: Campina Grande - Paraíba Universidade Federal de Campina Grande; 2012.
- [25] Arvanitoyannis, I., Biliaderis, C. G., Ogawa, H., Kawasaki, N. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. *Carbohydrate Polymers*, 36 (2), 89-104, 1998.
- [26] Muniyasamy, S., Reddy, M. M., Misra, M., Mohanty, A. Biodegradable green composites from bioethanol co-product and poly (butylene adipate-co-terephthalate). *Industrial Crops and Products*, 43, 812-819, 2013.
- [27] Mohanty, S., Nayak, S. Biodegradable nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) and organically modified layered silicates. *Journal of Polymers and the Environment*, 20 (1), 195-207, 2012.
- [28] [Di Franco, C., Cyras, V., Busalmen, J., Ruseckaite, R., Vázquez, A. Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre. *Polymer Degradation and Stability*, 86 (1), 95-103, 2004.
- [29] Hablot, E., Dewasthale, S., Zhao, Y., Zhiguan, Y., Shi, X., Graiver, D., Narayan, R. Reactive extrusion of glycerylated starch and starch-polyester graft copolymers. *European Polymer Journal*, 49 (4), 873-881, 2013.
- [30] Babaee, M., Jonoobi, M., Hamzeh, Y., Ashori, A. Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, 132, 1-8, 2015.
- [31] Preechawong, D., Peesan, M., Supaphol, P., Rujiravanit, R. Characterization of starch/poly ( $\epsilon$ -caprolactone) hybrid foams. *Polymer testing*, 23 (6), 651-657, 2004.
- [32] Kweon, D. K., Kawasaki, N., Nakayama, A., Aiba, S. Preparation and characterization of starch/polycaprolactone blend. *Journal of applied polymer science*, 92 (3), 1716-1723, 2004.
- [33] Mumtaz, T., Khan, M. R., Hassan, M. A. Study of environmental biodegradation of LDPE films in soil using optical and scanning electron microscopy. *Micron*, 41 (5), 430-438, 2010.
- [34] Thiebaud, S., Aburto, J., Alric, I., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J., Panayiotou, C. Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE. *Journal of Applied Polymer Science*, 65 (4), 705-721, 1997.
- [35] Thakore, I., Iyer, S., Desai, A., Lele, A., Devi, S. Morphology, thermomechanical properties, and biodegradability of low density polyethylene/starch blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 74 (12), 2791-2802, 1999.
- [36]