

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DO FENÔMENO DE STRESS CRACKING NOS POLÍMEROS  
BIODEGRADÁVEIS PHB E PHBV**

Rômulo de Freitas Farias

Campina Grande

Julho/2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DO FENÔMENO DE STRESS CRACKING NOS POLÍMEROS  
BIODEGRADÁVEIS PHB E PHBV**

Rômulo de Freitas Farias

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

Orientador: Dr. Marcelo Silveira Rabello

Co-orientador: Dra. Renate Maria Ramos Wellen

Campina Grande

Julho/2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA  
UFCG**

Farias, Rômulo de Freitas

Estudo do fenômeno de Stress Cracking nos Polímeros Biodegradáveis PHB e PHBV / Rômulo de Freitas Farias — Campina Grande, 2010.

69f.: il.

Inclui bibliografia

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) — Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadores: Marcelo Rabello e Renate Wellen.

1— Stress Cracking 2— Polímeros Biodegradáveis 3— Fadiga 4— Mecanismo de Falha.

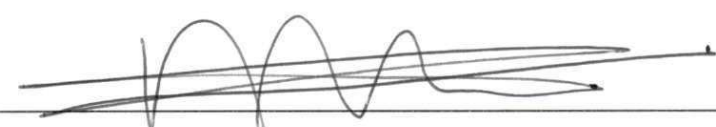
**ESTUDO DO FENÔMENO DE STRESS CRACKING DOS POLÍMEROS  
BIODEGRADÁVEIS PHB E PHBV.**


**RÔMULO DE FREITAS FARIAS**

Dissertação Aprovada em 30/07/2010 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Marcelo Silveira Rabello  
Orientador  
UAEMa – UFCG

  
\_\_\_\_\_  
Dr.ª. Renate Maria Ramos Wellen  
Co-Orientadora  
UFPE

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Gilmar Trindade de Araújo  
Examinador Externo  
UFCG

  
\_\_\_\_\_  
Dr.ª. Laura Hecker-de Carvalho  
Examinadora Interna  
UAEMa/UFCG

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus amados pais (Alfeu e Zélia) pelo amor e ensinamentos dados.

A minha esposa (Giselly) e meu filho (Matheus) pelo amor, carinho, apoio, incentivo e pela compreensão quando estive ausente.

Aos meus irmãos (Felipe e Michele) e minha sobrinha (Milena).

## **VITAE DO CANDIDATO**

- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2007).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2010).

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que sempre me passou força para enfrentar os momentos mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello pela orientação e confiança neste trabalho.

A Dra. Renate Wellen pela co-orientação, sempre ajudando e contribuindo para o bom andamento do trabalho.

A toda equipe do NPOL (Alpire, Josiane, Pollyana, Ricardo, Humberto, Joyce, Zora, Pisanu, Marilusia, Paula, Wagner, Cristiano e Fábio) do SENAI-CIMATEC que tanto apoiaram e incentivaram esta pesquisa.

Ao SENAI-CIMATEC pelo incentivo para realização deste mestrado.

A PHB Industrial pelo fornecimento dos corpos de prova de PHB e PHBV injetados.

A Universidade Federal de Campina (UFCG) mais precisamente o Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), pela oportunidade de realizar este trabalho.

## MENSAGEM

“Impossível ganhar sem saber perder / impossível andar sem saber cair / impossível acertar sem saber errar / impossível viver sem saber reviver”.

Mario Benedetti (escritor uruguaio)

# ESTUDO DO FENÔMENO DE STRESS CRACKING NOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS PHB E PHBV

## RESUMO

Neste trabalho investigou-se a resistência ao stress cracking (ESCR) dos polímeros biodegradáveis poli(hidroxibutirato) (PHB) e poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) em presença de solução 3 molar (3M) de hidróxido de sódio (NaOH). Corpos de prova foram confeccionados pelo processo de injeção, e os ensaios de tração foram realizados em condições dinâmicas e estáticas. Durante os testes, os corpos de prova foram mantidos em contato com a solução de NaOH e as propriedades mecânicas monitoradas. Nos testes tensão versus deformação foram utilizadas quatro taxas de deformação 0,1; 1,0; 2,0 e 5,0 mm/min. Nos testes de relaxação sob tensão e de fadiga, foram utilizados três níveis de carregamento: 25, 50 e 75% da carga máxima. Após os testes de tensão versus deformação e de relaxação sob tensão, foram realizadas análises das superfícies dos corpos de prova, registradas em macrofotografias digitais. Os resultados dos ensaios de tensão versus deformação evidenciaram um aumento da resistência à tração do PHB e do PHBV com as taxas de deformação. Com relação ao efeito do NaOH nas propriedades do PHB e do PHBV conforme evidenciado pelas macrofotografias, provocaram alterações na aparência superficial das amostras com formação de microfissuras. Para os teste de relaxação sob tensão, observou-se que em menores taxas de deformação, há uma redução na resistência a tração e na deformação, provavelmente pelo maior tempo de contato do fluido com as amostras. Nos testes de fadiga, observou-se a diminuição no número de ciclos das amostras ensaiadas na presença do fluido ativo.



# **STUDY OF STRESS CRACKING RESISTENCE (ESCR) IN BIODEGRADABLE POLYMERS: PHB AND PHBV**

## **ABSTRACT**

This work investigated the stress cracking resistance (ESCR) of biodegradable polymers, poly (hydroxybutyrate) (PHB) and poly (hydroxybutyrate-co-valerate) (PHBV), in contact with an aqueous solution of sodium hydroxide (NaOH) as an active agent, using a concentration of 3 molar (3M). The specimens were prepared by the injection molding. Tensile tests were performed in static and dynamic conditions. During testing, the specimens were kept in contact with the NaOH and mechanical properties were monitored. In the static tensile experiments four deformation rates (0.1, 1.0, 2.0, and 5.0 mm/min) were used. Relaxation tests were conducted with three levels of load (75%, 50%, and 25% of the maximum load determined in the static tension versus deformation tests); at the specified maximum load the active agent was applied on the surface of the test specimens and the effect of the relaxation of tension was monitored. After the tests the surfaces of the specimens were analyzed and images were recorded by digital microphotography. The results of stress versus strain tests showed an increase in the tensile strength of PHB and PHBV with the strain rates. Regarding the effect of NaOH on the surface appearance of PHB and PHBV, was verified the formation of microcracks. At lower deformation rates a reduction in strength resistance and deformation was observed, probably due to the longer contact time of the specimens with the NaOH solution. In fatigue tests a decrease in the number of cycles of specimens was verified in the presence of active agent.

## **PUBLICAÇÕES**

FARIAS, R. F.; RABELLO, M. S.; WELLEN, R. M. R. Stress Cracking do PHB na presença de NaOH. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. (resumo aceito)

FARIAS, R. F.; RABELLO, M. S.; WELLEN, R. M. R.; ZORA, I. Stress Cracking do PHBV na presença de NaOH. SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS. (resumo aceito)

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT .....	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
SUMÁRIO.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS .....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	x
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xiii
Introdução.....	1
1.1 - Justificativa.....	2
1.2 - Objetivos .....	3
1.2.1 Objetivo Geral .....	3
1.2.2 Objetivos Específicos .....	3
Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 – Biomateriais.....	4
2.2 – Polímeros Biodegradáveis.....	5
2.3 – Poli (hidroxibutirato) PHB e Poli (hidroxibutirato-co-valerato) PHBV.....	7
2.3.1 – Propriedades Gerais.....	10
2.4 – O Fenômeno de Stress Cracking .....	14
2.4.1 – Definição e Importância.....	14
2.4.2 – Mecanismos de Falha .....	16
2.4.3 – Fatores Causadores do Stress Cracking.....	19
2.4.3.1 – Tipo de Polímero .....	19
2.4.3.2 – Tipo de Fluido.....	20
2.4.3.3 – Agente de Tensão .....	21
2.5 – Fadiga .....	23
2.5.1 – Definição e Importância.....	23
2.5.2 – Fadiga em Polímeros .....	24
Materiais e Métodos .....	25
3.1- Materiais.....	25
3.1.1- PHB – Poli(hidroxibutirato) .....	25

3.1.2- PHBV – Poli(hidroxi butirato-co-valerato).....	25
3.1.3 - Fluido Ativo .....	26
3.2 - Métodos .....	26
3.2.1- Injeção dos Corpos de Prova .....	26
3.2.2 – Seleção da concentração do fluido ativo .....	27
3.2.3 - Estudo do Stress Cracking sob Tensão-Deformação .....	27
3.2.4 - Estudo do Stress Cracking sob Relaxação de Tensão .....	27
3.2.5 – Análise macroscópica das superfícies dos Corpos de Prova .....	28
3.2.6 – Estudo do Stress Cracking sob fadiga dinâmica .....	28
3.2.7 – Análise Macroscópica das superfícies de fratura pos microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	29
3.2.8 – Ensaio de absorção.....	30
3.2.9 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	30
Resultados e Discussão.....	31
4.1 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	31
4.2 – ESC em NaOH Sob Tensão-Deformação .....	39
4.3 – ESC em NaOH sob relaxação de tensão .....	39
4.4 – ESC em NaOH sob fadiga dinâmica .....	47
4.5 – Absorção em NaOH .....	51
4.6 – Superfície de fratura de amostras de PHB, ensaiadas por tensão-deformação .....	52
4.7 – Superfície de fratura de amostras de PHB, em contato com NaOH, ensaiadas por relaxação de tensão.....	54
4.8 – Superfície de fratura de amostras de PHB, ensaiadas por fadiga .....	56
Conclusões.....	60
Sugestões para Pesquisas Futuras.....	62
Referências Bibliográficas .....	63

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades do PHB e PHBV comparadas ao PP.....	12
Tabela 2.2 – Principais agentes causadores de ESC em polímeros.....	22
Tabela 3.1 – Propriedades do PHB.....	25
Tabela 3.2 – Propriedades do PHBV .....	26
Tabela 3.3 – Condições de injeção dos corpos de prova de tração para os polímeros de PHB e PHBV.....	27
Tabela 4.1 – Propriedades Térmicas obtidas por DSC .....	32
Tabela 4.2 – Propriedades tênsis do PHB sem fluido em diferentes taxas de deformação .....	33
Tabela 4.3 – Propriedades tênsis do PHB com fluido (NaOH) em diferentes taxas de deformação.....	34
Tabela 4.4 – Propriedades tênsis do PHBV sem fluido em diferentes taxas de deformação .....	36
Tabela 4.5 – Propriedades tênsis do PHBV com fluido (NaOH – 3M) em diferentes taxas de deformação .....	36
Tabela 4.6 - Diferença (MPa) entre os resultados obtidos nos ensaios realizados na presença e na ausência do fluido NaOH, para a resistência à tração.....	38
Tabela 4.7 - Diferença (%) entre os resultados obtidos nos ensaios realizados na presença e na ausência do fluido NaOH, para deformação.....	38
Tabela 4.8 – Valores dos níveis de carregamento do PHB e do PHBV utilizados no ensaio de relaxação .....	40
Tabela 4.9 – Valores das taxas de relaxação (N/s) do PHB na ausência e na presença de NaOH nos diferentes níveis de carregamento testados .....	46
Tabela 4.10 – Valores das taxas de relaxação (N/s) do PHBV na ausência e na presença de NaOH nos diferentes níveis de carregamento testados .....	46
Tabela 4.11 – Valores da razão entre as taxas de relaxação na presença e na ausência do fluido do PHB e do PHBV nos três níveis de carregamento .....	46

Tabela 4.12 – Valores dos parâmetros utilizados no ensaio de fadiga do PHB .....	47
Tabela 4.13 – Valores dos parâmetros utilizados no ensaio de fadiga do PHBV .....	48
Tabela 4.14 – Número de ciclos das amostras testadas na ausência e na presença do fluido NaOH (3M) para o PHB .....	48
Tabela 4.15 – Número de ciclos das amostras testadas na ausência e na presença do fluido NaOH (3M) para o PHBV .....	50

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura química do (a) PHB e do (b) PHBV .....	8
Figura 2.2 – Sistema cíclico dos PHA's.....	9
Figura 2.3 – Possíveis formas dos meros do PHB .....	11
Figura 2.4 – Efeito da incorporação de HV na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) .....	13
Figura 2.5 – Mecanismo de Ocorrência do Stress Cracking .....	18
Figura 2.6 – Elementos necessários para ocorrência de ESC .....	22
Figura 4.1 – Curva DSC do PHB e do PHBV .....	31
Figura 4.2 – Tensão versus deformação para amostras de PHB testadas em diferentes taxas de deformação na ausência de fluido .....	33
Figura 4.3 – Tensão versus deformação para amostras de PHB testadas em diferentes taxas de deformação na presença de fluido (NaOH – 3M).....	34
Figura 4.4 – Fotografia das superfícies dos corpos de prova de PHB submetidos ao ensaio de tração utilizando taxa de deformação de 2 mm/min (a) sem fluido (b) com NaOH – 3M.....	35
Figura 4.5 – Fotografia das superfícies dos corpos de prova de PHB submetidos ao ensaio de tração utilizando taxa de deformação de 0,1 mm/min (a) sem fluido (b) com NaOH – 3M.....	35
Figura 4.6 – Tensão versus deformação para amostras de PHBV testadas em diferentes taxas de deformação na ausência de fluido (ar).....	36
Figura 4.7 – Tensão versus deformação para amostras de PHBV testadas em diferentes taxas de deformação na presença de fluido (NaOH – 3M).....	37
Figura 4.8 – Fotografia das superfícies dos corpos de prova de PHBV submetidos ao ensaio de tração (a) com NaOH a 0,1 mm/min (b) com NaOH a 1mm/min.....	37
Figura 4.9 – Resistência a Tração versus taxa de deformação para amostras de PHB e PHBV testadas na presença e na ausência de fluido (NaOH – 3M) ....	38
Figura 4.10 – Deformação versus taxa de deformação para amostras de PHB e PHBV testadas na presença e na ausência de fluido (NaOH – 3M) .....	39
Figura 4.11 – Curva de Relaxação de tensão do PHB, na presença e na ausência de NaOH para uma força inicial correspondente a 25% (275 N) da força máxima de tração.....	41

Figura 4.12 – Curva de Relaxação de tensão do PHB, na presença e na ausência de NaOH para uma força inicial correspondente a 50% (549 N) da força máxima de tração .....	42
Figura 4.13 – Curva de Relaxação de tensão do PHB, na presença e na ausência de NaOH para uma força inicial correspondente a 75% (824 N) da força máxima de tração .....	42
Figura 4.14 – Fotografias das superfícies dos corpos de prova de PHB submetidos ao ensaio de relaxação de tensão (a) com NaOH na carga de 275 N (b) com NaOH na carga de 549 N e (c) com NaOH na carga de 824 N .....	42
Figura 4.15 – Curva de Relaxação de tensão do PHBV, na presença e na ausência de NaOH para uma força inicial correspondente a 25% (231 N) da força máxima de tração .....	43
Figura 4.16 – Curva de Relaxação de tensão do PHBV, na presença e na ausência de NaOH para uma força inicial correspondente a 50% (461 N) da força máxima de tração .....	44
Figura 4.17 – Curva de Relaxação de tensão do PHBV, na presença e na ausência de NaOH para uma força inicial correspondente a 75% (692 N) da força máxima de tração .....	44
Figura 4.18 – Fotografias das superfícies dos corpos de prova de PHBV submetidos ao ensaio de relaxação de tensão (a) com NaOH na carga de 231 N (b) com NaOH na carga de 461 N e (c) com NaOH na carga de 692 N .....	45
Figura 4.19 – Tempo de ruptura em função dos níveis de carregamento para as amostras de PHB e PHBV testadas sob relaxação de ensaio na presença do fluido NaOH (3M) .....	47
Figura 4.20 – Níveis de carregamento versus nº de ciclos do PHB, na ausência de NaOH .....	49
Figura 4.21 – Níveis de carregamento versus nº de ciclos do PHB, na presença de NaOH (3M) .....	49
Figura 4.22 – Níveis de carregamento versus nº de ciclos do PHBV, na ausência de NaOH .....	50
Figura 4.23 – Níveis de carregamento versus nº de ciclos do PHBV, na presença de NaOH (3M) .....	50
Figura 4.24 – Variação de massa do PHB e do PHBV em NaOH (3M) .....	52



Figura 4.25 – Micrografia da superfície de fratura do PHB, ensaiado por tensão – deformação a uma taxa de 0,1 mm/min. (a) Na ausência do Fluido e (b) Na presença do Fluido NaOH (3M).....	54
Figura 4.26 – Micrografia da superfície de fratura do PHB, ensaiado por relaxação de tensão na presença do fluido NaOH (3M). (a) 25% - 275 N e (b) 75% - 824 N .....	56
Figura 4.27 – Micrografia da superfície de fratura do PHB, ensaiado por fadiga na carga de 549 N. (a) Na ausência do Fluido e (b) Na presença do Fluido NaOH (3M).....	58
Figura 4.28 – Ampliação da região central da superfície de fratura do PHB, ensaiado por fadiga na carga de 549 N na presença do Fluido NaOH (3M)....	59

## SÍMBOLOS E ABREVIações

**ABS** - Acrilonitrila-butadieno-estireno

**ASTM** – American Standart for Testing and Methods.

**CP** – Corpo de prova.

**CO<sub>2</sub>** – Dióxido de carbono.

**DSC** – Differential scanning calorimetry (Calorimetria diferencial exploratória).

**ESC** – Stress Craking.

**ESCR** – Resistência ao Stress Craking.

**HDPE** – High density Polyethylene (Polietileno de alta densidade)

**HIPS** – High Impact Polystyrene (Poliestireno de alto impacto).

**HV** – Hidroxivalerato.

**ICI** – Imperial Chemical Industries.

**LDPE** – Low density Polyethylene (Polietileno de baixa densidade)

**NaOH** – Hidróxido de sódio.

**PBH** – Poli (hidroxibutirato).

**PHBV** – Poli (hidroxibutirato co-valerato).

**PBT** – Polybutylene terephthalate (Polibutireno Tereftalático).

**PC** – Policarbonato.

**PCL** – Poli ( $\epsilon$  – coprolactona).

**PE** – Polietileno.

**PET** – Politereftalato de etileno.

**PHA** – Poli (hidroxialcanoato).

**PLA** – Poli (ácido lacto).

**PMMA** – Polimetil-metacrilato

**PP** – Polipropileno.

**PTFE** – Politetrafluoretileno.

**PVC** – Cloreto de Polivinila.

**SAN** – Estireno Acrilonitrila.

**T<sub>g</sub>** – Temperatura de transição vítrea.

**T<sub>m</sub>** – Temperatura de fusão cristalina.

**T<sub>cc</sub>** – Temperatura de cristalização à frio.

# Capítulo 1

## Introdução

---

Desde o início do século passado, o uso dos polímeros tem se tornado cada vez mais freqüente na sociedade. Basta olhar ao redor para se perceber a incrível quantidade de artefatos produzidos pelo homem e que se utilizam polímeros como matéria-prima para suas diferentes elaborações (ROSA, et al., 2002). Os plásticos sintéticos, materiais formados de macromoléculas, denominados polímeros, são muito resistentes à degradação natural, quando descartados no meio ambiente, isto é, em aterros ou lixões municipais, daí seu acúmulo cada vez mais crescente (KIRBAS, et al., 1999).

Nas últimas décadas os polímeros derivados do petróleo têm sido largamente utilizados e este sucesso se deve à sua versatilidade, propriedades mecânicas e custo relativamente baixo. Porém, devido à sua grande aplicabilidade e posterior descarte, também causam impacto ambiental, por conta da grande quantidade de resíduos lançados no meio ambiente (FAO, 2009).

Neste contexto, na sociedade contemporânea, uma solução ou um equacionamento minimamente satisfatório para os graves problemas ambientais decorrentes da larga utilização de polímeros tem se constituído num dos grandes desafios colocados para a sociedade científica. Assim, na busca por soluções desejáveis, e como alternativas aos polímeros convencionais, os plásticos biodegradáveis, que se degradam pela ação de microorganismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas têm alcançado uma posição de destaque (ROSA, et al., 2002).

Descobertos há cerca de 10 anos, os plásticos biodegradáveis, hoje ainda têm uma participação mínima no mercado internacional (KORNER, et al., 2005). Apesar da vantagem de sua aplicação quanto à preservação do meio ambiente, os plásticos biológicos têm valor mais elevado, e aplicações mais limitadas que os sintéticos, por serem menos flexíveis (CHANDRA & RUGSTGI, 1998). Além disto, o alto custo de sua produção ainda é uma grande desvantagem em relação aos polímeros convencionais. Basta comparar

o custo de produção do poli(hidroxibutirato) (PHB) estimado a US\$ 2.65/kg para uma planta de 100.000 t/ano, com uso de sacarose como substrato, com o valor do polipropileno (PP) US\$ 1.00/kg (NONATO, et al., 2001). Apesar desses obstáculos o interesse por estes polímeros tem crescido muito nos últimos anos, no mundo todo.

Os principais polímeros biodegradáveis são os derivados do amido e os poliésteres baseados nos ácidos hidroxí-carbônicos. Os produtos derivados de amido são atrativos devido ao baixo custo, enquanto os poliésteres são de interesse pelo fato de serem produzidos por fermentação ou rotas sintéticas acessíveis (ROSA & CARRARI, 1999). Um tipo de material polimérico que vem ganhando atenção, são os polidroxialcanoatos, principalmente o poli(b-hidroxibutirato) (PHB) e seu copolímero poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV). A produção desses biopolímeros em grande escala acontece por um processo de fermentação bacteriana (*Burkholderia sacchari*, *Alcaligenes eutrophus*, *Ralstonia eutropha*), sendo ainda um processo relativamente caro (CHIELLINI & SOLARO, 1996).

O termo stress cracking é definido por Jansen (2004) como um fenômeno no qual um polímero é degradado por um agente químico enquanto está sob efeito de uma tensão mecânica, enquanto Alystaedt, et al. (2004) o define como ação simultânea da tensão e do contato com um fluido específico. De qualquer forma, a própria definição do fenômeno indica que ele é um processo de degradação associando dois fatores: tensão mecânica e contato com um fluido. Atualmente acredita-se que mais de 15% de todos os problemas de falhas em peças poliméricas sejam causados por stress cracking. Por isso, Jansen o denominou de “o matador de plásticos” (DE PAOLI, 2009).

Baseando-se no que foi exposto, o presente trabalho visa avaliar o fenômeno de stress nos polímeros biodegradáveis (PHB e PHBV) por meio de testes estáticos e dinâmicos utilizando como fluido tenso ativo o hidróxido de sódio.

## **1.1 – Justificativa**

Os polímeros biodegradáveis surgiram e seu uso tem crescido como alternativa aos polímeros convencionais, onde o PHB e o PHBV são os

polímeros biodegradáveis, pertencentes à família dos poli(hidroxialcanoatos) (PHAs), mais estudados. Porém não existem estudos que avaliem a resistência ao stress cracking (ESCR) nestes polímeros, tanto nos ensaios de tensão sob relaxação quanto nos testes de fadiga dinâmica. Portanto, devido à grande variedade de aplicações que tem surgido para esses polímeros, o estudo de stress cracking (ESC) é de fundamental importância, visto que, os polímeros biodegradáveis possuem uma menor vida útil. Diante disso, é necessário um profundo entendimento da resposta das macromoléculas desses materiais ao serem submetidas a ambientes danosos com possibilidade de degradação (SCHEIRS, 2000).

## **1.2 – Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo avaliar o fenômeno de stress cracking nos polímeros poli(hidroxibutirato) (PHB) e poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) durante ensaio de fadiga dinâmica utilizando como fluido ativo o hidróxido de sódio (NaOH).

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

- i) Determinar uma concentração do agente ativo que possa contribuir com a formação do fenômeno de ESC;
- ii) Avaliar o fenômeno de stress cracking variando os níveis de carregamento e a taxa de deformação no ensaio sob relaxação de tensão;
- iii) Avaliar o fenômeno de stress cracking variando os níveis de carregamento no ensaio de fadiga.

## Capítulo 2

# Revisão Bibliográfica

---

### 2.1 – Biomateriais

Biomaterial é definido como qualquer substância ou combinação de substâncias que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que podem ser usadas durante qualquer período de tempo, como parte ou como todo de sistemas que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo (WILLIANS, 1987).

Os biomateriais foram originalmente desenvolvidos para aplicações médicas, motivado por trauma, cirurgias ou desgaste, com o propósito de auxiliar ou restaurar as funções do corpo humano. Atualmente, com os avanços tecnológicos e científicos, houve a expansão da aplicabilidade destes materiais para cultura de células, dispositivos para manipular proteínas em laboratório, fertilidade de animais (bovinos), cultura de ostras e, mais recentemente, observou-se a possibilidade do desenvolvimento de dispositivos capazes de realizar a interação de células humanas com o computador (biochips). Podemos então enfatizar que a interação que há entre os materiais sintéticos e o meio biológico compreende um dos focos de estudo da ciência dos biomateriais (FOOK, 2005).

Os biomateriais poliméricos e seus compósitos apresentam a seguinte classificação (SOARES, et al., 2005):

- Bioestáveis: são praticamente inertes, causam uma resposta mínima por parte do tecido e mantêm suas propriedades durante anos.
- Totalmente absorvíveis: são hidroliticamente instáveis e possuem características de biodegradação, tais que os tornam capazes de serem totalmente absorvidos pelo metabolismo humano até certo tempo após o implante.
- Parcialmente absorvíveis: são também hidroliticamente instáveis, mas como não conseguem ser totalmente metabolizados pelo organismo e eliminados deste, não dispensam a necessidade da segunda cirurgia que retira o implante após a cicatrização do tecido.

## 2.2 – Polímeros Biodegradáveis

Os primeiros polímeros biodegradáveis surgiram em 1923. O microbiologista Maurice Lemoigne obteve a primeira composição registrada de poli(hidroxicanoato) – PHA, através de uma bactéria (*Bacillus megaterium*). Em meados de 1960 as propriedades termoplásticas foram descobertas e utilizadas pela empresa W.R.Grace Co, que produziu comercialmente o P(3HB) (ZANATTA, et al., 2008).

Inicialmente os polímeros biodegradáveis foram desenvolvidos para indústria biomédica, nas mais diversas aplicações, como biopolímeros em suturas, dispositivos de distribuição controlada de drogas, fixação de dispositivos ortopédicos, entre outras (DOTY, 2005).

O interesse por estes polímeros tem crescido muito nos últimos tempos, no mundo todo. Apesar disto, o alto custo de sua produção ainda é uma grande desvantagem em relação aos polímeros convencionais (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006). Ainda assim, os polímeros biodegradáveis surgem como uma alternativa para lidar com a questão da persistência de produtos plásticos descartados no ambiente, seja em aterros sanitários, locais de compostagem ou, de forma inapropriada, como por exemplo, nos oceanos e cursos d'água (KTSTI, 2005).

Visando esclarecer eventuais dúvidas a *American Standard for Testing and Methods*, estabelece as seguintes definições (ASTM D 883):

- Plástico compostável – um plástico que sofre degradação por processos biológicos durante a compostagem, produzindo CO<sub>2</sub>, água, componentes inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos (amido e celulose) e que não deixa qualquer material visível, perceptível ou tóxico.
- Plástico biodegradável: um plástico degradável no qual a degradação resulta da ação de microorganismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas.
- Plástico degradável: um plástico que tem significativa mudança em sua estrutura química quando submetido a condições ambientais específicas, resultando na perda de algumas propriedades que podem ser medidas por

métodos apropriados (padrões) para plásticos com a aplicação em um determinado período de tempo.

- Compostagem: um processo de tratamento que controla a decomposição e transformação biológica do material biodegradável em substâncias semelhantes a substâncias húmicas chamadas compostos.

Atualmente, os polímeros biodegradáveis vêm se destacando cada vez mais. Devido a um material com durabilidade em uso e rápida degradabilidade após o descarte (SIGBRRITT & ALBERTSSON, 1998).

Uma característica importante refere-se ao fato dos polímeros biodegradáveis serem provenientes de fontes renováveis. Tais materiais encontraram aplicações na área médica em decorrência de sua biocompatibilidade, capacidade de dissolução no interior dos organismos e propriedades mecânicas adequadas a tais aplicações (EMBANNEWS, 2004). Devido a essas características, o interesse por estes materiais aliado à maior preocupação ambiental levou a um expressivo aumento nas investigações para o uso dos mesmos.

Os principais polímeros biodegradáveis são poliésteres baseados nos ácidos hidroxí-carbônicos. Entre eles pode-se mencionar: PHB – poli (hidroxibutirato); PHBV – poli (hidroxibutirato-co-valerato); PLA – poli (ácido láctico); PCL – poli( $\epsilon$ - caprolactona). Tanto o PHB, como o PHBV pertencem à família dos polihidroxialcanoatos (PHAs), que se enquadram na classe dos poliésteres microbiais (EMBANNEWS, 2004).

O termo PHA é aplicado a uma família de poliésteres acumulados por diversas bactérias, na forma de grânulos intracelulares de reserva de carbono, energia e equivalentes redutores. A formação de plásticos no interior de grânulos formados dentro de células de bactérias foi originalmente observada na década de 1920, mantida como desenvolvimento científico sem aplicação comercial (ZANATTA, 2008).

Os poli(hidroxialcanoatos) – PHAs – são poliésteres alifáticos produzidos naturalmente via processo fermentativo em meio rico em açúcar, agindo como estoque de energia e carbono para a bactéria. Os polímeros mais importantes dentro da família de PHA's são o PHB – poli(hidroxibutirato), PHV – poli(hidroxivalerato) e o copolímero PHBV – poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PELICANO, 2008).



Os PHA's podem ser utilizados como matéria-prima em um amplo campo de aplicações, como embalagens para produtos de limpeza, higiene, cosméticos e alimentos. Também servem para produzir sacos descartáveis, vasos para mudas, brinquedos e material escolar. Além disso, por serem biocompatíveis podem ser empregados na área médico-farmacêutica em fabricação de fios de sutura, próteses ósseas, suportes de culturas de tecidos para implantes e encapsulação de fármacos para liberação controlada (SQUIO & ARAGÃO, 2004).

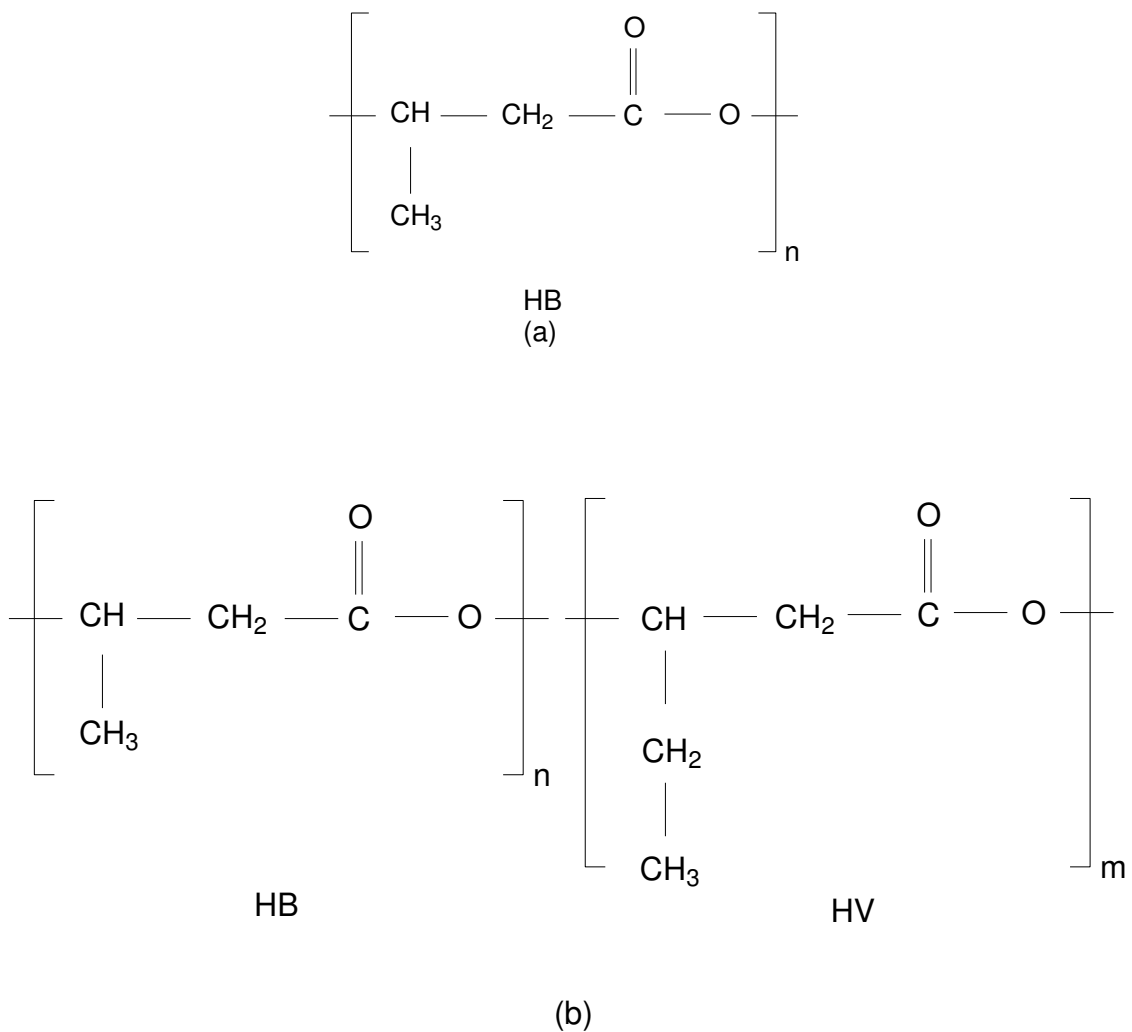
Dentro da classe dos polímeros biodegradáveis, as estruturas contendo grupos funcionais ésteres são de destacado interesse, devido principalmente a sua biodegradabilidade e versatilidade em propriedades físicas, químicas e biológicas (SCOTT & GILLIEAD, 1995). A grande variedade de polímeros da família de PHAs e de seu enorme potencial de aplicação depende basicamente de dois fatores: do comprimento e da composição das cadeias poliméricas.

### **2.3 – Poli(hidroxitirato) PHB e Poli(hidroxitirato-co-valerato) PHBV**

Um dos polímeros biodegradáveis mais promissores é o PHB. Ele é obtido a partir de uma grande variedade de organismos, cuja função, basicamente, é substância de reserva. Isto quer dizer que, para diversos organismos, principalmente bactérias de solo, o PHB é sintetizado quando existe grande oferta de alimentos, em geral açúcar, gorduras e alcoóis (SOTERO, 2000).

Os campos de aplicação em desenvolvimento para PHB envolvem embalagens para defensivos agrícolas, vasilhames e filmes para alimentos, produtos injetados, tais como, brinquedos e material escolar, materiais descartáveis, tais como, pentes, escovas e barbeadores e embalagens para produtos de uso agrícola. Esse novo material suporta mais de quatro anos em prateleiras e armários e leva menos de seis meses para se transformar em água e gás carbônico quando depositados em ambientes ricos em bactérias, como os aterros sanitários (SOTERO, 2000).

O PHB é o principal representante da família de PHAs, e, juntamente com PHBV, são os mais estudados. A sua grande importância é justificada pela reunião de três fatores: é 100% biodegradável, é resistente a água e é um polímero termoplástico, possibilitando as mesmas aplicações de polímeros convencionais (LEMOGNIE, 1995). As estruturas químicas de ambos estão representadas na Figura 2.1.

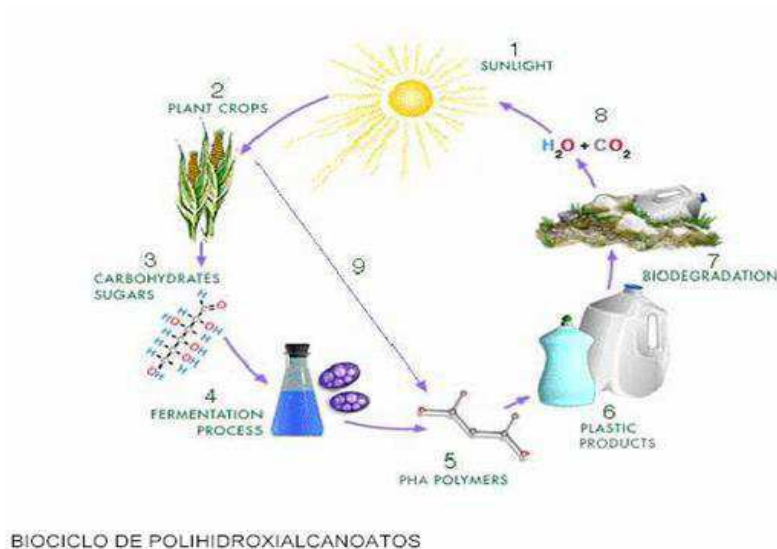


**Figura 2.1** - Estrutura química do (a) PHB e do (b) PHBV.

A abundância da cana-de-açúcar no país torna o produto competitivo, sobretudo no mercado internacional. A matéria-prima surge da fotossíntese da cana-de-açúcar, sintetizada a partir da transformação do gás carbônico, presente na atmosfera, água, solo, energia solar e insumos agrícolas. A

sacarose, oriunda da industrialização da cana-de-açúcar se transforma em um polímero biodegradável, o poli(hidroxibutirato) - PHB, por meio do processo de fermentação. Em contato com um ambiente ativo biologicamente, ou seja, detentor de bactérias e fungos, associado à temperatura e à umidade, o material volta a ser gás carbônico e água, fechando o ciclo (PACHIONE, 2004).

O homopolímero PHB apresenta boas propriedades, embora seja duro e quebradiço, fato que limita suas aplicações. Na produção de PHB por bactérias são utilizadas matérias-primas renováveis, estabelecendo-se, portanto, sistemas cíclicos e equilibrados, semelhantes aos sistemas naturais, como pode ser observado na figura 2.2.



BIOCICLO DE POLIHIDROXIALCANOATOS

**Figura 2.2** - Sistema cíclico dos PHA's (ZANATTA, 2008).

Nos dias atuais, a fermentação bacteriana é a principal fonte de produção do PHB. O processo constitui-se basicamente de duas etapas: uma etapa fermentativa na qual os microorganismos são alimentados em reatores com ácido butírico ou frutose, onde metabolizam o açúcar disponível e acumulam o PHB no interior da célula como fonte de reserva; e a etapa de extração, onde o polímero acumulado no interior da célula do microorganismo é removido e purificado com solventes adequados até a obtenção do produto final sólido e seco (SHAMA & RAY, 1995).

Em 1983 a Imperial Chemical Industries (ICI) iniciou na Inglaterra a produção de 50 t/ano do Biopol<sup>®</sup>, nome comercial do copolímero PHBV

produzido inicialmente a partir do açúcar de beterraba. Em 1992 a planta passou a produzir 300 t/ano. O preço deste copolímero atingiu US\$ 15/kg em 1995 e US\$ 11/kg em 2002, e apesar de ser quatro vezes maior que o de polímeros convencionais como o policloreto de vinila (PVC), PP e polietileno (PE), é competitivo quando comparado aos termoplásticos de engenharia como o copolímero de estireno e acrilonitrila (SAN) e poli(butileno tereftalato) (PBT) (ZENECA, 1993).

O PHBV é um copolímero de hidroxibutirato com segmentos aleatórios de hidroxivalerato que é produzido em um processo fermentativo similar ao processo de produção do PHB do qual se difere pela utilização de ácido propiônico. Juntamente com a glicose, como fonte de carbono. A quantidade de ácido propiônico na alimentação da bactéria é responsável pela concentração de hidroxivalerato (HV) no copolímero, possibilitando a variação do tempo de degradação e das propriedades térmicas e mecânicas (BRUNEL, 2008).

### **2.3.1 – Propriedades Gerais**

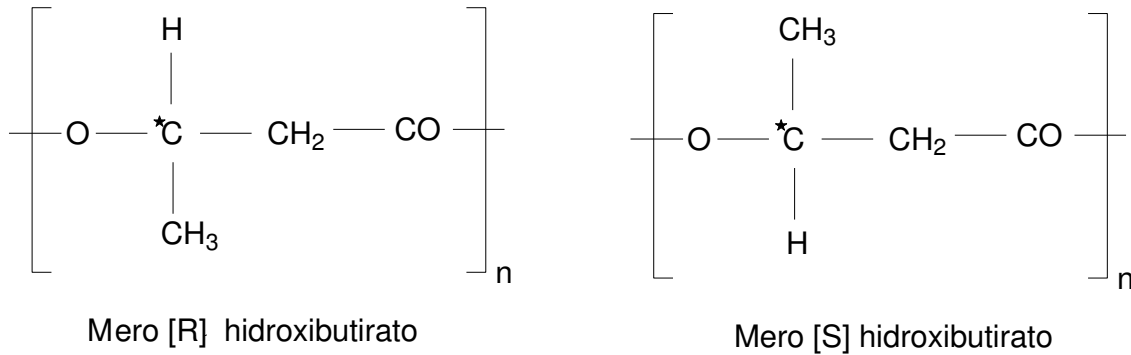
O PHB pode ser processado com outros materiais termoplásticos como o PP e o PE. No entanto, o PHB por apresentar uma estrutura altamente regular o torna altamente cristalino e quebradiço. Além disso, sua temperatura de cristalização é relativamente baixa, fazendo com que o seu grau de cristalinidade aumente após o processamento. Diante disso, para torná-lo um material competitivo é imprescindível otimizar seu processamento, que por sua vez é limitado devido a degradação térmica que o polímero pode sofrer em temperaturas próximas a fusão ( $\sim 180^{\circ}\text{C}$ ) (QUENTAL, 2004).

O PHB pode apresentar dois possíveis isômeros óticos de suas moléculas (enantiômeros<sup>1</sup>), apresentados na Figura 2.3. O arranjo destes enantiômeros na molécula polimérica pode dar origem a três configurações moleculares diferentes: isotática, sindiotática e atática. A configuração mais freqüente e utilizada comercialmente é a isotática, enquanto as demais configurações somente são possíveis em sínteses laboratoriais. O meio mais

---

<sup>1</sup> Estereoisômeros cujas moléculas são imagens especulares uma da outra. Um par de enantiômeros é sempre possível quando um átomo tetraédrico possui quatro grupos diferentes ligados a ele.

comum de produção do PHB isotático é a fermentação bacteriana estereosseletiva, onde se consegue 100% do PHB produzido na configuração [R]. Esta configuração (isotático forma [R]) é a única que permite ao PHB ser totalmente biodegradável (PACHEKOSKI, 2006).



**Figura 2.3** – Possíveis formas dos meros do PHB

As características físicas e mecânicas do plástico biodegradável são semelhantes às de alguns polímeros sintéticos, mas oferecem o benefício de se decompor muito mais rapidamente depois de descartados do que os plásticos convencionais (COSTA, et al., 2006). Os homopolímeros de PHB possuem propriedades semelhantes ao PP. Comparativamente são mais frágeis, e possuem baixa estabilidade térmica e estreita faixa de processabilidade resultando na degradação do fundido durante o processamento (BROGNOLI, 2000). No entanto, a utilização de agentes nucleantes, plastificantes e outros aditivos tem tornado o PHB cada vez mais competitivo (QUENTAL, 2004).

O efeito dos nucleantes pode ser relacionado com dois aspectos: aumento do grau de cristalinidade e diminuição do tamanho dos esferulitos. Se houver o aumento do grau de cristalinidade, isto faz com que os polímeros sejam mais duros e mais facilmente fraturáveis, resultando em maior módulo de elasticidade, resistência à tração e tensão de escoamento em comparação com o material não nucleado. Os esferulitos menores resultam em melhores propriedades ópticas como transparência e translucidez. Para um mesmo grau de cristalinidade a diminuição do tamanho dos esferulitos implica em um maior

número de moléculas atadoras, resultando em maior alongação e maior resistência ao impacto (RABELLO, 2000).

A produção de copolímeros visa diminuir o grau de cristalinidade introduzindo meros diferentes ao longo das cadeias poliméricas, por exemplo, substituindo o grupo metila, por um etila, permitindo maior flexibilidade e dessa forma ocasionando um aumento na ductilidade e elasticidade quando comparado com o homopolímero (BRUNEL, 2008).

A Tabela 2.1, apresenta algumas propriedades do PHB e do PHBV, com faixa de HV entre 5 e 20%, comparados ao PP.

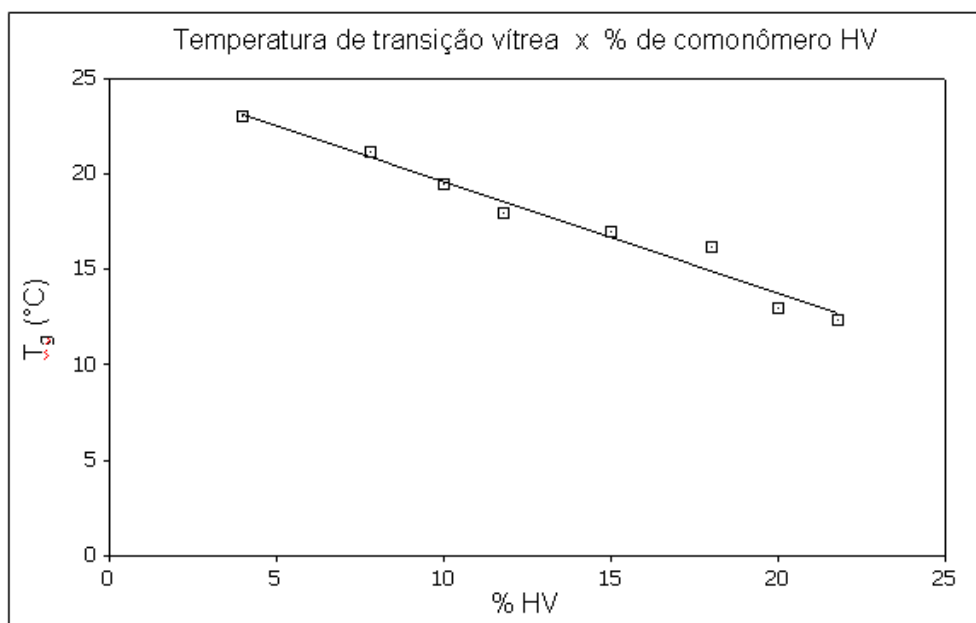
**Tabela 2.1** – Propriedades do PHB e PHBV comparadas ao PP (AFONSO, 2006).

Propriedades	PP	PHB	PHBV (5 a 20% HV)
Temperatura de Fusão (°C)	176	173-180	172-150
Temperatura de Transição Vítreia (°C)	-10	9	8
Massa Molar Ponderal média (10 <sup>-5</sup> g/mol)	2	5	3
Cristalinidade (%)	70	80	70-55
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,905	1,25	1,2
Módulo Elástico (GPa)	1,7	4,0	2,5-1,5
Resistência a Tração (MPa)	38	40	35-25
Deformação na Ruptura (%)	400	6	35-38
Resistência aos Raios UV	Baixa	Boa	-

O aumento na quantidade de HV diminui o ponto de fusão, permitindo menores temperaturas de processamento, superando a baixa estabilidade térmica do PHB. A resistência a tração é reduzida com o aumento na quantidade de HV. No entanto, a flexibilidade e a tenacidade (alongamento na ruptura e resistência ao impacto) melhoram e isto é acompanhado com uma diminuição na rigidez (módulo elástico). O efeito da fermentação bacteriana

influencia as propriedades finais do PHBV, constatado pela variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) com o lote de fabricação (ZENECA, 1993).

A Figura 2.4 mostra a diminuição da  $T_g$  em função do aumento do comonômero HV.



**Figura 2.4** – Efeito da incorporação de HV na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (ZENECA, 1993).

Por terem propriedades termoplásticas e características físicas e mecânicas semelhantes às do PP, polímero derivado do petróleo, o PHB e o PHBV são os polímeros biodegradáveis mais estudados e produzidos industrialmente entre os PHAs (SQUIO & ARAGÃO, 2004), possuindo assim uma grande possibilidade de aplicações.

Devido ao aumento global no uso de materiais biodegradáveis, é exigido um profundo entendimento da resposta das macromoléculas desses materiais ao serem submetidas a ambientes danosos com possibilidade de degradação (SMITH, et al., 2001). Estudos mostraram que alguns fatores como: luz solar, chuva, radiação, fluido de contato, entre outros, podem modificar algumas propriedades físicas e químicas dos polímeros (SOUSA, 2008), influenciando no desempenho e conseqüentemente na vida útil do produto. Dentre os

diversos fatores que contribuem para a redução dessas propriedades, o stress cracking (ESC), é uma das causas mais freqüentes (SCHEIRS, 2000).

## **2.4 – O Fenômeno de Stress Cracking**

### **2.4.1 – Definição e Importância**

Os polímeros podem sofrer degradação em duas fases durante o ciclo de vida. Primeiro, durante a sua fabricação e segundo durante o seu uso diário. As diferentes maneiras em que as propriedades de materiais poliméricos são avaliadas mediante condições ambientais são inúmeras. A degradação a nível molecular é provocada principalmente por agentes de energia e/ou agentes químicos (RAMANI & RANGANATHAIAH, 2000).

É muito difícil verificar quando este efeito foi identificado e quando se começou a estudá-lo porque muitos associavam o termo stress cracking à degradação que ocorre em materiais submetidos a uma variação de tensão mecânica em uma freqüência fixa, que é um tipo de ensaio usado em borrachas vulcanizadas há mais de 50 anos. Mais recentemente associou-se este ensaio à exposição a um fluido agressivo, tanto por imersão dos corpos de prova no fluido, como usando uma esponja intumescida com esse fluido e aderida ao corpo de prova (DE PAOLI, 2009).

Grande parte das pesquisas teve início na década de 50, quando foi observada a falha, em uso, de uma tubulação de PE utilizada para distribuição de gás natural. Em 1973, evidências deste fenômeno foram constatadas também em poli(tetrafluoretileno) (PTFE) e um pouco mais tarde em nylon. Apesar de todo o conhecimento na época, muitos problemas permaneceram sem solução, devido principalmente a complexidade do fenômeno de stress cracking (SCHEIRS, 2000).

O stress cracking é uma das causas mais comuns de falha frágil catastrófica de polímeros termoplásticos, especialmente os amorfos, é a fratura sob tensão ambiental (ESC). Consiste em um fenômeno predominantemente físico em que um fluido ativo, geralmente um líquido orgânico, pode provocar a



formação de crazes<sup>2</sup> no polímero em níveis de tensionamento bem inferiores aos requeridos na ausência do líquido (ARNOLD, 1998).

O termo *stress cracking* é definido em geral como o fenômeno responsável pela iniciação prematura de rachaduras e fragilização de um plástico devido à ação simultânea de tensão e deformação em contato com ambientes químicos específicos (RAPRA, 2008), e acontece quando se tem a ação simultânea de um agente ativo (líquido ou vapor) e tensão mecânica (externa ou interna) acarretando fissuramento no material. Em várias situações do cotidiano é comum o contato de um agente ativo com polímeros sob tensões mecânicas. Por isso, o fenômeno de stress cracking tem uma grande importância prática, e por isso a sua investigação é de grande importância (TEÓFILO, 2009).

Uma diferenciação importante é quanto ao ESC e o ataque químico. Ambos podem apresentar as mesmas características visuais no produto danificado, mas o ataque químico envolve reações químicas entre o fluido e o polímero (podendo inclusive resultar em degradação molecular), enquanto que o ESC é um fenômeno considerado como meramente físico (TEÓFILO, et al., 2009). Parâmetros de solubilidade dos solventes e polímeros, absorção de líquidos orgânicos e ligações de hidrogênio são os parâmetros utilizados para descrever o mecanismo de ESC (WANG, et al., 2003).

Pesquisas de stress cracking em polímeros biodegradáveis como o PHB e o PHBV, ainda não foram exploradas cientificamente. Apesar de o fenômeno ser bastante estudado, principalmente em polímeros amorfos, pois mostram uma maior tendência a esse tipo de falha do que os polímeros semicristalinos. A maior incidência de falha de polímeros amorfos ao stress cracking é atribuída ao maior volume livre, facilitando a difusão do agente químico para as regiões intermoleculares (WRIGHT, 1996). Muitas das falhas por stress cracking envolvem contato do produto com fluidos como tintas, adesivos, agentes de limpeza, aerossóis, lubrificantes, óleos vegetais e até mesmo alimentos como manteiga e sorvete (TEÓFILO, et al., 2009).

O fluido ativo pode ser de origem primária ou secundária. Os de origem primária são oriundos de aplicações comuns do material como garrafas, tubos, recipientes, entre outros, podendo-se prever a interação fluido/polímero para evitar o fenômeno, o que não ocorre para os fluidos secundários que consistem

---

<sup>2</sup> - microfissuras geradas por meio de defeitos internos ou de superfície.

em fluidos que não foram destinados a entrar em contato com o polímero, o que geralmente é mais freqüente (WRIGHT, 1996).

Provavelmente a grande incidência de falha por ESC, é devido à falta generalizada de conhecimento e compreensão dos transformadores e usuários de polímeros. Em muitos casos, os transformadores podem fazer alterações ou introduzir novas medidas para aumentar a produtividade ou melhorar o desempenho do produto, e causar efeitos indesejáveis no momento de utilização do mesmo (RAPRA, 2008).

O estudo do stress cracking é tão importante que alguns estimam que ele esteja relacionado com 15% de todas as falhas de polímeros em serviço (SOUSA, et al., 2006).

## **2.4.2 – Mecanismos de Falha**

A resposta de um polímero à aplicação de uma tensão mecânica dependerá da sua estrutura química, das interações intermoleculares, do tempo de aplicação da tensão, da temperatura e da história de processamento do polímero (DE PAOLI, 2009).

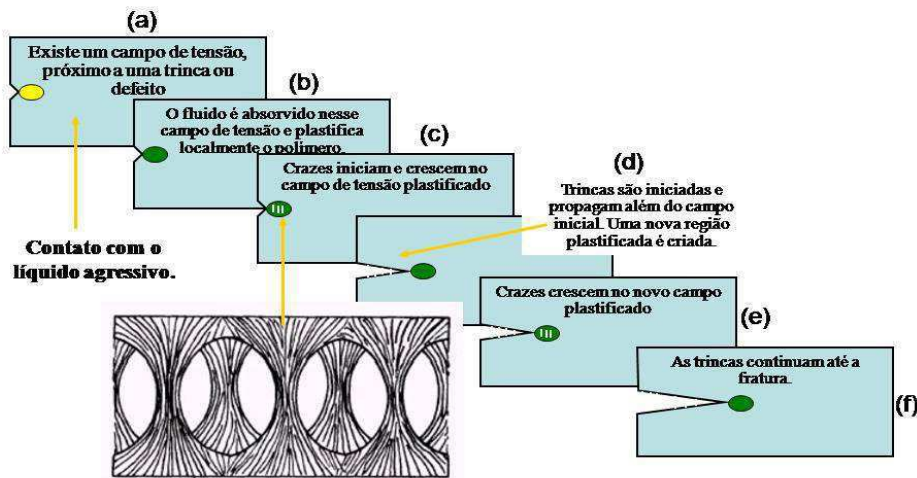
Um polímero vítreo ou semicristalino apresenta baixa resistência ao impacto devido à baixa mobilidade molecular, dificultando os mecanismos de deformação, que são os responsáveis pela dissipação da energia aplicada durante uma solicitação mecânica. A presença de falhas internas, como vazios ou inclusões, concentram a tensão aplicada e as trincas se propagam rapidamente até a ruptura (RABELLO, 2000).

O mecanismo de falha por ESC pode ser baseado em duas etapas: iniciação e propagação da trinca. A iniciação da trinca ocorre freqüentemente a partir de falhas ou defeitos como impurezas, contaminantes, vazios, linhas de solda ou até mesmo marcas deixadas pelo equipamento. Uma vez que o fluido ativo, na presença de tensões mecânicas internas ou externas, penetra em algum destes defeitos microscópicos, plastifica pontualmente o polímero e causa a formação de *crazing* (microfibrilamento), com subsequente desenvolvimento de trincas que propagarão até a fratura catastrófica (HANSEN, 2002).

A teoria mais aceita para explicar o ESC, é a que contempla a difusão do agente químico através do polímero. Nessa teoria considera-se o seguinte:

- Um material tensionado, de maneira interna ou externa, ver figura 2.5 (a). O defeito é representado por um entalhe, região essa com maior concentração de tensão, resultando em um local mais susceptível para ocorrer o ESC;
- Se o material entra em contato com um fluido agressivo, irá absorvê-lo na região do defeito. Se o líquido tem afinidade com o polímero ele entra mais facilmente no espaço (causado pela tensão) entre as moléculas provocando pontualmente uma espécie de plastificação, ver figura 2.5 (b), ou seja, dissolvendo pontualmente o polímero, fazendo com que a mobilidade das cadeias aumente, e conseqüentemente, aumente a tensão naquela deformação;
- O esforço sendo mantido, as cadeias poliméricas se afastam cada vez mais até culminar com a formação de *crazes* (microfibrilas intercaladas por vazios), ver figura 2.5 (c), agindo como um facilitador para a difusão, acelerando ainda mais o processo de falha;
- Após algum tempo, os *crazes* se transformam em *cracking*, gerando rachaduras, e continuando a aplicação da tensão geram-se trincas, ver figura 2.5 (d), criando um novo ponto concentrador de tensão, onde novamente o fluido irá penetrar provocando plastificação local, e provoca novos *crazes*, ver figura 2.5 (e), favorecendo o aumento da trinca até a fratura do material, como mostra a figura 2.5 (f).

O stress cracking ocorrerá caso continue a ação simultânea da tensão e do fluido agressivo, estabilizando o fenômeno se um dos dois elementos for retirado, mesmo após a formação da trinca. (TEÓFILO, 2009).



**Figura 2.5** – Mecanismo de Ocorrência do Stress Cracking (JANSEN, 2004).

Outro mecanismo mencionado é o de redução da energia superficial onde foi postulado que agentes orgânicos tendo geralmente baixa tensão superficial espalham na superfície do polímero reduzindo a energia superficial para formação de fissuras (SOUSA, 2008), isto tem sido utilizado para explicar o ESC quando nenhum ganho de peso é observado no processo de difusão (TEÓFILO, 2009).

Segundo Arnold (1998), a difusão do fluido ativo para o interior do polímero, causando plastificação, redução localizada da resistência ao escoamento, e como consequência facilitando a formação de crazes, é o mecanismo mais importante de ESC. Mas, Moskala (1998) cita outra possibilidade, que é a formação de crazes pela reação química entre o líquido e o polímero, e foi constatado tal fenômeno em estudos com o PET, tendo o hidróxido de sódio como o ambiente agressivo. Neste trabalho foi estudada uma abordagem mecânica da fratura e foi observado que a taxa de crescimento de crack aumentou quando se aumenta o fator de intensidade de tensão e a concentração do NaOH. Com relação ao peso molecular do PET observou-se apenas um suave efeito na taxa de crescimento de crack.

### 2.4.3 – Fatores Causadores do Stress Cracking

De acordo com Jansen (2004), podemos classificar os três fatores que causam stress cracking, da seguinte maneira:

#### 2.4.3.1 – Tipo de Polímero

Os polímeros utilizados na sua grande maioria como poliéster e policarbonato, possuem diferentes propriedades físicas e requisitos de fabricação. Apesar de eles possuírem alta resistência à tração e altos valores de módulo, eles podem ser sensíveis a tensão ambiental e rachar quando expostos a líquidos encontrados nas mais diversas aplicações (LEWIS, 2009). Observa-se que polímeros com menor grau de cristalinidade são mais susceptíveis ao ESC. De um modo geral, podemos associar um maior volume livre com a fase amorfa do polímero. Isto permitirá um maior inchamento do polímero pelo fluido. Por outro lado, o maior grau de cristalinidade causa um aumento de densidade, menor inchamento pelo fluido e, conseqüentemente, maior resistência ao stress cracking (ESCR) (DE PAOLI, 2009). Portanto, pode-se dizer que a cristalinidade é um dos fatores determinantes na ESCR de materiais poliméricos (JANSEN, 2004), pois os domínios cristalinos agem como barreiras dificultando a penetração do fluido agressivo (MOSKALA & JONES, 1998). Moskala (1998) observou que o PET amorfo é susceptível ao ESC na presença de vários solventes, enquanto que o cristalino apresenta uma maior ESCR. Em contrapartida, Zhou (2005) observou que o PET em contato com a concentração de 1% de NaOH apresentou diminuição da ESCR com o aumento no grau de cristalinidade. O autor justificou esse comportamento utilizando o mecanismo de ESC para polímeros semicristalinos, que é predominantemente por ruptura de moléculas atadoras. Neste caso, como os polímeros semicristalinos possuem menor número de moléculas atadoras, a falha ocorre mais facilmente.

Lewis (2009) investigou a falha por ESC de conectores de PC para cateteres, e sugeriu que o designer e a fabricação eram a causa raiz do problema, pois ele considera que um bom design de produto exige que os materiais sejam selecionados não apenas para resistir às tensões esperadas durante o serviço, mas também os ambientes em que esses produtos são expostos.

Outro fator importante é a massa molar, isso porque geralmente a ESCR diminui com a massa molar do polímero. A maior resistência ao stress cracking nos polímeros de elevada massa molar deve-se ao maior nível de emaranhados moleculares. Mas em contra partida, polímeros com elevados pesos moleculares são mais difíceis de processar, tornando-se economicamente inviáveis, por isso as indústrias optam por resinas com pesos moleculares mais adequados ao processamento, mesmo que isso resulte em maior risco de ESC (JANSEN, 2004).

Sanches (Sanches et. al. 2008) observou aumento na ESCR com aumento do peso molecular. O PET de menor peso molecular apresentou-se mais susceptível à orientação molecular durante a moldagem por injeção, com isso obteve maior tensão residual com conseqüente diminuição na ESCR. Já Arnold (1996), considera que o aumento do peso molecular em termoplásticos predominantemente amorfos não apresenta grandes efeitos na resistência ao ESC.

#### 2.4.3.2 – Tipo de Fluido

Em relação ao tipo de fluido, deve-se esperar que aqueles que possuem maior afinidade com o polímero serão absorvidos mais facilmente causando maior inchamento. Dessa forma, fluidos com baixa tendência a formar ligação de hidrogênio são mais agressivos em relação ao stress cracking do que aqueles que formam ligação de hidrogênio (DE PAOLI, 2009). Mas o fenômeno só ocorrerá se houver proximidade intermediária entre os parâmetros de solubilidade do polímero e do fluido. Se estes forem muito próximos ocorrerá solubilização do polímero e se forem muito diferentes não acontecerá o ESC (JANSEN, 2004). Ésteres, cetonas, aldeídos e hidrocarbonetos clorados são

mais ativos quanto ao ESC quando comparados com os alcoóis e hidrocarbonetos alifáticos. A massa molar do fluido também é importante porque os que possuem menor massa molar serão mais agressivos em relação ao ESC, isso devido a maior facilidade em difundir para dentro da estrutura do polímero e atuar como um plastificante localizado nas interações intermoleculares (DE PAOLI, 2009).

#### 2.4.3.3 – Agente de Tensão

Quando mencionamos agente causador de tensão, deveremos levar em consideração as tensões, de estiramento, de flexão e residuais (DE PAOLI, 2009). O agente de tensão é um fator extremamente importante, pois o stress cracking só ocorre quando existe alguma tensão interna ou externa ao fenômeno. Da forma que quanto maior o nível de tensão existente, maior será a susceptibilidade ao stress cracking (JANSEN, 2004).

A tensão de estiramento promoverá o desentrelaçamento das cadeias, facilitando o inchamento com o fluido e promovendo o ESC, da mesma maneira acontece com a tensão de flexão, porém em menor escala. Somente a tensão de compressão é que não promoverá o desentrelaçamento, portanto não irá favorecer o stress cracking. No caso da tensão residual, ou seja, tensão resultante dos processos de moldagem (injeção, sopro, etc) é mais difícil individualizar o efeito, pois elas podem estar associadas com uma baixa cristalinidade localizada ou ser combinadas com tensões externas (estiramento e flexão). Mas mesmo assim, o inchamento com o fluido no sítio de tensão residual irá promover e acelerar o stress cracking, em ambos os casos (DE PAOLI, 2009).

No fenômeno de ESC é muito difícil ter um mecanismo geral, portanto existem algumas situações, já conhecidas, nas quais a associação de um fluido com um determinado polímero sob tensão poderá provocar o stress cracking.

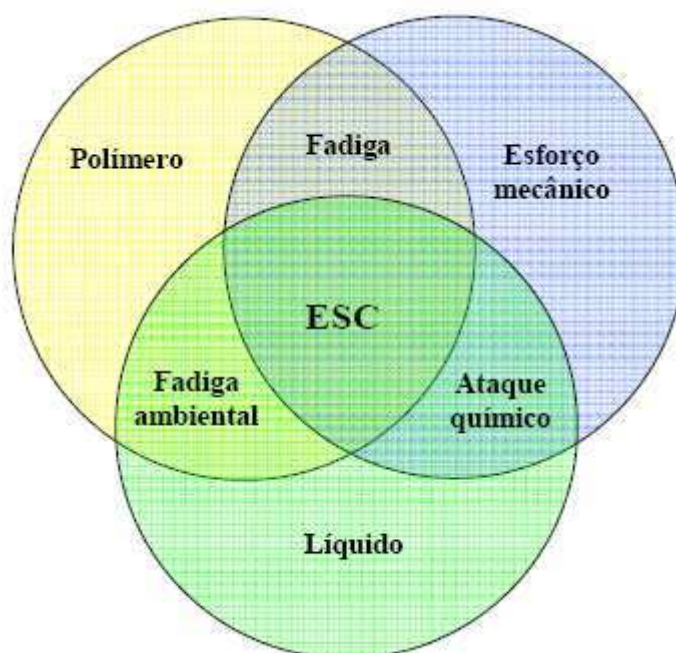
A Tabela 2.2, apresenta alguns polímeros e os respectivos fluidos que podem causar o fenômeno de ESC, associado com tensão.

**Tabela 2.2** – Principais agentes causadores de ESC em polímeros (DE PAOLI, 2009).

<b>Polímeros*</b>	<b>Fluido</b>
PC	Ftalatos, álcool isopropílico, etilenoglicol, metanol
PC e PMMA	Alcoóis
HIPS e PVC	Óleo vegetal
LDPE, ABS e PC/ABS	Óleo de Silicone
HDPE e PC	Detergentes
PET e PVC	Soluções alcalinas
ABS	Removedores de tintas e óleos
SAN	Freon
HIPS	Espumante PU
PMMA ou SAN	Tintas e silk-screen
Bisfenol-A	Siloxanos, gasolina

(\*) Ver lista de abreviaturas

A Figura 2.6 apresenta como ocorre o fenômeno de ESC, a partir da combinação dos três fatores discriminados anteriormente (polímero, fluido e tensão).



**Figura 2.6** – Elementos necessários para ocorrência de ESC. (SOUSA, 2008)



## 2.5 – Fadiga

### 2.5.1 – Definição e Importância

Fadiga pode ser definida como o dano acumulado no material quando é solicitado por tensões cíclicas, onde este dano pode, eventualmente, conduzir a nucleação de uma trinca, que se propaga à medida que os ciclos de tensões são aplicados, ou seja, é um fenômeno geral de falha de material após vários ciclos de carregamento a um nível de tensão abaixo do limite de resistência à tração (SHACKELFORD, 2008). Portanto, é uma forma de falha que ocorre em estruturas sujeitas a tensões dinâmicas e oscilantes (CALLISTER JR, 2006).

O mecanismo de fratura por fadiga ocorre pelo início e a propagação de trincas, e em geral a superfície da fratura é perpendicular à direção de aplicação da tensão (CALLISTER JR, 2006).

Existem diferentes estágios de dano (deformação) por fadiga em componentes onde defeitos podem “nuclear” em uma seção inicial ílesa e propagar de uma maneira estável até resultar em fraturas catastróficas. Para este tipo de situação, uma seqüência de danos por fadiga pode ser classificada nos seguintes estágios (COLIM, 2006):

- Mudanças subestrutural e microestrutural que causam nucleação nos danos permanentes;
- Criação de fissuras microscópicas;
- O crescimento e a coalescência de defeitos microscópicos para formar fissuras “dominantes”, que podem eventualmente inclinar para uma falha catastrófica;
- Propagação estável da microfissura dominante;
- Instabilidade estrutural ou fratura completa.

As condições para a nucleação de micro defeitos e a proporção (velocidade) de avanço da fissura por fadiga dominante são fortemente

influenciadas por uma grande variedade de fatores mecânicos, microestruturais e ambientais (COLIM, 2006).

## **2.5.2 – Fadiga em Polímeros**

A fadiga nos polímeros é tratada de modo semelhante à fadiga nas ligas metálicas (SHACKELFORD, 2008), onde as curvas resultantes possuem a mesma forma (CALLISTER JR, 2006). A falha por fadiga é resultante da aplicação e remoção contínua de um carregamento e pode ocorrer sob elevado ou reduzido número de ciclos. Quando o número de carregamento necessário para causar dano por fadiga é menor que  $10^4$  ciclos, a fadiga é denominada de baixo ciclo. Quando o número de ciclos supera esta faixa, a fadiga é denominada de alto ciclo (COLIM, 2006).

Os materiais poliméricos também são susceptíveis a falha por fadiga, apesar de ela ser bastante estudada nos metais, sendo responsável por cerca de 90% das falhas neste material, além disso, ela caracteriza-se por uma falha que acontece de maneira catastrófica, portanto, ocorre muito repentinamente e sem aviso prévio (CALLISTER JR, 2006).

O comportamento em fadiga dos polímeros é muito mais sensível à frequência de aplicação da carga do que o comportamento dos metais, pois quando os polímeros são submetidos a ciclos com alta frequência e/ou a tensões relativamente grandes, pode ocorrer um aquecimento localizado do polímero, e conseqüentemente as falhas podem ser devidas a um amolecimento do material e não resultando de processos típicos de fadiga (CALLISTER JR, 2006).

## Capítulo 3

# Materiais e Métodos

### 3.1- Materiais

O seguinte trabalho foi realizado no Laboratório de Ensaio Mecânicos do SENAI-CIMATEC, exceto os ensaios de DSC e MEV. Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados os materiais descritos abaixo.

#### 3.1.1- Poli(hidroxitirato) - PHB

O poli(hidroxitirato) utilizado foi fornecido pela PHB Industrial S/A, que neste trabalho será denominado de PHB, cujas propriedades podem variar para cada lote<sup>3</sup>. As propriedades do PHB utilizado neste trabalho estão apresentadas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** - Propriedades do PHB.

Propriedades	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (190°C/2,16 Kg)	D 1238	g/10min	23-25
Densidade	D 729	g/cm <sup>3</sup>	1,20
Resistência à Tração	D 638	MPa	27
Deformação na ruptura	D 638	%	2,5
Resistência ao Impacto Izod com entalhe 23°C	D 256	J/m	20
Módulo de Elasticidade	D 638	MPa	2700

Fonte: Ficha Técnica referente ao lote FE 141 – PHB Industrial

#### 3.1.2- Poli(hidroxitirato-co-valerato) - PHBV

O copolímero PHBV foi fornecido pela PHB Industrial S/A, cujas propriedades também podem variar para cada lote<sup>4</sup>, e neste trabalho será

<sup>3</sup> Material produzido por fermentação bacteriana.

<sup>4</sup> Material produzido por fermentação bacteriana.

denominado de PHBV. As propriedades deste copolímero estão apresentadas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** - Propriedades do PHBV.

<b>Propriedades</b>	<b>Método ASTM</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>
Índice de Fluidez (190°C/2,16 Kg)	D 1238	g/10min	30-33
Densidade	D 729	g/cm <sup>3</sup>	1,20
Resistência à Tração	D 638	MPa	29
Deformação na ruptura	D 638	%	3,0
Resistência ao Impacto Izod com entalhe 23°C	D 256	J/m	20
Módulo de Elasticidade	D 638	MPa	2260

Fonte: Ficha Técnica referente ao lote FE 112 – PHB Industrial

### **3.1.3 - Fluido Ativo**

Como fluido ativo foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) adquirido na forma de reagente químico (lentilhas) junto ao fabricante Labsynth Produtos para Laboratórios LTDA.

## **3.2 - Métodos**

A metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho consistiu nas etapas descritas a seguir.

### **3.2.1- Injeção dos Corpos de Prova**

Inicialmente foram adquiridos junto a PHB Industrial S/A, corpos de prova tipo I de PHB e PHBV, segundo a norma ASTM D-638, que foram moldados por injeção em uma injetora Romi Série Prática 130.

Durante a injeção dos corpos de prova procurou-se manter as mesmas condições de injeção para os polímeros PHB e PHBV, exceto a pressão de injeção, ver tabela 3.3.

**Tabela 3.3** – Condições de injeção dos corpos de prova de tração para os polímeros PHB e PHBV.

<b>Condição</b>	<b>PHB</b>	<b>PHBV</b>
Perfil médio de temperatura (°C)	150/158/168/190	150/154/157/180
Vazão de Injeção (cm <sup>3</sup> /s)	10	10
Pressão de Injeção (Bar)	55	50
Temperatura do Molde (°C)	20	20
Força de Fechamento (Ton)	60	60

### **3.2.2 - Seleção da concentração do fluido ativo**

Para seleção da concentração do fluido ativo a ser utilizada no trabalho, foram realizados testes preliminares utilizando soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 0,5; 1; 2 e 3 molar (M), onde foi observado que na concentração de 3M tanto o PHB como PHBV se mostraram mais susceptíveis ao ataque do fluido.

### **3.2.3 - Estudo do Stress Cracking Sob Tensão-Deformação**

Os testes estáticos de resistência ao stress cracking (ESCR) foram conduzidos em uma máquina universal de ensaios, EMIC modelo DL2000 com célula de carga de 5KN, e na temperatura ambiente de 23°C. Todas as amostras foram acondicionadas em ambiente climatizado a uma temperatura de  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa do ar de  $50 \pm 5$  % por no mínimo 24h. Foram utilizadas quatro taxas de deformação 0,1; 1,0; 2,0 e 5,0 mm/min. Os testes foram realizados com e sem fluido ativo. No caso do teste realizado na presença do fluido o mesmo foi aplicado em toda superfície do corpo de prova por meio de um chumaço de algodão umedecido, no início do ensaio. Informações foram obtidas referentes às propriedades mecânicas dos polímeros (PHB e PHBV) ensaiados com e sem fluido ativo.

### **3.2.4 - Estudo do Stress Cracking Sob Relaxação de Tensão**

Os testes sob relaxação de tensão foram conduzidos em uma máquina universal de ensaios, EMIC modelo DL2000 com célula de carga de 5KN, operando na temperatura ambiente de 23°C. Todas as amostras foram acondicionadas em ambiente climatizado a uma temperatura de  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa do ar de  $50 \pm 5$  % por no mínimo 24h. Neste ensaio foram utilizados níveis de carregamento de 75%, 50% e 25% da resistência determinada no ensaio estático e, ao atingir a carga programada, o fluido foi aplicado em toda a superfície do comprimento útil do corpo de prova por meio de um chumaço de algodão umedecido com a solução de NaOH e o efeito da relaxação de tensão foi monitorado em função do tempo, sob uma deformação constante. Observou-se uma diminuição da carga em função do tempo e, como resultado deste teste, obteve-se informações referentes à relaxação<sup>5</sup> e a taxa de relaxação<sup>6</sup> dos polímeros PHB e PHBV ensaiados com e sem fluido ativo.

### **3.2.5 - Análise Macroscópica das Superfícies dos Corpos de Prova**

Após realização dos ensaios de stress cracking (ESC), foram feitas análises visuais das superfícies dos corpos de prova, as quais foram registradas em macrofotografias digitais. Para realização deste ensaio foi utilizada uma câmara digital de marca Olympus com resolução de 10 megapixels. Nas macrofotografias registradas observou-se o fissuramento e a intensidade causados pelo fluido aplicado.

### **3.2.6 - Estudo do Stress Cracking Sob Fadiga Dinâmica**

Os testes de fadiga dinâmica de resistência ao stress cracking (ESCR) foram conduzidos em uma máquina de fadiga, INSTRON modelo 8872 com célula de carga de 5KN, na temperatura de 23°C. Todas as amostras foram acondicionadas em ambiente climatizado a uma temperatura de  $23 \pm 2$  °C e

---

<sup>5</sup>  $\Delta F$  = Força Inicial – Força Final (de ruptura ou após 20 minutos)

<sup>6</sup> Taxa de Relaxação =  $\frac{\Delta F}{t}$

umidade relativa do ar de  $50 \pm 5 \%$  por no mínimo 24h. Na realização do ensaio de fadiga foram utilizados freqüência de 1Hz e três níveis de carregamento: 25, 50 e 75% de resistência determinado no ensaio estático. A escolha da baixa freqüência deve-se ao fato que, polímeros, quando submetidos a ciclos com alta freqüência e/ou a tensões relativamente grandes, podem sofrer um aquecimento localizado e, conseqüentemente, as falhas podem ser devidas a um amolecimento do material, não resultando de processos típicos de fadiga (CALLISTER JR, 2006) Os níveis de carregamento foram determinados de acordo com a razão entre as cargas mínima e máxima do ensaio de fadiga, cujo quociente deve ser maior ou igual a 0,1, como segue na Equação 1. Os valores de amplitude e carga média foram obtidos respectivamente a partir das equações 2 e 3. Os testes foram realizados com e sem fluido. No caso do teste realizado na presença do fluido o mesmo foi aplicado em toda superfície do corpo de prova por meio de um chumaço de algodão umedecido, a partir do momento em que o ensaio começou. Como resultado deste teste obteve-se informações referentes ao número de ciclos que cada polímero (PHB e PHBV) suportou até a ruptura nos diferentes níveis de carregamento ensaiados com e sem fluido ativo.

$$R = \frac{\text{Carga}_{\text{mínima}}}{\text{Carga}_{\text{máxima}}} \geq 0,1 \quad (1)$$

$$\text{Amplitude} = \frac{\text{Carga}_{\text{máxima}} - \text{Carga}_{\text{mínima}}}{2} \quad (2)$$

$$\text{Carga Média} = \frac{\text{Carga}_{\text{máxima}} + \text{Carga}_{\text{mínima}}}{2} \quad (3)$$

### 3.2.7 - Análise Microscópica das Superfícies de Fratura por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies de fratura dos corpos de prova do polímero PHB testado nos ensaios, de tensão versus deformação, de relaxação e de fadiga-dinâmica,

foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, com a finalidade de obter informações sobre os mecanismos de deformação, resultantes da ação do fluido ativo. Antes da realização da inspeção, os corpos de prova foram recobertos com uma película de ouro, evitando acúmulo de cargas. Os ensaios foram realizados no Laboratório do CT Gás, na cidade de Natal/RN.

### **3.2.8 – Ensaio de Absorção**

Foram obtidas medidas da variação de massa dos corpos de prova em função do tempo de submersão na solução de NaOH para os polímeros em estudo (PHB e PHBV). Para realização desta medida foi utilizada uma balança analítica (GEHAKA) com precisão de 0,0001g. Os corpos de prova foram removidos rapidamente do fluido, secos superficialmente com papel, submetidos à pesagem e rapidamente recolocados no fluido.

### **3.2.9 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As análises de DSC foram realizadas em um aparelho DSC Q20 da TA Instruments. As amostras foram retiradas dos corpos de prova injetados (5 a 10 mg) e aquecidas a uma taxa de 10°C/min, de 0°C até 200°C, sob atmosfera de nitrogênio. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais da UFCG.

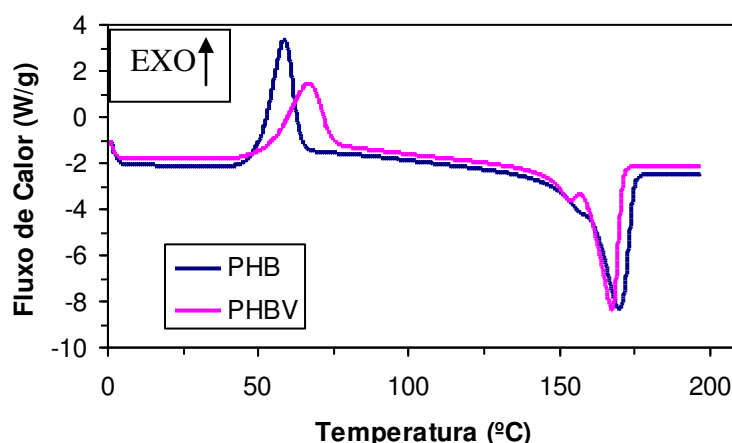


## Capítulo 4

# Resultados e Discussão

### 4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os polímeros PHB e PHBV foram submetidos à análise térmica de DSC com objetivo de verificar os respectivos graus de cristalinidade ( $X_c$ ). As curvas de DSC do PHB e do PHBV estão apresentadas na Figura 4.1 mostrando as principais transições térmicas destes polímeros, identificadas como a temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ). A Tabela 4.1 apresenta os valores de temperatura e do grau de cristalização destes processos.



**Figura 4.1** – Curva DSC para o PHB e o PHBV. (Taxa de aquecimento 10°C/min).

Na Figura 4.1 observa-se dois picos exotérmicos correspondente a temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) em 58°C para o PHB e 67°C para o PHBV. Para a temperatura de fusão, encontraram-se três picos, sendo um para o PHB com máximo em 170°C (entalpia de fusão de 72,7 J/g), e dois picos para o PHBV por se tratar de um copolímero, onde um corresponde a fusão do poli(hidroxitirato) em 167°C (entalpia de fusão de 68,6 J/g) e o outro em 155°C referente a fusão do poli(hidroxitirato).

**Tabela 4.1** – Propriedades Térmicas obtidas por DSC.

<b>Polímero</b>	<b>T<sub>m1</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>m2</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>cc</sub>(°C)</b>	<b>Grau de Cristalinidade (%)</b>
<b>PHB</b>	-	170	58	49,8
<b>PHBV</b>	155	167	67	47,0

Os valores do grau de cristalinidade do PHB e do PHBV foram calculados utilizando a entalpia de fusão do PHB 100% cristalino igual a 146 J/g e estão de acordo com o apresentado na literatura, onde segundo Brunel (2008), a produção de copolímeros visa diminuir o grau de cristalinidade introduzindo meros diferentes ao longo das cadeias poliméricas. Já Zeneca (1993), diz que o aumento na quantidade de hidroxivalerato (HV) diminui o ponto de fusão, permitindo menores temperaturas de processamento, superando a baixa estabilidade térmica do PHB.

## **4.2 ESC em NaOH sob Tensão-Deformação**

Os resultados obtidos para os ensaios tensão versus deformação de resistência ao stress cracking do PHB e do PHBV, utilizando quatro níveis de taxas de deformação 0,1; 1,0; 2,0 e 5,0 mm/min estão apresentados nas Tabelas 4.2-4.5 e nas Figuras 4.2-4.8. Os resultados evidenciaram que o fluido utilizado e as diferentes taxas de deformação afetaram moderadamente as propriedades mecânicas dos polímeros investigados.

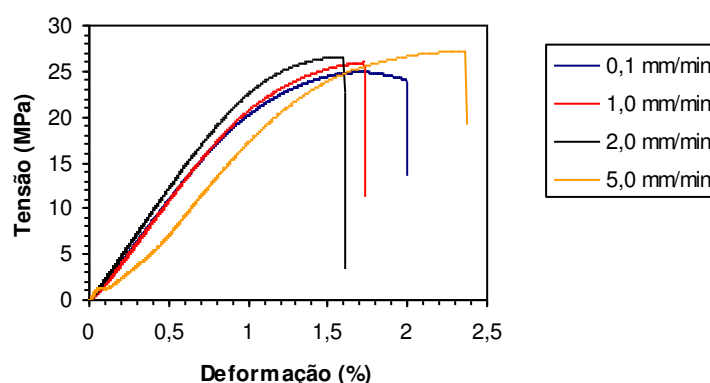
Comparando os ensaios realizados com e sem fluido ativo, observou-se que as menores taxas de deformação promoveram uma maior redução na resistência à tração e na deformação (Figuras 4.2, 4.3, 4.6 e 4.7), provavelmente pelo maior tempo de contato do fluido com os polímeros (PHB e PHBV). Segundo Arnold (1998), isso acontece porque em menores taxas de deformação possibilita-se um maior tempo de contato entre o polímero e o agente de ESC, havendo assim um maior tempo para a deformação anelástica, condição necessária para o surgimento de crazes, e ainda, há um maior tempo disponível para a difusão de agente de ESC, possibilitando acomodação das deformações aplicadas. Portanto, devido ao maior tempo de ação da solução

de NaOH com o PHB e o PHBV, proporcionado pelas menores taxas de deformação, a falha acontece em valores de tensão e deformação menores.

Com relação aos resultados obtidos para o módulo elástico do PHB e do PHBV com e sem fluido não se observou a mesma linearidade apresentada para a resistência à tração e deformação, porém observou-se uma maior diminuição do módulo para a menor taxa de deformação utilizada, no caso 0,1 mm/min, provavelmente devido ao maior tempo de contato das amostras com o fluido, fazendo com que as cadeias poliméricas tenham uma maior plastificação e por consequência, uma redução na rigidez.

**Tabela 4.2** - Propriedades tênsis do PHB sem fluido em diferentes taxas de deformação.

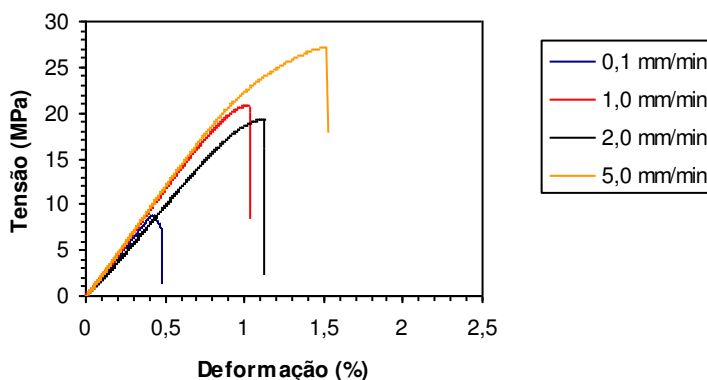
Amostras	Resistência a Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Deformação (%)
PHB (0,1 mm/min)	24,51 ± 0,54	2393,0 ± 142,4	1,76 ± 0,32
PHB (1,0 mm/min)	25,35 ± 0,85	2294,0 ± 29,4	1,68 ± 0,06
PHB (2,0 mm/min)	26,50 ± 0,12	2436,0 ± 93,6	1,57 ± 0,00
PHB (5,0 mm/min)	27,18 ± 0,02	2195,0 ± 95,7	2,25 ± 0,18



**Figura 4.2** – Tensão versus deformação para amostras de PHB testadas em diferentes taxas de deformação na ausência de fluido.

**Tabela 4.3** - Propriedades tênsis do PHB com fluido (NaOH) em diferentes taxas de deformação.

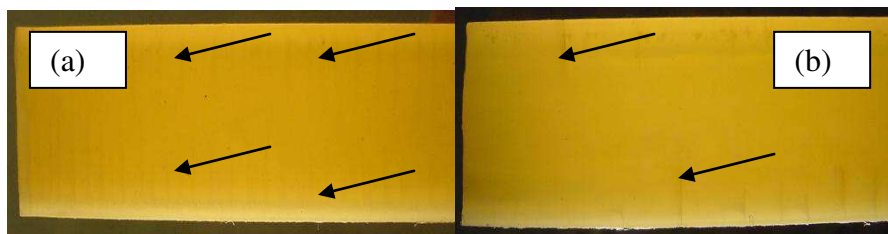
Amostras	Resistência a Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Deformação (%)
PHB (0,1 mm/min)	8,32 ± 0,74	2114,0 ± 115,2	0,47 ± 0,01
PHB (1,0 mm/min)	19,37 ± 2,05	2447,0 ± 40,8	0,97 ± 0,08
PHB (2,0 mm/min)	19,33 ± 0,06	2243,0 ± 269,8	1,10 ± 0,03
PHB (5,0 mm/min)	24,67 ± 0,38	2106,0 ± 22,8	1,85 ± 0,12



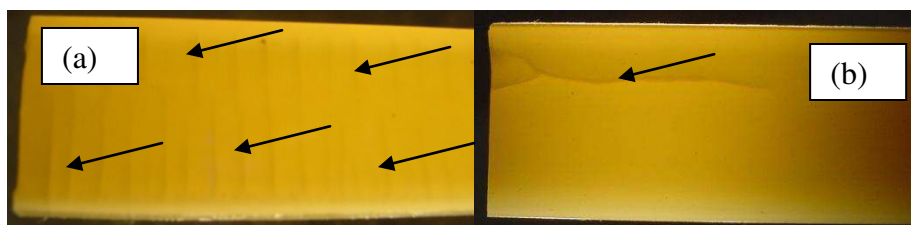
**Figura 4.3** – Tensão versus deformação para amostras de PHB testadas em diferentes taxas de deformação na presença de fluido (NaOH – 3M).

Na Figura 4.4 observa-se a ação do fluido na aparência superficial do polímero PHB estudado na taxa de deformação de 2 mm/min. Pode-se observar a formação de microfissuras nas superfícies das amostras ensaiadas sem o fluido ativo. Já nas amostras ensaiadas na presença do fluido ativo NaOH (3M), pode-se observar uma menor quantidade de microfissuras, mas por outro lado elas possuem uma maior profundidade, além de uma mudança na aparência superficial. Visualmente, há uma redução no brilho. Essa alteração na aparência superficial observada pode também ser caracterizada como uma falha prematura, pois a depender da aplicação, a aparência pode ser uma propriedade desejável e conseqüentemente a sua perda diminuirá a vida útil do produto (TEÓFILO, 2009).

A Figura 4.5 apresenta as fotografias das superfícies dos corpos de prova de PHB submetidos ao ensaio de tração com e sem fluido a uma taxa de deformação de 0,1 mm/min. Pode-se observar no corpo de prova ensaiado na ausência de fluido, várias microfissuras (ver setas indicando) perpendiculares a força aplicada. Já na amostra testada na presença do fluido NaOH (3M), observa-se praticamente uma única trinca e ausência de crazes (ver seta indicando). Esse comportamento pode ser explicado por meio da afirmação de Bernier e Kambour (1968) que por conta da alta agressividade do fluido, há uma tendência de se formar uma trinca que se propaga rapidamente, devido à alta instabilidade existente no sistema.



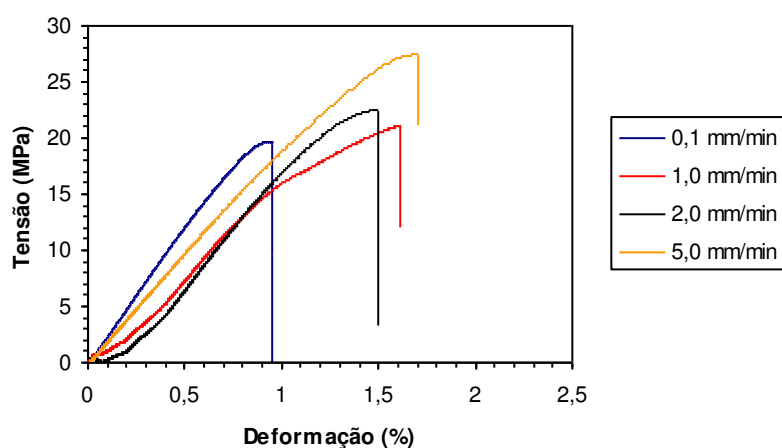
**Figura 4.4** – Fotografia das superfícies dos corpos de prova de PHB submetidos ao ensaio de tração utilizando taxa de deformação de 2 mm/min (a) sem fluido (b) com NaOH – 3M.



**Figura 4.5** – Fotografia das superfícies dos corpos de prova de PHB submetidos ao ensaio de tração utilizando taxa de deformação de 0,1 mm/min (a) sem fluido (b) com NaOH – 3M.

**Tabela 4.4** - Propriedades tênsis do PHBV sem fluido em diferentes taxas de deforma o.

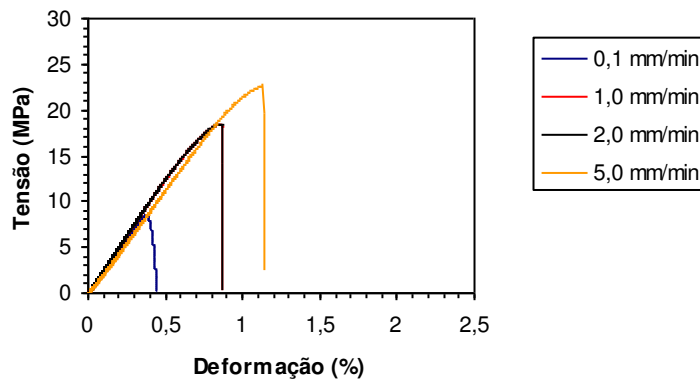
Amostras	Resistência a Traço (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Deforma�o (%)
PHBV (0,1 mm/min)	20,03 ± 0,46	2478,0 ± 28,8	0,95 ± 0,00
PHBV (1,0 mm/min)	22,77 ± 0,44	2224,0 ± 71,0	1,47 ± 0,19
PHBV (2,0 mm/min)	21,79 ± 0,08	2179,0 ± 3,5	1,39 ± 0,14
PHBV (5,0 mm/min)	27,23 ± 0,21	1958,7 ± 20,7	1,65 ± 0,04



**Figura 4.6** – Tensão versus deforma o para amostras de PHBV testadas em diferentes taxas de deforma o na ausência de fluido.

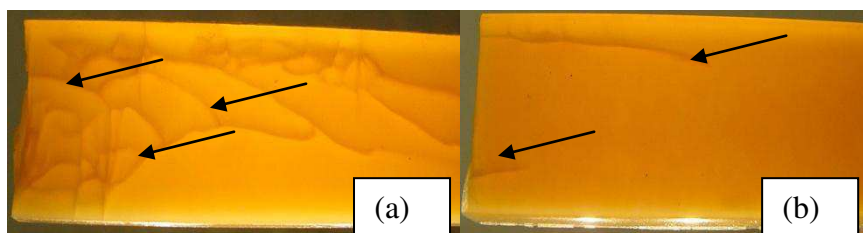
**Tabela 4.5** - Propriedades tênsis do PHBV com fluido (NaOH – 3M) em diferentes taxas de deforma o.

Amostras	Resistência a Traço (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Deforma�o (%)
PHBV (0,1 mm/min)	7,80 ± 0,93	2332,0 ± 137,2	0,43 ± 0,00
PHBV (1,0 mm/min)	18,14 ± 0,41	2379,0 ± 252,3	0,90 ± 0,05
PHBV (2,0 mm/min)	20,61 ± 0,71	2172,0 ± 133,7	1,09 ± 0,12
PHBV (5,0 mm/min)	21,08 ± 2,27	2139,0 ± 251,3	1,15 ± 0,05



**Figura 4.7** – Tensão versus deformação para amostras de PHBV testadas em diferentes taxas de deformação na presença de fluido (NaOH – 3M).

A Figura 4.8 apresenta as fotografias dos corpos de prova ensaiados na presença de fluido ativo NaOH (3M) utilizando as taxas de deformação de 0,1 e 1,0 mm/min. Observa-se para a amostra ensaiada na menor taxa de deformação uma maior quantidade de trincas (ver setas indicando) presentes em comparação com o corpo de prova testado a 1,0 mm/min. Uma provável justificativa para esse comportamento é dada por Doyle (1982), que afirma que a fratura em polímeros amorfos e de alguns semicristalinos ocorre pela formação e crescimento de crazes. É semelhante ao que Arnold (1998) observou referente ao número e tamanho de crazes ao variar a taxa de deformação durante o ensaio de PMMA sob metanol e etileno glicol.



**Figura 4.8** – Fotografia das superfícies dos corpos de prova de PHBV submetidos ao ensaio de tração (a) com NaOH a 0,1 mm/min (b) com NaOH a 1,0 mm/min.

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam um comparativo das propriedades de resistência à tração e deformação versus taxa de deformação, para os

polímeros testados (PHB e PHBV) na presença e na ausência do fluido ativo NaOH (3M). Observa-se que as amostras ensaiadas na presença de fluido apresentam propriedades mecânicas (resistência a tração e deformação) inferiores quando comparadas com os testes sem o fluido. Pode-se observar ainda, uma maior agressividade do fluido na taxa de deformação de 0,1 mm/min tanto na resistência quanto na deformação, exceto nos resultados de deformação do PHBV, onde observa-se que a maior agressividade é na taxa de deformação de 1,0 mm/min. As Tabelas 4.6 e 4.7 mostram mais claramente uma maior redução nas propriedades do PHB quando comparado com PHBV. O maior tempo de contato do PHB e do PHBV com a solução de NaOH (3M), proporcionado pela menor velocidade de teste, faz com o que a falha ocorra em valores de tensão e deformação menores. Já com relação à maior redução nas propriedades do PHB, isso pode ser explicado por meio da teoria apresentada por Zhou (2005) para polímeros semicristalinos. Onde apesar de o PHB apresentar um maior grau de cristalinidade ( $X_c$ ), ele se mostrou mais susceptível ao stress cracking, provavelmente devido ao menor número de moléculas atadoras existente na estrutura, fazendo com que a falha ocorra mais facilmente.

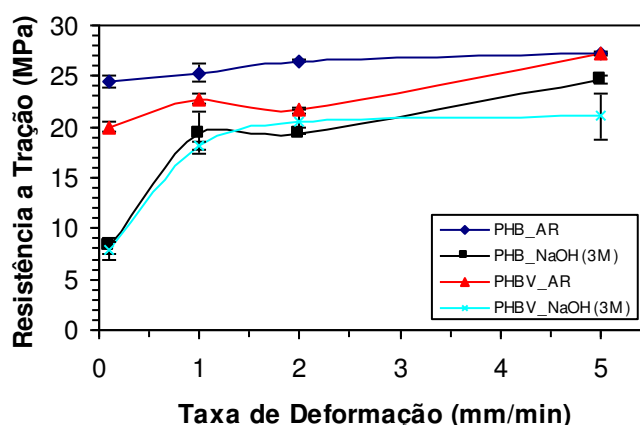
**Tabela 4.6** – Diferença (MPa) entre os resultados obtidos nos ensaios realizados na presença e na ausência do fluido NaOH, para a resistência à tração.

<b>Polímero</b>	<b>0,1 mm/min</b>	<b>1,0 mm/min</b>	<b>2,0 mm/min</b>	<b>5,0 mm/min</b>
<b>PHB</b>	16,19	5,98	7,17	2,51
<b>PHBV</b>	12,23	4,63	1,18	6,15

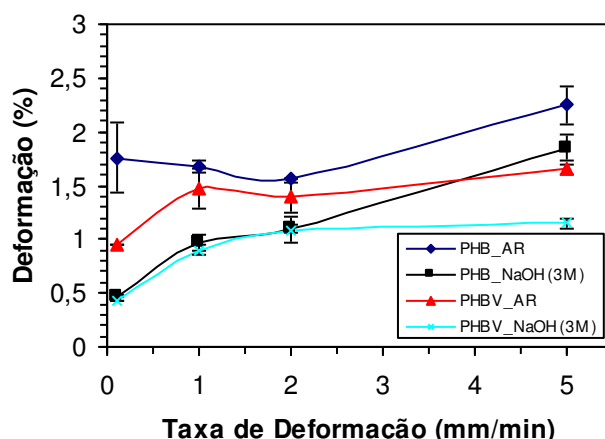
**Tabela 4.7** - Diferença (%) entre os resultados obtidos nos ensaios realizados na presença e na ausência do fluido NaOH, para deformação.

<b>Polímero</b>	<b>0,1 mm/min</b>	<b>1,0 mm/min</b>	<b>2,0 mm/min</b>	<b>5,0 mm/min</b>
<b>PHB</b>	1,29	0,71	0,47	0,40
<b>PHBV</b>	0,52	0,57	0,30	0,50





**Figura 4.9** – Resistência a Tração versus taxa de deformação para amostras de PHB e PHBV testadas na presença e na ausência de fluido (NaOH – 3M).



**Figura 4.10** – Deformação versus taxa de deformação para amostras de PHB e PHBV testadas na presença e na ausência de fluido (NaOH – 3M).

### 4.3 ESC em NaOH Sob Relaxação de Tensão

Dentre as taxas de deformação testadas, a de 2 mm/min foi aquela em que foram observados os menores desvios nos resultados das propriedades mecânicas. Portanto, essa foi a taxa escolhida para os ensaios de relaxação de tensão. Quando a análise de ESC é realizada na presença de um fluido ativo, ocorre uma plastificação localizada, com formação e propagação de crazes, resultando na redução da força aplicada sob deformação constante (SOUSA, et al. 2007). Tem-se então que na presença de fluido, uma maior relaxação pode estar relacionada à maior formação de crazes na amostra.

À medida que se aumenta a força inicial do ensaio, tende-se a reduzir o tempo de propagação de falha, caso a rede polimérica não consiga estabilizar e conseqüentemente não permita, o crescimento de crazes, pois pode surgir rapidamente uma concentração de tensões que tende a induzir a falha repentina. Se a rede polimérica estabilizar o processo, um maior número de crazes pode ser formado no volume do corpo-de-prova e, portanto, o tempo de falha pode aumentar, já que a disponibilidade de energia é maior se uma maior força foi aplicada (SOUSA, 2008).

Para o ensaio de relaxação, utilizou-se como cargas, níveis de carregamento de 75%, 50% e 25% referente à força máxima de tração obtida no ensaio tensão versus deformação. Os valores das cargas estão apresentados na Tabela 4.8.

**Tabela 4.8** – Valores dos níveis de carregamento do PHB e do PHBV utilizados no ensaio de relaxação.

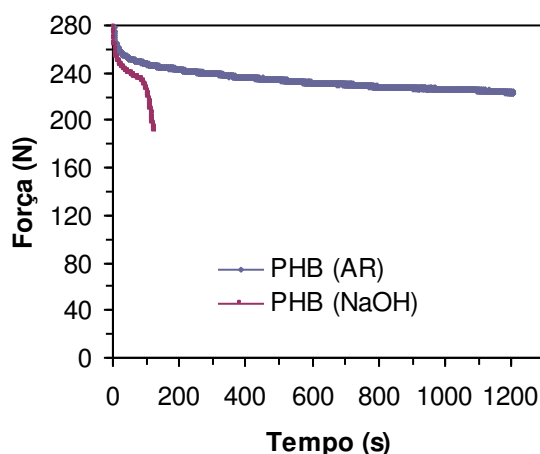
<b>Níveis de Carregamento</b>	<b>PHB</b>	<b>PHBV</b>
<b>Força Máxima</b>	1098,7 N	924,0 N
<b>75%</b>	824,0 N	692,0 N
<b>50%</b>	549,0 N	461,0 N
<b>25%</b>	275,0 N	231,0 N

Os resultados dos ensaios de relaxação estão apresentados nas Figuras 4.11-4.18 e Tabelas 4.9 e 4.10. Observa-se que para os polímeros PHB e PHBV todas as amostras testadas sem o fluido suportaram o tempo programado de 20 minutos, enquanto que nos testes realizados na presença do fluido ativo NaOH a 3M todas as amostras romperam antes dos 20 minutos pré-estabelecidos.

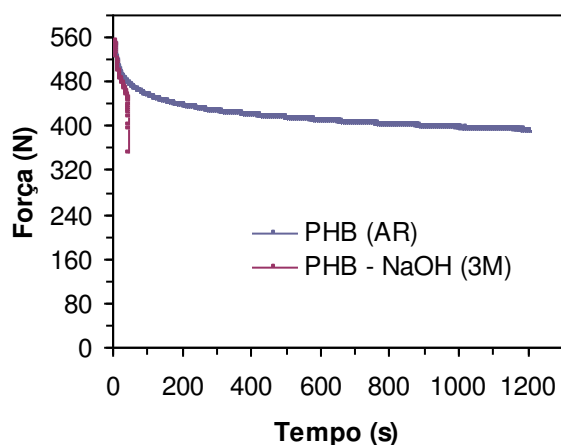
Pode-se observar também que a relaxação é diretamente proporcional ao aumento da carga. Para o PHB testado sem o fluido a relaxação calculada foi de aproximadamente 56, 140 e 229 N para as referidas cargas estudadas. Já utilizando o fluido ativo NaOH esses valores de relaxação aumentaram para 85, 199 e 424 N, respectivamente. Isto pode estar acontecendo devido a uma

plastificação localizada provocada pela presença do NaOH, fazendo com que a mobilidade molecular na região de formação de craze aumente, facilitando a difusão no polímero (TEÓFILO, 2000). Nos maiores níveis de carregamento observou-se um maior número de crazes, ver Figura 4.14, fazendo com que a relaxação seja favorecida. Esse comportamento é semelhante ao reportado por Sousa (2008), de modo que apresentar maior relaxação significa maior resistência ao ESC, para combinação PMMA-t/etanol, e contrário ao estudo realizado por Sousa et al. (2006), em que a maior relaxação estava associada a maior susceptibilidade a ESC, mesmo com o parâmetro de comparação tendo sido a taxa de relaxação.

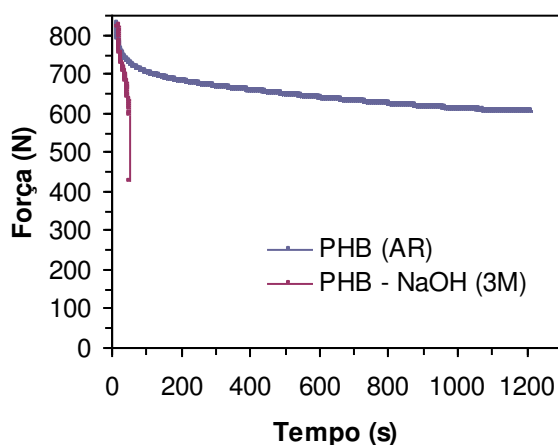
Nas Figuras 4.11-4.13 estão apresentados os comportamentos do PHB com relação ao decaimento da força aplicada nos três níveis de carregamento utilizados. Pode-se observar que o tempo de ruptura é menor no maior nível de carregamento (75% - 824 N) e maior no carregamento de 25%.



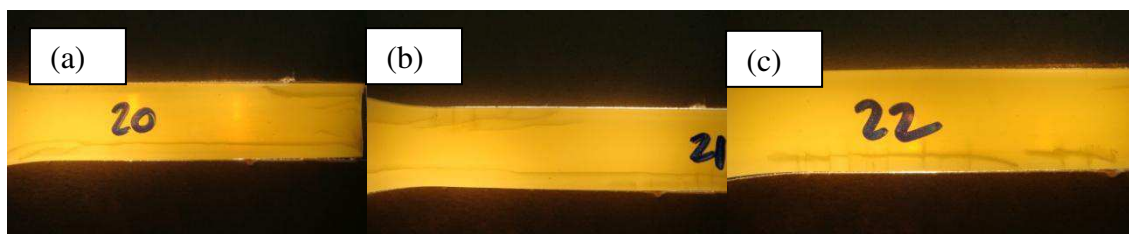
**Figura 4.11** – Curva de Relaxação de tensão do PHB, na presença e na ausência de NaOH para uma força inicial correspondente a 25% (275 N) da força máxima de tração.



**Figura 4.12** – Curva de Relaxação de tensão do PHB, na presença e na ausência de NaOH para uma força inicial correspondente a 50% (549 N) da força máxima de tração.

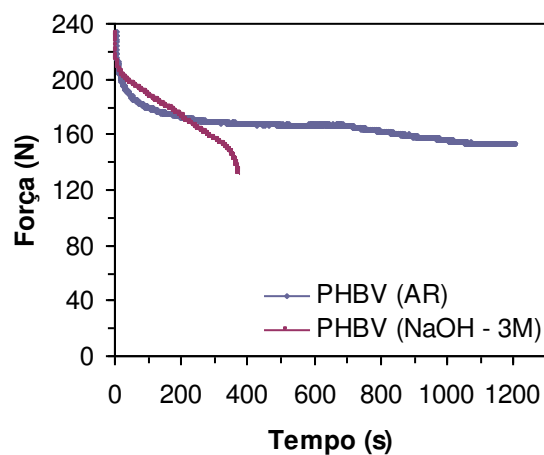


**Figura 4.13** – Curva de Relaxação de tensão do PHB, na presença e na ausência de NaOH para uma força inicial correspondente a 75% (824 N) da força máxima de tração.

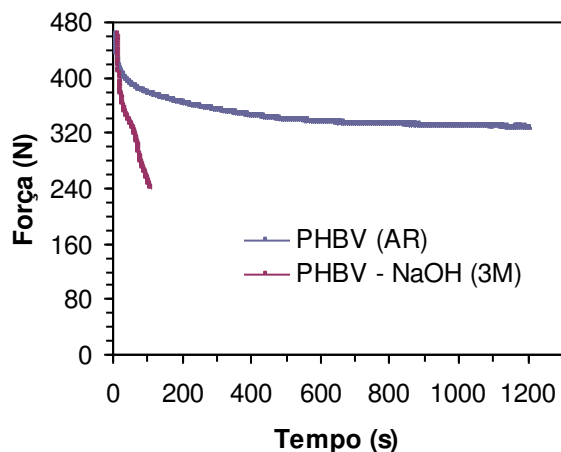


**Figura 4.14** – Fotografias das superfícies dos corpos de prova do PHB submetidos ao ensaio de relaxação de tensão (a) com NaOH na carga de 275 N, (b) com NaOH na carga de 549 N e (c) com NaOH na carga de 824 N

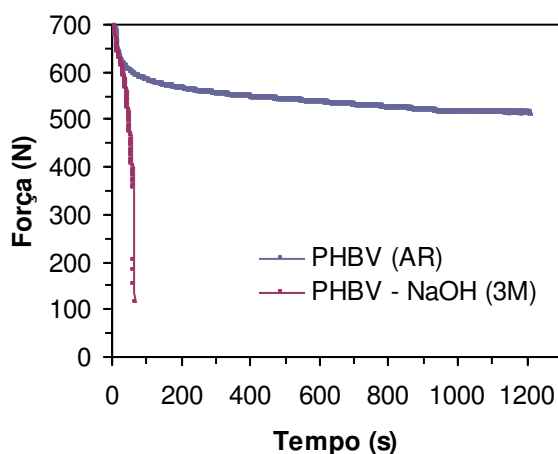
No polímero PHBV o comportamento é semelhante ao encontrado para o PHB. Nas amostras testadas sem o fluido a relaxação calculada foi de aproximadamente 73, 133 e 173 N, nos respectivos níveis de carregamento. Nos ensaios com o PHBV, testado na presença de NaOH, esses valores de relaxação aumentaram para 100, 221 e 581 N, proporcionalmente ao aumento da carga aplicada. Pode-se observar nas Figuras 4.15-4.18 o comportamento do PHBV referente à relaxação, semelhante ao encontrado para o PHB, onde para a maior força (692 N) utilizada observou-se o menor tempo de ruptura. O maior tempo de ruptura encontrado foi para o carregamento de 25% (231 N). Assim como no PHB, a relaxação aumenta com a carga, provavelmente devido ao maior espaçamento proporcionado para a difusão do agente de ESC.



**Figura 4.15** – Curva de Relaxação de tensão do PHBV, na presença e na ausência de NaOH para uma força inicial correspondente a 25% (231 N) da força máxima de tração.

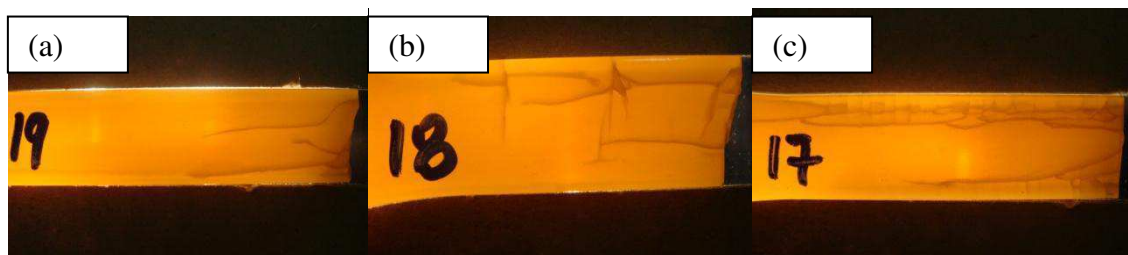


**Figura 4.16** – Curva de Relaxação de tensão do PHBV, na presença e na ausência de NaOH para uma força inicial correspondente a 50% (461 N) da força máxima de tração.



**Figura 4.17** – Curva de Relaxação de tensão do PHBV, na presença e na ausência de NaOH para uma força inicial correspondente a 75% (692 N) da força máxima de tração.

Da mesma maneira que no PHB, na Figura 4.18 pode-se observar uma maior quantidade de crazes para os maiores níveis de carregamento, onde desta forma, também há um favorecimento da relaxação.



**Figura 4.18** – Fotografias das superfícies dos corpos de prova do PHBV submetidos ao ensaio de relaxação de tensão (a) com NaOH na carga de 231 N, (b) com NaOH na carga de 461 N e (c) com NaOH na carga de 692 N

Nas Tabelas 4.9 e 4.10 encontram-se os valores das taxas de relaxação de tensão com as respectivas forças utilizadas. Pode-se observar que as taxas de relaxação são diretamente proporcionais ao valor da carga aplicada, ou seja, para maiores forças observaram-se taxas maiores, tanto no PHB como no PHBV. Esse comportamento apresentado de maiores taxas de relaxação nas maiores cargas do PHB e do PHBV é coerente com o perfil de fissuramento apresentado pelas amostras, onde observa-se as trincas mais agressivas (maiores e mais profundas) nas maiores cargas, de acordo com as Figuras 4.14 e 4.18, uma vez que a tensão mecânica é fator determinante para o *ESC*.

Fazendo uma comparação entre as taxas de relaxação obtidas para os dois polímeros PHB e PHBV, ver Tabela 4.11, observa-se que as amostras de PHB apresentaram razão<sup>7</sup> maior nos níveis de carregamento de 25 e 50% quando comparadas com as amostras de PHBV. Isso ocorreu provavelmente, devido aos maiores valores de carga em Newton utilizados para o PHB, uma vez que a tensão mecânica é um fator que potencializa o efeito de stress cracking. Já no nível de carregamento de 75% o comportamento foi inverso, ou seja, o valor da razão foi maior no PHBV, isso pode ter ocorrido provavelmente devido as amostras de PHBV terem entrado no regime plástico.

---

$${}^7 R = \frac{\text{TaxaNaOH}}{\text{TaxaAR}}$$

**Tabela 4.9** – Valores das taxas de relaxação (N/s) do PHB na ausência e na presença de NaOH nos diferentes níveis de carregamento testados.

<b>PHB</b>	<b>25% (275 N)</b>	<b>50% (549 N)</b>	<b>75% (824 N)</b>
<b>Sem Fluido</b>	0,047 ± 0,005	0,117 ± 0,021	0,191 ± 0,009
<b>NaOH – 3M</b>	0,530 ± 0,160	3,198 ± 0,537	8,738 ± 1,760

**Tabela 4.10** – Valores das taxas de relaxação (N/s) do PHBV na ausência e na presença de NaOH nos diferentes níveis de carregamento testados.

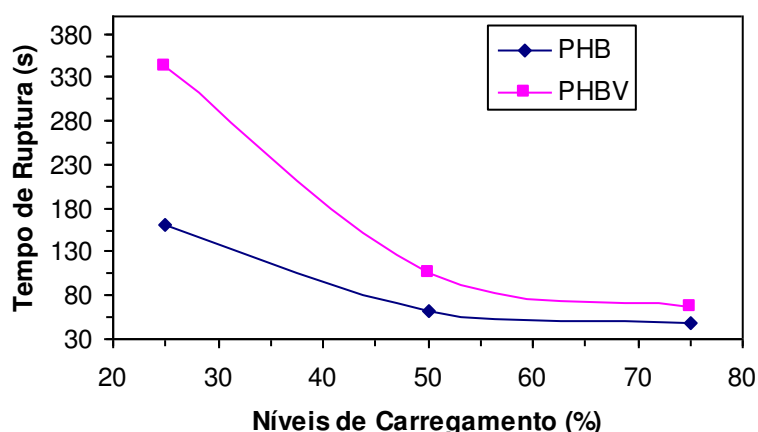
<b>PHBV</b>	<b>25% (231 N)</b>	<b>50% (461 N)</b>	<b>75% (692 N)</b>
<b>Sem fluido</b>	0,061 ± 0,007	0,111 ± 0,002	0,144 ± 0,008
<b>NaOH – 3M</b>	0,292 ± 0,035	2,082 ± 0,103	8,581 ± 1,140

**Tabela 4.11** – Valores da razão entre as taxas de relaxação na presença e na ausência do fluido do PHB e do PHBV nos três níveis de carregamento.

<b>Polímero</b>	<b>25%</b>	<b>50%</b>	<b>75%</b>
<b>PHB</b>	11,3	27,3	45,7
<b>PHBV</b>	4,9	18,9	59,6

Outro aspecto interessante a se observar é o tempo de ruptura das amostras, cujos resultados estão apresentados na Figura 4.19. Nota-se que no PHB o tempo de ruptura é menor em todos os níveis de carregamento utilizados quando comparado com o PHBV. Uma possível explicação seria fundamentada na hipótese de que as fissuras presentes em maior número nas amostras de PHBV (Figuras 4.14 e 4.18) poderiam mutuamente se anular, ou seja, o fissuramento dissipa energia que seria utilizado para romper o material, retardando a sua fratura, reduzindo os efeitos de concentração de tensão que existem em peças com poucas fissuras (WHITE & TURNBULL, 1994). Portanto, em consequência dos maiores tempo de ruptura, as amostras de PHBV apresentaram uma menor taxa de relaxação em relação ao PHB, mesmo sendo determinada uma maior relaxação.





**Figura 4.19** – Tempo de ruptura em função dos níveis de carregamento para as amostras de PHB e PHBV testadas sob relaxação de tensão na presença do fluido NaOH (3M).

#### 4.4 ESC em NaOH Sob Fadiga Dinâmica

Para o ensaio de fadiga, também foram utilizados níveis de carregamento de 25, 50 e 75% relativos à força máxima de tração obtida no ensaio tensão versus deformação. Os valores de carga máxima, carga mínima, frequência e amplitude referente a todos os níveis de carregamento para os polímeros PHB e PHBV, estão apresentados nas Tabelas 4.12 e 4.13 respectivamente.

**Tabela 4.12** – Valores dos parâmetros utilizados no ensaio de fadiga do PHB.

Parâmetros	25%	50%	75%
<b>Carga Máxima de Fadiga (N)</b>	275,0	549,0	824,0
<b>Carga Mínima (N)</b>	27,5	54,9	82,4
<b>Carga Média (N)</b>	151,0	302,0	452,9
<b>Amplitude (N)</b>	123,5	247,1	370,6
<b>Frequência (Hz)</b>	1	1	1

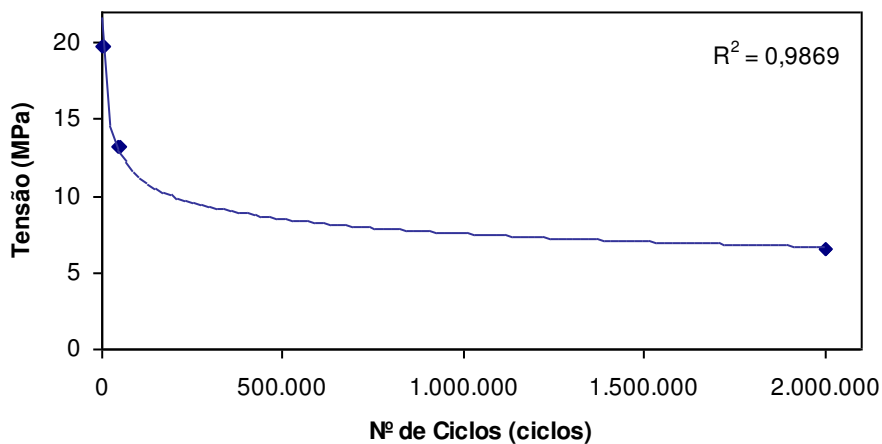
**Tabela 4.13** – Valores dos parâmetros utilizados no ensaio de fadiga do PHBV.

<b>Parâmetros</b>	<b>25%</b>	<b>50%</b>	<b>75%</b>
<b>Carga Máxima de Fadiga (N)</b>	231,0	461,0	692,0
<b>Carga Mínima (N)</b>	23,1	46,1	69,2
<b>Carga Média (N)</b>	126,8	253,7	380,5
<b>Amplitude (N)</b>	103,8	207,6	311,3
<b>Frequência (Hz)</b>	1	1	1

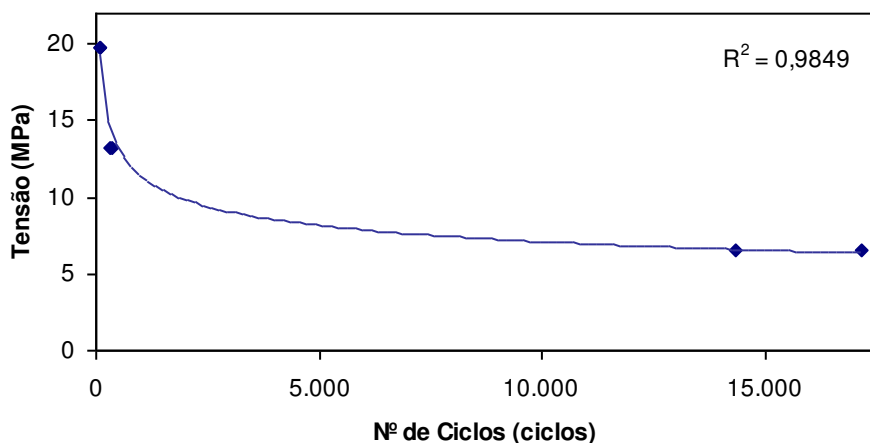
Os resultados dos ensaios de fadiga do PHB estão apresentados nas curvas S-N, ou vida sob fadiga (Figuras 4.20 e 4.21) e Tabela 4.14. Observa-se uma grande redução no número de ciclos para as amostras testadas na presença do fluido ativo NaOH (3M), quando comparadas com as amostras testadas na ausência de fluido. Pode-se observar também, a partir do estudo realizado nos diversos níveis de carregamento, que todas as amostras testadas na ausência e na presença do fluido ativo NaOH romperam, com exceção da amostra testada no nível de carregamento de 25% na ausência de fluido.

**Tabela 4.14** – Números de ciclos das amostras testadas na ausência e na presença do fluido NaOH (3M) para o PHB.

<b>Carregamento</b>	<b>Amostra</b>	<b>Nº de ciclos sem fluido</b>	<b>Nº de ciclos com fluido</b>
<b>75%</b>	CP1	2.355	72
<b>75%</b>	CP2	6.343	95
<b>50%</b>	CP3	44.020	304
<b>50%</b>	CP4	47.047	377
<b>25%</b>	CP5	2.000.000 (não rompeu)	14.304
<b>25%</b>	CP6	2.000.000 (não rompeu)	17.149



**Figura 4.20** – Tensão versus Nº de ciclos do PHB, na ausência de NaOH.

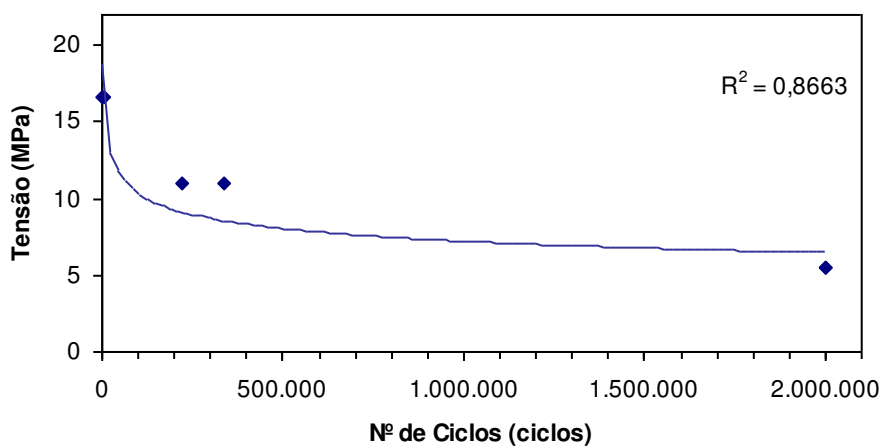


**Figura 4.21** – Tensão versus Nº de ciclos do PHB, na presença de NaOH (3M).

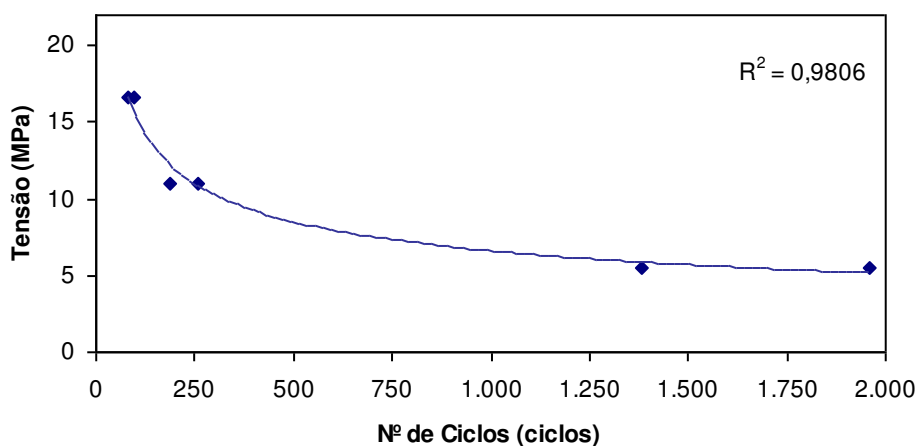
O comportamento em fadiga do polímero PHBV é semelhante ao encontrado para o PHB, cujos resultados são apresentados por meio das Figuras 4.22 e 4.23 e sumarizados na Tabela 4.15 estão apresentando os resultados obtidos do ensaio de fadiga do PHBV. Todas as amostras, com exceção daquela testada no menor nível de carregamento sem o fluido, romperam. Observa-se também uma redução no número de ciclos das amostras testadas na presença do fluido quando comparadas com as amostras ensaiadas na ausência do fluido ativo.

**Tabela 4.15** – Números de ciclos das amostras testadas na ausência e na presença do fluido NaOH (3M) para o PHBV.

Carregamento	Amostra	Nº de ciclos sem fluido	Nº de ciclos com fluido
75%	CP1	4.689	98
75%	CP2	2.304	81
50%	CP3	335.704	259
50%	CP4	222.575	186
25%	CP5	2.000.000 (não rompeu)	1.961
25%	CP6	2.000.000 (não rompeu)	1.380



**Figura 4.22** – Tensão versus Nº de ciclos do PHBV, na ausência de NaOH.



**Figura 4.23** – Tensão versus Nº de ciclos do PHBV, na presença de NaOH (3M).

Analisando as curvas S-N obtidas, nota-se que, à medida que se diminui a tensão aplicada, os corpos de prova resistem a um maior número de ciclos, atingindo uma ciclagem máxima no nível de carregamento de 25%. Ainda nas curvas S-N (Figuras 4.20 e 4.22), podemos definir que o carregamento de 25%, equivalente as tensões de 6,60 e 5,54 MPa, é o limite de fadiga do PHB e do PHBV respectivamente, pois esses valores de tensão praticamente não provocam mais a fratura por fadiga mesmo com um número infinito de ciclos, devido ao comportamento quase linear da curva. Em relação às curvas S-N (Figuras 4.21 e 4.23), não foi possível identificar o limite de fadiga, uma vez que no menor carregamento utilizado as amostras romperam.

Fazendo uma comparação entre os resultados obtidos do PHB e do PHBV, na presença e na ausência do fluido ativo, observa-se uma maior redução no número de ciclos nas amostras de PHBV. Esse comportamento pode ser explicado devido a uma maior plastificação localizada nas amostras de PHBV em virtude de um maior espaçamento existente entre as cadeias, fazendo com que a falha ocorra em números de ciclos menores, ou seja, mais rápida. Essa plastificação localizada pode ter ficado mais evidente no ensaio de fadiga, provavelmente devido a uma maior mobilidade das cadeias poliméricas em virtude da frequência utilizada, por se tratar de um ensaio dinâmico.

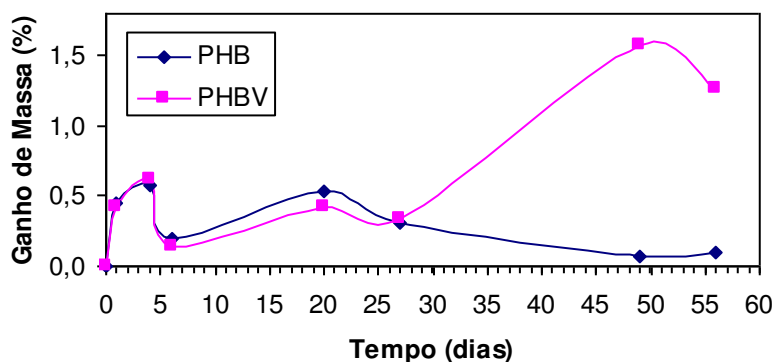
#### **4.5 Absorção em NaOH**

Segundo Moskala e Jones (1998), quando um material está em contato com um fluido químico, pode sofrer várias alterações. Isso inclui ganho de massa (caso o polímero absorva o fluido), perda de massa (se o polímero for degradado pelo fluido ou se este extrai moléculas de baixo peso molecular do polímero), dissolução (se o fluido for um bom solvente) ou outras alterações, tais como variações de opacidade ou cor.

Procurou-se com essa análise obter mais informações a respeito das interações existentes entre os polímeros PHB e PHBV e o hidróxido de sódio para o melhor entendimento do comportamento de ESC do PHB e do PHBV em contato com o NaOH. Os ensaios de absorção foram realizados utilizando uma concentração de 3M, onde as amostras ficaram submersas no fluido por um período de 56 dias. Os resultados estão apresentados na Figura 4.24.

Observa-se que do início do teste até o 27º dia, as duas amostras (PHB e PHBV) apresentam um comportamento semelhante. A partir daí, a amostra de PHBV apresenta uma tendência de aumento de absorção, chegando ao valor máximo de 1,58%, enquanto que o PHB apresentou uma absorção máxima de 0,58%.

Esse teste de absorção não foi muito conclusivo, pois as curvas do PHB e do PHBV, não apresentaram uma tendência de aumento e de perda de massa. Pode-se observar que as amostras de PHB e de PHBV estão absorvendo e liberando o fluido de NaOH (3M) praticamente durante todos os dias de realização do ensaio. Ainda no teste de absorção foi observado que o fluido do PHBV ficou com uma aparência de gel, enquanto que o do PHB se manteve da mesma forma inicial. Esse comportamento apresentado no fluido do PHBV pode ser provavelmente devido à extração de substâncias de baixo peso molecular da amostra polimérica.

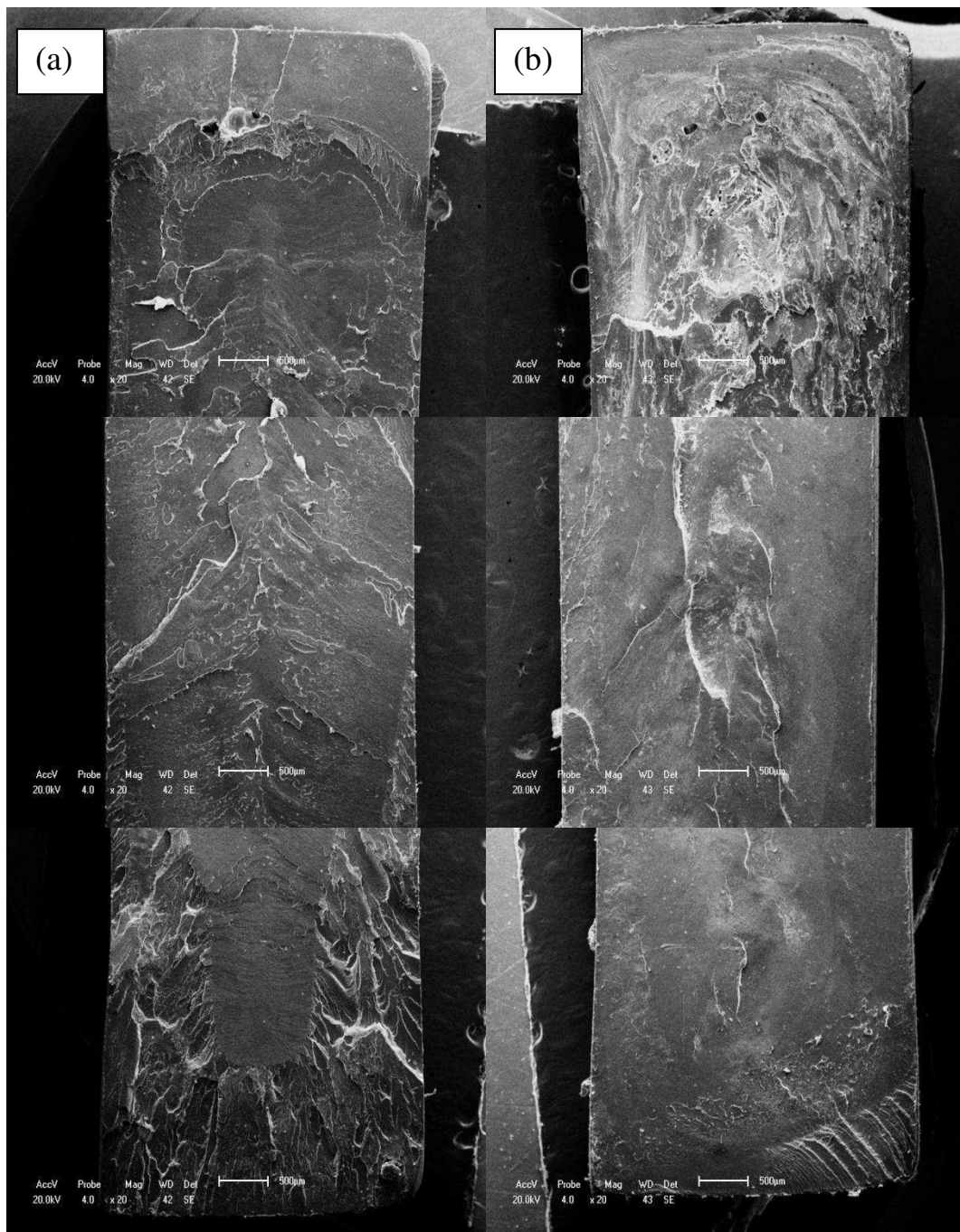


**Figura 4.24** – Variação de massa do PHB e do PHBV em NaOH (3M).

## 4.6 Superfícies de Fratura de amostras de PHB, ensaiadas por Tensão-Deformação

A Figura 4.25 mostra as superfícies de fratura em uma vista de topo (extremidade-centro-extremidade), dos corpos de prova de PHB submetidos ao ensaio de tensão-deformação a uma taxa de deformação de 0,1 mm/min na presença e na ausência do fluido ativo. Procurou-se com essa análise avaliar o efeito do fluido ativo NaOH no processo de fragilização da amostra. As Figuras

4.25 (a) e 4.25 (b) mostram uma comparação entre regiões das amostras testadas sem o fluido e na presença do fluido, onde observa-se um embraquecimento na superfície de fratura da Figura 4.25 (b), indicando uma provável plastificação localizada, o que, por conseqüência, contribui para a redução das propriedades mecânicas. Observa-se também uma maior região de fratura frágil (caracterizada por regiões lisas) na Figura 4.25 (b) quando comparada com a Figura 4.25 (a). Na análise comparativa das duas imagens evidencia-se uma superfície de fratura mais lisa nas amostras submetidas à solução de NaOH (3M), indicando mais fragilidade. Esse comportamento está consistente com os resultados dos ensaios tensão versus deformação.



**Figura 4.25** – Micrografia da superfície de fratura do PHB, ensaiado por tensão-deformação a uma taxa de 0,1 mm/min. (a) Na ausência do Fluido e (b) Na presença do Fluido NaOH (3M).

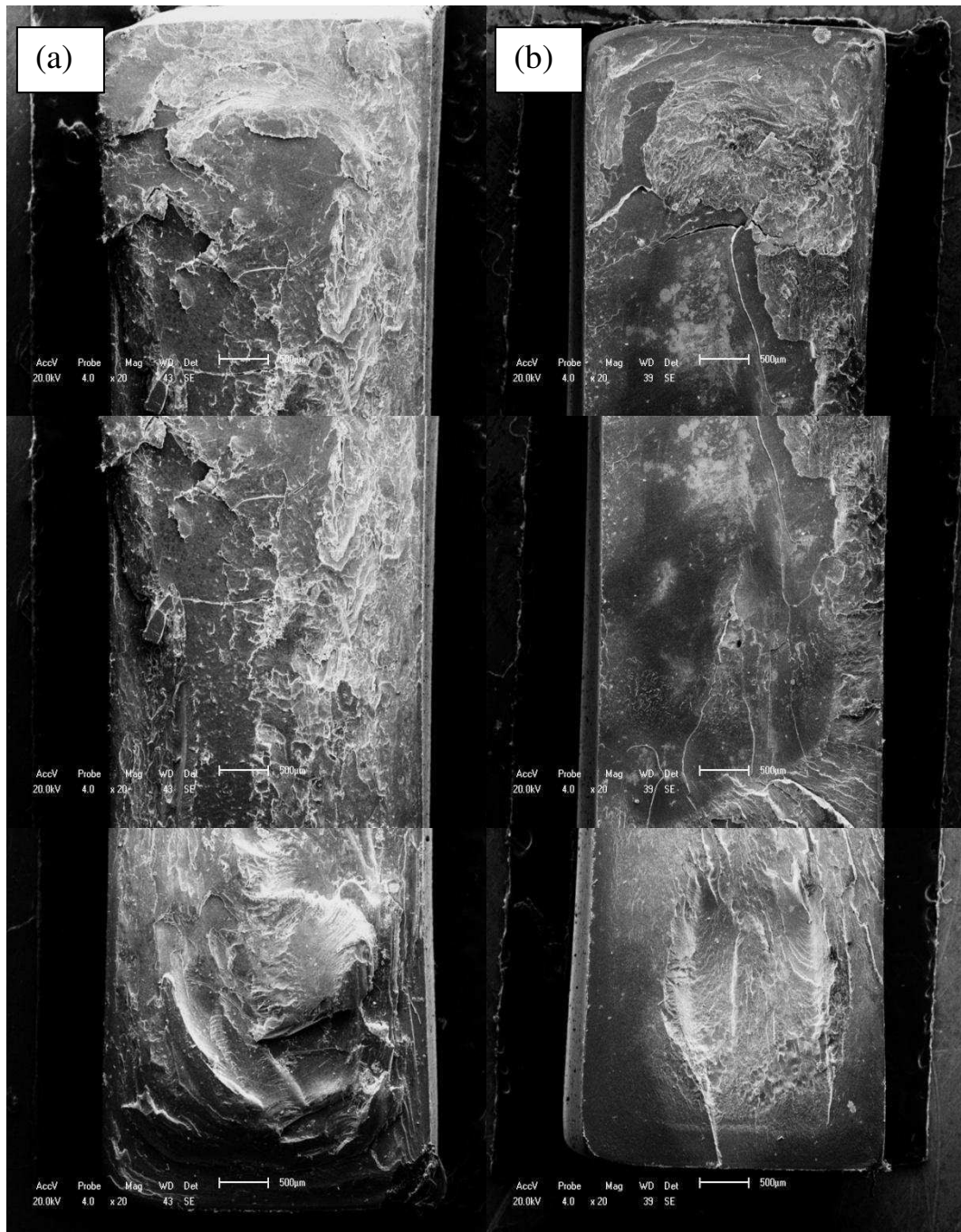
#### **4.7 Superfícies de Fratura de amostras de PHB em contato com NaOH, ensaiadas por Relaxação de Tensão**

Na Figura 4.26 estão apresentadas as superfícies de fratura em uma vista de topo (extremidade-centro-extremidade), dos corpos de prova de PHB



submetidos ao ensaio de relaxação de tensão na presença do fluido NaOH (3M) nos níveis de carregamento de 25 e 75%. A análise dessas imagens nos permite avaliar o efeito da carga na propagação da falha.

Na Figura 4.26 (a) observa-se uma área heterogênea, com superfícies lisas intercaladas por áreas rugosas (maior quantidade), onde não se tem uma propagação rápida de trincas, mas um processo em etapas, de forma a prolongar o processo de fratura. Na Figura 4.26 (b) observa-se também uma área heterogênea, só que a quantidade de regiões lisas (fratura frágil) é maior em comparação com a Figura 4.26 (a). Esse comportamento está de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de relaxação, onde a amostra ensaiada no carregamento de 25% (275 N) rompeu em um tempo superior a amostra ensaiada na carga de 824 N (Figura 4.26 (b)), pois apresentou uma maior quantidade de regiões rugosas, caracterizando a fratura em dúctil. Essas imagens nos permitem concluir também que a carga (tensão mecânica) é um fator determinante para o *ESC*, uma vez que quanto maior o nível de carregamento, maior a quantidade de regiões lisas (fratura frágil).



**Figura 4.26** – Micrografia da superfície de fratura do PHB, ensaiado por relaxação de tensão na presença do fluido NaOH (3M). (a) 25% - 275 N e (b) 75% - 824 N.

#### **4.8 Superfícies de Fratura de amostras de PHB, ensaiadas por Fadiga**

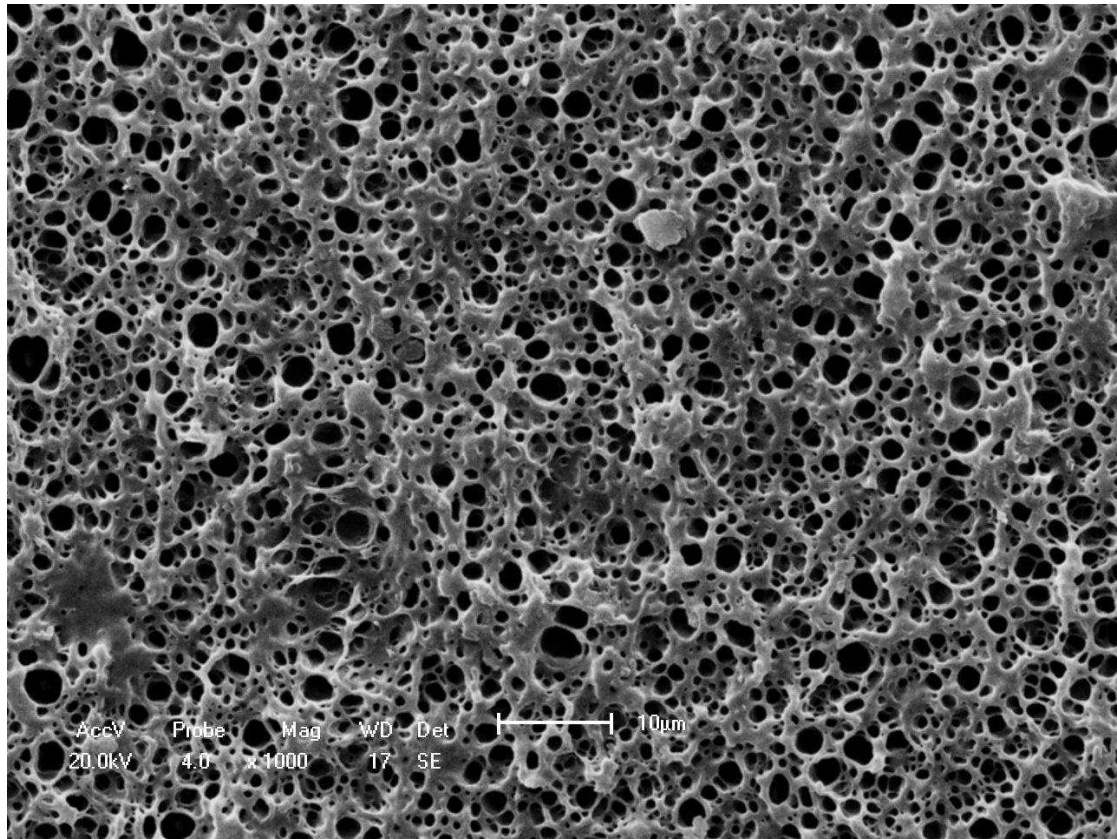
Na Figura 4.27 estão apresentadas as superfícies de fratura em uma vista de topo (extremidade-centro-extremidade), dos corpos de prova de PHB

submetidos ao ensaio de fadiga na ausência e na presença do fluido NaOH (3M) no nível de carregamento de 50% (549 N). Pode-se observar na Figura 4.27 (a) uma maior quantidade de regiões rugosas (característica de fratura dúctil) quando comparada com a Figura 4.27 (b), indicando uma maior ductilidade para a amostra ensaiada na ausência do fluido. Na Figura 4.27 (b) observa-se uma grande quantidade de regiões lisas ao longo de toda a superfície de fratura, caracterizando a fratura frágil. Esse comportamento está de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de fadiga onde, na amostra ensaiada na presença do fluido, (Figura 4.27 (b)) houve uma grande redução no número de ciclos em comparação com a amostra testada na ausência de fluido (Figura 4.27 (a)), provavelmente devido a agressividade do fluido NaOH, contribuindo para uma propagação mais rápida das trincas. Pode-se observar também na parte superior da Figura 4.27 (b), um furo ou poro (defeito interno da amostra) que pode ter contribuído também para a redução do número de ciclos, pois trata-se de um ponto concentrador de tensão.



**Figura 4.27** – Micrografia da superfície de fratura do PHB, ensaiado por fadiga na carga de 549 N. (a) Na ausência do Fluido e (b) Na presença do Fluido NaOH (3M).

A Figura 4.28 está mostrando uma ampliação da região central da Figura 4.27 (b). Pode-se observar com bastante nitidez a formação de crazes na amostra.



**Figura 4.28** – Ampliação da região central da superfície de fratura do PHB, ensaiado por fadiga na carga de 549 N na presença do Fluido NaOH (3M).

## Capítulo 5

# Conclusões

Os resultados obtidos para os ensaios tensão versus deformação do PHB e do PHBV, utilizando quatro níveis de taxas de deformação evidenciaram que o fluido utilizado e as diferentes taxas afetaram moderadamente as propriedades mecânicas dos polímeros estudados. Comparando os ensaios realizados com e sem fluido, observou-se que menores taxas de deformação promoveram uma maior redução na resistência à tração e na deformação, provavelmente pelo maior tempo de contato do fluido com os polímeros PHB e PHBV. Foi verificado por meio de ensaios visuais e microfotografias, uma alteração na aparência superficial das amostras com formação de microfissuras, por conta do contato com o fluido ativo NaOH.

Nos ensaios de relaxação sob tensão na presença (NaOH – 3M) e na ausência de fluido tanto no PHB como no PHBV, foi observado o aumento da taxa de relaxação à medida em que a força aplicada foi aumentando, provavelmente devido ao maior espaçamento proporcionado para a difusão do agente de ESC. Ainda nos ensaios de relaxação, na ausência do fluido, todas as amostras de PHB e PHBV suportaram os 20 minutos programados nos diferentes níveis de carregamento utilizados. Em contrapartida todas as amostras em contato com NaOH romperam durante o teste de relaxação em todas as forças estudadas, com os tempos de ruptura diminuindo com o aumento da força aplicada, tanto para o PHB como para o PHBV. As fissuras observadas foram maiores para as amostras testadas nos maiores níveis de carregamento no PHB e no PHBV.

Foram observadas maiores taxas de relaxação para o PHB quando comparado com o PHBV, exceto no ensaio sem a presença do fluido e no nível de carregamento correspondente a 25% da força máxima de tração, provavelmente devido aos maiores tempos de ruptura apresentados nas amostras de PHBV.

Por meio do ensaio de DSC foi confirmado que o PHBV possui um grau de cristalinidade menor do que o PHB, o que foi atribuído à presença do comonômero HV na sua estrutura.

Nos ensaios de fadiga foi observado o aumento no número de ciclos à medida que diminui a tensão tanto no PHB como no PHBV na presença e na ausência do fluido. Só é possível determinar o limite de fadiga por meio da curva S-N, para o PHB e o PHBV nos ensaios realizados sem a presença do fluido, uma vez que no menor carregamento utilizado, 25%, as amostras não romperam.

O ensaio de absorção não foi conclusivo, já que as amostras de PHB e PHBV apresentaram mudança de comportamento ao longo dos dias de ensaio.

As imagens de MEV mostraram-se compatíveis com os resultados de propriedades mecânicas (tensão-deformação, relaxação e fadiga).

## Capítulo 6

---

### Sugestões para Pesquisas Futuras

- Avaliar o efeito de outros fluidos na ESCR tanto no PHB como PHBV, utilizando as mesmas condições do presente estudo;
- Avaliar o efeito de concentrações maiores de NaOH no PHB e no PHBV;
- Avaliar a ESCR do PHB e do PHBV em outros níveis de carregamento sob relaxação de tensão;
- Avaliar a ESCR do PHB e do PHBV em outros níveis de carregamento sob fadiga;
- Avaliar o efeito de stress cracking utilizando um valor fixo de carga para os dois polímeros (PHB e PHBV).



## Capítulo 7

# Referências Bibliográficas

AFONSO, E. D. **Desenvolvimento de produtos de plásticos biodegradáveis**. Porto Alegre: SENAI-RS, 2006.

ALTSTAEDT, V.; KEITER, S.; RENNER, M.; SCHLARB, A. Environmental Stress Cracking of Polymers Monitored by Fatigue Crack Growth. **Experiments. Macromolecular Symposia**. Hamburg, v. 214, n.1, p. 31- 46, 2004.

ANNUAL BOOOK of **ASTM STANDARDS**, Terminology relating to plastics, D 883, v 08.01

ARNOLD, J. C. Environmental stress cracking in glassy polymers, **Trends in Polymer Science**, v. 4, n. 12, p.403-408, 1996.

ARNOLD, J. C. The effects of diffusion on environmental stress crack initiation in PMMA. *Journal of Materials Science*, v. 33, n. 21, p.5193-5204. 1998.

BARHAM, P. J.; KELLER, A.; OTUN, E. **Journal Materials Science**. v. 19, p. 2781-2794, 1984.

BERNIER, G. A.; KAMBOUR, R. P. The role of organic agents in the stress crazing and cracking of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). **Macromolecules**, v. 1, p. 393-400, 1968.

BROGNOLI, R. **Plásticos biodegradáveis de polialcanoatos: copolímeros de Polihidrixibutiratos e Polihidroxicvaleratos**. Porto Alegre: PPGEM/UFRGS, 2000.

BRUNEL, D. G. **Influência da Incorporação de Aditivos nas Propriedades do poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) - PHBV**. 2008.

153p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

CALLISTER JR, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais – Uma abordagem Integrada**. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Editora LCT, 2006.

CHANDRA, R.;RUGSTGI, R. Biodegradable Polymers – **Polymer Science**, London, v.23, p.1273-1335, 1998.

CHIELLINI, E.; SOLARO, R. Biodegradable Polimeric Materials. **Advanced Materials**. Pisa, v.8, n.4, p.305-313, 1996.

COLIM, G. M. **Fadiga dos Materiais**. 2006. PCC 5726 – Princípios da Ciência dos Materiais aplicados aos Materiais de Construção. Departamento de Engenharia Civil. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

COSTA, P. R. Y.; MACHADO, M. L. C.; PEREIRA, N. C.; MIRANDA, L. F.; PRADELLA, J. G. C. Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas de Compósitos PHB (polihidroxibutirato) / Pó de Madeira. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, **Anais 17º CBECIMat** - 2006, p. 2913-2924.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 1ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2009.

DOYLE, M. J. Fracture of crazes by the propagation of interfacial stress waves. **Journal of Materials Science**, v. 17, p. 204-210. 1982.

KTSTI, M. J. Uma Breve visão geral sobre plásticos biodegradáveis. Canadá, **OPI-Oxo-biodegradable Plastics Institute**, 2005.

Embanews, São Paulo, Brasil, n. 163, p. 34, 2004.

FAO. **Velho mundo tem boas novas em biopolímeros**. Disponível em: < <http://www.fao.org> >. Acesso em: 28 de abril de 2010.

FOOK, M. V. L.; **Desenvolvimento de técnica de deposição de hidróxiapatita pelo método biomimético na superfície de polietileno de ultra-alto peso molecular para aplicação como biomaterial.** São Paulo, 2005.

FRANCHETTI, S. M. M., MARCONATO, J. C. Polímeros Biodegradáveis – Uma Solução Parcial para Diminuir a Quantidade dos Resíduos Plásticos.

**Revista Química Nova.** Rio Claro, v.29, n.4, p. 811-816, 2006.

HANSEN, C. M. On Predicting Environmental Stress Cracking in Polymers. **Polymer Degradation and Stability.** Denmark, v.77, n.1, p.43-53, 2002.

JANSEN, J. A., Environmental Stress Cracking – THE PLASTIC KILLER. Environmental stress cracking is involved with some 25% of plastic part failures. **ADVANCED MATERIALS & PROCESSES.** Berlin, v.162, n.6, 50 - 53p., 2004.

KIRBAS, Z.; KESKIN, N.; GUNER, A. Biodegradation of polyvinylchloride (PVC) by white-rot fungi. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.63, p. 335–342, 1999.

KORNER, I.; REDEMANN, K.; STEGMANN, R. **Waste Management.** Hamburg – Germany, v.25, p. 409-415, 2005.

LEMOGNIE, M., Ann. Inst. Plast., 39, p. 144, in: SCOTT, G., GILLEAD, D.; **Degradable Polymers**, 1<sup>a</sup> ed., London: Chapman e Hall, p.271. 1995.

LEWIS. P. R., Environmental stress cracking of polycarbonate catheter connectors. **Engineering Failure Analysis.** Sitiges, v.16, n.6, p.1816-1824, 2009.

MOSKALA, E. J. A fracture mechanics approach to environmental stress cracking in poly(ethyleneterephthalate). **Polymer.** Kingport, v. 39, n.3, p. 675-680. 1998.

MOSKALA, E. J.; JONES M. Evaluating environmental stress cracking of medical plastics. **Medical Plastics and Biomaterial Magazine**, May, 1998.

NONATO V. R.; P. MANTELATTO E.; ROSSELL C. E. V. Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Piracicaba, v.57, p.1-5, 2001.

PACHEKOSKI, W. M. **Desenvolvimento de Blendas Poliméricas biodegradáveis constituídas de poli(hidroxibutirato) – PHB e poli(acido láctico) – PLA para a fabricação de filmes**. 2006. 158p. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

PACHIONE, R. **Movimentação da indústria justifica prognóstico positivo para o avanço do conceito no país**. Publicada em Maio, 2004. Disponível: <http://www.plastico.com.br/revista/pm355/biodegradavel1.html>. Acessado em 17/05/2010.

PELICANO, M. **Desenvolvimento de Blendas de PHBV e Ecoflex®**. 2008. 129f. Dissertação de Mestrado. Departamento de engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

QUENTAL, A. C. **Blendas de PHB e PETG: formação de um copoliéster aromático/alifático via processamento reativo**. 2004. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. 1ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RAMANI, R.; RANGANATHAIAH, C. Degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene and Polycarbonate by UV Irradiation. **Polymer Degradation and Stability**. Pune, v.69, p. 347-354, 2000.

RAPRA, Testing for Environmental Stress Cracking. 2008. <http://www.rapra.net/consultancy/enviromental-testing-enviromental-stress-cracking.asp>. Acessado em 20-05-2010.

ROSA, D. S.; CARRARO, G. Avaliação de plásticos biodegradáveis sob envelhecimento acelerado em solo com diferentes pH, in: 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, **Anais** 274, Águas de Lindóia – Brasil, 7-10 Nov., 1999.

ROSA D.S.; CHUI Q.S.H.; FILHO R. P.; AGNELLI J.A M. Avaliação da Biodegradação de Poli- $\beta$ - (Hidroxibutirato), Poli- $\beta$ - Hidroxibutiratocovalerato) e Poli- $\epsilon$ -(caprolactona) em Solo Compostado, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.12, n.4, p. 311-317, 2002.

SANCHES, N.B.; DIAS, M. L.; PACHECO, E. B. A. V. Environmental stress cracking behavior of bottle and fiber grade poly(ethylene terephthalate) in contact with aqueous amine solutions. **Polym. Eng. Sci.** v. 48, p. 1953-1962, 2008.

SCHEIRS, J. **Compositional and Failure Analysis of Polymers**. Chicester: Wiley, 2000.

SCOTT, G. GILLIEAD, D.; **Degradable Polymers – Pinciples and Applications**, 1ª ed., London: Chapman e Hall, 1995, 271 p.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6ª Ed. Sorocaba: Pearson Education, 2008.

SHAMA, R.; RAY, A. R.; J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys., C35(2), p. 327-359, 1995.

SIGBRITT, K.; ALBERTSSON, A. C. Biodegradable Polymers and environmental interaction. **Polymer Engineering and Science**, Stockholm, v.38, n.8, p. 1251-1253, 1998.

SMITH, A. P.; SPONTAK, R. J.; ADE, H. On the similarity of macromolecular sponges to high-energy process: mechanical milling vs. irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 72, 519-524. 2001.

SOARES, A. Q.; OLIVEIRA, L. F.; RABELO, D.; SOUSA, A. R.; Polímeros Biodegradáveis: Novas perspectivas para as ciências farmacêuticas. **Revista Eletrônica de Farmácia Suplemento**. v. 2, n.2, p. 202-205, 2005.

SOTERO, A. P. **Plásticos Biodegradáveis trazem melhorias ambientais**. Publicado em : Agosto, 2000. Disponível: <http://www.jorplast.com.br/jpago00/ago006.html> . Acesso em: 17/05/2010.

SOUSA, A.R.; AMORIM, K.L.E.; MEDEIROS, E.S.; MELO, T.J.A.; RABELLO, M.S. The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**. v.91, n.7, p. 1504-1512, 2006.

SOUSA, A.R.; ARAUJO, E. S.; CARVALHO, A. L.; RABELLO, M. S.; WHITE, J.R. The stress cracking behavior of poly(methyl methacrylate) after exposure to gamma radiation. **Polymer Degradation and Stability**. v. 92, p. 1465-1475, 2007.

SOUSA, A. R. **Estudo do Efeito Combinado da Degradação por Radiação Gama e Fratura Sob Tensão Ambiental (ESC) nas Propriedades de Polímeros Vítreos**. 2008. 210p. Tese de Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares - Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

SQUIO, C. R.; ARAGÃO, G. M. F.; Estratégias de Cultivo para Produção dos Plásticos Biodegradáveis Poli(3-Hidroxibutirato) e Poli(3-Hidroxibutirato-co-3-Hidroxivalerato) por Bactérias. **Revista Química Nova**. v.27, n.4, p.615-622, 2004.

TEÓFILO, E. T. **Estudo do fenômeno de stress cracking em Poli(Tereftalato de etileno) (PET)**. 2009. 111p. Dissertação de Mestrado

em Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

TEÓFILO, E. T.; MELO, R. N.; SILVA, S. M. L.; RABELLO, M. S. Stress cracking e ataque químico do PET em diferentes agentes químicos – **Polímeros**, São Carlos, v.19, n.3, p.202-211, 2009.

WANG, H. T., PAN, B. R., DU, Q. G., LI, Y. Q.. Test Method the strain in the test environmental stress cracking of plastics. **Polymer Testing**. China, v.22, p.125-128, 2003.

WHITE, J. R.; TURNBULL, A. Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modeling. **Journal Materials Science**. v. 29, p. 584-613, 1994.

WILLIAMS, D. F.; **Definitions in Biomaterials**, Elsevier: Amsterdam, 72 pp.,1987.

WRIGHT, D. C. **Environmental Stress Cracking of Plastics**. 1<sup>a</sup> ed. Shawbury: Rapra Technology Limited, 1996.

ZANATTA, D.; MELLER, G. T.; GALVAN, J. M.; **Polímeros Biodegradáveis**, Florianópolis, 2008.

ZENECA. Biopol® properties and processing: Zeneca bio products datasheet. [s.l]: ZENECA, 1993.

ZHOU, H. **Effects of Microcrystallinity on Physical Aging and Environmental Stress Cracking of Poly (ethylene terephthalate) (PET)**. 2005. 241p. Tesis of Chemical Engineering. University of Toledo.