



EFEITO DE ETANOL NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE  
POLI(ÉTER ÉTER CETONA) (PEEK)

Agmar José de Jesus Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Rio de Janeiro

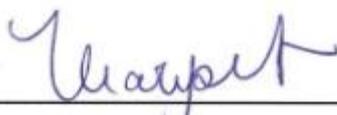
Abril de 2012

EFEITO DE ETANOL NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE  
POLI(ÉTER ÉTER CETONA) (PEEK)

Agmar José de Jesus Silva

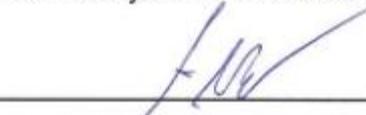
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



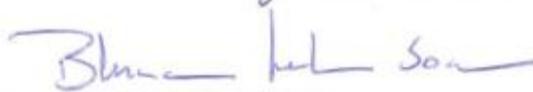
---

Profª. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.



---

Prof. Cêlio Albano da Costa Neto, Ph.D.



---

Profª. Bluma Guenther Soares, D.Sc.



---

Prof. Antonio Henrique Monteiro da Fonseca Thomé da Silva, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL  
ABRIL DE 2011

Silva, Agmar José de Jesus

Efeito de Etanol nas Propriedades Físico-mecânicas de Poli(éter éter cetona)(PEEK)/Agmar José de Jesus Silva. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XXI, 150 p.: il; 29,7 cm

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Dissertação (mestrado) – UFRJ / COPPE / Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 130 - 139.

1. Compatibilidade. 2. Poli(éter éter cetona). 3. Etanol anidro e etanol hidratado. I. Costa, Marysilvia Ferreira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

## Dedicatória

*"Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e inocente, e, portanto, é o que temos de mais valioso."*

*Albert Einstein (1879 - 1955).*

*Dedico esta dissertação aos meus pais,  
José e Divina, e à minha Vó Valdivina.*

## **Agradecimentos**

Primeiramente à Deus pela iluminação dos meus caminhos;

A todos os funcionários, técnicos, amigos e colegas de trabalho do LabPol pelas camaradagens, materiais de apoio, trocas cotidianas de informações e aprendizados, principalmente aos colegas de mestrado e doutorado do laboratório. Obrigado;

À professora Marysilvia Ferreira da Costa pela dedicação, orientação e pela oportunidade do meu ingresso no LabPol, onde pude adquirir muitos conhecimentos com o desenvolvimento deste trabalho;

Aos meus pais e irmãos, principalmente ao Osvaldo José de Jesus Silva pelo apoio e pelas valiosas dicas nos softwares de tratamento de dados. Também agradeço à Suellem Gonçalves, pelo carinho e atenção prestados;

À Nara Berry por ter vindo à banca de qualificação deste trabalho e ter contribuído com incentivo e excelentes dicas de melhorias;

Ao Senhor Roberto Medeiros da Silva e à equipe do Heraldo de Marins, pelo apoio no dia-a-dia nos trabalhos realizados no LabPol;

Ao Rodrigo Xavier Moraes e à Ana Paula Duarte Moreira, do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM), pelas análises de DSC e DRX;

A todos os outros laboratórios da COPPE/UFRJ, os quais eu utilizei e ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), pela disponibilidade dos mais diversos equipamentos;

Às professoras da UFOP, Viviane Martins Rebello dos Santos e Kátia Monteiro Novack, pelo apoio e incentivo para este curso de mestrado. Obrigado pela prestatividade;

A CAPES pelo indispensável apoio financeiro através da concessão da bolsa de estudos e à Victrex pela doação do polímero carro-chefe deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

EFEITO DE ETANOL NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS  
DE POLI(ÉTER ÉTER CETONA) (PEEK)

Agmar José de Jesus Silva

Abril/2012

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A distribuição e transporte de etanol das plantas industriais até os centros consumidores no Brasil têm sido cada vez mais realizados pelo modal dutoviário, o que deixa o fluido transportado sujeito à problemas com a qualidade, os quais estão associados à processos químicos corrosivos que podem alterar as características físico-químicas do produto. Neste contexto, este trabalho foi desenvolvido com o intuito de verificar a compatibilidade do poli(oxi-1,4-fenileno-oxi-1,4-fenilenocarbonil-1,4-fenileno) (PEEK), em ensaios de envelhecimento químico em etanol anidro e hidratado, com temperatura controlada (60°C), como material polimérico de alto desempenho para ser usado futuramente na manufatura de dutos co-extrudados, ou como camada (“*liner*”), em estruturas para transporte destes fluidos. Em paralelo uma poliamida 11 plastificada foi processada por moldagem por compressão e utilizada como material de validação da metodologia e verificação da eficácia do sistema de envelhecimento químico. Testes de tração, de microdureza instrumentada e de DMTA levaram a conclusão de que o PEEK não sofreu significativo gradiente de propriedades mecânicas (módulo elástico e limite de resistência) e que a metodologia aplicada foi eficaz, dadas as notáveis alterações ocorridas nas propriedades mecânicas do material de referência, a poliamida 11. Além disso, técnicas de caracterização química e estrutural de polímeros mostraram que a cristalinidade do PEEK parece não ter se alterado no volume e que não houve mudanças nas bandas típicas de absorção nem na estabilidade química do polímero. Ademais, verificou-se em ensaios de ganho de massa, que a sua absorção de etanol anidro e hidratado foi insignificante (~zero), e teve um comportamento aparentemente não Fickiano, ao contrário do que ocorreu com o material de referência.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EFFECT OF ETHANOL ON THE PHYSICAL - MECHANICAL PROPERTIES  
OF POLI(ETHER ETHER KETONE) (PEEK)

Agmar José de Jesus Silva

April/2012

Advisor: Marysilvia Ferreira da Costa

Department: Metallurgic and Materials Engineering

Distribution and transport of ethanol from industrial plants to consumer centers in Brazil has been increasingly performed by dedicated pipelines that may become a problem due to contamination as a result of corrosive processes which can alter physical and chemical characteristics of the transported fluid. Therefore, this work aimed to investigate the compatibility of poly(oxy-1,4-phenylene-oxy-1,4-phenylene-carbonyl-1,4-phenylene) (PEEK) with ethanol fuel based on aging tests of the polymer in anhydrous and hydrated alcohols at the temperature of 60°C and atmospheric pressure, as high performance thermoplastic polymer for future use in the manufacture of the co-extruded pipelines or as an internal layer ("liner") at ethanol transport structures. At the same time, a plasticized polyamide 11 was processed by compression molding and used as reference material for methodology validation and verification of the effectiveness of the chemical aging system. Tensile tests, microhardness measurements and DMTA analysis led to the conclusion that the PEEK polymer not presented significant changes in the elastic modulus and ultimate tensile strength and that the applied methodology was effective, given the notable changes in mechanical properties of the polyamide 11, reference material. Moreover, techniques of chemical and structural polymer characterization showed that the PEEK not presented changes neither in its crystallinity value in its volume or in their typical absorption bands or in its chemical stability. Finally, it was observed that PEEK had a lower and insignificant mass absorption of anhydrous and hydrated ethanol (~zero), and had an apparently non Fickian behavior, in contrast what has happened with the reference material.

## Sumário

Lista de Figuras .....	x
Lista de Tabelas .....	xvi
Lista de Abreviações, Símbolos e Nomenclatura .....	xviii
Capítulo 1: Introdução.....	1
Capítulo 2: Revisão bibliográfica.....	5
2.1. O Etanol.....	5
2.2. Processo produtivo do etanol.....	5
2.3. Cenário nacional e mundial.....	7
2.4. Os dutos na logística de transporte de etanol .....	7
2.5. Polímeros e o poli(éter éter cetona) (PEEK) .....	10
2.5.1. Síntese química .....	12
2.5.2. Estrutura esferulítica, cela unitária e cristalinidade.....	14
2.5.3. Envelhecimento de polímeros .....	17
2.5.4. Envelhecimento térmico e a cristalinidade .....	18
2.5.5. Envelhecimento térmico e as propriedades mecânicas.....	20
2.5.6. Comportamento térmico dinâmico mecânico (DMTA) .....	22
2.6. Poliamida 11 (Nylon 11).....	28
2.6.1. Estrutura cristalina e propriedades químicas.....	30
2.6.2. Envelhecimento químico da poliamida 11 e propriedades mecânicas.....	32
2.7. Envelhecimento químico, difusão de fluidos em polímeros e a Lei de Fick .....	36
Capítulo 3: Materiais, metodologia e caracterizações experimentais .....	43
3.1. Materiais .....	43
3.1.1. Poli(éter éter cetona) (PEEK).....	43
3.1.2. Meios e reatores de envelhecimento químico .....	43
3.1.3. Processamento da poliamida 11 .....	44
3.2. Metodologia .....	47
3.2.1. Ensaios de envelhecimento e de variação de massa .....	47
3.3. Caracterizações experimentais .....	51
3.3.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	51
3.3.2. Calorimetria diferencial exploratória (DSC) .....	52
3.3.3. Difração de raios-x (DRX) .....	53
3.3.4. Análise termogravimétrica (TG) .....	54
3.3.5. Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA) .....	55
3.3.6. Ensaios mecânicos de tração .....	56
3.3.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	58

3.3.8. Avaliação da Dureza Shore D .....	59
3.3.9. Microdureza instrumentada.....	59
3.4. Tratamentos estatísticos dos dados.....	64
Capítulo 4: Resultados e discussão .....	68
4.1. Variação de massa e coeficiente de difusão (D) .....	68
4.2. Densidade de Arquimedes.....	73
4.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	76
4.4. Calorimetria diferencial exploratória (DSC) .....	79
4.5. Difração de raios-x (DRX) .....	83
4.6. Análise termogravimétrica (TG) e derivada termogravimétrica (DTG).....	89
4.7. Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA).....	94
4.8. Ensaio mecânicos de tração .....	99
4.9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	103
4.10. Avaliação da Dureza Shore D .....	108
4.11. Microdureza instrumentada.....	109
Capítulo 5: Conclusões.....	127
Capítulo 6: Sugestões.....	129
Capítulo 7: Referências bibliográficas.....	130
Anexo 1: Tabela de Distribuição F e Tabela de Distribuição <i>t Student</i> . .....	140
Anexo 2: Resultados dos Testes F e <i>t Student</i> . .....	142
Anexo 3: Curvas de DSC (primeiro e segundo aquecimentos) do PEEK em função do tempo e da condição de envelhecimento. ....	148
Anexo 4: Curvas de DSC (primeiro e segundo aquecimentos) da poliamida 11 em função do tempo e da condição de envelhecimento.....	149

## Lista de Figuras

Figura 1: Fluxograma global do processo produtivo do etanol, com os estágios preparação até as etapas de obtenção das formas anidra e hidratada (Adaptado de <a href="http://www.deboni.he.com.br/com.br/etanol.pdf">http://www.deboni.he.com.br/com.br/etanol.pdf</a> ). .....	6
Figura 2: Quadro de localização das usinas de etanol no Brasil em 2008 (TOLMASQUIM <i>et al.</i> , 2008). .....	8
Figura 3: Quadro da distribuição espacial das usinas de etanol existentes em 2008 no Brasil (TOLMASQUIM <i>et al.</i> , 2008) .....	9
Figura 4: Demonstrativo da previsão de exportação brasileira de etanol nos próximos anos (MEGIOLARO, 2009). .....	10
Figura 5: Unidade repetitiva da cadeia do poli(éter éter cetona) (GIANTES, 1994). ....	11
Figura 6: Comparativo entre a densidade de dois compósitos PEEK diferentes (o VICTREX PEEK UD Carbon Tape e o VICTREX PEEK Carbon Fabric) e outros polímeros de engenharia (a), e entre a resistência mecânica específica do mesmo grupo de materiais (b) (Adaptado de <a href="http://vicvictrex.com/docs/literature-docs/619CompositeFlyeren_br.pdf">http://vicvictrex.com/docs/literature-docs/619CompositeFlyeren_br.pdf</a> ). .....	12
Figura 7: PEEK semicristalino sintetizado pela reação da 4,4'-difluorbenzofenona e o sal de bisfenolato de potássio (a) (ATTWOOD <i>et al.</i> , 1981) <i>apud</i> (NGUYEN e ISHIDA, 1987). .....	13
Figura 8: Esquema genérico da produção química do PEEK, construído com base no acompanhamento do processo reacional por técnicas de microscopia e de peso molecular (YANG <i>et al.</i> , 2009). .....	13
Figura 9: Esferulito com lamelas radiais dispostas numa simetria cilíndrica num filme nanométrico de PEEK (DAVIS e LOVINGER, 1985) <i>apud</i> (NGUYEN e ISHIDA, 1987). .....	14
Figura 10: Representação esquemática da cadeia principal (a) e da célula unitária ortorrômbica do PEEK (b) (BLUNDEL e DAWSON, 1980) <i>apud</i> (NGUYEN e ISHIDA, 1987), (KURTZ e DEVINE, 2008). .....	15
Figura 11: Curvas de DSC a 20°C.min <sup>-1</sup> para o material amorfo temperado (curva A) e para as amostras cristalizadas isotermicamente a: 320°C por 16 h (curva B), 310°C por 1 h (curva C), 270°C por 1 h (curva D), 230°C por 1 h (curva E) e 200°C por 1h (curva F) (OSBORN e BLUNDEL, 1983). .....	16
Figura 12: Curvas de DSC a 20°C/min para amostras de PEEK recozidas após serem aquecidas por diferentes temperaturas: (A) 160°C por 1 hora, (B) 210°C por 1 hora, (C) 260°C por 1 hora e (D) 310°C por 1 hora (GIANTES, 1994). .....	17

Figura 13: Curvas de DSC para amostras de PEEK envelhecidas (A) e não envelhecidas (R) (COPADANNO <i>et al.</i> , 1997). .....	18
Figura 14: Efeito do tempo de envelhecimento nas respostas de DSC em laminados de compósitos unidirecionais de PEEK à temperatura de 250°C (a), e de 310°C (b) (BUGGY e CAREW, 1994). .....	19
Figura 15: Curvas tensão <i>versus</i> deformação de amostras de PEEK não envelhecidas (—) e envelhecidas (----) para diferentes temperaturas, por dois meses (COPADANNO <i>et al.</i> , 1997). .....	21
Figura 16: Representação do Modelo de Voigt, com os elementos mola e amortecedor associados em série (WASILKOSKI, 2006), (SHAW e MACKNIGHT, 2005). .....	23
Figura 17: Representação do Modelo de Maxwell-Voigt com a resposta da deformação em função do tempo (SHAW e MACKNIGHT, 2005). .....	24
Figura 18: Comportamento dinâmico-mecânico típico para polímeros lineares amorfos (AKCELRUD, 2007). .....	27
Figura 19: Módulo de armazenamento (a) e tangente de perda <i>versus</i> temperatura (b), para o PEEK amorfo (*), e envelhecido a 120°C por dois meses (▲)(COPADANNO <i>et al.</i> , 1997). .....	28
Figura 20: Representação da estrutura química da poliamida 11 (LADIK, 2001). .....	29
Figura 21: Representação da célula unitária $\alpha$ -triclínica da poliamida 11 (JOLLY <i>et al.</i> , 2002). .....	30
Figura 22: Difração de raios-x de baixo ângulo para filmes de poliamida 11 na forma cristalina pseudo-hexagonal ( $\delta'$ -forma), recozidas a 165°C, por diferentes tempos (ZHANG <i>et al.</i> , 2001). .....	31
Figura 23: Difração de raios-x de baixo ângulo para filmes de poliamida 11 na forma cristalina pseudo-hexagonal ( $\delta'$ -forma), estirados a diferentes temperaturas (ZHANG <i>et al.</i> , 2001). .....	32
Figura 24: Comportamento da absorção de metanol pela poliamida, em diferentes temperaturas (API, 2003). .....	33
Figura 25: Curvas de variação de massa em água e óleo para as poliamidas 6 e 11, envelhecidas em diferentes tempos (NOVAIS, 2005). .....	34
Figura 26: Curva tensão <i>versus</i> deformação à temperatura ambiente, para a poliamida 11 não envelhecida e após envelhecimento, com processo de desplastificação parcial (MACIEL, 2005) <i>apud</i> (WERTH <i>et al.</i> , 2002). .....	35
Figura 27: Espectros de DMTA, mostrando as relaxações de blendas de poliamida 11 aditivada, como função da concentração do aditivo, em mol de BBSA (N-butil benzeno sulfonamida), sendo: (1) 0%, (2) 9%, (3) 17% (4) 23% (SERPE e CHAUPART, 1996). .....	36

Figura 28: Gráfico típico de um comportamento de absorção Fickiana (ADAN e VAN DER WEL, 1999). .....	37
Figura 29: Espectros de FTIR, na região da carbonila, do PEEK amorfo, cristalino, e após ser exposto a diferentes solventes orgânicos clorados, por 24 horas, em câmara fechada (STUART e WILLIAMS, 1994).....	40
Figura 30: Curvas de avanço das trocas de ligações NH/ND para os diferentes agentes deuterantes (SIESLER e WU PEIYI, 1999).....	41
Figura 31: Corpos de prova de PEEK 450 G, Tipo I (ASTM D 638), empregados nos ensaios de envelhecimento químico. ....	43
Figura 32: Reatores empregados na realização dos ensaios de envelhecimento químico dos polímeros.....	44
Figura 33: Molde de aço inox utilizado na moldagem por compressão da poliamida 11. ....	45
Figura 34: Prensas hidráulicas Marconi MA 098/A (a) e Carver C/S/N 41000-915 (b).46	
Figura 35: Corpos de prova de poliamida 11 ainda no molde de aço, após o resfriamento a quente (a), e o material na condição final, após a retirada do molde e das rebarbas (b). ....	46
Figura 36: Parte dos corpos de prova de ganho de massa, organizados antes da imersão, sendo PEEK em (a) e poliamida 11 em (b), e durante imersão em etanol, sendo poliamida 11 em (c) e PEEK em (d). ....	47
Figura 37: Vista frontal dos banhos-maria empregados nos ensaios de envelhecimento químico (a), e vista superior (b), mostrando a acomodação dos reatores de envelhecimento no banho.....	48
Figura 38: Parte dos corpos de prova Tipo I ASTM D 638, preparados para o envelhecimento químico, sendo (a) e (b) poliamida 11 em etanol anidro e hidratado a 60°C, respectivamente, e (c) e (d) PEEK em etanol anidro e hidratado a 60°C, respectivamente. ....	49
Figura 39: Montagem experimental para determinação da densidade de Arquimedes. ....	50
Figura 40: Exemplo do cálculo da área total, integrada a partir da abcissa $y=0$ (a). Traçado do halo amorfo (b) (linha em vermelho), utilizado para cálculo das áreas abaixo (parte amorfa) e acima do halo (picos cristalinos) e, posteriormente, do grau de cristalinidade, $X_c$ . ....	54
Figura 41: Esquema do corpo de prova de formato Tipo I (ASTM D 638) (a), e geometria dos corpos de prova de PEEK (b) e poliamida 11 (c), que foram utilizados para os ensaios de tração.....	57

Figura 42: Modelo do cálculo da regressão linear dos dados de tensão <i>versus</i> deformação, para determinação do módulo elástico de tração. ....	58
Figura 43: Sistema para realização das análises de microdureza por microindentação instrumentada. ....	60
Figura 44: Esquema representativo da curva de indentação durante um ciclo completo de carga (P) e descarga (h) (OLIVER e PHARR, 1992). ....	61
Figura 45: Curvas carga <i>versus</i> profundidade do poli(metacrilato de metila) (PMMA), sem manutenção de carga máxima (a) e com 120 segundos de manutenção de carga máxima (b) (CONTE e RANDALL, 2006). ....	62
Figura 46: Curvas de variação mássica das amostras envelhecidas, a 60°C: PEEK em etanol anidro e hidratado (a), e poliamida 11 em etanol anidro e hidratado (b). ....	68
Figura 47: Gradiente de tonalidade dos corpos de prova de poliamida 11 envelhecidos em etanol anidro e hidratado, a 60°C, em diferentes tempos de imersão. ....	72
Figura 48: Comportamento da densidade antes e após o envelhecimento químico, a 60°C, sendo: (a) PEEK em etanol anidro, (b) PEEK em etanol hidratado, (c) poliamida 11 em etanol anidro, (d) poliamida 11 em etanol hidratado e, A = 14 dias, B = 30 dias, C = 60 dias, D = 90 dias, E = 120 dias. ....	75
Figura 49: Espectros de FTIR do PEEK não envelhecido (a) e envelhecido, a 60°C, por: 1 mês em etanol anidro (b), 1 mês em etanol hidratado (c), 3 meses em etanol anidro (d) e 3 meses em etanol hidratado (e). ....	77
Figura 50: Espectros de FTIR da poliamida 11 não envelhecida (a) e envelhecida a 60°C, por: 1 mês em etanol anidro (b), 1 mês em etanol hidratado (c), 3 meses em etanol anidro (d) e 3 meses em etanol hidratado (e). ....	78
Figura 51: Difrátogramas de raios-X do PEEK não envelhecido (a) e envelhecido a 60°C, por: 1 mês em etanol anidro (b), 1 mês em etanol hidratado (c), 3 meses em etanol anidro (d) e 3 meses em etanol hidratado (e). ....	84
Figura 52: Comparação, pelas técnicas de DRX e DSC, dos graus de cristalinidade do PEEK e da poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos em etanol anidro e hidratado a 60°C, para os tempos (t=0), (t=1 mês) e (t=3 meses). ....	86
Figura 53: Difrátogramas de raios-X da poliamida 11 não envelhecida (a) e envelhecida a 60°C, por: 1 mês em etanol anidro (b), 1 mês em etanol hidratado (c), 3 meses em etanol anidro (d), 3 meses em etanol hidratado (e). ....	88
Figura 54: Curvas termogravimétricas (a) e derivadas termogravimétricas (b) do PEEK não envelhecido e envelhecido nos tempos de 1 e 3 meses, em etanol anidro e hidratado a 60°C, sendo: (A) não envelhecidos, (B) 1 mês em etanol anidro, (C) 1 mês em etanol hidratado, (D) 3 meses em etanol anidro, (E) 3 meses em etanol hidratado. ....	90

Figura 55: Proposta mecanística para quebra da ligação carbonila do PEEK em duas posições diferentes, na faixa de temperatura de 450°C (adaptado de PATEL <i>et al.</i> , 2010). .....	91
Figura 56: Proposta mecanística para a quebra de uma ligação éter simultânea à quebra da uma ligação carbonila do PEEK, na faixa temperatura de 450°C (adaptado de PATEL <i>et al.</i> , 2010).....	92
Figura 57: Curva termogravimétrica (a) e derivada termogravimétrica (b) da poliamida 11 não envelhecida e envelhecida nos tempos de 1 e 3 meses, em etanol anidro e hidratado, a 60°C, sendo: (A) não envelhecida, (B) 1 mês em etanol anidro a 60°C, (C) 1 mês em etanol hidratado a 60°C, (D) 3 meses em etanol anidro a 60°C, (E) 3 meses em etanol hidratado a 60°C. ....	93
Figura 58: Comportamento da tangente de amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) do PEEK (a) e da poliamida 11 (b) com e sem envelhecimento, onde (A) = sem envelhecimento, (B) = envelhecidos 1 mês em etanol anidro a 60°C, (C) = envelhecidos 1 mês em etanol hidratado a 60°C, (D) = envelhecidos 3 meses em etanol anidro a 60°C e (E) = envelhecidos 3 meses em etanol hidratado a 60°C.....	95
Figura 59: Comportamento do módulo dinâmico de armazenamento ( $E'$ ) do PEEK (a) e da poliamida 11 (b) com e sem envelhecimento, sendo: (A) = sem envelhecimento, (B) = envelhecidos 1 mês em etanol anidro a 60°C, (C) envelhecidos 1 mês em etanol hidratado a 60°C, (D) = envelhecidos 3 meses em etanol anidro a 60°C, (E) = envelhecidos 3 meses em etanol hidratado a 60°C.....	97
Figura 60: Curvas médias de tensão <i>versus</i> deformação do PEEK e da poliamida 11 em função do tempo de envelhecimento em etanol anidro e hidratado a 60°C.....	99
Figura 61: Módulo de elasticidade ( $E$ ) e tensão no limite de escoamento ( $\sigma_y$ ) do PEEK e da poliamida 11, em função do tempo de envelhecimento a 60°C, sendo: (a) materiais não envelhecidos, (b) 1 mês em etanol anidro, (c) 3 meses em etanol anidro, (d) 1 mês em etanol hidratado e (e) 3 meses em etanol hidratado.....	102
Figura 62: Fractografias das superfícies laterais (a, c, e, g, i e k) e internas (b, d, f, h, j e l) após o ensaio de tração das amostras de PEEK não envelhecidas e envelhecidas em etanol anidro e hidratado a 60°C.....	104
Figura 63: Esquema representativo do processo de “ <i>crazing</i> ” de polímeros termoplásticos (HEARLE, 1982). ....	105
Figura 64: Fractografias das superfícies das amostras de poliamida 11 após o ensaio uniaxial de tração das amostras não envelhecidas e envelhecidas em etanol anidro e hidratado a 60°C. Curva tensão <i>versus</i> deformação da poliamida 11 não envelhecida (f) e envelhecida 1 mês em etanol anidro a 60°C (g). ....	107

Figura 65: Curvas força <i>versus</i> profundidade resultantes das matrizes de indentações (2x2) de 1 a 4, realizadas nas amostras de PEEK sem polimento. ....	110
Figura 66: Imagens de microscopia óptica ilustrando uma indentação em uma amostra de PEEK virgem e sem polimento (a), e após o processo de lixamento e polimento com alumina 2 µm (b). ....	110
Figura 67: Curvas força <i>versus</i> profundidade resultantes das matrizes de indentações (2x2) de 1 a 4, realizadas nas amostras de PEEK lixadas e polidas com alumina 2 µm. ....	111
Figura 68: Comportamento do módulo de elasticidade, da microdureza Vickers e da profundidade máxima alcançada para: M1 a M4 - matrizes de ordem (2x2) indentadas no PEEK sem polimento. M5 a M8: matrizes de ordem (2x2) indentadas no PEEK polido. ....	113
Figura 69: Microscopia óptica de uma matriz (2x2) (a), e uma região ampliada de uma indentação (b), exemplificando o modo que foram feitas as matrizes de indentações Berkovich. ....	114
Figura 70: Curvas força <i>versus</i> profundidade do PEEK e da poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos 1 e 3 meses, em etanol anidro e hidratado a 60°C. ....	116
Figura 71: Comportamento mecânico por microdureza instrumentada do módulo elástico instrumentado ( $E_{it}$ ), da microdureza instrumentada Berkovich ( $H_{it}$ ) e da profundidade máxima ( $h_{máx.}$ ), em diferentes estágios de envelhecimento, sendo: barra vermelha = materiais virgens barra verde = materiais envelhecidos por 1 mês em etanol anidro a 60°C, barra azul escuro = materiais envelhecidos por 1 mês em etanol hidratado a 60°C, barra azul marinho = materiais envelhecidos por 3 meses em etanol anidro a 60°C e barra cinza = materiais envelhecidos por 3 meses em etanol hidratado a 60°C. ....	119
Figura 72: Comportamento mecânico de fluência em 200 segundos, das amostras de PEEK e poliamida 11, nos diferentes estágios de envelhecimento. ....	122
Figura 73: Comparação dos módulos elásticos obtidos por tração, DMTA e microdureza instrumentada para o PEEK não envelhecido e envelhecido a 60°C, por em diferentes tempos, sendo: (a) PEEK virgem, (b) PEEK envelhecido 1 mês em etanol anidro, (c) PEEK envelhecido 3 meses em etanol anidro, (d) PEEK envelhecido 1 mês em etanol hidratado e (e) PEEK envelhecido 3 meses em etanol hidratado. ....	125
Figura 74: Comparação dos módulos elásticos obtidos por tração, DMTA e microdureza instrumentada para a poliamida 11 não envelhecida e envelhecida a 60°C, sendo: (a) virgem, (b) 1 mês em etanol anidro, (c) 3 meses em etanol anidro, (d) 1 mês em etanol hidratado e e (e) 3 meses em etanol hidratado. ....	126

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Algumas propriedades mecânicas da poliamida 11 plastificada e não plastificada (Adaptado de JACQUES, 2002).....	35
Tabela 2: Porcentagem de ganho de massa do PEEK amorfo, após exposição por 24 horas, sob temperatura ambiente, a diferentes hidrocarbonetos alifáticos clorados (Adaptado de STUART e WILLIAMS, 1994). ....	39
Tabela 3: Coeficientes de difusão medidos para os diferentes álcoois deuterados e para o óxido de deutério, em ensaios de imersão a 50°C (SIESLER e WU PEIYI, 1999). ....	42
Tabela 4: Coeficientes de difusão (D) do PEEK e da poliamida 11, envelhecidos em etanol anidro e hidratado, a 60°C. ....	70
Tabela 5: Medidas da densidade do PEEK e da poliamida 11, antes e após o envelhecimento, em etanol anidro e hidratado, a 60°C, calculadas para os diferentes tempos de imersão. ....	74
Tabela 6: Incrementos de volume da poliamida 11 envelhecida em etanol anidro e hidratado a 60°C, nos diferentes tempos empregados.....	76
Tabela 7: Bandas e tipos de vibrações características dos grupamentos do PEEK (DÍEZ PASCUAL, 2009), (YANG <i>et al.</i> , 2009).....	76
Tabela 8: Bandas e tipos de vibrações características dos grupamentos da poliamida 11 (WHITE e RHEE, 2002). ....	78
Tabela 9: Resultados das análises de DSC e valores de cristalinidades obtidos para o PEEK e para a poliamida 11, em função do tempo e do meio de envelhecimento. ....	80
Tabela 10: Cristalinidades ( $X_c$ ), do PEEK e da poliamida 11, obtidos por DRX, em função dos diferentes tempos de envelhecimento, comparadas aos valores obtidos por DSC (no 1º aquecimento). ....	85
Tabela 11: Reduções dos graus de cristalinidade ( $X_c$ ) calculados por DSC (1º aquecimento) e DRX, para as amostras de PEEK envelhecidas, a 60°C, em diferentes tempos em etanol anidro e hidratado.....	86
Tabela 12: Valores dos incrementos dos graus de cristalinidade ( $X_c$ ) calculados por DSC e DRX, para as amostras de poliamida 11 envelhecida em etanol anidro e hidratado a 60°C.....	89
Tabela 13: Resultados das curvas termogravimétricas e derivadas termogravimétricas do PEEK em função do tempo e do meio de envelhecimento.....	91
Tabela 14: Resultados das curvas termogravimétricas e derivadas termogravimétricas da poliamida 11, em função do tempo e do meio de envelhecimento. ....	94

Tabela 15: Temperaturas de amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) do PEEK e da poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos em etanol anidro e hidratado a 60°C, por diferentes tempos. ....	96
Tabela 16: Módulo elástico dinâmico de armazenamento ( $E'$ ) do PEEK e da poliamida 11 não envelhecidos e envelhecimento em diferentes situações. ....	98
Tabela 17: Resultados dos ensaios de tensão versus deformação, em função do tempo de envelhecimento a 60°C (com emprego 50 mm/min como velocidade do travessão). ....	99
Tabela 18: Dureza Shore D do PEEK e da poliamida 11, em diferentes estágios de envelhecimento em etanol anidro e hidratado a 60°C. ....	108
Tabela 19: Valores médios do módulo de elasticidade instrumentado ( $E_{it}$ ), da microdureza Vickers instrumentada ( $H_{it}$ ) e da profundidade máxima alcançada ( $h_{m\acute{a}x.}$ ) das matrizes (2x2) indentadas nas amostras de PEEK polido e sem polimento .....	112
Tabela 20: Resultados dos módulos instrumentados ( $E_{it}$ ), de microdureza instrumentada Berkovich ( $H_{it}$ ) e das profundidades máximas do indentador ( $h_{m\acute{a}x.}$ ), para o PEEK não envelhecido e envelhecido em diferentes tempos. ....	117
Tabela 21: Resultados dos módulos instrumentados ( $E_{it}$ ), de microdureza instrumentada Berkovich ( $H_{it}$ ) e de profundidades máximas do indentador ( $h_{m\acute{a}x.}$ ) para a poliamida 11 não envelhecida e envelhecida por diferentes tempos. ....	118
Tabela 22: Comparação dos valores de tensão no limite de escoamento ( $\sigma_t$ ), calculadas a partir da microdureza instrumentada ( $H_{it}$ ) e sua correlação com a tensão no limite de escoamento por tração ( $\sigma_y$ ), para o PEEK e a poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos a 60°C em diferentes situações. ....	123
Tabela 23: Módulos elásticos por tração, por DMTA e por microdureza instrumentada do PEEK e da poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos a 60°C por diferentes tempos. ....	125

## Lista de Abreviações, Símbolos e Nomenclatura

- Å – Angstroms
- $A_0$  – Área da Seção Transversal Inicial do Corpo de Prova
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- APC-2 – Compósitos de Matriz de PEEK Reforçados com Fibras de Carbono
- API – American Petroleum Institute
- API 5L X46 – Liga de Aço para Construção de Dutos
- API 5L X65 – Liga de Aço para Construção de Dutos
- Arkema – Empresa do Grupo Rilsan
- ASTM – American Society for Testing Materials
- ATR – Modo de Refletância Atenuada Total
- AVE – Video Extensômetro Avançado
- BBSA – N-butil benzeno sulfonamida
- BESNO P40 TLX – Poliamida 11 Plastificada da Arkema
- $C_2H_5OH$  – Molécula do Etanol
- CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CENPES - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras
- $CO_2$  – Gás Carbônico
- COPPE – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia
- (D) – Coeficiente de Difusão
- $D_2O$  – Óxido de Deutério
- DMSO – Dimetil-sulfóxido
- DMTA – Análise Térmica Dinâmico Mecânica
- DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória
- DRX – Difração de Raios-X
- DTG – Derivada da Análise Termogravimétrica
- $E'$  – Módulo Dinâmico de Armazenamento
- $E''$  - Módulo Dinâmico de Perda
- $E_i$  – Módulo Elástico do Indentador
- $E_{it}$  – Módulo Elástico Instrumentado
- $E_r$  – Módulo Elástico Reduzido
- EPE - Empresa de Pesquisa Energética do Governo Federal
- $E$  – Módulo Elástico de Tração
- (F) – Carga
- FTIR - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier
- $g$  – Aceleração da Gravidade

GPa – Gigapascal  
(*h*) – Descarregamento de Força  
*H<sub>it</sub>* – Microdureza Instrumentada  
*h<sub>máx.</sub>* – Profundidade Máxima  
HDPE – Polietileno de Alta Densidade  
*h<sub>f</sub>* – Profundidade Final  
‘H NMR – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio  
*I<sub>a</sub>* – Área Integrada Sob o Halo Amorfo  
*I<sub>c</sub>* – Área Integrada dos Picos Cristalinos de Difração  
ISO – International Organization for Standardization  
KBr – Brometo de Potássio  
LabPol – Laboratório de Polímeros  
*L* - Comprimento da Amostra  
LDPE - Polietileno de baixa densidade  
*l* – Espessura da Amostra  
LMCM – Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais  
MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento  
*M<sub>t</sub>* – Quantidade de Fluido Absorvido no Tempo *t*  
*M<sub>∞</sub>* – Valor da Absorção de Fluido no Início da Saturação  
*M<sub>i</sub>* – Massa Inicial  
*M<sub>f</sub>* – Massa Final  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
M1 – Matriz de Ordem (2x2) Indentada no PEEK sem Polimento  
M2 – Matriz de Ordem (2x2) Indentada no PEEK sem Polimento  
M3 – Matriz de Ordem (2x2) Indentada no PEEK sem Polimento  
M4 – Matriz de Ordem (2x2) Indentada no PEEK sem Polimento  
M5 – Matriz de Ordem (2x2) Indentada no PEEK Polido  
M6 – Matriz de Ordem (2x2) Indentada no PEEK Polido  
M7 – Matriz de Ordem (2x2) Indentada no PEEK Polido  
M8 – Matriz de Ordem (2x2) Indentada no PEEK Polido  
MPa – Megapascal  
*M<sub>p1</sub>* – Massa da Amostra do Polímero Pesada a Seco (ao ar)  
*M<sub>p2</sub>* – Massa da Amostra do Polímero Pesado em Água  
N<sub>2</sub> – Gás Nitrogênio  
Nylon 11 – Poliamida 11  
ND – Ligação de Nitrogênio com Deutério  
NH – Ligação de Hidrogênio

N-0464 – Norma Técnica da Petrobras que Trata da Construção, Montagem e Condicionamento de Dutos Terrestres

O<sub>2</sub> – Gás Oxigênio

(OD) – Símbolo de Substância Deuterada

(P) – Carregamento de Força

$P_{máx.}$  – Profundidade Máxima

PA 11 – Poliamida 11

PAC – Plano de Aceleração do Crescimento

PC – Policarbonato

PEEK – Poli (éter éter cetona)

PEEK 450 G – Poli(éter éter cetona) Puro

PEEK 450 AC 30 – Poli(éter éter cetona) Reforçado com 30% de Fibra de Carbono

PEEK 450 FC 30 – Poli(éter éter cetona) Reforçado com 30% de Fibra de Carbono misturada com Politetrafluoretileno

PEEK 450 GL 30 – Poli(éter éter cetona) Reforçado com 30% de Fibra de Vidro

PET – Poli(tereftalato de etileno)

Petrobras – Petróleo Brasileiro S/A

pH – Potencial Hidrogeniônico

PI – Poliimida

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

PP- Polipropileno

PPS – Poli(sulfeto de fenileno)

PS – Poliestireno

PVC – Policloreto de Vinila

Rilsan – Empresa Multinacional Fabricante de Poliamidas

SAXS – Difração de Raios-X de Baixo Ângulo

Sulfolane – Tetra metileno sulfona

tan  $\delta$  – Tangente de Amortecimento Mecânico

TCE – Tetracloroetano

TG – Análise Termogravimétrica

Transpetro – Petrobras Transporte S/A

$T_m$  – Temperatura de Fusão Cristalina

$T_g$  – Temperatura de Transição Vítreas

$T_c$  – Temperatura de Cristalização

$T_\alpha$  – Temperatura de Transição Correspondente à Relaxação  $\alpha$

$T_\beta$  – Temperatura de Transição correspondente à Relaxação  $\beta$

$t_1$  – Tempo  $t_1$

$t_2$  – Tempo  $t_2$

ÚNICA – União da Indústria e Comércio da Cana-de-Açúcar

UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Victrex – Empresa Multinacional Fabricante do PEEK

$X_c$  – Grau de Cristalinidade

$W$  – Largura da Amostra

$\sigma_y$  – Tensão no Limite de Escoamento Obtida por Tração

$\sigma_t$  – Tensão no Limite de Escoamento Calculada por Microdureza Instrumentada

$\nu$  – Razão de Poisson da Amostra Polimérica

$\nu_i$  – Razão de Poisson do Indentador

$\sigma$  – Carga

$\varepsilon$  – Deformação

$\Delta M\%$  – Variação da Massa

$\rho_{pol.}$  – Densidade do Polímero a 25°C

$\rho_{\acute{a}gua}$  – Densidade da Água a 25°C

$\Delta H_f$  – Entalpia de Fusão

$\Delta H_{100\%}$  – Entalpia de Fusão da Amostra Considerada 100% Cristalina

$2\theta$  – Ângulo de Difração

$(\Delta L)$  – Elongação

$\sigma_N$  – Tensão de Engenharia

$\varepsilon_N$  – Deformação de Engenharia

$\sigma_v$  – Tensão Verdadeira

$\varepsilon_v$  – Deformação Verdadeira

$\bar{X}$  = Média de um Conjunto de Valores

$s$  = Desvio Padrão Absoluto (Raiz Quadrada da Variância)

$DPR$  = Desvio Padrão Relativo

$s_1^2$  = Variância do Dados do Grupo 1

$s_2^2$  = Variância de Dados do Grupo 2

Teste F = Teste Estatístico (Teste de Fisher) para Análise de Variâncias

Teste *t Student* = Teste Estatístico de hipóteses para Comparação de Médias

$G.L.$  = Graus de Liberdade

$F_0$  = Valor do Parâmetro F do Teste F Calculado Matematicamente

$F_\alpha$  = Valor Tabelado do Parâmetro F do Teste F

$T_0$  = Valor do Parâmetro  $t$  do Teste *t Student* Calculado Matematicamente

$T_\alpha$  = Valor Tabelado do Parâmetro  $t$  do Teste *t Student*

$\mu_0$  e  $\mu_1$  = Parâmetros Hipotéticos de Análise do Teste *t Student* e do Teste F

## Capítulo 1: Introdução

Sabe-se que estão em construção ou planejamento cerca de 160 mil km de gasodutos, oleodutos e polidutos em todo o mundo. No Brasil, com a previsão de aumento significativo na produção de gás natural nas bacias marítimas nos próximos anos e pelo potencial crescimento do mercado de exportação de etanol, é clara a necessidade de se investir no modal de transporte dutoviário, seja pelas vantagens técnico-econômicas, seja pelo aspecto estratégico da interligação entre as diversas regiões produtoras e consumidoras do país, e assim, os biocombustíveis determinarão novas fronteiras para a malha nacional e internacional de dutos (VIANA, 2007).

O crescimento da produção de etanol no Brasil e a expansão do sistema de dutos para transporte do produto vêm tomando conta dos principais fóruns que tratam do assunto no Brasil e no mundo. Conforme VIANA (2007), segundo o diretor da Transpetro, até 2015 cerca de 30% do etanol produzido no Brasil será transportado por dutos. Nesse contexto, o Brasil já detém o terceiro maior programa de construção de dutos no mundo, atraindo o interesse internacional de fornecedores do setor e estimulando novas oportunidades de negócios e o desenvolvimento de tecnologias de P&D no Brasil e no exterior (VIANA, 2007).

Com relação aos tipos de dutos existentes, sabe-se que eles são na verdade linhas responsáveis pelo transporte de fluidos entre unidades produtoras ou de uma unidade para alguma planta de processamento em terra firme. Normalmente são chamados de oleodutos (transportador de óleo), gasodutos (transportadores de gás), polidutos (transportadores de mais de um fluido, por exemplo, petróleo e derivados), ou alcooldutos, no caso do transporte de etanol (SOUZA, 2008).

Existe hoje uma tendência mundial à utilização de aços de alta resistência mecânica destinados à fabricação de dutos (SOBRINHO, 2005). Nesse aspecto, ocorre que a majoritária quantidade dos dutos são construídos em ligas de aços, onde reside a maior quantidade de conhecimentos e experiências. Contudo, a expansão da tecnologia atual no assunto de dutos tem levado ao surgimento de novos materiais potenciais ou novos tipos de dutos (SOUZA, 2008).

Um destes materiais, bastante inovador e de alto desempenho mecânico, que tem sido muito estudado por grandes empresas e grupos de pesquisa no mundo atualmente, é o polímero poli(éter-éter-cetona) (PEEK), cujo nome científico é: poli[oxi-1,4-fenileno-oxi-1,4-fenilenocarbonil-1,4-fenileno] (COPADANNO *et al.*, 1997).

Neste contexto um fator que eleva o interesse em dutos poliméricos em relação aos dutos de aço é a possibilidade de contaminação do etanol pelo ferro dos dutos de aço-carbono, durante o transporte do álcool. Esse fato foi confirmado em pesquisas

recentes, conduzidas por MOREIRA *et al.*, (2010). Eles estudaram a corrosão das ligas API 5L X46 e API 5L X65 usadas na construção de dutos, frente ao etanol anidro, hidratado e também a uma mistura combustível brasileira (25% etanol e 75% gasolina). Os autores relataram que era aconselhável a realização de pinturas nas superfícies internas dos dutos de aço-carbono, com o objetivo de se evitar uma contaminação do etanol transportado, a qual poderia mudar a corrosividade do meio e/ou sua coloração pela contaminação do álcool com o ferro metálico, fato que é inaceitável pelo mercado consumidor. Um exemplo desse tipo controle na qualidade da gasolina brasileira pode ser verificado no conteúdo proposto pela resolução ANP número 36.

Outro fator que chama a atenção para o emprego dos dutos poliméricos é a possibilidade de soldagem por termofusão do polímero, o que além de consistir num método mais barato, garante proteção contra riscos de vazamento, em acordo com as regras propostas e descritas na norma N 0464, da estatal brasileira Petrobras, que trata da construção, montagem e condicionamento de dutos terrestres.

Com relação ao mercado do PEEK, ele tende a competir com o mercado do aço, em termos de aplicações, com a peculiaridade de que, no caso desse polímero, a oferta da matéria-prima é feita tanto na forma de semiacabados, de tubos ou na forma de tarugos, para posterior usinagem. Para este segmento, há uma novidade que é a introdução de um tipo em pó, para aplicação em revestimentos de tubulações industriais sujeitas a altas temperaturas (<http://www.plastico.com.br/revista/pm415/engenharia/engenharia02.html>).

Os tipos de polímeros PEEK produzidos pela Victrex e também por outros fabricantes no mundo têm substituído os metais, compósitos tradicionais e outros plásticos, com sucesso, em um crescente número de aplicações. Variedades desse polímero e compósitos com matriz de PEEK têm sido desenvolvidos visando a maximização de propriedades mecânicas e aumento da moldabilidade. Apesar do seu uso em substituição ao aço ainda ser limitado, o PEEK e os derivados poliariletercetonas são considerados como alguns dos materiais de mais alta performance do mundo atual, já tendo inúmeras aplicações industriais nos setores aeroespacial, automotivo, de tubos, de energia, indústria eletrônica e até na área médica. Neste contexto, os maiores benefícios do PEEK são a alta resistência mecânica, baixa densidade, baixo coeficiente de fricção, alta resistência ao desgaste, resistência química elevada e insolubilidade em solventes comuns, incluindo ácidos, sais e óleos, além ser um material que apresenta uma boa pureza, diminuindo riscos eventuais de contaminação (<http://victrex.com/br/products/victrex-peek-polymers/victrex-peek-polymers.php>).

Partindo-se destas considerações apresentada e levando-se em conta a grande necessidade e a importância da pesquisa científica de base, o objetivo global desse trabalho foi avaliar a compatibilidade do PEEK, através de ensaios de envelhecimento químico em etanol anidro e hidratado, como material potencial para ser futuramente coextrudado ou usado como “*liner*” (camada interna de dutos) na fabricação de estruturas para transporte destes fluidos, às quais contarão com diferencial de possuir propriedades anticorrosivas, garantia de um maior grau de leveza comparado ao duto de aço tradicional, além de desempenhar um comportamento mecânico satisfatório em termos de resistência mecânica e estrutural.

Já o objetivo específico foi aplicar a técnica de microdureza instrumentada na avaliação e acompanhamento do gradiente de propriedades mecânicas que poderia surgir, oriundo do envelhecimento químico do PEEK no etanol. Assim, esta técnica foi tomada como uma ferramenta de destaque no estudo e avaliação da compatibilidade desse polímero de engenharia frente ao etanol, servindo como uma técnica adicional muito útil somada aos métodos convencionais na avaliação destas propriedades. Ainda, um terceiro objetivo do trabalho foi utilizar a poliamida 11 como material de referência para a validação da metodologia aplicada no processo de envelhecimento químico do PEEK, garantindo a verificação da eficácia do sistema de envelhecimento e conferindo confiabilidade à metodologia empregada.

A dissertação foi organizada em sete capítulos: O Capítulo 1 falou dos objetivos do trabalho, fez uma rápida apresentação do PEEK e introduziu uma contextualização do quantitativo de etanol que hoje é produzido no Brasil e da necessidade crescente que existe em se melhorar os métodos de transporte atuais, buscando-se mais investimentos no modal dutoviário, dada a grande perspectiva de elevação da produção brasileira para os próximos anos. O Capítulo 2 se ocupou de uma extensa revisão bibliográfica acerca do PEEK, que abordou desde temas envolvendo sua obtenção, suas propriedades químicas, térmicas e mecânicas, até processos de envelhecimento e as aplicações desse material nos mais diversos setores da indústria. Ainda no Capítulo 2, foi feita uma boa abordagem acerca do material de referência (a poliamida 11) envolvendo propriedades gerais e seu envelhecimento. O Capítulo 3 apresentou e detalhou a metodologia empregada nos ensaios de envelhecimento químico e descreveu como foram empregadas as diversas técnicas e ferramentas de caracterização de polímeros, na detecção dos gradientes de propriedades mecânicas oriundos do envelhecimento, tanto do PEEK quanto do material de referência. O capítulo 4 se ocupou do debate e da discussão dos diversos resultados obtidos nas caracterizações químicas, estruturais e mecânicas dos materiais. Em seguida, o Capítulo 5 apresentou as conclusões finais obtidas, o

capítulo 6 as sugestões para trabalhos futuros e o Capítulo 7 listou as referências bibliográficas consultadas ao longo dos dois últimos anos decorridos durante a elaboração deste trabalho.

## Capítulo 2: Revisão bibliográfica

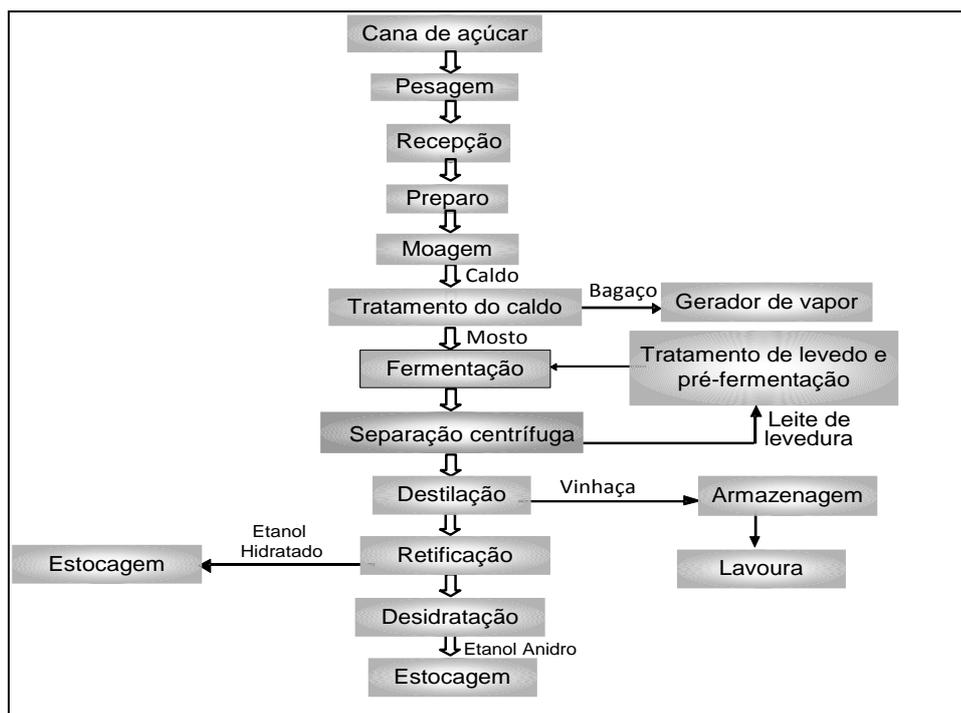
### 2.1. O Etanol

A atividade produtora e o uso do etanol combustível no Brasil, desde 1975, constituem o mais importante programa de combustível comercial renovável implementado no mundo até hoje. Esse sucesso atualmente reconhecido, aliado ao interesse crescente na substituição de derivados de petróleo, na redução de emissões de gases poluentes e na mitigação do efeito estufa, tem provocado uma intensa demanda de informações sobre o programa (CARVALHO *et al.*, 2007).

O etanol se refere a um tipo de álcool constituído por dois átomos de carbono, cinco átomos de hidrogênio e um grupo hidroxila. Ao contrário da gasolina, o etanol é uma substância pura, composta por um único tipo de molécula ( $C_2H_5OH$ ). Em se tratando de etanol, é necessário diferenciar-se o etanol anidro (ou álcool etílico anidro, ou etanol não carburante) do etanol hidratado (ou álcool etílico hidratado ou álcool carburante). A diferença aparece apenas no teor de água contida: enquanto o etanol anidro tem o teor de água em torno de 0,5% em volume, o etanol hidratado, vendido nos postos de combustíveis, possui cerca de 5% de água, sendo que na produção industrial do etanol, o tipo hidratado é o que sai diretamente das colunas de destilação. Para produzir o etanol anidro é necessário utilizar um processo adicional que retira a maior parte da água presente, usando agentes químicos secantes ou processos de destilação azeotrópica, uma vez que a água forma um azeótropo com o álcool etílico. (CARVALHO *et al.*, 2007).

### 2.2. Processo produtivo do etanol

O etanol pode ser produzido a partir de diferentes matérias-primas, tais como as amiláceas (mandioca, batata-doce, milho e outros grãos), celulósicas (madeiras e resíduos agrícolas, dentre os quais se destaca o bagaço de cana-de-açúcar) e sacarinas (cana-de-açúcar, sorgo sacarino e beterraba) (NETO, 2001). De uma forma global a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar envolve as atividades da colheita, do tratamento da cana, da extração do caldo e da produção de etanol propriamente dito (NETO, 2001), como pode ser visto na Figura 1, que representa um fluxograma detalhado do processo produtivo do etanol, enfatizando os caminhos percorridos pela matéria-prima ao longo da planta industrial e suas transformações até a obtenção final dos álcoois anidro e hidratado, para comercialização.



**Figura 1:** Fluxograma global do processo produtivo do etanol, com os estágios preparação até as etapas de obtenção das formas anidra e hidratada (Adaptado de <http://www.deboni.he.com.br/com.br/etanol.pdf>).

Na produção propriamente dita, a via fermentativa é a maneira mais viável para a obtenção do álcool etílico no Brasil, mesmo que exista a possibilidade de produção de álcool de síntese via derivados de petróleo. Isto se deve, como já foi dito outrora, à abundância de matérias-primas e fatores geográficos favoráveis. Nesse aspecto, a fermentação alcoólica industrial se destaca fundamentalmente pela sua rusticidade, delegada diretamente à capacidade biológica das leveduras, bastando que lhe sejam dadas condições de concentração, pH e nutrientes adequados (<http://www.deboni.he.com.br/etanol.pdf>).

O Brasil possui vantagens naturais para produção do etanol, tais como grande disponibilidade de terra arável (cerca de 100 milhões de hectares distribuídos distantes dos biomas naturais - Amazônia) e condições edafoclimáticas propícias à cultura da cana-de-açúcar. Atualmente, o Brasil utiliza apenas sete milhões de hectares para o plantio dessa cultura, sendo cerca de 50% para a produção de etanol e o restante para a de açúcar. Essa área representa apenas 1% do total utilizado para plantios no Brasil (TOLMASQUIM *et al.*, 2008).

Além disso, vale destacar que a energia consumida para o processo produtivo das usinas do setor sucro-alcooleiro é proveniente do bagaço da cana-de-açúcar. Conseqüentemente, a análise de ciclo de vida do etanol da cana-de-açúcar constata a

maior redução líquida de emissões de gases de efeito estufa de todos os biocombustíveis produzidos no mundo. Soma-se às vantagens do etanol como substituto de derivados de petróleo, a utilização do bagaço da cana-de-açúcar para geração de energia para o sistema elétrico interligado do Brasil (TOLMASQUIM *et al.*, 2008).

### **2.3. Cenário nacional e mundial**

O cenário internacional favorável ao aumento de demanda de etanol tem se configurado em uma oportunidade para o Brasil, haja vista o potencial de expansão agrícola e o alto grau de maturidade da indústria sucroalcooleira nacional. A competitividade desta indústria no país é reflexo, principalmente, do conhecimento acumulado em décadas de experiência no processo de produção de açúcar e álcool, do aproveitamento energético do bagaço e da pesquisa por técnicas industriais e agrícolas mais eficientes (TOLMASQUIM *et al.*, 2008).

A produção nacional de cana destinada à indústria sucroalcooleira no ano de 2007, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) foi de 495,5 milhões de toneladas. A produção de álcool foi de 22,6 bilhões de litros, dos quais 8,3 bilhões foram de álcool anidro e, o restante, hidratado. (TOLMASQUIM *et al.*, 2008).

O MAPA elaborou um cenário de oferta de álcool até 2017, vislumbrando uma capacidade de produção agrícola e industrial apta a ofertar até 55,5 bilhões de litros de álcool, o que representaria um aumento superior a 165% em relação à produção estimada para 2007, de aproximadamente 18 bilhões de litros.

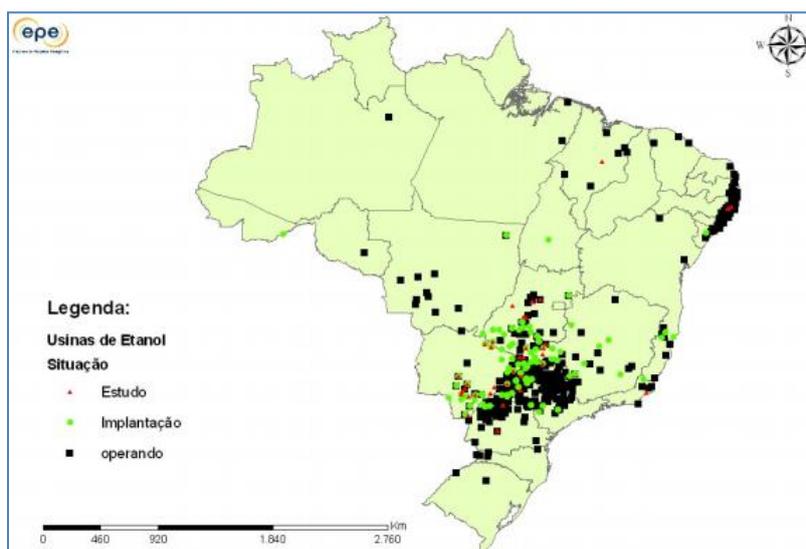
Em outras pesquisas, as estimativas da União da Indústria e Comércio da Cana-de-Açúcar (ÚNICA), são também muito promissoras em relação à oferta de etanol para as safras de 2010/11, 2015/16 e 2020/21. Estas estimativas apontam para uma produção total de álcool, de 46,9 bilhões de litros para o período 2015/2016 e de 65,3 bilhões de litros até o período 2020/2021, além de uma grande elevação também da produção de açúcar (TOLMASQUIM *et al.*, 2008).

### **2.4. Os dutos na logística de transporte de etanol**

Sabe-se que dutos são usados para transporte de fluidos desde a antiguidade. Os chineses, egípcios, astecas e romanos usavam bambu, cerâmica e chumbo para o transporte de água nos primeiros aquedutos. Hoje em dia, dutos constituem o meio de transporte mais utilizado para vários tipos de fluidos. Algumas das grandes razões é que o transporte dutoviário é mais simples de operar e manter permite escoar grandes

volumes de forma contínua, além de ser mais seguro e poluir menos o meio ambiente (menor emissão de CO<sub>2</sub>) (AZEVEDO, 2009).

No Brasil é empregado um sistema multimodal integrado de rodovias, ferrovias, dutos e terminais, para o escoamento de etanol, porém, poucas regiões detêm capacidade instalada para fazê-lo na maior parte pelo modal dutoviário. A Figura 2 exemplifica o caso do Centro-Sul do País, que é a região que detém a atual maior capacidade instalada dos terminais em operação brasileiros, calculada em 3,6 milhões de m<sup>3</sup>/ano de etanol, dividida entre a Petrobrás Transportes S.A., com dois milhões e grupos privados, com 1,6 milhões (TOLMASQUIM *et al.*, 2008).

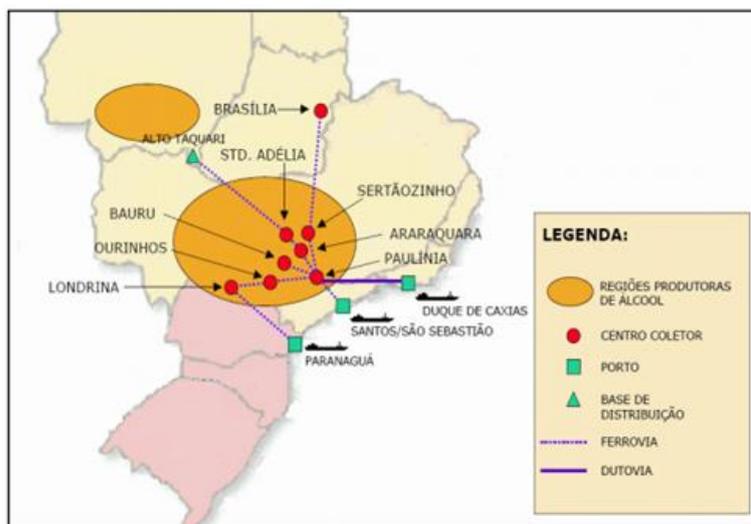


**Figura 2:** Quadro de localização das usinas de etanol no Brasil em 2008 (TOLMASQUIM *et al.*, 2008).

Para o atendimento da demanda total projetada por estudos da EPE (Empresa de Pesquisa Energética – Governo Federal), que em 2017 deverá ser de aproximadamente 65 bilhões de litros, é necessário que haja expansão da capacidade industrial brasileira. Nesse contexto, a Figura 3 mostra a distribuição espacial das usinas existentes em 2008 e as que existirão, até o fim de 2010, onde se observa um pequeno deslocamento do centro produtivo para a região central do país. Esse crescimento é tido como agente motivador de implantação de novos projetos de logística para o escoamento da produção de etanol no Brasil (TOLMASQUIM *et al.*, 2008).

A Transpetro e a Petrobras propõem criar uma infraestrutura logística que envolva a construção de dutos exclusivos para o álcool e terminais aquaviários, tendo

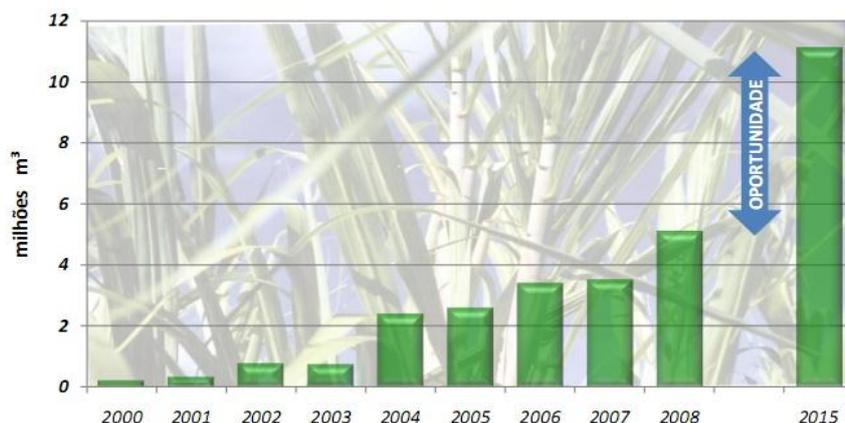
em vista as futuras exportações do produto. Segundo a Petrobras, essa infraestrutura garantirá a continuidade da vantagem competitiva do etanol brasileiro no mercado internacional. Entre as iniciativas tomadas pelas duas gigantes nacionais, está o projeto denominado “Programa Etanol”, que englobará as diversas áreas do País, começando pela criação do “Corredor de Exportação de Etanol”, que abrangerá as regiões Sudeste e Centro-oeste, o projeto “Exportação”, para a região Sul e um outro projeto “Exportação”, que será voltado para a região Nordeste, totalizando investimentos da ordem de 1,5 US\$ bilhões (TOLMASQUIM *et al.*, 2008).



**Figura 3:** Quadro da distribuição espacial das usinas de etanol existentes em 2008 no Brasil (TOLMASQUIM *et al.*, 2008).

Já o Plano de Aceleração do Crescimento (PAC) do Governo Lula, definiu investimentos em infraestrutura dutoviária para escoamento de etanol na ordem de R\$ 890 milhões até o final de 2010 e, após esse ano, R\$ 1,53 bilhão para o trecho Senador Canedo (região centro-oeste) - São Sebastião (litoral sudeste). Estão previstos 1.171 quilômetros de dutos interligando o Centro-Oeste com o Sudeste, ampliando a capacidade de exportação de etanol, por São Paulo e Rio de Janeiro, para doze milhões de m<sup>3</sup>/ano (TOLMASQUIM *et al.*, 2008).

Neste sentido, como pode ser visto na Figura 4, a crescente quantidade de etanol destinada à exportação no Brasil e a carência existente de logística para o transporte a longas distâncias, de expressivos volumes, geram oportunidades de crescimento indispensáveis e essenciais ao avanço de novas tecnologias de P&D em todo o setor alcooleiro e correlatos, impulsionando o País ao crescimento industrial (MEGIOLARO, 2009).



**Figura 4:** Demonstrativo da previsão de exportação brasileira de etanol nos próximos anos (MEGIOLARO, 2009).

## 2.5. Polímeros e o poli(éter éter cetona) (PEEK)

Desde meados do século XX, a ciência e a engenharia de materiais têm dado uma importância crucial ao desenvolvimento e à evolução dos conhecidos “materiais poliméricos” que nos dias atuais, se encontram num estágio tão avançado, que tendem a substituir materiais como madeira, vidro, cerâmica, metais e papel em diversas áreas de aplicações, gerando materiais mais duradouros, mais leves, resistentes a processos corrosivos e que, muitas vezes, são ainda recicláveis (CALLISTER, 2000).

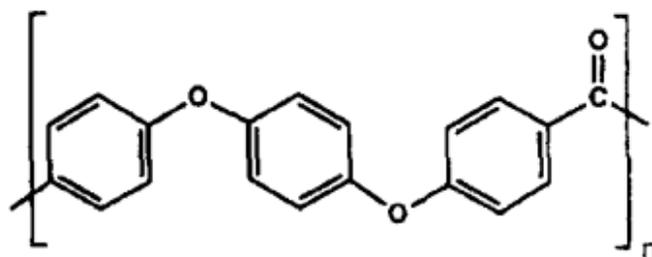
Nesse contexto, está inserido um grande grupo de polímeros, os chamados termoplásticos, que são aqueles que podem ser moldados inúmeras vezes por processos de aquecimento e resfriamento, sem grandes perdas em suas propriedades mecânicas (CANEVAROLLO Jr., 2001), (MONTEIRO, *et al.*, 2001).

Os polímeros termoplásticos por sua vez, são classificados quanto ao desempenho mecânico, em termoplásticos convencionais (os *commodities*) e termoplásticos de engenharia. Os plásticos *commodities* apresentam propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e químicas relativamente baixas, são materiais de fácil processamento e de baixo custo, tais como polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e policloreto de vinila (PVC). Os plásticos de engenharia, por sua vez, caracterizam-se por apresentarem propriedades que garantem um desempenho superior aos plásticos *commodities*, como alta resistência mecânica, boa tenacidade e estabilidade dimensional. Eles são usados em aplicações de alta exigência, como peças estruturais nos setores automobilístico, têxtil e de componentes eletrônicos. São exemplos clássicos as poliamidas (PA's), o policarbonato (PC) e o poli(tereftalato de etileno) (PET) (CANEVAROLLO Jr., 2001).

Ainda, dentro do campo dos plásticos de engenharia, CANEVAROLLO Jr. (2001) agrupa estes materiais em duas categorias: aqueles de uso geral, como os polímeros citados anteriormente, e os plásticos de engenharia especiais ou de alto desempenho. Estes, normalmente possuem grande quantidade de anéis aromáticos na cadeia principal, o que aumenta a estabilidade térmica e garante o desempenho destes materiais em condições extremas. São bons exemplos destes materiais o poli(sulfeto de fenileno) (PPS), as poliimidaz (PI) e também o polímero objeto de estudo deste trabalho: o poli(éter éter cetona) ou PEEK.

É de amplo conhecimento por parte da comunidade científica da área de materiais poliméricos que o PEEK é um polímero semicristalino com atrativas propriedades mecânicas, tais como, alta resistência mecânica e rigidez (D'AMORE *et al.*, 1990). Portanto, este polímero torna-se um excelente material para emprego em uma variedade de aplicações estruturais, tais como nos setores aeroespacial, automotivo e indústrias químicas. Neste sentido, o PEEK e seus compósitos integram uma nova geração de polímeros de engenharia aplicados atualmente, com estimável desempenho de suas propriedades estruturais e mecânicas inclusive em situações de trabalho extremas, como por exemplo, em temperaturas elevadas (acima de 150° e até 260°C) (YILMAZ e SINMAZÇELIK, 2007).

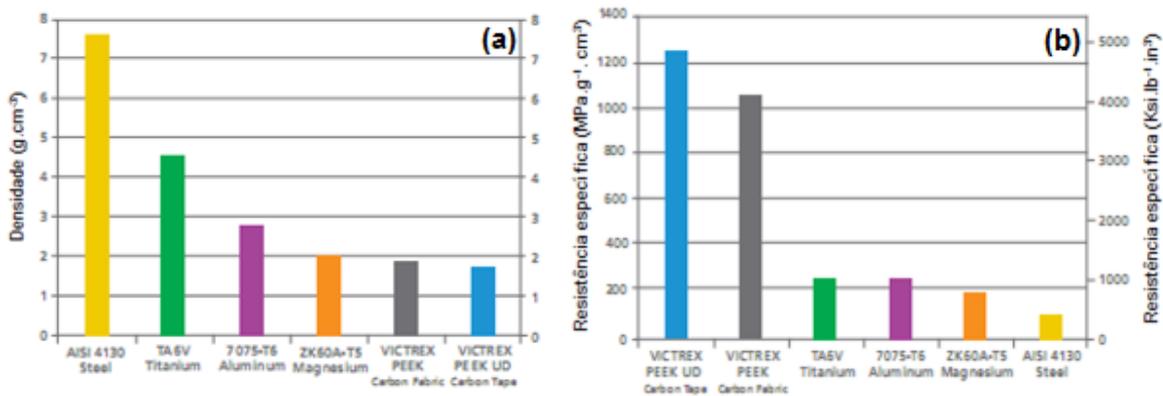
O PEEK tem uma temperatura de fusão alta ( $T_m = 340^\circ\text{C}$ ) e uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de 143°C, além apresentar uma grande resistência química (ORLER *et al.*, 2007) e ([http://www.victrex.com/docs/literature-docs//ChemicalResistanceBrochureen\\_br.pdf](http://www.victrex.com/docs/literature-docs//ChemicalResistanceBrochureen_br.pdf)). A unidade repetitiva da cadeia polimérica deste termoplástico de engenharia constitui-se de três anéis aromáticos unidos por duas ligações éter e um grupamento cetona, como mostra a Figura 5.



**Figura 5:** Unidade repetitiva da cadeia do poli(éter éter cetona) (GIANTES, 1994).

Em se tratando das propriedades mecânicas que tornam o PEEK um polímero de engenharia de alto desempenho e o faz um material de destaque em inúmeros setores de aplicação, a Figura 6 objetivou exemplificar, a título ilustrativo, em (a) uma comparação da densidade de algumas variações de compósitos com matriz de PEEK

em relação a outros diferentes materiais empregados na indústria aeronáutica, e em (b) uma comparação da resistência mecânica específica, para o mesmo grupo de materiais.

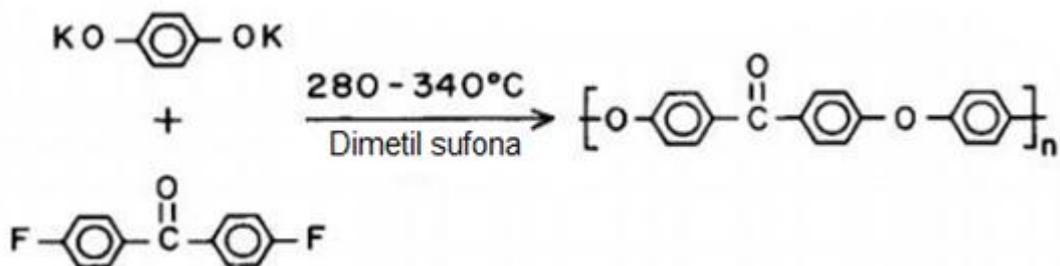


**Figura 6:** Comparativo entre a densidade de dois compósitos PEEK diferentes (o VICTREX PEEK UD Carbon Tape e o VICTREX PEEK Carbon Fabric) e outros polímeros de engenharia (a), e entre a resistência mecânica específica do mesmo grupo de materiais (b) (Adaptado de [http://vicvictrex.com/docs/literature-docs/619CompositeFlyeren\\_br.pdf](http://vicvictrex.com/docs/literature-docs/619CompositeFlyeren_br.pdf)).

### 2.5.1. Síntese química

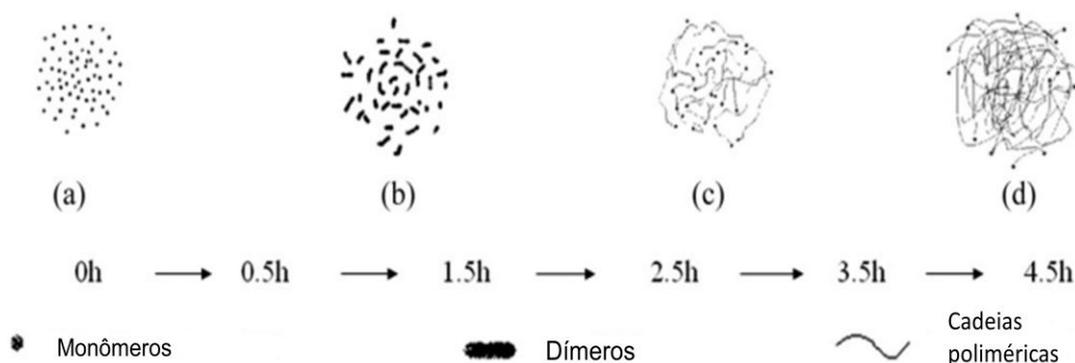
As primeiras reações de obtenção do PEEK foram processadas por volta dos anos 70. A síntese em si consiste essencialmente de uma polimerização por policondensação, na qual o processo de formação do polímero envolve uma reação entre um sal de bisfenolato com um dihaleto aromático, tendo como mecanismo uma reação de substituição nucleofílica aromática. São usados sais contendo cátions sódio ou potássio e o dihaleto aromático normalmente é um difluoreto. São utilizados somente solventes dipolares apróticos, como dimetil-sulfóxido (DMSO), tetra metileno sulfona (sulfolane) ou dimetil sulfona, e empregam-se temperaturas elevadas (NGUYEN e ISHIDA, 1987).

ATTWOOD *et al.* (1981) *apud* NGUYEN e ISHIDA (1987), obtiveram o PEEK de alto peso molecular fazendo a polimerização por condensação pela reação da 4,4' - difluorbenzofenona com o sal de bisfenolato de potássio, em meio de dimetil sulfona, a uma temperatura de cerca de 335°C. A reação de produção correspondente pode ser visualizada na Figura 7.



**Figura 7:** PEEK semicristalino sintetizado pela reação da 4,4'-difluorbenzofenona e o sal de bisfenolato de potássio (a) (ATTWOOD *et al.*, 1981) *apud* (NGUYEN e ISHIDA, 1987).

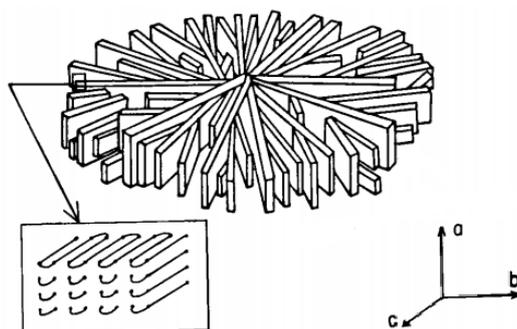
Já YANG *et al.* (2009), realizaram a síntese do PEEK utilizando uma reação da 4,4'-difluorbenzofenona com a hidroquinona (benzeno-1,4-diol), na presença de carbonato de sódio e potássio como catalisador e defenilsulfona como solvente dipolar aprótico. Durante o processo reacional, perceberam que a viscosidade dos produtos sintetizados aumentava à medida que ocorria o aumento do peso molecular, e, por este fato, não era possível realizar condensação adicional nas cadeias de forma eficaz. Eles acompanharam a formação das cadeias e o ganho de peso molecular durante o processo reacional, por técnicas de microscopia avançada e por medições dos pesos moleculares, onde propuseram o esquema da Figura 8 como uma representação esquemática da formação das cadeias poliméricas do PEEK, ao longo do processo de síntese química.



**Figura 8:** Esquema genérico da produção química do PEEK, construído com base no acompanhamento do processo reacional por técnicas de microscopia e de peso molecular (YANG *et al.*, 2009).

### 2.5.2. Estrutura esferulítica, cela unitária e cristalinidade

Sabe-se que o PEEK forma esferulitos quando cristalizado a partir do polímero fundido. A estrutura desses esferulitos (tipos de lamelas) depende fortemente da temperatura de cristalização do processo, sendo que eles costumam se cristalizar numa faixa que pode ir de 180°C a 320°C. DAVIS e LOVINGER (1985) *apud* NGUYEN e ISHIDA (1987), cristalizaram filmes finos de PEEK a partir do polímero fundido levando a um crescimento completo de esferulitos de simetria cilíndrica com lamelas radiais, como pode ser visto na Figura 9.

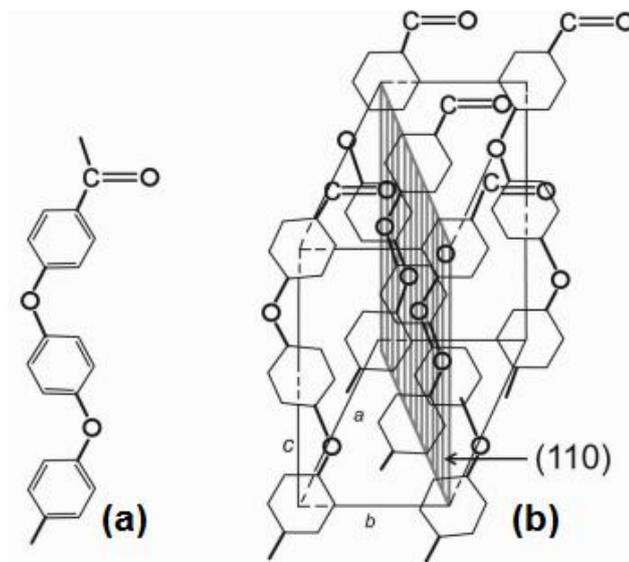


**Figura 9:** Esferulito com lamelas radiais dispostas numa simetria cilíndrica num filme nanométrico de PEEK (DAVIS e LOVINGER, 1985) *apud* (NGUYEN e ISHIDA, 1987).

A taxa de resfriamento a partir da massa fundida também é importante, sendo que para taxas muito rápidas gera-se um polímero essencialmente amorfo, pois taxas rápidas demais dificultam a nucleação de cristais e o crescimento dos esferulitos, pois o material fundido se solidifica, passando direto ao estado vítreo (amorfo) (NGUYEN e ISHIDA, 1987).

BLUNDEL e DAWSON (1980) *apud* NGUYEN e ISHIDA (1987), usando difração de raios-X em placas de PEEK determinaram que sua célula unitária pertencente ao sistema ortorrômbico (Figura 10 b). Eles reportaram intervalos de valores para as dimensões (eixos) a, b e c dessa célula como sendo  $a = 0,755$  a  $0,788$  nm,  $b = 0,586$  a  $0,594$  nm e  $c = 0,988$  a  $1,007$  nm. A célula unitária é geralmente considerada como apenas dois terços da unidade repetitiva.

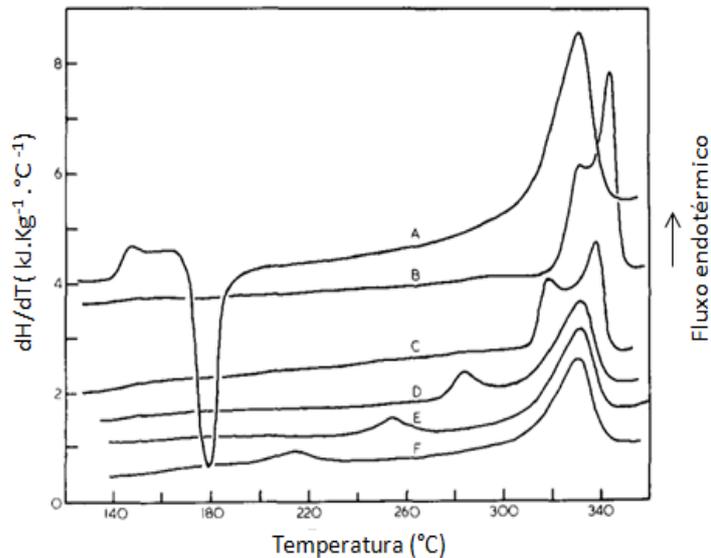
Com um ângulo de ligação de  $125^\circ$  entre os anéis, a cadeia molecular do PEEK favorece uma conformação em zig-zag. Com base em estudos de difração de raios-x feitos por KURTZ e DEVINE (2008) e por ANDERSON e KUMAR (1986), o eixo "c", que corresponde ao tamanho do lado vertical do plano (110), ao longo da célula unitária ortorrômbica do PEEK, abrange três grupos aril, com uma distância centro a centro entre os grupos aril de  $5 \text{ \AA}$ , correspondendo a um comprimento total ao longo do eixo, de  $15 \text{ \AA}$  (Figura 10 b).



**Figura 10:** Representação esquemática da cadeia principal (a) e da célula unitária ortorrômbica do PEEK (b) (BLUNDEL e DAWSON, 1980) *apud* (NGUYEN e ISHIDA, 1987), (KURTZ e DEVINE, 2008).

OSBORN e BLUNDELL (1983) relataram sobre uma análise do comportamento geral da cristalização do PEEK, como pode ser visto na Figura 11. Foram apresentados gráficos de DSC (calorimetria diferencial exploratória) de placas de PEEK de 1,5 mm cristalizadas isotermicamente por diferentes temperaturas e tempos, sendo que a curva A era referente ao polímero amorfo temperado e as curvas de B à D eram referentes às amostras, cada uma delas cristalizadas isotermicamente, a diferentes temperaturas e tempos. Observa-se que a  $T_g$  do PEEK amorfo ocorreu aos  $145^\circ\text{C}$ , seguido por um pico exotérmico a  $180^\circ\text{C}$  associado à temperatura de cristalização ( $T_c$ ), e um pico endotérmico a  $335^\circ\text{C}$  associado à fusão dos cristais. Estes experimentos de DSC foram conduzidos a taxas de aquecimento de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

O pico endotérmico de menor temperatura que aparece nas curvas B, C, D, E e F está associado à fusão das regiões cristalinas formadas durante a cristalização isotérmica. Durante o aquecimento acima da temperatura de cristalização, acredita-se que o polímero sofria fusão destes pequenos cristais e processos de recristalização simultaneamente. O pico superior representaria o ponto em que, como resultado da competição entre estes dois processos, a taxa de fusão passava por um máximo e, como tal, seria característico do sistema polimérico como um todo (OSBORN e BLUNDELL, 1983).

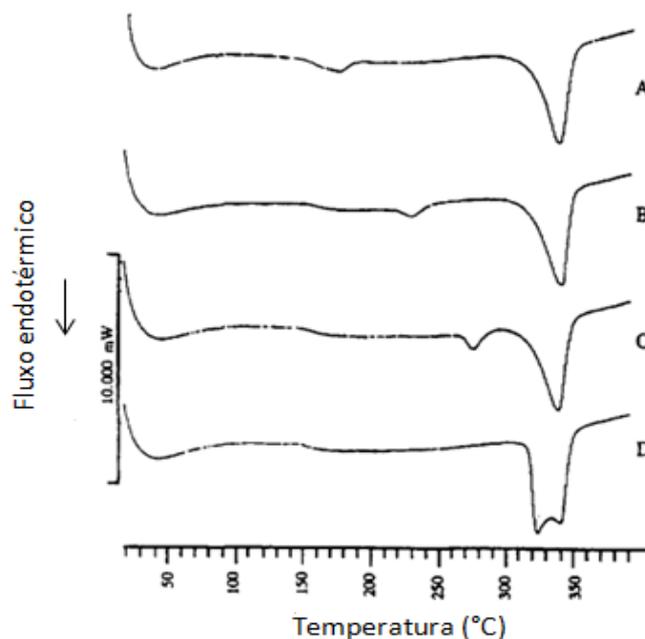


**Figura 11:** Curvas de DSC a  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  para o material amorfo temperado (curva A) e para as amostras cristalizadas isotermicamente a:  $320^{\circ}\text{C}$  por 16 h (curva B),  $310^{\circ}\text{C}$  por 1 h (curva C),  $270^{\circ}\text{C}$  por 1 h (curva D),  $230^{\circ}\text{C}$  por 1 h (curva E) e  $200^{\circ}\text{C}$  por 1 h (curva F) (OSBORN e BLUNDEL, 1983).

Outros trabalhos interessantes sobre cristalização do PEEK foram desenvolvidos por GIANTES (1994). O autor usou um filme de PEEK amorfo e não orientado de aproximadamente  $25\ \mu\text{m}$  de espessura e 1% de cristalinidade. Graus de cristalinidade crescentes foram induzidos neste material por recozimento, ou “*annealing*” (aquecimento até a fusão, seguido de um resfriamento lento até à temperatura ambiente), do material que havia sido aquecido por temperaturas diferentes e acima  $T_g$ . Assim o PEEK amorfo era convertido em um material com diferentes graus de cristalinidade conforme cada condição aplicada. O comportamento do material resultante de quatro diferentes condições de recozimento pode ser visto nas curvas de DSC da Figura 12. Essas curvas são representativas das mudanças que ocorriam durante o processo de recozimento dos filmes de PEEK e indicavam a extensão da formação da região cristalina.

GIANTES (1994) observou que a  $T_g$  se localizava em torno de  $153^{\circ}\text{C}$  e que nas curvas de A à D, além do pico endotérmico de fusão em  $340^{\circ}\text{C}$ , existia também um pico a uma temperatura mais baixa, do mesmo modo que OSBORN e BLUNDELL (1983) também encontraram em seus resultados. As causas da existência desses picos de menor temperatura são as mesmas outrora já comentadas, ou seja, ocorrência de fusão de pequenos cristais concomitante com processos de recristalização. Em cada caso, a endoterma de temperatura menor ocorreu a uma temperatura ligeiramente superior à temperatura de recozimento e, portanto, o pico

menor de fusão caminhava na direção do pico maior, para cada uma das diferentes condições de recozimento. Logo, verificava-se que o polímero experimentava uma crescente perfeição cristalina, culminando em uma maior fusão das duas endotermas (Figura 12).



**Figura 12:** Curvas de DSC a 20°C/min para amostras de PEEK recozidas após serem aquecidas por diferentes temperaturas: (A) 160°C por 1 hora, (B) 210°C por 1 hora, (C) 260°C por 1 hora e (D) 310°C por 1 hora (GIANTES, 1994).

### 2.5.3. Envelhecimento de polímeros

O processo chamado de envelhecimento de um polímero significa, em termos práticos, qualquer processo físico ou químico produzido pela interação entre os materiais e ambientes físicos ou químicos tais como temperatura, umidade, fluidos diversos, radiação, entre outros. A nível molecular, esses fenômenos podem modificar as estruturas químicas dos materiais, suas composições ou apenas suas morfologias. Tais alterações podem implicar, a nível macroscópico, em diferentes efeitos como, por exemplo, mudanças das geometrias dos materiais ou alterações de suas propriedades mecânicas, elétricas, químicas ou térmicas (ATTWOOD *et al.*, 2006).

Os fenômenos de envelhecimento podem ser classificados em processos que afetam a estrutura química dos polímeros, os chamados envelhecimentos químicos, ou em processos que compreendem mecanismos que não atingem à integridade das cadeias poliméricas e, por isso, são denominados de envelhecimentos físicos.

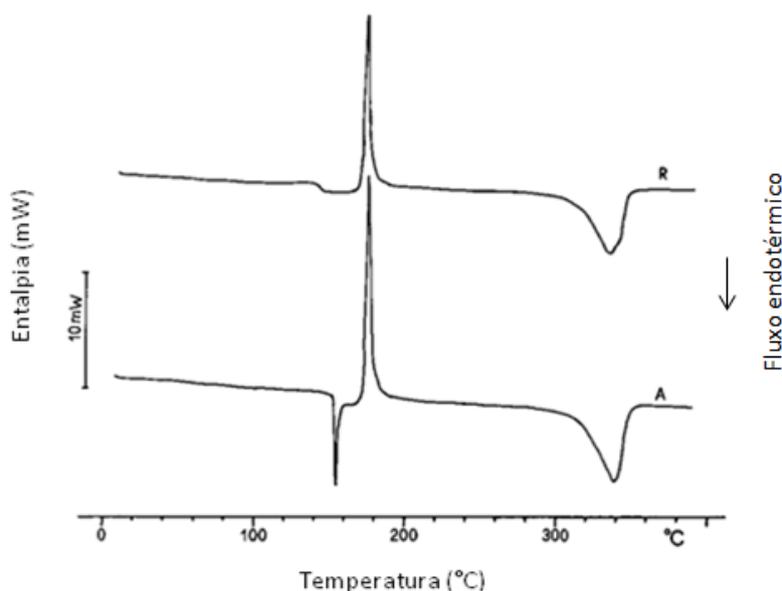
Nessa perspectiva, os envelhecimentos físicos, apesar de não conduzirem a processos degradativos, podem induzir transformações nas cadeias, tais como

alterações na estrutura cristalina e, conseqüentemente, do grau de cristalinidade destes materiais, por efeito, por exemplo, de temperatura ou de radiação.

Já os envelhecimentos químicos dos polímeros, por afetarem a estrutura química, são traduzidos como processos degradativos, como por exemplo, a hidrólise química ou a degradação oxidativa pela reação com oxigênio, justificando a grande importância desses tipos de estudos na prática, pois eles possibilitam que seja feita a identificação dos diferentes mecanismos degradativos que podem surgir, auxiliando assim no desenvolvimento de processos e na prevenção e controle de problemas, ou mesmo contribuindo para o desenvolvimento de projetos de novos materiais para fins específicos (TORRES, 2007).

#### 2.5.4. Envelhecimento térmico e a cristalinidade

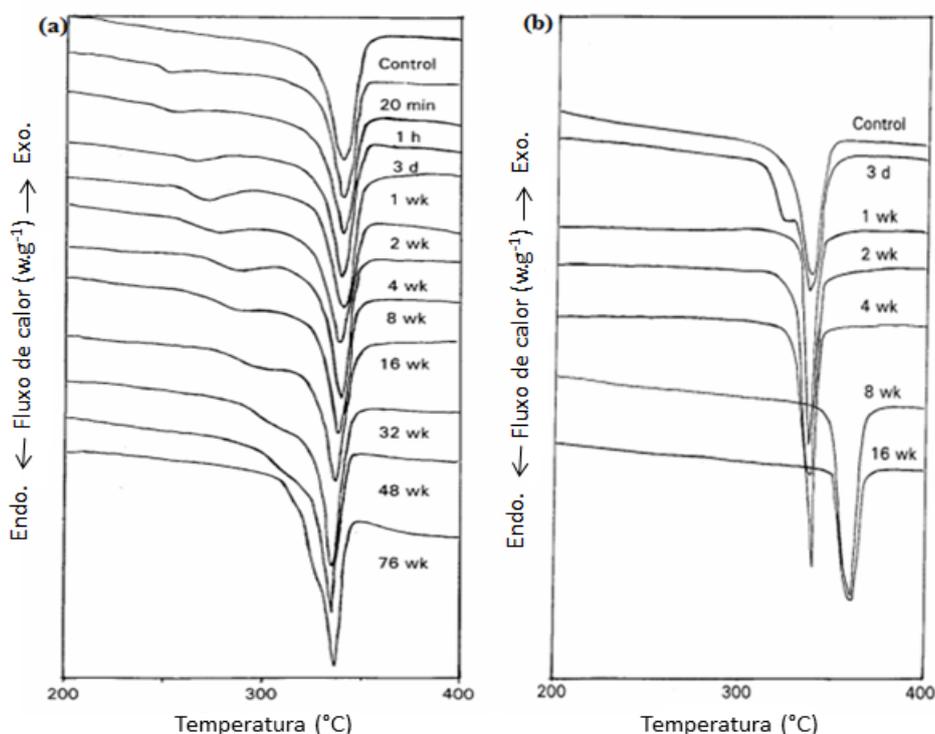
COPADANNO *et al.* (1997) realizando ensaios de calorimetria diferencial de varredura, realizados na faixa de 0°C a 400°C, em duas amostras de PEEK amorfo, sendo uma envelhecida a 120°C por dois meses e outra não envelhecida, mostraram que a amostra não envelhecida teve uma  $T_g$  de 145°C, seguida por um pico exotérmico de cristalização em 179°C e um outro de pico endotérmico, em 338°C, associado à fusão do polímero. Para a amostra envelhecida observou-se um incremento no pico de transição vítrea associado à cristalização do polímero devido a processos de envelhecimento, que levavam à diminuição de volume livre e, por conseqüência, também à diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas (Figura 13) (COPADANNO *et al.*, 1997).



**Figura 13:** Curvas de DSC para amostras de PEEK envelhecidas (A) e não envelhecidas (R) (COPADANNO *et al.*, 1997).

BUGGY e CAREW (1994) avaliaram as propriedades morfológicas de compósitos de matriz de PEEK reforçados com fibras de carbono (compósitos APC-2) submetidos a envelhecimentos prolongados. Estes envelhecimentos foram realizados em laminados de compósitos APC-2 de dimensões 50mm x 12mm x 1mm, através de processos de recozimento, mantendo-se os corpos de prova às temperaturas de 120°C, 250°C e 310°C por determinados tempos, e, em seguida, estes eram lentamente resfriados até a temperatura ambiente, e, em seguida, realizavam-se nas amostras medidas de DSC e difração de raios-X de baixo ângulo (SAXS). Dessa forma, foi observado que o envelhecimento do compósito APC-2, causado pelo recozimento a 120°C, alterava pouco sua cristalinidade, o que levou os autores a optarem por analisar e monitorar os comportamentos do compósito APC-2 somente para as temperaturas de 250°C e 310°C, e na fusão.

Na Figura 14 (a) as amostras de laminados de compósitos PEEK foram envelhecidas a 250°C por um período de tempo de até 76 semanas. Foi observada a ocorrência de uma endoterma menor de fusão, que se dava um pouco acima da temperatura do envelhecimento respectivo, e outra endoterma maior e semelhante à endoterma do compósito APC-2 não envelhecido, sendo que o envelhecimento por longos períodos causava o deslocamento da endoterma menor para a direita, tornando-a parte da endoterma maior (BUGGY e CAREW, 1994).



**Figura 14:** Efeito do tempo de envelhecimento nas respostas de DSC em laminados de compósitos unidirecionais de PEEK à temperatura de 250°C (a), e de 310°C (b) (BUGGY e CAREW, 1994).

Este deslocamento ocorria mais rápido para envelhecimentos curtos e continuava para envelhecimentos prolongados, porém, a taxas menores de deslocamento. A temperatura de fusão da endoterma principal não era alterada. As endotermas menores de fusão eram observadas no segundo aquecimento e acima da temperatura de envelhecimento empregada. Para os autores essas endotermas, a temperaturas menores, poderiam corresponder à fusão dos cristais que se formavam e se aperfeiçoavam isotermicamente no recozimento (BUGGY e CAREW, 1994).

A existência desses picos endotérmicos menores poderia estar associada também a processos de cristalização e recristalização simultâneos que ocorriam durante a própria calorimetria, na região entre a temperatura do recozimento e a  $T_m$ , e que poderiam ocorrer tanto no PEEK puro, quanto no compósito APC-2 (BUGGY e CAREW, 1994).

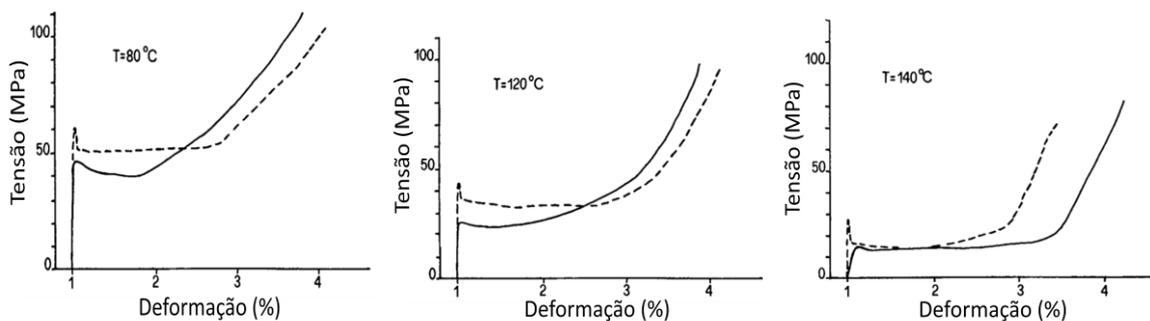
No envelhecimento a 310°C, Figura 14 (b), notava-se que em tempos curtos havia também a ocorrência de dois picos endotérmicos e para tempos longos (maiores que três dias), havia apenas um pico endotérmico. Foi sugerido que ocorria um espessamento lamelar e interlamelar no processo de crescimento dos cristais, como consequência da formação de cristais mais perfeitos. E, nesse caso, ocorria o fato de que o processo de fusão desses cristais mais perfeitos se dava a temperaturas altas e por esta causa os processos de fusão/recristalização eram basicamente incapazes de acontecer, ou aconteciam de uma forma praticamente insignificante. Eles observaram ainda que o tamanho do pico de fusão aumentava inicialmente devido ao aumento da cristalização, no entanto, para longos tempos de envelhecimento os picos tinham sua cristalinidade reduzida, provavelmente devido à degradação térmica parcial da matriz polimérica (BUGGY e CAREW, 1994).

### **2.5.5. Envelhecimento térmico e as propriedades mecânicas**

COPADANNO *et al.* (1997) investigaram o envelhecimento físico do PEEK para temperaturas ligeiramente inferiores a sua  $T_g$ . Os testes foram realizados colocando-se as amostras de filmes do polímero de 0,1 mm de espessura, à temperaturas inferiores e cada vez mais próximas à  $T_g$ , e mantendo-se essa temperatura por um período de dois meses. Em seguida foram feitos ensaios de tração, usando uma taxa de carregamento de 10 mm/min. Notou-se que o envelhecimento alterava significativamente as propriedades físicas do material, conforme pode ser visto na Figura 15.

Foi visto também que para todas as temperaturas as amostras deformavam com propagação de pescoço. Aquelas que foram envelhecidas a 80°C e 120°C, após

o escoamento, deformavam a tensões ligeiramente superiores comparadas, ao material original. Isso se devia a cristalinidade de domínios ordenados, o que resultava em menor volume livre, baixa mobilidade de cadeias e consequente aumento na tensão durante o escoamento (COPADANNO *et al.*, 1997). Ainda na Figura 15, foi observado que as amostras envelhecidas e não envelhecidas a 140°C não deformavam em tensões muito diferentes durante o escoamento, o que era razoável, uma vez que estava-se numa temperatura próxima à  $T_g$  e, por isso, o aumento da mobilidade das cadeias (aumento do volume livre) compensava o efeito do envelhecimento (o envelhecimento aumentava a cristalinidade, diminuindo o volume livre e a mobilidade das cadeias, fazendo aumentar a tensão para escoar o material). Por fim, notava-se também uma queda no limite de resistência à tração nas amostras envelhecidas a 120°C e a 140°C comparada à amostra envelhecida a 80°C, dado que suas cadeias tinham mais mobilidade, facilitando o escoamento (COPADANNO, *et al.*, 1997).



**Figura 15:** Curvas tensão *versus* deformação de amostras de PEEK não envelhecidas (—) e envelhecidas (----) para diferentes temperaturas, por dois meses (COPADANNO *et al.*, 1997).

YILMAZ e SINMAZÇELIK (2007) investigaram o efeito da mudança microestrutural do PEEK como resultado do envelhecimento térmico, que alterava as propriedades mecânicas do polímero puro ou na forma de compósito com outros materiais, e em diferentes percentuais. Foram preparadas amostras com os códigos 450 G (PEEK puro), 450 AC 30 (PEEK reforçado com 30% de fibra de carbono), 450 FC 30 (PEEK reforçado como 30% de fibra de carbono misturado com politetrafluoretileno) e 450 GL 30 (PEEK reforçado como 30% de fibra de vidro). Para realizar o envelhecimento dessas amostras, primeiro realizava-se uma têmpera ou “*quenching*” das amostras, que consistia basicamente em aquecê-las em um forno até 360°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min, deixava-se por 10 minutos na temperatura de 360°C e, em seguida, colocava-se o material em água fria. Após esse

procedimento, as amostras temperadas e amorfas eram inseridas num forno de recozimento e então envelhecidas termicamente. O processo consistia no aquecimento das amostras até 310°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, mantinha-se por 60 minutos nesta temperatura, e resfriava-se dentro do forno até a temperatura ambiente com taxa de resfriamento de 10°C/min, caracterizando o processo de envelhecimento térmico, ou também conhecido como envelhecimento físico. Os materiais temperados receberam o código “Q” e aqueles temperados e, em seguida recozidos, o código “A”.

Os resultados dos módulos elásticos por flexão a três pontos, medidos a 50 mm/min em uma máquina Instron 4411, usando corpos de prova de PEEK puro e seus compósitos, com dimensões de (80 x 10 x 4) mm<sup>3</sup>, na condição não envelhecidos e também termicamente envelhecidos, mostraram que os polímeros reforçados com fibras tiveram maiores módulos comparados ao PEEK puro. Observou-se ainda que o PEEK puro, termicamente envelhecido, apresentou um módulo maior comparado ao PEEK temperado, da mesma forma que todos os compósitos de PEEK também, comparados às suas respectivas amostras temperadas, o que sugeriu um aumento significativo no módulo dos materiais termicamente envelhecidos em relação aqueles somente temperados. Observou-se que o reforço do material nos compósitos de matriz de PEEK levava a mudanças significativas no comportamento do módulo (aumento relativo) e uma diminuição no grau de cristalinidade (embora uma estrutura cristalina geral mais organizada fosse alcançada). A explicação era que o tipo de fibra afetava o desenvolvimento da microestrutura, formando uma camada transcristalina que alterava a cristalinidade e mudava significativamente o comportamento mecânico em flexão (YILMAZ e SINMAZÇELIK, 2007).

Ainda no mesmo estudo, YILMAZ e SINMAZÇELIK (2007) notaram em resultados de ensaios de impacto charpy, que todas as amostras testadas apresentaram fratura frágil. Foi observado que o reforço afetava significativamente as propriedades de impacto do PEEK, sendo que cargas rígidas inertes diminuíam a resistência ao impacto do polímero. Em outras palavras, a energia absorvida nos ensaios da amostra do PEEK puro foi maior do que em seus compósitos, de forma que em ambas, PEEK e compósitos, a energia absorvida decrescia, apresentando valores menores ainda para as amostras envelhecidas em relação a não envelhecidas.

#### **2.5.6. Comportamento térmico dinâmico mecânico (DMTA)**

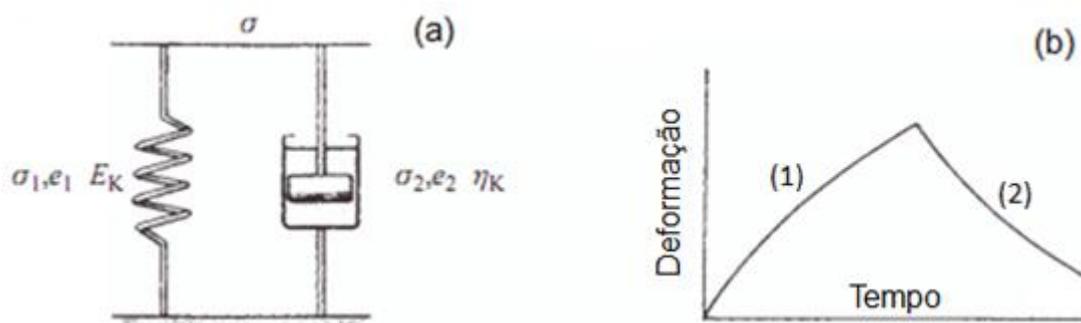
Polímeros são materiais que podem combinar as características de sólidos elásticos e fluidos newtonianos ou não, determinando o comportamento denominado viscoelástico. A maioria dos materiais viscoelásticos apresentam o que é chamado de

comportamento viscoelástico não-linear (não acontece a premissa de que todos os elementos da equação constitutiva que relaciona tensão e deformação sejam lineares). O comportamento viscoelástico linear, por sua vez, só existe a baixas deformações e baixas taxas de cisalhamento. Porém, pelo fato do tratamento do comportamento não-linear ser algo mais complexo, normalmente as teorias da literatura lidam apenas com o comportamento viscoelástico linear a baixas deformações (AKCELRUD, 2007).

A viscoelasticidade linear dos materiais poliméricos pode ser representada por um sistema mola e amortecedor, os chamados modelos mecânicos. Nestes modelos tem-se um sistema composto por uma mola Hookeana e um cilindro cheio de óleo comprimido por um êmbolo, ou pistão, que quando submetido a uma tensão, move-se a uma taxa proporcional à viscosidade do óleo, cuja velocidade dinâmica é independente do gradiente de velocidade aplicado (WASILKOSKI, 2006).

Dessa forma, uma das maneiras de se explicar a viscoelasticidade utilizando sistemas mola e amortecedor é o chamado modelo de Voigt ou Kelvin. Como pode ser observado na Figura 16 (a), este modelo consiste da associação de uma mola de módulo  $E_k$ , em paralelo com um amortecedor de viscosidade  $\eta_k$  (SHAW e MACKNIGHT, 2005).

Quando uma tensão constante ( $\sigma$ ) é aplicada em um tempo  $t=0$ , a elongação da mola pode não ser instantânea, sendo retardada pelo amortecedor. A deformação ocorre a uma taxa variável, com a tensão distribuída entre os dois componentes e, após um tempo dependente da viscosidade do amortecedor, a mola aproxima-se da elongação máxima (WASILKOSKI, 2006), (SHAW e MACKNIGHT, 2005).

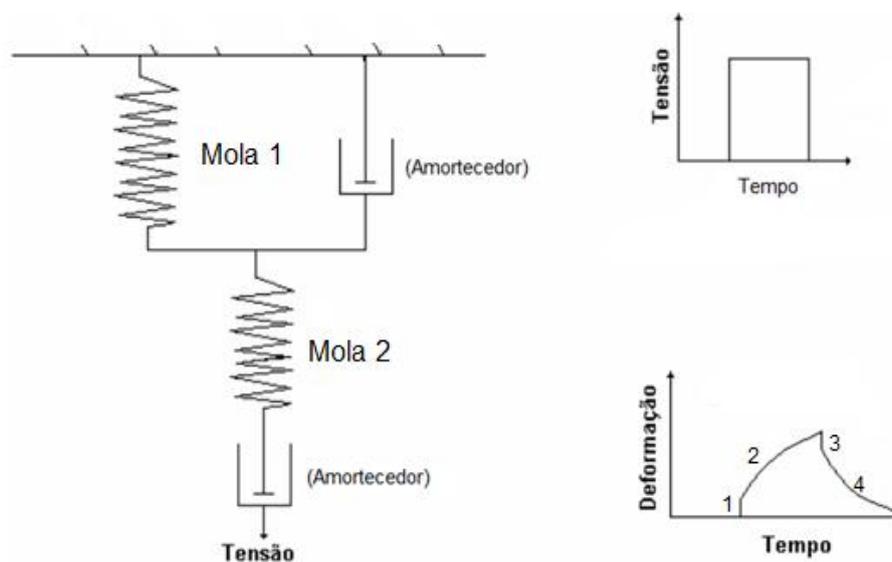


**Figura 16:** Representação do Modelo de Voigt, com os elementos mola e amortecedor associados em série (WASILKOSKI, 2006), (SHAW e MACKNIGHT, 2005).

Como mostra a Figura 16 (b), após a retirada da tensão, a amostra retorna a sua forma original. Assim, observa-se que a resposta desse elemento a uma tensão aplicada, em função tempo, inicialmente corresponde a uma deformação elástica retardada por um componente viscoso (região 1), seguida de uma recuperação

elástica retardada pelo mesmo componente viscoso (região 2). Contudo este modelo não representa bem todos os casos de comportamento real dos fluidos viscoelásticos e por isso existem outros modelos, como o modelo de Maxwell, que sugere uma associação em série de uma mola com um amortecedor. Há ainda um terceiro e mais completo modelo, que é o de Modelo de Maxwell – Voigt. Este considera que tanto o modelo de Maxwell quanto o de Voigt, individualmente não representam muito bem todos os casos de comportamentos reais dos fluidos viscoelásticos e, portanto, sugere uma associação em série dos dois, constituindo o Modelo Maxwell – Voigt, ou modelo multi-elementos (Figura 17).

Nesse caso, cada porção da curva resposta deformação *versus* tempo é função da ação conjunta dos dois elementos. Assim, conforme a Figura 17, primeiramente ocorre a deformação elástica instantânea da mola no estado 1, seguida pela deformação elástica retardada por dois componentes viscosos (amortecedores) no estado 2. No estado 3 ocorre a recuperação elástica instantânea da mola e, no estado 4, a recuperação elástica retardada pelos componentes elásticos (SHAW e MACKNIGHT, 2005).



**Figura 17:** Representação do Modelo de Maxwell-Voigt com a resposta da deformação em função do tempo (SHAW e MACKNIGHT, 2005).

Atentando-se para o comportamento viscoelásticos dos polímeros, sabe-se que as mudanças estruturais causadas pelos envelhecimentos químicos ou térmicos, podem mudar o comportamento viscoelástico destes materiais. Neste contexto, dentre as maneiras de se estudar essas mudanças do comportamento viscoelástico de um material polimérico, pode ser feita a caracterização das propriedades dinâmico-mecânicas do sistema polimérico, através da chamada análise térmica dinâmico mecânica (DMTA).

Esta técnica tem sido amplamente utilizada na caracterização de polímeros. Ela fornece informações a respeito do módulo de perda ou de dissipação na forma de calor ( $E''$ ), do módulo elástico ou de armazenamento ( $E'$ ) e da tangente de amortecimento mecânico,  $\tan \delta = (E''/E')$ . A partir dessas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como: tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, rigidez, módulo e amortecimento, efeito de cargas e aditivos, dentre várias outras, sendo a mais comum a determinação da transição vítrea,  $T_g$ , através de máximos nas curvas do amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) como função da temperatura (CANEVAROLLO Jr., 2004).

Materiais com alto amortecimento dissipam grande parte da energia que foi utilizada no seu processo de deformação, na forma de calor (HERTZBERG, 1976). Um alto módulo de perda, sinalizaria, em princípio, para um material polimérico propenso à redução de suas propriedades mecânicas em serviço (baixa estabilidade estrutural e, eventualmente, dimensional) como decorrência da forte dissipação de calor, o que seria um fato indesejável, por exemplo, em estruturas que suportam cargas por longos períodos de tempo (TARPANI *et al.*, 2006).

No comportamento dinâmico-mecânico, quando um material é solicitado através da aplicação de uma tensão senoidal, dentro do seu limite de elasticidade linear, este material responde imediatamente (sem tempo de atraso), como uma mola ideal. Por outro lado, quando um material plástico (ou viscoso) é solicitado nas mesmas condições, a resposta também será senoidal, mas atrasada (ou defasada) em relação à sollicitação. Como exemplo deste comportamento, tem-se um amortecedor ideal. Já os materiais poliméricos são viscoelásticos e apresentam, quando deformados, um comportamento simultâneo dos materiais elásticos e plásticos (CANEVAROLLO Jr., 2004).

Dessa forma, ao se ensaiar um polímero solicitando-o com uma tensão cíclica senoidal, este apresentará uma resposta também senoidal, porém, defasada de um ângulo  $\delta$  com relação à sollicitação. Este atraso é resultado do tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares (ou acomodações moleculares) associados aos fenômenos de relaxação da cadeia polimérica. Dessa forma, a deformação-resposta se apresenta em fase ou fora de fase com a sollicitação aplicada. Em um ensaio cíclico, supondo que uma amostra é submetida a uma sollicitação mecânica do tipo tensão senoidal (CANEVAROLLO Jr., 2004):

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (1)$$

sua resposta será uma deformação também senoidal ( $\epsilon$ ):

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular da tensão oscilatória à qual a amostra é submetida,  $t$  é o tempo,  $\delta$  é o ângulo de defasagem ou de atraso entre a tensão e a deformação máxima e,  $\sigma_0$  e  $\epsilon_0$ , são as amplitudes da tensão e da deformação, respectivamente. A Equação (2) pode ser reescrita, de forma a se obter (CANEVAROLLO Jr., 2004):

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \cdot \cos(\delta) + \epsilon_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \text{sen}(\delta) \quad (3)$$

Assim, no caso de materiais perfeitamente elásticos a tensão aplicada e a deformação gerada na amostra estariam em fase, e o ângulo de defasagem,  $\delta$ , seria zero. Neste caso, a Equação (3) se simplificaria à (CANEVAROLLO Jr., 2004):

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (4)$$

Já para materiais completamente viscosos, que apresentam ângulo máximo de defasagem de  $90^\circ$ , entre a tensão aplicada e a deformação gerada, a Equação (3) se reduziria à (CANEVAROLLO Jr., 2004):

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (5)$$

No caso de materiais viscoelásticos, como os polímeros termoplásticos, o valor de  $\delta$  estará entre  $0$  e  $90^\circ$ , descrevendo o comportamento intermediário ao elástico e ao viscoso. Levando-se em conta que a deformação pode ser considerada composta por duas componentes, uma em fase com a tensão,  $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \cdot \cos(\delta)$  e outra fora de fase:  $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \text{sen}(\delta)$ , calcula-se então, o módulo dinâmico de armazenamento de energia ou módulo elástico ( $E'$ ), como sendo a razão entre a amplitude da componente da tensão dividida pela deformação, quando elas estão em fase (CANEVAROLLO Jr., 2004):

$$E' = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t) / \epsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \cdot \cos(\delta) = \sigma_0 / \epsilon_0 \cdot \cos(\delta) \quad (6)$$

Do mesmo modo, calcula-se o módulo dinâmico de perda ou de energia dissipada na forma de calor, como sendo a razão entre a amplitude da componente da tensão dividida pela deformação, quando eles estão fora de fase:

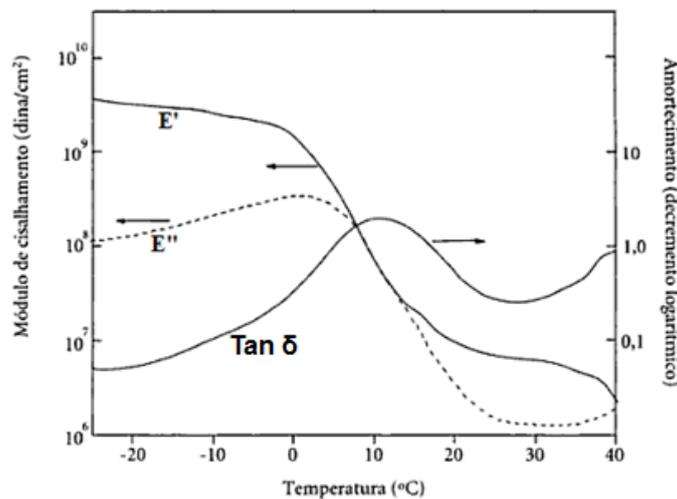
$$E'' = \sigma_0 \cdot \cos(\omega t) / \epsilon_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \sin(\delta) = \sigma_0 / \epsilon_0 \cdot \sin(\delta) \quad (7)$$

E por último, calcula-se a tangente de perda ou amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ), como sendo a razão entre  $E''$  e  $E'$ , representando a razão entre energia dissipada e armazenada, definida como fator de perda (CANEVAROLLO Jr., 2004):

$$\tan \delta = E''/E', \text{ no caso de tração e flexão} \quad (8)$$

$$\tan \delta = (G''/G'), \text{ no caso de cisalhamento} \quad (9)$$

“A Figura 18 representa o esquema do comportamento dinâmico mecânico para polímeros lineares amorfos, mostrando as curvas de  $E''$ ,  $E'$  e  $\tan \delta$ , proposto por AKCELRUD (2007).



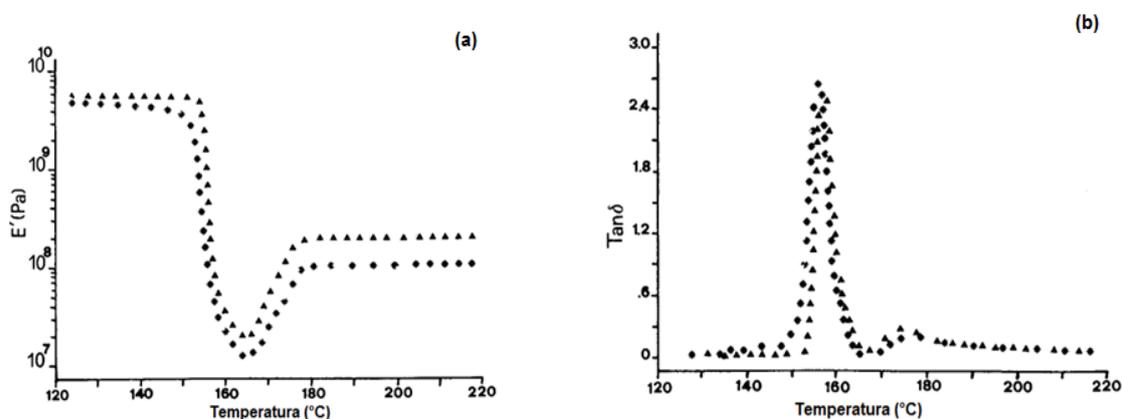
**Figura 18:** Comportamento dinâmico-mecânico típico para polímeros lineares amorfos (AKCELRUD, 2007).

COPADANNO *et al.* (1997) reportaram na Figura 19 os resultados de uma análise dinâmico mecânica de uma amostra de PEEK envelhecida e outra não envelhecida. O envelhecimento térmico foi feito colocando a amostra a 120°C em estufa por 2 meses. A análise foi feita usando o modo em tração, uma frequência de 1 Hz, uma taxa de aquecimento de 3°C/min e empregando-se uma varredura de temperatura na faixa de 120°C até 220°C.

Na Figura 19 (a) são apresentadas as curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e na Figura 19 (b) os valores de tangente de perda ( $\tan \delta$ ), ambos como função da temperatura. Foi observado que antes da  $T_g$  o módulo de armazenamento diminuía bruscamente devido às relaxações promovidas pelo polímero amorfo e, após a  $T_g$ , o módulo voltava a crescer devido à cristalização ocorrida. Notava-se ainda que antes

da relaxação, a amostra de polímero envelhecido teve um módulo de armazenamento maior e, portanto, menor  $\tan \delta$ , quando comparado com a amostra não envelhecida. Isso é devido, principalmente à cristalização do material e à decorrente diminuição da mobilidade molecular das cadeias (COPADANNO *et al.*, 1997).

Depois da transição vítrea, as duas amostras apresentavam perfis de  $\tan \delta$  similares, embora o módulo de armazenamento da amostra envelhecida fosse um pouco maior comparado ao da amostra não envelhecida, como consequência da cristalização evidente do processo que ocorria durante o envelhecimento e, também, devido a presença de pequenos domínios cristalinos na amostra envelhecida, que provavelmente atuavam como núcleos de cristalizações no aquecimento da própria análise de DMTA (COPADANNO *et al.*, 1997).



**Figura 19:** Módulo de armazenamento (a) e tangente de perda *versus* temperatura (b), para o PEEK amorfo (\*), e envelhecido a 120°C por dois meses (▲)(COPADANNO *et al.*, 1997).

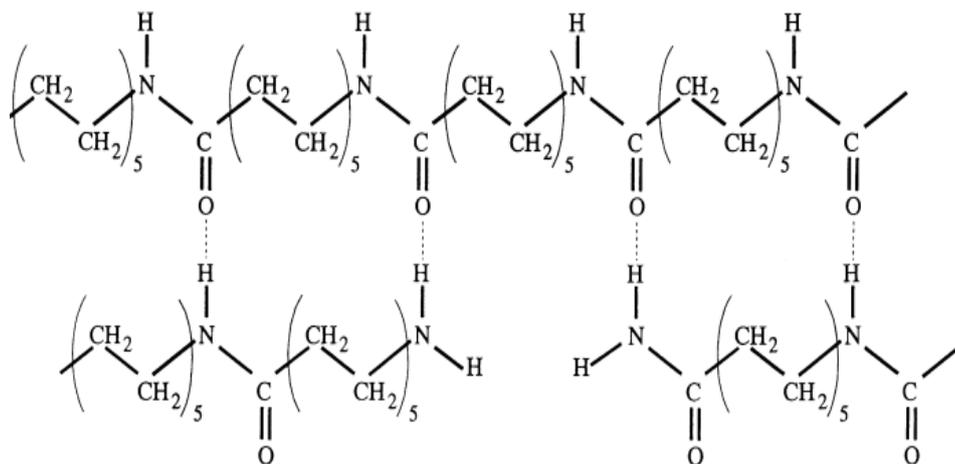
## 2.6. Poliamida 11 (Nylon 11)

As poliamidas (PA's), ou tradicionalmente chamadas de nylons, são importantes polímeros termoplásticos de engenharia, dos quais, a poliamida 11 é bastante conhecida e empregada em vários setores da indústria, principalmente na extração de petróleo (como barreira de vedação de linhas para aplicações *offshore*), por conta de suas boas propriedades mecânicas, pela redução de custo e peso e pela facilidade de seu processamento (KOULOURI *et al.*, 1998) e (NOVAES, 2005).

Quanto à produção, as poliamidas se dividem em dois tipos, sendo um deles aquelas produzidas a partir de diaminas e ácidos dibásicos, e o outro grupo, aquelas produzidas à base de aminoácidos ou lactamas, sendo sintetizadas por reações de polimerização via policondensação (ZHANG *et al.*, 2001). No caso da poliamida 11, em particular, quando é feito o emprego de plastificantes na sua fabricação, obtêm-se

um material mais tenaz e com alta flexibilidade, o que é uma grande qualidade e diferencial do ponto de vista industrial e de aplicações *offshore*.

A poliamida 11 é um polímero linear e semicristalino, que possui 10 grupos metilênicos separando seus grupos amida (Figura 20). Apresenta uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e uma temperatura de fusão ( $T_f$ ), respectivamente, de 42°C e 184°C (ZHANG *et al.*, 2001).



**Figura 20:** Representação da estrutura química da poliamida 11 (LADIK, 2001).

Atualmente, grande parte da poliamida 11 produzida em larga escala é feita pela empresa Arkema e leva o nome comercial “Rilsan”, podendo ser encontrada nos graus rígido e flexível, cada um destes com propriedades e aplicações específicas. Apesar das variadas aplicações e relevantes propriedades mecânicas, existem também problemas na aplicação da poliamida 11, sendo o maior deles o problema da degradação causada pela água (hidrólise), levando à perda de desempenho do material (JACQUES *et al.*, 2002), (MEYER *et al.*, 2002), (NOVAES, 2005), (BISPO, 2008) e (MACIEL, 2005).

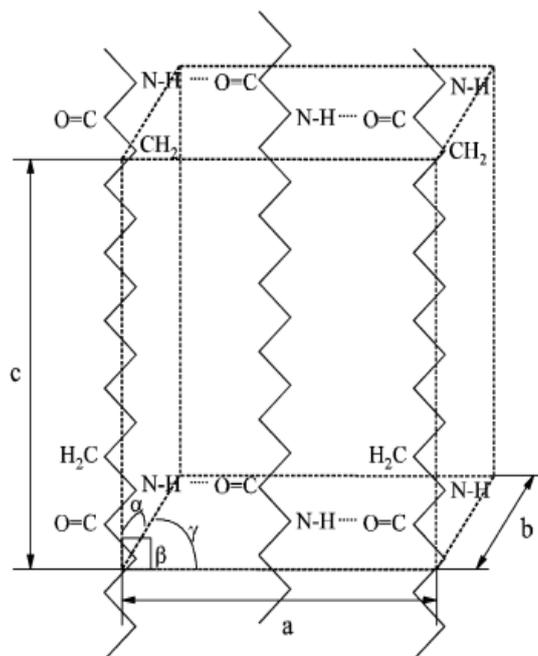
Além da hidrólise, outros motivos também levam à sua fragilização mecânica, tais como perda de plastificante da cadeia do polímero por extração, ocorrência de fenômenos de reticulação devido a reações com oxigênio (degradação oxidativa) e outras substâncias, mecanismo de inchamento por absorção de fluidos (que levam a alterações de volume livre de cadeia) e mudanças nas propriedades químico-mecânicas devido a processos de aquecimento e resfriamento, (JACQUES *et al.*, 2002) e (API, 2003).

Por estes motivos (grande suscetibilidade a diferentes processos degradativos), a poliamida 11, no seu grau plastificado (BESNO P40 TLX), foi empregada neste trabalho como material de validação da metodologia de envelhecimento químico estabelecida.

Dada sua afinidade química como o etanol, devido às semelhanças de polaridade, esperou-se que houvesse uma interação entre os fluidos utilizados (etanol anidro e hidratado) e o polímero (poliamida 11), caracterizando um efeito plastificante ou degradativo, com conseqüentes alterações das propriedades químicas e mecânicas da poliamida 11, o que viria a servir como base para caracterizar o efeito e a eficácia do sistema de envelhecimento químico empregado (um dos objetivos deste trabalho). Maiores detalhes sobre esse material e da forma como ele foi empregado neste trabalho serão apresentados mais adiante, no capítulo de procedimentos experimentais e no capítulo de discussão de resultados.

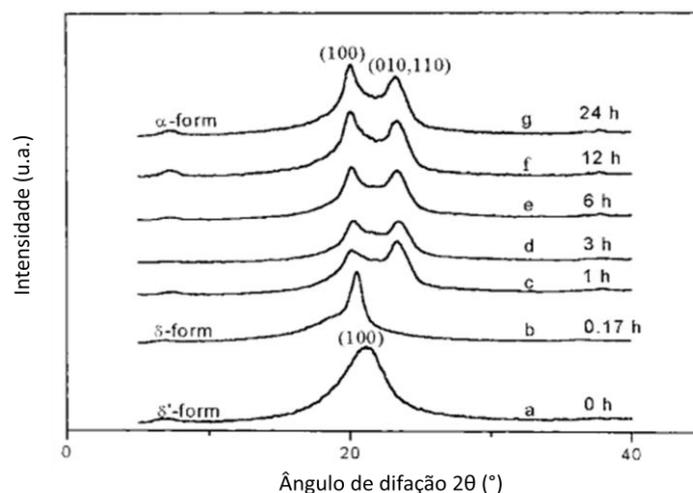
### 2.6.1. Estrutura cristalina e propriedades químicas

Existem na literatura diversas estruturas cristalinas conhecidas para a poliamida 11, porém, a estrutura final depende fundamentalmente do histórico térmico do material (ZHANG *et al.*, 2001). Entre essas estruturas, as mais comuns existentes e observadas pelos autores da literatura, são as formas:  $\alpha$ -triclínica,  $\beta$ -monoclínica e as três formas hexagonais ou pseudo-hexagonais ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\delta'$ ), com diferentes parâmetros de tamanho da rede cristalina, como, por exemplo, as formas propostas por HER YU, (1998). Além destas formas, JOLLY *et al.*, (2002) apresentaram outra forma cristalográfica, a  $\alpha'$  ( $\alpha'$ -triclínica), também muito encontrada. A título ilustrativo, a Figura 21 apresenta a estrutura  $\alpha$ -triclínica da poliamida 11 (JOLLY *et al.*, 2002).



**Figura 21:** Representação da célula unitária  $\alpha$ -triclínica da poliamida 11 (JOLLY *et al.*, 2002).

ZHANG *et al.* (2001) realizaram estudos com a poliamida 11 na sua forma cristalina pseudo-hexagonal -  $\delta'$ , que foi produzida a partir do resfriamento rápido em banho de gelo do polímero fundido (“*quenching*”), seguido de um recozimento a 165°C, por diferentes intervalos de tempos. Em seguida foram feitos estudos por difração de raios-X de baixo ângulo e os resultados são apresentados na Figura 22. Pode-se observar que a forma original, a pseudo-hexagonal -  $\delta'$  (ou  $\delta'$  - forma), evidenciou apenas um pico forte e característico de difração, referente ao plano (100).

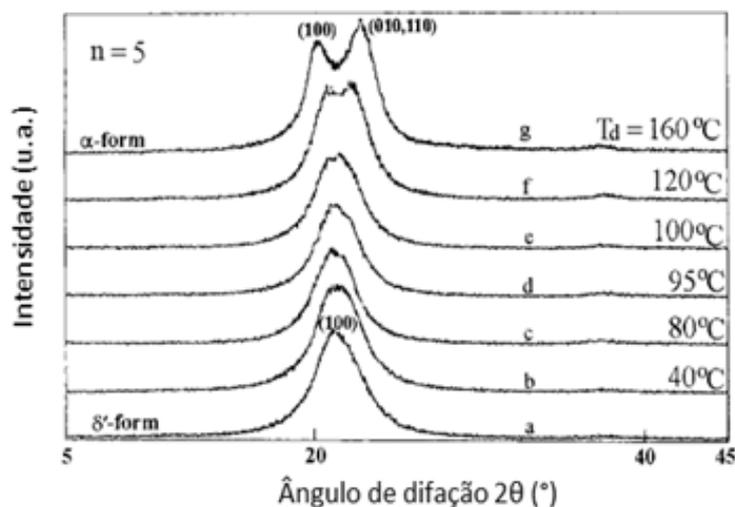


**Figura 22:** Difração de raios-x de baixo ângulo para filmes de poliamida 11 na forma cristalina pseudo-hexagonal ( $\delta'$ -forma), recozidas a 165°C, por diferentes tempos (ZHANG *et al.*, 2001).

Em seguida, a forma hexagonal -  $\delta$  (espaçamento interplanar de  $d = 0,43$  nm), foi produzida, a partir da forma pseudo-hexagonal -  $\delta'$ , onde o pico (100) revela-se ainda mais intenso do que ele aparece na forma pseudo-hexagonal  $\delta'$  (espaçamento interplanar de  $d = 0,42$  nm). Depois disso, o pico (100), em um recozimento com intervalo de tempo de uma hora, se divide em dois novos picos, que para tempos de recozimento maiores (acima de três horas), se tornaram mais intensos, caracterizando a formação dos planos (100) e (010,110), característicos da nova estrutura surgida, a  $\alpha$ -triclínica.

Outro resultado interessante que ZHANG *et al.* (2001) obtiveram com a poliamida 11 pode ser visto na Figura 23. Eles estiraram filmes de poliamida 11 na forma cristalina pseudo-hexagonal  $\delta'$ , usando diferentes temperaturas e mantendo-se a mesma razão de estiramento. Observou-se que os filmes de poliamida 11 se mantiveram estáveis a baixas temperaturas (até cerca de 95°C). Em seguida, a partir desta temperatura, o único pico principal (100), começou a se dividir em dois novos

picos, à medida que a temperatura subiu. Então, na temperatura de 160°C, teve-se uma nova fase cristalina, a  $\alpha$ - triclínica, que apareceu como uma mudança da forma cristalina pseudo-hexagonal  $\delta'$ .



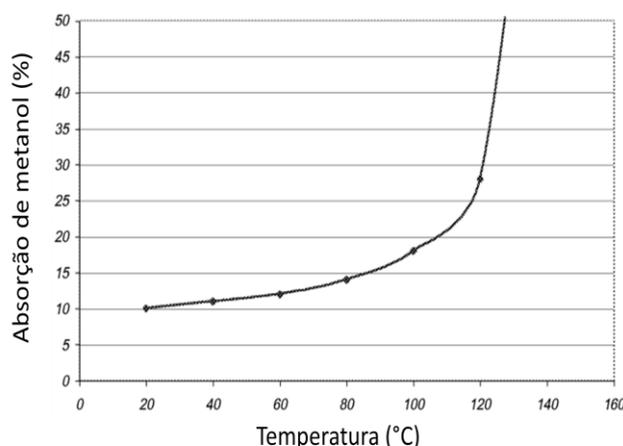
**Figura 23:** Difração de raios-x de baixo ângulo para filmes de poliamida 11 na forma cristalina pseudo-hexagonal ( $\delta'$ -forma), estirados a diferentes temperaturas (ZHANG *et al.*, 2001).

### 2.6.2. Envelhecimento químico da poliamida 11 e propriedades mecânicas

Não foram encontrados na pesquisa bibliográfica deste trabalho fontes nas quais autores tenham feito envelhecimento químico de PEEK ou da poliamida 11 diretamente em etanol anidro ou hidratado, portanto, não se poderia prever qual seria o comportamento destes polímeros quando envelhecidos nestes fluidos. Contudo, com relação à poliamida 11, um tópico semelhante foi discutido na norma API Technical Report 17TR2. Segundo essa norma americana, que trata de uma metodologia direcionada para a realização de envelhecimento químico da poliamida 11 usada em dutos flexíveis, vários fatores podem induzir um processo de envelhecimento acentuado neste polímero. Entre esses fatores, podem ser citados: temperatura, acidez, quantidade de fluido transportado, composição do fluido e o uso de tratamentos químicos.

No caso das investigações deste trabalho, esperava-se que o PEEK fosse resistente quimicamente, tanto ao etanol anidro quanto ao hidratado, contudo, a poliamida 11, além de inchamento, poderia sofrer também hidrólise por conta da água contida no etanol hidratado (cerca de 5% em peso), além do efeito da temperatura que foi usada nos ensaios de imersão, para acelerar os processos difusionais.

Um exemplo prático que foi encontrado e pode ser citado neste contexto, diz respeito a um teste de resistência química da poliamida 11 em metanol (no seu grau BESNO P40 TLX), em diferentes temperaturas (API, 2003). Nestes ensaios, verificou-se que o metanol induziu modificações morfológicas na poliamida 11 que tiveram influências mais pronunciadas em suas propriedades químico-mecânicas do que a própria perda do peso molecular por hidrólise em água. O gráfico abaixo (Figura 24) mostra a dependência da taxa de absorção do metanol pela poliamida 11 em função da temperatura, ocasionando quebra de cadeia por uma reação química similar a hidrólise, denominada de metanólise, com a formação de amina e éter como produtos (API, 2003).

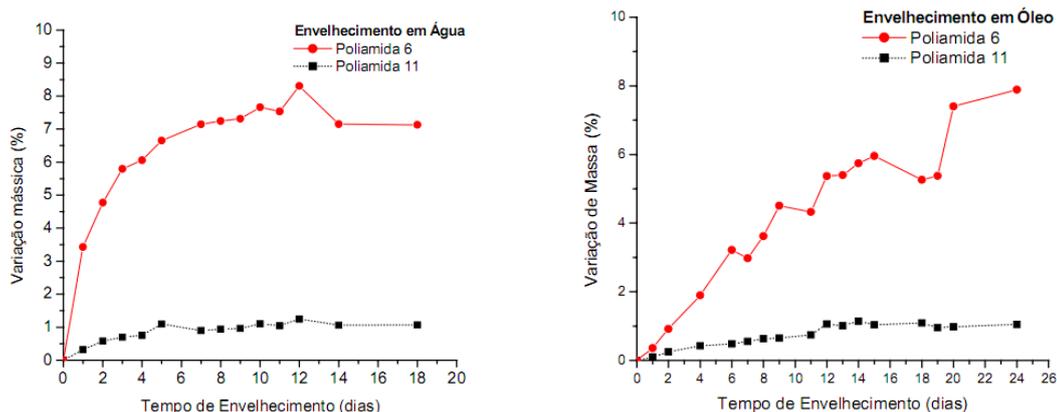


**Figura 24:** Comportamento da absorção de metanol pela poliamida, em diferentes temperaturas (API, 2003).

A presença de grupos metóxi nos produtos finais, na mesma quantidade de grupos aminas e a ausência da formação de grupos ácidos derivados da poliamida 11, após o término de sua reação com metanol, foi confirmada por ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$  NMR) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (API, 2003). Contudo, outros estudos experimentais e experiências de campo confirmaram que a poliamida 11 pode ser utilizada na presença de metanol, durante muitos anos e sem maiores problemas, caso se empregue uma temperatura de até 60°C. Além disso, as condições de envelhecimento em metanol puro e metanol diluído são muito diferentes, sendo o efeito degradativo da poliamida 11 induzido por metanol diluído sensivelmente reduzido (API, 2003).

NOVAES (2005) realizou um estudo comparativo do comportamento da resistência ao impacto entre a poliamida 11 e a poliamida 6, sob determinadas condições de envelhecimento químico (meios de óleo e água e temperatura de 80°C), onde foi usada uma poliamida 11 extrudada sem plastificantes, fornecida pela Arkema.

A curva de ganho de massa em função do tempo de envelhecimento químico para ambos os meios pode ser vista na Figura 25. Observou-se uma cinética de absorção de óleo mais lenta, comparada à de água, devido à diferença de tamanhos entre as moléculas de água e de óleo, uma vez que a água pareceu penetrar mais fácil e rapidamente nas duas poliamidas testadas. Notou-se também um maior ganho percentual de massa em água e em óleo pela poliamida 6 envelhecida (a saturação do ganho de massa aconteceu em torno de 7,1% em água e em óleo).



**Figura 25:** Curvas de variação de massa em água e óleo para as poliamidas 6 e 11, envelhecidas em diferentes tempos (NOVAIS, 2005).

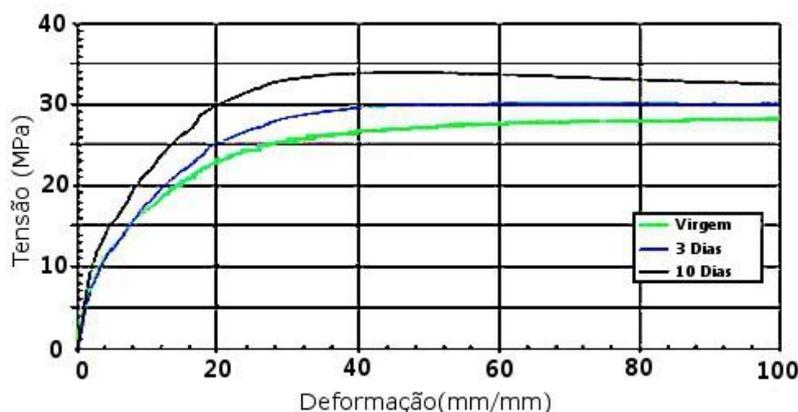
Em óleo, a cinética de ganho de massa foi mais lenta em ambas as situações e o comportamento da absorção levou o autor a acreditar que a variação mássica correspondeu a duas frações distintas, sendo uma de óleo propriamente dita e outra de água, que penetrou nos recipientes utilizados para o envelhecimento. A soma destas frações pôde ser observada por uma separação de fases nos recipientes de envelhecimento e em um clareamento do óleo utilizado. Ao fim, chegou-se a conclusão de que o comportamento de absorção de água nos dois materiais, nas condições analisadas, foi Fickiano (a saturação foi alcançada), com um ganho de massa das amostras tendendo a um valor constante, resultante de uma cinética de absorção e dessorção equilibrada (NOVAES, 2005).

Com relação às propriedades mecânicas das poliamidas, elas já são bastante conhecidas e dependem de fatores fundamentais, tais como a forma de processamento, o tipo de material e a ausência ou presença de aditivos e plastificantes (SERPE e CHAUPART, 1996). O plastificante, em particular, tem uma característica de conferir uma alta flexibilidade ao material, reduzindo a temperatura de transição vítrea para valores próximos de 0°C, além de aumentar a sua tenacidade e a sua resistência ao impacto (JACQUES, 2002). A Tabela 1 apresenta alguns dados comparativos de propriedades mecânicas da poliamida 11 plastificada e não plastificada.

**Tabela 1:** Algumas propriedades mecânicas da poliamida 11 plastificada e não plastificada (Adaptado de JACQUES, 2002).

Propriedade	Método	PA 11 plastificada	PA 11 não plastificada
Ponto de fusão (°C)	ASTM D 789	183-187	178-184
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	ISO R 1183 D	1,03	1,05
Limite de resistência (MPa)	ISO R 527	42	27
Módulo elástico de flexão (MPa)	ISO 178	1000	350

WERTH *et al.* (2002) *apud* MACIEL (2005) fizeram um trabalho interessante sobre a poliamida 11. Eles estudaram o efeito da perda de plastificante nas propriedades mecânicas deste polímero durante o seu envelhecimento em soluções ácidas (pH 4) e temperatura de 120°C, o que pode ser visto no gráfico de tensão *versus* deformação da Figura 26.

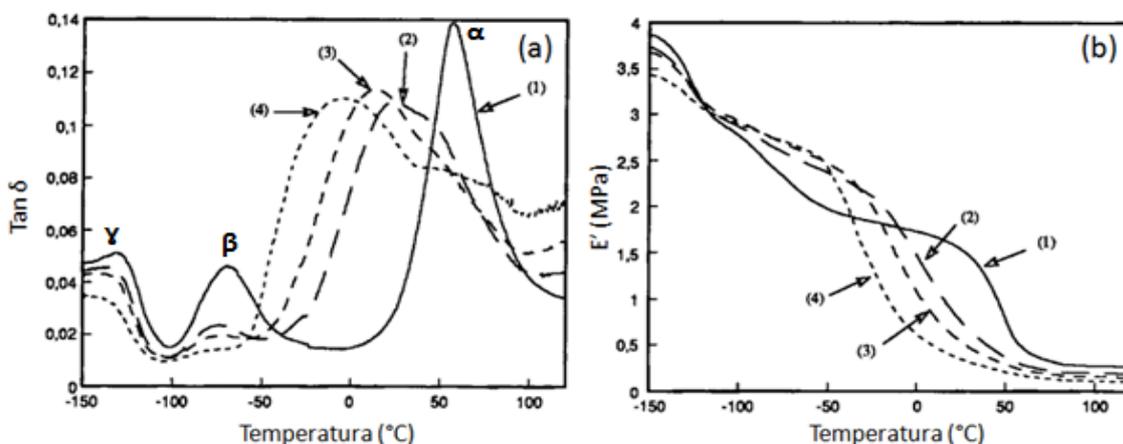


**Figura 26:** Curva tensão *versus* deformação à temperatura ambiente, para a poliamida 11 não envelhecida e após envelhecimento, com processo de desplastificação parcial (MACIEL, 2005) *apud* (WERTH *et al.*, 2002).

Pela observação deste gráfico, ficou evidenciado que a poliamida 11 plastificada foi suscetível a mudanças em suas propriedades mecânicas, de tal modo que o envelhecimento químico neste meio, refletiu na elevação do módulo de elasticidade do material (incremento na rigidez do polímero), provavelmente devido a alterações na cristalinidade do material envelhecido nos tempos de 1 e 3 meses.

Outra forma usual de se estudar o efeito plastificante em poliamidas é através da técnica de análise térmica dinâmico mecânica (DMTA). SERPE e CHAUPART (1996) avaliaram o efeito de plastificantes na poliamida 11, assim como as relaxações secundárias decorrentes devido à presença destas espécies em diferentes concentrações. Os fenômenos de relaxação foram analisados, entre outras técnicas, por análise de DMTA. As Figuras 27 (a) e (b) mostram alguns dos resultados obtidos,

nos quais foi avaliado o efeito do uso de diferentes concentrações do plastificante BBSA (N-butil benzeno sulfonamida) sobre as propriedades de módulo e tangente de perda da poliamida 11.



**Figura 27:** Espectros de DMTA, mostrando as relaxações de blendas de poliamida 11 aditivada, como função da concentração do aditivo, em mol de BBSA (N-butil benzeno sulfonamida), sendo: (1) 0%, (2) 9%, (3) 17% (4) 23% (SERPE e CHAUPART, 1996).

Observando-se os resultados das Figuras 27 (a) e (b) os autores puderam fazer a distinção das três relaxações típicas da poliamida 11 (as relaxações  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ). Notou-se que a relaxação  $\alpha$ , (ou relaxação principal, que corresponde à temperatura de transição vítrea do polímero, também chamada de  $T_{\alpha}$ ) aconteceu próximo à temperatura de 50°C, sendo que este valor diminuiu com o aumento da concentração de BBSA. As transições secundárias,  $\beta$  e  $\gamma$ , por sua vez, ocorreram nas faixas de temperatura de -50°C a -100°C, e de -100°C a -150°C, respectivamente, sendo que não sofreram queda significativa em suas temperaturas de ocorrência, com o aumento da concentração de BBSA, contudo, tiveram a área sob suas curvas reduzidas.

Quanto ao módulo dinâmico de armazenamento ( $E'$ ), o efeito plastificante do BBSA gerou uma queda significativa na resistência do material, o que refletiu numa notável redução do valor do módulo da poliamida 11, na região de temperatura entre  $T_{\alpha}$  a  $T_{\beta}$ . A causa desses efeitos, certamente está associada à facilitação da movimentação e alinhamento das cadeias, conferida pela presença do plastificante nas diferentes concentrações (0%, 9%, 17% e 23%), (SERPE e CHAUPART, 1996).

## 2.7. Envelhecimento químico, difusão de fluidos em polímeros e a Lei de Fick

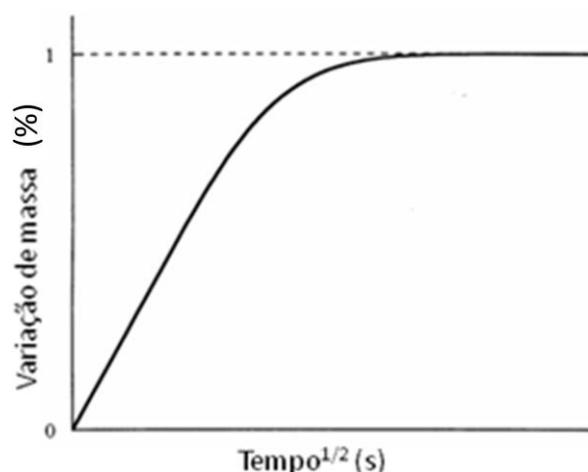
A compreensão dos mecanismos de absorção de fluidos/solventes orgânicos diversos é sem dúvida um assunto de grande interesse no que concerne ao comportamento das propriedades de polímeros termoplásticos, quando expostos a tais

fluidos. Neste contexto, um destaque particular é dado ao PEEK, haja vista a sua grande resistência e inércia química a uma gama de substâncias, o que leva a um considerável interesse das indústrias e centros de pesquisa em suas habilidades em resistir a ambientes agressivos e ao ataque de substâncias diversas (HAY e KEMMISH, 1987), (ADAN e VAN DER WEL, 1999).

Assim, os mecanismos de envelhecimento, absorção e difusão de fluidos em polímeros, por serem assuntos complexos e não completamente entendidos, fazem com que seja ainda mais relevante a busca por este entendimento, visto que a absorção pode levar a processos de plastificação, desplastificação, quebra de cadeia por oxidação ou hidrólise e ainda indução de cristalização de cadeias, de tal forma que, isso somado, culmine em deterioração de propriedades mecânicas e estruturais que afetam a aplicação do material em campo (STUART e WILLIAMS, 1995).

De uma forma geral, a difusão (ou primeira Lei de Fick) é um processo molecular pelo qual um gradiente de concentração induz um fluxo penetrante de moléculas, de regiões de alta concentração, para regiões de baixa concentração (NEOG, 1996). PERREUX *et al.* (1997), propuseram que a cinética de absorção de água nos materiais poliméricos, apesar de muito complexa, pode ser descrita pela chamada segunda Lei de Fick (ou simplesmente Lei de Fick).

De uma forma resumida, o comportamento Fickiano é aquele no qual a difusão do fluido aumenta linearmente com a raiz quadrada do tempo de imersão, até atingir gradualmente um nível de equilíbrio, ou saturação (NEOG, 1996). A Figura 28 apresenta um gráfico característico da curva de absorção que segue o modelo de difusão de Fick.



**Figura 28:** Gráfico típico de um comportamento de absorção Fickiana (ADAN e VAN DER WEL, 1999).

Na maioria dos casos, a cinética de absorção de umidade é descrita pela Segunda Lei de Fick e, nestes casos, considera-se que o material é exposto ao ambiente por apenas um lado ou pelos dois lados, sendo os dois lados paralelos. Dessa forma, o transporte de fase penetrante considera que a absorção se dá até o nível da saturação e, para amostras do tipo placa plana, o processo difusional pode ser descrito pela Equação 10 (NEOG, 1996), (HAY e KEMMISH, 1987):

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{4}{l} \sqrt{\left(\frac{D_t}{\pi}\right)} \quad (10)$$

onde  $M_t$  é a quantidade de fluido absorvido no tempo  $t$ ,  $M_{\infty}$  é o valor da absorção do fluido no início da saturação,  $l$  é a espessura da amostra (em cm) e  $D$  é o coeficiente de difusão (em  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ), considerado constante durante todo o tempo de exposição. Aplicando uma regressão linear à representação esquemática  $Mt/M_{\infty}$  versus  $t^{1/2}$ , pode-se obter o coeficiente de difusão pela inclinação da região linear desse gráfico (NEOG, 1996), (HAY e KEMMISH, 1987).

Nessa curva, inicialmente o gráfico apresenta uma região linear, gradativamente crescente. Com o aumento do tempo a curva alcança, suavemente, o nível de saturação  $M_{\infty}$ , que se mantém constante no decorrer do tempo. As características descritas para este comportamento são válidas apenas quando são mantidos, durante todo o experimento, o equilíbrio local da absorção na superfície do material e a atividade externa da fase penetradora (ADAN e VAN DER WEL, 1999).

SOBRINHO (2005) realizou cálculos utilizando outro método também usado para a determinação do coeficiente de difusão de fluidos em polímeros e materiais compósitos. O método foi descrito por SPRINGER *et al.* (1980). Neste modelo, o coeficiente de difusão é determinado através da expressão  $D = D_A/X$ , de forma que:

$$D_A = \pi \left| \frac{l^2}{16(M_{\infty})^2} \right| \left| \frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right|^2 \quad (11)$$

e

$$X = 1 + \frac{1}{L} + \frac{1}{W} \quad (12)$$

sendo:  $D_A$  é o coeficiente de difusão aparente;  $X$  o fator de correlação geométrica;  $M_{\infty}$  o valor da absorção de equilíbrio;  $M_1$  e  $M_2$ , os percentuais de peso ganhos nos tempos  $t_1$  e  $t_2$ ;  $L$ ,  $W$  e  $l$ , respectivamente, comprimento, largura e espessura da amostra, na forma de placa plana.

STUART e WILLIAMS (1994) estudaram o efeito de alguns solventes alifáticos clorados orgânicos sobre as propriedades físicas e químicas e também analisaram a difusão desses fluidos no PEEK amorfo, exposto a estes solventes. Os experimentos de absorção e envelhecimento químico do PEEK foram conduzidos utilizando-se amostras de PEEK amorfo, na forma de placas retangulares de 10 mm x 30 mm x 0,25 mm, respectivamente, comprimento, largura e espessura. Essas amostras foram então, colocadas em contato com os solventes clorofórmio, tetracloreto (TCE), cloreto de metileno e tetracloreto de carbono, em recipientes fechados, à temperatura ambiente, pelo tempo de 24 horas. Depois, em intervalos de tempos adequados, as amostras foram removidas dos recipientes, secas com papel absorvente, e pesadas em balança analítica de precisão. Foi observado que alguns solventes causaram o inchamento e outros induziram processos de cristalização no polímero. A Tabela 2 apresenta o aumento percentual de peso, observado para o PEEK amorfo após exposição aos diferentes solventes.

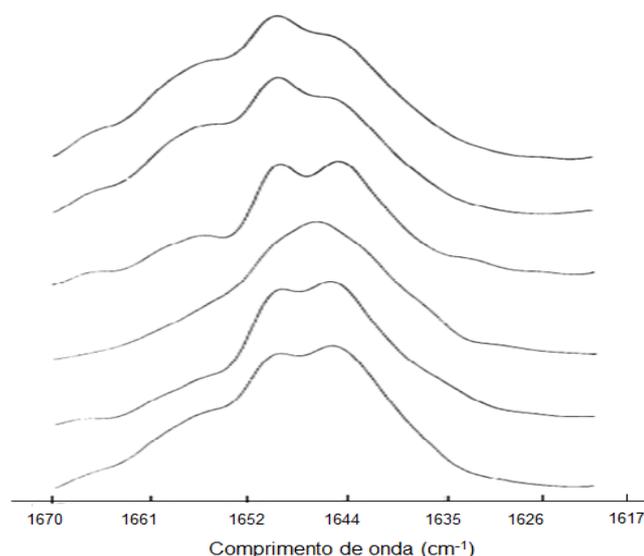
**Tabela 2:** Porcentagem de ganho de massa do PEEK amorfo, após exposição por 24 horas, sob temperatura ambiente, a diferentes hidrocarbonetos alifáticos clorados (Adaptado de STUART e WILLIAMS, 1994).

<b>Solventes</b>	<b>Ganho de peso (%)</b>
Tetracloreto de carbono	0 ± 0
Cloreto de metileno	33 ± 5
Clorofórmio	53 ± 3
Tetracloreto	265 ± 10

Observa-se pela Tabela 2 que houve uma significativa absorção de solvente nos casos de cloreto de metileno (33%), clorofórmio (52%) e TCE (265%), mas não houve aumento da massa no caso de tetracloreto de carbono. O TCE teve claramente um profundo efeito sobre PEEK, causando um aumento de peso de 265%. A análise das curvas de absorção destes materiais levaram os autores a deduzir que a absorção em massa pelo PEEK, de cloreto de metileno, clorofórmio e TCE produziu dados consistentes com um processo de difusão Fickiana. Notou-se também que, com a imersão em cloreto de metileno, clorofórmio e TCE, o PEEK amorfo utilizado passou de uma cor clara a um tom mais opáco, devido aos fenômenos de cristalização do material, sendo que apenas em tetracloreto de carbono o polímero permaneceu claro durante todo o tempo da imersão, ou seja, sem passar por processos de indução de cristalização (STUART e WILLIAMS, 1994).

Neste mesmo trabalho STUART e WILLIAMS (1994) estudaram os espectros de FTIR do PEEK amorfo, cristalino e amorfo após os ensaios de imersão nos mesmos solventes orgânicos da Tabela 2. Nestes resultados (Figura 29), notou-se que a banda de carbonila apareceu de forma ampla, composta por algumas bandas complementares sobrepostas. Tanto no PEEK amorfo quanto cristalino, as bandas componentes da carbonila apareceram centradas em  $1645\text{ cm}^{-1}$ ,  $1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $1657\text{ cm}^{-1}$  e  $1666\text{ cm}^{-1}$ . Os ombros em  $1657\text{ cm}^{-1}$  e  $1666\text{ cm}^{-1}$  foram semelhantes em cada caso (PEEK cristalino e amorfo). Para o PEEK amorfo a componente mais intensa foi observada em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , ao passo que no material cristalino a banda mais intensa ocorreu em  $1645\text{ cm}^{-1}$ .

Observou-se ainda que a banda de carbonila foi afetada pela presença de cloreto de metileno, clorofórmio e TCE. No caso do cloreto de metileno e do TCE foi visto que a componente de  $1645\text{ cm}^{-1}$  sofreu aumento na sua intensidade de vibração e passou a assemelhar-se à banda da carbonila no PEEK cristalino. Já o clorofórmio fez com que as bandas complementares da carbonila se concentrassem em uma única banda em  $1646\text{ cm}^{-1}$ , indicando novamente o efeito da indução de cristalização no polímero, inicialmente amorfo. O tetracloreto de carbono, por sua vez, fez com que o espectro do PEEK se mantivesse basicamente idêntico ao do polímero amorfo (STUART e WILLIAMS, 1994).

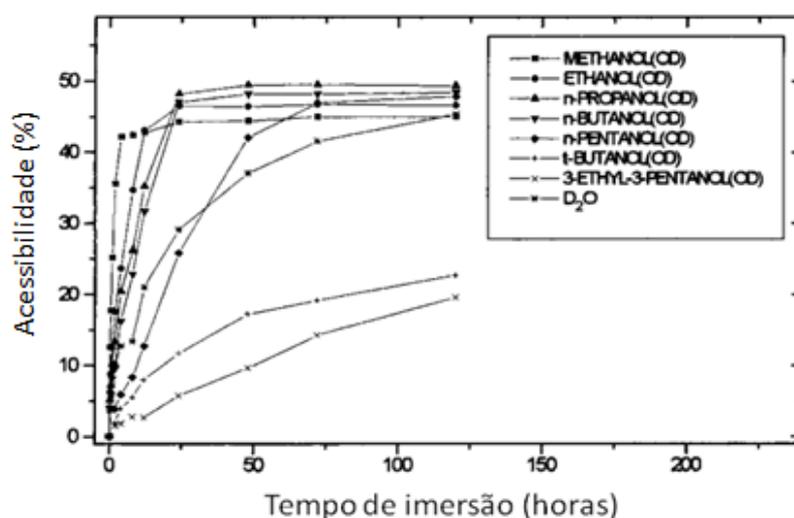


**Figura 29:** Espectros de FTIR, na região da carbonila, do PEEK amorfo, cristalino, e após ser exposto a diferentes solventes orgânicos clorados, por 24 horas, em câmara fechada (STUART e WILLIAMS, 1994).

SIESLER e WU PEIYI (1999) fizeram a medição do coeficiente de difusão da poliamida 11, numa tentativa de entender os mecanismos de difusão de diferentes álcoois em sua estrutura e suas implicações nas propriedades mecânicas finais do

polímero. Para tanto, realizaram experimentos com uma série de álcoois deuterados com diferentes tamanhos de cadeias moleculares. Para monitorar a difusão e analisar a mobilidade das substâncias difusoras na matriz polimérica em função do tamanho e geometria destas, eles usaram a técnica de espectroscopia de isótopos no infravermelho próximo (NIR), na qual se faz a medida da razão de troca das ligações NH/ND (NH - ligação de hidrogênio na poliamida 11 e ND - ligação do nitrogênio da poliamida 11 com o álcool isótopo deuterado) induzida pela penetração dos agentes deuterantes. Foram empregados nos ensaios corpos de prova de 40 milímetros de largura e de comprimento, retirados de filmes de Poliamida 11 com espessura variando de 0,5 mm a 1 mm e cristalinidade de cerca de 25%, determinada por DSC. Como agentes deuterantes, foram usados os álcoois deuterados: etanol (OD), n-propanol (OD), n-butanol (OD), n-pentanol (OD), t-Butanol (OD), 3-Etil-pentanol (OD), além do óxido de deutério, o D<sub>2</sub>O.

Para a realização dos ensaios de imersão as amostras de poliamida 11 foram imersas em 5 ml do agente de deuterante, à temperatura de 50°C e depois, os espectros de transmissão foram registrados antes do ensaio e em intervalos de tempo selecionados durante o processo de deuturação. Estas medidas de absorbâncias foram utilizadas para os cálculos das quantidades de material difundido e dos coeficientes de difusão de cada álcool. As acessibilidades (quantidades de material absorvido) na poliamida 11 para os diferentes agentes deuterantes, em função do tempo de imersão a 50°C, podem ser observadas na Figura 30. Já os coeficientes de difusão das diferentes substâncias são apresentados na Tabela 3, conforme relatado por SIESLER e WU PEIYI, (1999).



**Figura 30:** Curvas de avanço das trocas de ligações NH/ND para os diferentes agentes deuterantes (SIESLER e WU PEIYI, 1999).

Observou-se pelos resultados da Figura 26, que após cerca de 60 horas de imersão os álcoois deuterados atingiram um patamar de cerca de 47% de acessibilidade à poliamida 11. Apenas o t-butanol (OD), o 3-etil-3-pentanol (OD) e o D<sub>2</sub>O, não atingiram o seu nível de saturação após este período, devido ao grande tamanho molecular (t-butanol e 3-etil-3-pentanol) e estrutura química diferenciada (D<sub>2</sub>O).

**Tabela 3:** Coeficientes de difusão dos diferentes álcoois deuterados e para o óxido de deutério, em ensaios de imersão a 50°C (SIESLER e WU PEIYI, 1999).

Substância deuterada (OD)	Nome	Coeficiente de Difusão (cm <sup>2</sup> /s)
1 <sup>a</sup>	Etanol(OD)	1,74 x 10 <sup>-7</sup>
3 <sup>a</sup>	n-Propanol (OD)	3,80 x 10 <sup>-8</sup>
4 <sup>a</sup>	n-Butanol (OD)	2,01 x 10 <sup>-8</sup>
5 <sup>a</sup>	n-Pentanol (OD)	1,53 x 10 <sup>-8</sup>
6 <sup>a</sup>	n-Pentanol (OD)	2,41 x 10 <sup>-9</sup>
7 <sup>a</sup>	t-Butanol (OD)	9,22 x 10 <sup>-10</sup>
8 <sup>a</sup>	3-Etil-3-pentanol (OD)	2,96 x 10 <sup>-10</sup>
9 <sup>a</sup>	(D <sub>2</sub> O)	9,91 x 10 <sup>-9</sup>

Com estes resultados os autores observaram que o transporte por difusão não só era regido pela forma e tamanho molecular das substâncias penetrantes, mas também por outras causas, como a polaridade e, especialmente, a força da ligação de hidrogênio das moléculas penetrantes. O deutério pode fazer ligações entre moléculas de D<sub>2</sub>O muito mais fortes do que as ligações dos álcoois deuterados. Devido a essas forças intermoleculares mais fortes no D<sub>2</sub>O, as moléculas podiam associar-se a oligômeros maiores e assim assumiam um formato esférico. Além disso, cada molécula de D<sub>2</sub>O podia formar duas ligações de deutério com grupos amida da cadeia da poliamida, o que dificultava sua mobilidade e reduzia sua difusão na matriz polimérica, em comparação com os álcoois deuterados de cadeias pequenas, que podiam formar apenas uma ligação, além de serem mais leves. Dessa forma, como pode ser visto na Tabela 3, os menores coeficientes de difusão encontrados foram dos álcoois t-butanol (OD) e 3-etil-3-pentanol (OD), que tiveram ambos os coeficientes de difusão na ordem de grandeza de 10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>/s, devido ao efeito estérico muito grande de suas cadeias, que dificultava suas acessibilidades. Em seguida vieram o D<sub>2</sub>O e o n-pentanol, ambas com coeficientes na ordem de 10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>/s. As demais substâncias tiveram acessibilidades mais aceleradas, com coeficientes da ordem de cerca de 10<sup>-8</sup> e 10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/s.

## Capítulo 3: Materiais, metodologia e caracterizações experimentais

### 3.1. Materiais

#### 3.1.1. Poli(éter éter cetona) (PEEK)

No desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o polímero poli(éter éter cetona) (grau PEEK 450 G) processado via moldagem por injeção pela Victrex (uma das fabricantes de poliariletercetonas de alto desempenho no mundo). O material foi recebido já processado sob a forma de corpos de prova em gravata Tipo I (ASTM D 638) (Figura 31).



**Figura 31:** Corpos de prova de PEEK 450 G, Tipo I (ASTM D 638), empregados nos ensaios de envelhecimento químico.

#### 3.1.2. Meios e reatores de envelhecimento químico

Em relação aos meios para o envelhecimento químico foram utilizados etanol anidro e hidratado, cedidos ao LabPol/UFRJ pelo CENPES (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras/RJ). Como reatores de envelhecimento foram construídos frascos cilíndricos (Figura 32) de volume igual a um litro. A função primordial destes reatores foi de promover o ambiente adequado ao envelhecimento químico dos polímeros, além de evitar o ingresso de água e/ou umidade no meio etanol anidro. Atentou-se neste ponto para o que diz a norma ASTM D 543-06, segundo a qual, a razão entre o volume de reagente, fluido ou solvente empregado e a área total de material a ser imersa no fluido, dentro do reator de envelhecimento, deve ser aproximadamente de  $10 \text{ ml/in}^2$  ( $3,93 \text{ ml/cm}^2$ ), de forma que fosse propiciado dentro do reator de envelhecimento um ambiente no qual os processos difusionais não fossem afetados pela existência de um volume de fluido menor de que o necessário. Dessa forma foi calculado que era necessário haver um volume mínimo de aproximadamente 442 ml de etanol dentro do reator de envelhecimento, para se

imersão um lote de 5 corpos de prova retangulares de variação de massa, cada um contendo uma área também aproximada de 22,5 cm<sup>2</sup>.



**Figura 32:** Reatores empregados na realização dos ensaios de envelhecimento químico dos polímeros.

### 3.1.3. Processamento da poliamida 11

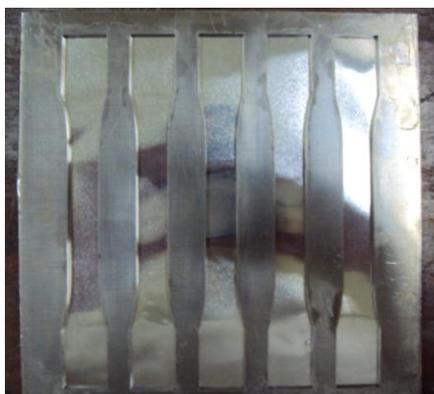
A poliamida 11 empregada neste trabalho foi a resina de nome comercial PA 11 Rilsan<sup>®</sup>BESNO P40 TLX, da fabricante Arkema. Este é um grau na forma peletizada, o qual apresenta plastificantes específicos misturados em sua estrutura (12-13% de BBSA no grau de linhas flexíveis), o que lhe confere uma baixa viscosidade, sendo este um material destinado a linhas de alta pressão e dutos flexíveis, visando a garantia estanqueidade destes.

A poliamida 11 é um polímero difícil de processar em escala de laboratório devido à presença de umidade que ocorre pela forte interação das moléculas do polímero com a umidade do meio, devido à facilidade com que o polímero realiza ligações de hidrogênio com moléculas de água do ambiente, absorvendo-as por afinidade química. Portanto, visando à minimização deste efeito natural da presença da umidade durante o processamento, antes de começar o processo, a resina de poliamida 11 foi seca em estufa a uma temperatura de 120°C, sob vácuo a -200 Psi de pressão, pelo tempo de uma hora.

Com relação à poliamida 11 e seu processamento, vale ressaltar que, na aplicação de linhas flexíveis, o material é processado por extrusão, por facilitar a fabricação de peças longas muitas vezes constituídas por camadas de materiais variados sobrepostos que, ao final formam os dutos. Contudo, em escala menor, a moldagem por compressão foi escolhida por ser uma forma de processamento mais rápida e fácil de se conduzir em laboratório, comparada à extrusão. Essa técnica é

uma das mais antigas formas de processamento de polímeros existentes (BLASS, 1988). Nela, a sequência de etapas começa pelo preenchimento do molde com o material a ser processado. O molde então é montado entre as duas placas metálicas de uma prensa hidráulica, que já foi previamente aquecida, até uma temperatura específica que depende das características do material a ser moldado. A prensa é então acionada de forma que as placas metálicas incidem suavemente uma contra a outra, ambas comprimindo o molde, sendo esta pressão aumentada progressivamente até uma carga máxima e sob temperatura constante, fazendo com que o material plástico se torne viscoso e se ajuste à forma do molde (BLASS, 1988).

Neste trabalho, o processamento foi realizado utilizando-se um molde com dimensões de 170,0 x 170,0 x 3,0 mm<sup>3</sup>, fabricado em aço inox e constituído por cavidades capazes de produzir, simultaneamente, um lote de cinco corpos de prova, já em forma de gravata e de acordo com a norma ASTM D 638 (Tipo I) (Figura 33).



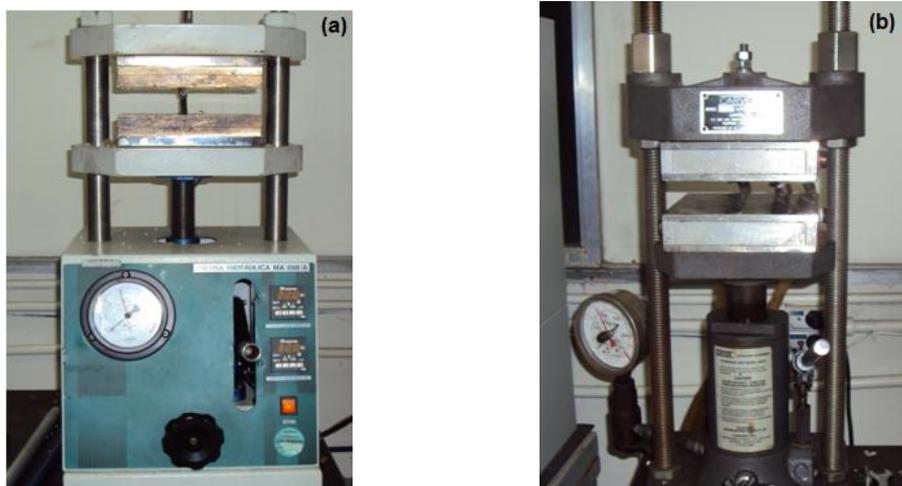
**Figura 33:** Molde de aço inox utilizado na moldagem por compressão da poliamida 11.

A moldagem por compressão a quente foi realizada utilizando-se uma prensa hidráulica Marconi MA 098/A, com capacidade de 15 toneladas, ilustrada pela Figura 34 (a). A prensa hidráulica possui placas superiores e inferiores de aço inox, ambas dotadas com um sistema de aquecimento resistivo, com controle eletrônico, sendo a capacidade de aquecimento, na prensagem, de até 400°C.

Iniciando o processamento, a resina de poliamida 11 devidamente seca era colocada no molde e este era encaixado entre as duas placas metálicas retangulares e recobertas com papel lata, para evitar perdas bruscas de calor. Em seguida, este conjunto era prensado na prensa hidráulica Marconi, previamente aquecida a 220°C.

A seguir, eram feitas as chamadas etapas de degasagem (processo de eliminação da umidade residual após a secagem em estufa a vácuo), que consistia num processo de implementação e retirada de carga sobre o material entre as placas, minimizando a umidade residual, sendo esse movimento repetido com cargas

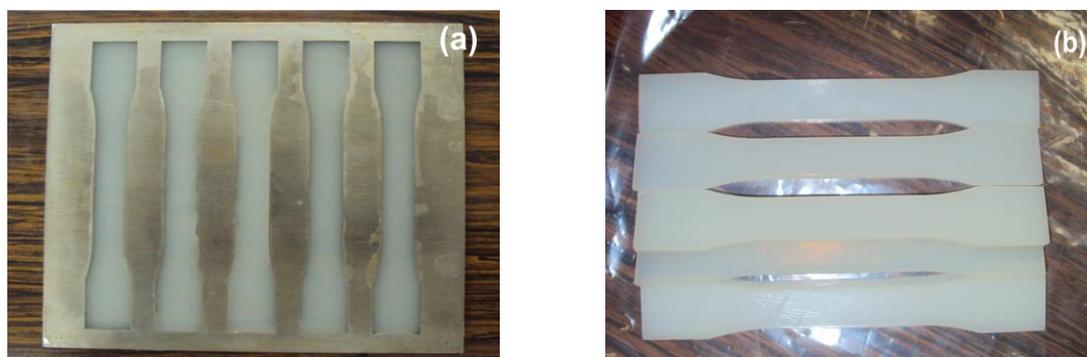
crecentes até se atingir a carga máxima, de 6 toneladas, que era, então, mantida por um intervalo de tempo de cinco minutos a 220°C.



**Figura 34:** Prensas hidráulicas Marconi MA 098/A (a) e Carver C/S/N 41000-915 (b).

Após esse tempo de espera, o molde, contendo o polímero fundido, era solto e levado para uma segunda prensa hidráulica, Carver modelo C/S/N 41000-915, Figura 34 (b), adaptada com um sistema de bombeio e circulação de água para resfriamento controlado do molde, possibilitando a cristalização controlada das cadeias do polímero dentro deste. O resfriamento foi conduzido à temperatura de 80°C, sob uma carga de meia tonelada, por um tempo de dez minutos. Após este tempo, o molde era retirado da segunda prensa e deixado sob outro resfriamento, agora à temperatura ambiente, por um intervalo de tempo de cinco minutos, no qual o material ainda se encontrava preso e protegido com a cobertura de papel lata.

A Figura 35 (a) mostra o material ainda no molde após o último resfriamento e a Figura 35 (b) mostra o material na condição final, após a retirada do molde e das rebarbas resultantes do processo de fabricação.



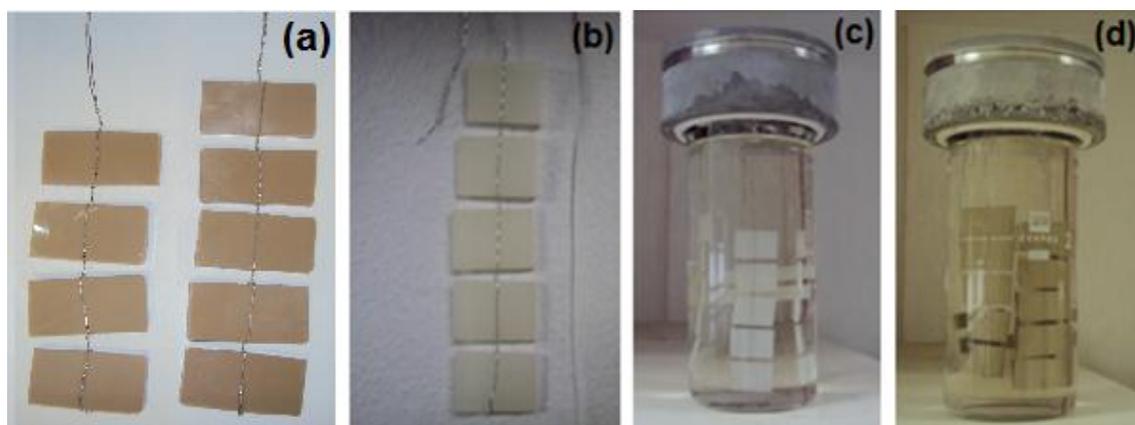
**Figura 35:** Corpos de prova de poliamida 11 ainda no molde de aço, após o resfriamento a quente (a), e o material na condição final, após a retirada do molde e das rebarbas (b).

## 3.2. Metodologia

### 3.2.1. Ensaio de envelhecimento e de variação de massa

Para a avaliação do efeito da presença de etanol hidratado e etanol anidro sobre o PEEK, foram levantadas curvas de variação de massa do material envelhecido à temperatura de 60°C, sob pressão atmosférica, em cada um dos meios. Dado que a poliamida 11 foi utilizada como material de verificação da eficácia do sistema de envelhecimento e validação da metodologia experimental, todas as etapas aqui descritas foram implementadas também para este material.

Na obtenção das curvas de variação de massa, foram utilizados corpos de provas de geometria retangular com o comprimento, largura e espessura, aproximados, de 35,0 x 18,0 x 3,0 mm<sup>3</sup>, respectivamente. Estes corpos de prova foram obtidos a partir de cortes feitos nos corpos de prova Tipo I (ASTM D 638), que em seguida foram lixados para eliminação de rebarbas, enumerados e agrupados em lotes de 5 corpos prova de variação de massa, conforme as Figuras 36 (a) e (b). Antes da imersão eles foram devidamente pesados em uma balança analítica GEHAKA, Modelo AG-200, com precisão de 10<sup>-4</sup> g e, posteriormente, amarrados e imersos em etanol anidro e hidratado, para envelhecimento a 60°C, conforme as Figuras 36 (c) e (d). A poliamida 11, em virtude da sua forte interação com a umidade do meio, foi necessário realizar, antes da sua pesagem, uma secagem a 120°C em estufa à vácuo com -200 Psi de pressão, tal como foi feito no início do seu processamento, cujo objetivo foi eliminar o máximo de umidade possivelmente presente neste estágio, facilitando assim a mensuração da sua variação de massa real, devido à interação do polímero com os fluidos em teste.



**Figura 36:** Parte dos corpos de prova de ganho de massa, organizados antes da imersão, sendo PEEK em (a) e poliamida 11 em (b), e durante imersão em etanol, sendo poliamida 11 em (c) e PEEK em (d).

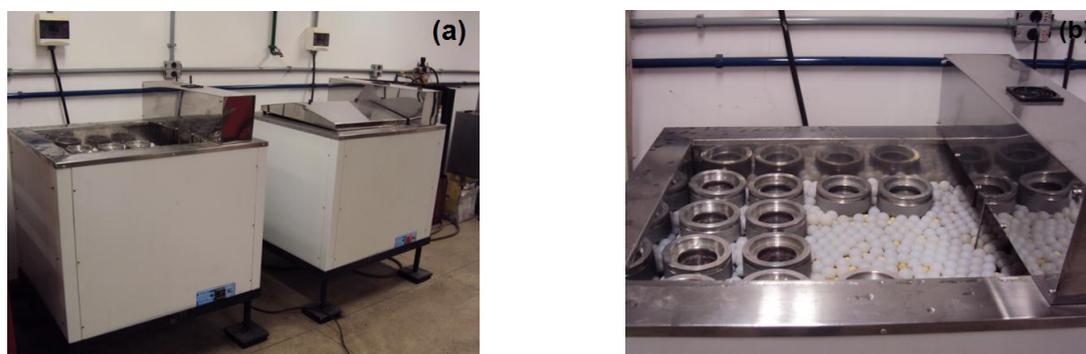
Os equipamentos banho-maria empregados nos ensaios de envelhecimento químico foram banhos fabricados pela M.S. Mistura Equipamentos de Laboratório, e podem ser vistos nas Figuras 37 (a) e (b). Estes banhos foram adaptados com sensores para controle de temperatura e, em seguida, regulados à temperatura de 60°C e tapados, durante a realização de todos os ensaios de envelhecimento, conforme as Figuras 37 (a) e (b) e Figuras 38 (a), (b), (c) e (d).

Na condição não envelhecida ( $t = 0$  dias) e nos tempos de 15 dias, 1 mês, 2 meses, 3 meses e 4 meses foi feita a medição da porcentagem de variação de massa de cada um dos lotes de cinco corpos de prova de PEEK e de poliamida 11 que haviam sido imersos no envelhecimento em etanol anidro e etanol hidratado. Para isso, após a saída dos corpos de prova do envelhecimento, o excesso da superfície era removido no momento da retirada dos materiais e cerca de 1 hora após a evaporação do etanol superficial remanescente das amostras, foram realizados os procedimentos de pesagem na balança analítica e averiguação da variação de massa.

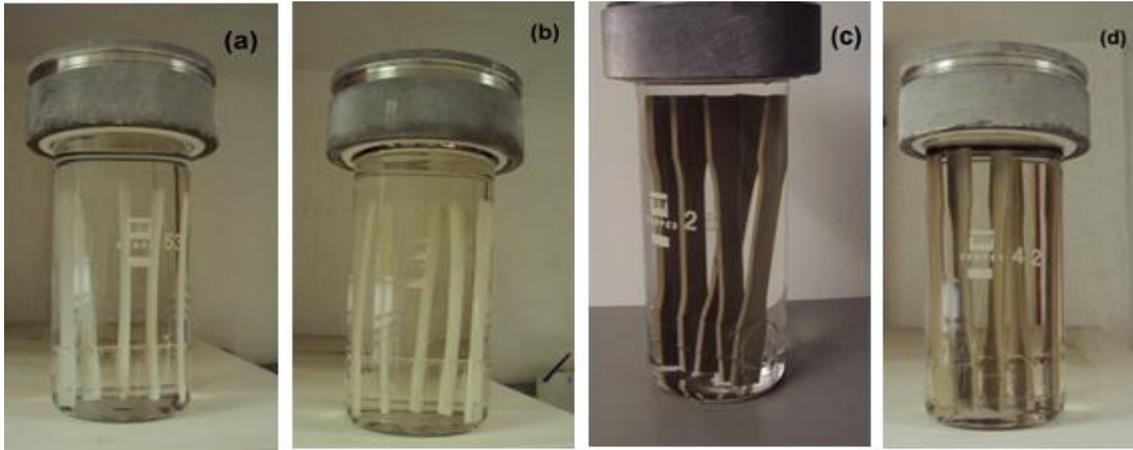
Sabendo-se o peso inicial em gramas ( $M_i$ ) e o peso final em gramas ( $M_f$ ) de cada amostra, foi feita a determinação da variação percentual em peso ( $\Delta M\%$ ) do PEEK e da poliamida 11 envelhecidos em etanol anidro e hidratado a 60°C, em função do tempo de envelhecimento, através do emprego da Equação 13, de acordo com as normas ASTM D 570-10 e ASTM D 543-06:

$$\Delta M\% = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100\% \quad (13)$$

A partir dos valores de  $\Delta M\%$  calculados, as curvas experimentais de absorção de fluidos foram traçadas e analisadas. Os resultados foram debatidos e se encontram apresentados no tópico da discussão de resultados (capítulo 4).



**Figura 37:** Vista frontal dos banhos-maria empregados nos ensaios de envelhecimento químico (a), e vista superior (b), mostrando a acomodação dos reatores de envelhecimento no banho.



**Figura 38:** Parte dos corpos de prova Tipo I ASTM D 638, preparados para o envelhecimento químico, sendo (a) e (b) poliamida 11 em etanol anidro e hidratado a 60°C, respectivamente, e (c) e (d) PEEK em etanol anidro e hidratado a 60°C, respectivamente.

### 3.2.2. Densidade de Arquimedes

O método de Arquimedes, também conhecido como método da medida do volume pela imersão em água e, conseqüentemente, da variação de densidade, é bastante útil para estudar o efeito do envelhecimento sobre a estrutura química e a organização molecular das cadeias poliméricas, nas quais as regiões cristalinas correspondem a regiões mais compactas e as regiões amorfas, às de maior volume livre ou menos densas (LAGE, 2007).

Em termos físicos, o Princípio de Arquimedes considera que um fluido em equilíbrio age sobre um monólito nele imerso com uma força vertical orientada de baixo para cima, denominado de empuxo ( $E$ ), aplicada no centro de gravidade do volume de fluido deslocado, cuja intensidade é igual a do peso do volume do fluido deslocado. Assim sendo, escreve-se o empuxo conforme a equação (14), onde  $m_L$  é a massa do líquido deslocado e  $g$  é a aceleração da gravidade (em  $m.s^{-2}$ ):

$$E = m_L \times g \quad (14)$$

Como  $m_L = \rho_L \times V$ , sendo  $\rho_L$  a densidade do líquido e  $V$  o volume submerso, escreve-se novamente o empuxo conforme a equação (15):

$$E = \rho_L \times V \times g \quad (15)$$

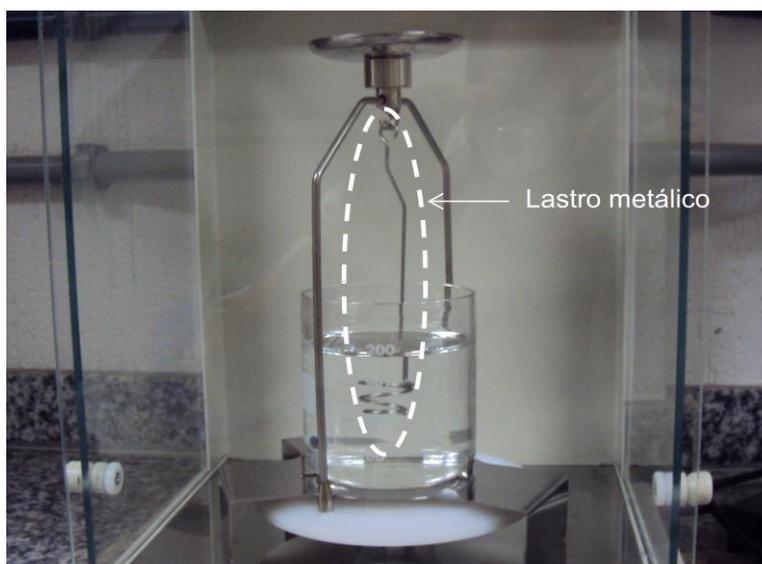
Sabendo-se que o volume do corpo, que se encontra totalmente submerso, pode ser expresso em função da sua massa  $m_s$  e da sua densidade  $\rho_s$ , segundo a relação  $V = m_s / \rho_s$ , pode-se substituir o valor de  $V$  na equação (15), obtendo-se a equação (16):

$$E = \rho_L \times (m_s / \rho_s) \times g \quad (16)$$

Como o valor de  $(E)$  é conhecido da equação (14), sua substituição na equação (16), seguida da realização das devidas simplificações, gera a equação (17), que é a equação da densidade de um sólido em função da sua massa e da massa do líquido deslocado:

$$\rho_s = \rho_L \frac{m_s}{m_L} \quad (17)$$

No caso deste trabalho, o Método de Arquimedes foi aplicado na determinação da densidade de corpos de prova de geometria retangular com as dimensões descritas no item 3.2.1. Estes materiais, inicialmente foram pesados na balança analítica utilizando-se o sistema mostrado na Figura 39. No passo seguinte, as mesmas amostras foram imersas em água, com a ajuda de um dispositivo que funcionou como um lastro metálico (Figura 39), evitando que o corpo de prova flutuasse (caso da poliamida 11) e o sistema era novamente pesado.



**Figura 39:** Montagem experimental para determinação da densidade de Arquimedes.

Utilizando-se dos dados obtidos nas pesagens dos ensaios de imersão, medidos nos diferentes tempos de envelhecimento, foram feitos os cálculos da densidade conforme descrito pela Equação (18), segundo a norma ASTM D 750-98:

$$\rho_{pol.} = \frac{M_{p1} \times \rho_{\acute{a}gua}}{M_{p1} - M_{p2}} \quad (18)$$

Na qual:

$\rho_{pol.}$  = densidade do polímero;

$\rho_{\acute{a}gua}$  = densidade da água (à temperatura aproximada de 25°C);

$M_{p1}$  = massa da amostra do polímero pesada à seco (ao ar);

$M_{p2}$  = massa da amostra do polímero pesado na água;

### 3.3. Caracterizações experimentais

#### 3.3.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, ou simplesmente espectroscopia vibracional no infravermelho, é uma técnica instrumental sofisticada para se estudar a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Esta técnica é bastante útil e eficiente para se fazer a identificação e a determinação de grupos funcionais, além de possibilitar a realização de estudos conformacionais em estruturas de macromoléculas (CANEVAROLLO Jr., 2004).

O FTIR foi conduzido com o objetivo de avaliar se o envelhecimento por ensaios de imersão prolongados do PEEK em etanol anidro e hidratado causaria ou não modificações nos grupos funcionais característicos do polímero, devido às possíveis interações fluido-polímeros, além de ajudar na identificação de quais poderiam ser essas modificações.

As análises foram realizadas usando a técnica de refletância atenuada total (ATR), que permite a realização das análises para amostras no estado sólido, sem a necessidade de utilização de pastilhas de KBr ou nujol. Foi utilizado um espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, com cristal de diamante, operando na região de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.2. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) é uma técnica utilizada para se estudar as transições térmicas de um polímero quando aquecido em função da temperatura. Nos equipamentos de DSC, normalmente existem dois aquecedores, de tal modo que, para mantê-los na mesma taxa de aquecimento, o aquecedor embaixo da panela da amostra, em virtude da presença da amostra, trabalha mais que o aquecedor embaixo da panela de referência, ou seja, ele precisa fornecer mais calor e, em uma experiência de DSC, o que se mede é exatamente quanto mais calor deve ser fornecido para se manter as duas panelas aquecendo à mesma taxa. Dessa forma, a análise térmica quantifica a energia absorvida ou emitida de uma amostra como função da temperatura ou tempo (CANEVAROLO Jr., 2004).

Quando ocorre uma transição térmica na amostra, o equipamento de DSC quantifica a energia de transição e a temperatura em que ela ocorre. As principais transições que ocorrem devido a mudanças físicas ou químicas no polímero são as de primeira ordem (cristalização exotérmica e fusão endotérmica) e as segunda ordem (temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , associada a mudança de capacidade calorífica sem alteração de entalpia) (CANEVAROLO Jr., 2004).

Das análises de DSC foram obtidas as informações de temperatura de fusão ( $T_m$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ), calculadas no primeiro e também no segundo aquecimento, para que fosse possível se analisar o efeito do envelhecimento do PEEK e da poliamida 11 nos álcoois anidro e hidratado. Dessa forma, as amostras de PEEK e poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos nos tempos de 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado a 60°C, tiveram seus graus de cristalinidade calculados à partir das curvas de DSC, conforme descrito por MONTEIRO (MONTEIRO, *et al.*, 2001), utilizando-se a Equação (19):

$$X_c = \left[ \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}} \right] \times 100\% \quad (19)$$

onde " $\Delta H_f$ " é a variação de entalpia de fusão da amostra de porcentagem de cristalinidade desconhecida, e " $\Delta H_{f100\%}$ " é a variação de entalpia de fusão da amostra considerada 100% cristalina, que é de 130 J.g<sup>-1</sup> para o PEEK (MARTIN, *et al.*, 1996) e de 226 J.g<sup>-1</sup> para a poliamida 11 (WHITE e RHEE, 2002), (SERPE e CHAUPART, 1996).

As medidas de DSC foram conduzidas em um equipamento de DSC modelo Q 8000, da Perkin Elmer (LMCM/COPPE/UFRJ), sob atmosfera de gás N<sub>2</sub>, obedecendo à

norma ASTM D 3418 e utilizando-se amostras de aproximadamente 7,0 mg de massa em cada ensaio. Foram feitas três corridas sendo: dois aquecimentos lentos e um resfriamento rápido. Para o caso do PEEK o primeiro aquecimento, a 10°C/min, percorreu a faixa da temperatura ambiente (25°C) até 400°C e logo em seguida foi feito um resfriamento rápido, de 400°C a 25°C (à taxa de 150°C/min) e posterior a esse resfriamento, fez-se um segundo aquecimento, também a 10°C/min, percorrendo-se novamente a faixa de 25°C a 400°C. Para a poliamida 11 o primeiro aquecimento foi da temperatura de 0°C a 250°C, à taxa de 10°C/min, seguido de um resfriamento rápido de 250°C a 0°C (também a 150°C/min) e posterior a esse resfriamento, fez-se um segundo aquecimento, conduzido na faixa de 0°C a 250°C, também a 10°C/min.

### 3.3.3. Difração de raios-x (DRX)

Esta é uma técnica que utiliza o espalhamento coerente de radiação-X por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando seu arranjo cristalino e sua fração cristalina (percentual) (CANEVAROLO Jr., 2004).

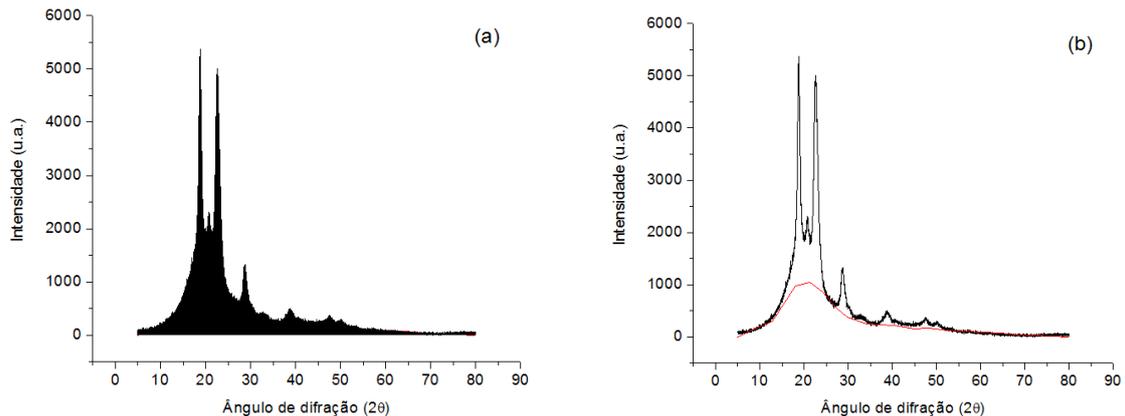
O grau de cristalinidade, definido como a fração volumétrica da fase cristalina, é de importância fundamental para definição de propriedades químicas e físicas de polímeros semicristalinos, possibilitando que sejam avaliadas as quantidades relativas de fase cristalina e amorfa nos compostos poliméricos. Além disso, a observação do espectro de DRX permite que seja avaliado o tamanho e perfeição dos cristais, a orientação (planos cristalinos), a ordem e o empacotamento, além de possibilitar a investigação dos arranjos atômicos ou moleculares, através de interação de radiação eletromagnética, comparando o comprimento de onda da radiação (CANEVAROLO Jr., 2004), (OTA, 2004).

Neste trabalho, a difração de raios-X foi realizada utilizando-se um difratômetro Shimadzu (LMCM/COPPE/UFRJ), operado com fonte de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,1542$  nm). As integrações e os cálculos de  $X_c$  foram efetuados como exemplificado na Figura 40, utilizando-se um software com pacotes gráficos para cálculos e tratamentos de dados.

A região investigada foi compreendida para  $2\theta$  variando de 5 à 80°, sendo os dados coletados em modo contínuo de aquisição, com velocidade de varredura de 2°/min. O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) das amostras foi estimado pelo uso da Equação (20), de acordo com a metodologia descrita por Oliveira (OLIVEIRA *et al.*, 2006), na qual:

$$\%X_c = \left[ \frac{I_c}{I_c + kI_a} \right] \times 100\% \quad (20)$$

em que  $I_c$  é a área integrada dos picos de difração,  $I_a$  é a área integrada sob o halo amorfo e  $k$  é a constante de proporcionalidade característica para cada polímero, cujo valor para PEEK, retirado da literatura é 0,89 (NADAM *et al.*, 2003) e para poliamida 11 é 0,81 (ZHANG *et al.*, 2000).



**Figura 40:** Exemplo do cálculo da área total, integrada a partir da abcissa  $y=0$  (a). Traçado do halo amorfo (b) (linha em vermelho), utilizado para cálculo das áreas abaixo (parte amorfa) e acima do halo (picos cristalinos) e, posteriormente, do grau de cristalinidade,  $X_c$ .

### 3.3.4. Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica é explicada como um processo contínuo que envolve a medida da perda de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura) ou isotermicamente, no tempo. A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa.

As informações obtidas numa análise de TG são: a estabilidade térmica, a composição, a estabilidade dos produtos intermediários e do produto final. Essas informações são obtidas pelas variações de massa durante o aquecimento que, provavelmente, estarão relacionadas aos seguintes fatores:

- Liberação de produtos voláteis, devido à desidratação, dessorção ou oxidação;

- Interação com gás da atmosfera em processos que envolvam ganho de massa como, por exemplo, a absorção (MONTEIRO *et al.*, 2001).

As análises termogravimétricas das amostras de PEEK e poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos nos tempo de 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado a 60°C, foram feitas em um equipamento modelo TGA Q 500 – TA Instruments, com uso de cápsulas abertas em platina, usando em cada análise, uma massa de cerca de 15 mg.

A metodologia aplicada na realização das análises termogravimétricas consistiu na realização de um aquecimento contínuo da temperatura ambiente (~25°C) até 700°C, em atmosfera de gás nitrogênio (vazão de 90 ml/min), a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, seguido por uma isoterma de 30 min a 700°C em atmosfera de oxigênio (vazão de 90 ml/min), para eliminação total de resíduos prováveis remanescentes da degradação.

### **3.3.5. Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA)**

A análise térmica dinâmico mecânica, DMTA, tem sido amplamente usada como uma técnica de caracterização de polímeros, através da detecção dos processos de relaxação, tanto macroscópico, quanto molecular, por apresentar sensibilidade superior quando comparada à técnicas convencionais, como o DSC (CANEVAROLO Jr, 2004). Esta técnica permite definir e estudar o comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos, através da aplicação de forças, sendo uma estática e outra dinâmica. Cada uma destas forças é controlada por sistemas independentes. Dessa forma a componente elástica e a componente viscosa do material são definidas pela análise da resposta de uma força dinâmica que atua sobre a amostra, de acordo com um conjunto de frequências pré-estabelecidas, a uma determinada condição de temperatura que depende do material analisado (CANEVAROLO Jr, 2004).

O módulo de elasticidade e as temperaturas de transições de fase são algumas das propriedades que podem ser determinadas através da técnica de DMTA.

É importante saber que o comportamento mecânico dos polímeros varia em função da temperatura, tempo de aplicação do esforço, tipo e intensidade da carga aplicada, da taxa de aquecimento e da frequência de aplicação do esforço. Assim, transformações estruturais, como por exemplo, transição vítrea e relaxações secundárias são observadas através de variações notáveis das propriedades térmicas e mecânicas, as quais são demonstradas e mensuradas pelo uso da técnica de DMTA (ALVES, 2009), (WASILKOSKI, 2006).

Os ensaios de análise dinâmico mecânica foram feitas em um aparelho de DMTA da Netzsch, modelo DMTA 242C *NETZSCH* (LabPol/PEMM/COPPE/UFRJ), pelo modo de flexão a três pontos, objetivando analisar as características viscoelásticas do PEEK e da poliamida 11. Foram empregadas amostras de dimensões medindo

aproximadamente 60,0 x 10,0 x 3,0 mm<sup>3</sup>, com uma varredura de temperatura que compreendeu a faixa de 0°C a 250°C para o PEEK e de -120°C a 110°C para a poliamida 11, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 2°C.min<sup>-1</sup> e uma frequência oscilatória de 1 Hz, sob atmosfera de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) no resfriamento e O<sub>2</sub> no aquecimento, para ambos os materiais.

Esta análise foi conduzida em consonância com as normas ASTM D 4065-01 e ASTM D 5023-07. Como resultados foram obtidos os valores do módulo dinâmico de armazenamento (E') e da temperatura de transição vítrea (pela avaliação dos picos de tan δ), do PEEK e da poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos nos tempo de 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado, ambos a 60°C.

### 3.3.6. Ensaio mecânicos de tração

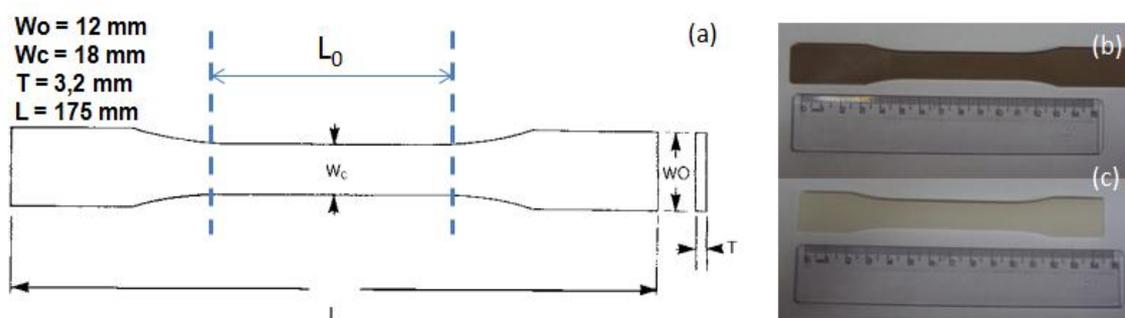
O ensaio de tensão-deformação fornece uma indicação da resistência e também da tenacidade do material em teste. Em geral, os resultados do ensaio de tensão-deformação são apresentados como tensão *versus* deformação de engenharia. A curva típica é obtida a partir das medições de carga ( $F$ ) e da elongação ( $\Delta L$ ). A tensão nominal ou de engenharia ( $\sigma_N$ ) é determinada dividindo-se a carga aplicada ( $F$ ) pela área da seção transversal inicial do corpo de prova ( $A_0$ ). A deformação nominal ou de engenharia ( $\epsilon$ ) é obtida da leitura do extensômetro, ou seja, dividindo-se a variação do comprimento de referência ( $\Delta L$ ) pelo comprimento de referência inicial,  $L_0$ , que representa a área útil do corpo de prova.

A tensão de engenharia é definida como a força por unidade de área da amostra não deformada enquanto que a tensão verdadeira, é a força por unidade de área mínima da amostra sob carregamento. Como a seção transversal da amostra diminui com o aumento da carga, de acordo com a razão de Poisson, a área efetiva sob carga sempre diminui com o aumento da carga. Portanto, a tensão verdadeira ( $\sigma_V$ ) é sempre igual ou maior que a tensão de engenharia ( $\sigma_N$ ), podendo ser representada por  $\sigma_V = \sigma_N(\epsilon_N + 1)$ . Analogamente, a deformação de engenharia ( $\epsilon_N$ ) é dada pelo aumento do comprimento em relação ao comprimento inicial da amostra enquanto que a deformação verdadeira ( $\epsilon_V$ ) é a variação instantânea da deformação em um instante qualquer em relação ao comprimento inicial, e pode ser dada pelo logaritmo natural da razão do comprimento total pelo inicial da amostra, podendo ser expressa por  $\epsilon_V = \ln(\epsilon_N + 1)$ , (THRONE *et al.*, 1993) e (LOTTI, 2004).

Dentro da região elástica do gráfico de tensão *versus* deformação verdadeiros, a tensão é proporcional à deformação, isto é, o material obedece à Lei de Hooke e dela se obtém o módulo de elasticidade ( $E$ ). Na mesma curva, pode-se obter também

a elongação na ruptura e a tensão no limite de escoamento do material (THRONE *et al.*, 1993)

Neste contexto, visando avaliar o efeito do envelhecimento pelo etanol anidro e pelo etanol hidratado na evolução das propriedades mecânicas fundamentais (tensão no limite de escoamento, módulo de elasticidade e elongação) do PEEK e da poliamida 11, foram realizados ensaios de tração de acordo com a norma ASTM D638, para os corpos de prova destes materiais nas condições não envelhecidos e envelhecidos nos tempos de 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado a 60°C. Os corpos de prova PEEK e poliamida 11 que foram avaliados têm as dimensões apresentadas na Figura 41 (a). O registro fotográfico destes materiais, com formato Tipo I (ASTM D 638), pode ser visto nas Figuras 41 (b) e (c), respectivamente.



**Figura 41:** Esquema do corpo de prova de formato Tipo I (ASTM D 638) (a), e geometria dos corpos de prova de PEEK (b) e poliamida 11 (c), que foram utilizados para os ensaios de tração.

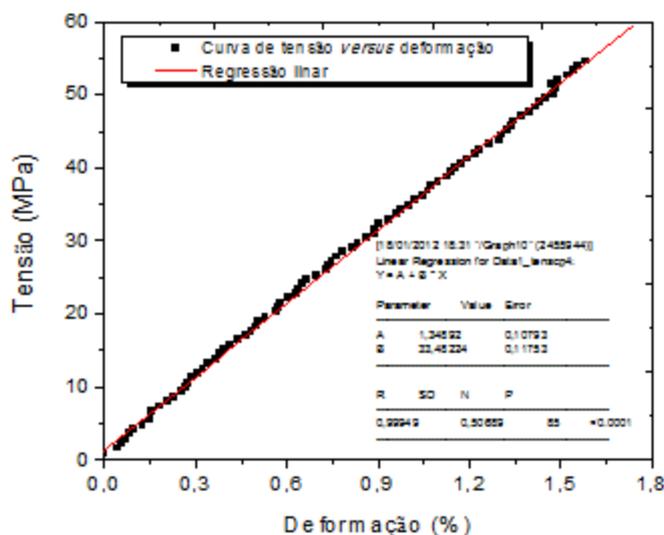
Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal Instron, modelo 5567, pertencente ao Laboratório de Polímeros (LabPol/COPPE/UFRJ), com aplicação de uma velocidade de carregamento de 50 mm/min e fazendo emprego do video extensômetro avançado (AVE) que possibilitava as medições das deformações axiais dos materiais, sem a necessidade de contato com os corpos de prova, como ocorre nos caso dos extensômetros clássicos, evitando assim problemas de deslizamento ou de possíveis danos causados pela liberação repentina de energia, no caso de falhas ou rupturas.

Os resultados dos ensaios dos testes de tensão *versus* deformação do PEEK e da poliamida 11, na condição não envelhecidos e envelhecidos nos tempo de 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado a 60°C foram coletados e, posteriormente, tratados em um software com pacotes gráficos para cálculo e tratamentos de dados, de onde foram apurados os valores das tensões limite de escoamento ( $\sigma_y$ ), das

deformações correspondente a essas tensões ( $\epsilon$ ) e dos módulos de elasticidades ( $E$ ), em GPa ou MPa.

Os módulos de elasticidade do PEEK e da poliamida 11 foram obtidos através de regressões lineares com os dados das curvas de tensão *versus* deformação, até às deformações de 2% (regiões consideradas aproximadamente lineares) (como mostra o exemplo da Figura 42). As médias dos valores dos módulos foram reportados em GPa (PEEK) e MPa (poliamida 11), juntamente com os seus respectivos desvios padrão absolutos e relativos.

Nestes ensaios, à medida que eram feitas as regressões lineares e o ajuste do coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) (*Regression Fit*), na região de regime viscoelástico linear, para as retas contendo cerca de 85 a 100 pontos, o software utilizado aplicava tratamentos estatísticos aos dados trabalhados, fazendo a determinação das médias e dos desvios padrão absolutos e relativos dos valores obtidos das propriedades.



**Figura 42:** Modelo do cálculo da regressão linear dos dados de tensão *versus* deformação, para determinação do módulo elástico de tração.

### 3.3.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi usada para a análise da superfície de fratura das amostras submetidas aos ensaios de tração. Nesta técnica, faz-se com que um feixe de elétrons varra a superfície das amostras e as imagens obtidas se apresentam em um plano tridimensional, onde é possível fazer uma série de observações importantes sobre os materiais. As amostras de PEEK e poliamida 11 foram primeiramente preparadas em um processo de metalização com ouro, visando torná-las condutoras e possibilitar a realização da análise.

As amostras do PEEK e da poliamida 11 na condição não envelhecidas e envelhecidas nos tempo de 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado a 60°C e que foram submetidas aos ensaios uniaxiais de tração até a ruptura tiveram suas superfícies observadas num microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM6460-LV, a 20kV, com aumentos variando entre 50 e 3000 vezes (Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise/PEMM/COPPE/UFRJ).

### **3.3.8. Avaliação da Dureza Shore D**

A dureza Shore mede a penetração de um indentador específico em um material sob análise, em condições específicas de força e tempo. O valor de dureza é frequentemente usado para identificar ou especificar uma dureza particular ou como medida de controle de qualidade em lotes de materiais (<http://www.ptli.com/testlopedia/tests/DurometerShore-d2240.asp>). Neste tipo de dureza é possível fazer medidas em polímeros rígidos, semirígidos e também em elastômeros. No caso de polímeros rígidos e semirígidos, utiliza-se a ponta D (geometria esferoidal) e no caso de elastômeros, a ponta A (pontiaguda).

O procedimento de medida é relativamente simples, tendo sido feito com base nas recomendações das normas ASTM D2240-05 e NBR 7465. Corpos de provas de PEEK e de poliamida 11 na condição não envelhecidos e envelhecidos nos tempo de 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado à 60°C, com geometria aproximada de 35,0 x 18,0 x 3,0 mm<sup>3</sup>, foram colocados em uma superfície dura e plana do durômetro, sob temperatura ambiente. Em seguida, a ponta do instrumento (penetrador tipo D) foi prensada sob o polímero, certificando-se de que amostra se encontrava na posição paralela à superfície do durômetro e totalmente perpendicular à ponta do penetrador. Essa pressão aplicada se deu até haver o contato íntimo entre o penetrador, o corpo de prova e a base de contato. A seguir, a dureza era lida instantaneamente no leitor do durômetro digital, no tempo de um 1 segundo de contato. As leituras foram anotadas na forma de nomenclatura D/X/1 (conforme a norma ASTM D2240), o que significa que uma leitura de um valor X de dureza Shore foi obtida sobre um durômetro Shore D, no tempo de um segundo.

### **3.3.9. Microdureza instrumentada**

A caracterização mecânica de polímeros apresenta grandes desafios, pois, devido ao fenômeno da viscoelasticidade característico destes materiais, suas propriedades mecânicas se tornam dependentes do tempo e podem apresentar diferentes resultados, conforme as solicitações mecânicas forem aplicadas na determinação experimental das propriedades destes materiais (AZEVEDO, 2009).

Neste contexto, o ensaio de microdureza por microindentação instrumentada se apresenta como uma técnica relativamente nova, pois foi desenvolvida a partir da década de 90 e, no entanto, constitui-se numa ferramenta extremamente útil para medição da dureza e do módulo de elasticidade em pequena escala em filmes finos, polímeros, revestimentos e materiais com superfícies modificadas por tratamentos químicos, físicos e térmicos. Além disso, sob condições de carga constante, a medida da variação da penetração em função do tempo permite também estudar propriedades mecânicas dependentes do tempo (OLIVER e PHARR, 2003).

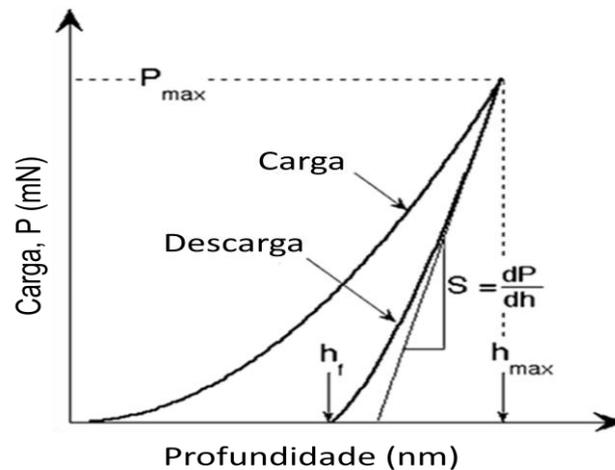
Esta técnica permite realizar a penetração do indentador com a medida simultânea da força aplicada e da profundidade de penetração em função do tempo, possibilitando a avaliação da resposta do material em função do tempo, através da análise da microdureza e do módulo elástico que, evidentemente, podem variar dependendo das taxas de carregamento e descarregamento, da carga máxima do indentador, do tempo de manutenção da carga máxima e do tipo de indentador empregado (AZEVEDO, 2009), (OLIVER e PHARR, 2003).

Neste método, a medida da dureza e do módulo elástico do material polimérico é feita durante cada ciclo completo de carregamento e descarregamento, sob um conjunto de parâmetros mecânicos testados e pré-definidos. Geralmente, o sistema para avaliação de microdureza contém um indentador com um tipo de geometria específica (os tipos Berkovich e Vickers, com geometria piramidal, são os mais usados) montada em uma coluna rígida que contém uma célula de carga (através do qual a força é aplicada), um acionador para a aplicação da força e um sensor para medir a profundidade da indentação (OLIVER e PHARR, 1992). A Figura 43 apresenta o equipamento de microindentação instrumentada do Laboratório de Polímeros do PEMM/COPPE/UFRJ.



**Figura 43:** Sistema para realização das análises de microdureza por microindentação instrumentada.

Durante um ciclo completo de carregamento ( $P$ ) e descarregamento ( $h$ ) (Figura 44), aplicam-se cargas de indentação e medem-se os deslocamentos (profundidades de indentação) correspondentes. As grandezas mais importantes desse gráfico são a carga máxima ( $P_{m\acute{a}x.}$ ), a profundidade máxima ( $h_{m\acute{a}x.}$ ), a profundidade final após o descarregamento ( $h_f$ ) e a inclinação da parte superior da curva de descarga ( $S = dP/dh$ ). O parâmetro  $S$  relaciona força por unidade de profundidade, sendo conhecido como a rigidez de contato elástico que matematicamente é a área que corresponde à derivada primeira da carga em função da profundidade na tangente máxima da curva de descarregamento. O módulo de elasticidade ( $E_{it}$ ) equacionalmente depende de um constante  $\beta$  relacionada à geometria do indentedor, da área da região indentada ( $A$ ) e do parâmetro  $S$ . Já a dureza ( $H_{it}$ ) depende do carregamento máximo ( $P_{m\acute{a}x.}$ ) e da área da região indentada ( $A$ ). (OLIVER e PHARR, 2003).



**Figura 44:** Esquema representativo da curva de indentação durante um ciclo completo de carga ( $P$ ) e descarga ( $h$ ) (OLIVER e PHARR, 1992).

Segundo OLIVER e PHARR (2003), uma vez obtida a área de contato, o equipamento estima a microdureza pela Equação (21):

$$H_{it} = \frac{P_{m\acute{a}x.}}{A} \quad (21)$$

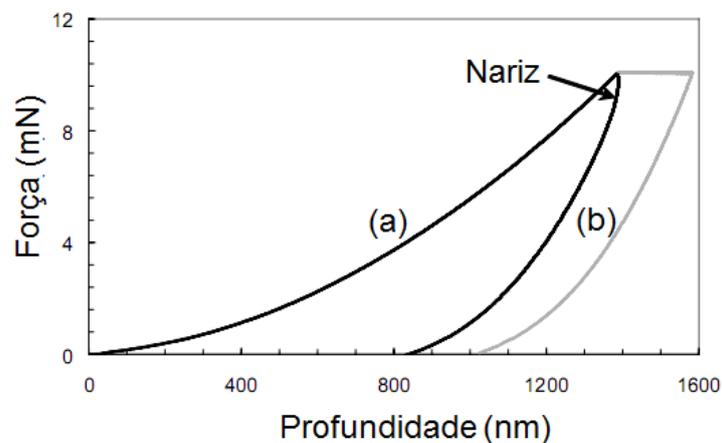
O módulo elástico reduzido ( $E_r$ ) é obtido na curva de descarregamento e depende da recuperação elástica do polímero, se relacionando com a área da região indentada ( $A$ ), com a constante  $\beta$  (que depende da geometria do indentedor utilizado) e com a rigidez de contato ( $S$ ), através da Equação (22) (OLIVER e PHARR, 2003):

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \times S}{2\beta\sqrt{A}} \quad (22)$$

O módulo elástico reduzido ( $E_r$ ) é o módulo que leva em conta o fato de que ocorre no processo de indentação uma deformação em ambas: amostra (com módulo elástico  $E_{it}$  e razão de Poisson  $\nu$ ) e indentador (com módulo elástico  $E_i$  e razão de Poisson  $\nu_i$ ). Assim, o módulo elástico ( $E_{it}$ ) do material em teste é calculado a partir do módulo reduzido, pela Equação (23) (OLIVER e PHARR, 2003):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E_{it}} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (23)$$

Devido ao comportamento viscoelástico dos polímeros termoplásticos semicristalinos, o fenômeno de fluência pode ser observado em ensaios de indentação instrumentada nestes materiais (AZEVEDO, 2009), (OLIVER e PHARR, 2003). E nas ocasiões que este fenômeno se manifesta, a profundidade da indentação pode se alterar com a carga aplicada, o que precisa ser contornado para que possa se obter uma análise confiável, dado que esse efeito pode induzir a erros no cálculo do módulo elástico e da dureza reais do material estudado. Dessa forma é necessário manter a carga máxima por certo tempo antes do descarregamento, para ocorrência do fenômeno da fluência (Figura 45).



**Figura 45:** Curvas carga versus profundidade do poli(metacrilato de metila) (PMMA), sem manutenção de carga máxima (a) e com 120 segundos de manutenção de carga máxima (b) (CONTE e RANDALL, 2006).

Como pode ser visto Figura 45, em um ensaio de microindentação no qual a fluência se manifesta, observa-se um “nariz” na porção inicial da curva de descarregamento da força *versus* profundidade, como mostrado na curva em que não houve um período de manutenção de carga máxima (curva a), comparada àquela com manutenção da carga máxima por 120 segundos (curva b) (CONTE e RANDALL, 2006).

Para materiais com a característica da Figura 45, observa-se que, quando a força é mantida constante por um tempo determinado, numa carga máxima imposta, o indentador continua penetrando o polímero. Dessa forma, um estudo de tempo de manutenção de carga máxima ( $P_{m\acute{a}x.}$ ) em função da profundidade de indentação deve ser feito para se minimizar os efeitos viscoelásticos da fluência no cálculo das propriedades mecânicas de módulo e dureza.

Um outro ponto importante extensamente explorado por diferentes autores e também abordado nesta dissertação é a correlação dos resultados de microdureza com as propriedades mecânicas macroscópicas de limite de resistência e de módulo de elasticidade (em tração ou em compressão) (FLORES *et al.*, 1999), (KOCH e SEIDLER, 2009). Esta correlação, no caso de polímeros, depende da taxa de deformação, da temperatura e do tipo de deformação aplicada (tração ou compressão). Segundo (FLORES *et al.*, 1999) e (SEIDLER e KOCH, 2009), no caso de polímeros termoplásticos semicristalinos, o limite de resistência por microdureza ( $\sigma_t$ ), se correlaciona com a microdureza ( $H_{it}$ ) seguindo a relação ( $H_{IT}$ )  $\sim (3,5\sigma_t)$  para o caso do PEEK, e ( $H_{IT}$ )  $\sim (3\sigma_t)$  para o caso da poliamida 11, sendo que em ambos os casos, ( $H_{IT}$ )  $\sim E_t/10$  ( $E_t$  é o módulo de young derivado dos ensaios mecânicos de tração ou compressão) (FLORES *et al.*, 1999), (KOCH e SEIDLER, 2009).

Os ensaios de microdureza por microindentação instrumentada foram conduzidos no PEEK e na poliamida 11 na condição não envelhecidos e envelhecidos nos tempos de 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado a 60°C. Os ensaios foram realizados tendo por base a metodologia desenvolvida por OLIVER e PHARR (2003), empregando-se na indentação uma carga de contato de 10 mN, as cargas máximas de 200 mN, 300 mN e 400 mN e as razões de Poisson de 0,40 (RAE *et al.* 2010) e 0,41 (HU *et al.*, 2006), respectivamente, para o PEEK e para poliamida 11. A taxa de carregamento foi de 400 mN/min e a de descarregamento foi de 200 mN/min, em todas as indentações. Em todos os testes, após o carregamento a carga máxima foi mantida por um tempo de 200 segundos, antes do descarregamento, visando promover a ocorrência do efeito viscoelástico da fluência (HU, 2006) e (ALCHIKH *et al.*, 2010).

Em cada condição de envelhecimento foi feita uma matriz de quatro indentações, utilizando-se o indentador Berkovich. A distância “d”, entre duas sucessivas indentações na superfície das amostras foi de 500  $\mu\text{m}$ , visando evitar possíveis efeitos de tensão residual de uma indentação sobre a outra (ALCHIKH, M., *et al.*, 2010).

Em cada teste foi obtido uma média dos valores da dureza Berkovich ( $H_{it}$ ), da profundidade máxima alcançada ( $h_{m\acute{a}x.}$ ) e do módulo elástico instrumentado ( $E_{it}$ ). A

partir destes dados, foi avaliada também a correlação da microdureza ( $H_{it}$ ) com o módulo elástico em tração, para obtenção da tensão no limite de escoamento por microdureza ( $\sigma_t$ ) e, posteriormente, utilizou-se estes resultados para fazer uma comparação com a tensão limite de escoamento obtido pelos ensaios mecânicos de tração ( $\sigma_y$ ).

Foi feita também uma comparação dos módulos de elasticidade obtidos por microdureza (módulo elástico instrumentado,  $E_{it}$ ), pelos ensaios mecânicos de tração (módulo elástico de tração,  $E$ ) e pela técnica de DMTA (módulo dinâmico de armazenamento,  $E'$ ).

Em complemento do estudo, foram plotadas as curvas dos comportamentos em fluência, obtidos durante os intervalos de tempo de 200 segundos, nos quais as cargas máximas de 200 mN, 300 mN e 400 mN foram mantidas em cada indentação realizada, visando obter a passagem da fluência primária para secundária.

### 3.4. Tratamentos estatísticos dos dados

A apresentação e o debate dos dados em forma de Tabelas, ao longo das discussões deste trabalho, recebeu um tratamento estatístico básico, visando uma melhor compressão dos fenômenos traduzidos pelos valores numéricos. Por exemplo, a análise da variação dos dados de tensão de um conjunto de corpos não envelhecidos com o outro conjunto envelhecido por certo tempo (1 ou 3 meses) em etanol anidro ou hidratado.

Quando os dados foram apresentados em forma de tabelas, reportou-se para cada população de dados, a média, o desvio padrão absoluto ( $s$ ) e o desvio padrão relativo ( $DPR$ ), este último, que foi apresentado nas discussões sempre entre parênteses e ao lado do desvio padrão absoluto ( $s$ ). Estes parâmetros estatísticos foram calculados, respectivamente, pelas equações (24), (25) e (26), conforme descrito por MONTGOMERY *et al.*, (2004):

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (24)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (25)$$

$$DPR = \frac{s}{\bar{X}} \times 100 \quad (26)$$

em que  $n$  é um número que corresponde ao tamanho das populações de dados analisadas.

Nas situações em que os dados foram apresentados na forma de gráficos de linhas de tendências com barras de erros, estas barras corresponderam aos desvios padrão comum das medidas de cada parâmetro, em cada situação e foram plotados sempre no eixo “y” destes gráficos.

Houve também situações em que foi necessário comparar dois conjuntos de valores médios, como por exemplo, a comparação das tensões no limite de escoamento de um lote de material virgem com um lote do mesmo material, porém, envelhecido por 1 mês em etanol anidro ou hidratado. Nestes casos, foi preciso realizar testes de hipóteses como ferramenta de avaliação da significância entre os resultados, ou seja, um estudo da diferença entre duas médias  $\mu_1$  e  $\mu_2$ , com variâncias  $S_1^2$  e  $S_2^2$ , respectivamente. Para tanto, primeiramente foi aplicado a cada par de conjuntos de dados, o teste F (ou Teste de Fisher), seguido do teste  $t$  emparelhado (ou Teste  $t$  Student emparelhado), supondo para ambos os casos a normalidade dos dados.

O Teste F foi aplicado para verificar se as variâncias de dois conjuntos de dados quaisquer foram significativamente diferentes (caso em que  $s^2_1 \neq s^2_2$ ), ou não (caso em que  $s^2_1 = s^2_2$ ), a um nível de significância Alfa de 95% ( $\alpha = 95\%$ ). Alfa é o nível de significância utilizado para calcular o nível de confiança. O nível de confiança é igual a  $100 \cdot (1 - \alpha)\%$ , ou seja, em outras palavras um  $\alpha$  de 0,05% indica um nível de confiança de 95%. Para a realização dos Testes F, foi utilizada a equação (27) e a Tabela de distribuição F do Anexo 1, segundo LAPPONI (2005) e MONTGOMERY *et al.*, (2004):

$$F = \frac{S_{maior}^2}{S_{menor}^2} \quad (27)$$

em que  $S_{maior}^2$  e  $S_{menor}^2$  correspondem, respectivamente, às variâncias maior e menor, ao se comparar dois conjunto de dados diferentes, podendo cada uma delas representar  $S_1^2$  ou  $S_2^2$ , dependendo dos valores dos dados analisados.

Na prática, o Teste F correspondeu em verificar se o valor calculado ( $F_0$ ), estava abaixo do valor tabelado ( $F_\alpha$ ) (neste caso, tinha-se  $F_0 \leq F_\alpha$ , mostrando que as variâncias não diferiam significativamente entre si), ou se o valor calculado ( $F_0$ ) se encontrava acima do valor tabelado ( $F_\alpha$ ) (neste caso, tinha-se  $F_0 \geq F_\alpha$ , mostrando que as variâncias diferiam significativamente entre si).

A aplicação do teste F foi necessária para que, em seguida, pudesse ser aplicado corretamente o Teste *t Student*. Isso porque as variâncias podem ser significativamente iguais ou diferentes e, para cada caso, aplica-se então o Teste *t Student* utilizando fórmulas matemáticas diferenciadas, a um certo nível de confiança escolhido, como por exemplo, de 95% de confiança (ou  $\alpha = 95\%$ ). As equações (28) e (29) correspondem às fórmulas utilizadas para o Teste *t* quando a amostra é pequena ( $n < 30$ ) e as variâncias são iguais, com  $(n_1 + n_2 - 2)$  graus de liberdade. Já a equação (30), corresponde à fórmula utilizada para o Teste *t* quando a amostra é pequena ( $n < 30$ ) e variâncias são diferentes. Nos dois casos,  $n$  representa o número de corpos de prova de cada amostra (neste caso,  $n_1$  e  $n_2$  foram os números de corpos de prova de cada conjunto dados, 1 e 2),  $\bar{x}_1$  e  $\bar{x}_2$  são as médias das amostras de dados e  $(\mu_1$  e  $\mu_2)$  são parâmetros hipotéticos de comparação das médias no Teste *t Student*. Nos casos em que as variâncias são diferentes, o grau de liberdade é dado pela equação (30.1).

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - (\mu_1 - \mu_2)}{s_p \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}} \quad (28)$$

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (20)$$

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2}} \quad (30)$$

$$G.L. = \frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{(s_1^2/n_1)^2/(n_1 - 1) + (s_2^2/n_2)^2/(n_2 - 1)} \quad (30.1)$$

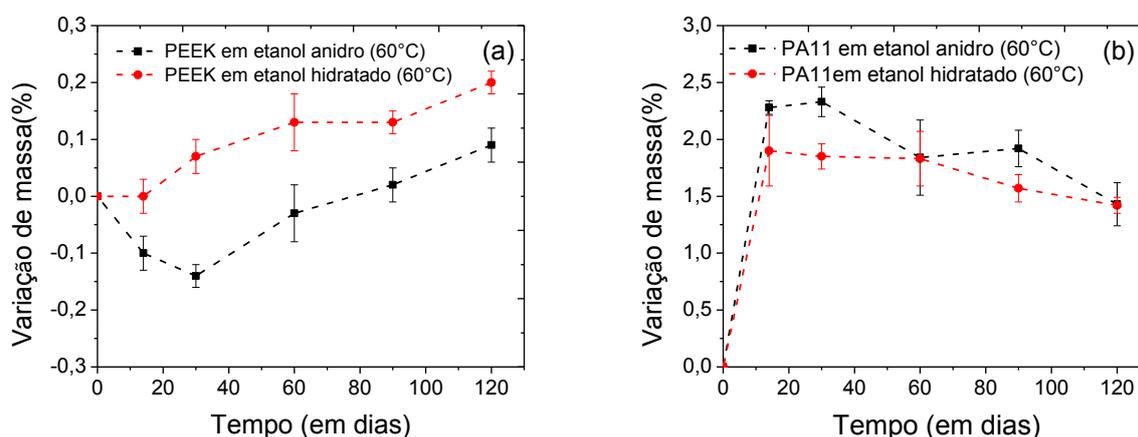
No Teste *t*, para os casos em que as médias eram significativamente iguais, teoricamente tinha-se a relação ( $t_0 \leq t_\alpha$ ), e aceitava-se a hipótese nula, chamada de  $H_0$  ( $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$ , ou seja,  $\mu_1 = \mu_2$ ), e no caso em que elas eram significativamente diferentes, tinha-se a relação ( $t_0 \geq t_\alpha$ ) e rejeita-se a hipótese nula, ou seja, tinha-se que  $\mu_1 \neq \mu_2$ , mostrando que havia uma diferença significativa entre as duas médias. Em ambas as situações,  $t_0$  correspondeu ao valor de *t* calculado e  $t_\alpha$ , ao valor de *t* tabelado da Tabela de Distribuição *t Student* do Anexo 1 segundo LAPPONI (2005) e MONTGOMERY *et al.*, (2004).

No caso dos Testes F, as mesmas hipóteses foram aplicadas, para os casos em que  $F_0 \leq F_\alpha$  ou  $F_0 \geq F_\alpha$ , nestes casos, consultando-se a Tabela de distribuição F do Anexo 1. Os cálculos de todos os testes de hipóteses (Testes F e Testes  $t$ ) foram feitos no Microsoft Excel 2010, e os resultados obtidos se encontram no Anexo 2, sendo que foi considerado sempre o nível de significância de  $\alpha = 0,05$ , nos cálculos efetuados.

## Capítulo 4: Resultados e discussão

### 4.1. Variação de massa e coeficiente de difusão (D)

Os ensaios de variação de massa buscaram avaliar a afinidade do PEEK e do material de referência com o etanol anidro e o hidratado, além de tentar comprovar teorias sobre os prováveis mecanismos de interação entre fluido e o polímero, responsáveis pela cinética do processo difusional. A Figura 46 (a) e (b) refere-se às curvas de variação mássica percentual, obtidas pela Equação (13), a partir das pesagens dos corpos de prova de PEEK e poliamida 11 envelhecidos em etanol anidro e hidratado, a 60°C. Os testes estatísticos da significância entre os valores médios de absorção de álcool, a um nível de 95% de confiança, nos diferentes tempos de envelhecimento empregados, também foram avaliados e podem ser consultados no Anexo 2-b.



**Figura 46:** Curvas de variação mássica das amostras envelhecidas, a 60°C: PEEK em etanol anidro e hidratado (a), e poliamida 11 em etanol anidro e hidratado (b).

De acordo com a Figura 46 pode-se observar que a variação de massa do PEEK em etanol anidro e hidratado, para os ensaios de imersão realizadas em intervalos de tempo de imersão de 14 até 120 dias foram muito baixas, atingindo o valor máximo de 0,09% em 120 dias (no caso do PEEK envelhecido em etanol anidro) e de 0,2% (no caso do PEEK envelhecido em etanol hidratado). Além disso, para esse tempo de 120 dias, onde ocorreu a maior ganho de massa para os dois sistemas (PEEK em etanol anidro e hidratado), parece ter existido uma cinética um pouco menor de absorção de etanol anidro pelo PEEK, quando comparada à cinética de absorção de etanol hidratado.

No caso do PEEK envelhecido em etanol anidro pode-se observar também que nos primeiros 14 dias, houve uma variação de massa negativa, ou seja, o polímero parece ter perdido massa para o meio, como pode ser visto no início da curva do gráfico da Figura 46 (a). Esse fenômeno pode ser explicado por uma provável extração, nos primeiros dias, de alguma substância do polímero pela ação de etanol, pois o álcool atua como solvente orgânico e pode fazer ligações de hidrogênio ou solubilizar substâncias que tenham afinidade com ele. Dessa forma, o etanol anidro, pelo seu baixo teor de água, seria mais apolar comparado ao hidratado e, portanto, facilitaria a saída do plastificante das cadeias do PEEK, o que poderia explicar a variação de massa negativa observada nos 14 dias iniciais. Contudo, necessita-se de um estudo mais específico de extração, para comprovação desta hipótese. Ao mesmo tempo, a maior absorção de etanol hidratado ao longo de todo o tempo de ensaio do PEEK (zero até 120 dias), poderia ser explicada pela maior afinidade do etanol hidratado (mais polar) pelas ligações éter do PEEK, justificando os maiores incrementos de absorção de álcool hidratado, nesta situação.

Em todo caso, a absorção de massa foi muito pequena, não chegando a 1% em nenhuma das duas situações testadas. Porém, apesar da absorção ser pequena, os valores obtidos apresentaram, na maioria dos casos comparados, diferenças significativas, como foi comprovado pelos testes estatísticos (Testes F e Testes *t Student*) do Anexo 2-b. A baixa polaridade da molécula de PEEK, diferente da alta polaridade do etanol (bastante polar devido a grande diferença de eletronegatividade entre os átomos de carbono terminal e o átomo de oxigênio do grupo hidroxila (-OH) da molécula do etanol), certamente contribuiu para esse baixo nível de absorção. Esse resultado corroborou os dados obtidos de manuais de solubilidade da literatura, que também relataram a solubilidade do PEEK, a 23°C e 100°C, como pequena ou nenhuma ([http://www.victrex.com/docs/literature-docs/ChemicalResistanceBrochureen\\_br.pdf](http://www.victrex.com/docs/literature-docs/ChemicalResistanceBrochureen_br.pdf)).

Já a poliamida 11, apresentou um ganho de massa significativo tanto para o material envelhecido em etanol anidro, quanto no etanol hidratado. Observou-se a partir do gráfico da Figura 46 (b), que em ambos os meios, etanol anidro e hidratado, absorção da poliamida 11 foi mais alta que a do PEEK, sendo que a maior absorção aconteceu por volta dos primeiros 14 dias, no caso do envelhecimento em etanol hidratado, com uma absorção máxima verificada, de 1,9%. Já no caso do envelhecimento em etanol anidro, a maior absorção se deu em torno dos 30 dias, com uma absorção máxima de 2,3%.

Contudo, deve-se salientar que esses valores podem ter sido ainda maiores, porém, compensados pela perda de plastificante para o meio. No caso da poliamida

11 envelhecida em etanol anidro, notou-se um ganho de massa maior nos primeiros dias, contudo, com o avanço do tempo, as absorções resultantes foram praticamente as mesmas, como pode ser visto na Figura 46 (b), para os tempos de 60 e 120 dias.

Observou-se também, que nos envelhecimentos da poliamida 11, tanto em etanol anidro, quanto em hidratado, após o período de absorção máxima, houve uma tendência à diminuição da absorção com o tempo de envelhecimento. Como o grau de poliamida 11 usado é uma mistura do polímero com plastificante, essa tendência na diminuição da absorção pode estar associada a uma cinética de extração de plastificante maior do que a de absorção de álcool anidro e hidratado pela molécula de poliamida 11, uma vez que pode ter existido a ocorrência simultânea de dois processos, sendo um de absorção de etanol anidro e hidratado, e o outro, o de perda de plastificante para o meio, ao longo de todo o processo de envelhecimento da poliamida 11.

O coeficiente de difusão (D) do etanol anidro e hidratado para os quatro sistemas de envelhecimento de PEEK e da poliamida 11 foram calculados usando as Equações (11) e (12) e considerando-se a situação em que os sistemas entraram em saturação. Não se optou pela Equação (10) porque a pequena quantidade de pontos obtida nestes ensaios (cerca de seis pontos) não foi o ideal para montagem de uma regressão linear, o que nos levou a optar pelo segundo método, em que se obtém o coeficiente sem uso da regressão. Os cálculos foram feitos considerando-se os valores de  $M_1$  e  $M_2$  como o percentual de peso ganho nos tempos  $t_1$  e  $t_2$ ;  $M_\infty$  como valor da absorção de equilíbrio e as dimensões dos corpos de prova como sendo: o comprimento ( $L = 3,5$  cm), a largura ( $W = 1,8$  cm) e a espessura ( $l = 0,3$  cm). A Tabela 4 apresenta os valores dos coeficientes de difusão (D) para os sistemas PEEK e poliamida 11, nas diferentes condições avaliadas.

**Tabela 4:** Coeficientes de difusão (D) do PEEK e da poliamida 11, envelhecidos em etanol anidro e hidratado, a 60°C.

<b>Material/ Sistema</b>	<b>Meio de envelhecimento</b>	<b>Coeficiente de difusão (D) (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>
<b>PEEK</b>	Etanol anidro a 60°C	$6,04 \times 10^{-9}$
<b>PEEK</b>	Etanol hidratado a 60°C	$3,91 \times 10^{-10}$
<b>Poliamida 11</b>	Etanol anidro a 60°C	$2,56 \times 10^{-9}$
<b>Poliamida 11</b>	Etanol hidratado a 60°C	$5,45 \times 10^{-11}$

HAY e KEMMISH (1987) realizaram estudos da difusividade no PEEK amorfo (situação na qual a difusão de fluidos é facilitada) de uma série de líquidos orgânicos clorados e determinaram um coeficiente de difusão do clorofórmio em filmes de PEEK

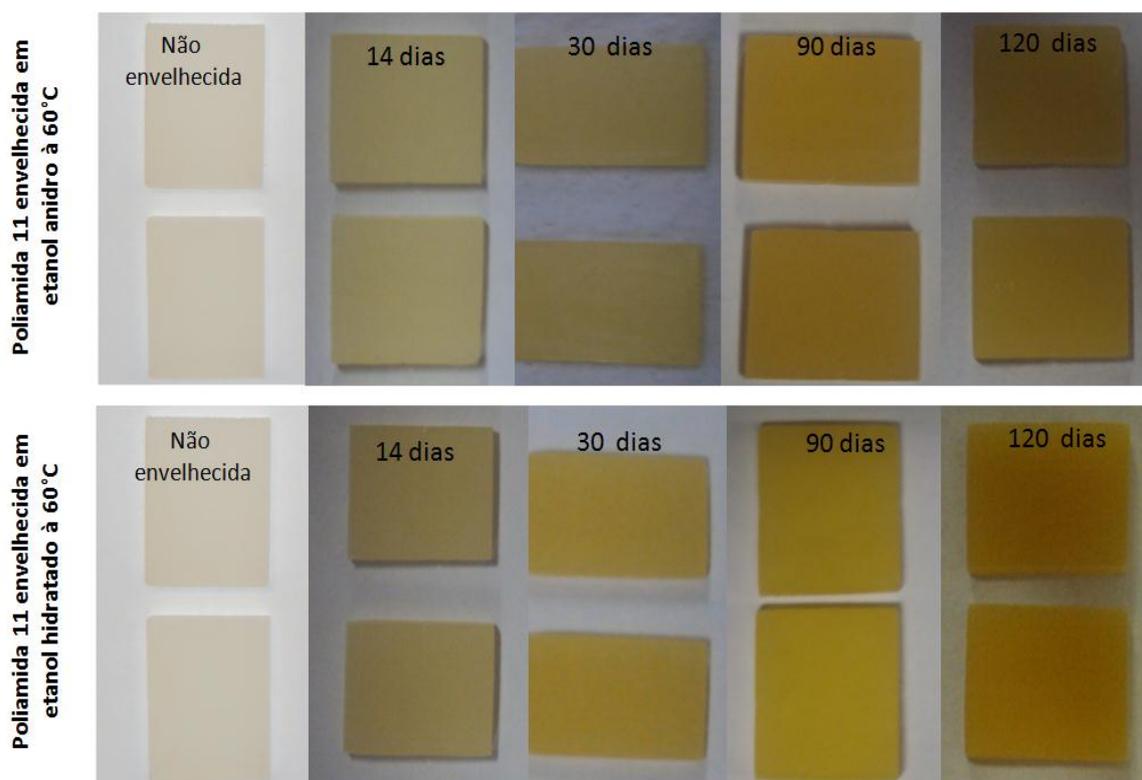
amorfo, da ordem de  $1,0 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s. Já os autores SIESLER e WU PEIYI (1999) fizeram a medição do coeficiente de difusão de diferentes álcoois deuterados na poliamida 11, e determinaram um coeficiente de difusão do etanol deuterado na poliamida de cerca de  $1,74 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s. Contudo, os mecanismos de difusão e a relação entre estrutura do material e difusividade de fluidos depende muito da fração cristalina e amorfa, da morfologia e do volume livre do polímero, podendo o valor do coeficiente variar muito, dependendo do contexto em que foi feito o estudo.

Tomando por base o comportamento das curvas de absorção em etanol, pelo PEEK e pela poliamida 11, deduziu-se que o PEEK, pelo menos até o tempo máximo de envelhecimento empregado nestes experimentos (de 120 dias), não mostrou evidências de um comportamento Fickiano, apresentando uma absorção muito baixa, provavelmente relacionada à diferença de polaridade frente ao etanol, à cristalinidade do material utilizado (cerca de 30%, medida por DSC) e principalmente ao fato do PEEK estar trabalhando abaixo de sua  $T_g$ , o que confere um baixo volume livre de suas cadeias. Juntos estes fatores podem ter sido os responsáveis pelo comportamento que não seguiu o modelo da curva de absorção Fickiana, na qual se tem inicialmente uma região linear, gradativamente crescente, seguida do alcance de um nível de saturação, que se manteria constante no decorrer do tempo do ensaio de imersão.

Por outro lado, o comportamento da poliamida 11 foi considerado Fickiano até um certo tempo de imersão (cerca de 90 dias), sendo que após esse período, a curva também fugiu do comportamento Fickiano, dado que a partir de 90 dias, a cinética de perda de plastificante pareceu ser maior do que a de absorção de etanol anidro e hidratado, descaracterizando um equilíbrio e desviando-se também do comportamento da Lei de Fick. Como é bastante provável que tenha ocorrido simultaneamente perda de plastificante e absorção de etanol anidro e hidratado nesse caso, o coeficiente de difusão seria uma resultante que depende dos dois processos.

Durante o envelhecimento em etanol anidro e hidratado a 60°C, notou-se que a poliamida 11 apresentou alterações na tonalidade da cor do material envelhecido, quando comparado ao material não envelhecido. Observou-se que, tanto no envelhecimento em etanol anidro quanto em etanol hidratado, houve um gradiente de tonalidade, onde a poliamida 11 passou de um tom branco quase translúcido a um tom cada vez mais amarelado e opaco, conforme o tempo de envelhecimento foi aumentando, como pode ser visto na Figura 47. Observou-se também que, no caso do etanol hidratado, o gradiente de tonalidade pareceu ainda mais perceptível. NOVAIS (2005) obteve resultados muito semelhantes a estes quando fez, em seu trabalho, um

envelhecendo da poliamida 11 e da poliamida 6 nos meios de óleo e água, em temperatura de 80°C.



**Figura 47:** Gradiente de tonalidade dos corpos de prova de poliamida 11 envelhecidos em etanol anidro e hidratado, a 60°C, em diferentes tempos de imersão.

A causa dessa mudança de tonalidade tem uma explicação plausível e foi discutida no Boletim Técnico 17RT2, do Instituto Americano de Petróleo, órgão que dita regras e normas sobre procedimentos de envelhecimento da poliamida 11, visando a simulação em laboratório, de processos reais de envelhecimento que ocorrem com esse polímero em dutos flexíveis em campo, nos quais ele é utilizado como barreira de vedação. Segundo o conteúdo deste documento, a presença de oxigênio durante os ensaios de envelhecimento, somada ao efeito da temperatura, podem causar oxidação de cadeias e até degradação, o que leva à mudança de tonalidade do material. Na ausência de oxigênio, as amostras permaneceriam brancas como no início.

Esse processo oxidativo somado ao efeito da hidrólise (que ocorre no caso de envelhecimento em água) pode levar à queda acentuada da massa molecular e perdas significativas de propriedades mecânicas da poliamida 11. Além disso, a oxidação promove o surgimento de ácidos orgânicos que também são prejudiciais às propriedades mecânicas, para longos tempos de exposição, em meios com efeito de temperatura. A oxidação se caracteriza pela mudança de coloração do material,

mesmo quando imerso apenas em água, passando de branco a marrom-amarelado, e pela queda acentuada da massa molecular para longos períodos de envelhecimento. O PEEK, por sua vez, não sofreu esse tipo de processo oxidativo nem teve a sua tonalidade alterada em função do envelhecimento, mantendo-se durante todo o tempo da imersão, com um tom esverdeado intenso e totalmente opaco.

#### 4.2. Densidade de Arquimedes

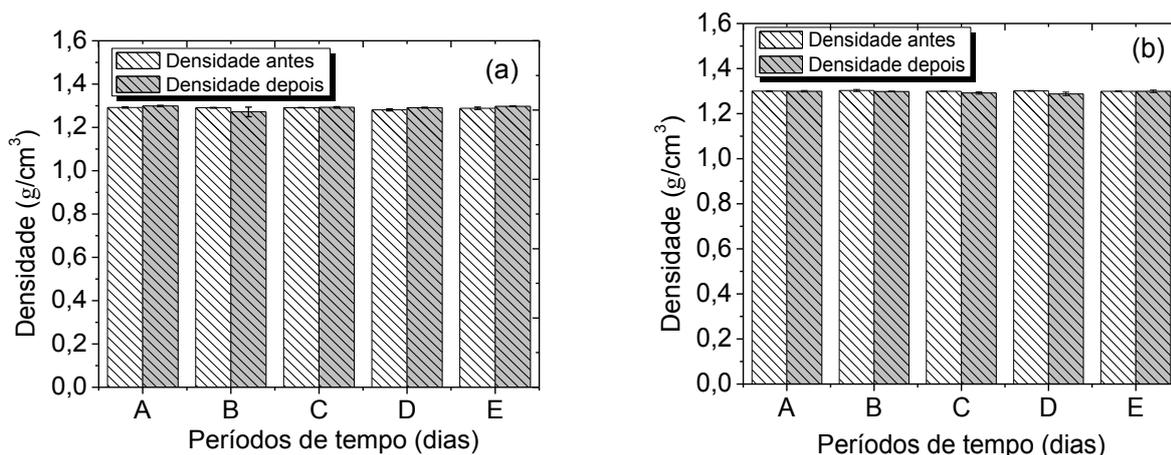
Os resultados das medidas de densidade das amostras PEEK e de poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos em etanol anidro e hidratado a 60°C, pelos tempos de 1 e 3 meses, foram obtidos pela equação (14), utilizando-se para estes cálculos os dados dos ensaios de imersão do item 3.2.1. Os resultados se encontram relatados na Tabela 5 e nos gráficos da Figura 48 (a), (b), (c) e (d). A diferença entre as médias das densidades dos materiais não envelhecidos e envelhecidos nos diferentes tempos, tanto em etanol anidro quanto hidratado, foram estatisticamente avaliados por Testes F e *t Student*, a um nível de de 95% de confiança, e os resultados obtidos podem ser consultados no Anexo 2-c.

Como pode ser observado na Tabela 5 e nos gráficos da Figura 48 (a) e (b), de uma forma geral, não houve mudanças muito relevantes na densidade do PEEK envelhecido em etanol anidro ou hidratado quando comparado ao PEEK virgem, sendo que em ambas as situações, a densidade encontrada foi de aproximadamente 1,29 g/cm<sup>3</sup>, medida pelo método de Arquimedes, à temperatura ambiente de 23°C. De fato, a análise estatística do Anexo 2-c, para a densidade de Arquimedes, revelou que até 60 dias, os valores da densidade obtidos, quando comparados aos valores do material virgem, na maioria das vezes não apresentou diferenças significativas, ao contrário do que houve para os tempos de 90 e 120 dias, onde a diferença passou a ser significativa. Isso indica que para tempos acima de 120 dias, o PEEK apresenta uma pequena, porém, crescente absorção de etanol anidro e hidratado, o que corrobora os resultados das curvas de variação de massa apresentados na Figura 46.

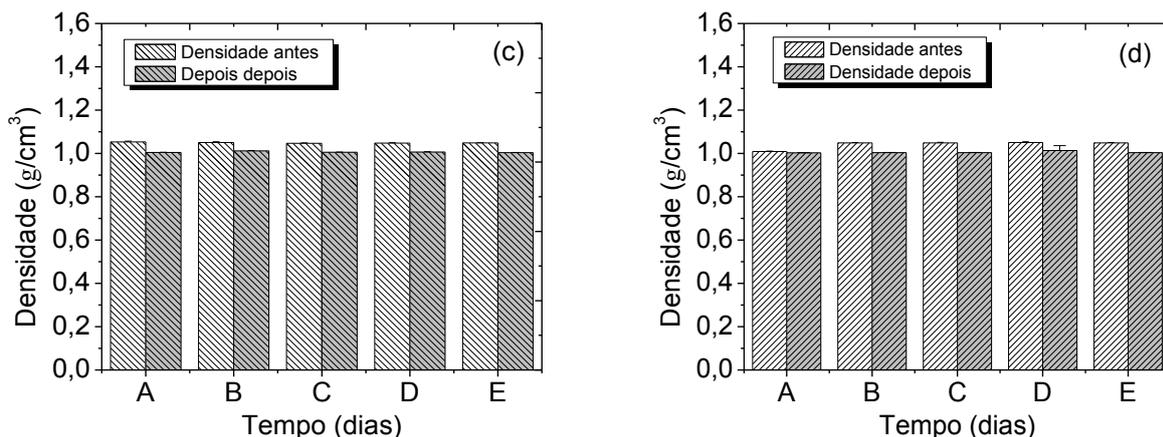
No caso do PEEK, este resultado revela que durante todo o processo de envelhecimento em etanol anidro e hidratado, a 60°C, não houve indução de inchamento do polímero, devido à baixa absorção do álcool pelo PEEK. Com relação à temperatura do envelhecimento empregada, de 60°C, por ela ser bem menor de que a  $T_g$  do material, de ~145°C, ela não contribuiu no sentido de proporcionar mobilidade suficiente às cadeias deste polímero, de forma a aumentar o seu volume livre ou alterar a sua cristalinidade no volume, o que poderia vir a facilitar a absorção de álcool, porém, isso não ocorreu.

**Tabela 5:** Medidas da densidade do PEEK e da poliamida 11, antes e após o envelhecimento em etanol anidro e hidratado, a 60°C, calculadas para os diferentes tempos de imersão.

Material	Meio	Tempo (dias)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) antes	Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) depois	Varição (Δ,%)
PEEK	Etanol anidro	14	1,2918 ± 0,0029 (0,22)	1,2992 ± 0,0025 (0,19)	-0,74
		30	1,2909 ± 0,0014 (0,11)	1,2719 ± 0,0222 (1,75)	1,90
		60	1,2912 ± 0,0007 (0,05)	1,2925 ± 0,0030 (0,24)	-0,13
		90	1,2813 ± 0,0046 (0,36)	1,2908 ± 0,0020 (0,15)	-0,95
		120	1,2885 ± 0,0056 (0,43)	1,2976 ± 0,0012 (0,09)	-0,91
PEEK	Etanol hidratado	14	1,2996 ± 0,0021 (0,16)	1,2995 ± 0,0029 (0,22)	0,01
		30	1,3028 ± 0,0048 (0,37)	1,2986 ± 0,0017 (0,13)	0,42
		60	1,2995 ± 0,0013 (0,10)	1,2916 ± 0,0052 (0,40)	0,79
		90	1,3010 ± 0,0016 (0,12)	1,2878 ± 0,0078 (0,60)	1,32
		120	1,2990 ± 0,0021 (0,16)	1,2991 ± 0,0051 (0,39)	-0,01
PA 11	Etanol anidro	14	1,0529 ± 0,0038 (0,36)	1,0045 ± 0,0009 (0,09)	4,84
		30	1,0509 ± 0,0033 (0,32)	1,0117 ± 0,0019 (0,19)	3,92
		60	1,0465 ± 0,0021 (0,29)	1,0052 ± 0,0015 (0,15)	4,13
		90	1,0479 ± 0,0020 (0,19)	1,0063 ± 0,0018 (0,18)	4,16
		120	1,0484 ± 0,0014 (0,13)	1,0037 ± 0,0009 (0,09)	4,47
PA 11	Etanol hidratado	14	1,0093 ± 0,0019 (0,18)	1,0029 ± 0,0010 (0,10)	0,64
		30	1,0484 ± 0,0025 (0,24)	1,0033 ± 0,0011 (0,11)	4,51
		60	1,0489 ± 0,0021 (0,20)	1,0033 ± 0,0012 (0,12)	4,56
		90	1,0501 ± 0,0039 (0,37)	1,0139 ± 0,0219 (2,16)	3,62
		120	1,0482 ± 0,0019 (0,18)	1,0032 ± 0,0017 (0,17)	4,50



**Figura 48:** Comportamento da densidade antes e após o envelhecimento químico, a 60°C, sendo: (a) PEEK em etanol anidro, (b) PEEK em etanol hidratado, (c) poliamida 11 em etanol anidro, (d) poliamida 11 em etanol hidratado e, A = 14 dias, B = 30 dias, C = 60 dias, D = 90 dias, E = 120 dias (continua).



**Figura 48:** Comportamento da densidade antes e após o envelhecimento químico, a 60°C, sendo: (a) PEEK em etanol anidro, (b) PEEK em etanol hidratado, (c) poliamida 11 em etanol anidro, (d) poliamida 11 em etanol hidratado e, A = 14 dias, B = 30 dias, C = 60 dias, D = 90 dias, E = 120 dias.

Com relação à poliamida 11, observou-se pelas curvas de variação de massa da Figura 46 (b), que este polímero envelhecido em etanol anidro e hidratado a 60°C teve uma notável absorção de fluido, com conseqüente inchamento das suas cadeias. Dessa forma, sua densidade após o envelhecimento deveria aumentar, de acordo com a relação matemática existente entre massa, volume e densidade. Contudo, o que se observou claramente nos resultados da Tabela 5 e da Figura 48 (c) e (d) foi que ocorreu um comportamento contrário, ou seja, a densidade diminuiu, para a poliamida 11 envelhecida nos tempos de 1 e 3 meses, tanto em etanol anidro quanto em etanol hidratado. A explicação mais provável encontrada para este fenômeno observado pode estar associada à presença do plastificante nesse grau da poliamida 11 e à cinética de sua extração. Ou seja, enquanto o etanol interagia com o polímero e este ganhava massa, simultaneamente, havia a perda do plastificante do polímero para o meio, dentro do reator de envelhecimento. Contudo, como resultado da disputa entre estes dois processos, o de saída de plastificante e o de absorção de etanol anidro e hidratado, uma cinética maior de saída do plastificante comparada à cinética de absorção de etanol anidro e hidratado, em termos de massa, pode ser a explicação mais racional que justifique a densidade final do material envelhecido e inchado ter se apresentado um pouco menor de que a do material não envelhecido, conforme pode ser visualizado na Tabela 5 e na Figura 48 (c) e (d).

Além disso, outro fator que pode estar associado à diminuição da densidade, neste caso da poliamida 11, foi o notável incremento de volume do material envelhecido, em todos os tempos de envelhecimento analisados, conforme pode ser

visto nos dados da Tabela 6. Observou-se que tanto em etanol anidro, quanto em etanol hidratado, estes incrementos foram de cerca de 6% em volume.

**Tabela 6:** Incrementos de volume da poliamida 11 envelhecida em etanol anidro e hidratado a 60°C, nos diferentes tempos empregados.

Material	Tempo (em dias)	Varição de volume (%) em etanol anidro a 60°C	Varição de volume (%) em etanol hidratado a 60°C
PA 11	15	7,17 ± 0,04 (0,65)	6,61 ± 0,03 (0,58)
	30	5,95 ± 0,02 (0,40)	6,43 ± 0,04 (0,73)
	60	6,03 ± 0,01 (0,14)	6,45 ± 0,02 (0,45)
	90	6,13 ± 0,04 (0,65)	5,24 ± 0,03 (0,72)
	120	5,92 ± 0,02 (0,37)	5,96 ± 0,07 (1,26)

#### 4.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

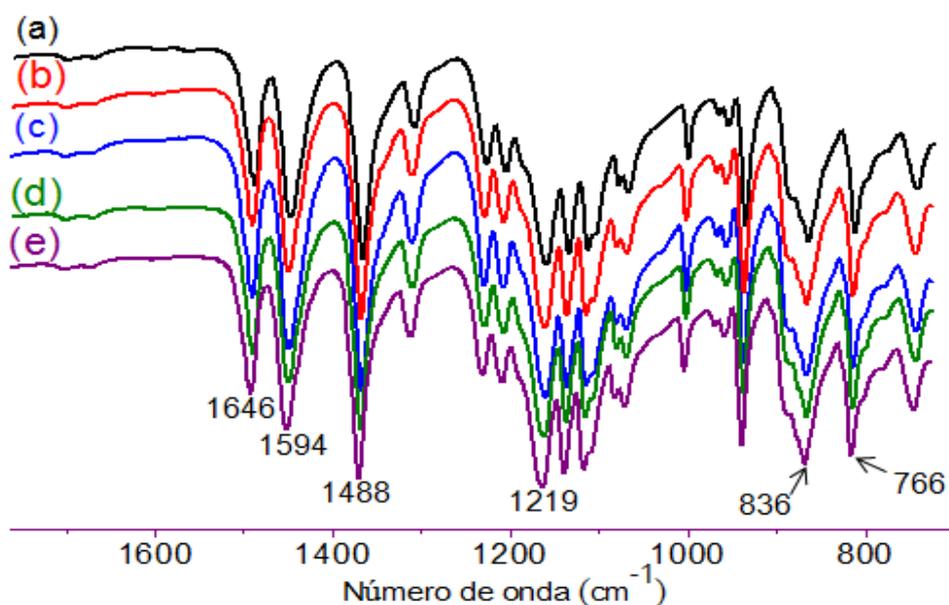
A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para verificar o efeito do etanol anidro e hidratado na estrutura do PEEK e da poliamida 11 antes e após os ensaios de envelhecimento, nos tempos de 1 e 3 meses, em etanol anidro e hidratado a 60°C. A Figura 48 apresenta o espectro de FTIR do PEEK, com a identificação das bandas de vibração mais comuns que caracterizam o material e cujas atribuições se encontram na Tabela 7.

**Tabela 7:** Bandas e tipos de vibrações características dos grupamentos do PEEK (DÍEZ PASCUAL, 2009), (YANG *et al.*, 2009).

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Vibrações
1594	Estiramento principal C=O
1646	Estiramento secundário C=O
1488	Estiramento C=C dos anéis aromáticos
1219	Estiramento assimétrico C-O-C
836 e 766	Deformação das ligações C-H do anel para fora do plano

Tanto os espectros relativos aos materiais envelhecidos nos tempos de 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado a 60°C, quanto os espectros do material não envelhecido, aparecem com as mesmas bandas, inalteradas. A vibração principal da carbonila, por estiramento, ocorreu em 1594 cm<sup>-1</sup> e houve um ombro em 1646 cm<sup>-1</sup>, também referente à sua vibração. Já a vibração por estiramento em 1488 cm<sup>-1</sup> foi

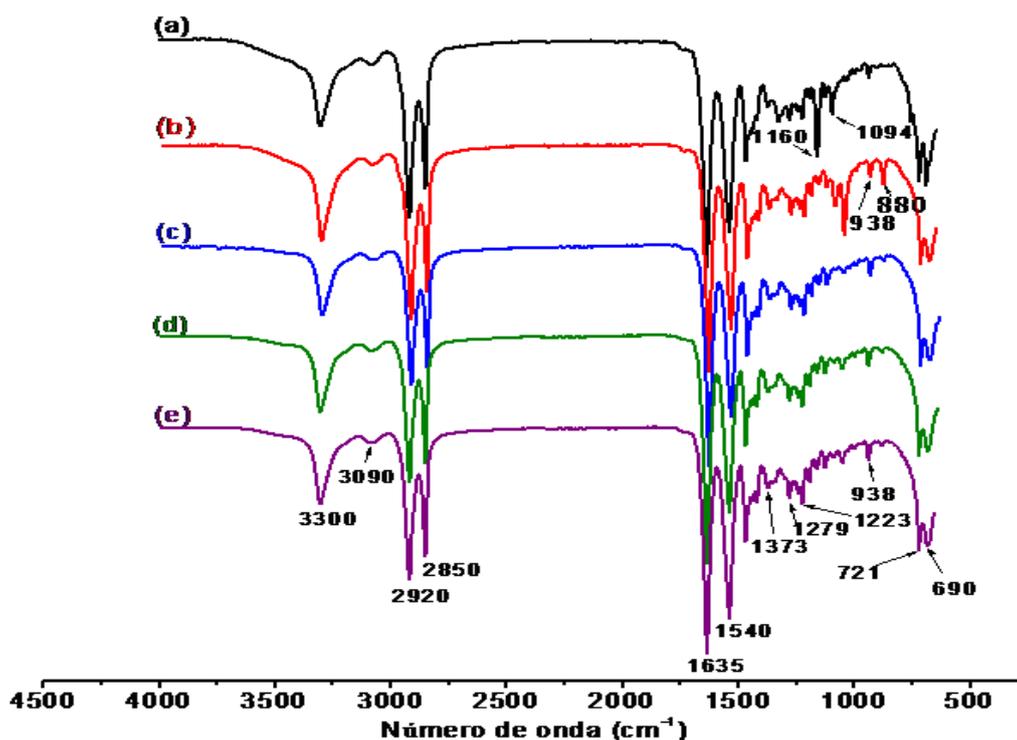
atribuída à vibração da ligação C=C da estrutura dos anéis aromáticos presentes e a vibração em  $1219\text{ cm}^{-1}$  foi associada ao estiramento assimétrico da ligação éter C-O-C. Além destas, em  $836\text{ cm}^{-1}$  e  $766\text{ cm}^{-1}$ , acontecem as vibrações por deformação angular fora do plano, referentes às deformações das ligações C-H dos anéis benzênicos.



**Figura 49:** Espectros de FTIR do PEEK não envelhecido (a) e envelhecido, a  $60^{\circ}\text{C}$ , por: 1 mês em etanol anidro (b), 1 mês em etanol hidratado (c), 3 meses em etanol anidro (d) e 3 meses em etanol hidratado (e).

Observa-se que as bandas de vibração do PEEK não passaram por nenhum processo de mudança nas suas frequências de absorção, em toda a faixa do espectro, ao longo de todo o tempo dos ensaios de imersão, resultado que corroborou com a hipótese de que o PEEK não apresentou afinidade ao etanol anidro nem hidratado nem passou por qualquer tipo de reação de oxidação ou degradação que viesse a modificar significativamente a sua estrutura.

Já a Figura 50 apresenta os espectros de FTIR da poliamida 11 não envelhecida e envelhecida em etanol anidro e hidratado por 1 e 3 meses a  $60^{\circ}\text{C}$ . Nesse caso, dois pontos devem ser considerados. O primeiro ponto foi a ausência das bandas relativas à vibração dos grupamentos ácido carboxílico e amina, que indicaram que não houve reação de hidrólise, nem outro tipo de reação que levasse à quebra das moléculas de poliamida 11 e, mesmo a presença de um pequeno percentual de água no etanol hidratado não foi capaz de induzir processos de quebra de cadeias, no período de tempo analisado.



**Figura 50:** Espectros de FTIR da poliamida 11 não envelhecida (a) e envelhecida a 60°C, por: 1 mês em etanol anidro (b), 1 mês em etanol hidratado (c), 3 meses em etanol anidro (d) e 3 meses em etanol hidratado (e).

**Tabela 8:** Bandas e tipos de vibrações características dos grupamentos da poliamida 11 (WHITE e RHEE, 2002).

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Vibrações
3300	Deformação N-H da amida I
3090	Amida II, ressonância de Fermi do grupamento N-H
2920	Deformação assimétrica de CH <sub>2</sub>
2850	Deformação assimétrica de CH <sub>2</sub>
1635	Estiramento C=O da Amida I
1540	Amida II, deformação C-N e deformação no plano da ligação N-H
1373	Deformação de C-H ou torção de CH <sub>2</sub> (fase semi-cristalina)
1279	Deformação ou estiramento de CH <sub>2</sub> (fase semi-cristalina)
1223	Estiramento CH <sub>2</sub> ligado ao nitrogênio Gauche (fase semi-cristalina)
1160	Movimentação de cadeia envolvendo o grupo CONH (fase amorfa)
1094	Movimentação de cadeia envolvendo o grupo CONH
938	Deformação CONH no plano (fase semi-cristalina)
721	Deformação angular de CH <sub>2</sub>
690	Amida V (α-forma), deformação C=O para fora do plano

Contudo, como proposto pelos autores WHITE e RHAЕ (2002), a banda de vibração devido à absorvância em  $1160\text{ cm}^{-1}$  (relacionada à vibração do grupo CONH) é um indicativo de muito conteúdo de fase amorfa. Essa banda foi identificada na caracterização da amostra de poliamida 11 não envelhecida, como pode ser visto na Figura 50 (a) e nos dados da Tabela 8.

Observa-se na Figura 50 que com tempo de imersão a banda em  $1160\text{ cm}^{-1}$  desaparece, mas em compensação, surge uma grande quantidade de outros picos pequenos que, embora não sejam os picos principais da poliamida 11, são importantes, pois indicaram as mudanças na cristalinidade que foram induzidas, o que foi confirmado pelos perceptíveis incrementos dos graus de cristalinidade das poliamidas 11 envelhecidas, medidos por DSC e DRX (discutidos adiante nos itens 4.4 e 4.5). Deve-se salientar que todas as mudanças ocorridas aconteceram na faixa próxima à absorção da região amorfa, que parece ter passado por pequenos processos de indução de cristalização, certamente associadas ao efeito da temperatura empregada (acima de sua  $T_g$ ) e da extração do plastificante no decorrer dos ensaios de imersão.

As análises de DRX que serão apresentadas no item 4.5 mostraram que poliamida 11 processada, da forma que foi obtida neste trabalho, somada às características finais dos difratogramas obtidos, revelou que esse material provavelmente tinha como forma inicial a estrutura  $\alpha$ -triclínica. O envelhecimento aplicado, apesar de não ter levado à transformação da forma  $\alpha$ -triclínica para pseudo-hexagonal -  $\delta'$ , como poderia ter ocorrido, conseguiu induzir pequenos processos de cristalização da fase amorfa no polímero, o que pode explicar o desaparecimento dos picos em  $1160\text{ cm}^{-1}$  e  $1094\text{ cm}^{-1}$  no espectro da poliamida 11 não envelhecida e o surgimento dos novos picos em,  $1049\text{ cm}^{-1}$ ,  $938\text{ cm}^{-1}$  e  $880\text{ cm}^{-1}$  na poliamida 11 envelhecida em etanol anidro por 1 mês (espectro b), além da intensificação dos picos  $1373\text{ cm}^{-1}$ ,  $1279\text{ cm}^{-1}$  e  $1223\text{ cm}^{-1}$ , em todos os espectros correspondentes aos materiais envelhecidos em etanol anidro e hidratado, ou seja, os espectros (b), (c), (d) e (e). Além das principais bandas, a Tabela 8 apresenta também uma lista geral com a maioria das bandas de vibração do espectro típico da poliamida 11.

#### **4.4. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)**

A Tabela 9 apresenta os dados determinados a partir dos gráficos de DSC (Anexos 3 e 4), para as amostras de PEEK e de poliamida 11 não envelhecidas e envelhecidas nos tempos de 1 e 3 meses, em etanol anidro e hidratado a  $60^\circ\text{C}$ . Estes dados foram calculados diretamente do software do próprio equipamento usado na realização das análises. Os dados apresentados correspondem aos valores obtidos de

temperatura de fusão ( $T_f$ ) e calor de fusão ( $\Delta H_f$ ) do segundo e, também, do primeiro aquecimento, possibilitando que fosse feita uma comparação entre os valores e permitindo que fosse avaliado, no primeiro aquecimento, o efeito do etanol anidro e hidratado nos materiais em teste, sem a eliminação dos históricos térmicos e, depois, comparar também os graus de cristalinidade resultantes nos dois casos, com e sem histórico térmico. Já as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) não ficaram muito bem definidas por estas análises de DSC e foram, portanto, determinadas e analisadas somente pela técnica de DMTA, mais sensível que o DSC para tal fim. Além dos valores dos dados obtidos de temperatura de fusão ( $T_f$ ) e calor de fusão ( $\Delta H_f$ ), a Tabela 9 apresenta também os graus de cristalinidade ( $X_c$ ) de todas as amostras, calculados usando a Equação (19), a partir dos calores de fusão ( $\Delta H_f$ 's) obtidos das curvas de DSC. Os gráficos de DSC dos Anexos 3 e 4 apresentam as curvas relativas ao primeiro e segundo ciclos de aquecimento, realizados durante cada uma das análises do PEEK e da poliamida 11, respectivamente.

**Tabela 9:** Resultados das análises de DSC e valores de cristalinidades obtidos para o PEEK e para a poliamida 11, em função do tempo e do meio de envelhecimento.

Material	Etanol (a 60°C)	Tempo	Primeiro aquecimento		$X_c$ (%)	Segundo aquecimento		$X_c$ (%)
			$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)		$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	
PEEK	Nenhum	Nenhum	339,75	38,50	29,62	338,51	38,06	29,28
	Anidro	1 mês	339,79	37,08	28,52	338,31	33,09	25,45
	Hidratado	1 mês	340,32	33,70	25,92	338,48	30,84	23,72
	Anidro	3 meses	340,86	35,85	27,58	338,36	34,78	26,75
	Hidratado	3 meses	349,42	30,88	23,75	338,48	33,15	25,50
PA 11	Nenhum	Nenhum	180,78	36,22	16,03	179,60	23,09	10,22
	Anidro	1 mês	184,97	52,71	23,32	188,15	36,15	16,00
	Hidratado	1 mês	187,03	48,25	21,35	184,50	35,96	15,91
	Anidro	3 meses	186,47	49,47	21,89	188,72	36,30	16,06
	Hidratado	3 meses	186,80	48,15	21,31	187,72	31,60	13,98

Levando-se em consideração que o DSC é uma técnica bastante aplicada e eficiente no que tange à determinação da entalpia de fusão a qual está diretamente relacionada com a cristalinidade dos materiais poliméricos, foi feito uma análise voltada ao comportamento da cristalinidade do PEEK e da poliamida 11, frente aos ensaios de envelhecimento. Esta análise serviu para complementar o estudo da cristalinidade realizado também pela técnica de difração de raios-X, no item 4.5. Dessa forma, cruzando as informações das duas técnicas, buscou-se encontrar explicações mais coerentes para o comportamento da cristalinidade das amostras não envelhecidas e envelhecidas em etanol anidro e hidratado a 60°C, por 1 e 3 meses.

Observando-se os resultados da Tabela 9, a primeira observação, no caso do PEEK, foi a aparente redução no grau de cristalinidade das amostras envelhecidas, quando comparadas à amostra inicial, não envelhecida. Essa redução foi diferente, quando calculada para o primeiro e segundo aquecimentos e foi diferente também para as amostras envelhecidas em diferentes tempos de imersão. Em termos de valores, o PEEK não envelhecido apresentou uma cristalinidade de cerca de 29%, enquanto o material envelhecido a 60°C, apresentou uma redução, observada no primeiro aquecimento, de cerca de 3,71%, 12,49%, 6,88% e 19,81%, para o PEEK envelhecido a 60 °C por 1 mês em etanol anidro, por 1 mês em etanol hidratado, por 3 meses em etanol anidro e por 3 meses em etanol hidratado, respectivamente. E para o segundo aquecimento, as reduções foram de 13,08%, 18,98%, 8,64% e 12,90%, para o PEEK envelhecido a 60 °C por 1 mês em etanol anidro, por 1 mês em etanol hidratado, por 3 meses em etanol anidro e por 3 meses em etanol hidratado, respectivamente.

Este comportamento mostrou, primeiramente, que a entalpia de fusão, livre de história térmica, tendeu a ser menor do que a primeira entalpia de fusão (isto aconteceu no caso do PEEK e ainda mais expressivamente, no caso da poliamida 11, sendo um resultado coerente, pois a história térmica pode induzir cristalização, principalmente se o polímero tiver muita região amorfa, como é o caso da poliamida 11). Além disso, observou-se essa redução dos valores do grau de cristalinidade que, apesar de pequenas, foram verificadas tanto para o material envelhecido em etanol anidro, quanto hidratado, a 60°C. Uma explicação provável está no fato de as amostras para DSC serem extraídas (“ou raspadas”) com ajuda de um estilete, da superfície do material, onde de fato, pode ter havido um efeito plastificante do etanol sobre as moléculas do PEEK, levando a uma redução da cristalinidade das amostras retiradas nestas regiões, fato que foi detectado pelo DSC e também pelas análises de DRX. Se essa hipótese for sustentável, o correto seria refazer um estudo aprofundado e específico de DSC para avaliar o comportamento de amostras retiradas de todas as partes do volume da placa de polímero que foi para a imersão dentro de reator de envelhecimento químico.

Com relação à poliamida 11 foi observado pelas análises de FTIR e também pelas análises de DRX (item 4.5), que ela apresentou uma cristalinidade baixa, responsabilizada em boa parte, pela presença do plastificante, que afasta as cadeias, dificultando o empacotamento destas e favorecendo a existência de mais regiões amorfas. De fato, a cristalinidade desse material virgem, medida pelo DSC, foi de cerca de 10%, como pode ser visto na Tabela 9. Com relação à temperatura de fusão do material virgem, foi encontrado o valor de cerca de 180°C, que foi um valor muito

próximo aos valores reportados na literatura, por diversos autores, por exemplo nos resultados de DSC de WHITE e RHEE (2002), que trabalharam com esse mesmo grau de poliamida 11, e determinaram o sua  $T_f$  como 182°C.

Com relação as alteração na cristalinidade, os resultados da Tabela 9 revelaram que houve um comportamento inverso ao que ocorreu com o PEEK, ou seja, o material sofreu incrementos no grau de cristalinidade das amostras envelhecidas em etanol anidro e hidratado, a 60°C, comparados ao material não envelhecido. Da mesma forma que ocorreu no PEEK, mas agora em sentido inverso, esse aumento foi diferente para cada amostra, quando calculados no primeiro e também no segundo aquecimentos. Foram diferentes também para as amostras envelhecidas em diferentes tempos de imersão. Em termos de valores, a poliamida 11 não envelhecida apresentou uma cristalinidade, como já mencionada, de cerca de 10% e o material envelhecido a 60°C, um incremento observado, no primeiro aquecimento, de cerca de 45,47%, 33,18%, 36,55% e 32,93 para a poliamida 11 envelhecida por 1 mês em etanol anidro, por 1 mês em etanol hidratado, por 3 meses em etanol anidro e 3 por meses em etanol hidratado, respectivamente. Já para o segundo aquecimento, os incrementos apresentados foram de 56,55%, 55,67%, 57,14% e 36,79%, para a poliamida 11 envelhecida a 60°C, por 1 mês em etanol anidro, por 1 mês em etanol hidratado, por 3 meses em etanol anidro e 3 por meses em etanol hidratado, respectivamente.

A partir destes resultados observou-se que, tanto no primeiro, quanto no segundo aquecimento, ou seja, o material com ou sem história térmica, sofreu um processo de incremento de sua cristalinidade. Este aumento da cristalinidade também pôde ser verificado pelos resultados dos ensaios de DRX, onde notou-se que os picos de difração dos materiais envelhecidos por 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado, ambas a 60°C, tiveram suas intensidade visivelmente incrementadas ao se fazer a comparação com o material virgem.

No caso da poliamida 11, uma explicação plausível para justificar esse incremento de  $X_c$  seria a extração do plastificante das cadeias do polímero envelhecido no etanol anidro e hidratado. Pelo fato dos plastificantes normalmente usados serem moléculas volumosas, como por exemplo, o BBSA-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>NHC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (N-butil benzeno sulfonamida), usado nos trabalhos realizados por SERPE e CHAUPART (1996), a saída destas espécies facilitaria o empacotamento e a organização das cadeias, uma vez que apesar da poliamida 11 absorver moléculas de etanol, estas não têm ramificações grandes, como o plastificante possui, e esse fato poderia facilitar o empacotamento e a elevação do grau de cristalinidade das amostras envelhecidas.

Contudo, não é apenas a questão da facilitação do empacotamento das cadeias que deve estar favorecendo a cristalização e, sim, primordialmente, o fato da temperatura do ensaio ser maior que a  $T_g$  da poliamida 11, o que confere mobilidade às suas cadeias. Assim, o efeito da temperatura provavelmente teve grande influência na cristalização da poliamida 11.

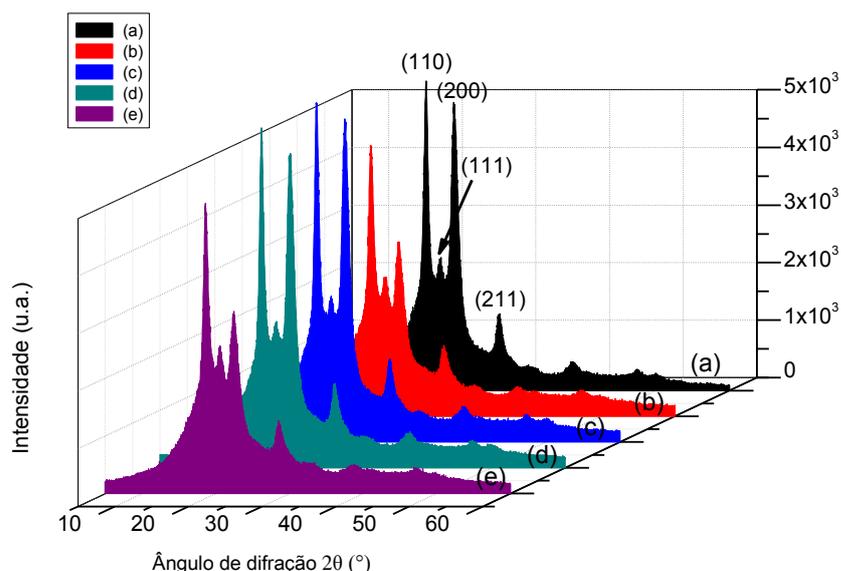
ZHANG *et al.* (2001) estudaram as mudanças cristalinas que ocorrem na poliamida 11 e mostraram que a temperatura pode induzir alterações na forma (levando por exemplo uma forma  $\alpha$ -triclínica à uma  $\beta$ -monoclínica, ou vice-versa, ou ainda uma  $\alpha$ -triclínica à uma das três formas hexagonais ou pseudo-hexagonais  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\delta'$ ), no tamanho e na quantidade de cristais, podendo levar as cadeias ou parte delas a se cristalizarem em arranjos específicos, formando uma população de cristais variada.

Algumas dessas alterações foram percebidas neste trabalho, tanto pela técnica de DRX (onde pequenos, porém visíveis incrementos na intensidade dos picos de difração da poliamida 11 foram notadas) quanto nos resultados de DSC, nas curvas dos gráficos do Anexo 4. Observou-se nestas curvas, o aparecimento de um ombro à esquerda do pico principal de fusão, que se torna um segundo pico totalmente visível que pode ser identificado nos termogramas das amostras envelhecidas pelos tempos de 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado a 60°C. Esse ombro, certamente, está associado a fusão desses cristais menores e mais perfeitos que foram criados por cristalização induzida por temperatura acima da  $T_g$  do material.

#### 4.5. Difração de raios-x (DRX)

O espectro da Figura 51 (a) corresponde ao difratograma da amostra de PEEK não envelhecido e os espectros da Figura 51 (b), (c), (d) e (e) correspondem aos difratogramas das amostras envelhecidas em etanol anidro e hidratado a 60 °C, pelos intervalos de tempo de 1 e 3 meses.

No caso do PEEK, já foi proposto na literatura por vários autores, tais como (LAI *et al.*, 2007), (DÍEZ PASCOAL *et al.*, 2009) e (NGUYEN e ISHIDA, 1987), que a sua estrutura cristalina é a estrutura ortorrômbica com 4 quatro picos principais observados em  $2\theta = 18,76^\circ$ ,  $20,70^\circ$ ,  $22,84^\circ$  e  $28,77^\circ$ , que correspondem, respectivamente, à difração dos planos cristalinos (110), (111), (200) e (211) da célula unitária ortorrômbica. Estes planos cristalinos foram confirmados também neste trabalho, pela identificação de quatro picos cristalinos principais em  $2\theta = 18,70^\circ$ ,  $20,82^\circ$ ,  $22,54^\circ$  e  $28,68^\circ$  que são característicos dos planos (110), (111), (200) e (211), respectivamente, como pode ser visto nos difratogramas da Figura 51.



**Figura 51:** Difratomogramas de raios-X do PEEK não envelhecido (a) e envelhecido a 60°C, por: 1 mês em etanol anidro (b), 1 mês em etanol hidratado (c), 3 meses em etanol anidro (d) e 3 meses em etanol hidratado (e).

Analisando os difratogramas da Figura 51, a primeira conclusão é que as amostras envelhecidas por 1 e 3 meses, em etanol anidro e hidratado a 60°C, não tiveram picos criados ou desfeitos, independentemente do envelhecimento. Esse fato sugeriu que não houve mudanças de arranjo de célula unitária da estrutura cristalina do PEEK em função do envelhecimento. A segunda conclusão e, talvez, a mais importante desta análise, foi observar que os graus de cristalinidade calculados a partir da Equação (20), pela integração das áreas amorfas e dos picos cristalinos, apresentaram valores de cerca de 35%, sendo que este valor sofreu pequenas reduções em todas amostras envelhecidas, chegando ao valor menor de cerca 32% para a amostra envelhecida em etanol anidro a 60°C por 1 mês, como pode ser visto nos dados apresentados na Tabela 10.

Além disso, chamou a atenção o fato de ter havido uma redução da cristalinidade em todas as amostras de PEEK envelhecidas, tanto em etanol anidro, quanto em etanol hidratado. Essa redução, embora pequena (9,77%, 4,56%, 0,16%, e 9,46%, respectivamente, para o PEEK envelhecido a 60°C, por 1 mês em etanol anidro, por 1 mês em etanol hidratado, por 3 meses em etanol anidro e por 3 meses etanol hidratado), pode ser notada nos próprios espectros da Figura 51, principalmente nos espectros (b) e (e), onde foi possível visualizar melhor a redução da intensidade dos picos relativos aos planos (110) e (200).

**Tabela 10:** Cristalinidades ( $X_c$ ), do PEEK e da poliamida 11, obtidos por DRX, em função dos diferentes tempos de envelhecimento, comparadas aos valores obtidos por DSC (no 1º aquecimento).

Material	Etanol (a 60°C)	Tempo (meses)	Área total	Área Cristalina	Área amorfa	$X_c$ (%) DRX	$X_c$ (%) DSC
PEEK	Nenhum	Nenhum	33546,8	11074,2	22472,6	35,64	29,62
	Anidro	1 mês	29289,0	8689,3	20599,6	32,16	28,52
	Anidro	3 meses	34141,4	11250,7	22890,7	35,58	27,58
	Hidratado	1 mês	35358,0	11118,6	24239,4	34,01	25,92
	Hidratado	3 meses	30159,4	8978,6	21180,8	32,26	23,75
PA 11	Nenhum	Nenhum	16838,4	3362,7	13475,7	23,55	16,03
	Anidro	1 mês	20398,9	4218,8	16180,1	24,35	23,32
	Anidro	3 meses	29238,2	6375,8	22862,3	25,61	21,89
	Hidratado	1 mês	26979,1	5989,2	20989,8	26,05	21,35
	Hidratado	3 meses	26736,2	5968,1	20768,0	26,19	21,31

Outro fato bastante interessante e coerente surge quando foi feita a comparação entre os graus de cristalinidade dos materiais obtidos por DRX com os obtidos por DSC (Tabela 11), onde, apesar dos valores serem diferentes (pois o DRX é mais volumétrico que o DSC e as técnicas medem variáveis diferentes), essa diferença não foi tão expressiva, além do fato de que todos os valores obtidos estão dentro da faixa esperada quando os resultados são comparados com a literatura, como nos trabalhos de (LAI *et al.*, 2007) e (NGUYEN e ISHIDA, 1987). É interessante lembrar que também pelo DSC observou-se a leve redução dos graus de cristalinidade das amostras de PEEK envelhecidas em etanol anidro e hidratado a 60°C, quando comparadas ao material virgem.

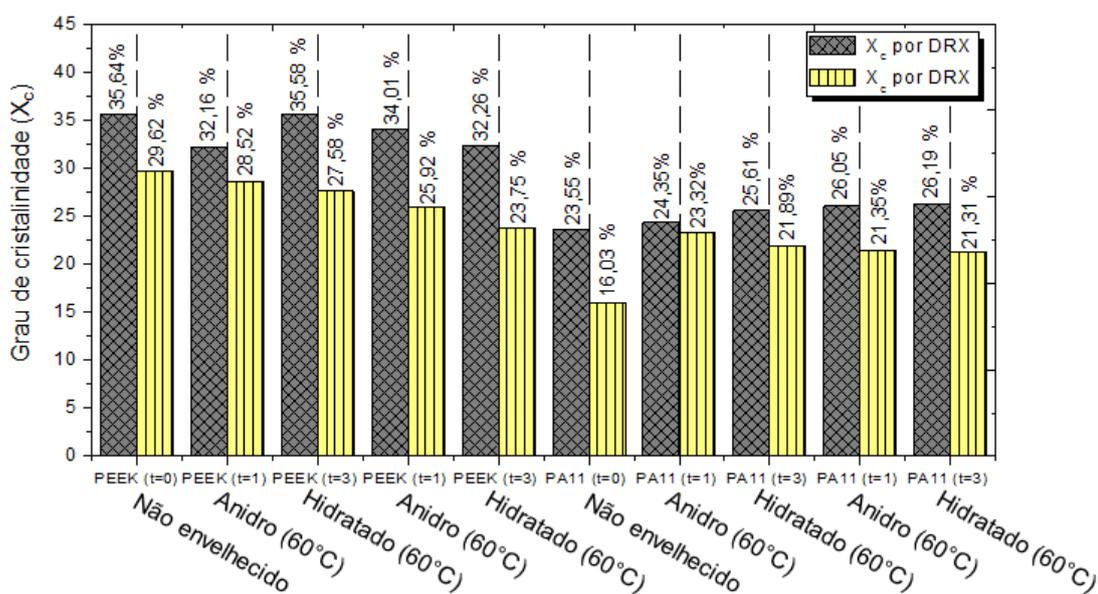
No caso do DSC, as reduções observadas, utilizando-se as medidas feitas para o primeiro aquecimento, foram de cerca de 3,71%, 12,49%, 6,88%, e 19,81%, para o PEEK envelhecido por 1 mês em etanol anidro, por 1 mês em etanol hidratado, por 3 meses em etanol anidro e por 3 meses em etanol hidratado, respectivamente.

A Tabela 11 mostra que, comparativamente, o DSC apresentou dados de reduções dos graus de cristalinidade mais expressivos que os dados de DRX. Mais adiante nesta discussão, será mostrado que o mesmo comportamento ocorreu também para a poliamida 11, com os graus de cristalinidade medidos por DRX e DSC.

**Tabela 11:** Reduções dos graus de cristalinidade ( $X_c$ ) calculados por DSC (1° aquecimento) e DRX, para as amostras de PEEK envelhecidas, a 60°C, em diferentes tempos em etanol anidro e hidratado.

Cristalinidade $X_c$	1 mês etanol anidro	1 mês etanol hidratado	3 meses etanol anidro	3 meses etanol hidratado
DRX	9,77%	4,56%	0,16%	9,46%
DSC	3,71%	12,49%	6,88%	19,81%

À título de melhor visualizar a comparação dos resultados desta discussão foi plotado, à partir da Tabela 10, o gráfico da Figura 52, que compara, pelas técnicas de DRX e DSC, os graus de cristalinidade obtidos das amostras de PEEK e de poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos em etanol anidro e hidratado, a 60°C.



**Figura 52:** Comparação, pelas técnicas de DRX e DSC, dos graus de cristalinidade do PEEK e da poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos em etanol anidro e hidratado a 60°C, para os tempos (t=0), (t=1 mês) e (t=3 meses).

Na Figura 52, em amarelo estão os resultados das cristalinidades obtidas por DSC, onde percebe-se o decréscimo da cristalinidade do PEEK para os tempos t=1 e t=3 meses, e o aumento da cristalinidade da poliamida 11, nos mesmos tempos t=1 e t=3 meses. Em cinza, estão os resultados de DRX, onde percebe-se novamente o decréscimo da cristalinidade do PEEK para os tempos t=1 e t=3 meses, e o aumento da cristalinidade da poliamida 11, também para os tempos t=1 e t=3 meses. Como pode ser visto, há um decréscimo pequeno na cristalinidade do PEEK, medido por

ambas as técnicas, DSC e DRX e um incremento da cristalinidade da poliamida 11, medido também pelas mesmas técnicas.

Ainda com relação ao PEEK, assim como já foi discutido nos resultados de DSC, a explicação para a redução de cristalinidade observada seria a hipótese de que, pelo fato do PEEK estar trabalhando abaixo de sua  $T_g$ , não houve volume livre suficiente para movimentações de cadeias e, por isso, provavelmente o efeito da cristalinidade é basicamente insignificante no volume. Dessa forma, o que deve ter ocorrido foi apenas um pequeno efeito plastificante do etanol na superfície do PEEK, levando a uma redução da cristalinidade das amostras nestas regiões, que foi detectado também pelos resultados de DSC. Contudo, vale salientar que, pelo menos em primeiro instante, essas leves reduções da cristalinidade não aparentam significar mudanças comprometedoras nas propriedades químicas e mecânicas do PEEK, uma vez que estão muito além de comprometer as propriedades de volume desse material, tal como visto nos resultados de tração, além do material não ter sofrido degradação por nenhum tipo de reação química com o etanol, como mostrado nos resultados de FTIR.

A Figura 53 mostra em (a) o difratograma da amostra de poliamida 11 não envelhecida e em (b), (c), (d) e (e) os difratogramas das amostras envelhecidas em etanol anidro e hidratado a 60°C, pelos intervalos de tempos de 1 e 3 meses. SERPE e CHAUPART (1996), JOLLY *et al.* (2002) e ZHANG *et al.* (2001) relataram que a poliamida 11 plastificada apresenta uma célula unitária triclinica, com três picos cristalinos principais: (001), (100) e (010,110), além do pico (023), que pode talvez aparecer. Respectivamente, estes planos correspondem aos ângulos de difração  $2\theta$  igual a 7,5°, 20,0°, 23,5° e 38,0°. Estes quatro planos cristalinos foram também confirmados nos resultados da Figura 53, com os ângulos de difração  $2\theta = 7,3^\circ$ ,  $19,9^\circ$ ,  $23,0^\circ$  e  $37,6^\circ$  que são característicos dos planos (001), (100) e (010,110) e (023), respectivamente. SERPE e CHAUPART (1996) reportaram que a célula unitária triclinica da poliamida 11 tem parâmetros de rede  $a = 4,86 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,60 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,47 \text{ \AA}$  e os ângulos  $\alpha = 47^\circ$ ,  $\beta = 75^\circ$  e  $\gamma = 65^\circ$ .

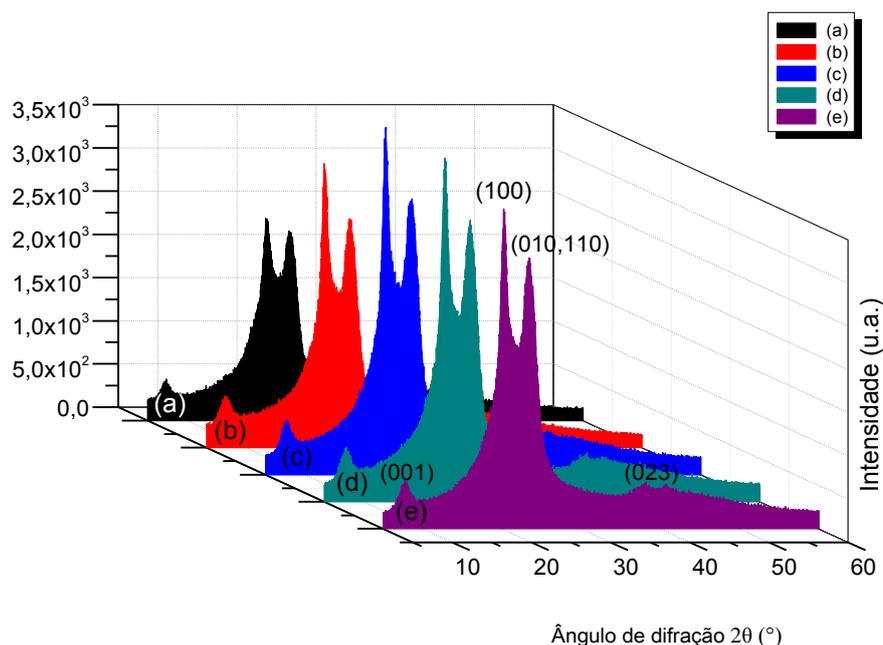
Com relação à cristalinidade das amostras de poliamida 11, observou-se através da análise dos espectros da Figura 53 e dos resultados da Tabela 10, que este material apresentou uma baixa cristalinidade comparada à do PEEK, da mesma forma como foi notado também pelos resultados das análises de DSC, no item 4.4.

Essa baixa cristalinidade, comparada ao valor da literatura, o qual foi reportado por SERPE e CHAUPART (1996) como sendo de 25% (obtida por DSC), pode ser associada à presença do plastificante que favorece a existência de regiões amorfas, além do fato de existir a possibilidade de contribuição também do processamento

aplicado. SERPE e CHAUPART (1996) avaliaram também o efeito do incremento da concentração do plastificante BBSA em misturas com a poliamida 11 (grau BESNO TL), onde foi visto que o aumento da concentração de plastificante nas amostras levou a uma diminuição da intensidade do pico cristalino principal (001), levando à formação de outros picos (não característicos de planos cristalinos) e resultantes de um processo de redução de cristalinidade, que foi um efeito coerente com uma elevada concentração de plastificante na matriz polimérica, pois o plastificante favorece a existência e formação de regiões amorfas.

Diferentemente, quando se realiza envelhecimento químico, com a existência de processos de extração de plastificante, há aumento da cristalinidade, pela perda do plastificante, que facilita organização e empacotamento das cadeias, elevando a cristalinidade das amostras, tal como o caso que ocorreu neste trabalho (Figura 53).

O comportamento da cristalinidade da poliamida 11 envelhecida 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado a 60°C, foi inverso ao que ocorreu com o PEEK, ou seja, ela sofreu um incremento nos seus graus de cristalinidade, comparados ao grau de cristalinidade do material não envelhecido.



**Figura 53:** Difratogramas de raios-X da poliamida 11 não envelhecida (a) e envelhecida a 60°C, por: 1 mês em etanol anidro (b), 1 mês em etanol hidratado (c), 3 meses em etanol anidro (d), 3 meses em etanol hidratado (e).

Além disso, observando a Tabela 10 é possível notar que o comportamento da cristalinidade por DRX da poliamida 11 foi coerente com os resultados de DSC, nos quais também foi detectado esse incremento. No caso, das medidas feitas por DRX,

em termos numéricos os incrementos foram de 3,39%, 10,60%, 8,74% e 11,18%, para a poliamida 11 envelhecida a 60°C, por 1 mês em etanol anidro, por 1 mês em etanol hidratado, por 3 meses em etanol anidro e por 3 meses em etanol hidratado, respectivamente. Por DSC, os incrementos foram de 45,47%, 33,18%, 36,55% e 32,93%, para a poliamida 11 envelhecida a 60°C, por 1 mês em etanol anidro, por 1 mês em etanol hidratado, por 3 meses em etanol anidro e por 3 meses em etanol hidratado, respectivamente. A Tabela 12 mostrou que, comparativamente, o DSC apresentou valores de incrementos dos graus de cristalinidade que foram mais expressivos de que os verificados por DRX, contudo, vê-se que as duas técnicas medindo  $X_c$ , acessando propriedades diferentes, apresentaram coerência nos resultados obtidos.

**Tabela 12:** Valores dos incrementos dos graus de cristalinidade ( $X_c$ ) calculados por DSC e DRX, para as amostras de poliamida 11 envelhecida em etanol anidro e hidratado a 60°C.

<b>Cristalinidade <math>X_c</math></b>	<b>1 mês etanol anidro</b>	<b>1 mês etanol hidratado</b>	<b>3 meses etanol anidro</b>	<b>3 meses etanol hidratado</b>
<b>DRX</b>	3,39%	10,60%	8,74%	11,18%
<b>DSC</b>	45,47%	33,18%	36,55%	32,93%

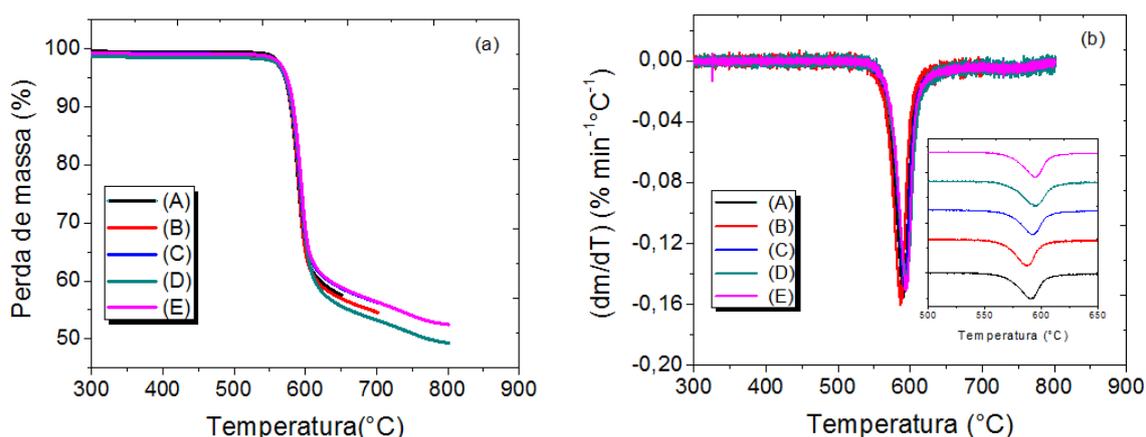
A explicação mais plausível para justificar esse incremento de  $X_c$  na poliamida 11 envelhecida pode estar no fato da saída do plastificante das cadeias do polímero envelhecido tender a facilitar a aproximação e a organização das cadeias e, também, ao fato da poliamida 11 estar trabalhando acima de sua  $T_g$ , o que confere maior mobilidade às suas cadeias, podendo permitir rearranjos destas, levando a aumentos de cristalização induzida por temperatura. Além disso, nesse caso, esses efeitos na superfície podem ser ainda mais acentuados e justificar as diferenças notadas entre os resultados de DSC e DRX.

#### **4.6. Análise termogravimétrica (TG) e derivada termogravimétrica (DTG)**

As análises de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG), esta última que corresponde a curvas da derivada primeira da massa em relação à temperatura, foram estudadas a fim de se verificar a estabilidade térmica relacionada ao envelhecimento químico do PEEK e da poliamida 11 em etanol no etanol anidro e hidratado a 60°C. Os resultados obtidos através das análises de TG para as amostras de PEEK não envelhecido e envelhecido por 1 e 3 meses, em etanol anidro e

hidratado a 60°C, se encontram plotados nos gráficos da Figura 54 (a) e (b). Já a Tabela 13 mostra os parâmetros térmicos calculados através destas curvas.

Pela observação das curvas da Figura 54 (a) vê-se nitidamente a alta estabilidade térmica do PEEK, que é evidenciada através do comportamento destas curvas. Esta forte estabilidade química está diretamente relacionada às estruturas dos anéis benzênicos existentes neste material (PATEL *et al.*, 2010) e (DÍEZ PASCUAL, 2009). Com relação a essas curvas há dois fatos relevantes: o primeiro foi que a decomposição ocorreu em apenas um estágio, tanto no caso do PEEK não envelhecido, quanto para o material envelhecido nos tempos de 1 e 3 meses, em etanol anidro e hidratado a 60°C. O segundo fato diz respeito à temperatura de decomposição máxima, que ocorreu na faixa de 590°C a 593°C, com um valor de perda de massa, na temperatura de composição máxima, de cerca de 22%. Ou seja, o material virgem e o material envelhecido não apresentaram indícios de mudança de estabilidade térmica devido à processos de interação com o etanol anidro ou hidratado a 60°C.



**Figura 54:** Curvas termogravimétricas (a) e derivadas termogravimétricas (b) do PEEK não envelhecido e envelhecido nos tempos de 1 e 3 meses, em etanol anidro e hidratado a 60°C, sendo: (A) não envelhecidos, (B) 1 mês em etanol anidro, (C) 1 mês em etanol hidratado, (D) 3 meses em etanol anidro, (E) 3 meses em etanol hidratado.

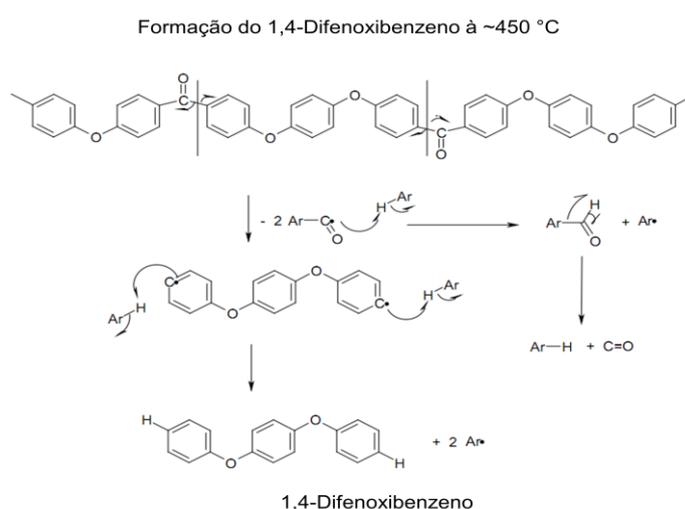
Com relação aos processos de decomposição térmica do PEEK na região onde ocorreu a taxa máxima de decomposição (faixa ~ 540°C a 660°C), há discussões na literatura de que este processo ocorre inicialmente através de uma pirólise, com a cisão e clivagem das cadeias nas ligações da carbonila ou nas ligações éter. Essa clivagem dá origem à formação de espécies radiculares que podem reagir, formando subprodutos derivados do material (PATEL *et al.*, 2010).

**Tabela 13:** Resultados das curvas termogravimétricas e derivadas termogravimétricas do PEEK em função do tempo e do meio de envelhecimento.

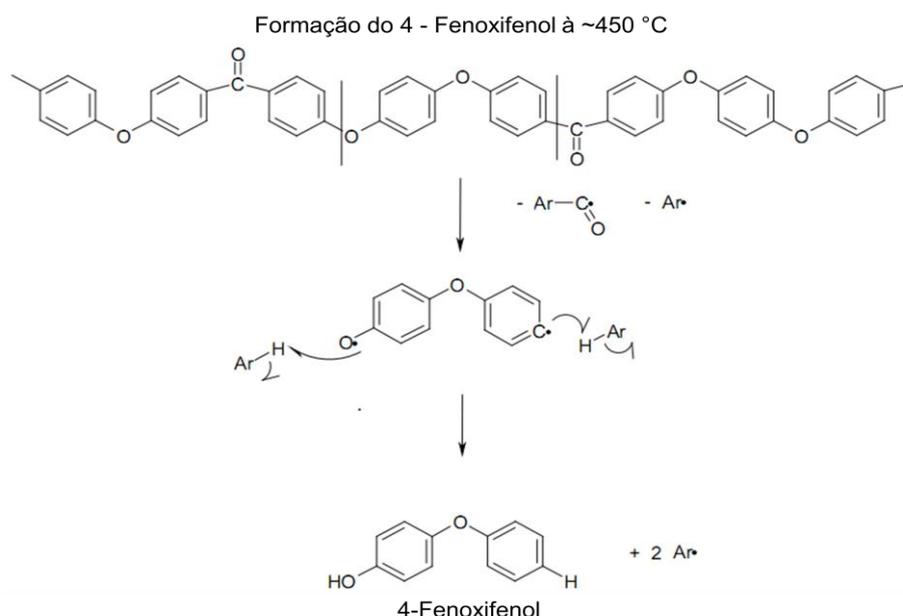
Material	Meio	Tempo	(T <sub>i</sub> )	(T <sub>f</sub> )	(T <sub>D</sub> )
	Nenhum	Nenhum	542	648	590 (23%)
	1 mês etanol anidro (60°C)	1 mês	549	628	586 (16%)
PEEK	1 mês etanol hidratado (60°C)	1 mês	546	639	592 (22%)
	3 meses etanol anidro (60°C)	3 meses	549	656	593 (23%)
	3 meses etanol hidratado (60°C)	3 meses	544	660	593 (22%)

T<sub>i</sub> = temperatura inicial de fusão do único patamar (°C), T<sub>f</sub> = temperatura final de fusão do único patamar (°C), T<sub>D1</sub> = temperatura de decomposição máxima do único patamar (°C).

PATEL *et al.* (2010) observaram que a pirólise está relacionada à diversos processos que podem envolver descarboxilação, descarbonilação e desidratação, entre outros, levando à formação de compostos como fenóis, éteres fenólicos, CO<sub>2</sub> e água, além de outras espécies, conforme a temperatura do processo de degradação aumenta. No caso da degradação principal, observada nestes resultados em torno de 590°C, o PEEK pode ter formado, conforme PATEL *et al.* (2010) propuseram em estudos, o 1,4 - difenoxibenzeno e o 4 - fenoxifenol, além de benzeno e monóxido de carbono. As Figuras 55 e 56 correspondem a propostas mecanísticas que PATEL *et al.* (2010) propuseram para o caso da cisão das cadeias pela quebra da ligação da carbonila em duas posições diferentes, ou pela quebra de uma ligação éter simultaneamente à quebra da uma ligação da carbonila, apresentadas respectivamente, nas propostas das Figuras 55 e 56.



**Figura 55:** Proposta mecanística para quebra da ligação carbonila do PEEK em duas posições diferentes, na faixa de temperatura de 450°C (adaptado de PATEL *et al.*, 2010).



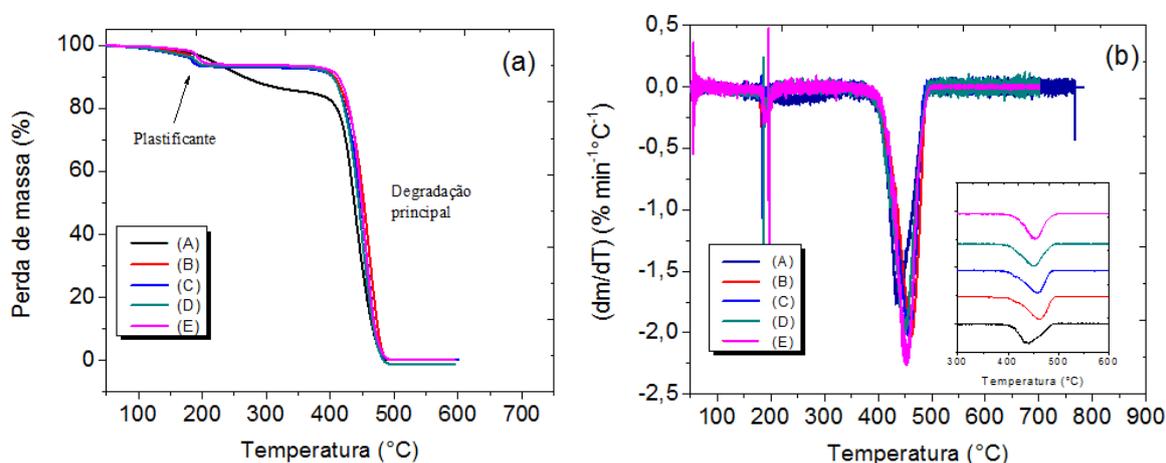
**Figura 56:** Proposta mecanística para a quebra de uma ligação éter simultânea à quebra da uma ligação carbonila do PEEK, na faixa temperatura de 450°C (adaptado de PATEL et al., 2010).

Vale citar que, após esta decomposição principal na faixa ~ 540°C a 660°C, ainda resta uma massa residual de material carbonoso não degradado, originado do PEEK, de cerca de 50%. Esta massa residual tem um processo de volatilização mais lento e origina outros subprodutos diversos e, segundo PATEL *et al.* (2010), mesmo quando a temperatura atinge 1000°C ainda há resíduo remanescente.

Os resultados obtidos através das análises de TG para as amostras de poliamida 11 não envelhecida e envelhecida por 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado a 60°C, foram apresentados nos gráficos da Figura 57 (a) e (b). Em complemento, a Tabela 14 mostra as propriedades térmicas calculadas através das curvas termogravimétricas e derivadas termogravimétricas para este material.

Observa-se a partir dos dados das Figuras 57 (a) e (b) e dos resultados da Tabela 14, que o processo de perda de massa na poliamida 11 ocorreu em duas etapas, com variações significativas entre os materiais nas condições envelhecidas e sem envelhecimento. Pode-se notar que os primeiros processos de perda (correspondentes aos picos menores nas curvas de DTG, à esquerda) ocorreram em aproximadamente 232°C, com 6,7% de perda para o material não envelhecido e os outros picos ocorreram a temperaturas também aproximadas e inferiores: de 182°C (com perda de 3,5%), 189°C (com perda de 5,8%), 192°C (com perda de 5,3%) e 189°C (com perda de 2,9%), respectivamente, para as poliamidas 11 envelhecidas a 60°C, por: 1 mês em etanol anidro, 1 mês em etanol hidratado, 3 meses em etanol

anidro e 3 meses em etanol hidratado. Ou seja, ficou evidenciado também pela técnica de TG a presença do plastificante e sua perda no processo de envelhecimento. A razão pela qual ocorreu a diminuição na temperatura do pico de degradação correspondente ao plastificante pode residir no fato de que o material virgem apresenta uma quantidade muito maior do plastificante nas cadeias e, à medida que ocorrem os envelhecimentos, esta quantidade é significativamente diminuída e, mesmo a presença do etanol absorvido, associado às cadeias da poliamida 11 por ligações de hidrogênio, por possuir cadeias pequenas não influenciou no sentido de incrementar o gasto energético para ocorrência dos processos degradativos na poliamida 11 envelhecida. Dessa forma, o que se observou foi uma queda não muito brusca, porém visível, da temperatura de degradação correspondente ao plastificante, conforme a Tabela 14 e a Figura 57 (a) e (b).



**Figura 57:** Curva termogravimétrica (a) e derivada termogravimétrica (b) da poliamida 11 não envelhecida e envelhecida nos tempos de 1 e 3 meses, em etanol anidro e hidratado, a 60°C, sendo: (A) não envelhecida, (B) 1 mês em etanol anidro a 60°C, (C) 1 mês em etanol hidratado a 60°C, (D) 3 meses em etanol anidro a 60°C, (E) 3 meses em etanol hidratado a 60°C.

Com relação ao segundo processo ocorrido, que certamente está associado à quebras das cadeias da poliamida 11 em si, a temperatura aproximada de degradação observada para o material não envelhecido foi de 439°C, com uma perda de massa de 53,4%. Já as demais temperaturas ocorreram em: 461°C (com perda de 67,1%), 456°C (com perda de 65,8%), 449°C (com perda de 60,5%) e 452°C (com perda de 57,6%), respectivamente, para as poliamidas 11 envelhecidas a 60°C, por: 1 mês em etanol anidro, 1 mês em etanol hidratado, 3 meses em etanol anidro e 3 meses em etanol hidratado. Esse resultado evidenciou um aumento na temperatura de degradação principal para todas as amostras de poliamida 11 envelhecidas em etanol anidro e

hidratado, como pode ser visto nas curvas de DTG e na imagem em destaque e ampliada na Figura 57 (b).

Esse deslocamento dos picos de degradação principais, para temperaturas maiores, pode ser explicado pela nucleação de novos cristais pequenos durante o envelhecimento, que foram induzidos por efeito de temperatura, como pôde ser percebido também pelas técnicas de DRX e DSC, que indicaram incrementos nos graus de cristalinidade das amostras envelhecidas, comparadas ao material não envelhecido. A presença desses novos cristais pode gerar um maior gasto energético e, assim, aumentar a temperatura de volatilização do material como um todo, o que resultou nos aumentos de temperatura de decomposição máxima em 5,03%, 3,80%, 2,30% e 2,28% para as poliamidas 11 envelhecidas a 60°C por 1 mês em etanol anidro, 1 mês em etanol hidratado, 3 meses em etano anidro e 3 meses em etanol hidratado, respectivamente, comparando se essas temperaturas com a temperatura de decomposição referente à poliamida não envelhecida.

**Tabela 14:** Resultados das curvas termogravimétricas e derivadas termogravimétricas da poliamida 11, em função do tempo e do meio de envelhecimento.

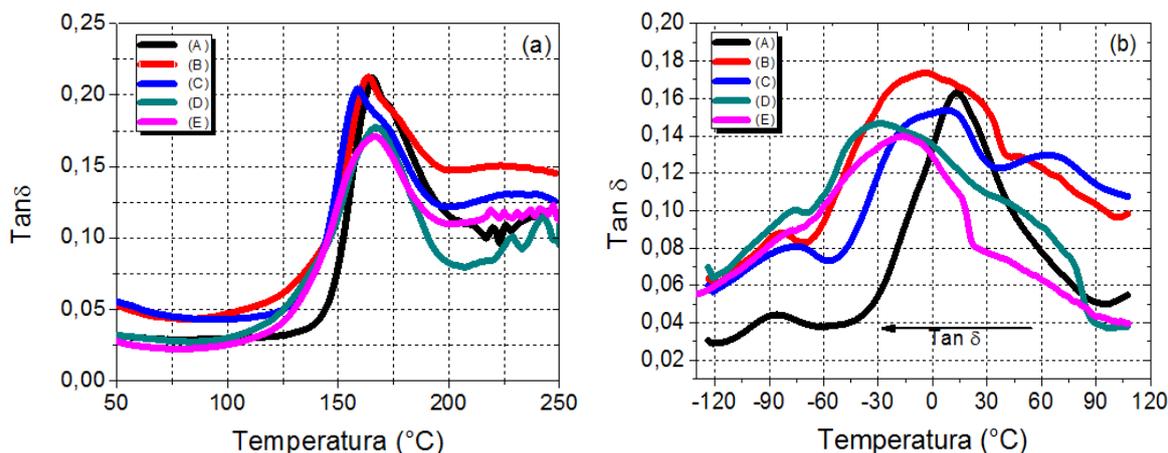
Material	Meio	Tempo	(T <sub>i1</sub> )	(T <sub>f1</sub> )	(T <sub>D1</sub> )	(T <sub>i2</sub> )	(T <sub>f2</sub> )	(T <sub>D2</sub> )
PA 11	(a)	Nenhum	164,55	296	232 (6,7%)	388	489	439 (53,4%)
	(b)	1 mês	179,88	194	182 (3,5%)	393	488	461 (67,1%)
	(c)	1 meses	180,32	195	189 (5,8%)	394	484	456 (65,8%)
	(d)	3 meses	186,91	199	192 (5,3%)	388	498	449 (60,5%)
	(e)	3 meses	179,65	205	189 (2,9%)	393	486	452 (57,6%)

(a) = poliamida 11 não envelhecida, (b) = poliamida 11 envelhecida 1 mês em etanol anidro a 60°C, (c) = poliamida 11 envelhecida 1 mês em etanol hidratado a 60°C, (d) = poliamida 11 envelhecida 3 meses em etanol anidro a 60°C, (e) = poliamida 11 envelhecida 3 meses em etanol hidratado a 60°C. T<sub>i1</sub> = temperatura inicial de fusão do primeiro patamar (°C), T<sub>f1</sub> = temperatura final de fusão do primeiro patamar (°C), T<sub>D1</sub> = temperatura de decomposição máxima do primeiro patamar (°C), T<sub>i2</sub> = temperatura inicial de fusão do segundo patamar (°C), T<sub>f2</sub> = temperatura final de fusão do segundo patamar (°C), T<sub>D2</sub> = temperatura de decomposição máxima do segundo patamar (°C).

#### 4.7. Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA)

Os ensaios de DMTA foram aplicados para cada material nas condições não envelhecidos e envelhecidos em etanol anidro e hidratado a 60°C. Os resultados obtidos das curvas dos comportamentos dos módulos dinâmicos de armazenamento (ou módulo de elasticidade) bem como os valores das temperaturas de transição vítrea T<sub>g</sub> (dadas pelos máximos nas curvas de tan δ) foram determinados para o PEEK e

para a poliamida não envelhecidos e envelhecidos nos tempos de 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado a 60°C. Em algumas situações, outras transições, como as transições secundárias do tipo  $T_{\beta}$ , também foram determinadas. Por exemplo, no caso na poliamida 11, essa transição secundária ocorre e está relacionada à movimentação de grupos laterais da cadeia principal do polímero. Os resultados obtidos foram apresentados nas Figuras 58 e 59 e nas Tabelas 15 e 16.



**Figura 58:** Comportamento da tangente de amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) do PEEK (a) e da poliamida 11 (b) com e sem envelhecimento, onde (A) = sem envelhecimento, (B) = envelhecidos 1 mês em etanol anidro a 60°C, (C) = envelhecidos 1 mês em etanol hidratado a 60°C, (D) = envelhecidos 3 meses em etanol anidro a 60°C e (E) = envelhecidos 3 meses em etanol hidratado a 60°C.

A partir dos resultados da Figura 58 (a) e (b), a primeira observação importante que pode ser feita, no que diz respeito à influência do etanol anidro e hidratado sobre as propriedades de DMTA da tangente de amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) e de módulo dinâmico de armazenamento ( $E'$ ), foi que o PEEK passou, nitidamente, por uma influência muito menor dos meios, comparado ao material de referência, a poliamida 11.

Com relação à  $T_g$  mecânica, o PEEK apresentou um valor de 165,5°C para o material não envelhecido 29% cristalino. Essa  $T_g$  se refere à relaxação  $\alpha$  do polímero e se observou que este foi um valor um pouco elevado comparado à valores encontrados na literatura, de 148°C por DMTA para o PEEK 44% cristalino (DÍEZ PASCUAL, 2009), de 150°C por DMTA para o PEEK 35% cristalino (LAI *et al.*, 2007) e de 143°C por DSC para o PEEK 35% cristalino ([http://www.craftechind.com/Materials%20PDF%27s/PEEK%20Ultra\\_High\\_PurityVictrex.pdf](http://www.craftechind.com/Materials%20PDF%27s/PEEK%20Ultra_High_PurityVictrex.pdf)). Contudo, deve-se ressaltar que estes valores podem de fato variar de material para material e dependem muito do histórico térmico e do processamento aos quais foram submetidos os materiais.

Em seguida, observando-se os dados da Tabela 15, notou-se que a  $T_g$  do PEEK não sofreu variações significativas, passando apenas por uma leve queda de seus valores para os materiais envelhecidos por 1 mês em etanol anidro e hidratado, seguida de um leve incremento para os materiais envelhecidos por 3 meses em ambos os fluidos. Este resultado pode ser explicado pela ausência de uma interação significativa entre o polímero e o fluido a ponto de interferir na cristalinidade e no volume livre das cadeias como um todo, devido à inércia química do PEEK frente aos dois álcoois, na temperatura e tempo empregados.

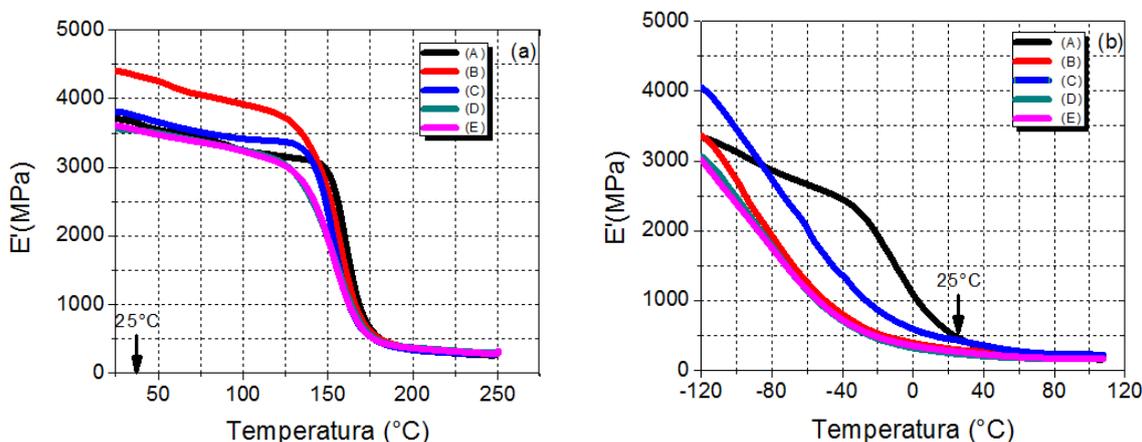
**Tabela 15:** Temperaturas de amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) do PEEK e da poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos em etanol anidro e hidratado a 60°C, por diferentes tempos.

Material	Meio de envelhecimento	Tempo de Envelhecimento	Tan $\delta$	Temperatura (°C)
PEEK	Nenhum	Nenhum	0,212	165,5
	Etanol anidro	1 mês	0,213	163,6
	Etanol hidratado	1 mês	0,204	159,0
	Etanol anidro	3 meses	0,178	176,2
	Etanol hidratado	3 meses	0,171	167,6
PA 11	Nenhum	Nenhum	0,163	13,6
	Etanol anidro	1 mês	0,174	-3,7
	Etanol hidratado	1 mês	0,154	7,9
	Etanol anidro	3 meses	0,147	-28,7
	Etanol hidratado	3 meses	0,140	-16,5

A poliamida 11, por sua vez, sofreu o efeito do envelhecimento em etanol anidro e hidratado, o que se refletiu na queda acentuada da sua  $T_g$  para valores abaixo de zero e outros próximos a isto. Em termos numéricos, a  $T_g$  teve reduções de 13,6°C (material não envelhecido) para -3,70°C, 7,90°C, -28,70°C e -16,50°C, respectivamente, para a poliamida 11 envelhecida a 60 °C, por: 1 mês etanol anidro, 1 mês etanol hidratado, 3 meses em etanol anidro e 3 meses em etanol hidratado, conforme mostram os resultados da Tabela 15. Esse efeito provavelmente está ligado à perda de plastificante e ao inchamento causado pela absorção de etanol anidro e hidratado, que aumenta o volume livre total das cadeias, facilitando a sua movimentação e a sua passagem de um estado vítreo a um estado mais orientado. Contudo, como durante o envelhecimento houve a ocorrência simultânea de processos de absorção de etanol e de perda de plastificante, com cinéticas diferenciadas, isso refletiu na variação dos valores da  $T_g$ , que sofreu reduções em toda a faixa de envelhecimento e teve seu valor oscilando, de forma que primeiro diminuiu, depois voltou a subir e por último diminuiu novamente.

Ainda com relação à poliamida 11 foi verificada a ocorrência da relaxação beta (ou transição secundária  $T_{\beta}$ ), na faixa de  $-100^{\circ}\text{C}$  a  $-60^{\circ}\text{C}$ . Conforme os estudos de SERPE e CHAUPART (1996), esta transição provavelmente está associada ao relaxamento secundário devido à movimentação de grupos amida adjacentes não ligados com os grupos de cadeias vizinhas. Com a saída do plastificante nas amostras envelhecidas, a aproximação desses grupos pode ter aumentado a dificuldade de movimentação molecular, levando ao incremento percebido nos valores de  $T_{\beta}$ .

Com relação à Figura 59 (a) e (b) e à Tabela 16, que dizem respeito ao módulo dinâmico de armazenamento do PEEK e da poliamida 11, observou-se, inicialmente, que os módulos elásticos do PEEK medidos a  $25^{\circ}\text{C}$  são muito superiores aos da poliamida 11 (cerca de 8 vezes maior comparando PEEK e poliamida 11 virgens e cerca de 13 vezes maior ao se comparar os dois materiais envelhecidos). Este resultado confirma mais uma vez a preservação da elevada rigidez estrutural do PEEK e sua resistência química ao etanol anidro e hidratado e, ao mesmo tempo, a suscetibilidade da poliamida 11 frente aos dois álcoois. Nesse sentido, o PEEK apresentou um valor de módulo de cerca de 3,7 GPa para o material não envelhecido e manteve aproximadamente este valor para os materiais envelhecidos, com exceção do valor de 4,5 GPa, que foi encontrado para o PEEK envelhecido por 1 mês em etanol anidro a  $60^{\circ}\text{C}$ , conforme pode ser visualizado na curva (B) da Figura 59 (a) e na Tabela 16.



**Figura 59:** Comportamento do módulo dinâmico de armazenamento ( $E'$ ) do PEEK (a) e da poliamida 11 (b) com e sem envelhecimento, sendo: (A) = sem envelhecimento, (B) = envelhecidos 1 mês em etanol anidro a  $60^{\circ}\text{C}$ , (C) envelhecidos 1 mês em etanol hidratado a  $60^{\circ}\text{C}$ , (D) = envelhecidos 3 mês em etanol anidro a  $60^{\circ}\text{C}$ , (E) = envelhecidos 3 meses em etanol hidratado a  $60^{\circ}\text{C}$ .

Esse valor mais elevado detectado nesta amostra de PEEK, pode estar associado a algum erro operacional e, por uma limitação experimental, essa medida

não foi feita em duplicata. Por exemplo, o posicionamento da amostra de DMTA dentro do forno de aquecimento e resfriamento é um procedimento delicado que exige cautela no seu manuseio, quanto ao posicionamento da amostra e do termostato, uma vez que uma realização imprópria desta etapa pode interferir na resposta do equipamento. E mesmo que a hipótese de erro experimental não seja sustentável, esse aumento foi incoerente com os resultados de módulo obtidos também por tração (3,3 GPa) e microdureza instrumentada (3,7 GPa) para esta mesma condição de envelhecimento.

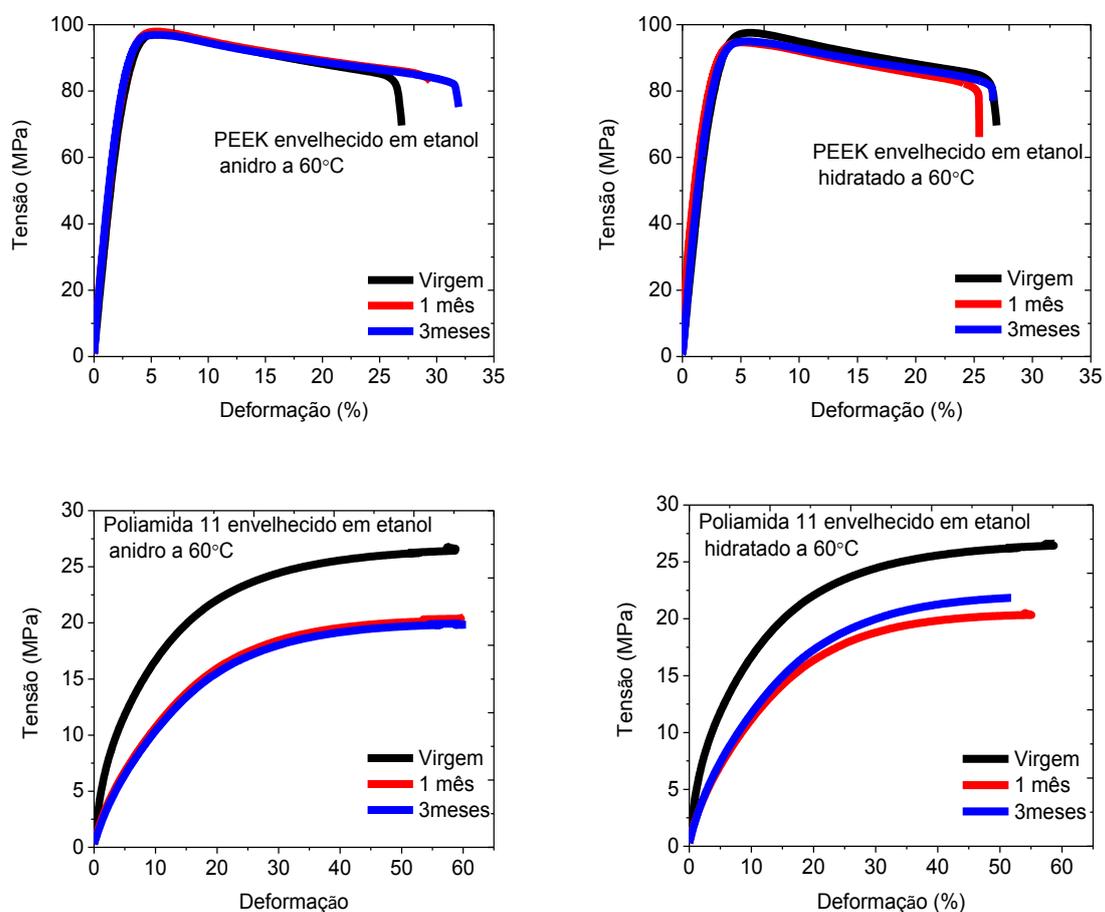
**Tabela 16:** Módulo elástico dinâmico de armazenamento ( $E'$ ) do PEEK e da poliamida 11 não envelhecidos e envelhecimento em diferentes situações.

Material	Meio de envelhecimento	Tempo de envelhecimento	$E'$ (GPa) a 25°C
PEEK	Nenhum	Nenhum	3,71
	Etanol anidro a 60°C	1 mês	4,59
	Etanol hidratado a 60°C	1 mês	3,80
	Etanol anidro a 60°C	3 meses	3,56
	Etanol hidratado a 60°C	3 meses	3,60
Material	Meio de envelhecimento	Tempo de envelhecimento	$E'$ (MPa) a 25°C
PA 11	Nenhum	Nenhum	473,73
	Etanol anidro a 60°C	1 mês	294,69
	Etanol hidratado a 60°C	1 mês	432,88
	Etanol anidro a 60°C	3 meses	236,46
	Etanol hidratado a 60°C	3 meses	269,19

Com relação ao módulo dinâmico de armazenamento da poliamida 11, medido a 25°C, os espectros de relaxação mostraram que com o envelhecimento e inchamento da poliamida 11 pela absorção de etanol, houve uma redução considerável do módulo para toda as amostras envelhecidas, quando comparados à amostra inicial, não envelhecida, que apresentou uma valor de módulo aproximado de 473 MPa. Em termos numéricos as reduções observados foram de 37,79%, 8,62%, 50,08% e 43,17%, respectivamente, para a poliamida 11 envelhecida a 60°C por 1 mês em etanol anidro, por 1 mês em etanol hidratado, por 3 meses em etanol anidro e por 3 meses em etanol hidratado. Essa redução corrobora os valores encontrados pelas técnicas de microdureza instrumentada (item 4.11) e pelos ensaios de tração (item 4.8). Acredita-se que a extração de plastificante e o inchamento da poliamida 11 pela absorção de etanol culminem num aumento do volume livre total que aumenta a mobilidade de cadeias, facilitando a deformação e reduzindo a  $T_g$  para valores próximos e também abaixo de zero.

#### 4.8. Ensaios mecânicos de tração

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados com o propósito de se avaliar o comportamento mecânico do PEEK e do material de referência não envelhecidos e frente ao envelhecimento químico em etanol anidro e hidratado a 60°C, em diferentes tempos de envelhecimento (1 e 3 meses). Para tanto, em conformidade com a norma ASTM D 638 foram ensaiados 5 corpos de prova de cada material (PEEK e poliamida 11) em cada tempo de envelhecimento e com a média dos resultados obtidos foram levantadas as curvas de tensão *versus* deformação para os dois materiais, nas diferentes situações testadas (Figura 60).



**Figura 60:** Curvas médias de tensão *versus* deformação do PEEK e da poliamida 11 em função do tempo de envelhecimento em etanol anidro e hidratado a 60°C.

A Tabela 17 apresenta os valores das propriedades mecânicas determinadas a partir dos ensaios de tração: o módulo de elasticidade (E), a tensão máxima no limite de escoamento do PEEK ( $\sigma_y$ ) e a deformação ( $\epsilon$ ), correspondente a essa tensão. No caso da poliamida 11 empregada neste trabalho, esta passava por uma deformação

plástica excessiva (~700%) até a sua ruptura por excesso de estiramento das cadeias, sem a ocorrência de empescoçamento.

Portanto, para obtenção da tensão no limite de escoamento ( $\sigma_y$ ) desse material, utilizou-se uma metodologia na qual eram traçadas, num softwares de pacotes gráficos, uma reta iniciando na coordenada (0,0) do plano cartesiano (x, y) e que seguia o sentido da reta que caracterizava a região de deformação linear elástica da curva tensão *versus* deformação. Em seguida, traçava-se outra reta, tangente à região de deformação plástica. Assim, o ponto (x,y) do plano onde essas duas retas se cruzavam constituía respectivamente, a tensão máxima ( $\sigma_y$ , em MPa) e a deformação ( $\epsilon$ , em %), do material ensaiado. Todos os ensaios conduzidos no PEEK e na poliamida 11 foram realizados a uma taxa de carregamento de 50 mm/min, sob temperatura ambiente e com uso de videoextensômetro avançado (AVE).

**Tabela 17:** Resultados dos ensaios de tensão *versus* deformação, em função do tempo de envelhecimento a 60°C (com emprego 50 mm/min como velocidade do travessão).

Material	Meio de envelhecimento	Tempo	E (GPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon$ (%)
PEEK	Nenhum	Nenhum	3,44 ± 0,17 (4,84)	97,55 ± 0,35 (0,36)	5,75 ± 0,13 (2,19)
	Etanol anidro	1 mês	3,40 ± 0,07 (2,16)	97,94 ± 0,37 (0,38)	5,45 ± 0,11 (2,07)
	Etanol anidro	3 meses	3,49 ± 0,08 (2,42)	97,41 ± 0,57 (0,58)	5,26 ± 0,05 (0,98)
	Etanol hidratado	1 mês	3,35 ± 0,06 (1,66)	95,05 ± 0,75 (0,79)	5,19 ± 0,06 (1,17)
	Etanol hidratado	3 meses	3,46 ± 0,07 (1,94)	95,27 ± 0,19 (0,20)	5,53 ± 0,12 (2,10)
Material	Meio de envelhecimento	Tempo	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon$ (%)
PA 11	Nenhum	Nenhum	380,93 ± 2,44 (0,64)	10,79 ± 0,46 (4,30)	4,35 ± 0,33 (7,66)
	Etanol anidro	1 mês	180,87 ± 2,31 (1,28)	8,44 ± 0,14 (1,68)	5,65 ± 0,44 (7,85)
	Etanol anidro	3 meses	151,38 ± 0,77 (0,51)	8,30 ± 0,19 (2,28)	7,18 ± 0,26 (3,68)
	Etanol hidratado	1 mês	193,78 ± 2,43 (1,25)	8,75 ± 0,56 (6,35)	6,86 ± 0,29 (4,26)
	Etanol hidratado	3 meses	171,93 ± 3,06 (1,78)	8,04 ± 0,67 (8,33)	5,65 ± 0,44 (7,85)

E = módulo de elasticidade;  $\sigma_y$  = tensão no limite escoamento;  $\epsilon$  = deformação correspondente à tensão no limite escoamento.

Os módulos de elasticidade dos materiais envelhecidos e não envelhecidos foram determinados a partir de regressões lineares das curvas de tensão *versus* deformação de cada corpo de prova ensaiado, nas quais eram considerados os valores dos módulos nos instantes em que se obtinham valores dos coeficientes de correlação linear na forma  $R^2 > 0,99$  (situação em que havia o maior número de pontos

das curvas dos materiais se sobrepondo à linha de tendência, garantindo assim um  $R^2$  satisfatório) e considerando-se as regiões de deformações até uma deformação de cerca de 2% (regiões consideradas aproximadamente lineares).

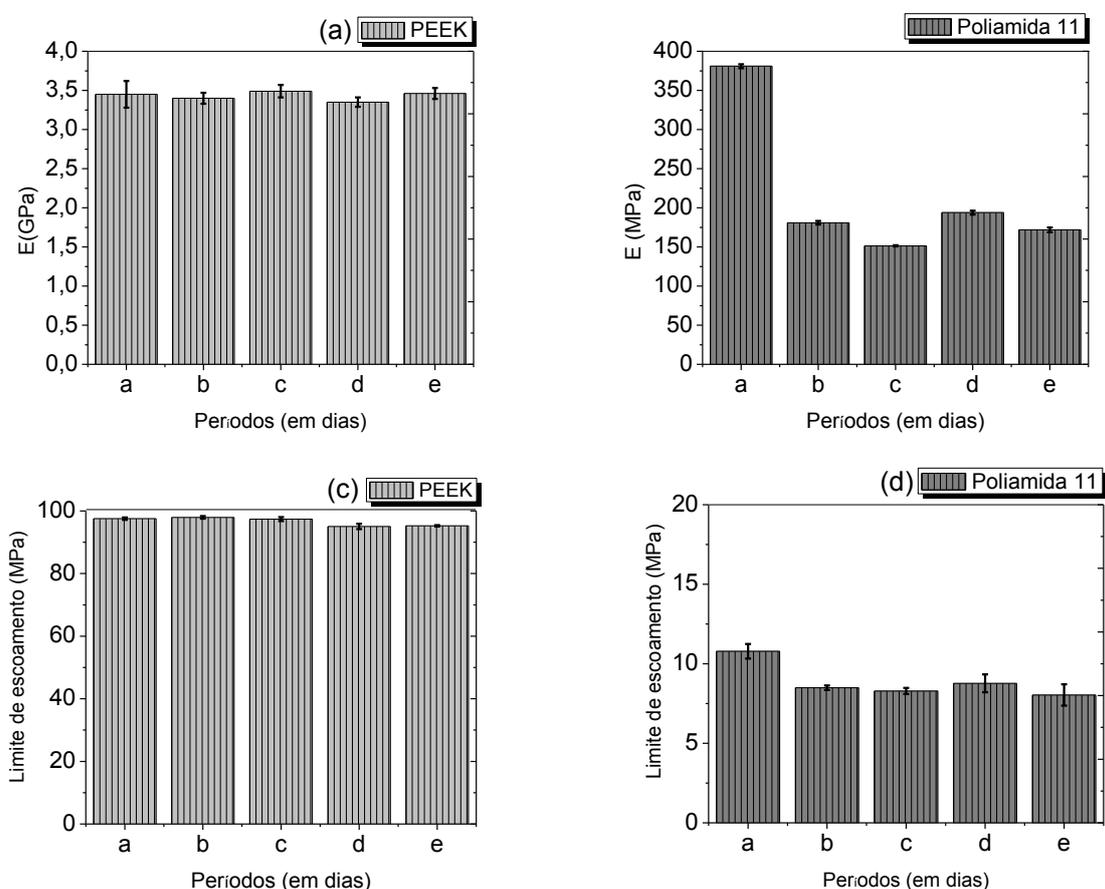
Analisando os gráficos da Figura 60 e os dados da Tabela 17, a primeira observação foi que o PEEK apresentou elevados valores de propriedades mecânicas e, na temperatura e meios testados, não foram observadas mudanças significativas nestas propriedades com o avanço do envelhecimento químico. Em se tratando do módulo, o PEEK envelhecido e não envelhecido apresentou valores que se mantiveram em torno de 3,5 GPa, não sofrendo alterações significativas nos seus valores (em um nível de 95% de confiança) para os tempos de envelhecimento de 1 e 3 meses, em etanol anidro e hidratado a 60°C, conforme pode ser conferido no resultados dos testes estatísticos do Anexo 2-a.

Estes resultados confirmam a elevada resistência estrutural desse material e estão de acordo com valores reportados na literatura de 3,5 - 4,0 GPa (LAI *et al.*, 2007, RAE *et al.*, 2007 e KOCH e SEIDLER, 2009). O comportamento mecânico do módulo do PEEK, em função do tempo e do meio de envelhecimento pode ser mais bem visualizado nos gráfico da Figura 61 (a).

Por outro lado, ao se observar o comportamento do material de referência, nota-se claramente a queda acentuada no valor do módulo, o qual sofre uma redução de cerca de 52,54% e 60,28% para o material envelhecido, respectivamente, nos tempos de 1 e 3 meses, comparados ao material não envelhecido. No caso do envelhecimento em etanol hidratado a queda observada foi de cerca de 49,09% e 54,89%, comparados nas mesmas condições. Como poder ser notado, as reduções de módulo foram mais acentuadas no caso da poliamida 11 envelhecida por 1 e 3 meses em etanol anidro e, nesta situação, todos os valores dos módulos diferiram significativamente em relação ao material virgem (em um nível de confiança de 95%), como foi confirmado nos resultados do testes estatísticos do Anexo 2-a.

A justificativa dessa queda mais acentuada dos módulos da poliamida 11 envelhecida em etanol anidro pode ser explicada pela discussão já proposta no item 4.1. A difusão e absorção de etanol anidro e hidratado pela poliamida 11 parece ter sido governada por dois processos simultâneos e com cinéticas diferenciadas: a saída de plastificante para o meio e a absorção de etanol anidro e hidratado pelo polímero. Dessa forma, uma cinética de absorção de etanol anidro maior que a cinética de absorção de etanol hidratado pode ter conferido ao material envelhecido em etanol anidro um maior volume livre total, facilitando o alinhamento das cadeias com a solicitação axial da máquina no ensaio de tração. Essa diferença pode ser observada de forma mais clara nos resultados da Tabela 17 e da Figura 61 (b).

Ao analisar a tensão no limite de escoamento dos materiais, conforme Tabela 17 e a Figura 61 (c), observou-se, no caso do PEEK, que assim como na avaliação dos módulos, não houve uma diferença significativa entre os valores da tensão de escoamento encontrados para as amostras envelhecidas por 1 e 3 meses em etanol anidro (valores não diferiram significativamente). Contudo, os materiais envelhecidos 1 e 3 meses em etanol hidratado, tiveram suas tensões de escoamento levemente reduzidas, comparadas à tensão do material virgem (as reduções observadas foram de 2,5% e 2,3%, respectivamente) e, neste caso, os testes estatísticos (Anexo 2-a) indicaram uma diferença significativa para esta situação, revelando que o etanol pode ter exercido um leve efeito plastificante na superfície do PEEK, fato que foi percebido também pelas análises de DRX (item 4.5) e DSC (item 4.4).



**Figura 61:** Módulo de elasticidade ( $E$ ) e tensão no limite de escoamento ( $\sigma_y$ ) do PEEK e da poliamida 11, em função do tempo de envelhecimento a  $60^\circ\text{C}$ , sendo: (a) materiais não envelhecidos, (b) 1 mês em etanol anidro, (c) 3 meses em etanol anidro, (d) 1 mês em etanol hidratado e (e) 3 meses em etanol hidratado.

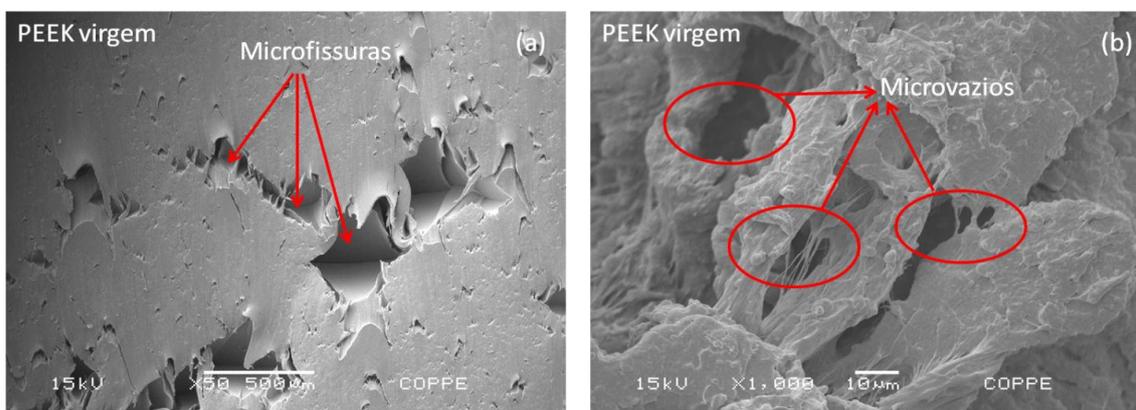
Por outro lado, ao observamos o comportamento do material de referência, também da mesma forma que ocorreu com seu módulo, houve uma queda significativa no valor da tensão máxima, que passou de um valor de cerca de 11 MPa na condição

não envelhecido, para cerca de 8 MPa para o material envelhecido por 1 e 3 meses em etanol anidro e também hidratado a 60°C. Em termos numéricos, as reduções desta propriedade foram de cerca de 22,74%, 24,56%, 21,57% e 26,84% para o material envelhecido a 60°C, respectivamente, por 1 e 3 meses em etanol anidro e por 1 e 3 meses em etanol hidratado. Para esta situação, todos os valores das tensões de escoamento dos materiais envelhecidos diferiram significativamente em relação ao material virgem (em um nível de confiança de 95%), de acordo com os resultados dos testes estatísticos apresentados também no Anexo 2-a.

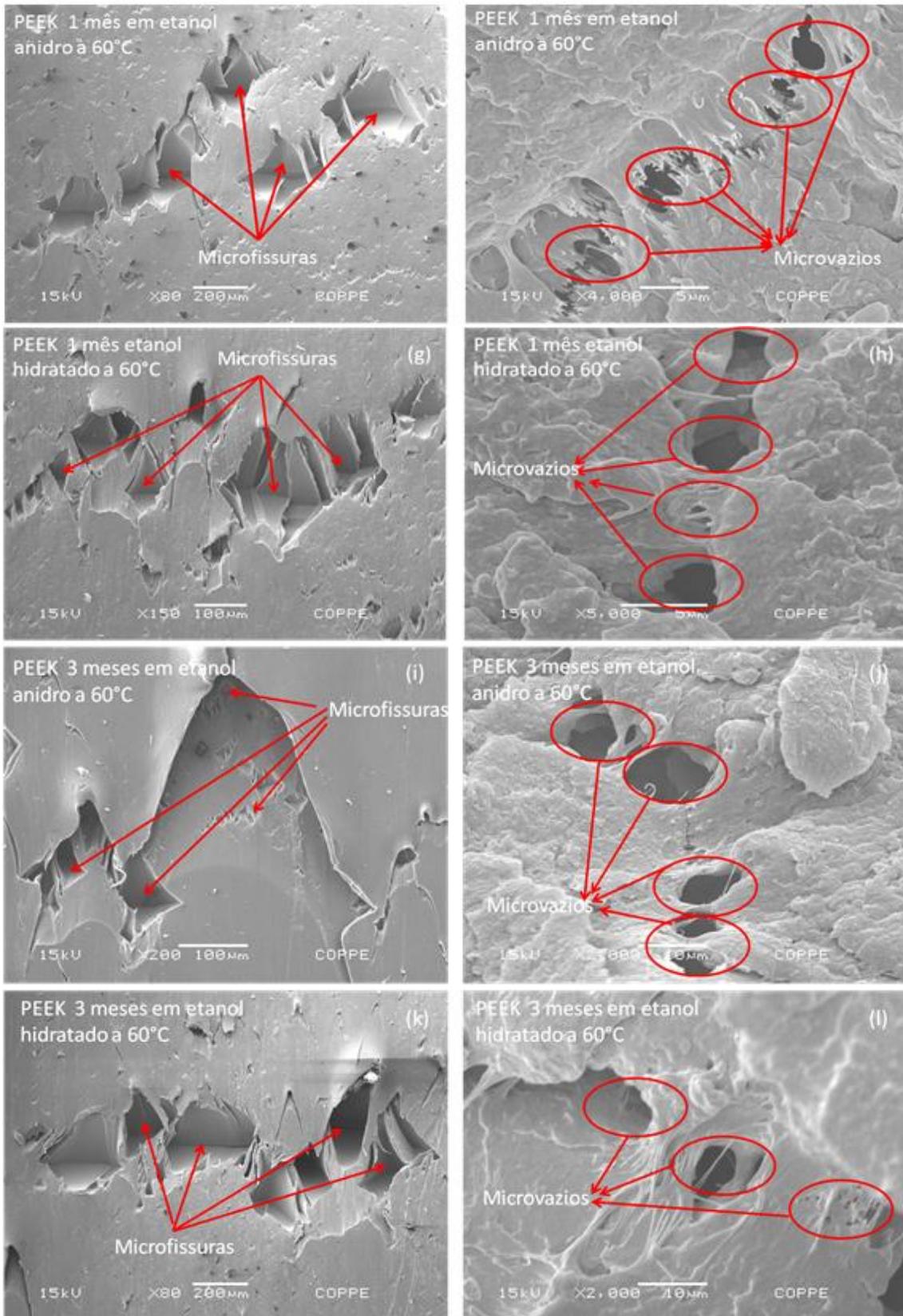
A explicação para estas reduções nos valores de módulos dos materiais envelhecidos, também neste caso, está relacionada aos processos simultâneos de saída de plastificante para o meio e de absorção de etanol anidro e hidratado pelo polímero. No envelhecimento em ambos os fluidos, a cinética de absorção de etanol pareceu compensar a de perda de plastificante, a ponto de que o aumento de volume livre e da mobilidade das cadeias, resultantes do inchamento dos polímeros, levou à redução da resistência mecânica dos materiais envelhecidos. Além disso, acrescenta-se a possibilidade do etanol anidro e hidratado, associado às cadeias da poliamida 11 por ligações de hidrogênio, ter exercido um efeito plastificante sobre as cadeias do polímero, o que viria a contribuir ainda mais com as reduções verificadas nos módulos dos materiais envelhecidos.

#### 4.9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram feitas micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das amostras do PEEK e da poliamida 11, após os ensaios de tração. A Figura 62 mostra as micrografias eletrônicas das superfícies das amostras de PEEK, feitas após o material ter sido submetido aos ensaios uniaxiais de tração.

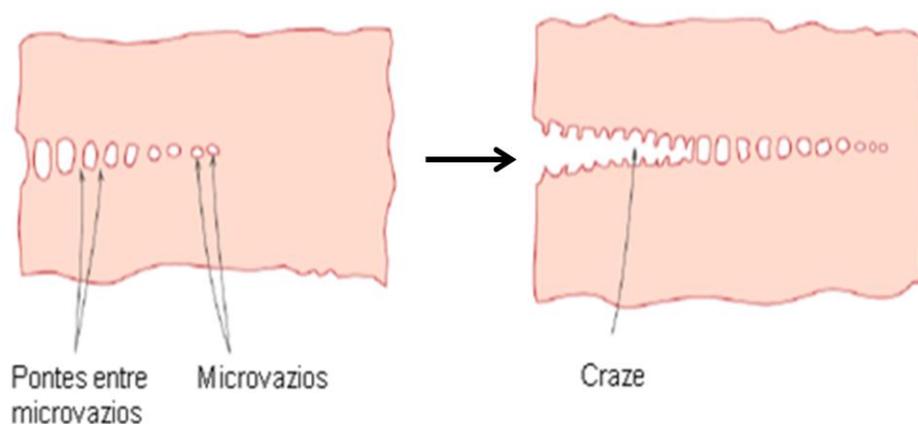


**Figura 62:** Fractografias das superfícies laterais (a, c, e, g, i e k) e internas (b, d, f, h, j e l) após o ensaio de tração das amostras de PEEK não envelhecidas e envelhecidas em etanol anidro e hidratado a 60°C (continua).



**Figura 62:** Fractografias das superfícies laterais (a, c, e, g, i e k) e internas (b, d, f, h, j e l) após o ensaio de tração das amostras de PEEK não envelhecidas e envelhecidas em etanol anidro e hidratado a 60°C.

O exame dessas superfícies de fratura do PEEK e da poliamida 11, feitos após as amostras terem sido tracionadas à temperatura ambiente na condição não envelhecido e envelhecido em etanol anidro e hidratado a 60°C, revelou que o envelhecimento não gerou alterações na forma nem no mecanismo com que o PEEK ou a poliamida 11 foram fraturados, comparados à fratura do material não envelhecido. No caso do PEEK, com relação ao micromecanismo de fratura, os indícios apresentados indicaram a ocorrência do fenômeno de microfissuramento conhecido por “*crazing*”. A título ilustrativo, a Figura 63 mostra um esquema representativo do processo de “*crazing*” de polímeros termoplásticos, tal como ocorre no caso do PEEK, para melhor compreensão deste processo.



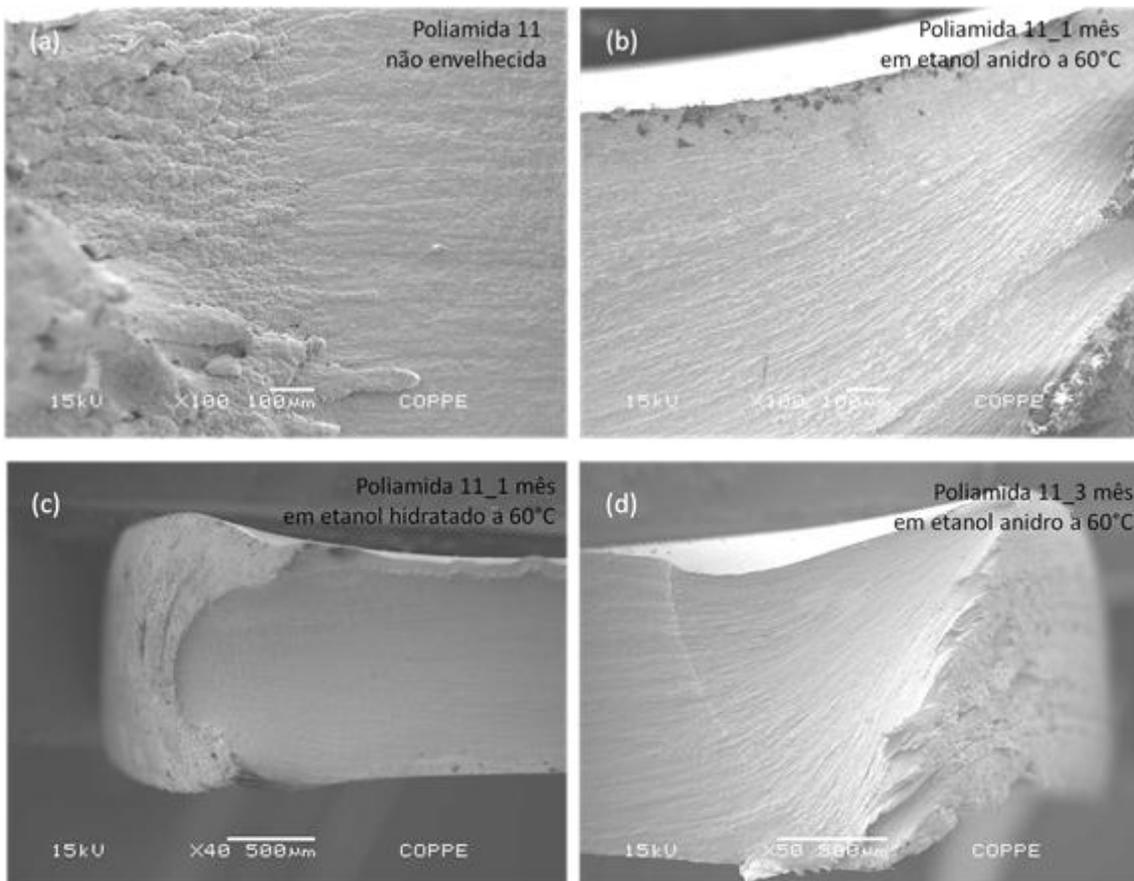
**Figura 63:** Esquema representativo do processo de “*crazing*” de polímeros termoplásticos (HEARLE, 1982).

Neste micromecanismo de fratura, comum em polímeros termoplásticos, acontece inicialmente uma coalescência de microcavidades (ou microvazios) que surgem através de microfissuras (“*craze*”) na superfície do material, conforme indicado pelas setas vermelhas nas imagens das Figuras 62 (a), (c), (e), (g), (i) e (k), que são micrografias da região lateral à superfície de fratura do PEEK (feitas com ângulo de 90° entre o feixe de elétrons do MEV e a superfície do material).

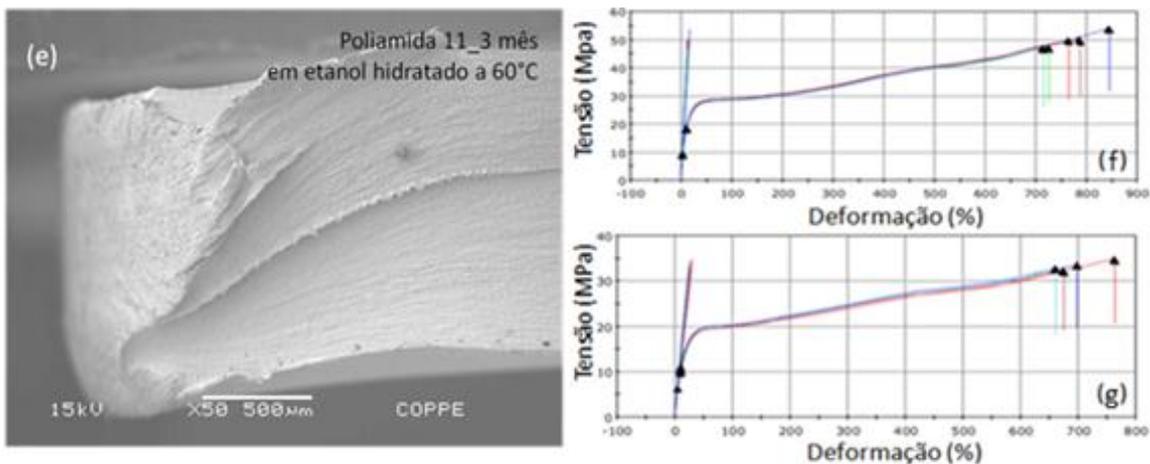
Essas microfissuras seguem direções preferenciais de deslocamento e formam trincas maiores por coalescência de microcavidades, que levam à formação de microvazios cada vez maiores, conforme pode ser visto pelos círculos em vermelho indicados nas imagens das Figuras 62 (b), (d), (f), (h), (j) e (l) correspondentes a microvazios já dentro da região da fratura. A partir do momento em que esses microvazios se formam, eles se tornam os responsáveis pelo processo final de

empescoamento e ruptura do material. Neste caso, o fato do PEEK ter passado por um processo de espescoamento bem definido ao ser tracionado, somado à presença a um grande quantitativo de microvazios visualizados após a ruptura, deram fortes indicativos da ocorrência de fratura dúctil.

Já a poliamida 11 sofreu um processo de ruptura diferente do PEEK. O que se observou neste material, como já foi comentado no item 4.8, foi uma rápida deformação elástica inicial, seguida por uma deformação plástica excessiva de ~700% do comprimento inicial da seção útil sob carregamento, levando a uma ruptura repentina por excesso de estiramento das cadeias, sem a ocorrência do empescoamento. Essa deformação plástica excessiva foi exemplificada e pode ser vista nos gráficos da Figura 64 (f) e (g).



**Figura 64:** Fractografias das superfícies das amostras de poliamida 11 após o ensaio uniaxial de tração das amostras não envelhecidas e envelhecidas em etanol anidro e hidratado a 60°C. Curva tensão *versus* deformação da poliamida 11 não envelhecida (f) e envelhecida 1 mês em etanol anidro a 60°C (g) (continua).



**Figura 64:** Fractografias das superfícies das amostras de poliamida 11 após o ensaio uniaxial de tração das amostras não envelhecidas e envelhecidas em etanol anidro e hidratado a 60°C. Curva tensão *versus* deformação da poliamida 11 não envelhecida (f) e envelhecida 1 mês em etanol anidro a 60°C (g).

Essa deformação plástica excessiva caracterizou uma elevada tenacidade para esse material. De fato, esse grau de poliamida 11 (RILSAN BESNO P40 TLX) contém em sua composição o polímero misturado com plastificantes específicos que tornam este material menos viscoso, favorecendo a deformação plástica. Além disso, as cadeias da poliamida 11, por serem longas e possuírem muitos grupos  $-CH_2$  ligados apenas covalentemente, deformam-se plasticamente com facilidade e, mesmo a saída do plastificante nos materiais envelhecidos, era compensada pelo inchamento das cadeias devido à absorção de etanol, o que aumentava o volume livre e dava mobilidade às cadeias do material, mantendo a sua grande capacidade de deformação plástica, mesmo após o envelhecimento em etanol anidro e hidratado.

Deve-se salientar que, apesar de ter havido uma redução na tenacidade (área sob a curva tensão *versus* deformação) do material envelhecido, o polímero continuou apresentando uma deformação plástica acentuada antes do rompimento das cadeias, não havendo mudanças significativas na morfologia da superfície de fratura das amostras envelhecidas comparadas à morfologia da poliamida 11 não envelhecida, como pode ser visto nas micrografias da Figura 59 (a), (b), (c), (d) e (e). O resultado desse processo foi uma fratura com uma ruptura repentina devido ao excesso de estiramento das cadeias e à propagação trincas devido a presença de algum microconcentrador superficial de tensão, resultando em uma morfologia com uma superfície lisa que pareceu indicar uma fratura frágil desse material, no estágio em que as cadeias não suportariam mais deformar.

#### 4.10. Avaliação da Dureza Shore D

Os valores de Dureza Shore D para o PEEK e a poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos nos tempo de 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado, a 60°C, estão apresentados na Tabela 18 .

**Tabela 18:** Dureza Shore D do PEEK e da poliamida 11, em diferentes estágios de envelhecimento em etanol anidro e hidratado a 60°C.

<b>Material</b>	<b>Condição de envelhecimento</b>	<b>Tempo</b>	<b>Dureza Shore D</b>
<b>PEEK</b>	Virgem	Nenhum	77,65 ± 0,96 (1,26)
	Etanol anidro	30 dias	77,18 ± 0,81 (1,05)
	Etanol hidratado	30 dias	78,41 ± 0,67 (0,85)
	Etanol anidro	90 dias	78,31 ± 0,66 (0,84)
	Etanol hidratado	90 dias	77,99 ± 0,38 (0,48)
<b>PA 11</b>	Virgem	Nenhum	53,08 ± 0,57 (1,01)
	Etanol anidro	30 dias	52,93 ± 0,82 (1,55)
	Etanol hidratado	30 dias	53,06 ± 0,60 (1,13)
	Etanol anidro	90 dias	52,95 ± 0,36 (0,68)
	Etanol hidratado	90 dias	52,83 ± 0,75 (1,42)

As medidas correspondem à média de 10 valores registrados para os materiais, em cada condição testada. A dureza Shore D encontrada para o PEEK foi de cerca de D/76/1 e da poliamida 11 foi de D/52/1. Os resultados mostraram claramente que o PEEK teve uma dureza maior que a poliamida 11. Contudo, mesmo obtendo valores médios uniformes nos conjuntos de medidas feitas nas amostras de PEEK e poliamida 11, nas diferentes situações testadas, os resultados obtidos por essa técnica não foram considerados conclusivos para mostrar o efeito do envelhecimento químico do PEEK e da poliamida 11, em etanol anidro e hidratado a 60°C. Isso porque no caso do PEEK, o gradiente de propriedade mecânica (se ele houvesse) deveria, de fato, ser pequeno e difícil de se mensurar. Porém, no caso da poliamida 11, que sofreu perda de propriedades químicas e mecânicas por influência do efeito do etanol anidro e hidratado sobre sua estrutura, como foi visto neste trabalho por técnicas variadas, deveria existir a detecção de gradientes de dureza e de módulo, os quais a técnica de Dureza Shore D não se mostrou sensível o suficiente, a ponto de quantificá-los e apenas identificou a dureza Shore D comum dos materiais em questão.

Com relação ao tratamento estatístico dos dados de Dureza Shore D, notou-se pelos resultados dos testes F e dos testes *t Student* do Anexo 2-d, os quais foram aplicados em um nível de 95% de confiança que, de fato, não houve diferenças significativas entres os valores médios da dureza Shore D do PEEK ou da poliamida 11 envelhecidos em etanol anidro ou hidratado a 60°C, quando estes foram comparados com o valor da dureza Shore D dos respectivos materiais não envelhecidos.

#### **4.11. Microdureza instrumentada**

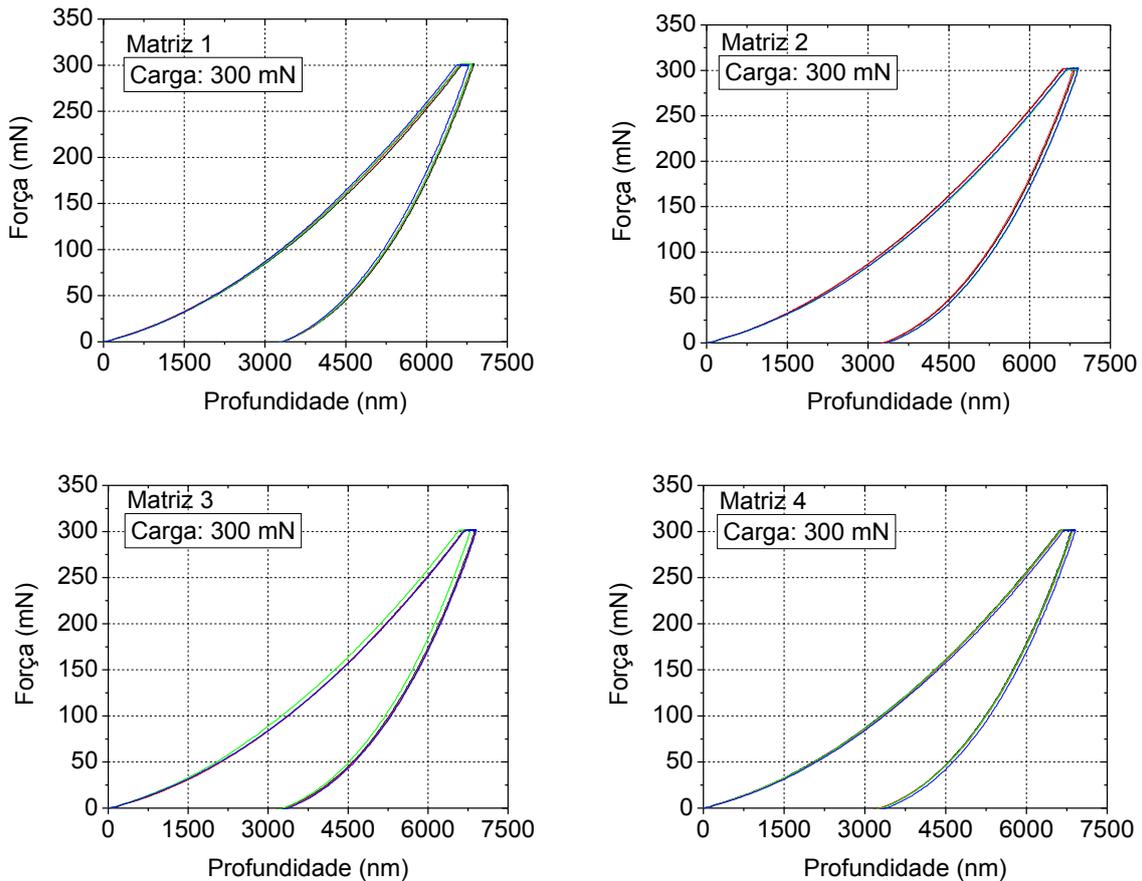
A metodologia de caracterização de propriedades mecânicas por microdureza instrumentada ainda não é muito bem desenvolvida para polímeros e, no caso do PEEK, não foram encontrados resultados na literatura com esta ênfase, portanto fez-se necessário o desenvolvimento deste estudo. Dessa forma, antes de começar os ensaios por microdureza instrumentada do PEEK com e sem envelhecimento, foi feita uma breve análise do comportamento por microdureza, deste material nas condições virgem polido e virgem sem polimento. O intuito foi verificar o efeito da rugosidade nas propriedades de módulo e dureza, para definir a necessidade de se polir as amostras previamente.

Para tanto, foram preparadas amostras de PEEK na forma de placas retangulares com dimensões aproximadas de 3,5 x 2,8 x 3,0 cm<sup>3</sup> e optou-se por utilizar o equipamento de microdureza no modo “*simple matrix*”, no qual é possível programar um lote simples de indentações idênticas (matrizes de ordem qualquer), além de ser possível, neste módulo, controlar os parâmetros fundamentais do ensaio: velocidade carregamento e descarregamento do indentador, tempo de pausa, carga máxima de trabalho e, ainda, definir a região de interesse a ser indentada na superfície da amostra.

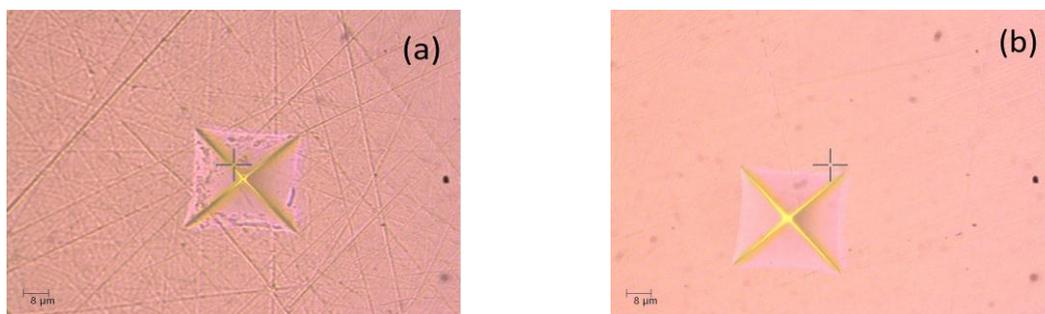
Assim, foram realizadas quatro matrizes de indentações de ordem (2x2) em diferentes regiões na superfície do PEEK polido e não polido, utilizando-se uma carga máxima escolhida de 300 mN, indentador Vickers e velocidades de carregamento e descarregamento de 600 mN/min, com pausa de 30 segundos entre os ciclos de carregamento e descarregamento. A distância escolhida entre duas indentações na superfície foi de 500 µm e a razão de Poisson empregada foi de 0,3 (RAE *et al.*, 2007). A Figura 65 mostra as curvas de força *versus* profundidade obtidas para as amostras de PEEK sem polimento.

Com relação ao polimento empregado, este foi feito em duas etapas. Na primeira etapa a superfície de uma placa de PEEK, preparada como descrito

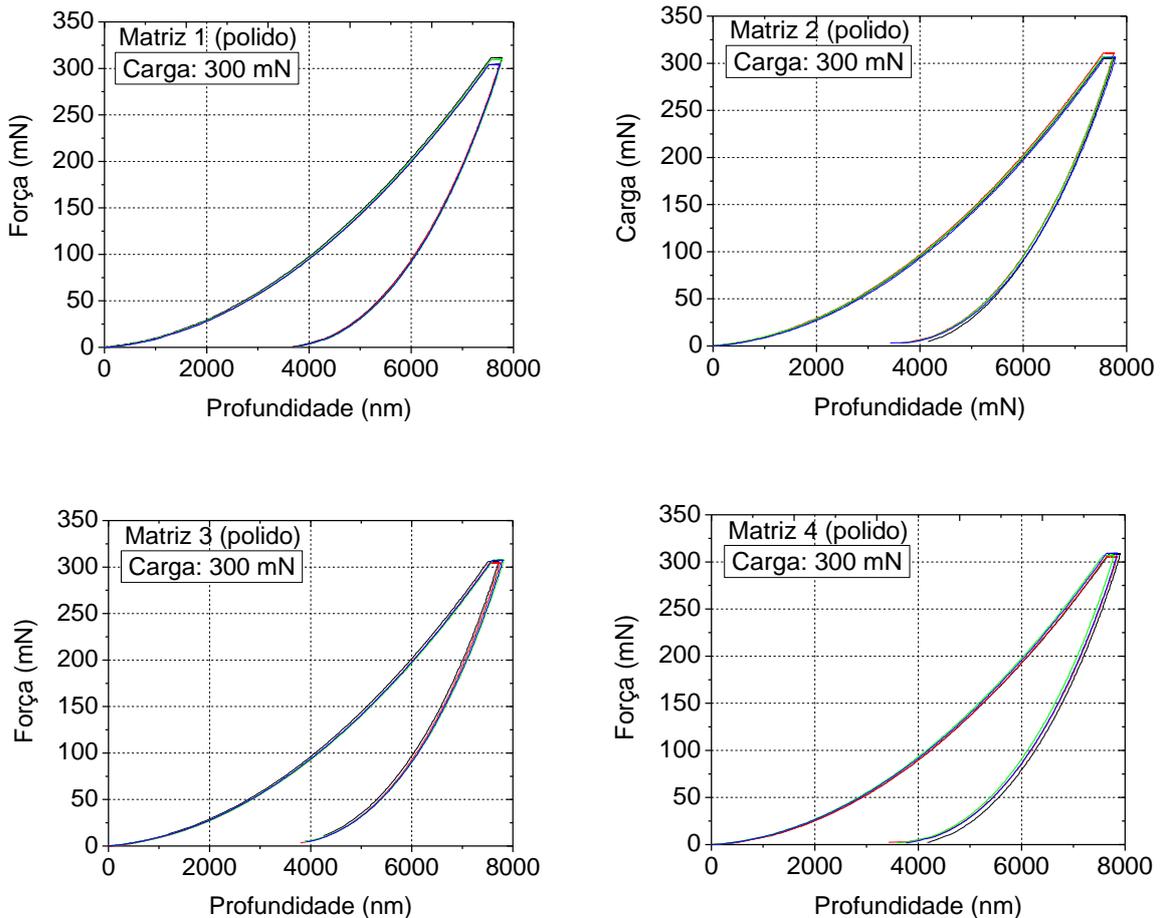
anteriormente, recebeu uma sequência de lixamentos, começando por lixas mais grossas (400 mesh) e seguindo-se para lixas mais finas (500, 600 e 1500 mesh). Logo depois aplicou-se um polimento com alumina (2  $\mu\text{m}$ ), em um pano específico para tal. Na Figura 66, foi possível notar a diferença visual obtida na morfologia da superfície do PEEK polido e sem nenhum polimento. Já a Figura 67 mostra as curvas de força *versus* profundidade de indentação das matrizes de indentações de ordem (2x2), realizadas na superfície das amostras do PEEK polido conforme descrito.



**Figura 65:** Curvas força *versus* profundidade resultantes das matrizes de indentações (2x2) de 1 a 4, realizadas nas amostras de PEEK sem polimento.



**Figura 66:** Imagens de microscopia óptica ilustrando uma indentação em uma amostra de PEEK virgem e sem polimento (a), e após o processo de lixamento e polimento com alumina 2  $\mu\text{m}$  (b).



**Figura 67:** Curvas força versus profundidade resultantes das matrizes de indentações (2x2) de 1 a 4, realizadas nas amostras de PEEK lixadas e polidas com alumina 2  $\mu\text{m}$ .

Observando-se os dados que originaram as Figuras 65 e 67 e os resultados da Tabela 18, foi possível notar que a dispersão dos dados da medida do módulo de elasticidade e da microdureza Vickers, em ambas as situações, PEEK polido ou sem polimento, foram pequenas, não apresentando diferenças significativas na maioria dos casos, conforme pode ser confirmado pelos resultados do Teste *t Student* a 95% de confiança (Anexo 2-e).

Contudo, ao se comparar os valores dos materiais polidos com os materiais não polidos, observou-se que houve modificações notáveis. O módulo diminuiu de um valor de cerca de 4,5 GPa para um valor de cerca de 4,0 GPa, ao se comparar, respectivamente, as amostras sem polimento com as amostras polidas. A dureza também sofreu redução, passando de cerca de 37 MPa para cerca de 27 MPa. Já a profundidade máxima, que se relaciona em sentido inverso com a dureza, teve seus valores incrementados de cerca de 6,8  $\mu\text{m}$  para cerca de 7,7  $\mu\text{m}$ . Neste caso, o Teste *t Student* a 95% de confiança (Anexo 2-e) revelou nitidamente que as diferenças entre

os valores foram significativamente diferentes, para as três propriedades analisadas (módulo de elasticidade, microdureza e profundidade máxima) em todas as matrizes de indentações realizadas.

A Figura 68 mostra o comportamento destas grandezas antes e depois do polimento aplicado. Certamente existiu uma maior uniformidade superficial após o polimento, o que facilitou a penetração mais uniforme do indentador e, em outras palavras, o material se comportou como um material mais macio após o polimento, embora esse comportamento não fosse esperado.

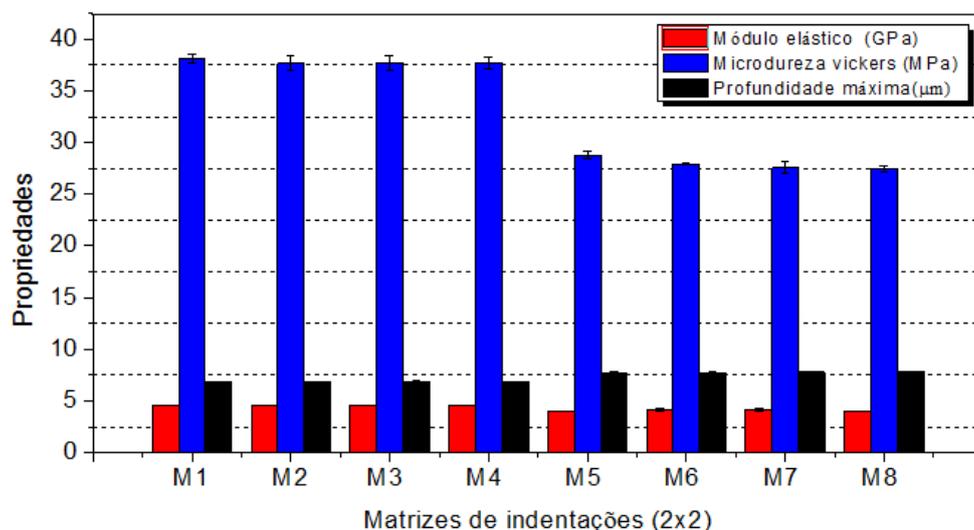
**Tabela 19:** Valores médios do módulo de elasticidade instrumentado ( $E_{it}$ ), da microdureza Vickers instrumentada ( $H_{it}$ ) e da profundidade máxima alcançada ( $h_{m\acute{a}x.}$ ) das matrizes (2x2) indentadas nas amostras de PEEK polido e sem polimento.

<b>Matrizes (2x2)</b>	<b>Módulo Elástico (<math>E_{it}</math>) (GPa)</b>	<b>Dureza Vickers (<math>H_{it}</math>) (MPa)</b>	<b>Profundidade <math>h_{m\acute{a}x.}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>M1</b>	4,58 ± 0,02 (0,44)	38,14 ± 0,49 (1,28)	6,82 ± 0,03 (0,44)
<b>M2</b>	4,57 ± 0,03 (0,66)	37,69 ± 0,75 (1,99)	6,86 ± 0,04 (0,58)
<b>M3</b>	4,56 ± 0,04 (0,88)	37,67 ± 0,73 (1,94)	6,86 ± 0,05 (0,73)
<b>M4</b>	4,56 ± 0,02 (0,44)	37,70 ± 0,52 (1,38)	6,86 ± 0,02 (0,29)
<b>M5</b>	4,01 ± 0,01 (0,25)	28,81 ± 0,29 (1,01)	7,74 ± 0,02 (0,26)
<b>M6</b>	4,13 ± 0,09 (2,18)	27,92 ± 0,09 (0,32)	7,75 ± 0,02 (0,26)
<b>M7</b>	4,15 ± 0,09 (2,17)	27,55 ± 0,58 (2,11)	7,76 ± 0,04 (0,52)
<b>M8</b>	4,01 ± 0,05 (1,25)	27,44 ± 0,31 (1,13)	7,84 ± 0,04 (0,51)

M1 a M4 - matrizes de ordem (2x2) indentadas no PEEK sem polimento. M5 a M8: matrizes de ordem (2x2) indentadas no PEEK polido.  $E_{it}$  = módulo de elasticidade instrumentado, ( $H_{it}$ ) = microdureza Vickers instrumentada,  $h_{m\acute{a}x.}$  = profundidade máxima alcançada.

Apesar de diferenças significativas terem sido observadas nos valores das propriedades mecânicas do material polido em relação aos materiais não polidos (Tabela 19), o erro experimental relativo associado às medidas, nas duas situações foram muito pequenos, informando que a medida foi feita de forma reprodutível, tanto no material polido, quanto sem polimento. Esta observação foi levada em consideração e somou-se ao fato das medidas terem sido feitas usando matrizes de indentações de ordem pequena (2X2), o que possibilitava que fosse feita a escolha, no microscópio óptico do próprio equipamento, das melhores e mais uniformes regiões para realização das indentações. Estes dois fatos associados às incertezas dos motivos reais que levaram às reduções dos módulos dos materiais polidos, da forma

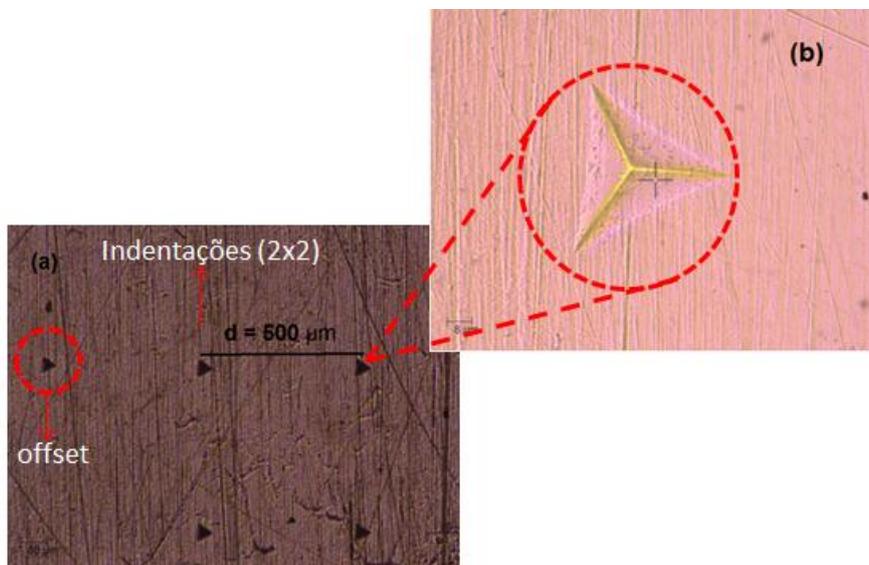
como foi feito, levou-nos a conclusão de que era mais seguro utilizar neste trabalho o PEEK virgem e sem polimento, para a realização dos ensaios de envelhecimento, procedendo da mesma forma com o material de referência, a poliamida 11. Contudo, deve ser destacado que se faz necessário a realização de um estudo mais minucioso e exclusivo orientado à investigação desse efeito do polimento nas propriedades mecânicas do PEEK, visando melhor entender a necessidade ou não de sua aplicação.



**Figura 68:** Comportamento do módulo de elasticidade, da microdureza Vickers e da profundidade máxima alcançada para: M1 a M4 - matrizes de ordem (2x2) indentadas no PEEK sem polimento. M5 a M8: matrizes de ordem (2x2) indentadas no PEEK polido.

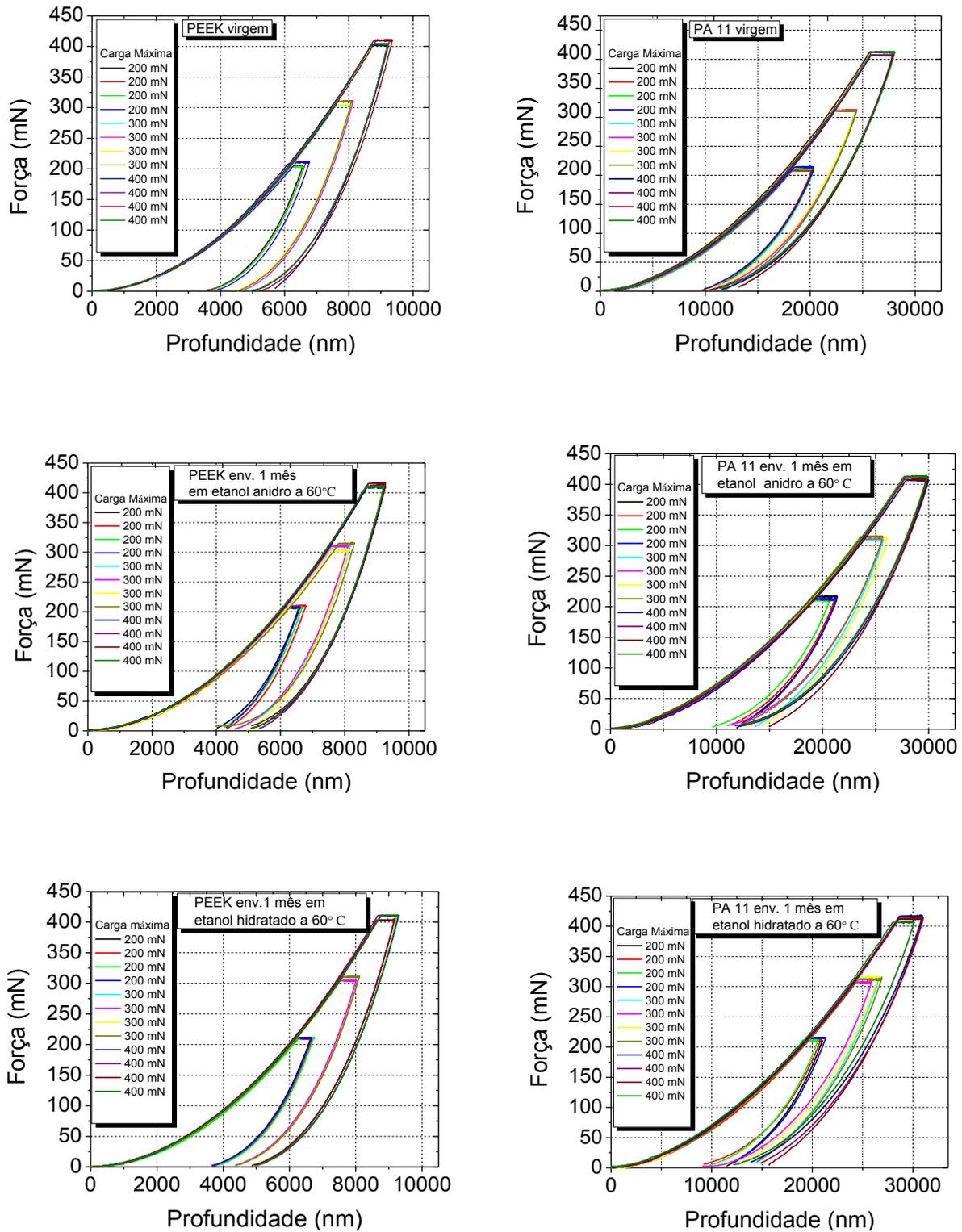
A etapa seguinte foi a caracterização por microdureza instrumenta, das amostras de PEEK e poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos em etanol anidro e hidratado a 60°C. A Figura 64 mostra o esquema de realização das matrizes de quatro indentações idênticas em cada condição de envelhecimento, usando o indentador Berkovich e uma distância entre duas sucessivas indentações na superfície das amostras, de 500 μm, visando minimizar os possíveis efeitos de tensão residual de uma indentação sobre a outra, conforme descreveram ALCHIKH *et al.*, (2010). Cabe ressaltar, que nestes novos ensaios a ponta do indentador foi mudada para a Berkovich porque considera-se que este tipo permite a centralização da ponta do indentador numa região mais pontual e definida na amostra, melhorando a aquisição e a qualidade dos resultados.

Assim, conforme as condições detalhadas no procedimento experimental da microdureza instrumentada (item 3.3.9) foram determinadas as propriedades mecânicas de módulo de elasticidade instrumentado ( $E_{it}$ ), de microdureza Berkovich instrumentada ( $H_{it}$ ) e a profundidade máxima do indentador ( $h_{m\acute{a}x}$ ). Foram determinados também os valores da tensão no limite de escoamento ( $\sigma_t$ ), a partir de ( $H_{it}$ ), segundo a relação de KOCH e SEIDLER, (2008) que considera que o limite de escoamento por microdureza ( $\sigma_t$ ), se correlaciona com a microdureza ( $H_{it}$ ) seguindo a relação ( $H_{it}$ )  $\sim$  ( $3,5\sigma_t$ ) para o caso do PEEK, e ( $H_{it}$ )  $\sim$  ( $3\sigma_t$ ) para o caso da poliamida 11, sendo que em ambos os casos, ( $H_{it}$ )  $\sim$   $E_t/10$  ( $E_t$  é o módulo de young derivado dos ensaios mecânicos de tração ou compressão).

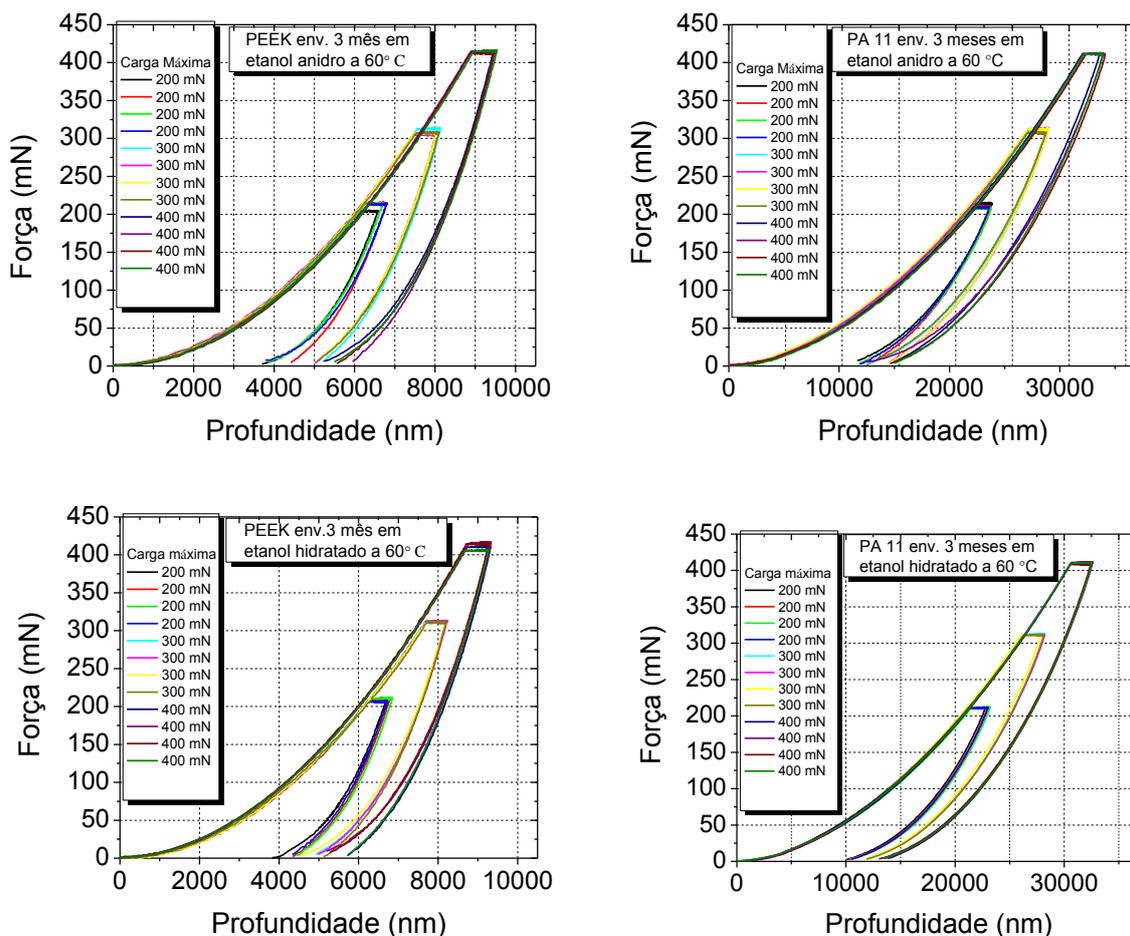


**Figura 69:** Microscopia óptica de uma matriz (2x2) (a), e uma região ampliada de uma indentação (b), exemplificando o modo que foram feitas as matrizes de indentações Berkovich.

A Figura 70 apresenta os gráficos das curvas típicas de força *versus* penetração (ou profundidade) e as Tabelas 20 e 21 apresentam os resultados dos módulos elásticos instrumentados ( $E_{it}$ , em GPa), das microdurezas instrumentadas Berkovich ( $H_{it}$ , em MPa) e das profundidades máximas alcançadas pelo indentador ( $h_{m\acute{a}x}$ , em  $\mu\text{m}$ ), para o PEEK e para a poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos por 1 e 3 meses, em etanol anidro e hidratado a 60°C. Para melhor visualização dos dados das Tabelas 20 e 21 foram plotados também os gráficos da Figura 71 (a), (b), (c), (d), (e) e (f).



**Figura 70:** Curvas força versus profundidade do PEEK e da poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos nos tempos de 1 e 3 meses, em etanol anidro e hidratado a 60°C (continua).



**Figura 70:** Curvas força *versus* profundidade do PEEK e da poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos 1 e 3 meses, em etanol anidro e hidratado a 60°C.

Com relação ao módulo de elasticidade instrumentado, a análise das curvas da Figura 71 (a) e da Tabela 20 revelou que o PEEK, novamente se manteve com valores de módulo em torno de 3,7 GPa para o material virgem e também envelhecido. Para este caso a análise estatística pelo Teste *t Student* a 95% de confiança (Anexo 2-f) mostrou que, de fato, a maior parte dos valores das médias não diferiram estatisticamente entre si para o material virgem e também envelhecido por 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado a 60°C. Apesar disso, como a análise estatística foi bastante sensível, ela detectou também algumas pequenas mudanças do módulo, em poucas situações, mas que foram estatisticamente diferentes entre si (principalmente para os carregamentos de 400 mN), embora se acreditou que este fato esteja mais associado ao erro relativo existente nas próprias medidas do que a gradientes de propriedade mecânica reais.

Já a poliamida 11 apresentou uma redução acentuada nos seus valores de módulo, que resultou em variações significativas dos valores, confirmadas pela análise estatística do Anexo 2-f. Por exemplo, com uso do carregamento máximo de 300 mN,

houve redução de um valor de cerca de 335 MPa (material não envelhecido) para os valores de cerca de 305 MPa, 288 MPa, 233 MPa e 249 MPa, respectivamente, para o material envelhecido a 60°C, por: 1 mês em etanol anidro, 1 mês em etanol hidratado, 3 meses em etanol anidro e 3 meses em etanol hidratado, como pode ser visto na Tabela 21 e na Figura 71 (b). Além disso, uma redução de valores similar foi observada também para os carregamentos mais baixos (200 mN) e mais altos (400 mN), o que pode ser observado também na Tabela 21 e na Figura 71 (b).

**Tabela 20:** Resultados dos módulos instrumentados ( $E_{it}$ ), de microdureza instrumentada Berkovich ( $H_{it}$ ) e das profundidades máximas do indentador ( $h_{máx.}$ ), para o PEEK não envelhecido e envelhecido em diferentes tempos.

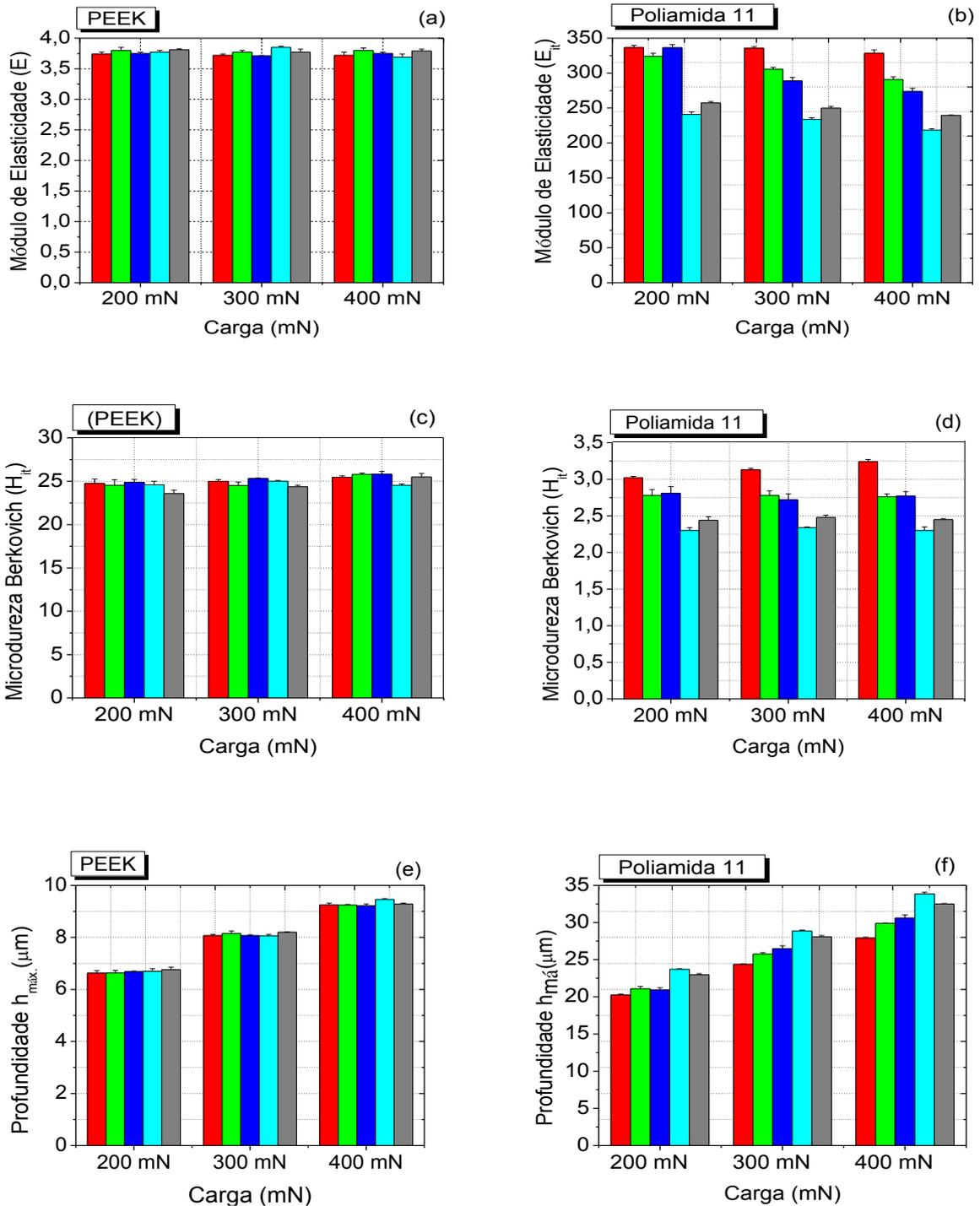
<b>PEEK como recebido</b>			
<b>Carga Máxima</b>	<b><math>h_{máx.}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>E_{it}</math> (GPa)</b>	<b><math>H_{it}</math> (MPa)</b>
<b>200 mN</b>	6,63 $\pm$ 0,09 (1,35)	3,74 $\pm$ 0,03 (0,80)	24,75 $\pm$ 0,50 (2,02)
<b>300 mN</b>	8,07 $\pm$ 0,04 (0,49)	3,72 $\pm$ 0,01 (0,26)	24,99 $\pm$ 0,21 (0,84)
<b>400 mN</b>	9,25 $\pm$ 0,06 (0,64)	3,72 $\pm$ 0,03 (1,05)	25,46 $\pm$ 0,16 (0,62)
<b>Envelhecido 1 mês (etanol anidro a 60°C)</b>			
<b>Carga Máxima</b>	<b><math>h_{máx.}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>E_{it}</math> (GPa)</b>	<b><math>H_{it}</math> (MPa)</b>
<b>200 mN</b>	6,64 $\pm$ 0,09 (1,35)	3,80 $\pm$ 0,05 (1,31)	24,53 $\pm$ 0,65 (2,64)
<b>300 mN</b>	8,15 $\pm$ 0,09 (1,10)	3,77 $\pm$ 0,03 (0,79)	24,51 $\pm$ 0,39 (1,59)
<b>400 mN</b>	9,24 $\pm$ 0,03 (0,32)	3,80 $\pm$ 0,04 (1,05)	25,79 $\pm$ 0,16 (0,62)
<b>Envelhecido 1 mês (etanol hidratado a 60°C)</b>			
<b>Carga Máxima</b>	<b><math>h_{máx.}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>E_{it}</math> (GPa)</b>	<b><math>H_{it}</math> (MPa)</b>
<b>200 mN</b>	6,68 $\pm$ 0,03 (0,44)	3,75 $\pm$ 0,02 (0,53)	24,88 $\pm$ 0,34 (1,36)
<b>300 mN</b>	8,07 $\pm$ 0,03 (0,37)	3,71 $\pm$ 0,01 (0,25)	25,32 $\pm$ 0,06 (0,23)
<b>400 mN</b>	9,22 $\pm$ 0,06 (0,65)	3,75 $\pm$ 0,02 (0,53)	25,81 $\pm$ 0,32 (1,23)
<b>Envelhecido 3 meses (etanol anidro a 60°C)</b>			
<b>Carga Máxima</b>	<b><math>h_{máx.}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>E_{it}</math> (GPa)</b>	<b><math>H_{it}</math> (MPa)</b>
<b>200 mN</b>	6,70 $\pm$ 0,10 (1,49)	3,77 $\pm$ 0,03 (0,79)	24,60 $\pm$ 0,41 (1,66)
<b>300 mN</b>	8,06 $\pm$ 0,05 (0,62)	3,85 $\pm$ 0,02 (0,53)	25,00 $\pm$ 0,11 (0,44)
<b>400 mN</b>	9,46 $\pm$ 0,03 (0,31)	3,69 $\pm$ 0,05 (1,35)	24,53 $\pm$ 0,16 (0,65)
<b>Envelhecido 3 meses (etanol hidratado a 60°C)</b>			
<b>Carga Máxima</b>	<b><math>h_{máx.}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>E_{it}</math> (GPa)</b>	<b><math>H_{it}</math> (MPa)</b>
<b>200 mN</b>	6,76 $\pm$ 0,09 (1,33)	3,81 $\pm$ 0,02 (0,52)	23,58 $\pm$ 0,39 (1,65)
<b>300 mN</b>	8,20 $\pm$ 0,01 (0,12)	3,77 $\pm$ 0,05 (1,32)	24,37 $\pm$ 0,18 (0,73)
<b>400 mN</b>	9,28 $\pm$ 0,04 (0,43)	3,79 $\pm$ 0,03 (0,79)	25,50 $\pm$ 0,41 (1,60)

Ainda com relação ao módulo da poliamida 11, a amostra envelhecida por 1 mês em etanol hidratado a 60°C, no carregamento máximo de 200 mN, apresentou um valor de cerca de 336 MPa, que basicamente foi o mesmo apresentado pelo material

virgem, sendo que este valor não diferiu significativamente do valor do material virgem, como pode ser verificado no Anexo 2-f, constatando um fato não esperado para este material. Portanto, deve ser esclarecido, neste ponto, que esta análise é muito sensível a mudanças no gradiente de propriedades mecânicas devido à exposição da amostra envelhecida ao meio ambiente. Dessa forma, o ideal seria realizar a análise de microdureza no mesmo dia em que a amostra é retirada do sistema de envelhecimento, ou então, o que normalmente é feito para preservar o fluido absorvido preso no polímero até a análise do material ser feita, é manter a amostra acondicionada em câmara fria (~zero °C). Portanto, alguns problemas de natureza técnica ocorridos no sistema de acondicionamento antes da realização da análise desta amostra, podem ter interferido no resultado e sido os responsáveis pelo fato observado neste caso.

**Tabela 21:** Resultados dos módulos instrumentados ( $E_{it}$ ), de microdureza instrumentada Berkovich ( $H_{it}$ ) e de profundidades máximas do indentador ( $h_{máx.}$ ) para a poliamida 11 não envelhecida e envelhecida por diferentes tempos.

<b>Poliamida 11 não envelhecida</b>			
<b>Carga Máxima</b>	<b><math>h_{máx.}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>E_{it}</math> (MPa)</b>	<b><math>H_{it}</math> (MPa)</b>
<b>200 mN</b>	20,25 $\pm$ 0,11 (0,53)	336,54 $\pm$ 3,18 (0,94)	3,02 $\pm$ 0,02 (0,66)
<b>300 mN</b>	24,37 $\pm$ 0,06 (0,24)	335,67 $\pm$ 2,28 (0,67)	3,13 $\pm$ 0,02 (0,63)
<b>400 mN</b>	27,92 $\pm$ 0,10 (0,35)	328,32 $\pm$ 4,79 (1,45)	3,24 $\pm$ 0,03 (0,92)
<b>Poliamida 11 envelhecida 1 mês (etanol anidro a 60°C)</b>			
<b>Carga Máxima</b>	<b><math>h_{máx.}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>E_{it}</math> (MPa)</b>	<b><math>H_{it}</math> (MPa)</b>
<b>200 mN</b>	21,10 $\pm$ 0,32 (1,51)	324,26 $\pm$ 4,24 (1,30)	2,78 $\pm$ 0,08 (2,87)
<b>300 mN</b>	25,76 $\pm$ 0,20 (0,77)	305,55 $\pm$ 2,67 (0,87)	2,78 $\pm$ 0,06 (2,15)
<b>400 mN</b>	29,89 $\pm$ 0,05 (0,16)	290,70 $\pm$ 3,97 (1,36)	2,76 $\pm$ 0,04 (1,44)
<b>Poliamida 11 envelhecida 1 mês (etanol hidratado a 60°C)</b>			
<b>Carga Máxima</b>	<b><math>h_{máx.}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>E_{it}</math> (MPa)</b>	<b><math>H_{it}</math> (MPa)</b>
<b>200 mN</b>	20,92 $\pm$ 0,31 (1,48)	336,48 $\pm$ 4,61 (1,37)	2,81 $\pm$ 0,09 (3,20)
<b>300 mN</b>	26,46 $\pm$ 0,42 (1,58)	288,89 $\pm$ 5,07 (1,75)	2,72 $\pm$ 0,08 (2,94)
<b>400 mN</b>	30,60 $\pm$ 0,40 (1,30)	273,75 $\pm$ 4,71 (1,72)	2,77 $\pm$ 0,06 (2,16)
<b>Poliamida 11 envelhecida 3 meses (etanol anidro a 60°C)</b>			
<b>Carga Máxima</b>	<b><math>h_{máx.}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>E_{it}</math> (MPa)</b>	<b><math>H_{it}</math> (MPa)</b>
<b>200 mN</b>	23,71 $\pm$ 0,09 (0,37)	240,84 $\pm$ 3,67 (1,52)	2,30 $\pm$ 0,04 (1,73)
<b>300 mN</b>	28,84 $\pm$ 0,14 (0,48)	233,92 $\pm$ 1,93 (0,82)	2,34 $\pm$ 0,01 (0,42)
<b>400 mN</b>	33,85 $\pm$ 0,21 (1,18)	218,37 $\pm$ 2,03 (0,92)	2,30 $\pm$ 0,05 (2,17)
<b>Poliamida 11 envelhecida 3 meses (etanol hidratado a 60°C)</b>			
<b>Carga Máxima</b>	<b><math>h_{máx.}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>E_{it}</math> (MPa)</b>	<b><math>H_{it}</math> (MPa)</b>
<b>200 mN</b>	22,96 $\pm$ 0,18 (0,78)	257,43 $\pm$ 1,92 (0,74)	2,44 $\pm$ 0,05 (2,04)
<b>300 mN</b>	28,08 $\pm$ 0,17 (0,60)	249,97 $\pm$ 2,35 (0,94)	2,48 $\pm$ 0,03 (1,20)
<b>400 mN</b>	32,50 $\pm$ 0,06 (0,18)	239,30 $\pm$ 0,86 (0,35)	2,45 $\pm$ 0,01 (0,40)



**Figura 71:** Comportamento mecânico por microdureza instrumentada do módulo elástico instrumentado ( $E_{it}$ ), da microdureza instrumentada Berkovich ( $H_{it}$ ) e da profundidade máxima ( $h_{máx.}$ ), em diferentes estágios de envelhecimento, sendo: barra vermelha = materiais virgens barra verde = materiais envelhecidos por 1 mês em etanol anidro a 60°C, barra azul escuro = materiais envelhecidos por 1 mês em etanol hidratado a 60°C, barra azul marinho = materiais envelhecidos por 3 meses em etanol anidro a 60°C e barra cinza = materiais envelhecidos por 3 meses em etanol hidratado a 60°C.

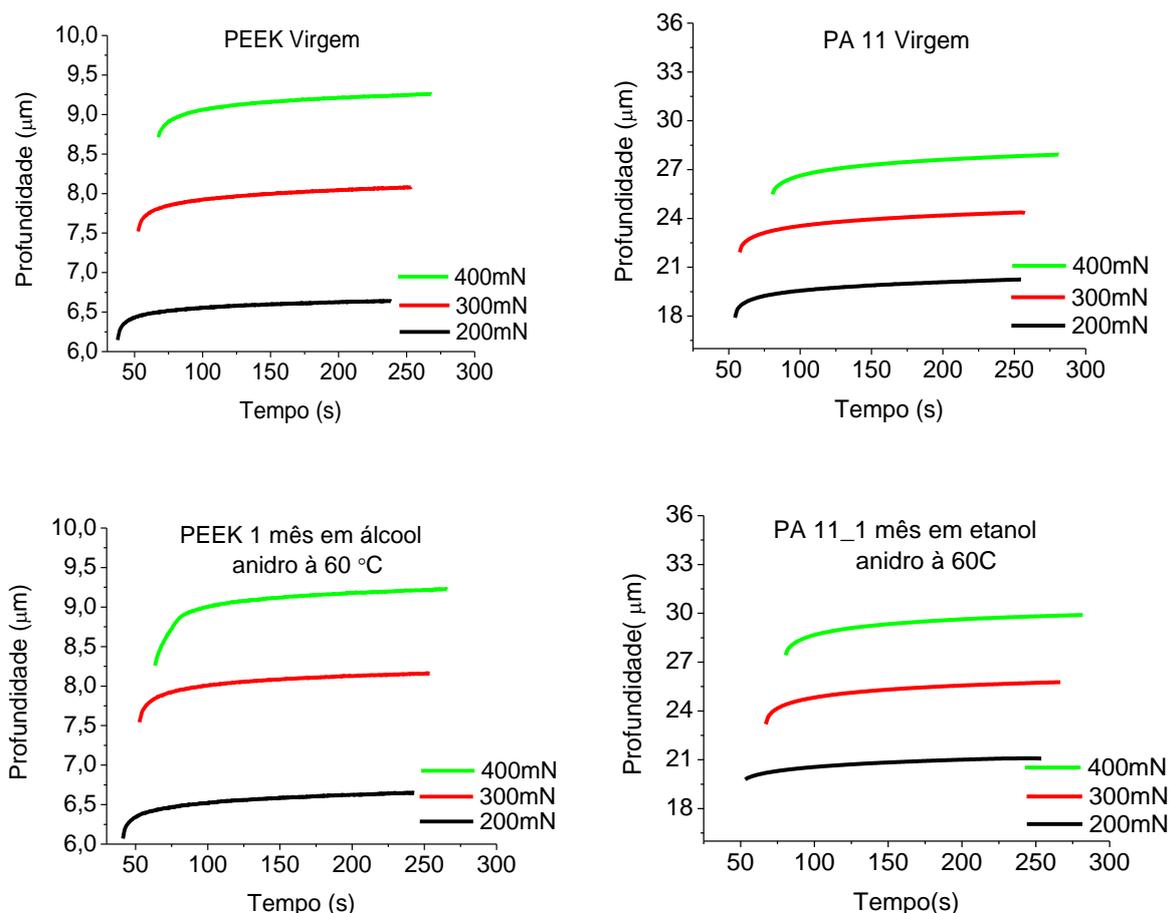
Já microdureza instrumentada Berkovich ( $H_{it}$ ) do PEEK, da mesma forma que o módulo, não teve muitas variações e apresentou um valor em torno de 24,0 MPa para o PEEK com ou sem envelhecimento. O teste estatístico neste caso (Anexo 2-f) revelou que os valores de microdureza se mantiveram sem variações significativas na maioria das casos e, naqueles em houve a variação (apenas 3 em 12 pares de dados analisados), esta pode estar associada ao efeito plastificante superficial que o etanol anidro e hidratado pode ter exercido sobre o PEEK, como foi detectado também pelas análises de DSC (item 4.4) e DRX (item 4.5), nas quais este efeito conduziu a pequenas reduções nos graus de cristalinidade das amostras envelhecidas por 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado a 60°C. Portanto, no caso da avaliação da microdureza, essas variações, apesar de mínimas, pareceram indicar um gradiente desta propriedade para o PEEK, embora não muito definido.

A poliamida 11, por sua vez, apresentou um valor de microdureza de cerca de 3,0 MPa para o material virgem e teve este valor reduzido para cerca de 2,7 MPa para o material envelhecido 1 mês em etanol anidro e hidratado a 60°C, e para cerca de 2,3 a 2,4 MPa para o material envelhecido 3 meses em etanol anidro e hidratado a 60°C, conforme pode ser visto nos resultados da Tabela 21. Nestes casos, a análise estatística do Anexo 2-f revelou claramente que todos os pares de valores comparados, do material antes e após os diferentes tempos de envelhecimento em etanol anidro e hidratado a 60°C, diferiram significativamente entre si, devido ao nítido gradiente de dureza observado.

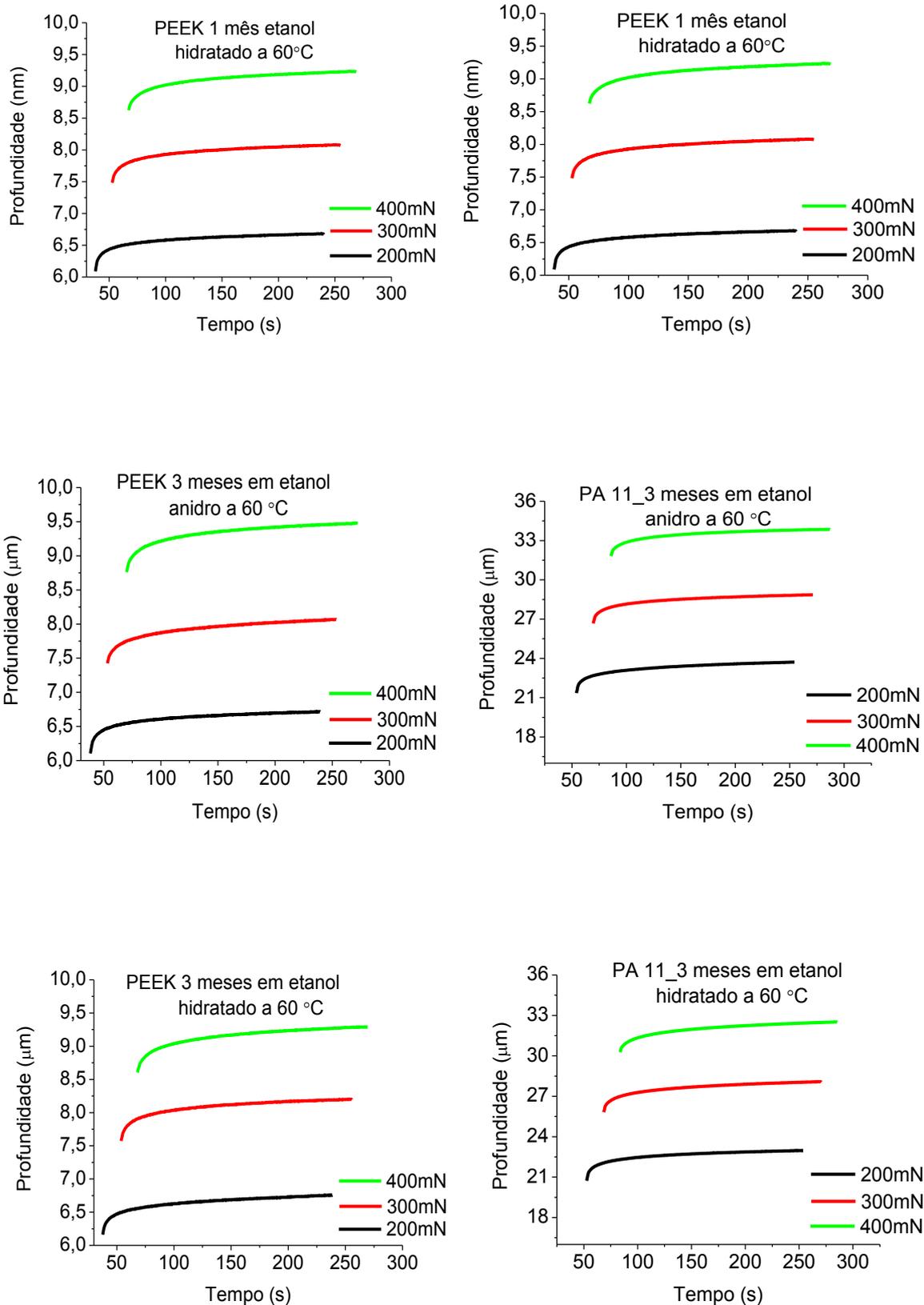
Dadas as pequenas modificações na microdureza do PEEK envelhecido, comparado ao material virgem, pelos mesmos motivos, as profundidades máximas alcançadas também não tiveram variações significativamente diferentes. Já na poliamida 11, os incrementos de profundidade máxima ( $h_{m\acute{a}x.}$ ) passaram por notáveis alterações, devido ao gradiente de dureza existente. Ao se comparar a poliamida 11 não envelhecida com a poliamida 11 envelhecida por 1 mês em etanol anidro e hidratado a 60°C, a profundidade máxima passou de cerca de 20  $\mu\text{m}$  para 21  $\mu\text{m}$ , de 24  $\mu\text{m}$  para 25  $\mu\text{m}$  e de 27  $\mu\text{m}$  para 30  $\mu\text{m}$ , respectivamente, para as cargas de 200 mN, 300 mN e 400 mN, como pode ser visto nos resultados da Tabela 20. No caso da poliamida 11 envelhecida por 3 meses em etanol anidro e hidratado a 60°C, os valores passaram de 20  $\mu\text{m}$  para 23  $\mu\text{m}$ , de 25  $\mu\text{m}$  para 28  $\mu\text{m}$  e de 27  $\mu\text{m}$  para 32  $\mu\text{m}$ , respectivamente, para as cargas de 200 mN, 300 mN e 400 mN, como pode ser visto nos resultados da Tabela 21 e também na Figura 71 (f). Ou seja, o inchamento das cadeias e aumento do volume livre causado pela interação das moléculas da poliamida 11 com o etanol anidro e hidratado durante o processo de envelhecimento,

levou ao surgimento desse gradiente bem definido de propriedades mecânicas que foi observado e confirmado pelos testes estatísticos do Anexo 2-f.

As curvas do comportamento em fluência para o intervalo de tempo de 200 segundos, nos quais as cargas máximas de 200 mN, 300 mN e 400 mN foram mantidas em cada indentação realizada, se encontram apresentadas na Figura 72, onde pode ser notado que o efeito da fluência se manifestou de forma clara e significativa, nas regiões iniciais das rampas de manutenção de carga máxima por 200 segundos, atingindo em seguida a fluência secundária, tanto no caso PEEK quanto da poliamida 11, evidenciando a real importância dessa pausa durante os ciclos de carregamento e descarregamento para minimização deste efeito. De uma maneira geral concluiu-se que o emprego de 200 segundos como tempo de pausa foi suficiente para o alcance do estágio de fluência secundária, proporcionando a sua minimização, tanto no PEEK quanto na poliamida 11, e possibilitando uma detecção mais correta dos gradientes de propriedades.



**Figura 72:** Comportamento mecânico de fluência em 200 segundos, das amostras de PEEK e poliamida 11, nos diferentes estágios de envelhecimento (continua).



**Figura 72:** Comportamento mecânico de fluência em 200 segundos, das amostras de PEEK e poliamida 11, nos diferentes estágios de envelhecimento.

Com relação ao limite de escoamento, a Tabela 22 apresenta uma comparação entre valores de tensão no limite de escoamento ( $\sigma_t$ ), calculadas a partir de microdureza instrumentada ( $H_{it}$ ) e correlacionadas com a tensão no limite de escoamento obtidas por tração ( $\sigma_y$ ) para o PEEK e para poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos por 1 e 3 meses, em etanol anidro e hidratado a 60°C. Pode-se observar a partir da Tabela 22 que no caso do PEEK, a correlação se mostrou muito boa, sendo os valores obtidos de tensão no limite de escoamento ( $\sigma_t$ ), calculados a partir de microdureza instrumentada ( $H_{it}$ ), e os valores tensão no limite de escoamento obtidos por tração ( $\sigma_y$ ), muito próximos entre si. As diferenças encontradas entre os valores dos limites de escoamento obtidos pelos dois métodos, em relação à tensão de escoamento obtido por tração, foram de cerca de: 0,7% (redução), 0,8% (aumento), 0,3% (redução), 0,6% (redução) e 3,0% (redução), respectivamente, para o PEEK não envelhecido e envelhecido a 60°C, por: 1 mês em etanol anidro, 3 meses em etanol anidro, 1 mês em etanol hidratado e 3 meses em etanol hidratado.

**Tabela 22:** Comparação dos valores de tensão no limite de escoamento ( $\sigma_t$ ), calculadas a partir da microdureza instrumentada ( $H_{it}$ ) e sua correlação com a tensão no limite de escoamento por tração ( $\sigma_y$ ), para o PEEK e a poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos a 60°C em diferentes situações.

Material	Meio de envelhecimento	Tempo de envelhecimento	$\sigma_t$ (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)
PEEK	Nenhum	Nenhum	98,28 ± 0,17 (0,17)	97,55 ± 0,35 (0,36)
	Etanol anidro	1 mês	97,14 ± 0,07 (0,07)	97,94 ± 0,37 (0,38)
	Etanol anidro	3 meses	97,71 ± 0,08 (0,08)	97,41 ± 0,57 (0,58)
	Etanol hidratado	1 mês	95,71 ± 0,06 (0,06)	95,05 ± 0,75 (0,79)
	Etanol hidratado	3 meses	98,27 ± 0,22 (0,22)	95,27 ± 0,19 (0,20)
Material	Meio de envelhecimento	Tempo de envelhecimento	$\sigma_t$ (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)
PA 11	Nenhum	Nenhum	12,69 ± 2,44 (19,22)	10,79 ± 0,46 (4,30)
	Etanol anidro	1 mês	6,02 ± 2,32 (38,53)	8,44 ± 0,14 (1,68)
	Etanol anidro	3 meses	5,04 ± 0,77 (15,27)	8,30 ± 0,19 (2,28)
	Etanol hidratado	1 mês	6,45 ± 0,55 (8,52)	8,75 ± 0,56 (6,35)
	Etanol hidratado	3 meses	5,73 ± 0,66 (11,51)	8,04 ± 0,67 (8,33)

$\sigma_t$ (MPa) = tensão no limite de escoamento obtida por tração,  $\sigma_y$  (MPa) = tensão no limite de escoamento calculadas à partir das microdurezas instrumentadas.

No caso da poliamida 11, assim como no PEEK, os valores de tensão no limite de escoamento ( $\sigma_y$ ) puderam ser obtidos por microdureza instrumentada. Verificou-se também neste caso, que os valores dos limites de escoamento por tração ( $\sigma_y$ ) foram comparáveis aos valores obtidos partir da microdureza instrumentada ( $\sigma_t$ ). Contudo, neste caso a correlação não chegou a ser tão efetiva quanto foi no caso PEEK. Os resultados da Tabela 22 mostram que os valores de  $\sigma_t$  foram um pouco menores que os valores de  $\sigma_y$ . Em termos numéricos as diferenças observadas entre  $\sigma_y$  e  $\sigma_t$  foram de aproximadamente: 14,97%, 40,1%, 39,2%, 26,2% e 28,7%, respectivamente, para poliamida 11 não envelhecida e envelhecida a 60°C, por: 1 mês em etanol anidro, 3 meses em etanol anidro, 1 mês em etanol hidratado e três 3 meses em etanol hidratado. Essa diferença na correlação entre os dois tipos de tensão de escoamento ( $\sigma_y$  e  $\sigma_t$ ) verificada neste caso da poliamida 11 utilizada neste trabalho, pode estar relacionada a imprecisões na determinação do limite de resistência real do material, que foi feito manualmente a partir das curvas de tensão *versus* deformação destes materiais, uma vez que não ocorria o empescoçamento neste material, como já debatido no item 4.8.

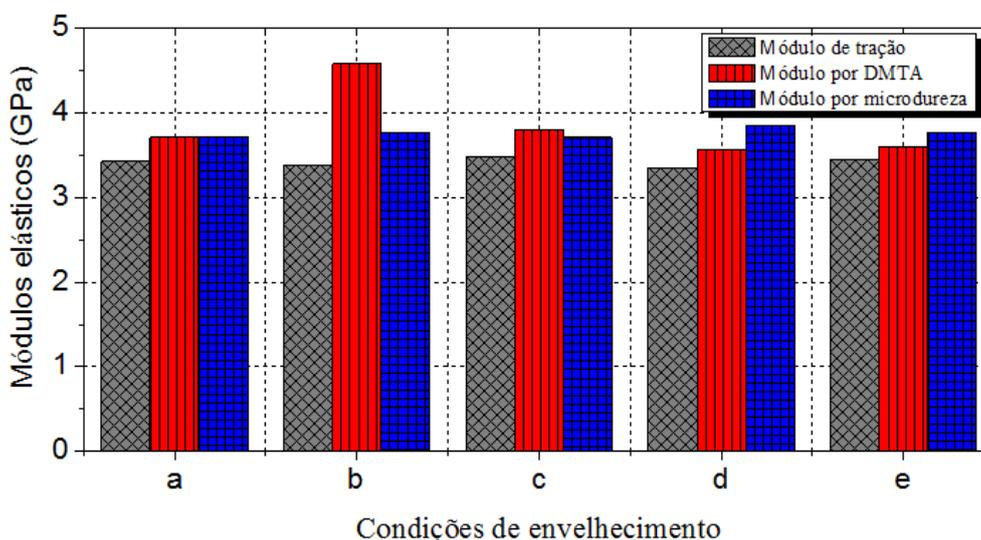
Conforme proposto no item 3.3.9 da parte experimental deste trabalho, a discussão do tópico de microdureza instrumentada foi escolhido como ponto estratégico para se fazer uma análise geral e comparativa dos módulos de elasticidade obtidos pelos ensaios mecânicos de tração, pelas análises de DMTA e pela técnica de microdureza instrumentada. Esses módulos, devidamente calculados por cada uma destas técnicas, se encontram apresentados nos dados da Tabela 23 e no gráfico das Figuras 73 e 74.

A análise da Tabela 22 e da Figura 73 e 74 revela que os valores dos módulos de elasticidades obtidos pelas três técnicas são bastante comparáveis e apresentam coerência entre si. No caso do PEEK, isso foi muito importante e interessante, no sentido de reafirmar por diferentes técnicas a preservação de sua inércia química e resistência ao etanol anidro e hidratado, frente aos processos de envelhecimento químico aos quais ele foi submetido. A única exceção foi o módulo do PEEK envelhecido por 1 mês em etanol anidro a 60°C, com o valor de 4,59 GPa medido por DMTA, que foi tido com erro experimental e sua causa já foi devidamente debatida e justificada no capítulo de DMTA (item 4.7). Vale salientar também, que essa correlação dos módulos é muito importante do ponto de vista experimental porque nas situações em que ela for verificada, pode-se utilizar a técnica de microdureza de forma substitutiva a outras técnicas clássicas de obtenção do módulo, pois além de ser uma análise mais rápida e fácil de executar, utiliza uma quantidade muito menor de material.

**Tabela 23:** Módulos elásticos por tração, por DMTA e por microdureza instrumentada do PEEK e da poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos a 60°C por diferentes tempos.

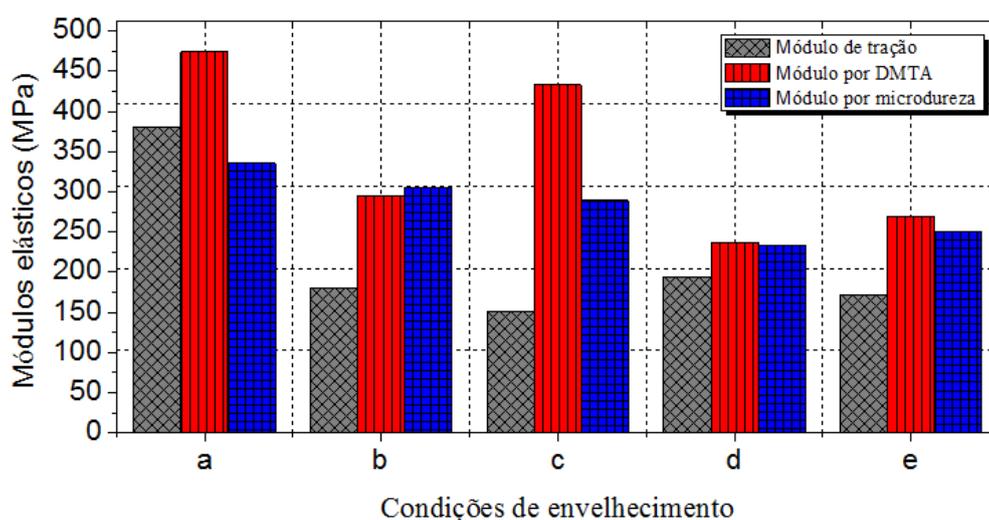
Material	Meio de envelhecimento	Tempo	E(GPa)	E'(GPa)	E <sub>it</sub> (GPa)
PEEK	Nenhum	Nenhum	3,44	3,71	3,72
	Etanol anidro	1 mês	3,40	4,58	3,77
	Etanol anidro	3 meses	3,49	3,80	3,71
	Etanol hidratado	1 mês	3,35	3,56	3,85
	Etanol hidratado	3 meses	3,46	3,60	3,77
Material	Meio de envelhecimento	Tempo	E(MPa)	E'(MPa)	E <sub>it</sub> (MPa)
PA 11	Nenhum	Nenhum	380,93	473,73	335,67
	Etanol anidro	1 mês	180,87	294,69	305,55
	Etanol anidro	3 meses	151,37	432,88	288,89
	Etanol hidratado	1 mês	193,78	236,46	233,92
	Etanol hidratado	3 meses	171,93	269,19	249,97

E = módulo elástico de tração, E' = módulo dinâmico de armazenamento por DMTA, E<sub>it</sub> = módulo elástico por microdureza instrumentada. (PEEK em GPa e Poliamida 11 em MPa).



**Figura 73:** Comparação dos módulos elásticos obtidos por tração, DMTA e microdureza instrumentada para o PEEK não envelhecido e envelhecido a 60°C, por em diferentes tempos, sendo: (a) PEEK virgem, (b) PEEK envelhecido 1 mês em etanol anidro, (c) PEEK envelhecido 3 meses em etanol anidro, (d) PEEK envelhecido 1 mês em etanol hidratado e (e) PEEK envelhecido 3 meses em etanol hidratado.

Apesar dos resultados da Tabela 23 e das Figuras 73 e 74 terem mostrado que os módulos elásticos obtidos pelas três técnicas podem ser comparados entre si, tanto para o PEEK quanto para a poliamida 11, nas situações com ou sem envelhecimento, observou-se que em ambos os materiais houve alguns comportamentos curiosos acerca da magnitude dos valores encontrados. No caso do PEEK, houve uma mudança nos valores, de tal forma que os módulos de tração foram um pouco menores que os módulos de DMTA, que por sua vez foram mais parecidos com os módulos de microdureza instrumentada, em termos de valores, sendo que este fenômeno se repetiu nos materiais envelhecidos e não envelhecidos, conforme pode ser observado na Tabela 23.



**Figura 74:** Comparação dos módulos elásticos obtidos por tração, DMTA e microdureza instrumentada para a poliamida 11 não envelhecida e envelhecida a 60°C, sendo: (a) virgem, (b) 1 mês em etanol anidro, (c) 3 meses em etanol anidro, (d) 1 mês em etanol hidratado e (e) 3 meses em etanol hidratado.

No caso da poliamida 11, também notou-se uma diferença de magnitude ao se comparar o módulo de tração com os módulos de DMTA e de microdureza instrumentada, onde foi visto que o módulo de tração, da mesma forma que no PEEK, foi inferior aos módulos de DMTA e de microdureza instrumentada. Contudo, neste caso não houve uma relação muito definida ao se comparar somente os módulos de DMTA e de microdureza instrumentada, pois os valores apesar de terem sido parecidos, oscilaram entre valores maiores e menores, sem apresentar uma tendência clara. Apesar das incertezas, acredita-se que essa diferença de magnitude do módulo, observada tanto no caso do PEEK quanto no da poliamida 11, possa estar associada a diferenças na direção e no tipo de aplicação dos carregamentos durante a realização dos diferentes ensaios mecânicos.

## Capítulo 5: Conclusões

O PEEK se comportou com uma alta resistência química frente ao envelhecimento em etanol anidro e hidratado e apresentou um comportamento mecânico, térmico e estrutural, compatível com as respostas esperadas, apresentando-se como um material promissor na aplicação proposta, apesar de existir a necessidade de estudos mais aprofundados em alguns pontos, por exemplo, acerca de propriedades de microdureza e de cristalinidade;

Os ensaios de DRX e FTIR mostraram que o etanol pode gerar um pequeno efeito plastificante na superfície do PEEK, o que levou a pequenas reduções nos graus de cristalinidade superficial, que aparentemente não respondem por todo o volume do polímero, porém, seus efeitos no volume precisam ser mais bem avaliados;

As medidas de microdureza instrumentada mostraram que o PEEK envelhecido e não envelhecido teve valores de microdureza e módulo de elasticidade que corroboraram para a conclusão de que este material, de fato, tem apresentado boa resistência química ao fluido testado, ou seja, foi compatível nos testes realizados até o momento. Contudo, estudos de desenvolvimento de uma metodologia mais refinada e confiável, avaliando-se os tipos de indentadores, cargas máximas, velocidades de carregamento e descarregamento, tempos de pausas de cargas máximas, entre outros, se fazem necessários;

A poliamida 11 absorveu uma quantidade de etanol significativa e sofreu inchamento ao mesmo tempo em que perdeu plastificante para o meio. Houve também um processo de formação de cristais pequenos na superfície, induzidos por efeito da temperatura do envelhecimento (temperatura acima de sua  $T_g$ ), o que refletiu em incrementos de cristalinidade medidos por DSC e DRX e também observados pelas análises de TG e FTIR. Contudo, a mobilidade de cadeias conferida pelo aumento de volume livre oriundo do inchamento desse material, levou à redução nos limites de escoamento e nos valores dos módulos elásticos de tração, de DMTA e de microdureza instrumentada dos materiais envelhecidos;

A saída do plastificante das cadeias da poliamida 11 reduziu a  $T_g$  do material para valores próximos de zero, e abaixo desse valor, como visto pelos ensaios de DMTA;

A poliamida 11 se prestou com eficiência ao propósito utilizado de servir como material de referência para validação da metodologia de envelhecimento químico empregado;

Foi possível determinar os valores dos limites de escoamento ( $\sigma_t$ ) por microdureza instrumentada ( $H_{it}$ ). Os resultados se mostraram satisfatórios e comparáveis com valores de limite de escoamento obtidos por tração ( $\sigma_y$ ), tanto para PEEK quanto para poliamida 11;

A Comparação dos módulos elásticos obtidos por tração, DMTA e microdureza instrumentada para o PEEK não envelhecido e envelhecido a 60°C por em diferentes tempos, mostrou que houve uma correlação dos módulos obtidos pelas três técnicas, o que indicou que a microdureza instrumentada pode ser usada em substituição a outras técnicas clássicas e mais trabalhosas, na determinação do módulo dos materiais com ou sem envelhecimento.

O emprego de 200 segundos como tempo de pausa das cargas máximas durante os testes de microdureza foi um tempo suficiente para que houvesse a minimização necessária do efeito viscoelástico de fluência, tanto para PEEK quanto para poliamida 11.

## Capítulo 6: Sugestões

Propor, estudar e desenvolver uma metodologia de microdureza que permita acompanhar com confiabilidade, a alteração das propriedades mecânicas do material ao longo de sua espessura, através da avaliação individual do efeito do tipo de indentador, da carga máxima, do tempo de pausa da carga máxima, da velocidade de carregamento e descarregamento, entre outros parâmetros fundamentais da técnica;

Com a metodologia otimizada, fazer uma correlação mais precisa da microdureza instrumentada com as propriedades mecânicas em escala macroscópica, tais como tensão no limite escoamento e módulo de elasticidade, trabalhando com um número mínimo de 10 indentações por análise. Além disso, planejar um estudo completo das propriedades mecânicas dependentes do tempo, sobre um carregamento constante, por exemplo, variando-se a carga e o tempo;

Analisar a hipótese de aplicação de um planejamento fatorial com superfície de resposta, sobre as principais variáveis que influenciam a técnica de microdureza instrumentada, visando corroborar para a identificação de uma condição ótima de trabalho, simulando as condições experimentais antes de partir para os testes de bancada;

Realizar análises de DSC de todas as regiões da amostra envelhecida para verificar com maior confiabilidade se o efeito da mudança da cristalinidade afeta, ou não, regiões do volume com um todo;

Realizar ensaios de variação de massa com maior número de intervalos de tempos de pesagem nos primeiros dias de envelhecimento, visando calcular um coeficiente de difusão mais confiável, e avaliar melhor se o comportamento da difusão é ou não Fickiano;

Estudar melhor as modificações percebidas nos picos de difração de raios-X e calcular os parâmetros de rede da cela unitária do PEEK com e sem envelhecimento, vislumbrando um melhor entendimento das prováveis transições cristalinas ocorridas, após o envelhecimento prolongado em etanol anidro e hidratado, mesmo que sejam superficiais, as quais podem estar associadas à queda na intensidade de alguns picos de difração, de alguns materiais envelhecidos, como foi observado pelas análises de DRX.

## Capítulo 7: Referências bibliográficas

ADAN, O. C. G., VAN DER WEL, G.K., “Moistures transport and equilibrium in organic coatings”. *HERON*, Vol. 43, N°2, pp. 125 - 152, 2000.

AKCELRUD, L., *Fundamentos de ciência dos polímeros*. 1ª Edição, Barueri, SP, Editora Manole, 2007.

ALCHIKH, M., *et al.*, “Mechanochemical degradation of poly(vinyl fluoride) by sodium hydroxide measured by microindentation”. *Journal of Materials Science*, Vol. 45, pp. 2311 - 2316, 2010.

ALVES, A. L., *Preparação e caracterização de compósitos condutores obtidos a partir da borracha natural com raspa de negro de fumo*. Tese de Doutorado, UNESP, Presidente Prudente, SP, 2009.

ANDERSON, D. P., KUMAR, S., “Crystallization and morphology of poly(aryl-ether-ether ketone)”. *Polymer*, Vol. 27, pp. 328 - 336, 1986.

ABNT NBR 7465 Norma: Plástico - Determinação da dureza Shore. São Paulo, SP, 1982;

API Technical Report 17TR2: The ageing of PA-11 in flexible pipes. American Petroleum Institute, First edition, Washington, USA, 2003.

ASTM D 5023-07 Standard: *Dynamic mechanical properties: Determination and report of procedures*. American Society for Testing Materials, West Conshohocken Pennsylvania, Estados Unidos, 2007.

ASTM D 4065-01 Standard: *Dynamic mechanical properties: In flexure (three-point bending)*. American Society for Testing Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, Estados Unidos, 2001.

ASTM D 543-06 Standard: *Standard practices for evaluating the resistance of plastics to chemical reagents*. American Society for Testing Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, Estados Unidos, 2006.

ASTM D638-10 Standard: *Standard test method for tensile properties of plastics*. American Society for Testing and Materials. American Society for Testing Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, Estados Unidos, 2010.

ASTM D 3418 Standard: *Standard test method for transition temperature and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry*. West Conshohocken, Pennsylvania, Estados Unidos, 2008.

ASTM D2240-05 Standard: *Standard test method for rubber property - Durometer Hardness*. West Conshohocken, Pennsylvania, Estados Unidos, 2005.

ASTM D 570-10 Standard: *Standard test method for water absorption of plastics*. American Society for Testing Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, Estados Unidos, 2010.

ATTWOOD, T. E., *et al.*, *apud* NGUYEN, H. X., ISHIDA, H., "Poly(aryl-ether-ether-ketone) and its advanced composites: A review". *Polymer Composites*, Vol. 8, pp. 57 - 73, 1987.

ATTWOOD, J., *et al.* "The effects of ageing by ultraviolet degradation of recycled polyolefin blends". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 21, pp. 3407 - 3415, 2006.

AZEVEDO, *et al.*, "Aplicação de indentação instrumentada na caracterização mecânica de poliuretana derivada de óleo de mamona". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Vol. 19, N° 4, pp. 336 - 343, 2009.

AZEVEDO, F. M., *Proposta de algoritmo para detecção de vazamentos em oleodutos utilizando análise frequencial de sinais de pressão*. Dissertação de Mestrado. UFRN, Natal, RN, 2009.

BISPO, C. E. R., *Efeito do envelhecimento da poliamida 11 em petróleo sobre as propriedades térmicas e mecânicas*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

BLASS, A., *Processamento de polímeros*. 2ª Edição, Florianópolis, SC, Editora da UFSC, 1988.

BLUNDEL, D. J., DAWSON, P.C., *apud* NGUYEN, H. X., ISHIDA, H., “Poly(aryl-ether-ether-ketone) and its advanced composites: A review”. *Polymer Composites*, Vol. 8, Issue 5, pp. 57 - 73, 1987.

SANTOS, R., MARTINS, J. G., *Materiais de Construção: Plásticos*. 2ª Edição. Cidade do Porto, Portugal, 2010.

BUGGY, M., CAREW, A., “The effect of thermal ageing on carbon fibre-reinforced polyetheretherketone (PEEK). Part II Morphological changes”. *Journal of Materials Science*, Vol. 29, N° 8, pp. 2225 - 2259, 1994.

CALLISTER, W. D., *Materials science and engineering. An introduction*. 5th Edition, New York, NY, John Wiley & Sons, 2000.

CANEVAROLLO Jr., S. V., *Ciência do polímeros. Um texto básico para engenheiros*. 2ª Ed., São Paulo, SP, Editora Artilibler, 2001.

CANEVAROLO Jr., S. V., *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo, SP, Editora Artiliber, 2004.

CARVALHO E. P., *et al.*, “Produção e uso de etanol combustível no Brasil”. São Paulo, SP, 2007.

CONTE, N., RANDALL X. Application’s bulletin: Investigation of creep behavior using micro or nanoindentation tester (MHT/NHT). Switzerland, USA, 2006.

COPADANNO, V., *et al.*, “Effect of physical aging on the properties of films of amorphous poly(ether ether ketone) (PEEK)”. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 65, pp. 2635 - 2641, 1997.

D’AMORE, A., *et al.*, “The effect of physical aging on the long-term properties of poly-ether-ether-ketone (PEEK) and PEEK based composites”. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 39, pp. 1163 - 1174, 1990.

DAVIS, D. D., LOVINGER, A. J., *apud* NGUYEN, H. X., ISHIDA, H., “Poly(aryl-ether-ether-ketone) and its advanced composites: A review”. *Polymer Composites*, Vol. 8, Issue 5, pp. 57 - 73, 1987.

DÍEZ-PASCUAL, A. M., *et al.*, "Synthesis and characterization of poly(ether ether ketone) derivatives obtained by carbonyl reduction", *Macromolecules*, Vol. 42, pp. 6885 - 6892, 2009.

FLORES, *et al.*, "Microhardness studies of chain-extended PE: III. Correlation with yield stress and elastic modulus". *Polymer*. Vol. 41, pp. 5431 - 535, 1999.

GIANTES, T. W., "Crystallinity and dielectric properties of PEEK, poly(ether ether ketone)", *IEEE Dielectrics and Electrical Insulation Society*, Vol. 1, N°6, pp. 991 - 999, 1994.

HAY, J. N., KEMMISHT, D. J., "Environmental stress crack resistance and absorption of low-molecular-weight penetrants by poly(aryl ether ether ketone)". *Polymer*, Vol. 29, pp. 613 - 618, 1988.

HEARLE, J. W. S., *Polymers and their properties: fundamentals of structure and mechanics*. Editora Prentice Hall Europe, Chichester, West Sussex, 1982.

HERTZBERG, R. W., *Deformation and fracture mechanics of engineering materials*, Editora John Wiley & Sons, New York, NY, pp. 206-210, 1976.

HU, Y., *et al.*, "Nanoindentation studies on nylon 11/clay nanocomposites". *Polymer Testing*. Vol. 25, pp. 492 - 497, 2006.

JACQUES, B., *et al.*, "Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water", *Polymer*, Vol. 43, pp. 6439 - 6447.

JANK, M. S., *Perspectivas para o setor sucroalcooleiro no Brasil*. <[http://www.portalunica.com.br/portalunica/files/referencia\\_palestraseapresentacoes\\_apresentacoes-65 -Arquivo.pdf](http://www.portalunica.com.br/portalunica/files/referencia_palestraseapresentacoes_apresentacoes-65 -Arquivo.pdf)>. Acessado 21 de Outubro de 2009.

JOLLY, L., *et al.*, "Microstructure evolution in polyamide PA11 under small uniaxial extension", *Polymer*, Vol. 43, pp. 6839 - 6851, 2002.

KOCH, T., SEIDLER, S., "Correlations between indentation hardness and yield stress in thermoplastic polymers". *Journal Compilation*, Vol. 45, pp. 26 - 33, 2009.

KOULOURI, *et al.*, "Reactive compatibilization of aliphatic polyamides with functionalized polyethylenes". *Polymer*, Vol. 38 N° 16, pp.4185 - 4192, 1997.

KURTZ, S. M., DEVINE, J. N., "PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants". *Biomaterials*, Vol. 28, pp. 4845 - 4869, 2008.

LADIK, J. J., "The effect of rotations around all 11 single bonds in the unit cell of nylon-11 on the free energy of a disordered chain". *Journal of Molecular Structure (theochem)*. Vol. 547, cap. 1-3, pp.13 - 16, 2001.

LAGE, R. O., *Processamento e caracterização do polietileno reticulado por Silano*. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

LAI, Y. H., *et al.*, "On the PEEK composites reinforced by surface-modified nano-silica". *Materials Science and Engineering*, Vol. 458, pp. 158 - 169, 2007.

LAPONNI, J. C., *Estatística usando o Excel*. 4ª Edição, Rio de Janeiro, Editora LTC, 2004.

LOTTI, C., *Influência das condições de processamento na morfologia e nas propriedades mecânicas de sistemas poliméricos moldados por injeção e sua predição através de redes neurais artificiais*. Tese de Doutorado, UFSCAR, São Carlos, 2004.

MACIEL, G. O., *Avaliação comparativa da poliamida 11 e da poliamida 6 em diferentes estágios de Envelhecimento*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, 2005.

MARTIN, J. P., *et al.*, "Solvent-induced crystallization of amorphous poly(ether ether ketone) by acetone". *Polymer*, Vol. 37, N°20, pp. 4573 - 4578, 1996.

MEYER, A., *et al.*, "Characterizing and modeling the hydrolysis of polyamide-11 in pH 7 water environment". *Macromolecules*, Vol. 35, pp. 2784 - 2798, 2002.

MEGIOLARO, M., "Primeiro encontro de logística de exportação de etanol-Alcoolduto Centro-Oeste-Sudeste". São Paulo, SP, 2009.

MONTEIRO, *et al.*, *Caracterização de polímeros. Determinação do peso molecular e análises térmicas*. Rio de Janeiro, RJ, Editora E-paper Serviços Editoriais, 2001.

MOFFATT, W. G., *et al.*, *Ciência dos materiais 1. Estruturas*. Editora Livros Técnicos e Científicos Ltda., 1972.

MONTGOMERY *et al.*, *Estatística Aplicada à Engenharia*. 2ª Edição, Rio de Janeiro, Editora Elsevier, 2005.

MOREIRA, A. N., *et al.*, “Corrosividade do etanol anidro, do etanol hidratado e da mistura combustível E25 (25% etanol/75% gasolina)”. *Revista Alcoolbrás*, N°.128, pp. 42 - 48, 2010.

NADAM, B., *et al.*, “Crystallization and melting behavior of poly(ether etherketone)/poly(aryl ether sulfone) Blends”. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, pp. 2906 - 2918, 2003.

NEOG, P., *Diffusion in polymers*. Editora Marcel Dekker. New York, USA, 1996.

NETO, V. C., *Análise de viabilidade da cogeração de energia elétrica em ciclo combinado com gaseificação de biomassa de cana-de-açúcar e gás natural*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.

NGUYEN, H. X., ISHIDA, H., “Poly(aryl-ether-ether-ketone) and its advanced composites: A review”. *Polymer Composites*, Vol. 8, pp. 57 - 73, 1987.

NOVAES, J. P. Z., *Avaliação do comportamento dinâmico e evolução estrutural das poliamidas 6 e 11 em diferentes estágios de envelhecimento*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

OLIVEIRA, L. M., *et al.*, “Gama irradiation effects on poly(hydroxybhtyrate)”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, pp. 2157 – 2162, 2006.

OLIVER, W. C., PHARR, G. M., “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments”. *Journal of Materials Research*, Vol. 7, N°6, pp. 1564 - 1583, 1992.

OLIVER, W. C., PHARR, G. M., “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology”. *Journal of Materials Research*, Vol. 19, N°1, pp. 2 - 13, 2004.

OSBORN, B. N., BLUNDELL, D. J., “The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone)”, *Polymer*, Vol. 24, pp. 953 - 958, 1983.

OTA, W. N., *Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional*, Dissertação de Mestrado, PIPE/UFPR, Curitiba, PR, 2004.

PATEL, P., *et al.*, “Mechanism of thermal decomposition of poly(Ether Ether Ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies”. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, pp. 709 - 718, 2010.

PERREUX, D., *et al.*, “A study of the coupling between the phenomena of water absorpition and damage in glass/epoxy composite pipes”. *Composites Science and Technology*, Vol. 57, pp. 1403 – 1413, 1997.

Petrobras. Norma técnica N-0464. *Construção, montagem e condicionamento de duto terrestre*. Revisão H, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

RAE, P. J., *et al.*, “The mechanical properties of poly(ether-ether-ketone) (PEEK) with emphasis on the large compressive strain response”. *Polymer*, Vol. 48, pp. 598 - 615, 2007.

Relatório técnico (Rilsan). *Rilsan thermoplastic polymers for off-shore flexible pipes*. Philadelphia: ATOFINA Chemicals, 2003.

Resolução ANP N° 36. *Especificações do álcool etílico anidro combustível (AEAC) e do álcool etílico hidratado (AEHC) comercializados pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional, consoante às disposições contidas no Regulamento Técnico nº 7/2005*. Brasília, DF, 2010.

SATO, M., UEDA, M., “Synthesis of aromatic poly(ether ketones)”. *Macromolecules*, Vol. 20, pp. 2675 - 2678, 1987.

SERPE, G., CHAUPART, N., “Relaxation-structure relationship in bulk and plasticized polyamide 11”. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 34, pp. 2351 - 2365, 1996.

SERPE, G., *et al.*, "Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis". *Polymer*, Vol. 39, N° 6 e 7, pp. 1375 - 1380, 1998.

SHAW, M.T., MACKNIGHT, W.J., *Introduction to polymer viscoelasticity*. 3ª Ed. Wiley Interscience. New Jersey, 2005.

SIESLER. H. W., WU PEIYI, "The Diffusion of alcohols and water in polyamide 11: A study by fourier-transform near-infrared spectroscopy". *Macromolecules*, Vol.143, pp. 323 - 336, 1999.

SKOOG, D. A., *Princípios de análise instrumental*. 5ª Edição, Editora Bookman, Porto Alegre, RS, 2002.

SOBRINHO, L. L., *Desenvolvimento de matriz polimérica para material compósito visando o reforço de dutos de aço*. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

SOUZA, R. A. Resistência estrutural de dutos sanduíche sob pressão externa, flexão longitudinal e carregamento térmico. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

SPRINGER G. S., *et al.*, "Effects of thermal spiking on graphite-epoxy composites" *Journal of Composites Materials*, Vol. 13, pp. 17 - 34, 1979.

STUART, B. H., WILLIAMS, D. R., "A study of the absorption of chlorinated organic solvents by poly(ether ether ketone) using vibrational spectroscopy". *Polymer*, Vol. 36, N°. 22, pp. 4209 - 4213, 1995

TARPANI, J. R., *et al.*, "Análise térmica do laminado PEEK/Carbono submetido a diferentes rotas de processamento". *Revista Matéria*, Vol. 11, N°3, pp. 322 - 339, 2006.

THRONE, J. L., *et al.*, *Polymer engineering principles: properties, processes and tests for design*. New York, Editora Hanser Gardner Publications, 1993.

TOLMASQUIM, M. T., *et al.*, "Perspectivas para o etanol no Brasil". Governo Federal/Ministério de Minas e Energia. Relatório dos Cadernos de Energia da EPE (Empresa Brasileira de Pesquisa Energética). Rio de Janeiro, RJ, 2008.

TORRES, A. A. U., *Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo*. Dissertação de Mestrado, PUC - Rio (Departamento de Engenharia de Materiais - DEMA), Rio de Janeiro, RJ, 2007.

VIANA, C. "Uma vitrine de dutos". Encontro "Rio Pipeline 2007". Rio Cidade Nova Convention Center, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

YANG, Z., *et al.*, "Synthesis, morphology, and melting behavior of poly(ether ether ketone) of different molecular weights". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 114, pp. 2060 - 2070, 2009.

YILMAZ, T., SINMAZÇELIK T., "Thermal aging effects on mechanical and tribological performance of PEEK and short fiber reinforced PEEK composites", *Materials and Design*, Vol. 28, pp. 641 - 648, 2007.

ZHANG, A., *et al.*, "Synthesis of poly(ether ether ketone) assisted by microwave irradiation and its characterization", *Polymer Bulletin*, Vol. 61, pp. 157 - 163, 2008.

ZHANG, Q., *et al.*, "Crystal transitions of Nylon 11 under drawing and annealing", *Polymer*, Vol. 42, pp.5543 - 5547, 2001.

ZHANG, Q., *et al.*, "Influence of annealing on structure of nylon 11". *Macromolecules*, Vol. 33, pp. 5999 - 6005, 2000.

WASILKOSKI, C. M., *Comportamento mecânico dos materiais poliméricos*. Tese de Doutorado, PIPE/UFPR, Curitiba, PR, 2006.

WERTH, M., *et al.*, *apud* MACIEL, G.O., *Avaliação comparativa da poliamida 11 e da poliamida 6 em diferentes estágio de envelhecimento*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, 2005.

WERTH, M., *et al.*, "Polyamide 11 a high tenacity thermoplastic, its material properties and the influence of ageing in offshore conditions", OMAE 2002 - 28570, Oslo, Noruega.

WHITE, J. L., RHEE, S., "Investigation of structure development in polyamide 11 and polyamide 12 tubular film extrusion", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 42, N°1, pp. 134 - 141, 2002.

< [http://www.victrex.com/docs/literature-docs/ChemicalResistanceBrochureen\\_br.pdf](http://www.victrex.com/docs/literature-docs/ChemicalResistanceBrochureen_br.pdf) >  
Acessado em 30 de Janeiro de 2012.

<[http://www.craftechind.com/Materials%20PDF%27s/PEEK%20Ultra\\_High\\_PurityVictrex.pdf](http://www.craftechind.com/Materials%20PDF%27s/PEEK%20Ultra_High_PurityVictrex.pdf) > Acessado em 31 de Janeiro de 2012.

< <http://www.ptli.com/testlopedia/tests/DurometerShore-d2240.asp> >. Acessado em 20 de Dezembro de 2011.

< [http://www.arkema-inc.com/literature\\_techpoly.cfm?pag=1037](http://www.arkema-inc.com/literature_techpoly.cfm?pag=1037) >. Acessado em 09 de Janeiro de 2012.

< <http://victrex.com/br/products/victrex-peek-polymers/processing/.php> >.  
Acessado em 17 de Outubro de 2010.

< <http://victrex.com/br/products/victrex-peek-polymers/victrex-peek-polymers.php> >.  
Acessado em 17 de Outubro de 2010.

< [http://victrex.com/docs/literature-docs/619CompositeFlyeren\\_br.pdf](http://victrex.com/docs/literature-docs/619CompositeFlyeren_br.pdf) >.  
Acessado em 17 de Outubro de 2010.

< <http://www.deboni.he.com.br/etanol.pdf> >. Acessado em 20 de Outubro de 2010.

< <http://www.plastico.com.br/revista/pm415/engenharia/engenharia02.html> >.  
Acessado em 17 de Outubro de 2010.

<<http://www.tecnologiademateriais.com.br/painelaero/apresentacoes/Victrex.pdf>>.  
Acessado em 17 de Outubro de 2010.

Anexo 1: Tabela de Distribuição F e Tabela de Distribuição *t Student*.

Distribuição F

$\alpha$	Colunas: Graus de Liberdade Numerador.						Linhas: Graus de Liberdade Denominador.							
0,05	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	243	244	246	248
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,40	19,41	19,43	19,45
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,76	8,74	8,70	8,66
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,94	5,91	5,86	5,80
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,70	4,68	4,62	4,56
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,03	4,00	3,94	3,87
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,60	3,57	3,51	3,44
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,31	3,28	3,22	3,15
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,10	3,07	3,01	2,94
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,94	2,91	2,85	2,77
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,82	2,79	2,72	2,65
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,72	2,69	2,62	2,54
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,63	2,60	2,53	2,46
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,57	2,53	2,46	2,39
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,51	2,48	2,40	2,33
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,46	2,42	2,35	2,28
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,41	2,38	2,31	2,23
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,37	2,34	2,27	2,19
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,34	2,31	2,23	2,16
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,31	2,28	2,20	2,12
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,28	2,25	2,18	2,10
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,26	2,23	2,15	2,07
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,24	2,20	2,13	2,05
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,22	2,18	2,11	2,03
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,20	2,16	2,09	2,01
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,18	2,15	2,07	1,99
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,17	2,13	2,06	1,97
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,15	2,12	2,04	1,96
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,14	2,10	2,03	1,94
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,13	2,09	2,01	1,93
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,04	2,00	1,92	1,84
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,03	1,99	1,95	1,87	1,78
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,95	1,92	1,84	1,75
70	3,98	3,13	2,74	2,50	2,35	2,23	2,14	2,07	2,02	1,97	1,93	1,89	1,81	1,72
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,13	2,06	2,00	1,95	1,91	1,88	1,79	1,70
90	3,95	3,10	2,71	2,47	2,32	2,20	2,11	2,04	1,99	1,94	1,90	1,86	1,78	1,69
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93	1,89	1,85	1,77	1,68
500	3,86	3,01	2,62	2,39	2,23	2,12	2,03	1,96	1,90	1,85	1,81	1,77	1,69	1,59
1.000	3,85	3,00	2,61	2,38	2,22	2,11	2,02	1,95	1,89	1,84	1,80	1,76	1,68	1,58

Distribuição t Student

	Intervalo de Confiança					
Duas caudas	80%	90%	95%	98%	99,00%	99,90%
Uma cauda	90%	95%	98%	99%	99,50%	99,95%
	Nível de Significância					
Duas caudas	0,20	0,10	0,05	0,02	0,010	0,0010
Uma cauda	0,10	0,05	0,03	0,01	0,005	0,0005
<i>Grau de liberdade (g. l.)</i>	Pontos percentuais da distribuição					
1	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619
2	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,599
3	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,924
4	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
6	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,768
24	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690
28	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659
30	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
31	1,309	1,696	2,040	2,453	2,744	3,633
32	1,309	1,694	2,037	2,449	2,738	3,622
33	1,308	1,692	2,035	2,445	2,733	3,611
34	1,307	1,691	2,032	2,441	2,728	3,601
35	1,306	1,690	2,030	2,438	2,724	3,591
36	1,306	1,688	2,028	2,434	2,719	3,582
37	1,305	1,687	2,026	2,431	2,715	3,574
38	1,304	1,686	2,024	2,429	2,712	3,566
39	1,304	1,685	2,023	2,426	2,708	3,558
40	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
41	1,303	1,683	2,020	2,421	2,701	3,544
42	1,302	1,682	2,018	2,418	2,698	3,538
43	1,302	1,681	2,017	2,416	2,695	3,532
44	1,301	1,680	2,015	2,414	2,692	3,526
45	1,301	1,679	2,014	2,412	2,690	3,520
46	1,300	1,679	2,013	2,410	2,687	3,515
47	1,300	1,678	2,012	2,408	2,685	3,510
48	1,299	1,677	2,011	2,407	2,682	3,505
49	1,299	1,677	2,010	2,405	2,680	3,500
50	1,299	1,676	2,009	2,403	2,678	3,496

## Anexo 2: Resultados dos Testes F e *t Student*.

a) Resultados dos Testes F e *t Student*, para as propriedades mecânicas de tração (módulo de elasticidade, limite de escoamento e deformação no limite de escoamento) do PEEK e da Poliamida 11.

### Módulo de elasticidade (PEEK)

Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste <i>t</i> ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	$F_0$	$F_\alpha$	Decisão	Resultado	$t_0$	$t_\alpha$	Decisão	Resultado
Populações de dados comparadas								
PEEK virgem/1 mês em etanol anidro (60°C)	5,15	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	0,46	1,86	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem/1 mês em etanol hidratado (60°C)	9,01	6,39	Rejeita $H_0$	$s_1^2 \neq s_2^2$	1,00	2,01	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem/3 meses em etanol anidro (60°C)	3,89	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-0,57	1,86	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem/3 meses em etanol hidratado(60°C)	6,17	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	0,26	1,86	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$

### Tensão no limite de escoamento (PEEK)

Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste <i>t</i> ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	$F_0$	$F_\alpha$	Decisão	Resultado	$t_0$	$t_\alpha$	Decisão	Resultado
Populações de dados comparadas								
PEEK virgem/1 mês em etanol anidro (60°C)	1,10	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-0,61	1,86	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem/1 mês em etanol hidratado (60°C)	2,26	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	5,99	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK virgem/3 meses em etanol anidro (60°C)	2,58	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	0,14	1,86	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem/3 meses em etanol hidratado(60°C)	3,29	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	11,32	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

### Deformação no limite de escoamento (PEEK)

Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste <i>t</i> ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	$F_0$	$F_\alpha$	Decisão	Resultado	$t_0$	$t_\alpha$	Decisão	Resultado
Populações de dados comparadas								
PEEK virgem/1 mês em etanol anidro (60°C)	1,26	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	3,55	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK virgem/1 mês em etanol hidratado (60°C)	4,31	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	7,99	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK virgem/3 meses em etanol anidro (60°C)	6,04	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	7,22	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK virgem/3 meses em etanol hidratado (60°C)	1,18	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	2,58	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

### Módulo de elasticidade (PA 11)

Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste <i>t</i> ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	$F_0$	$F_\alpha$	Decisão	Resultado	$t_0$	$t_\alpha$	Decisão	Resultado
Populações de dados comparadas								
PA 11 virgem/1 mês em etanol anidro (60°C)	1,12	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	119,05	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem/1 mês em etanol hidratado (60°C)	1,01	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	108,58	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem/3 meses em etanol anidro (60°C)	10,14	6,39	Rejeita $H_0$	$s_1^2 \neq s_2^2$	179,23	2,01	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem/3 meses em etanol hidratado(60°C)	1,57	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	106,78	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

### Tensão no limite de escoamento (PA 11)

Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste <i>t</i> ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	$F_0$	$F_\alpha$	Decisão	Resultado	$t_0$	$t_\alpha$	Decisão	Resultado
Populações de dados comparadas								
PA 11 virgem/1 mês em etanol anidro (60°C)	10,80	6,39	Rejeita $H_0$	$s_1^2 \neq s_2^2$	9,71	2,01	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem/1 mês em etanol hidratado (60°C)	1,43	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	5,56	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem/3 meses em etanol anidro (60°C)	6,02	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	9,95	2,01	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem/3 meses em etanol hidratado(60°C)	2,08	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	6,76	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

### Deformação no limite de escoamento (PA 11)

Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste <i>t</i> ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	$F_0$	$F_\alpha$	Decisão	Resultado	$t_0$	$t_\alpha$	Decisão	Resultado
Populações de dados comparadas								
PA 11 virgem/1 mês em etanol anidro (60°C)	1,03	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-11,39	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem/1 mês em etanol hidratado (60°C)	1,30	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-11,32	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem/3 meses em etanol anidro (60°C)	1,59	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-13,27	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem/3 meses em etanol hidratado (60°C)	1,77	6,39	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-4,67	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

b) Resultados dos Testes F e *t Student*, para comparação das médias entres os pontos constituintes das curvas de variação de massa do PEEK e da Poliamida 11.

**Varição de massa (PEEK)**

Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste t ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	$F_0$	$F_\alpha$	Decisão	Resultado	$t_0$	$t_\alpha$	Decisão	Resultado
<b>Populações de dados comparadas</b>								
PEEK 14 e 30 dias em etanol anidro (60°C)	2,19	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	2,19	1,86	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK 14 e 30 dias em etanol hidratado (60°C)	1,79	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-3,64	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK 14 e 60 dias em etanol anidro (60°C)	1,00	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-2,46	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK 14 e 60 dias em etanol hidratado (60°C)	3,35	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-5,07	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK 14 e 90 dias em etanol anidro (60°C)	1,14	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-6,31	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK 14 e 90 dias em etanol hidratado (60°C)	4,30	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-8,19	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK 14 e 120 dias em etanol anidro (60°C)	1,80	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-10,95	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK 14 e 120 dias em etanol hidratado (60°C)	1,54	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-12,84	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK 30 e 60 dias em etanol anidro (60°C)	6,35	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-4,01	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK 30 e 60 dias em etanol hidratado (60°C)	1,87	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-1,97	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK 30 e 90 dias em etanol anidro (60°C)	3,53	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-2,04	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK 30 e 90 dias em etanol hidratado (60°C)	2,51	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-2,96	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK 30 e 120 dias em etanol anidro (60°C)	4,67	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-4,70	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK 30 e 120 dias em etanol hidratado (60°C)	2,92	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-6,50	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK 60 e 90 dias em etanol anidro (60°C)	3,57	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-2,04	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK 60 e 90 dias em etanol hidratado (60°C)	4,36	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-0,156	1,86	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK 60 e 120 dias em etanol anidro (60°C)	4,67	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-4,70	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK 60 e 120 dias em etanol hidratado (60°C)	5,19	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-2,94	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK 90 e 120 dias em etanol anidro (60°C)	1,32	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-4,06	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK 90 e 120 dias em etanol hidratado (60°C)	1,19	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-4,69	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

**Varição de massa (PA 11)**

Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste t ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	$F_0$	$F_\alpha$	Decisão	Resultado	$t_0$	$t_\alpha$	Decisão	Resultado
<b>Populações de dados comparadas</b>								
PA 11 14 e 30 dias em etanol anidro (60°C)	114,71	6,39	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	0,78	2,01	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PA 11 14 e 30 dias em etanol hidratado (60°C)	6,21	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	0,33	1,86	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PA 11 14 e 60 dias em etanol anidro (60°C)	29,69	6,39	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	2,50	2,01	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 14 e 60 dias em etanol hidratado (60°C)	4,67	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	0,40	1,86	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PA 11 14 e 90 dias em etanol anidro (60°C)	6,55	6,39	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	4,06	2,01	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 14 e 90 dias em etanol hidratado (60°C)	4,96	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	2,21	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 14 e 120 dias em etanol anidro (60°C)	9,46	6,39	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	8,33	2,01	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 14 e 120 dias em etanol hidratado (60°C)	17,25	6,39	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	3,83	2,01	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 30 e 60 dias em etanol anidro (60°C)	3,86	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	0,45	1,86	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PA 11 30 e 60 dias em etanol hidratado (60°C)	4,81	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	0,18	1,86	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PA 11 30 e 90 dias em etanol anidro (60°C)	16,77	6,39	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	0,26	2,01	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PA 11 30 e 90 dias em etanol hidratado (60°C)	1,24	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	3,44	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 30 e 120 dias em etanol anidro (60°C)	1,57	6,39	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	1,70	2,01	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PA 11 30 e 120 dias em etanol hidratado (60°C)	2,77	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	6,66	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 60 e 90 dias em etanol anidro (60°C)	4,34	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-0,42	1,86	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PA 11 60 e 90 dias em etanol hidratado (60°C)	3,86	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	1,91	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 60 e 120 dias em etanol anidro (60°C)	3,01	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	2,15	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 60 e 120 dias em etanol hidratado (60°C)	5,19	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-2,94	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 90 e 120 dias em etanol anidro (60°C)	1,44	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	3,94	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 90 e 120 dias em etanol hidratado (60°C)	3,45	6,39	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	2,06	1,86	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

c) Resultados dos Testes F e *t Student* para a densidade de Arquimedes.

Densidade de Arquimedes (PEEK)								
Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste t ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	Populações de dados comparadas	F <sub>0</sub>	F <sub>α</sub>	Decisão	Resultado	t <sub>0</sub>	t <sub>α</sub>	Decisão
PEEK antes e após 14 dias em etanol anidro (60°C)	1,34	6,39	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-3,81	1,86	Rejeita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> ≠ μ <sub>2</sub>
PEEK antes e após 14 dias em etanol hidratado (60°C)	1,98	6,39	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,04	1,86	Aceita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> = μ <sub>2</sub>
PEEK antes e após 30 dias em etanol anidro (60°C)	245,93	6,39	Rejeita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> ≠ s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	1,70	2,13	Aceita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> = μ <sub>2</sub>
PEEK antes e após 30 dias em etanol hidratado (60°C)	41,45	6,39	Rejeita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> ≠ s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-101,94	2,13	Rejeita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> ≠ μ <sub>2</sub>
PEEK antes e após 60 dias em etanol anidro (60°C)	20,25	6,39	Rejeita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> ≠ s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-0,80	2,13	Aceita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> = μ <sub>2</sub>
PEEK antes e após 60 dias em etanol hidratado (60°C)	15,54	6,39	Rejeita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> ≠ s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	2,95	2,01	Rejeita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> ≠ μ <sub>2</sub>
PEEK antes e após 90 dias em etanol anidro (60°C)	5,30	6,39	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-3,75	1,86	Rejeita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> ≠ μ <sub>2</sub>
PEEK antes e após 90 dias em etanol hidratado (60°C)	23,3	6,39	Rejeita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> ≠ s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-3,57	2,13	Rejeita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> ≠ μ <sub>2</sub>
PEEK antes e após 120 dias em etanol anidro (60°C)	21,4	6,39	Rejeita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> ≠ s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-3,22	2,01	Rejeita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> ≠ μ <sub>2</sub>
PEEK antes e após 120 dias em etanol hidratado (60°C)	1,6	6,39	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	9,16	2,01	Rejeita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> ≠ μ <sub>2</sub>

Densidade de Arquimedes (PA 11)								
Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste t ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	Populações de dados comparadas	F <sub>0</sub>	F <sub>α</sub>	Decisão	Resultado	t <sub>0</sub>	t <sub>α</sub>	Decisão
PA 11 antes e após 14 dias em etanol anidro (60°C)	19,37	6,39	Rejeita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> ≠ s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	24,88	2,13	Rejeita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> ≠ μ <sub>2</sub>
PA 11 antes e após 14 dias em etanol hidratado (60°C)	4,06	6,39	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	43,21	1,86	Rejeita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> ≠ μ <sub>2</sub>
PA 11 antes e após 30 dias em etanol anidro (60°C)	3,06	6,39	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	20,51	1,86	Rejeita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> ≠ μ <sub>2</sub>
PA 11 antes e após 30 dias em etanol hidratado (60°C)	4,87	6,39	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	32,56	1,96	Rejeita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> ≠ μ <sub>2</sub>
PA 11 antes e após 60 dias em etanol anidro (60°C)	1,83	6,39	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	31,86	1,86	Rejeita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> ≠ μ <sub>2</sub>
PA 11 antes e após 60 dias em etanol hidratado (60°C)	2,84	6,39	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	38,20	1,89	Rejeita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> ≠ μ <sub>2</sub>
PA 11 antes e após 90 dias em etanol anidro (60°C)	1,19	6,39	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	30,98	1,86	Rejeita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> ≠ μ <sub>2</sub>
PA 11 antes e após 90 dias em etanol hidratado (60°C)	31,17	6,39	Rejeita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> ≠ s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	3,25	2,13	Rejeita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> ≠ μ <sub>2</sub>
PA 11 antes e após 120 dias em etanol anidro (60°C)	2,16	6,39	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	53,47	1,86	Rejeita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> ≠ μ <sub>2</sub>
PA 11 antes e após 120 dias em etanol hidratado (60°C)	1,21	6,39	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	35,74	1,86	Rejeita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> ≠ μ <sub>2</sub>

d) Resultados dos Testes F e *t Student* para a Dureza Shore D.

Dureza Shore D (PEEK)								
Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste t ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	Populações de dados comparadas	F <sub>0</sub>	F <sub>α</sub>	Decisão	Resultado	t <sub>0</sub>	t <sub>α</sub>	Decisão
PEEK antes e após 30 dias em etanol anidro (60°C)	1,38	3,18	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	1,18	1,73	Aceita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> = μ <sub>2</sub>
PEEK antes e após 30 dias em etanol hidratado (60°C)	2,05	3,18	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-0,68	1,73	Aceita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> = μ <sub>2</sub>
PEEK antes e após 90 dias em etanol anidro (60°C)	2,52	3,18	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,60	1,73	Aceita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> = μ <sub>2</sub>
PEEK antes e após 90 dias em etanol hidratado (60°C)	1,72	3,18	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,83	1,73	Aceita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> = μ <sub>2</sub>

Dureza Shore D (PA 11)								
Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste t ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	Populações de dados comparadas	F <sub>0</sub>	F <sub>α</sub>	Decisão	Resultado	t <sub>0</sub>	t <sub>α</sub>	Decisão
PA 11 antes e após 30 dias em etanol anidro (60°C)	2,05	3,18	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,47	1,73	Aceita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> = μ <sub>2</sub>
PA 11 antes e após 30 dias em etanol hidratado (60°C)	1,11	3,18	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-0,68	1,73	Aceita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> = μ <sub>2</sub>
PA 11 antes e após 90 dias em etanol anidro (60°C)	2,52	3,18	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,60	1,73	Aceita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> = μ <sub>2</sub>
PA 11 antes e após 90 dias em etanol hidratado (60°C)	1,72	3,18	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,83	1,73	Aceita H <sub>0</sub>	μ <sub>1</sub> = μ <sub>2</sub>

e) Resultados dos Testes F e *t Student* para a microdureza Berkovich ( $H_{it}$ ), módulos elásticos instrumentados ( $E_{it}$ ) e profundidades máximas ( $h_{máx.}$ ) do PEEK polido e sem polimento.

**Microdureza Vickers do PEEK polido e sem polimento**

Teste Populações de dados comparadas	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste t ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	$F_0$	$F_\alpha$	Decisão	Resultado	$t_0$	$t_\alpha$	Decisão	Resultado
Matriz M1 e Matriz M2(matrizes sem polimento)	2,33	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	1,01	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M1 e Matriz M3 (matrizes sem polimento)	2,21	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	1,07	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M1 e Matriz M4 (matrizes sem polimento)	1,15	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	1,21	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M2 e Matriz M3 (matrizes sem polimento)	1,05	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	0,03	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M2 e Matriz M4 (matrizes sem polimento)	2,09	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-0,02	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M3 e Matriz M6 (matrizes sem polimento)	1,98	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-0,06	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M5 e Matriz M6 (matrizes polidas)	6,37	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	1,74	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M5 e Matriz M7 (matrizes polidas)	6,31	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	2,90	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M5 e Matriz M8 (matrizes polidas)	1,52	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	5,42	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M6 e Matriz M7 (matrizes polidas)	1,00	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	0,88	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M6 e Matriz M8 (matrizes polidas)	4,13	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	1,40	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M7 e Matriz M8 (matrizes polidas)	4,13	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	0,27	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M1 (não polida) e Matriz M5 (polida)	4,44	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	38,47	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M1 (não polida) e Matriz M6 (polida)	1,42	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	26,65	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M1 (não polida) e Matriz M7 (polida)	1,42	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	27,62	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M1 (não polida) e Matriz M8 (polida)	2,90	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	37,39	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M2 (não polida) e Matriz M5 (polida)	10,37	9,28	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	23,38	2,13	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M2 (não polida) e Matriz M6 (polida)	1,64	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	20,45	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M2 (não polida) e Matriz M7 (polida)	1,64	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	21,22	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M2 (não polida) e Matriz M8 (polida)	6,74	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	25,35	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M3 (não polida) e Matriz M5 (polida)	9,82	9,28	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	23,91	2,13	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M3 (não polida) e Matriz M6 (polida)	1,55	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	20,75	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M3 (não polida) e Matriz M7 (polida)	1,55	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	21,54	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M3 (não polida) e Matriz M8 (polida)	6,43	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	25,91	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M4 (não polida) e Matriz M5 (polida)	4,95	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	32,35	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M4 (não polida) e Matriz M6 (polida)	1,27	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	24,91	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M4 (não polida) e Matriz M7 (polida)	1,27	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	25,85	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M4 (não polida) e Matriz M8 (polida)	3,24	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	34,39	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

**Módulo Instrumentado do PEEK polido e sem polimento**

Teste Populações de dados comparadas	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste t ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	$F_0$	$F_\alpha$	Decisão	Resultado	$t_0$	$t_\alpha$	Decisão	Resultado
Matriz M1 e Matriz M2(matrizes sem polimento)	1,22	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	0,67	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M1 e Matriz M3 (matrizes sem polimento)	2,72	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	0,69	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M1 e Matriz M4 (matrizes sem polimento)	1,81	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	1,08	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M2 e Matriz M3 (matrizes sem polimento)	2,21	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	0,17	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M2 e Matriz M4 (matrizes sem polimento)	2,22	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	0,25	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M3 e Matriz M6 (matrizes sem polimento)	4,93	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	0,00	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M5 e Matriz M6 (matrizes polidas)	353,33	9,28	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	-2,50	2,35	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M5 e Matriz M7 (matrizes polidas)	393,00	9,28	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	-2,82	2,35	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M5 e Matriz M8 (matrizes polidas)	114,66	9,28	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	0,28	2,35	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M6 e Matriz M7 (matrizes polidas)	1,11	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-0,33	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M6 e Matriz M8 (matrizes polidas)	3,08	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	2,31	2,01	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M7 e Matriz M8 (matrizes polidas)	3,42	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	2,62	2,01	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M1 (não polida) e Matriz M5 (polida)	35,66	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	37,65	2,35	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M1 (não polida) e Matriz M6 (polida)	9,90	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	9,14	2,13	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M1 (não polida) e Matriz M7 (polida)	11,01	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	8,31	2,13	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M1 (não polida) e Matriz M8 (polida)	3,21	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	18,84	2,01	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M2 (não polida) e Matriz M5 (polida)	43,66	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	33,22	2,35	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M2 (não polida) e Matriz M6 (polida)	8,09	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	8,78	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M2 (não polida) e Matriz M7 (polida)	0,00	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	7,94	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M2 (não polida) e Matriz M8 (polida)	2,62	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	17,88	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M3 (não polida) e Matriz M5 (polida)	97,00	9,28	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	22,22	2,35	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M3 (não polida) e Matriz M6 (polida)	3,64	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	8,15	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M3 (não polida) e Matriz M7 (polida)	4,02	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	7,41	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M3 (não polida) e Matriz M8 (polida)	1,18	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	15,53	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M4 (não polida) e Matriz M5 (polida)	19,60	9,28	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	48,39	2,35	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M4 (não polida) e Matriz M6 (polida)	17,96	9,28	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	8,96	2,35	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M4 (não polida) e Matriz M7 (polida)	19,98	9,28	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	8,07	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M4 (não polida) e Matriz M8 (polida)	5,83	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	19,24	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

Profundidade máxima do PEEK polido e sem polimento

Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste t ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	F <sub>0</sub>	F <sub>c</sub>	Decisão	Resultado	t <sub>0</sub>	t <sub>c</sub>	Decisão	Resultado
Populações de dados comparadas								
Matriz M1 e Matriz M2 (matrizes sem polimento)	1,46	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-1,15	1,94	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M1 e Matriz M3 (matrizes sem polimento)	2,00	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-1,04	1,94	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M1 e Matriz M4 (matrizes sem polimento)	1,73	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-1,44	1,94	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M2 e Matriz M3 (matrizes sem polimento)	1,36	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,00	1,94	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M2 e Matriz M4 (matrizes sem polimento)	2,53	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,00	1,94	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M3 e Matriz M6 (matrizes sem polimento)	3,42	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,00	1,94	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M5 e Matriz M6 (matrizes polidas)	1,21	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-0,31	1,94	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M5 e Matriz M7 (matrizes polidas)	3,11	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-0,83	1,94	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M5 e Matriz M8 (matrizes polidas)	3,64	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-3,70	1,94	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M6 e Matriz M7 (matrizes polidas)	3,78	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-0,63	1,94	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$
Matriz M6 e Matriz M8 (matrizes polidas)	4,42	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-3,58	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M7 e Matriz M8 (matrizes polidas)	1,17	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-2,42	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M1 (não polida) e Matriz M5 (polida)	2,64	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-40,47	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M1 (não polida) e Matriz M6 (polida)	3,21	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-41,72	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M1 (não polida) e Matriz M7 (polida)	1,17	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-32,89	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M1 (não polida) e Matriz M8 (polida)	1,37	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-33,99	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M2 (não polida) e Matriz M5 (polida)	3,82	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-33,85	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M2 (não polida) e Matriz M6 (polida)	4,71	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-34,47	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M2 (não polida) e Matriz M7 (polida)	1,24	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-28,74	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M2 (não polida) e Matriz M8 (polida)	1,06	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-30,01	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M3 (não polida) e Matriz M5 (polida)	5,24	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-29,64	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M3 (não polida) e Matriz M6 (polida)	6,42	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-30,23	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M3 (não polida) e Matriz M7 (polida)	1,09	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-26,22	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M3 (não polida) e Matriz M8 (polida)	1,45	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-27,54	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M4 (não polida) e Matriz M5 (polida)	1,52	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-45,75	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M4 (não polida) e Matriz M6 (polida)	1,85	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-48,75	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M4 (não polida) e Matriz M7 (polida)	2,03	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-35,27	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
Matriz M4 (não polida) e Matriz M8 (polida)	2,38	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	36,19	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$

f) Resultados dos Testes F e *t Student* para avaliação dos parâmetros da microdureza instrumentada Berkovich ( $H_{it}$ ), dos módulos instrumentados ( $E_{it}$ ) e das profundidades máximas ( $h_{máx.}$ ), para o PEEK e a poliamida 11 não envelhecidos e envelhecidos por diferentes tempos em etanol anidro e hidratado a 60°C.

Microdureza Berkovich (PEEK)

Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste t ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	F <sub>0</sub>	F <sub>c</sub>	Decisão	Resultado	t <sub>0</sub>	t <sub>c</sub>	Decisão	Resultado
Populações de dados comparadas/carga								
PEEK virgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/200 mN	1,78	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,08	1,94	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/300 mN	3,11	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	2,05	1,94	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/400 mN	3,42	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-1,53	1,94	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/200 mN	2,36	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,49	1,94	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/300 mN	13,60	9,28	Rejeita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> ≠ s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-2,88	2,35	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/400 mN	9,77	9,28	Rejeita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> ≠ s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-1,69	2,13	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/200 mN	1,47	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-0,09	1,94	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/300 mN	3,60	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-0,16	1,94	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/400 mN	1,03	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	8,05	1,94	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/200 mN	2,67	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	2,55	1,94	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/300 mN	1,54	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	4,18	2,35	Rejeita H <sub>0</sub>	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/400 mN	6,57	9,28	Aceita H <sub>0</sub>	s <sub>1</sub> <sup>2</sup> = s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-0,21	2,35	Aceita H <sub>0</sub>	$\mu_1 = \mu_2$

**Módulo Elástico Instrumentado (PEEK)**

Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste t ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	$F_0$	$F_\alpha$	Decisão	Resultado	$t_0$	$t_\alpha$	Decisão	Resultado
Populações de dados comparadas/carga								
PEEK virgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/200 mN	2,68	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-1,79	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/300 mN	4,80	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-2,07	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/400 mN	3,52	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-3,99	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/200 mN	2,88	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-0,49	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/300 mN	2,18	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	1,02	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/400 mN	3,46	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-1,36	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/200 mN	1,22	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-1,25	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/300 mN	2,97	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-7,20	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/400 mN	5,14	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	0,85	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/200 mN	1,41	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-4,26	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/300 mN	10,60	9,28	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	-1,55	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/400 mN	1,37	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-2,85	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

**Profundidade Máxima (PEEK)**

Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste t ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	$F_0$	$F_\alpha$	Decisão	Resultado	$t_0$	$t_\alpha$	Decisão	Resultado
Populações de dados comparadas/carga								
PEEK virgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/200 mN	1,16	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-0,11	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/300 mN	4,89	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-1,47	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/400 mN	3,91	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	0,43	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/200 mN	6,44	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-0,88	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/300 mN	1,26	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	0,00	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/400 mN	1,07	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	0,68	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/200 mN	1,23	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-0,90	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/300 mN	1,74	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	0,42	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/400 mN	3,18	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-6,00	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/200 mN	1,06	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-1,96	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/300 mN	5,67	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-5,19	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PEEK virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/400 mN	2,02	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-0,66	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$

**Microdureza Berkovich (PA 11)**

Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste t ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	$F_0$	$F_\alpha$	Decisão	Resultado	$t_0$	$t_\alpha$	Decisão	Resultado
Populações de dados comparadas/carga								
Pvirgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/200 mN	8,36	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	5,43	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/300 mN	6,85	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	9,54	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/400 mN	2,76	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	9,29	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/200 mN	10,92	9,28	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	4,21	2,13	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/300 mN	11,10	9,28	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	9,13	2,13	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/400 mN	3,14	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	12,97	2,13	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/200 mN	2,00	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	29,00	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/300 mN	4,00	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	54,39	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/400 mN	2,07	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	27,77	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/200 mN	3,15	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	19,81	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/300 mN	1,83	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	29,54	2,35	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/400 mN	16,27	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	39,71	2,35	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

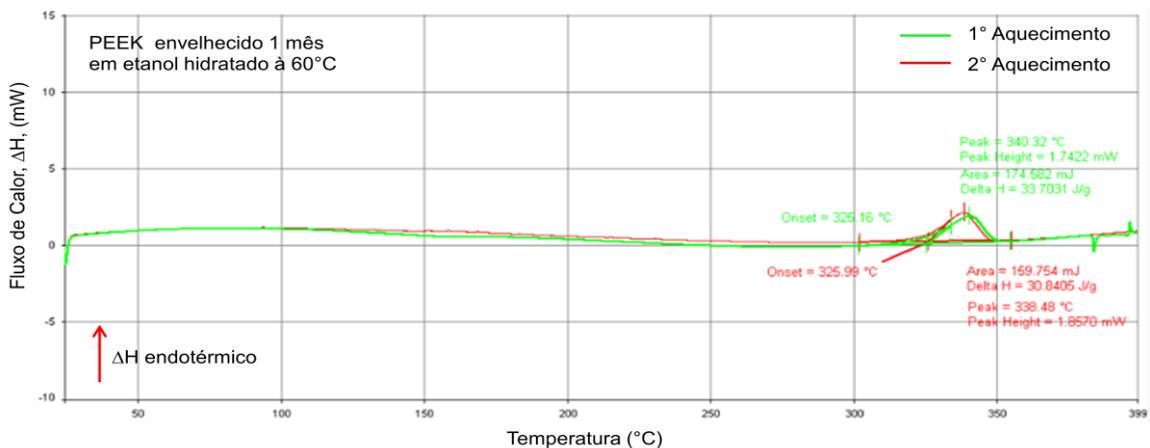
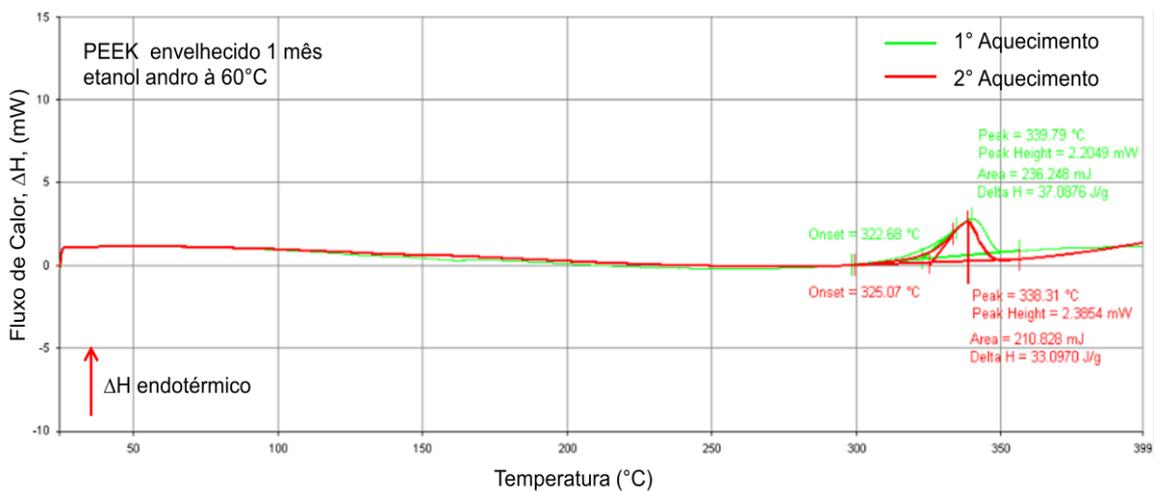
**Módulo Elástico Instrumentado (PA 11)**

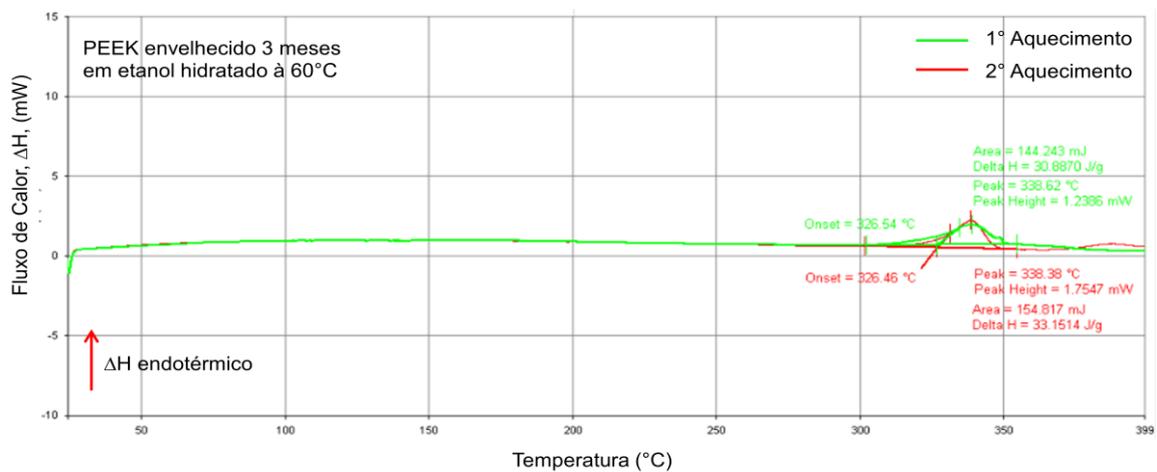
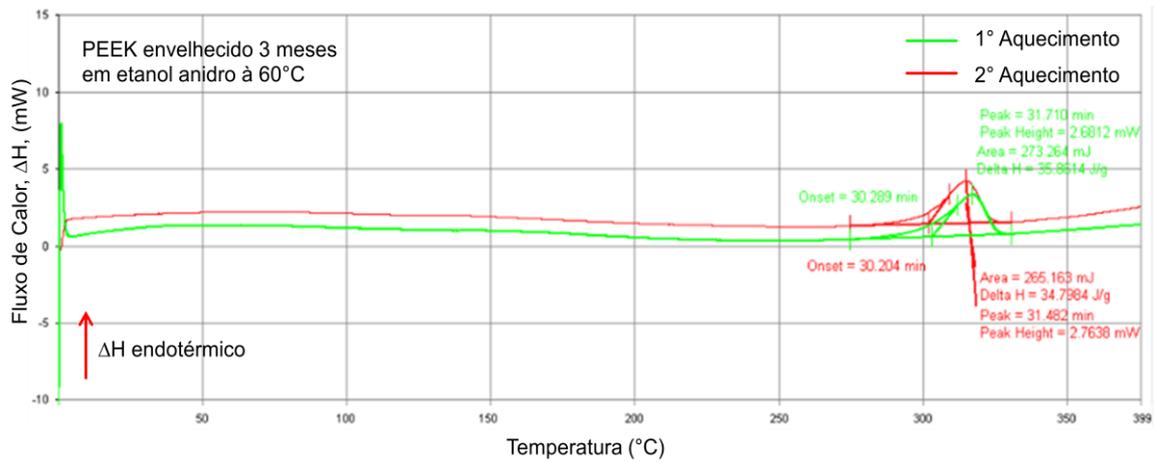
Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste t ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	$F_0$	$F_\alpha$	Decisão	Resultado	$t_0$	$t_\alpha$	Decisão	Resultado
Populações de dados comparadas/carga								
PA 11 virgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/200 mN	1,77	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	4,63	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/300 mN	2,39	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	14,89	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/400 mN	1,45	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	12,09	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/200 mN	6,64	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	-0,50	1,94	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PA 11 virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/300 mN	5,68	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	16,95	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/400 mN	1,03	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	16,24	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/200 mN	1,33	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	39,33	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/300 mN	1,29	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	70,63	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/400 mN	5,56	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	42,22	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/200 mN	2,75	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	42,51	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/300 mN	1,22	9,28	Aceita $H_0$	$s^2_1 = s^2_2$	1,94	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/400 mN	24,53	9,28	Rejeita $H_0$	$s^2_1 \neq s^2_2$	36,43	2,35	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

Profundidade Máxima (PA 11)

Teste	Teste F ( $\alpha = 95\%$ de confiança)				Teste t ( $\alpha = 95\%$ de confiança)			
	$F_0$	$F_\alpha$	Decisão	Resultado	$t_0$	$t_\alpha$	Decisão	Resultado
Populações de dados comparadas/carga								
PA 11 virgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/200 mN	1,15	9,28	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-2,96	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/300 mN	4,07	9,28	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-12,63	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 1 mês em etanol anidro (60°C)/400 mN	3,25	9,28	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-32,78	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/200 mN	1,12	9,28	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-2,15	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/300 mN	18,47	9,28	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-9,66	2,35	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 1 mês em etanol hidratado (60°C)/400 mN	16,72	9,28	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-12,66	2,35	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/200 mN	2,73	9,28	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-18,21	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/300 mN	2,12	9,28	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-51,29	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol anidro (60°C)/400 mN	3,97	9,28	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-50,42	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/200 mN	2,67	9,28	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-14,27	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/300 mN	3,07	9,28	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-37,33	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PA 11 virgem e 3 meses em etanol hidratado (60°C)/400 mN	2,73	9,28	Aceita $H_0$	$s_1^2 = s_2^2$	-74,46	1,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

**Anexo 3:** Curvas de DSC (primeiro e segundo aquecimentos) do PEEK em função do tempo e da condição de envelhecimento.





**Anexo 4:** Curvas de DSC (primeiro e segundo aquecimentos) da poliamida 11 em função do tempo e da condição de envelhecimento.

