



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES

DENISE LUISA SCHIO DE ARAÚJO

**EFEITOS DA IRRADIAÇÃO GAMA NAS PROPRIEDADES DO POLI (ÉTER ÉTER
CETONA) (PEEK)**

Recife
2021

DENISE LUISA SCHIO DE ARAÚJO

**EFEITOS DA IRRADIAÇÃO GAMA NAS PROPRIEDADES DO POLI (ÉTER ÉTER
CETONA) (PEEK)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico CTG, como requisito, obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de concentração: Aplicações De Radioisótopos na Indústria e Medicina.

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia Lopes de Barros de Araújo.

Recife

2021

Catálogo na fonte

Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

A663e Araújo, Denise Luísa Schio de.
 Efeitos da irradiação Gama nas propriedades do Poli (ÉTER ÉTER CETONA) (PEEK) /
Denise Luisa Schio de Araújo. - 2021.
 80 folhas, il., tab.; abr. e sigl.

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia Lopes de Barros de Araújo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de
Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2021.

Inclui referências e Apêndices.

1. Energia Nuclear. 2. PEEK. 3. Radiação gama. 4. Propriedades térmicas.
5. Espectroscopia FTIR. 6. Propriedades elétricas. I. Araújo Elmo Silvano de (Orientador).
II. Araújo, Patrícia Lopes de Barros de (Coorientadora). III. Título.

UFPE

BCTG/2021-234

621.4837 CDD (22. ed.)

DENISE LUISA SCHIO DE ARAÚJO

**EFEITOS DA IRRADIAÇÃO GAMA NAS PROPRIEDADES DO POLI (ÉTER ÉTER
CETONA) (PEEK)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico CTG, como requisito, obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de concentração: Aplicações De Radioisótopos na Indústria e Medicina.

Aprovado em: 29/07/2021

BANCA EXAMINADORA

**Profa. Dra. Renata Francisca da Silva Santos (Examinador Externo)
DEN/Universidade Federal de Pernambuco - UFPE**

**Prof. Dr. Pietro Paolo Jorge Côrrea G. P. de Oliveira e Silva (Examinador
Externo) Instituto Federal de Pernambuco - IFPE**

**Dra. Thaises Brunelle Santana de Lima (Examinador Externo) Universidade
Federal de Pernambuco - UFPE**

Dedico este trabalho aos meus Professores, grandes Mestres e Doutores, que conseguiram nos transmitir conhecimento e sabedoria.

AGRADECIMENTOS

Obrigada, meu Deus, pela minha existência neste universo.

Ao ex-presidente Luís Inácio Lula da Silva, por ser o único presidente, até o momento no Brasil, a incentivar e a investir na ciência.

Aos meus professores da minha graduação em Licenciatura Plena em Física e aos meus amigos da graduação. Amo vocês, meninos!

Ao meu marido, Genésio Salustiano, por estar comigo em todas minhas decisões.

Ao meu pai, Luciano, por me incentivar sempre.

À minha sogra, Severina, por sempre estar me ajudando nessa caminhada.

Aos meus orientadores, professor Dr. Elmo Silvano de Araújo e professora Dra. Patrícia Lopes Barros de Araújo, pelas orientações, apoio e paciência durante as pesquisas.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas, Thaíses B. Santana, Valdilene Oliveira e Andreza, pela torcida, convívio e amizade sincera.

À amiga e professora Dra. Vivianne Bormann, pela amizade sincera, orientação e paciência diante das dúvidas e medos que lhe confessei.

Aos amigos Suzana Santos, Helder Figueirêdo e Thamara Mota, do Departamento de Energia Nuclear da UFPE, por acreditarem que eu conseguiria chegar até o final.

Aos amigos Carlos Fernando Nascimento e Rochele Klering, que contribuíram neste trabalho.

À FACEPE, pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro ao projeto.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Não tentes ser bem-sucedido, tenta antes ser um homem de valor.”
(EINSTEIN, 1955).

RESUMO

O polímero poli(éter éter cetona), PEEK (do inglês , *poly(ether ether ketone)*) é um material que apresenta excelentes propriedades físico-químicas, tais como alta tensão, boa estabilidade química e térmica. O PEEK é utilizado em diversas aplicações, que vão desde isolante elétrico livre de cloro, no revestimento de cabos e fios de centrais nucleares até na confecção de artefatos médico-hospitalares radioesterilizáveis. Entretanto, dados da literatura sugerem que o PEEK sofre mudanças nas suas características isolantes, quando envelhecido termicamente à temperatura de 290 °C por 2000 horas. Neste trabalho, foram investigados os efeitos radiolíticos combinados com efeitos de envelhecimento térmico acelerado, nas propriedades espectroscópicas, térmicas e elétricas do PEEK comercial, que é um sistema polimérico complexo. Propriedades pouco divulgadas na literatura, como energia de ativação na degradação térmica, entalpia e grau de cristalinidade, foram determinadas. Observou-se que a irradiação gama do PEEK não provocou mudanças significativas nas suas propriedades térmicas. Ao passo que, o envelhecimento térmico acelerado a 300 °C por 1000 horas provocou redução drástica de 60% na entalpia de fusão, devido à destruição de cristalitos, que levou à redução no grau de cristalinidade de ~27% para ~10%. Quando se combina irradiação gama em dose de 300 kGy seguida de aquecimento a 300 °C (1000 horas) se observa um maior efeito nas mudanças das propriedades de entalpia e cristalinidade, com redução nessas propriedades de aproximadamente 87%. A temperatura de início (T_{onset}) e a energia de ativação da degradação térmica não sofreram alterações significativas, em relação às amostras controle. Medidas de resistividade elétrica superficial no material não apresentaram nenhuma alteração significativa, permanecendo o PEEK dentro da classificação de um material isolante elétrico, mesmo quando submetido a doses altas de radiação gama. Os resultados sugerem que o PEEK comercial é um bom isolante elétrico para componentes expostos aos ambientes de elevadas temperaturas e altas doses de radiação gama.

Palavras-chave: PEEK; radiação gama; propriedades térmicas; espectroscopia FTIR; propriedades elétricas.

ABSTRACT

Poly (ether ether ketone) (PEEK) is a polymer matrix presenting excellent physicochemical properties, such as: high tensile strength, and good chemical and thermal stability. PEEK is used in many different applications, e.g., chlorine-free electrical insulator for cables and wires in nuclear power plants; radiosterilizable medical devices, among others. Nevertheless, literature data suggest that PEEK undergoes changing in their insulating features under accelerated thermal aging (290 °C for 2000 hours). In our work, we investigated radiolytic and accelerated thermal ageing effects on the spectroscopic, thermal, and dielectric properties of commercial PEEK, which is a complex polymer system. We also studied scarcely published physicochemical properties, such as, the activation energy of thermal degradation, enthalpy of fusion, and crystallinity degree of irradiated and/or thermally aged PEEK. Our results showed that accelerated thermal ageing at 300 °C for 1000 h promoted a drastic 60% reduction in the enthalpy of fusion, due to crystallites destruction, and consequent reduction in crystallinity degree from 27% to 10%, approximately. Gamma irradiation, in its turn, did not significantly change PEEK thermal properties of non-thermally aged samples, but caused reduction of approximately 87% in enthalpy of fusion and crystallinity in samples thermally aged under 300 °C for 1000 h. Thermal degradation onset temperature (T_{onset}), activation energy and superficial electric resistivity did not change significantly after irradiation followed by thermal ageing, as well. These findings suggest that commercial PEEK polymer is a good electrical insulator of components exposed to gamma radiation under high temperatures.

Keywords: PEEK; gamma radiation; thermal properties; FTIR spectroscopy; electrical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Mero do PEEK.....	19
Figura 2 –	Material Virgem do PEEK.....	20
Figura 3 –	Aplicação clínica do PEEK como exoesqueleto.....	21
Figura 4 –	Implante para Coluna Cervical.....	22
Figura 5 –	Ozonólise. A Borracha Degradada por Ação do Ozônio.....	32
Figura 6 –	Mecanismo da termólise do PEEK. Formação dos radicais acila (P_1), fenóxi (P_2) e fenil (P_3 e P_4).....	37
Figura 7 –	Reação do oxigênio com os radicais acila e fenil resulta na formação de hidroperóxidos por mecanismo de abstração de hidrogênio.....	37
Figura 8 –	Mecanismos de reticulação do PEEK pelo acoplamento de radicais fenil.....	37
Figura 9 –	As amostras foram irradiadas (a, b), trituradas (c), e colocadas em cadinhos de porcelana (d) para serem aquecidas no forno e verificadas a avaliação da influência da temperatura na estrutura do PEEK.....	44
Figura 10	Termograma das amostras do PEEK controle (R0T0) e irradiadas (300 kGy), sem aquecimento. Sem irradiação, com aquecimento (300 °C), com o tempo total (1000 horas). Taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de Nitrogênio (50 ml/min).....	49
Figura 11	DSC da amostra do PEEK de controle (R0T0).....	51
Figura 12	Espectro de FT-IR do PEEK das amostras (R0T0; R25T0; R0T200- 2000h e R300T200-2000h).....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Comparação do Início das Temperaturas de Decomposição de Vários Polímeros.....	36
Tabela 2 -	Propriedades do Poli-éter-éter-cetona.....	40
Tabela 3 –	Parâmetros A e k da Equação 9 para métodos de isoconversão $p(y)$	43
Tabela 4 –	Códigos das amostras de PEEK.....	45
Tabela 5 –	Classificação e aplicação de matrizes extrinsecamente condutoras de acordo com a resistividade elétrica.....	47
Tabela 6 –	Dados da análise TGA das amostras do PEEK controle (R0T0) e irradiadas (100, 200, 300kGy), sem aquecimento. Taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de Nitrogênio (50 mL/min).....	50
Tabela 7 -	Dados das análises DSC das amostras PEEK controle (R0T0) e irradiadas (100, 200 e 300 kGy), sem aquecimento. Experimento TGA/DSC simultânea nas condições: fluxo 50mL/min de N ₂ , taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	51
Tabela 8 -	Dados da TGA das amostras do PEEK com aquecimento no forno de 1000 horas com taxa de aquecimento de 10°C/min na atmosfera de Nitrogênio.....	52
Tabela 9 -	Dados da temperatura de fusão, entalpia de fusão e grau de cristalinidade das amostras do PEEK. Análise DSC nas condições de taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo (50mL/min) de N ₂ . Envelhecimento térmico de 300 °C por 1000 h. Doses absorvidas de 100 – 300 kGy.....	53

Tabela 10	Dados da TGA das amostras do PEEK com aquecimento no forno de 1000 horas. Condições do experimento TGA: taxa de aquecimento de 10°C/min em fluxo de N ₂ (50mL/min).....	54
-		
Tabela 11	Dados da temperatura de fusão, entalpia de fusão e o grau de cristalinidade das amostras do PEEK. Análise DSC nas condições de taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo (50mL/min) de N ₂ . Envelhecimento térmico de 200 °C por 1000 h. Doses absorvidas de 100 – 300 kGy.....	55
-		
Tabela 12	Dados da temperatura de fusão, calor de entalpia e o grau de cristalinidade das amostras do PEEK. Análise DSC nas condições de taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo (50mL/min) de N ₂ . Envelhecimento térmico de 200 °C por 1500 h. Doses absorvidas de 100 e 200 kGy.....	55
-		
Tabela 13	Dados da TGA das amostras do PEEK com aquecimento no forno de 1500 horas com taxa de aquecimento de 10°C/min na atmosfera de Nitrogênio.....	56
-		
Tabela 14	Energia de ativação (E _a), na razão de conversão x (0,1 - 0,7), para o PEEK controle. Experimentos de TGA realizados em taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 ° C.min ⁻¹ sob atmosfera de N ₂ , pelo método Starink.....	57
-		
Tabela 15	Energia de ativação média, E _a Calculada pelo método de isoconversão Starink em taxas de aquecimento de 10, 20, e 30 °C.min ⁻¹ , na fração de conversão (x) de (0,1 - 0,7).....	58
-		
Tabela 16	Medidas de resistividade e condutividade superficial do PEEK irradiado.....	62
-		
Tabela 17	Medidas de resistividade e condutividade superficial do PEEK envelhecido termicamente a 200 e 300 °C por 1000, 1500 e 2000	

-	horas.....	63
Tabela 18	Influência do calor e radiação (Com aquecimento de 200°C em	
-	intervalos de determinados tempos).....	63
Tabela 19	Medidas de resistividade e condutividade superficial do PEEK	
-	irradiado e envelhecido termicamente a 300 °C por 1000, 1500 e	
	2000 horas.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

γ	Radiação gama
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EEK	éter éter cetona
Ev	elétron-volt
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
Gy	Gray. Unidade no Sistema Internacional de Unidades (SI) de dose absorvida. Representa a quantidade de 1Joule de energia de radiação ionizante absorvida por 1kg de massa do material absorvedor
g/mol	Gramas por mol
Kv	Quilovolts
PEAK	Poli (aril-éter-cetona)
PEEK	Poli (éter éter cetona)
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
UV-Vis	Radiação na faixa da luz ultravioleta – visível
G	Grau de degradação molecular (números de cisões na cadeia principal por 100 eV de energia absorvida pelo material)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	18
2.1	O PEEK.....	18
2.1.1	Aspectos Gerais.....	18
2.1.2	Propriedades dos	
	Polímeros.....	24
2.1.2.1	Propriedades Elétricas dos Polímeros.....	24
2.1.2.2	Propriedades Térmicas dos Polímeros.....	25
2.1.2.3	Propriedades do Polímero PEEK.....	29
2.2	DEGRADAÇÃO DE	
	POLÍMEROS.....	30
2.2.1	Aspectos gerais.....	30
2.2.2	A Degradação do PEEK.....	35
2.2.2.1	Aspectos Gerais.....	35
2.2.3	Os efeitos da Irradiação Gama nas propriedades do	
	PEEK.....	39
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	41
3.1	AMOSTRAS DO POLI (ÉTER ÉTER CETONA)	
	(PEEK).....	41
3.2	TÉCNICAS	
	ANALÍTICAS.....	41
3.2.1	Cálculo da energia de ativação para o	
	PEEK.....	42
3.3	TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS	
	FTIR.....	44
3.4	IRRADIAÇÃO DAS	
	AMOSTRAS.....	44
3.5	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA	
	ESTRUTURA DO PEEK.....	44
3.5.1	Preparo das amostras a serem irradiadas e aquecidas em	45

	códigos de PEEK.....	
3.6	AVALIAÇÕES DE EFEITO COMBINADO DE ALTAS TEMPERATURAS, ENVELHECIMENTO TÉRMICO E IRRADIAÇÃO GAMA NAS PROPRIEDADES DO PEEK.....	46
3.7	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO PEEK IRRADIADO E ENVELHECIDO TERMICAMENTE.....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1	ANÁLISE DO PEEK POR TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	49
4.1.1	Análise Térmica.....	49
4.1.1.1	Análise de degradação térmica do PEEK sob atmosfera de nitrogênio.....	49
4.2	CÁLCULO DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA O PEEK.....	57
4.3	TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS FT-IR DO PEEK.....	59
4.4	AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO NO COMPORTAMENTO ELÉTRICO DO PEEK.....	62
5	CONCLUSÃO.....	65
	REFERÊNCIAS.....	66
	APÊNDICE A – Valores de TGA das amostras do PEEK.....	71
	APÊNDICE B – Valores de TGA para energia de ativação.....	74

1 INTRODUÇÃO

Com os avanços tecnológicos, materiais poliméricos como o PEEK, o poli (éter- éter-cetona), são utilizados nas usinas nucleares como isolantes de cabos elétricos e são empregados como biomateriais em implantes médicos, podendo ser utilizados no cotidiano em equipamentos ortopédicos, dentários, espinhais, juntas de dedos, entre outros (KURTZ, 2011). Os materiais em questão são empregados em um ambiente de radiação, que, ao interagir com esses polímeros, transfere energia aos átomos da cadeia polimérica provocando modificações na sua estrutura molecular. Tais modificações podem resultar em cisão ou reticulação das cadeias poliméricas com processos simultâneos e concorrentes, cuja preponderância de um ou outro depende principalmente da estrutura molecular do polímero e da dose de radiação com que foi tratado o material (CANEVAROLO, 2006). O PEEK, quando irradiado, pode sofrer modificações na sua estrutura molecular, porém, a presença de anéis aromáticos lhe confere uma boa resistência à radiação de alta energia. Ademais, a resistência à irradiação ionizante em polímeros é fortemente influenciada pela estrutura molecular básica, como também pela presença de aditivos de processamento no sistema polimérico.

O PEEK é considerado um dos polímeros de engenharia mais importante devido a suas excelentes propriedades, às quais podem ser destacadas a resistência à radiação de alta energia, a elevadas temperaturas, ao desgaste e abrasão; alta resistência mecânica; estabilidade térmica; resistência química excepcional a orgânicos, ácidos e bases; alta resistência elétrica; boa resistência à fadiga; excelente estabilidade dimensional; excelente resistência à hidrólise em água fervente e vapor superaquecido; dielétrico superior com baixa perda em altas temperaturas e frequências; facilidade de processamento de alta pureza. Além disso, o PEEK possui uma alta biocompatibilidade como resultado de sua resistência à degradação. Tais propriedades são extremamente interessantes para um amplo campo de aplicações na indústria biomédica, aeroespacial e automotiva (KURTZ, 2007).

A estrutura completamente aromática do PEEK auxilia seu bom desempenho em elevadas temperaturas. Por ser semicristalino, garante-lhe a resistência a solventes orgânicos e à fadiga dinâmica, além da retenção de sua ductilidade em tratamento de envelhecimento em curto prazo.

Componentes moldados de PEEK absorvem muito menos umidade do que uma grande quantidade de outros termoplásticos. À temperatura ambiente, comporta-se como um típico termoplástico de engenharia. Além disso, é tenaz, forte, rígido, apresenta excelente capacidade de carga durante longos períodos e também uma excepcional resistência à abrasão.

No presente trabalho, foram investigados os efeitos radiolíticos nas propriedades espectroscópicas, térmicas e elétricas do PEEK, procurando determinar parâmetros pouco divulgados, como energia de ativação na degradação térmica, análise termogravimétrica (TGA), entalpia e grau de cristalinidade por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Assim, serão determinados os parâmetros de degradação térmica do polímero, como: temperatura de início de decomposição, de fusão cristalina, calor de fusão (entalpia) e a energia de ativação dos processos de decomposição térmica, sob diversas condições de temperatura e irradiação. Além disso, será utilizada a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a fim de determinar mudanças estruturais no polímero sobre os agentes agressivos de envelhecimento térmico acelerado e irradiação gama. Espera-se, com esse projeto, contribuir com resultados de interesse para a indústria de polímeros, que utiliza o PEEK em materiais isolantes de cabos elétricos e suprimetos médicos radioestelizáveis.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Apresentei características a respeito do polímero PEEK, onde ele se destaca o grupo familiar de origem e entre outras.

2.1 O PEEK

PEEK (natural) é um polímero de alto desempenho produzido a partir da resina de poli (éter-éter-cetona) (PEEK), destaca-se por sua alta cristalinidade e excelente resistência mecânica. Devido à alta resistência a produtos químicos e à hidrólise até 260°C bem como boas propriedades tribológicas e elétricas o PEEK é aplicado em quase todos os ramos da indústria.

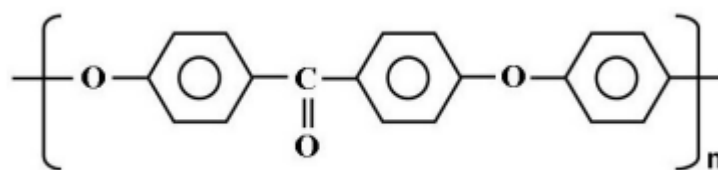
2.1.1 Aspectos Gerais

As policetonas são polímeros semicristalinos de cetonas aromáticas. Os materiais pertencentes a esta família são o poli-éter-éter-cetona (PEEK), poli-éter-cetona (PEK), poli-éter-cetona-cetona (PEKK) e o poli-aril-éter-cetona (PAEK). Hoje em dia, o polímero poli (éter-éter-cetona) (PEEK) é bastante usual como um biomaterial alternativo para materiais metálicos implantáveis no cotidiano, justamente por ser o PEEK um composto poliaromático com cadeia linear e semicristalino, que demonstra ótimo arranjo de rigidez, durabilidade, resistência química e mecânica (SIDDIQ; KENNEDY, 2015).

O termoplástico PEEK, no âmbito desta especificação, é um homopolímero semicristalino constituído de anéis de fenileno ligados por grupos éter (E) e carbonila (ou cetona, K) ao longo de sua cadeia. Sua estrutura polimérica é definida pela unidade repetitiva EEK, ou seja, seu mero. 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. Este polímero linear semicristalino é amplamente reconhecido como um termoplástico de alta eficiência e seu bom desempenho mecânico a altas temperaturas está relacionado com estruturas de anéis aromáticos e sua cristalinidade contribuindo para a resistência.

Pode-se ressaltar ainda que o PEEK possua interconexões através dos grupamentos cetona (C=O) e éter (-O-). A Figura 1 representa a estrutura no mero do PEEK, mostrando os principais grupamentos que fazem parte de seu arranjo químico. O PEEK tem uma alta temperatura de fusão cristalina ($T_m = 340^\circ\text{C}$) e uma temperatura de transição vítrea (T_g) de 143°C , além de apresentar uma grande resistência química (ORLER *et al.*, 2007).

Figura 1 - Mero do PEEK.



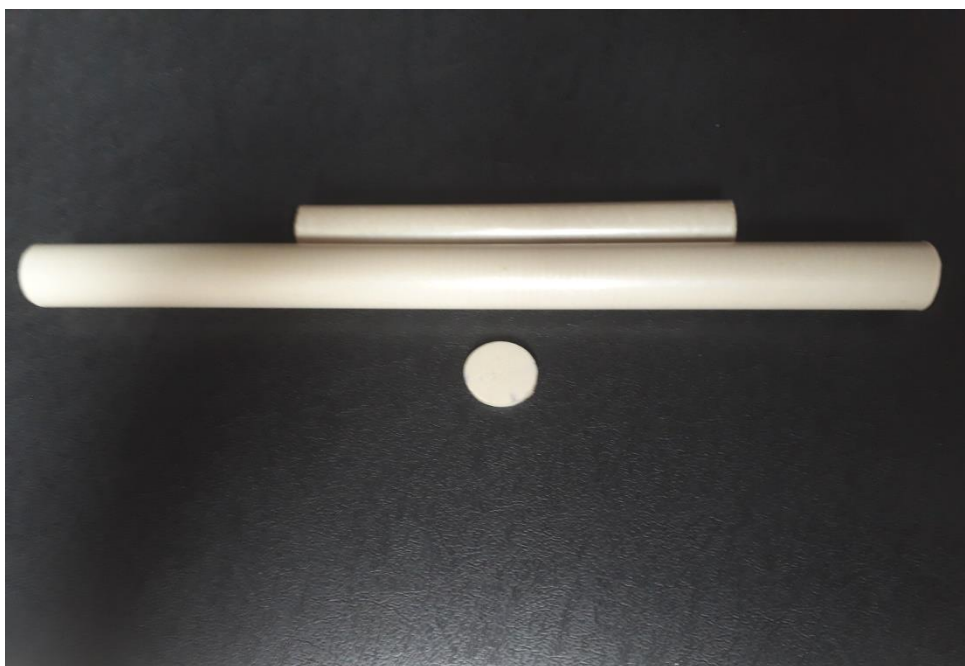
Fonte: (GIANTES, 1994).

Grandes partes dos implantes médicos têm por função restaurar e reparar a função biológica prejudicada e alcançar a integração funcional com o corpo. A história do PEEK mostra que, há anos, já existia um crescente interesse no desenvolvimento de hastes e placas de fixação de fratura com rigidez equiparável a do osso humano. Contudo, só a partir do ano de 1987, o PEEK começou a ser aplicado como biomaterial para implantes ortopédicos e próteses (KURTZ, 2007). No ano de 1990, ele foi distribuído e, posteriormente, aceito pela indústria de dispositivos médicos como o principal candidato termoplástico de alto desempenho para substituir os componentes de implantes de metais, em particular, na ortopedia e traumatologia (MA; TANG, 2015). Pode-se dizer que ele pertence à família dos polímeros PAEK (poli (aril-éter-cetona)) e foi, originalmente, desenvolvido no final de 1970 pela indústria aeroespacial nos Estados Unidos da América (EUA).

O PEEK é um polímero resistente, forte e biocompatível. A Figura 2 mostra uma barra cilíndrica do PEEK. Em comparação com implantes metálicos tradicionais, nos quais, há menos risco do efeito de blindagem, causado por incompatibilidade da rigidez do material entre o implante e o tecido biológico para uso médico, o polímero PEEK possui vantagens, pois passa por um processo de esterilização, ou seja, processo este obrigatório para esse tipo de material empregado em aplicações médicas, como implantes ósseos, por exemplo, (GODARA *et al.* 2007).

Além disso, compósitos fabricados a partir do PEEK possuem características radiolúcidas, o que o coloca em vantagem, pois são compatíveis com diagnósticos por imagem, ao contrário dos implantes metálicos. A sua resistência ao calor e compatibilidade química com várias técnicas de esterilização, juntamente com técnicas de moldagem de baixo custo, fazem do PEEK um material prático e econômico para a fabricação de dispositivos médicos.

Figura 2 - Material Virgem do PEEK



Fonte: A Autora (2021)

O polímero termoplástico sintético tem se tornando um material útil para aplicações clínicas ortopédicas e espinhais. A Figura 3 representa uma aplicação clínica do PEEK como exoesqueleto através de impressão 3D. Embora seja um material para atuar como substituinte ósseo, ele deve também conjugar fatores como: previsibilidade, aplicação clínica, ausência de riscos transoperatórios, ser quimicamente estável e radiotransparente e que tenha um módulo elástico similar ao do osso humano, o que o remete ao módulo de elasticidade para um polímero, que é medido pela razão entre a tensão e a deformação dentro do limite elástico e que seja considerado proporcional à tensão. Tal propriedade mecânica mede a rigidez de um material sólido e essa propriedade é conhecida como o módulo de Young (CANEVAROLO, 2006).

Entretanto, o PEEK tem a desvantagem de ser biologicamente inerte, impedindo uma boa integração com os tecidos ósseos adjacentes após a implantação. Esforços recentes concentraram-se no aumento de sua bioatividade para melhorar a interface osso-implante (MATANG, 2015).

Duas estratégias principais foram utilizadas para superar o caráter inerte dele. Uma abordagem é a modificação da superfície para ativar o PEEK através de tratamento da superfície sozinho ou em combinação com um revestimento, como o titânio (Ti), que é o material de implante mais utilizado em aplicações odontológicas e ortopédicas, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e biológicas. Sendo assim, o (Ti) é um candidato apropriado como material de revestimento para o PEEK e faz com que este material de revestimento de superfície amenize a dor do paciente, deixando sua aplicação mais confortável ao utilizar a prótese, que melhora ou elimina de vez o seu desconforto. Outra estratégia é preparar compostos bioativos de PEEK. O material mais usado para revestimento é a biocerâmica à base de fosfato de cálcio, que é um equivalente sintético puro mais próximo ao mineral do osso humano (MA; TANG, 2015).

Figura 3 - Aplicação clínica do PEEK como exoesqueleto.



Fonte: impressoras3D.com

O PEEK pode ser reforçado ainda com fibras de carbono, levando ao aprimoramento das propriedades físicas, como desgaste mecânico e resistência ao impacto. Ao abordar sobre esse reforço estrutural de polímeros para aplicações de alto desempenho e suporte de carga, é comum o uso de poliepóxidos. Além disso, ele é um termoplástico e, ao contrário dos poliepóxidos, não se decompõe ao atingir a temperatura de fusão, permitindo que seja reprocessado em outra forma a partir

da uma nova fusão (ZHANG *et al.*, 2008). A fibra de reforço torna esse processo mais desafiador, pois o alinhamento das fibras não é o mesmo no material reciclado.

Quando há uma exposição a temperaturas acima de sua temperatura de uso contínuo por longos períodos, o PEEK pode começar a perder suas propriedades físicas. O seu reprocessamento é parcialmente degradado ou contaminado, o que não remove o contaminante e não restaura as propriedades do polímero, bem como limita seu uso e aplicação (DANDY *et al.*, 2015; EL-BAKARI, 2016).

Os polímeros de engenharia vêm, cada vez mais, substituindo materiais como cerâmica e metais, devidos, essencialmente, a suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas que são exigidas nas mais variadas aplicações. Entre esses materiais poliméricos, o PEEK vem se destacando em aplicações em que as radiações ionizantes estão presentes (Yang *et al.*, 2017, Hagarazy *et al.*, 1991; Dighe; Mukhopadyay, 2010, Lawrence *et al.*, 2012, Hernández; Hodgson, 2007). A Figura 4 representa um implante para coluna cervical feito pelo PEEK.

Figura 4 - Implante para Coluna Cervical.



Fonte: traumacamp.com.BR

A esterilização de compósitos utilizados na área médica é imprescindível. Um dos processos mais utilizados é através da radiação ionizante, principalmente através da radiação gama. Compostos a base de PEEK sofrem a ação da irradiação gama, quando submetidos a processos de esterilizações em doses de radiação de aproximadamente 25 kGy. Esses processos são os de maior aceitação internacional (GODARA *et al.*, 2007).

A esterilização é um procedimento que elimina todos os microorganismos presentes - vírus, bactérias, fungos, protozoários, esporos - para se alcançar um aceitável nível de segurança. Ela tem a possibilidade de ser dividida em dois meios: físicos, que incluem a utilização do calor úmido saturado, sob pressão, calor seco, irradiação ionizante, irradiação ultravioleta e a filtração; bem como químicos, como o óxido de etileno, o glutaraldeído e o formaldeído (CARVALHO, 2002). Todo esse processo é fundamental no processamento de biomateriais, pois tem a finalidade de precaver infecções subsequentes que podem acarretar problemas de natureza simples ou complexa, podendo, até mesmo, levar o paciente a óbito (RATNER *et al.*, 1996).

O PEEK é também um polímero de engenharia aplicado como isolante elétrico em cabos de usinas nucleares, por exemplo. Outrossim, plásticos não modificados geralmente são isolantes elétricos, entretanto termoplásticos, tais como PEEK e acetal podem ser modificados para fornecer uma gama de propriedades eletricamente condutoras, antiestáticas ou estáticas dissipativas. Quando existem requisitos de propriedades elétricas, a questão é, geralmente, se é necessário um plástico de dissipação elétrica, um plástico condutor ou um material eletricamente isolante. Dependendo do nível de condutividade necessário, há uma grande variedade de plásticos de alto desempenho com propriedades elétricas específicas, sejam elas antiestáticas, estáticas dissipativas e condutoras (VICTREX, 2012).

O PEEK e outros materiais poliméricos têm aplicações em composições de cabos elétricos. Um cabo elétrico é composto basicamente de um condutor, isolamento e revestimento, o qual deve ser composto por um material que seja bastante resistente a fatores externos como calor, umidade, à chama, à ação química e mecânica e, dependendo do seu uso, resistente também à radiação. Os cabos elétricos compostos do PEEK, que são usados como isolantes elétricos e são aplicados nas usinas nucleares, que podem ser expostos a altas doses de radiação, sendo revestidos de materiais poliméricos. Quando expostos à radiação, o revestimento à base de PEEK pode sofrer modificações significativas em sua estrutura (BOGUSKI *et al.*, 2014).

Os plásticos com propriedades elétricas são categorizados por sua resistência superficial específica, que é a resistência que o plástico exerce contra o fluxo de eletricidade na superfície. Isso é expresso pela razão entre a tensão aplicada em volts (V) e a corrente criada em Amperes (A) usando a lei de Ohm (VICTREX, 2012).

A resina PEEK é um isolante elétrico ideal, pois pode manter um bom desempenho de isolamento elétrico sob condições severas de trabalho, como alta temperatura, alta pressão e alta umidade. Logo, o campo de indústria eletrônico tornou-se, gradualmente, o segundo maior campo de aplicação da resina PEEK. Tubos, válvulas e bombas são comumente usados na indústria de isolantes elétricos para fabricar transportadores de wafer, diafragmas eletricamente isolantes e vários dispositivos de conexão (VICTREX, 2012). Como um plástico de engenharia semicristalino, o PEEK é insolúvel em quase todos os solventes, exceto no ácido sulfúrico concentrado, por isso é comumente utilizado para a fabricação de válvulas de compressores, anéis de pistão, vedações, bombas químicas e peças (KURTZ, 2011).

2.1.2 Propriedades dos Polímeros

Os materiais poliméricos podem apresentar diversas propriedades distintas, cada tipo de material possui suas propriedades e características específicas, que determinam suas possíveis aplicações e qual o melhor processo de transformação para cada um deles.

2.1.2.1 Propriedades Elétricas dos Polímeros

Ao se estudar o comportamento das propriedades elétricas dos polímeros, podem ser especificados e apontados alguns dos mesmos parâmetros usados para os metais, como, por exemplo, a combinação das propriedades mecânicas e a processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, óptico e magnético semelhante ao dos metais. Com excelentes propriedades elétricas que variam do isolamento total à condução elétrica, os plásticos são um material essencial nas indústrias elétrica e eletrônica (FAEZ, 2000).

Em outras palavras as propriedades elétricas referem-se à capacidade e facilidade ou não de o polímero conduzir corrente elétrica, para poder definir algumas aplicações específicas onde essa propriedade se faz necessária, ou ao contrário, evitar aplicações, quando esta propriedade pode causar acidentes, como, por exemplo, no recobrimento de cabos e fios elétricos, utilizar materiais poliméricos

com propriedades elétricas de condutividade seria um erro desastroso. Para evitar erros, há estudos apropriados.

Uma explicação para esse fenômeno ocorra, que a capacidade do átomo tem de perder ou ganhar elétrons pode ser dada de três formas atrito, contato ou indução. Ou seja, a condutividade do material está relacionada com a quantidade de elétrons livres que ele pode apresentar, assim, quanto maior for à quantidade de elétrons livres, maior será sua capacidade de conduzir corrente elétrica. Esses elétrons livres apresentam como características a facilidade de sair ou entrar em um átomo, e estão localizados na última ou na penúltima camada da eletrosfera (CALLISTER, 2016).

Plásticos não modificados possuem propriedades inerentes de isolamento elétrico. Eletricamente isolantes, eles possuem uma alta resistência ou são completamente resistentes ao fluxo da corrente elétrica. São usados tipicamente em uma variedade de aplicações a fim de evitar a condutividade elétrica, que poderia causar danos potenciais a pessoas e propriedades. Plásticos com isolamento elétrico são amplamente usados em aplicações tais como interruptores, soquetes de lâmpadas, cabeamento elétrico e quadros de circuito (FAEZ, 2000).

Outras características dos polímeros semicondutores são polímeros que possuem a propriedade de conduzir corrente elétrica. Eles podem ser divididos em duas classes: polímeros extrínsecos e intrínsecos. Enquanto os primeiros são formados por uma inserção de material condutor junto do polímero tais como fibras metálicas, negro de fumo, fibra de carbono, os intrínsecos tornam-se condutores por um processo de dopagem (FAEZ, 2000).

2.1.2.2 Propriedades Térmicas dos Polímeros

É fundamental a determinação precisa das propriedades térmicas dos materiais poliméricos, principalmente em processos envolvendo o aquecimento ou o resfriamento dos mesmos, que é considerada uma propriedade fundamental no processamento da moldagem polimérica (SANTOS, 2003).

Uma das propriedades térmicas dos polímeros é a condutividade térmica, cuja magnitude depende do grau de cristalinidade. Um polímero com uma estrutura altamente cristalina e ordenada possuirá uma maior condutividade do que o material

amorfo equivalente. Isso se deve à vibração coordenada mais efetiva das cadeias moleculares para o estado cristalino.

Nas propriedades térmicas há duas técnicas estudadas em polímeros: A calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a termogravimetria ou análise termogravimétrica (TGA). Onde a T_g e a T_m podem ser determinadas pelo método de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) que consiste na transferência de calor, na amostra, em função da temperatura ou do tempo (CANEVAROLO-JUNIOR, 2002).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) avalia a diferença de energia entre uma amostra e uma referência em função da temperatura, com programação de temperatura controlada. A partir desta análise, é obtido um gráfico de fluxo de calor *versus* temperatura de acordo com o caráter dos processos envolvidos (endotérmicos ou exotérmicos), (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002).

A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise térmica amplamente utilizada, que consiste na determinação da variação (positiva ou negativa) da massa sob alterações térmicas, em função da temperatura ou do tempo sob programa de temperatura controlado (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002).

A T_g é o valor médio em que durante o aquecimento do material polimérico as cadeias da fase amorfa apresentam mobilidade permitindo mudança de conformação. A T_g é uma transição termodinâmica de segunda ordem e as propriedades como módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico variam com a variação da T_g (CANEVAROLO-JUNIOR, 2002).

A T_m é o valor médio de temperatura em que regiões cristalinas (cristalitos e esferulitos) se desagregam e se fundem com o aumento da temperatura. É uma transição endotérmica e de primeira ordem cuja variação afeta propriedades como volume específico e entalpia.

Os polímeros são usados, com frequência, como isolantes térmicos, devido às suas baixas condutividades térmicas. Como ocorrem com os materiais cerâmicos, as suas propriedades isolantes podem ser melhoradas pela introdução de pequenos poros, os quais são feitos através da formação de uma espuma, durante o processo de polimerização. A espuma de poliestireno (Styrofoam), que popularmente é mais

conhecida como isopor, no qual é usada comumente para fabricar copos de bebidas e caixas isolantes (SANTOS, 2003).

Através das propriedades térmicas, podem-se definir os polímeros como termoplásticos ou termofixos, sendo um fator importante na escolha dos materiais apropriados para a engenharia de materiais (MANO, 2000). Os polímeros termoplásticos são polímeros que possuem cadeias poliméricas unidas por forças de atração intermoleculares secundárias. Essas forças de atração são baixas, por esse motivo; pois, com o aumento da temperatura, essas ligações são facilmente rompidas, possibilitando que esses materiais se fundam e sejam reprocessados diversas vezes sem que haja total degradação dos polímeros.

A cada reprocessamento, os materiais termoplásticos perdem algumas de suas propriedades; pois, apesar do aquecimento da temperatura sobre o material não o degradar, há a degradação de alguns dos monômeros das cadeias principais ou de aditivos e cargas presentes no termoplástico (CANEVAROLO, 2006). Por isso, as grandes empresas de engenharia de plásticos utilizam material reciclado em frações, adicionando-os às resinas virgens, que possuem propriedades e características inalteradas, garantindo assim a qualidade dos produtos.

Os polímeros termoplásticos têm diversas aplicações, podendo ser utilizados para fabricação de produtos em diversos segmentos de mercados, além de serem moldados por diversos processos de transformação, sendo aplicados em peças extremamente simples até peças técnicas, com geometrias complexas. São exemplos dessas aplicações dos termoplásticos desde brinquedos, a utensílios domésticos, peças para indústria automotiva, ou construção civil, ainda, eletroeletrônicos, dispositivos médico-hospitalares, tubos e conexões, mangueiras, recobrimentos de fios e cabos, embalagens, filmes, sacos e sacolas, peças para indústria naval e aeronáutica, indústria aeroespacial, instrumentos musicais, calçados, artigos infantis, bijuterias. Cada vez mais, o material tradicional, principalmente os que não podem ser reciclados, vem sendo substituídos por materiais termoplásticos.

Os polímeros termoplásticos possuem suas características variáveis, de acordo com a composição química que forma a cadeia polimérica de cada material. Por esse motivo, são classificados como materiais de alto desempenho, sendo o

PEEK classificado como um material termoplástico de Engenharia de alto desempenho.

Os polímeros termofixos ou termorrígidos são polímeros que possuem suas cadeias poliméricas unidas através de reticulações ou ligações cruzadas, que são forças de atração intramoleculares primárias de forma elevada. Por esse motivo, se há elevação de temperatura, há o rompimento dessas ligações, degradando o material polimérico. Logo, os polímeros termofixos não são recicláveis, contudo, podem ser reutilizados através da redução dos tamanhos de suas partículas no processo de moagem, sendo utilizados como cargas em outros materiais como, por exemplo, a moagem de pneus velhos utilizados como cargas em asfalto e concreto (CANEVAROLO, 2006).

Os polímeros termofixos são materiais utilizados na fabricação de produtos para diversos segmentos do mercado como: engrenagens, compensados, móveis, utensílios domésticos, bijuterias, roupas e tecidos, mangueiras, adesivos, tanques e peças técnicas, pneus, luvas, peças automotivas (pastilhas de freio e amortecedores), espumas para fabricação de estofados, colchões, enchimentos e travesseiros, além de isolantes térmicos, solados de calçados, artigos e dispositivos médico-hospitalares. As principais características e propriedades são de materiais resistentes e duráveis, que possuem elevada resistência às altas temperaturas, boa resistência mecânica e química, sendo rígidos ou flexíveis, e podem formar compósitos com adição de cargas e reforços como fibras. Os polímeros termorrígidos degradam-se termicamente em altas temperaturas e são empregados no dia a dia, como: resina epóxi, resina poliéster instaurado, baquelite, vinil éster, borrachas vulcanizadas, resina fenólica, éster cianato, silicones, poliuretanos e resinas fenólicas.

Para o caso de polímeros que são utilizados como isolantes térmicos, a determinação dessas propriedades é importante na avaliação do desempenho desses materiais, e na utilização e economia de energia. Portanto, o conhecimento dessas propriedades é fundamental em muitos processos e projetos de engenharia de polímeros.

2.1.2.3 Propriedades do Polímero PEEK

Zhang e seus colaboradores estudaram a correlação do comportamento tribológico com as propriedades mecânicas do PEEK e notou que, sob uma baixa pressão aparente, uma alta ductilidade do material parece reduzir a taxa de desgaste dele puro, pelo alívio do efeito de micro corte exercido nas regiões salientes da contra peça. Sob alta pressão, entretanto, uma alta rigidez parece melhorar a resistência ao seu desgaste natural, pela redução da deformação ou fluxo plástico que ocorre em sua camada superficial.

Para materiais de única fase, a combinação de baixa tensão superficial, alta rigidez e alta tenacidade resultam em um bom desempenho tribológico. A tribologia é a ciência das superfícies interagindo em movimentos relativos e inseridos em um determinado meio, envolvendo os estudos desgastes, atrito e lubrificação.

Segundo Copadanno *et al.* (1997), o envelhecimento físico do PEEK ocorre para temperaturas ligeiramente inferiores à sua temperatura de transição vítrea (T_g). Testes podem ser realizados colocando-se as amostras de filmes do polímero de 0,1 mm de espessura em temperaturas inferiores e cada vez mais próximas à T_g , e mantendo-se essa temperatura por um período de dois meses. Outrossim, ensaios de tração podem ser realizados usando uma taxa de carregamento de 10 mm/min. Observa-se que o envelhecimento altera significativamente as propriedades físicas do material, pois amostras que foram envelhecidas a 80°C e 120°C, após o escoamento, deformaram as tensões ligeiramente superiores, quando comparadas ao material original. Isso se devia à cristalinidade de domínios ordenados, o que resultava em menor volume livre, baixa mobilidade de cadeias e, conseqüentemente, aumento na tensão durante o escoamento. Enquanto isso, as amostras envelhecidas e não envelhecidas a 140°C não deformaram em tensões muito diferentes durante o escoamento, uma vez que estavam numa temperatura muito próxima a T_g e, por isso, o aumento da mobilidade das cadeias (aumento do volume livre) compensava o efeito do envelhecimento, o qual aumentava a cristalinidade, diminuindo o volume livre e a mobilidade das cadeias, fazendo aumentar a tensão para escoar o material.

Yilmaz e sua colaboradora (2007) investigaram o efeito da mudança microestrutural do PEEK, como resultado do envelhecimento térmico e notaram que

as propriedades mecânicas do polímero puro - ou na forma de compósito com outros materiais - se alteravam em diferentes percentuais.

Observou-se ainda que o reforço do material nos compósitos de matriz de PEEK levava às mudanças significativas no comportamento do módulo (aumento relativo) e a uma diminuição no grau de cristalinidade (embora uma estrutura cristalina geral mais organizada fosse alcançada). A explicação é que o tipo de fibra afeta o desenvolvimento da microestrutura, formando uma camada transcristalina que altera a cristalinidade e muda o comportamento mecânico em flexão (YILMAZ; SINMAZÇELIK, 2007).

Salec (2005) apresenta um estudo referente à avaliação da influência de diferentes parâmetros de processamento nas propriedades mecânicas de amostras de compósito de fibras unidirecionais de carbono utilizando matriz de PEEK. Ele notou que moderadas temperaturas de processamento (330–380°C) facilitaram a moldagem de compósito de fibras quando comparado com o PEEK. Diferentes condições de processamento (duas temperaturas diferentes, duas pressões diferentes e dois tempos diferentes) com diferentes combinações foram utilizadas no estudo. Excelentes propriedades mecânicas foram alcançadas usando parâmetros de consolidação com maiores tempos (15 min) e maiores pressões (1,72 MPa) e moderadas temperaturas de processamento (325 – 345°C). Os ensaios mecânicos realizados a 0° e 90° no compósito mostram valores de resistência à tração de 2130 MPa e 80 MPa, respectivamente. Os valores de módulo máximo para 0° e 90° no compósito foram: 161 GPa e 10,5 GPa, respectivamente.

2.2 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

A degradação quando acontece uma reação química destrutiva dos polímeros, causando uma modificação irreversível nas propriedades. Ela pode ser causada por agentes físicos e/ou químicos, e por um ou mais agentes. São exemplos de agentes: exposição à luz visível, temperaturas extremas, umidade ou exposição a solventes (CANEVAROLO-JUNIOR, 2002).

2.2.1 Aspectos gerais

Quando expostos às determinadas condições - como altas temperaturas, umidade e a utilização de radiações ionizantes -, os materiais poliméricos podem sofrer inevitáveis degradações. Para estudar a degradação de polímeros é necessário estudar cisões na macromolécula, evidenciando mudanças estruturais tanto na cadeia principal como na lateral.

Mudanças físicas provocadas pelas reações químicas devem ser avaliadas. Uma explicação para degradação polimérica, quando se fala nas alterações e mudanças das propriedades físicas que são provocadas não apenas pelas reações químicas, mas também, pelas alterações físicas e mudanças estruturais, pode-se verificar uma alta destruição das suas ordenações. Assim sendo, a degradação polimérica pode ser associada não somente a cisões da cadeia, como também possíveis mudanças na estrutura e organização dos átomos. Segundo Schnabel (1981), a degradação polimérica pode ser associada à deterioração na funcionalidade do material polimérico. Em biopolímeros, essa degradação é conhecida como desnaturação.

A cisão na cadeia principal pode ser determinada como uma série de reações químicas que provocam ruptura das ligações da cadeia principal do polímero. Durante a irradiação, ocorrem cisões das macromoléculas formando moléculas menores. A cisão faz com que as propriedades do polímero sofram modificações tais como: redução da massa molar, alterações nas propriedades físico-mecânicas, tais como diminuição da rigidez e degradação do material, (CANEVAROLO-JUNIOR, 2002).

Um importante processo para os materiais poliméricos é a reticulação, que é o método de formação de ligações intermoleculares na cadeia polimérica, formando redes tridimensionais. As moléculas poliméricas ligam-se quimicamente, formando moléculas de massa molar média maior. Esse processo é iniciado pela radiação ionizante ou por iniciadores químicos como, por exemplo, o peróxido de hidrogênio. A reticulação polimérica, quando moderada, pode agregar ao polímero algumas propriedades importantes como: maior resistência química à degradação térmica, estabilidade maior ao calor e menor fluidez. Quando em excesso, essa reticulação

polimérica torna o material frágil e quebradiço (BRANDRUP; IMMERGUT, 1989; NOGUEIRA, 2012).

Segundo De Paoli (2008), denomina-se degradação qualquer reação química que altere a qualidade de interesse de um material polimérico. Essas reações podem ser intra ou intermoleculares e podem ocorrer por diversos tipos de processos, tais como despolimerização, oxidação, reticulação ou cisão de ligações químicas. As aplicações finais dos materiais poliméricos estão intimamente vinculadas ao tipo de polímero, suas propriedades morfológicas e sua forma de processamento.

Independente da forma de degradação, a etapa de iniciação está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, gerando espécies reativas que são responsáveis pela propagação do processo. Portanto, é necessário que o material seja submetido a uma fonte de energia que favoreça a quebra das ligações químicas, como: calor, luz, radiação, tensão mecânica, ataque químico ou biológico, entre outras. Fatores como taticidade, presença de monômeros, ramificações e de outros polímeros (blendas), morfologia, grau de cristalinidade, difusividade de gases e aditivos, tensões mecânicas, presença de contaminantes e outros podem ser responsáveis pela redução de energia na cadeia polimérica, facilitando a quebra de suas ligações (DE PAOLI, 2008).

Como os polímeros podem ser bastante suscetíveis à degradação, uma vez que suas longas cadeias poliméricas, muitas vezes ramificadas, apresentam carbonos secundários e terciários, esses requerem menor energia para a quebra da ligação C-H, formando radicais livres, responsáveis pelo início do processo de degradação (DE PAOLI, 2008). As radiações ionizantes são um dos principais motivos que ocasionam a degradação polimérica e a segunda causa principal é a degradação provocada pela própria natureza, sendo a degradação física ou química do polímero.

Especificamente, quando se fala em degradação física, subentende-se a térmica, a mecânica e a fotoquímica; enquanto a degradação química ocorre pela ação de vários agentes químicos, que levam à degradação oxidativa, ozonólise, acidólise, aminólise e hidrólise (CANEVAROLO, 2006). Na Figura 5 observa-se, por exemplo, os efeitos causados pela degradação química (ozonólise) na borracha pelo ozônio.

Figura 5 - Ozonólise. A Borracha Degradada por Ação do Ozônio.



Fonte: www.satira.co.uk

Podemos verificar a presença de fissuras que podem ser desenvolvidas e ampliadas por elastômeros diferentes causados pelo ataque do ozônio. Considerando que a borracha natural apresenta baixa resistência ao ozônio, ocorre o aparecimento das fissuras, alterando as propriedades do material (RODRIGUES, *et al*, 2004). É possível notar, na Figura 5, os traços muito pequenos do gás e, segundo estudos, comprova-se que moléculas que compõem ar atacam ligações duplas das cadeias da borracha, como é o caso da borracha de polibutadieno, sendo a borracha do estireno-butadieno considerada uma das mais sensíveis à degradação pelo ozônio (RADAKRISHNAN, 2006). Vale ressaltar ainda que, fissuras pela ação do ozônio formam-se em produtos sob tensão, mas a deformação crítica é muito pequena. Segundo Radakrishnan (2006), o ozônio (O_3) reage com as duplas ligações da molécula de borracha natural, causando quebra ou rearranjo das cadeias poliméricas, o que pode diminuir a resistência mecânica e o isolamento elétrico, comprometendo a segurança dos técnicos durante a manutenção das redes elétricas.

São observadas também que as rachaduras são geralmente orientadas perpendicularmente ao eixo da tensão, de modo que irão se formar em torno da circunferência em um tubo de borracha dobrado. Essas rachaduras são ameaçadoras quando ocorrem em tubos de combustível, porque as rachaduras crescerão a partir das superfícies expostas de fora para dentro do tubo, podendo ocasionar o vazamento de combustível. Entende-se que a degradação química que

induz processos que são conduzidos sob a influência de agentes químicos, em grande parte, é decorrente da ação de ácidos, bases, solventes, gases reativos, entre outros; primordialmente, no local onde há contato com o polímero.

Ao abordar sobre a degradação térmica, quando os materiais poliméricos são expostos a altas temperaturas e sofrem alterações químicas e físicas, é importante evidenciar que o ataque geralmente ocasiona a quebra ou a cisão da cadeia principal. Tratando-se da cadeia polimérica como um todo, os ataques podem ser distribuídos de maneira aleatória na cadeia principal, gerando uma degradação térmica com cisão aleatória das cadeias (CANEVAROLO, 2006). Portanto, para um polímero não sofrer degradação térmica, é necessário que este seja termicamente estável.

Outros tipos de degradação importantes é a fotoquímica podem ser salientados; dentre eles, os que acontecem com a atuação da luz visível ou radiação ultravioleta. De antemão, o efeito da radiação ultravioleta e visível correlaciona-se com a degradação dos polímeros e tem sido um tema de caráter relevante, primordialmente, pelo fato de interferirem no tempo de vida útil do polímero (YOUSIF et al., 2011; RABIE et al, 2013; YOUSIF, 2013).

Ao abordar sobre o início do processo de degradação polimérica, as reações envolvidas podem causar alterações significativas nas propriedades mecânicas do polímero (RABIE et al., 2013). Entende-se que o grau de degradação vai depender da intensidade e do comprimento de onda da radiação, dos fatores ambientais e da estrutura dos polímeros.

A respeito da degradação mecânica é importante salientar que esta vai depender dos efeitos macroscópicos, como os verificados nas fissuras ocorridas por forças de cisalhamento. As mudanças químicas ocasionadas por ação mecânica, no material polimérico, ocasionam modificações nas ligações químicas.

Outro processo de degradação não menos relevante é a induzida pela radiação aplicada, que é impulsionado pela alta energia gerada, em que sua absorção pelo polímero acontece de maneira ocasional. A degradação radiolítica pode ser designada como induzida por radiação de alta energia, raios ou partículas, dentre elas alfas, elétrons e nêutrons (SCHNABEL, 1981).

É válido salientar que as moléculas poliméricas são apropriadas para interação com a radiação, estando às alterações físicas e químicas diretamente

ligadas à composição química do material irradiado, bem como da natureza da radiação. A degradação radiolítica nos materiais poliméricos é altamente utilizada em locais de intensa radiação, como nas centrais nucleares.

Em relação à degradação biológica de plásticos biodegradáveis, destaca-se a degradação proveniente de microrganismos, especificamente para se obter moléculas de peso molecular inferior. Para degradar polímeros biodegradáveis adequadamente é necessário realizar o tratamento com adubos e não apenas mantê-los em aterro sanitário, onde a degradação é mais difícil de ocorrer. Ainda é válido ressaltar que, a degradação biológica pode ser comparada com a degradação química, porque as enzimas podem interagir com os polímeros (SCHNABEL, 1981).

Outro aspecto importante nesta abordagem é a despolimerização que decorre da formação de macrorradicais livres e do monômero que deu origem ao polímero específico que sofreu a degradação. Esse processo é conhecido como sendo o inverso da polimerização e pode acontecer por solvólise, bem como por: hidrólise, alcoólise ou amilase e por métodos térmicos - gaseificação, hidrogenação e pirólise - a baixas e altas temperaturas e métodos térmico-catalíticos, pela utilização de catalisadores seletivos e pirólise (SANDONATO, 2011). Sendo assim, vários acontecimentos podem induzir o processo de degradação do material polimérico, destacando-se a morfologia, o grau de cristalinidade, os aditivos presentes no polímero e as deformações mecânicas (SCHNABEL, 1981).

2.2.2 A Degradação do PEEK

Aqui foi explicado por meios científicos a respeito sobre a degradação do PEEK.

2.2.2.1 Aspectos Gerais

O PEEK é um termoplástico, que não sofre decomposição após atingir sua temperatura de fusão, permitindo que ele seja reprocessado em outras formas após a fase de fusão (DANDY *et al.*, 2015). Polímeros termoplásticos industriais, como o que está em questão, podem ser reaproveitados para a produção de novos artigos, pois são materiais fundidos, que podem ser aquecidos e moldados facilmente.

Também são materiais de fácil reaproveitamento facilitando a reciclagem. Porém, quando outros polímeros são expostos a temperaturas acima de sua temperatura usual por longos períodos, ocorre a rápida degradação, enquanto o PEEK encontra-se em vantagem, pois sua degradação ocorre em um maior espaço de tempo. A maioria dos polímeros começa a perder suas propriedades físicas rapidamente quando expostos às altas temperaturas, passando pelo processo de irradiação, dificultando a utilização em reprocessamento parcial, especificamente quando degradados ou contaminados. Para que não ocorra a limitação do seu uso, é necessária a remoção do contaminante após irradiação gama, a fim de restaurar as propriedades do polímero, em particular no PEEK. É necessário avaliar, então, se é ou não conveniente descartar ou reciclar o compósito irradiado (DANDY *et al.*, 2015).

Segundo Hernandez e colaboradores, (2007) a degradação dos materiais poliméricos não depende apenas da dose de radiação, mas também do ambiente de irradiação. A degradação do PEEK também pode ser motivada pela oxidação e este fenômeno acontece nos grupos de hidrocarbonetos disponíveis na unidade do monômero - nos anéis aromáticos, embora seja baixa a labilidade de seus átomos de hidrogênio (COURVOISIER *et al.*, 2018).

É importante compreender que a temperatura é um fator bastante ligado à degradação e que a irradiação degrada as propriedades mecânicas, deteriorando-as precocemente em relação às propriedades dielétricas pelo progresso de envelhecimento. Dielétrico é o nome dado aos materiais de engenharia que têm propriedades isolantes e que podem ser facilmente polarizados, sendo meios que dificultam a formação de correntes elétricas. Significativamente, as propriedades mecânicas podem ser um fator respeitável pelo monitoramento das condições em comparação com as propriedades dielétricas do aparato ou cabos isolados por PEEK.

É interessante mencionar também que, quando o PEEK é exposto ao calor e à radiação gama no ar, o polímero degrada-se por reações concorrentes que consistem em ligação química - cisão, oxidação, reticulação, ocorrendo também a formação do carvão (YANG *et al.*, 2017, HAGARAZY *et al.*, 1991; DIGHE, MUKHOPADYAY, 2010, LAWRENCE *et al.*, 2012, HERNÁNDEZ; HODGSON, 2007).

Segundo Patel (2010), a decomposição e a inflamabilidade no material polimérico do PEEK se encontra numa resistência superior à degradação térmica, a uma temperatura constante de 260 °C e a um ponto de fusão de 343°C. No início da degradação térmica, ocorre uma perda de massa na temperatura entre 575 e 580 °C. Na Tabela 1, observa-se uma comparação o PEEK com os outros polímeros.

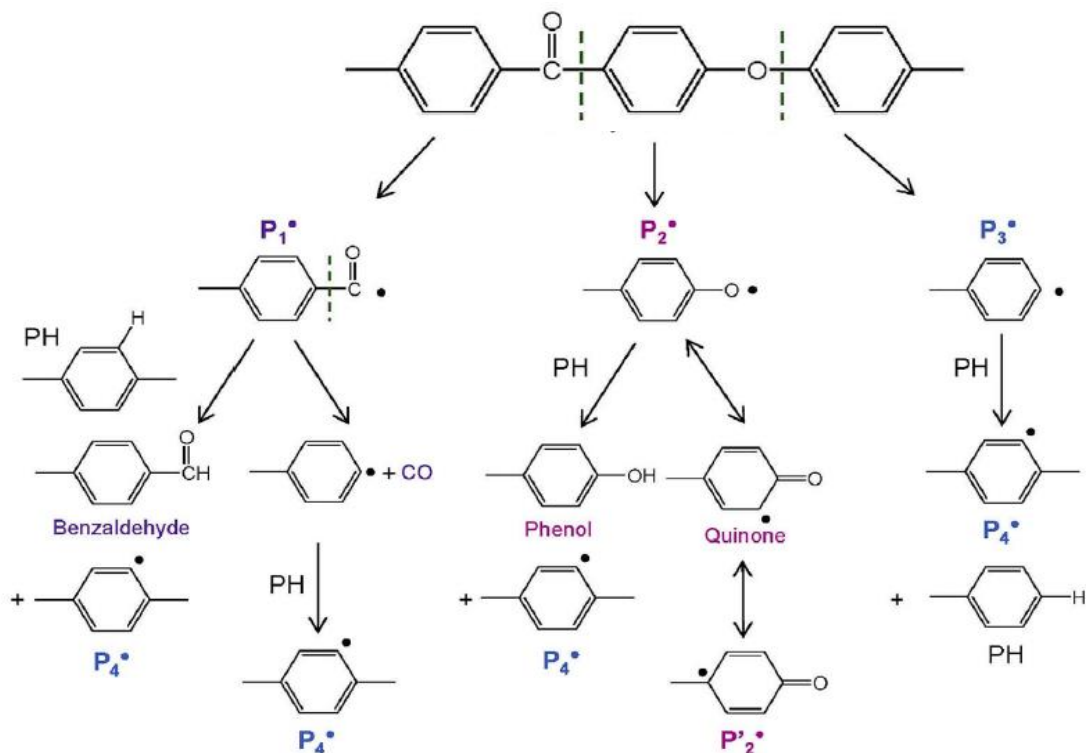
Tabela 1. Comparação do Início das Temperaturas de Decomposição de Vários Polímeros.

Polímero	Temperatura de início da decomposição (° C)
Polietileno (PE)	335
Polipropileno (PP)	328
Cloreto de polivinila (PVC)	200
Poliestireno (PS)	285
Metacrilato de polimetil (PMMA)	170
Tereftalato de polietileno (PET)	283
Policarbonato (PC)	420
Politetrafluoretileno (PTFE)	508
Poli (éter éter cetona) (PEEK)	575

Fonte: Patel (2010).

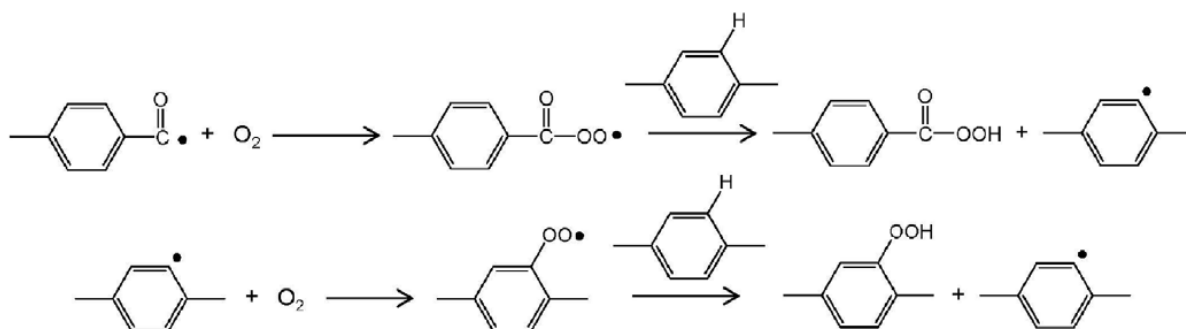
Courvoisier *et al.* (2018) mostram em seu trabalho, uma análise multi-escala e multi-técnica detalhada da degradação térmica do PEEK a temperaturas mais baixas e pressões parciais de oxigênio mais altas do que as estudadas até agora na literatura. A Figura 6 mostra o mecanismo da termólise do PEEK proposto pelos pesquisadores. Observa-se que a degradação térmica se inicia pela quebra termolítica das ligações cetona e éter da cadeia macromolecular, com consequente formação de espécies radicais: acila (P_1), fenóxi (P_2) e fenil (P_3 e P_4). Esses radicais podem reagir de várias maneiras no sistema polimérico. Por exemplo, processos oxidativos ocorrem pela reação do oxigênio com os radicais acila e fenil resultando na formação de hidroperóxidos por mecanismo de abstração de hidrogênio (Figura 7). Adicionalmente, estruturas reticuladas podem ser formadas pelo mecanismo de recombinação biomolecular de radicais fenil (Figura 8) (Courvoisier *et al.*, 2018).

Figura. 6 - Mecanismo da termólise do PEEK. Formação dos radicais acila (P_1), fenóxi (P_2) e fenil (P_3 e P_4).



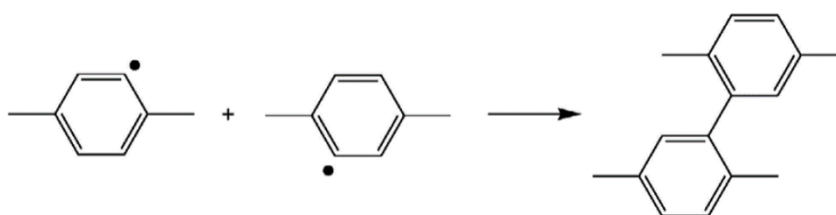
Fonte: (Courvoisier et al., 2018).

Figura. 7 – Reações do oxigênio com os radicais acila e fenil resultam na formação de hidroperóxidos por mecanismo de abstração de hidrogênio



Fonte: (Courvoisier et al., 2018).

Figura. 8 – Mecanismos de reticulação do PEEK pelo acoplamento de radicais fenil.



Fonte: (Courvoisier et al., 2018).

2.2.3 Os efeitos da Irradiação Gama nas propriedades do PEEK

Segundo El-Sayed e colaboradores (1992), foram estudados os efeitos da irradiação gama nas propriedades térmicas do PEEK, no qual o estudo no comportamento de sua cristalização, tanto no estado amorfo como no estado cristalino, usando as determinadas nomenclaturas para o PEEK; (PEEK-a, amorfo; PEEK-sc, semicristalino), utilizando o processo de investigação na Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).

De acordo com esse trabalho, o movimento de uma cadeia polimérica determina as características físicas do produto, seja este um plástico duro e frágil, borrachoso e tenaz ou um fluido viscoso. As modificações observadas em polímeros, quando sujeitos a variações de temperatura, incluem as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão cristalina (T_m).

Segundo El-Sayed *et al.* (1992), a radiação gama aumentou a temperatura de transição vítrea para PEEK-a e PEEK-sc, o que indicou que a reticulação é o principal mecanismo de radiação para o PEEK. Portanto, o calor e temperatura de cristalização para o PEEK-amorfo se modificam e se alteram ligeiramente devido à irradiação, designando que o processo de cristalização térmica está sendo impedido pelas ligações cruzadas, devido à restrição da mobilidade da cadeia. Nesse estudo, o calor e a temperatura de recristalização para o PEEK-amorfo e o PEEK-semicristalino, a partir do estado fundido (termoplástico), diminuíram com a irradiação, isto é, uma boa evidência de formação de ligações cruzadas. Um dos fatores é a desordem na estrutura química causada pela reticulação, e o resultado é a diminuição do calor e da temperatura de fusão (El-SAYED *et al.*, 1992).

Segundo El-Sayed *et al.* (1992), os estudos indicaram que a reticulação é o principal mecanismo de radiação para PEEK. Isso leva a um aumento na T_g e diminuição em T_m conforme a dose é aumentada. A diminuição da temperatura e do calor de recristalização do PEEK na irradiação é uma boa evidência de formação de reticulação, uma vez que a reticulação diminui a cristalização do polímero. Isso mostra que a cristalização isotérmica do PEEK-a e do PEEK-c confirmam que as ligações cruzadas no PEEK restringem bastante a mobilidade e a cristalização de cadeias.

Segundo Neelima *et al.* (2015), quando estudaram no PEEK, perceberam que os efeitos da irradiação gama, além das propriedades térmicas, físicas e tribológicas demonstraram a estabilidade da radiação do PEEK. Contudo, vale ressaltar que há o aumento na temperatura de transição vítrea na temperatura de fusão, na dureza e na densidade quando os polímeros são expostos à radiação gama. Com isso, os polímeros, como o PEEK, são utilizados para aplicações nas indústrias de usinas e devem ter alta resistência à radiação apresentando boas propriedades mecânicas e tribológicas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia e métodos utilizados foram por meios científicos, por técnicas analíticas e entres outras para as amostras do PEEK.

3.2 AMOSTRAS DO POLI (ÉTER ÉTER CETONA) (PEEK)

Neste trabalho, a amostra polimérica estudada do poli (éter éter cetona), PEEK, (massa molar do mero ~ 288,31 g/mol), fornecidos pela Plastecno, na forma de bastões de (diâmetro de ~ 12mm) e pastilhas (preparados a partir dos bastões) (~3mm de espessura, diâmetro de ~16mm), disponível comercialmente, segundo o fabricante. A Tabela 2 apresentam algumas propriedades do polímero PEEK, fornecido pela mesma empresa.

Tabela 2 - Propriedades do Poli-éter-éter-cetona.

Propriedades	Valores
Temperatura de fusão (°C)	343
Densidade (g/cm ³)	1,37
Rigidez dielétrica (kv/mm)	19
Constante dielétrica a 1 MHz	3,3
Alongamento na tração (%)	30
(Temperatura de deflexão térmica (HDT) °C)	326
Tensão de escoamento à tração (MPa)	95

Fonte: Plastecno (2016).

3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS

As análises termogravimétricas (TGA) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas no equipamento TGA/DSC 2, Mettler Toledo, na atmosfera de nitrogênio, sobre um intervalo de temperatura de 30 a 600°C, em taxa de aquecimento de 10°C/min, para avaliação do termograma de degradação térmica do material. Por outro lado, na determinação da energia de ativação foram utilizadas às taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C/min, adequados aos modelos dinâmicos térmicos. Para avaliar o grau de cristalinidade (eq 1), calor de fusão e temperatura de fusão cristalina, foi utilizada a técnica DSC, sob atmosfera de nitrogênio.

$$X_C (\%) = \Delta H / \Delta H_0 \times 100 \quad (1)$$

Onde ΔH e ΔH_0 são as entalpias (calor de fusão) das amostras e de referência, respectivamente. $\Delta H_0 = 130 \text{ J/g}$ para o PEEK (BLUNDELL, 1983).

3.3.1 CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA O PEEK

A pirólise é um processo de decomposição térmica de um sólido orgânico por meio da quebra de ligações carbono-carbono que ocorre na ausência total ou parcial de oxigênio, resultando na formação de muitos compostos químicos com diversas aplicações. Por fim, a pirólise é frequentemente descrita como uma reação única e homogênea de sólidos a serem convertidos em compostos voláteis e carvão. A conversão pirolítica depende da massa residual e da temperatura de acordo com a seguinte equação (ANTAL *et al*, 1998) :

$$\frac{dx}{dt} = k_0 e^{E_a/RT} \int (x) \quad (2)$$

Em que t é o tempo, k_0 é o fator pré-exponencial de Arrhenius, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases ideais ($0,0304 \text{ J.mol}^{-1}\text{°C}^{-1}$), T é a temperatura e x é a razão de conversão da massa, definida como:

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (3)$$

Em que, m_0 é a massa inicial de sólido, m é a massa de sólido em um dado instante de tempo e m_∞ é a massa residual de sólido.

Alguns métodos de isoconversão são baseados na aproximação matemática da temperatura integral, como dado na Equação 4. Aqui, usamos métodos de isoconversão que requerem dados em $T_f(\beta)$ apenas. Esses métodos integrais são chamados de métodos de isoconversão $p(y)$ (STARINK, 2003).

$$\int_0^X \frac{dx}{f(x)} = \frac{k_0}{\beta} \int_0^{T_f} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{k_0 E_a}{\beta R} \int_{y_f}^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \quad (4)$$

Onde $y = \frac{E_a}{RT}$; $y_f = \frac{E_a}{RT_f}$; T_f é a temperatura em um estado equivalente (fixo) de transformação; e β é a taxa de aquecimento, $\beta = \frac{dT}{dt}$.

Os métodos de isoconversão $p(y)$ substituem a integral de Arrhenius (Equação 4, lado direito) por aproximações matemáticas, independentemente do tipo de $f(x)$. Em outras palavras, esses métodos são independentes do modelo matemático assumido para a reação de transformação cinética usada para calcular E_a (Starink, 2003). Assim, para simplificar, isolamos a integral de temperatura da Equação (4):

$$p(y_f) = \int_{y_f}^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \quad (5)$$

As aproximações matemáticas para a Equação (5) seguem um modelo de aproximação geral descrito por:

$$p(y) \cong \frac{\exp(-Ay+B)}{y^k} \quad (6)$$

Aqui, os valores de k , A e B podem ser otimizados, minimizando o desvio entre a função de aproximação e a integral exata (STARINK, 2003). Utilizando o logaritmo da Equação 4 e usando a Equação 6, obtém-se:

$$\ln \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \ln \left(\frac{k_0 E_a}{R} \right) + \ln \left(\frac{1}{\beta y_f^k} \right) - Ay_f + B \quad (7)$$

Isso leva à Equação 8, na fração de conversão constante x (STARINK, 2003):

$$\left(\frac{\beta}{T_f^k} \right) = -A \frac{E_a}{RT_f} + C \quad (8)$$

Onde, C é uma constante independente de T e β .

O método tradicional de isoconversão e suas aproximações matemáticas de Integral de Arrhenius para determinar E_a foi utilizado na Equação 9. Neste trabalho, para o cálculo de E_a , foi utilizado o método Starink, cuja aproximação matemática integral demonstrou uma melhor precisão (STARINK, 2003).

Tabela 3 - Parâmetros A e k da Equação 9 para métodos de isoconversão $p(y)$.

Método	$p(y)$ – aproximação	A	K
Starink	Starink	1.008	1.92
	$p(y) \cong \frac{\exp \exp (-1.008 - 0.312)}{y^{1.92}}$		

Fonte: A Autora (2021)

3.4 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS FTIR

A caracterização espectroscópica na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras foi realizada utilizando um equipamento Jasco, FTIR-4600, no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , em 4 cm^{-1} de resolução. As amostras, na forma de pastilhas (~3mm de espessura por ~16mm de diâmetro), foram utilizadas nestes ensaios utilizando a técnica ATR usada nesta pesquisa. Essas análises têm a finalidade de que sejam obtidas informações estruturais do material quando ocorre influência dos agentes de irradiação gama e aquecimento (pelo envelhecimento acelerado) das amostras.

3.5 IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram irradiadas em fonte de Co-60 ($E_\gamma \sim 1,25\text{MeV}$), taxa de dose de ~1,6kGy/h, localizada no Laboratório de Radiação Gama – GamaLab/DEN/UFPE, no ar a temperatura ambiente (~27°C) com doses de 100, 200 até 300 kGy.

3.6 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA ESTRUTURA DO PEEK

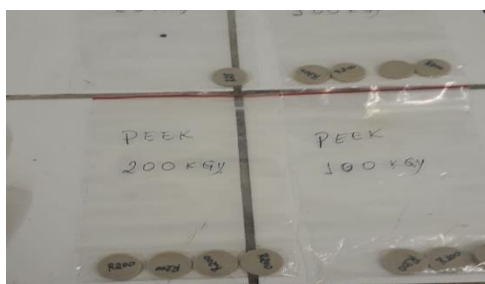
Nesta etapa, as amostras foram aquecidas nas temperaturas de 200 e 300°C, durante envelhecimento acelerado, em tempos de 1000, 1500 e 2000h, em forno (Jung-LF02312) para observar possíveis mudanças em suas propriedades estruturais, térmicas (COURVOISIER *et al.*, 2018) e elétricas (Eletrômetro, Keitley

6517B). Foram utilizadas as técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR), análises termogravimétricas (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

3.5.1 Preparo das amostras a serem irradiadas e aquecidas em códigos de PEEK

As amostras foram irradiadas (0, 100, 200 e 300 kGy), as quais receberam códigos para cada uma e, posteriormente, trituradas (mg) e também utilizadas na forma de pastilhas (~3mm de espessura por ~16mm de diâmetro, a partir de bastões) para serem colocadas em cadinhos de porcelana e fundidas às altas temperaturas e verificadas a avaliação da influência da temperatura na estrutura do PEEK. Esse procedimento pode ser visto, mais detalhadamente, na Figura 9. A Tabela 4 descreve as amostras de PEEK em códigos como foram elaborados. No código das amostras, a letra T denota que as amostras foram envelhecidas apenas termicamente. O código RT significa envelhecimento por irradiação gama seguido de aquecimento térmico.

Figura 9- As amostras foram irradiadas (a, b), trituradas (c), e colocadas em cadinhos de porcelana (d) para serem aquecidas no forno e verificada a avaliação da influência da temperatura na estrutura do PEEK.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: A Autora (2021)

Tabela 4 – Códigos das amostras de PEEK.

Amostra	Dose (kGy)	Temperatura (°C); Tempo (h).
R0T0	0	(0;0)
R100T0	100	(0;0)
R200T0	200	(0;0)
R300T0	300	(0;0)
R0T3001000h	0	(300; 1000)
R100T3001000h	100	(300; 1000)
R200T3001000h	200	(300; 1000)
R300T3001000h	300	(300; 1000)
R0T2001000h	0	(200; 1000)
R100T2001000h	100	(200; 1000)
R200T2001000h	200	(200; 1000)
R300T2001000h	300	(200; 1000)
R100T2001500h	100	(200; 1500)
R200T2001500h	200	(200; 1500)

Fonte: A Autora (2021)

3.6 AVALIAÇÕES DE EFEITO COMBINADO DE ALTAS TEMPERATURAS, ENVELHECIMENTO TÉRMICO E IRRADIAÇÃO GAMA NAS PROPRIEDADES DO PEEK.

Aqui foram avaliados possíveis efeitos combinados nas amostras submetidas à irradiação gama em doses de 200 e 300 kGy e, em seguida, envelhecidas em temperaturas de 200 e 300°C, em tempos de 1000, 1500 e 2000h. Dessa forma, foram simuladas condições agressivas desses agentes em um ambiente de uma central nuclear. Nessa avaliação, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia FTIR e análises térmicas (TGA e DSC).

3.7 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO PEEK IRRADIADO E ENVELHECIDO TERMICAMENTE.

As amostras foram aquecidas nas temperaturas de 200 e 300°C, durante envelhecimento acelerado em tempos de 1000, 1500 e 2000 horas, em forno (Jung-LF02312) para observar possíveis mudanças em suas propriedades estruturais e eletrônicas. Aqui, determinaram-se as medidas de resistência elétrica em uma superfície condutora pela técnica de duas pontas (Blythe, 1979), usando um Eletrômetro Keitley 6517B. A resistividade e condutividade elétrica superficial foram determinadas pela equação (10):

$$R = \frac{\rho_s}{\pi} \cdot \frac{d}{d_0} \quad (09)$$

$$\sigma_s = \frac{1}{\rho_s} \quad (10)$$

Onde, R é a resistência elétrica superficial medida entre dois eletrodos, $d=12.15\text{mm}$ e $d_0=1.48\text{mm}$ são as distâncias entre os contatos e diâmetro do contato, respectivamente, ρ_s e σ_s são a resistividade e a condutividade superficial das amostras.

A Tabela 5 apresenta a classificação e aplicação de matrizes extrinsecamente condutores de acordo com a resistividade elétrica (PANG *et al.*, 2014). A condutividade ou a resistividade elétrica são características inversamente proporcionais nos materiais. Portanto, a resistividade muito alta se opõe a passagem de corrente elétrica. Os campos eletrostáticos dielétrico ocorrem permitindo a condução; por conseguinte, quando isso não ocorre, o material que o constitui é designado de isolante, de modo que o PEEK causa o isolamento entre os condutores.

Tabela 5- Classificação e aplicação de matrizes extrinsecamente condutoras de acordo com a resistividade elétrica.

Resistividade (ρ) ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Classificação	Aplicações
$\rho > 10^{10}$	Isolantes	Isolantes elétrico de equipamentos; Revestimentos de fios.
$10^{10} > \rho > 10^6$	Semicondutores	Materiais antiestéticos; Conectores eletrônicos; materiais para blindagem eletromagnética.
$10^6 > \rho > 10^1$	Condutores	Sensores; Dispositivos eletrônicos.
$\rho < 10^1$	Supercondutores	Adesivos e revestimentos condutores; Resistores; Materiais termoeletrônicos.

Fonte: Adaptado de PANG et al. (2014).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foi através de ensaios de laboratórios por métodos científicos, que consegui chegar aos resultados para amostras do PEEK.

4.1 ANÁLISE DO PEEK POR TÉCNICAS ANALÍTICAS

Desenvolvi uma metodologia analítica utilizando técnicas para o PEEK.

4.1.1 Análise térmica

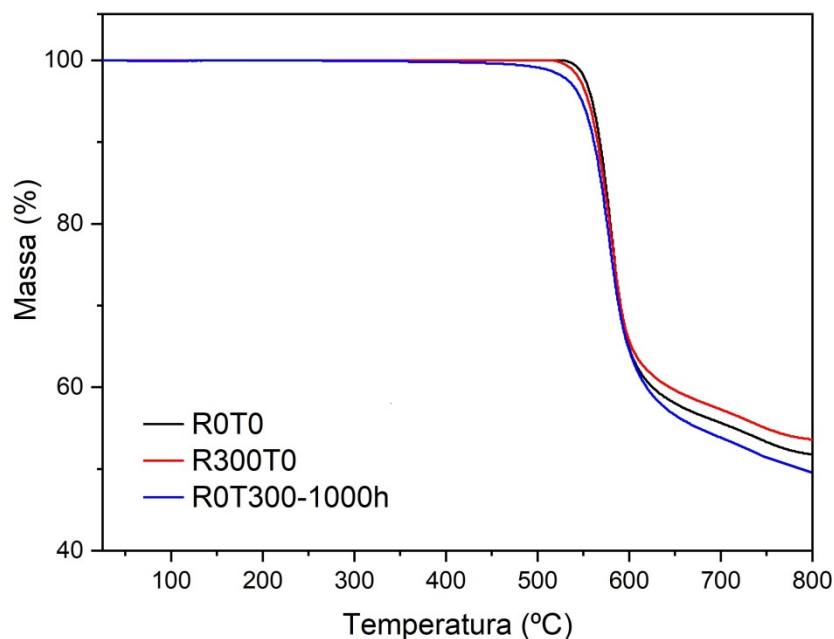
As análises térmicas para o PEEK, em formato de pastilhas, foram realizadas em atmosfera de nitrogênio. Nessas condições, foram analisadas as amostras sem irradiação (0 kGy) e as irradiadas com doses de 100 kGy a 300 kGy. Também foi aplicado, para o polímero PEEK, a dose 25 kGy, que é utilizada na indústria para esterilização de artefatos médicos.

4.1.1.1 Análise de degradação térmica do PEEK sob atmosfera de nitrogênio

É mostrado, na Figura 10, o termograma sem irradiação e também sem variação de temperatura e com temperatura do PEEK, cujas amostras R0T0 e R300T0 apresentam parâmetros térmicos próximos, entretanto a amostra R0T300-1000h, se compararmos com amostra de controle à temperatura de decomposição (T_{onset}), inicia-se um pouco antes em relação à amostra de controle, dentro da margem de erro. Na primeira etapa dos ensaios, não houve aquecimento, mas as amostras receberam doses de radiação gama. No código das amostras, a letra T denota que as amostras foram envelhecidas apenas termicamente. O código RT significa envelhecimento por irradiação gama seguindo de aquecimento térmico. Sendo assim, R0T0 é o código para a amostra do PEEK controle, não irradiada e sem aquecimento; o código R100T0, para amostras com irradiação (100 kGy) sem aquecimento; para amostras com irradiação (200 kGy), todavia, sem aquecimento,

foi dado o código R200T0; sendo o código R300T0 para amostras com irradiação (300 kGy), mas sem aquecimento.

Figura 10 – Termograma das amostras do PEEK controle (R0T0) e irradiadas (300 kGy), sem aquecimento. Sem irradiação, com aquecimento (300 °C), com o tempo total (1000 horas). Taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de Nitrogênio (50 mL/min).



Fonte: A Autora (2021)

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise TGA para amostras PEEK controle (R0T0) e irradiadas nas doses de 100, 200 e 300 kGy. Essas amostras não sofreram envelhecimento por aquecimento. Observa-se que não ocorreram mudanças significativas induzidas pela irradiação gama nas propriedades térmicas do polímero, exceto na amostra R300T0, em que se observa uma ligeira redução de ~2% na temperatura inicial de decomposição (T_{onset}).

Encontra-se no apêndice A, os parâmetros térmicos retirados dos termogramas para as demais amostras do PEEK para as taxas de aquecimento de 20°C/min e 30°C/min. Os valores da temperatura inicial (T_{onset}) e final (T_{enset}), temperatura de máxima taxa de decomposição ($T_{máx}$) (ponto de inflexão no

termograma) e percentual de massa decomposta também são mostrados nas tabelas.

Tabela 6- Dados da análise TGA das amostras do PEEK controle (R0T0) e irradiadas (100, 200, 300kGy), sem aquecimento. Taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de Nitrogênio (50 mL/min).

Amostra PEEK	T _{ONSET} (°C)	T _{máx} (°C)	T _{ENDSET} (°C)	Percentual de massa decomposta (%)
R0T0	560,0	582,4	597,8	42,1
R100T0	560,3	581,9	600,4	41,3
R200T0	564,1	584,9	599,1	41,8
R300T0	556,2	581,8	598,9	41,2

Fonte: A Autora (2021)

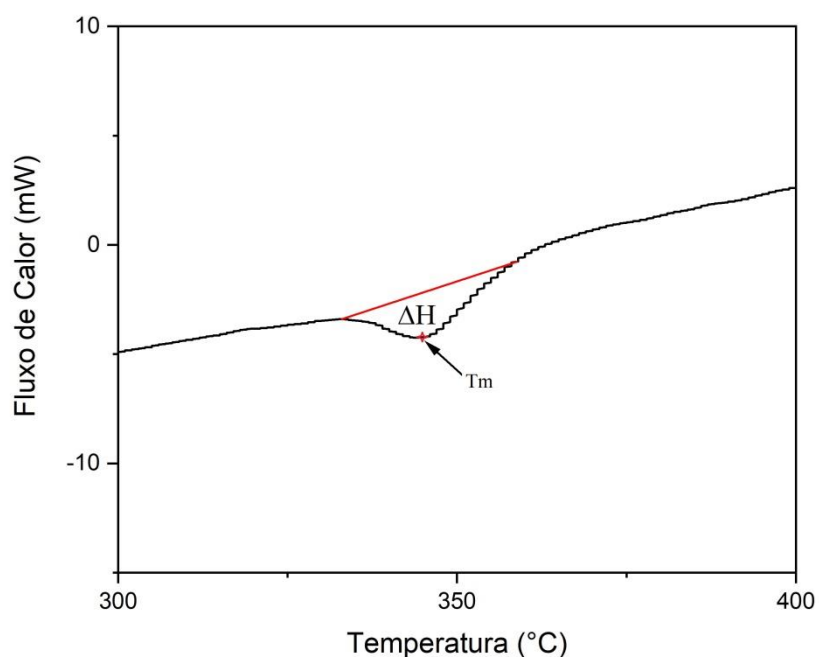
A Tabela 7 apresenta os parâmetros resultantes das análises DSC nas amostras PEEK. Aqui também não se observou mudanças significativas nos parâmetros DSC do PEEK irradiado sem envelhecimento térmico. A temperatura de fusão cristalina (T_m) para a amostra PEEK, neste estudo, foi semelhante ao já registrado por ORLER *et al.* (2007), ~340 °C. O valor da T_m foi tomado, respectivamente, no ponto de inflexão e no topo do pico endotérmico da curva de variação do fluxo de calor com a temperatura. O valor de ΔH corresponde à área do pico endotérmico. A porcentagem do grau de (X_c) foi estimada pela equação 1, em que o calor de entalpia para ΔH e ΔH_0 são as entalpias (calor de fusão) das amostras e de referência, respectivamente, com $\Delta H_0 = 130$ J/g para o PEEK (Blundell, 1983). É mostrado na Figura 11, o DSC da amostra de controle (R0T0), que apresenta os valores da temperatura de fusão cristalina (T_m) e o valor de ΔH , no qual a (T_m) chega próximo ao valor de artigos de literatura (PATEL, 2010).

Tabela 7- Dados das análises DSC das amostras PEEK controle (R0T0) e irradiadas (100, 200 e 300 kGy), sem aquecimento. Experimento TGA/DSC simultânea nas condições: fluxo 50mL/min de N₂, taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Amostra PEEK	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
R0T0	345,7	35,0	26,9
R100T0	346,5	35,54	27,3
R200T0	342,5	31,8	24,5
R300T0	341,1	33,4	25,7

Fonte: A Autora (2021).

Figura 11 – DSC da amostra do PEEK de controle (R0T0).



Fonte: A Autora (2021).

Na Tabela 8, estão mostrados os resultados do TGA para as amostras irradiadas seguidas de aquecimento. Foram adotados alguns códigos para as amostras não irradiadas, irradiadas, e envelhecidas termicamente por 1000 h a temperatura de 300 °C, sob atmosfera de nitrogênio. Os códigos usados para esses

experimentos foram: R0T300-1000h, R100T300-1000h, R200T300-1000h e R300T300-1000h no ar atmosférico, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Nota-se que o envelhecimento acelerado do aquecimento a 300 °C por 1000 h no PEEK não provoca mudanças significativas nas propriedades de decomposição do polímero, mesmo quando irradiado nas doses absorvidas de 100 e 200 kGy. Entretanto, quando se comparam os valores das amostras R300T0 (efeitos da irradiação, tabela 6), R0T300-1000h (efeitos do aquecimento, tabela 8) e R300T300-1000h (ambos os efeitos irradiação e aquecimento, tabela 8), observa-se nitidamente um efeito simultâneo, provocado pela combinação dos efeitos de irradiação e aquecimento, nas propriedades de degradação térmica do PEEK, com a redução significativa em T_{onset} e percentual de massa decomposta de aproximadamente 3% e 20% respectivamente.

Tabela 8 - Dados da TGA das amostras do PEEK com aquecimento no forno de 1000 horas com taxa de aquecimento de 10°C/min na atmosfera de Nitrogênio.

Amostra	T_{ONSET} (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (C°)	T_{ENDSET} (°C)	Percentual de massa decomposta (%)
R0T0	560,0	582,4	597,8	42,1
R0T300-1000h	554,9	578,9	599,9	43,36
R100T300-1000h	556,1	581,3	600,7	42,4
R200T300-1000h	560,5	583,4	601,7	42,3
R300T300-1000h	539,7	575,6	593,1	34,3

Fonte: A Autora (2021).

Na Tabela 9, encontram-se os dados dos termogramas das amostras R0T300-1000h, R100T300-1000h, R200T300-1000h e R300T300-1000h; corroborando com os resultados registrados por Yang (2017) a 265 ou 290 °C. Os valores obtidos da T_m e ΔH_m , para a amostra R0T0, quando o material se funde, estão de acordo com os registros de Hagarazy *et al.* (1991). Nitidamente observa-se

a forte influência da transferência de calor na estrutura do PEEK, quando se comparam os valores da amostra R0T0 (controle) com R0T300-1000h. O envelhecimento térmico (300 °C em 1000 h) acelerado do PEEK, em temperatura próxima da temperatura de fusão cristalina (~345 °C), provoca mudanças estruturais no sistema polimérico promovendo drástica redução na entalpia de fusão (60%) e consequente destruição de cristalitos caracterizada por uma redução no grau de cristalinidade de ~27 para ~10 %. A irradiação do PEEK em 300 kGy, combinada com o aquecimento a 300 °C (1000 h), ocasionou um maior efeito nas mudanças das propriedades de entalpia e cristalinidade com redução nessas propriedades de aproximadamente 87%.

Não se observaram mudanças significativas na temperatura de fusão cristalina (T_m) das amostras, nas condições de envelhecimento acelerado (irradiação e aquecimento) utilizadas neste estudo.

Tabela 9- Dados da temperatura de fusão, entalpia de fusão e grau de cristalinidade das amostras do PEEK. Análise DSC nas condições de taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo (50mL/min) de N₂. Envelhecimento térmico de 300 °C por 1000 h. Doses absorvidas de 100 – 300 kGy.

Amostra	T_m (°C)	ΔH_m(J/g)	X_c (%)
R0T0	345,7	35,0	26,9
R0T300-1000h	340,2	13,6	10,4
R100T300-1000h	337,2	13,5	10,4
R200T300-1000h	340,8	10,5	8,1
R300T300-1000h	339,7	4,3	3,3

Fonte: A Autora (2021).

Na Tabela 10, estão apresentados os resultados de TGA para as amostras irradiadas e que passaram por um envelhecimento térmico de 200°C por 1000h. Observa-se uma ligeira redução de ~2% na temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) na amostra R0T200-1000h. Quando a amostra é previamente irradiada em doses de 100 a 300 kGy, antes do envelhecimento térmico acelerado, os valores de T_{onset} não sofrem mudanças significativas, sugerindo estabilidade térmica induzida pela irradiação no material.

Tabela 10 - Dados da TGA das amostras do PEEK com aquecimento no forno de 1000 horas. Condições do experimento TGA: taxa de aquecimento de 10°C/min em fluxo de N₂ (50mL/min).

Amostra	T _{ONSET} (°C)	T _{máx} (°C)	T _{ENDSET} (°C)	Percentual de massa decomposta (%)
R0T0	560,0	582,4	597,8	42,1
R0T200-1000h	548,0	570,7	590,1	37,3
R100T200-1000h	565,0	584,4	598,6	41,2
R200T200-1000h	564,2	584,1	598,1	41,7
R300T200-1000h	557,7	580,4	595,8	42,0

Fonte: A Autora (2021)

A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostrou que os parâmetros de entalpia e grau de cristalinidade, na amostra envelhecida por aquecimento a 200 °C por 1000 horas sofreram um ligeiro decréscimo conforme mostra a tabela 11. No entanto, observou-se que, quando as amostras são previamente irradiadas, essas propriedades permaneceram sem alterações significativas, semelhante aos ensaios de TGA (tabela 11). Assim, a irradiação gama desempenha um papel importante na estabilidade térmica do PEEK submetido ao aquecimento de 200°C por um tempo de 1000 horas. Esse comportamento é similar ao observado por Courvoisier (2018). Por outro lado, ao se aumentar o tempo de envelhecimento para 1500 horas, não se observou o efeito estabilizante da irradiação gama no PEEK aquecido por 1000 horas. A irradiação do PEEK (200°C, 1500h), em doses de 100 e 200 kGy, exerce forte influência na morfologia do polímero, promovendo decréscimo na entalpia e cristalinidade do polímero de aproximadamente 25% e 77%, respectivamente, conforme mostra a tabela 12. Entretanto, as propriedades de degradação térmica do PEEK não sofreram

mudanças significativas quando o compósito polimérico foi submetido ao envelhecimento térmico de 1500 horas (Tabela 13).

Tabela 11 - Dados da temperatura de fusão, entalpia de fusão e o grau de cristalinidade das amostras do PEEK. Análise DSC nas condições de taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo (50mL/min) de N₂. Envelhecimento térmico de 200 °C por 1000 h. Doses absorvidas de 100 – 300 kGy.

Amostra	T_m(°C)	ΔH_m(J/g)	XC (%)
ROT0	345,7	35,0	26,9
R0T200-1000h	346,2	26,1	20,1
R100T200-1000h	346,8	34,9	26,8
R200T200-1000h	344,6	33,2	25,5
R300T200-1000h	345,1	35,2	27,1

Fonte: A Autora (2021).

Tabela 12 - Dados da temperatura de fusão e o calor de entalpia e o grau de cristalinidade das amostras do PEEK. Análise DSC nas condições de taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo (50mL/min) de N₂. Envelhecimento térmico de 200 °C por 1500 h. Doses absorvidas de 100 e 200 kGy.

Amostra	T_m(°C)	ΔH_m(J/g)	XC (%)
ROT0	345,7	35,0	26,9
R100T200-1500h	346,3	26,6	20,5
R200T200-1500h	347,8	7,9	6,1

Fonte: A Autora (2021).

Tabela 13 - Dados da TGA das amostras do PEEK com aquecimento no forno de 1500 horas com taxa de aquecimento de 10°C/min na atmosfera de Nitrogênio.

Amostra	T _{ONSET} (°C)	T _{máx.} (°C)	T _{ENDSET} (°C)	Percentual de massa decomposta (%)
R0T0	560,0	582,4	597,8	42,1
R100T200-1500h	562,8	584,9	595,8	39,9
R200T200-1500h	565,8	579,8	590,4	38,0

Fonte: A Autora (2021)

4.2 CÁLCULO DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA O PEEK

Com a finalidade de se obter o parâmetro de energia de ativação, foram feitos ensaios em três taxas de aquecimento (10, 20 e 30 °C/min), utilizando-se ~10 mg de PEEK nas pastilhas analisadas. A energia de ativação, E_a , do PEEK foi calculada usando o método de Starink descrito na seção 3. Para obter o valor da energia de ativação (E_a) para os valores da fração de conversão x (0,1 - 0,7), os ensaios termogravimétricos foram realizados nas taxas de aquecimento citadas anteriormente, sob atmosfera de N_2 . Para cada valor de conversão x foi estabelecido uma regressão linear, em que a energia de ativação foi determinada pela inclinação da reta, usando a equação 8. A Tabela 14 apresenta os valores de E_a para as frações de conversões x variando de 0,1 a 0,7, retirados do termograma da amostra PEEK controle (R0T0). A energia de ativação média para o PEEK controle, $E_a = 87,88 \pm 5,91$ kJ/mol, é próximo dos registrados por Courvoisier (2018), que determinou valores para o PEEK de 113 ± 21 kJ/mol. O Apêndice B apresenta todos os cálculos da energia de ativação para todas as amostras neste estudo.

Tabela 14 - Energia de ativação (E_a), na razão de conversão x (0,1 - 0,7), para o PEEK controle. Experimentos de TGA realizados em taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂, pelo método Starink.

Razão de conversão – x	E_a (kJ/mol)	Coefficiente de determinação, R^2
0,1	81,25	0,988
0,2	80,50	0,997
0,3	85,72	0,993
0,4	87,52	0,999
0,5	91,00	0,995
0,6	92,77	0,997
0,7	96,43	0,997
Média	87,88	
Desvio Padrão	5,91	

Fonte: A Autora (2021)

A Tabela 15 apresenta os valores das energias de ativação para as amostras irradiadas e envelhecidas termicamente nas temperaturas de 200 e 300 °C, em tempos de 1000 e 1500 horas. Observa-se que a irradiação gama não altera significativamente a energia de ativação do PEEK, ao passo que o envelhecimento térmico a 200 e 300 °C, por 1000 horas, promove um ligeiro acréscimo na energia de ativação, 87,88 (R0T0), 98,39 (R0T200-1000h), 110,52 (R0T300-1000h) kJ/mol.

Tabela 15 – Energia de ativação média, E_a Calculada pelo método de isoconversão Starink em taxas de aquecimento de 10, 20, e 30 °C.min⁻¹, na fração de conversão (x) de (0,1 - 0,7).

Amostra	Energia de ativação (kJ/mol)	Coefficiente de determinação, R^2
R0T0	87,90±5,91	0,997
R100T0	90,90±8,46	0,998
R200T0	108,13±3,65	0,990
R300T0	97,52 ±6,63	0,984
R0T3001000h	110,51±6,08	0,951
R100T3001000h	117,92±3,72	0,996
R200T3001000h	123,36±5,65	0,996
R300T3001000h	91,86±19,05	0,984
R0T2001000h	98,40±3,71	0,999
R100T2001000h	114,46±5,16	0,998
R200T2001000h	107,71±4,92	0,979
R300T2001000h	102,70±4,60	0,999
R100T2001500h	104,80±3,77	0,998

R200T2001500h

100,04±1,43

0,994

Fonte: A Autora (2021)

4.3 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS FT-IR DO PEEK

Santos *et al.* (2017) realizaram um estudo espectroscópico do PEEK usando uma amostra controle e amostras após aquecimento na superfície rugosa, onde foram detectadas bandas típicas de absorção em 675, 765 e 835 cm^{-1} apresentando deformação angular de grupos C-H aromáticos; em 1157, 1185 e 1218 cm^{-1} , estiramento assimétrico do grupo éter C-O. Nos diferentes espectros de PEEK, foi observado que a banda mais intensa é a de 1218 cm^{-1} correspondente à estrutura de éter aromático. São encontradas também, bandas em 1278, 1306 e 1489 cm^{-1} com vibrações de deformação axial referentes ao C=C associado ao grupo C-O éter aromático. Foram também observadas bandas de absorção em 1306 cm^{-1} e 1278 cm^{-1} , associadas com o grupo carbonila da ligação cetona e a ressonância do grupo di-fenil éter, respectivamente, apresentando bandas características do PEEK. Adicionalmente, Guo *et al.* (1917) caracterizaram o PEEK e fizeram modificações estruturais introduzindo, por enxertia, grupos de cetona éter poliéster sulfonada na estrutura polimérica do material. No seu registro, os pesquisadores (GUO *et al.*, 1917) identificaram, para o PEEK puro, as principais bandas de absorção na região do infravermelho: 1653 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento da carbonila ($\nu_{\text{C=O}}$). As vibrações de estiramento das ligações C=C dos anéis aromáticos estão localizadas em 1596 cm^{-1} e em 1480 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), e as vibrações de estiramento de C-O-C estão localizadas em 1215 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O-C}}$).

Neste trabalho, foi possível observar que os resultados obtidos, através da análise por FT-IR, apresentam espectros com bandas características do PEEK, nas quais podem ser reconhecidos grupos funcionais da unidade repetitiva molecular desse polímero. O espectro na Figura 12 é referente às amostras R0T0; R25T0; R0T200-2000h e R300T200-2000h. O espectro de FT-IR, mostrado na Figura 12, para amostra R0T0 (PEEK controle), sem irradiação e sem envelhecimento térmico acelerado, apresenta bandas características do PEEK conforme a literatura (GUO *et al.*, 1917, YANG *et al.* 2017). A banda de absorção forte observada em 1646 cm^{-1} é atribuída ao grupo C=O, presentes em aldeídos, cetona, ácidos e anidridos. Esses grupos absorvem muita intensidade de luz entre 1850 e 1650 cm^{-1} em razão de sua

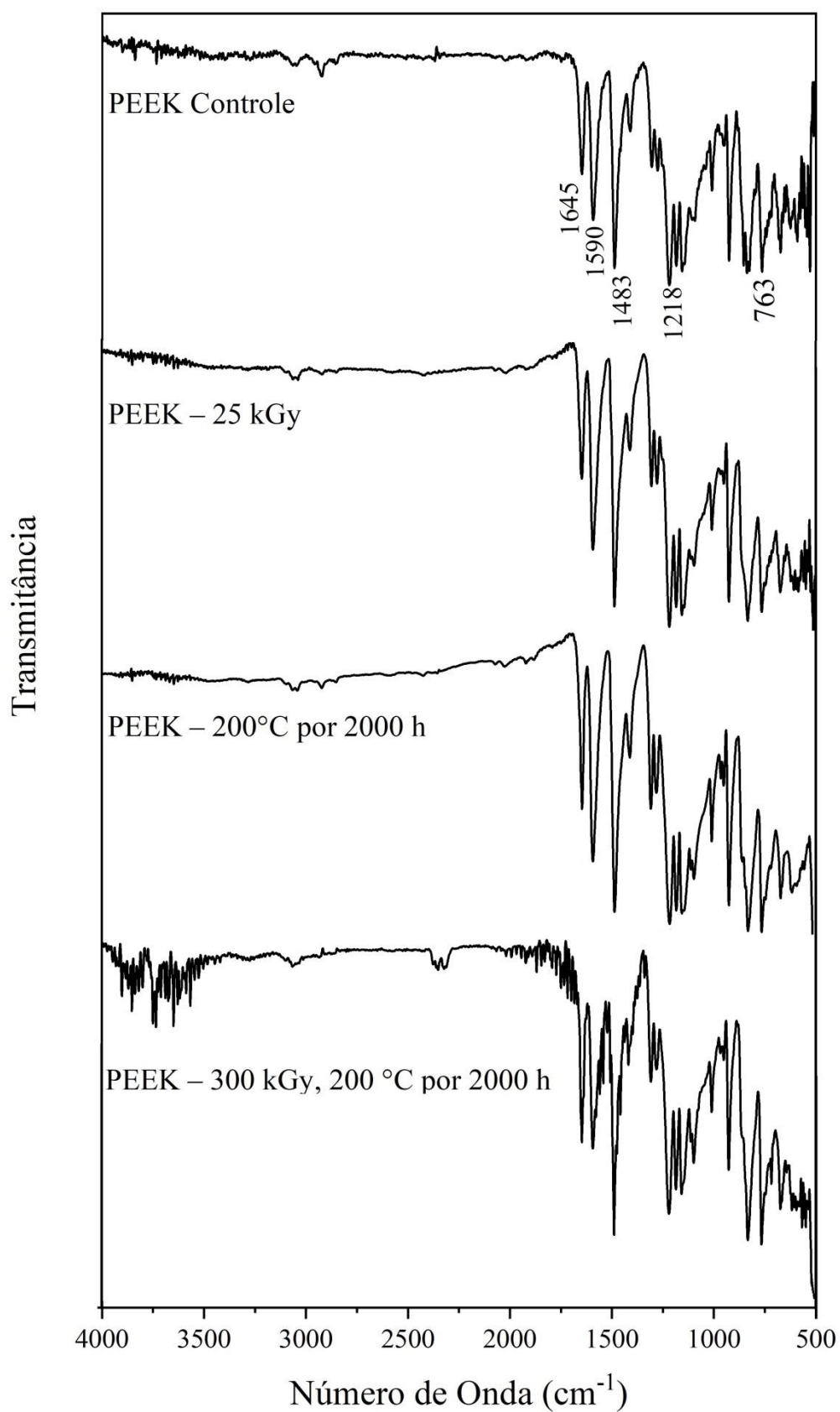
mudança de dipolo (MANSUR; 2007). As bandas de estiramento das ligações C=C nos anéis aromáticos estão localizadas nas frequências 1591 e 1486 cm^{-1} , ao passo que em 1216 cm^{-1} está localizado a banda vibracional de estiramento C-O-C. E a banda em 763 cm^{-1} se refere à deformação angular do grupo C-H dos anéis aromáticos.

Para o mesmo espectro da amostra de PEEK irradiada com 25 kGy, sem envelhecimento térmico (R25T0), com a finalidade de observar possíveis alterações espectroscópicas no PEEK irradiado em dose de esterilização de artefatos médicos, visto que esse material também encontra aplicações na área médico-hospitalar, nota-se que a irradiação gama não induz mudanças significativas nos grupos funcionais do sistema polimérico, mostrando a boa resistência à irradiação ionizante deste polímero, conforme observado também nas análises térmicas de TGA e DSC, na seção 4.1. O PEEK envelhecido a 200°C por 2000 horas e sem irradiação gama (R0T200-2000h) apresenta um espectro com bandas características do PEEK controle sem alterações significativas nos grupos funcionais.

Além disso, o mesmo espectro apresenta para o PEEK em condições extremas, com a finalidade de observar mudanças estruturais nessas condições. O PEEK foi exposto a uma dose absorvida de 300 kGy e, em seguida, envelhecido termicamente a 300 °C por 2000 horas (R300T200-2000h). Nessas condições, também não foram observadas mudanças significativas nas características espectroscópicas do PEEK, sem mudanças nos grupos funcionais, quando comparados ao PEEK controle.

O envelhecimento térmico a 300 °C por 1000 horas no PEEK provoca escurecimento das amostras impossibilitando a realização de análise no infravermelho (FTIR), utilizando a técnica ATR usada nesta pesquisa. Segundo Yang *et al.* (2017), o escurecimento das amostras é atribuído a um processo de carbonização que leva a formação de carbonos conjugados, oriundos da destruição dos anéis aromáticos a temperaturas acima de 300 °C.

Figura 12 - Espectro de FT-IR do PEEK das amostras (R0T0; R25T0; R0T200-2000h e R300T200-2000h).



Fonte: A Autora (2021)

4.4 AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO NO COMPORTAMENTO ELÉTRICO DO PEEK

A tabela 16 apresenta os resultados das medidas da condutividade superficial do PEEK controle (R0T0) e irradiado em doses absorvidas de 25, 100, 200 e 300 kGy, sem envelhecimento térmico. Observa-se que a irradiação gama não produz mudanças nas características isolantes do PEEK, desde que este se mantenha com a condutividade superficial na ordem de 10^{-11} S, típica de materiais isolantes.

Tabela 16- Medidas da condutividade superficial do PEEK irradiado.

Amostra	Condutividade ($\times 10^{-11}$ S)
R0T0	$1,17 \pm 0,10$
R100T0	$1,27 \pm 0,20$
R200T0	$1,26 \pm 0$
R300T0	$1,29 \pm 0,28$
R25T0	$1,20 \pm 0,27$

Fonte: A Autora (2021).

A Tabela 17 apresenta os resultados das medidas da condutividade superficial do PEEK controle (R0T0) e envelhecido termicamente a 200 e 300 °C, por 1000, 1500 e 2000 horas. Observam-se as amostras R0T200 e R0T300, que possuem a influência do calor sem a influência da radiação. Mesmo as amostras sendo aquecidas em 1000, 1500 até 2000 horas, a condutividade das amostras demonstraram que o PEEK permaneceu como um polímero com característica de isolamento elétrico. A dependência do tempo de envelhecimento na condutividade elétrica (σ) entre as amostras envelhecidas em diferentes condições tem pouca influência nesta propriedade, desde que esta grandeza permaneça na ordem de 10^{-11} S. Esse resultado contradiz o registro de Yang *et al.* (2017), que observou mudanças na condutividade volumétrica no PEEK puro de $\sim 10^{-13}$ S/m para $\sim 10^{-8}$ S/m quando envelhecido a 290 °C por 2000 horas. Provavelmente, os componentes presentes no compósito PEEK, estudado neste trabalho, estabilizam qualquer alteração eletrônica da estrutura do mesmo quando é envelhecido a 300 °C por 2000 horas, conseqüentemente não se observam mudanças nas medidas de condutividade do material, semelhante ao observado por Yang *et al.* (2017) em

condições de envelhecimento similar. Uma observação importante neste trabalho à amostra R0T200 em tempos de aquecimento de 1000 horas, por motivos técnicos, não foi possível calcular a condutividade superficial.

Tabela 17- Medidas de resistividade e condutividade superficial do PEEK envelhecido termicamente a 200 e 300 °C por 1000, 1500 e 2000 horas.

Amostra	1000 horas de aquecimento (Condutividade* $10^{-11}S$)	1500 horas de aquecimento (Condutividade* $10^{-11}S$)	2000 horas de aquecimento (Condutividade* $10^{-11}S$)
R0T200	Sem medidas	4,51,00	6,67 1,73
R0T300	0,950,015	3,290,07	6,130,70

Fonte: A Autora (2021)

As Tabelas 18 e 19 apresentam as medidas da condutividade superficial das amostras PEEK irradiadas seguidas do envelhecimento térmico a 200 e 300 °C, respectivamente, por 1000, 1500 e 2000 horas. Aqui, também não se observa nenhuma mudança significativa nas propriedades elétricas do PEEK exposto à irradiação gama e envelhecido termicamente, demonstrando a alta resistência deste polímero quando submetido às condições extremas de irradiação e aquecimento, sem alterações nas suas características de isolante elétrico original.

Tabela 18 - Influência do calor e radiação (Com aquecimento de 200°C em intervalos de determinados tempos)

Amostra	1000 horas de aquecimento (Condutividade* $10^{-11}S$)	1500 horas de aquecimento (Condutividade* $10^{-11}S$)	2000 horas de aquecimento (Condutividade* $10^{-11}S$)
R0T200	Sem medidas	4,51,00	6,67 1,73
R100T200	1,03 0,01	2,80,17	4,350,59
R200T200	1,02 0,01	2,950,16	2,700,16
R300T200	1,080,15	3,230,20	4,950,09

Fonte: A Autora (2021)

Tabela 19 - Medidas de condutividade superficial do PEEK irradiado e envelhecido termicamente a 300 °C por 1000, 1500 e 2000 horas.

Amostra	1000 horas de aquecimento (Condutividade * $10^{-11}S$)	1500 horas de aquecimento (Condutividade* $10^{-11}S$)	2000 horas de aquecimento (Condutividade* $10^{-11}S$)
R0T300	0,950,01	3,290,07	6,130,70
R100T300	0,98 0,57	2,880,53	3,130,53
R200T300	0,97 0,09	3,30 0,53	3,470,09
R300T300	1,120,02	2,80,04	5,00 0,84

Fonte: A Autora (2021)

5 CONCLUSÃO

A irradiação do PEEK não provoca mudanças significativas nas propriedades térmicas do material. Entretanto, o envelhecimento térmico acelerado a 300 °C por 1000 horas (temperatura na região elastomérica, 300 a 320 °C) provoca mudanças estruturais no sistema polimérico promovendo drástica redução na entalpia de fusão (60%) e consequente destruição de cristalitos, caracterizada por uma redução no grau de cristalinidade de ~27 para ~10%. Quando se combina irradiação em dose de 300 kGy seguida de aquecimento a 300 °C (1000 horas), observa-se um maior efeito nas mudanças das propriedades de entalpia e cristalinidade, com redução nessas propriedades de aproximadamente 87%. Adicionalmente, quando se aumenta o tempo de permanência do aquecimento para 1500 horas, na temperatura de apenas 200 °C, observou-se forte influência da irradiação nas amostras irradiadas com doses de 100 e 200 kGy, ocorrendo o decréscimo da entalpia e o grau de cristalinidade de 25 e 77%, respectivamente. As propriedades de degradação térmica e a energia de ativação calculada em todas as condições de envelhecimento acelerado, irradiação gama e aquecimento térmico, não demonstraram mudanças significativas em suas medidas, permanecendo com valores na região registrada pela literatura.

A análise de FTIR no PEEK não apresentou mudanças nos grupos funcionais quando há envelhecimento por irradiação e/ou aquecimento. Da mesma forma, as medidas de condutividade superficial no material não apresentaram nenhuma alteração significativa, permanecendo o sistema polimérico dentro da classificação de um material isolante elétrico. O estudo centrou na combinação de envelhecimento das amostras em temperaturas de 200 °C a 300 °C e irradiação gama, em dose absorvida a 25 kGy, para aplicações médicas, e 100 a 300 kGy para aplicações em centrais nucleares. Com bases dos resultados obtidos, portanto, conclui-se, que o projeto contribuiu com resultados de interesse para a indústria de polímeros, que utiliza o PEEK em materiais isolantes de cabos elétricos e suprimetos médicos radioestelizáveis com as perspectivas de futuros ensaios mecânicos para indústria.

REFERÊNCIAS

- ANTAL, M. Jr.; VÁRHEGYI, G.; JAKAB, E. Cellulose pyrolysis kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 1267–1275. 1998.
- BIGGIN, H. C. **An introduction to radiation units and measurement in: Irradiation effects on polymers**. 1991.
- BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer parameters handbook**. New York: Wiley and Sons. 1989.
- BLUNDELL, D. J.; OSBORN, B. N. A morfologia da poli (aril-éter-éter-cetona). **Polímero**, v. 24, p. 953 – 958. 1983.
- BLYTHE, A. R. **Electrical properties of polymers**. New York: Cambridge University Press, 1979.
- CALLISTER Jr.; WILLIAM D. **Ciência e engenharia dos materiais – uma introdução**. 5. Ed. – Rio de Janeiro: LTC. 2002.
- CALLISTER; WILLIAM. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: Wiley. 2018.
- CARVALHO, K. C. N. **A esterilização**. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – Campus de Dourado. 2002.
- CANEVAROLO Jr.; SEBASTIÃO V. **Ciência dos polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos E Engenheiros**. Canevarolo Jr. - São Paulo: Artliber Editora. 2002.
- CARLSSON, D. J.; CHMELA, S. Degradation and stabilization. In: SCOTT, G. **Mechanisms of polymer degradation and stabilization**, New York: Elsevier, cap. 4, p. 109-133. 1990.
- COURVOISIER E.; BICABA Y.; COLIN, X. Multi-scale and multi-technique analysis of the thermal degradation of poly(ether ether ketone). **Polymer Degradation and Stability**, v. 151, p. 65-79. 2018.
- COPADANNO, V. Effect of physical aging on the properties of films of amorphous poly (ether ether ketone) (peek). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 65, n.13, p. 2635 – 2641. 1995.
- CLOUGH, R. L.; GILLEN, K. T.; DOLE, M. Radiation resistance of polymers and composites. **Irradiation effects on polymers**. New York: Elsevier Science Publisher, cap. 3, p. 79- 156. 1991.
- DAVID, C. Cinética compreensiva química, degradação de polímeros de alta energia. **Degradation of Polymers**, BAMFORD, C. H. E TIPPER C. F. H. (Eds.). Elsevier, Amsterdm, v. 14. p.175–332. 1975.

DANDY; OLIVEU, J.; WOOD M. J.; JENKINS .A., L. Accelerated degradation of polyetheretherketone (peek) composite materials for recycling applications. **Polymer Degradation and Stability**, v. 112, p. 52-62. 2015.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora. 1º ed. 2009.

DENARI. G. B.; CAVALHEIRO. E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-04042013-151955/publico/GabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo.pdf> Acessado em 09/07/2020.

DOLO, G.; FÉREC, J.; CARTIÉ, D.; GROHENS, Y.; AUSIAS, G. Modelo para degradação térmica de poli (éter éter cetona) preenchido com fibra de carbono, **Degradação e Estabilidade do Polímero**, v. 143, p. 20–25. 2017.

DURHAM, J. W.; RABIEI, A. Deposition heat treatment and characterization of two layer bioactive coatings on cylindrical peek. **Surface and Coatings Technology**, v.301, p. 106-113. 2016.

EL-BAKARY, M. A. Investigando as propriedades ópticas e a estrutura molecular da fibra peek. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v.3, p. 366-376. 2016.

EI-SAYED A.; HEGAZY; SASUGA, T.; SEGUCHI, T. Irradiation effects on aromatic polymers: 3. changes in thermal properties by gamma irradiation. **Polymer**, v. 33, n. 14, p. 2911-2914. 1992.

EINSTEIN. 1955. Disponível em:< <https://www.pensador.com/frase/MzMyNA/>> Acessado em 09/07/2020.

FAEZ, R.; FREITAS P.; PAOILE M. Polímeros condutores. **Química nova na escola**, v. 11, p. 13–18. 2000.

FELDMAN, D. Polyblend compatibilization. **Journal of Macromolecular Science. Part A: Pure and Appl. Chemistry**, v. 42, n.5, p. 587-605. 2005.

FRIEDRICH K.; KARGER-KOCSIS, J.; LU,. Z. Effects of steel counterface roughness and temperature on the friction and wear of peekK composites under dry sliding conditions, **Wear**, v. 148, n. 2, p. 235-247. 1991.

GATTI, M. C. A.; SILVA, R. V.; TARPANI, J. R. Análise térmica do laminado peek/carbono subme-tido a diferentes rotas de processamento. **Revista Matéria**, v.11, p.332–339. 2006.

GODARA, A.; VERDE, S. A influência dos processos de esterilização nas propriedades micromecânicas de compósitos peek reforçados com fibra de carbono para aplicações de implantes ósseos. **Acta Biomaterialia**, v. 3, p. 209-220. 2007.

GUILLET, J. **Polymer photon physics and photochemistry**. New York: Cambridge University Press. 1985.

HERNANDEZ, T., HODGSON, E.R. Water hydraulic polymer components under irradiation mechanical properties. **Fusion Engineering and Design** v. 82, n. 15-24; p. 2035-2039. 2007.

IONASHIRO, M.; GIOLITO. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz. 2005.

JELLINEK, H. H. G. **Degradation and stabilization of polymers**. Elsevier Science Publishing Company Inc., New York, v.1. 1983.

JAR, P. Y.; KAUSCH, H. H.; CANTWELL, W. J.; DAVIES, P.; RICHARD, H.: O efeito do recozimento no comportamento de curto e longo prazo do peek. **Polymer Touro**, v. 24, p. 657–664. 1990.

KURTS, S M. **Peek biomaterials handbook**, 1. ed. Filadélfia/USA: Elsevier. 2011.

KURTZ, S. M.; DEVINE, J. N. Peek biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants, **Bio-materials**, v.28, p.4845-4869. 2007.

LAWRENCE, M.; MUDALI, N.; SESHADRI, KUMA. Degradation in thermal properties and morphology of polyetheretherketone-alumina composites exposed to gamma radiation. **Journal of materials engineering and performance**, v. 21, n. 7, p. 1266-1274. 2012.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo. 2000.

MANSUR, A. A. P.; MANSUR, H. S. **Caracterização de copolímeros poli (etileno-co-acetato de vinila) utilizados em argamassas**. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2007/PDF/483.pdf>> Acessado em 25 jun. 2020.

MA, Rui; TANG, Tingting. Current strategies to improve the bioactivity of peek. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, n. 4, p. 5426-5445. 2014.

NAJEEB S.; ZAFAR M. S.; KHURSHID Z.; SIDDIQUI F. Applications of polyetheretherketone (peek) in oral implantology and prosthodontics. **Journal of Japan Prosthodontic Society**, v.4, p.9 – 12. 2015.

NEELIMA, K.; SONI, N. L.; PATEL, R. J. Efeitos da irradiação gama nas propriedades térmicas, físicas e tribológicas de peek sob condições de lubrificação com água. **Elservier Science**, v. 342–343, p. 85-91. 2015.

NOGUEIRA, C. L.; MARLET, J. M. F., REZENDE, M. C. Processo de obtenção de pré-impregnados polimérico termoplásticos via moldagem por compressão a quente. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n.3, p.18-27. 1999.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**, 5ª edição norte-americana, Cengage Learning. 2010.

PATEL, P. Mecanismo de decomposição térmica de poli (éter éter cetona) (PEEK) a partir de uma revisão de estudos de decomposição. **Degradação e estabilidade de polímeros**, v. 95, p. 709-718. 2010.

PLASTECNO. **Catálogo de produtos**. Disponível em: <<http://www.plastecno.com.br/produtos/poliacetalpom.html>> .

RADHAKRISHNAN, K.; ALEX, R.; UNNIKRISHNAN, G. Thermal, ozone and gamma ageing of styrene butadiene rubber and poly (ethylene-co-vinyl acetate) blends. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p.902. 2006.

RAMACHANDRAN, V. S.; PAROLI, R. M.; BEAUDOIN, J. J.; DELGADO, A. H. **Handbook of thermal analysis of construction materials**. Noyes Publications, New York. 2002.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E.; **An introduction to materials in medicine**. Academic Press: San Diego, 1ª ed. 1996.

REIGNIER, J.; HUNEAULT, M. A. Preparation of interconnected poly(ϵ -caprolactone) porous scaffolds by a combination of polymer and salt particulate leaching. **Polymer**, v.47, p.4703-4717. 2006.

RUDIN, A.; CHOI, P. **Ciência e engenharia de polímeros**. Editora Elsevier, 3º Ed. 2015.

SANTOS, F. S. F. Modificação da superfície do poli (éter-éter-cetona). **Revista Matéria**, v. 22, n. 4. 2017.

SANTOS, W. N. Propriedades térmicas de polímeros por métodos transientes de troca de calor. **Journal Of Applied Polymer Science, Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.4, p.265-269. 2003.

SIDDIQ, A. R.; KENNEDY, A. R. Porous poly-ether ether ketone (PEEK) manufactured by a novel powder route using near-spherical salt bead porogens: **Characterisation and mechanical properties, Materials Science and Engineering**, v.47, p.180-188. 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric identification of organic compound**, New York: John Wiley and Sons, 5th ed, 1991.

STARINK, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. **Thermochimica Acta**, v.404, p.163-176. 2003.

SCHINABEL, W. **Polymer degradation: Principles and practical applications**. New York: Macmillan Publishing, v. 5, p.135-153. 1981.

SCHWITALLA, A. D. Finite element analysis of the bio-mechanical effects of peek dental implants on the peri-implant bone. **Journal of Biomechanics**, v.48, p.1-7. 2015.

UTRACKI, L. A. **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology**. Hanser Gardner Publications, New York. 1990.

TOTH, J. M.; WANG, M.; ESTES, B. T. Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applica-tions, **Biomaterials**, p.324-334, v.27. 2006.

VICTREX, **PEEK: Properties guide**, Lancashire. 2002.

WIACEK, A. E., Effect of low-temperature plasma on chi-tosan-coated peek polymer characteristics, **European Polymer Journal**, v.78, p.1-13. 2016.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia: Tecnologia e aplicações**, São Paulo. 2005.

YANG, L.; OHKI, Y.; HIRAI, N.; HANADA, S. Aging of poly(ether ether ketone) by heat and gamma rays — Its degradation mechanism and effects on mechanical, dielectric and thermal properties. **Polymer Degradation and Stability**, v.142, p. 117-128. 2017.

YILMAZ, T.; SINMAZÇELIK, T. Thermal aging effects on mechanical and tribological performance of peek and short fiber reinforced peek composites. **Materials and Design**, p. 641 - 648, v. 28. 2007.

ZOIDIS, P.; PAPATHANASIOU, I.; POLYZOIS, G. The use of a modified poly-ether-ether-ketone (PEEK) as an alternative framework material for removable dental prostheses. A Clinical Report. **Journal of Prosthodontics**, v.25, p. 580-584. 2016.

ZHANG, K.; XU, Y.; HUA, X.; HAN, H.; WANG, J.; WANG, J.; LIU, Y.; LIU, Z. An intensified degradation of phenanthrene with macroporous alginate–lignin beads immobilized phanerochaete chrysosporium. **Section Cellular and Molecular Biology**, v.41, p.251-257. 2008.

APÊNDICE A – Valores de TGA das amostras do PEEK.

Tabela A1 - Dados da TGA das amostras do PEEK sem aquecimento no forno com taxa de dados da TGA das amostras do PEEK sem aquecimento no forno com taxa de aquecimento de 20°C/min na atmosfera de Nitrogênio.

Amostra	T _{ONSET} (°C)	T _{máx}	T _{ENDSET} (°C)	Percentual de massa decomposta (%)
R0T0	584,26	603,85	616,99	42,98
R100T0	579,89	600,68	616,85	43
R200T0	583,99	603,56	617,16	41,21
R300T0	579,43	602,19	616,99	42,27

Fonte: A Autora (2021)

Tabela A2 - Dados da TGA das amostras do PEEK sem aquecimento no forno com taxa de aquecimento de 30°C/min na atmosfera de Nitrogênio

Amostra	T _{ONSET} (°C)	T _{máx}	T _{ENDSET} (°C)	Percentual de massa decomposta (%)
R0T0	594,5	614,04	627,78	43,5
R100T0	595,29	614,31	627,79	44,35
R200T0	591,4	612,06	625,65	47,55
R300T0	585,83	609,41	626,31	43,56

Fonte: A Autora (2021)

Tabela A3 - Dados da TGA das amostras do PEEK sem aquecimento no forno com taxa de dados da TGA das amostras do PEEK sem aquecimento no forno com taxa de aquecimento de 20°C/min na atmosfera de Nitrogênio.

Amostra	T _{máx}	T _{ENDSET} (°C)	Percentual de massa decomposta (%)
R0T3001000h	599,97	617,46	41,30
R100T3001000h	595,79	616,55	42,81
R200T3001000h	598,44	617,81	42,67
R300T3001000h	598,44	618,15	39,51

Fonte: A Autora (2021)

Tabela A4 - Dados da TGA das amostras do PEEK sem aquecimento no forno com taxa de dados da TGA das amostras do PEEK sem aquecimento no forno com taxa de aquecimento de 30°C/min na atmosfera de Nitrogênio.

Amostra	T _{ONSET} (°C)	T _{máx}	T _{ENDSET} (°C)	Percentual de massa decomposta (%)
R0T3001000h	579,56	604,25	624,18	41,35
R100T3001000h	579,76	604,7	626,12	41,27
R200T3001000h	582,53	606,11	626,72	41,60
R300T3001000h	579,09	628,42	628,42	40,15

Fonte: A Autora (2021)

Tabela A5 - Dados da TGA das amostras do PEEK sem aquecimento no forno com taxa de dados da TGA das amostras do PEEK sem aquecimento no forno com taxa de aquecimento de 20°C/min na atmosfera de Nitrogênio.

Amostra	T _{ONSET} (°C)	T _{máx}	T _{ENDSET} (°C)	Percentual de massa decomposta (%)
R0T2001000h	565,82	589,23	608,67	38,57
R100T2001000h	581,6	601,37	616,12	43,53
R200T2001000h	581,48	601,07	614,97	42,33
R300T2001000h	574,06	596,43	613,48	42,91

Fonte: A Autora (2021)

Tabela A6 - Dados da TGA das amostras do PEEK sem aquecimento no forno com taxa de dados da TGA das amostras do PEEK sem aquecimento no forno com taxa de aquecimento de 30°C/min na atmosfera de Nitrogênio.

Amostra	T _{ONSET} (°C)	T _{máx}	T _{ENDSET} (°C)	Percentual de massa decomposta (%)
R0T2001000h	575,55	599,55	620,72	40,60
R100T2001000h	592,81	612,42	626,67	43,90
R200T2001000h	590,93	611,00	625,96	43,22
R300T2001000h	585,68	606,92	623,65	44,44

Fonte: A Autora (2021)

APÊNDICE B – Valores de TGA para energia de ativação.

Tabela B1 - Energia de ativação (E_a) na conversão x (0,1 - 0,7) para "PEEK" irradiado e sem temperatura da amostra R100T0. Experimentos de TGA realizados a taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 ° C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂, pelo método Starink.

Conversão x	E_a (kJ/mol)	R^2
	N ₂	
0,1	81,25	0,9886
0,2	80,50	0,9976
0,3	88,27	0,9978
0,4	90,25	0,9996
0,5	94,27	0,9974
0,6	98,46	0,9993
0,7	103,26	0,9977
Média	90,90	
Desvio Padrão	8,46	

Fonte: A Autora (2021)

Tabela B2 - Energia de ativação (E_a) na conversão x (0,1 - 0,7) para "PEEK" irradiado e sem temperatura da amostra R200T0. Experimentos de TGA realizados a taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 ° C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂, pelo método Starink.

Conversão x	E_a (kJ/mol)	R^2
	N ₂	
0,1	105,58	0,9861
0,2	104,32	0,9901
0,3	105,21	0,9911
0,4	106,59	0,9925
0,5	109,64	0,9885
0,6	111,61	0,9906
0,7	113,96	0,9909
Média	108,13	
Desvio Padrão	3,65	

Fonte: A Autora (2021)

Tabela B3 - Energia de ativação (E_a) na conversão x (0,1 - 0,7) para "PEEK" irradiado e sem temperatura da amostra R300T0. Experimentos de TGA realizados a taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 ° C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂, pelo método Starink.

Conversão x	E_a (kJ/mol)	R^2
	N ₂	
0,1	84,76	0,9868
0,2	99,25	0,9808
0,3	94,91	0,9761
0,4	96,57	0,9812
0,5	99,54	0,9832
0,6	101,97	0,9854
0,7	105,70	0,9854
Média	97,52	
Desvio Padrão	6,63	

Fonte: A Autora (2021)

Tabela B4 - Energia de ativação (E_a) na conversão x (0,1 - 0,7) para "PEEK" irradiado e sem temperatura da amostra R0T300-1000h. Experimentos de TGA realizados a taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 ° C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂, pelo método Starink.

Conversão x	E_a (kJ/mol)	R^2
	N ₂	
0,1	104,00	0,9293
0,2	105,15	0,9408
0,3	107,15	0,942
0,4	109,29	0,9474
0,5	111,82	0,961
0,6	114,86	0,962
0,7	121,35	0,9712
Média	110,51	
Desvio Padrão	6,08	

Fonte: A Autora (2021)

Tabela B4 - Energia de ativação (E_a) na conversão x (0,1 - 0,9) para "PEEK" irradiado e sem temperatura da amostra R100T300-1000h. Experimentos de TGA realizados a taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂, pelo método Starink.

Conversão x	E_a (kJ/mol)	R^2
	N ₂	
0,1	111,50	0,9914
0,2	115,90	0,9961
0,3	118,46	0,9972
0,4	120,32	0,9986
0,5	121,43	0,999
0,6	122,56	0,9999
0,7	120,71	0,9997
0,8	116,84	0,9987
0,9	114,04	0,986
Média	117,92	
Desvio Padrão	3,72	

Fonte: A Autora (2021)

Tabela B5 - Energia de ativação (E_a) na conversão x (0,1 - 0,7) para "PEEK" irradiado e sem temperatura da amostra R200T300-1000h. Experimentos de TGA realizados a taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂, pelo método Starink.

Conversão x	E_a (kJ/mol)	R^2
	N ₂	
0,1	111,88	0,9915
0,2	120,43	0,9957
0,3	123,82	0,9968
0,4	126,85	0,9963
0,5	127,86	0,9958
0,6	126,95	0,9978
0,7	125,75	0,9978
Média	123,36	
Desvio Padrão	5,65	

Fonte: A Autora (2021)

Tabela B6 - Energia de ativação (E_a) na conversão x (0,2 - 0,8) para "PEEK" irradiado e sem temperatura da amostra R300T300-1000h. Experimentos de TGA realizados a taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂, pelo método Starink.

Conversão x	E_a (kJ/mol)	R^2
	N ₂	
0,2	64,02	0,9664
0,3	73,72	0,9777
0,4	83,68	0,9793
0,5	94,99	0,9999
0,6	101,07	0,9869
0,7	108,42	0,9875
0,8	117,15	0,9906
Média	91,86	0,984
Desvio Padrão	19,05	

Fonte: A Autora (2021)

Tabela B7 - Energia de ativação (E_a) na conversão x (0,1 - 0,9) para "PEEK" irradiado e sem temperatura da amostra R0T200-1000h. Experimentos de TGA realizados a taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂, pelo método Starink.

Conversão x	E_a (kJ/mol)	R^2
	N ₂	
0,1	99,11	0,9968
0,2	99,45	0,9994
0,3	99,60	0,9994
0,4	99,79	0,9993
0,5	98,53	0,9998
0,6	100,73	0,962
0,7	100,83	1
0,8	98,79	1
0,9	88,70	0,9997
Média	98,39	
Desvio Padrão	3,71	

Fonte: A Autora (2021)

Tabela B8 - Energia de ativação (E_a) na conversão x (0,1 - 0,9) para "PEEK" irradiado e sem temperatura da amostra R100T200-1000h. Experimentos de TGA realizados a taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂, pelo método Starink.

Conversão x	E_a (kJ/mol)	R^2
	N ₂	
0,1	110,58	0,994
0,2	110,03	0,9981
0,3	110,63	0,9992
0,4	111,61	0,9996
0,5	111,98	0,9998
0,6	114,46	0,9998
0,7	115,96	1
0,8	119,31	0,9999
0,9	125,66	0,9901
Média	114,46	
Desvio Padrão	5,16	

Fonte: A Autora (2021)

Tabela B9 - Energia de ativação (E_a) na conversão x (0,1 - 0,9) para "PEEK" irradiado e sem temperatura da amostra R200T200-1000h. Experimentos de TGA realizados a taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂, pelo método Starink.

Conversão x	E_a (kJ/mol)	R^2
	N ₂	
0,1	105,14	0,9982
0,2	105,57	0,9999
0,3	105,81	1
0,4	97,63	0,8217
0,5	108,48	1
0,6	111,30	1
0,7	112,77	1
0,8	113,82	0,9934
0,9	108,94	0,979
Média	107,71	
Desvio Padrão	4,929	

Fonte: A Autora (2021)

Tabela B10 - Energia de ativação (E_a) na conversão x (0,1 - 0,9) para "PEEK" irradiado e sem temperatura da amostra R300T200-1000h. Experimentos de TGA realizados a taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂, pelo método Starink.

Conversão x	E_a (kJ/mol)	R^2
	N ₂	
0,1	101,18	0,9945
0,2	105,78	0,9998
0,3	100,82	0,9988
0,4	102,63	0,9997
0,5	104,16	0,9994
0,6	105,93	0,9998
0,7	106,95	0,9999
0,8	105,02	1
0,9	91,89	1
Média	102,69	
Desvio Padrão	4,58	

Fonte: A Autora (2021)

Tabela B11 - Energia de ativação (E_a) na conversão x (0,1 - 0,9) para "PEEK" irradiado e sem temperatura da amostra R100T200-1500h. Experimentos de TGA realizados a taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂, pelo método Starink.

Conversão x	E_a (kJ/mol)	R^2
	N ₂	
0,1	104,21	0,9969
0,2	98,99	0,9989
0,3	101,32	0,9962
0,4	102,92	0,9953
0,5	104,12	0,9986
0,6	104,42	0,9978
0,7	106,65	0,9983
0,8	109,29	0,9998
0,9	111,12	0,9997
Média	104,78	
Desvio Padrão	3,77	

Fonte: A Autora (2021)

Tabela B12 - Energia de ativação (E_a) na conversão x (0,1 - 0,9) para "PEEK" irradiado e sem temperatura da amostra R200T200-1500h. Experimentos de TGA realizados a taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂, pelo método Starink

Conversão x	E_a (kJ/mol)	R^2
	N ₂	
0,1	102,77	0,9998
0,2	99,00	0,9982
0,3	99,73	0,9974
0,4	100,05	0,9966
0,5	98,67	0,9973
0,6	98,56	0,9946
0,7	99,07	0,9944
0,8	101,51	0,9998
0,9	101,08	0,9713
Média	100,04	
Desvio Padrão	1,43	

Fonte: A Autora (2021)

