



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

EDDIE WILLIAM ANDREWS PINTO

**ESTUDO DO EFEITO DO PÓ DE CONCHA DE OSTRA NO POLI (METACRILATO
DE METILA) EXPOSTO À RADIAÇÃO GAMA**

Recife

2024

EDDIE WILLIAM ANDREWS PINTO

ESTUDO DO EFEITO DO PÓ DE CONCHA DE OSTRAS NO POLI (METACRILATO DE METILA) EXPOSTO À RADIAÇÃO GAMA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (Proten) da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de concentração: Aplicações de radioisótopos na indústria e medicina

Orientadora: Kátia Aparecida da Silva Aquino

Coorientadora: Carolina Lipparelli Morelli

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Pinto, Eddie William Andrews.

Estudo do efeito do pó de concha de ostra no Poli
(metacrilato de metila) exposto à radiação gama / Eddie William
Andrews Pinto. - Recife, 2024.

108f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco,
Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste, Programa de
Pós-graduação em Tecnologias Energética e Nucleares, 2024.

Orientação: Kátia Aparecida da Silva Aquino.

Coorientação: Carolina Lipparilli Morelli.

1. PMMA; 2. Compostos de descarte; 3. Degradação radiolítica;
4. Gestão de resíduos. I. Aquino, Kátia Aparecida da Silva. II.
Morelli, Carolina Lipparilli. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

EDDIE WILLIAM ANDREWS PINTO

ESTUDO DO EFEITO DO PÓ DE CONCHA DE OSTRA NO POLI (METACRILATO DE METILA) EXPOSTO À RADIAÇÃO GAMA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (Proten) da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de concentração: Aplicações de radioisótopos na indústria e medicina.

Aprovado em: 09/08/2024.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino (Presidente)
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

Prof. Dr. Frederico Duarte de Menezes (Examinador Externo)
Instituto Federal de Pernambuco – IFPE

Prof. Dr. Pietro Paolo Jorge C. G. Pailleule de Oliveira e Silva (Examinador Externo)
Instituto Federal de Pernambuco – IFPE

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pela oportunidade maravilhosa recebida, por sempre estar me dando forças nos momentos mais difíceis. Nos dias em que estive fisicamente sozinho e longe da minha família, foi Ele que me encheu de coragem e me capacitou, se estou aqui, devo minha gratidão maior a Ele.

Também quero agradecer à minha família, ao meu pai e minha irmã, a qual me deram suporte emocional em todos esses momentos. Em especial, à minha saudosa mãe que sempre me ensinou que o caminho para se conquistar os mais altos lugares é ser humilde e estudioso. Enquanto viveu por esta terra, ela fez de tudo o que era possível para que eu estudasse e angariasse meus objetivos de vida, mesmo em momentos em que a família não tinha boas condições para me ajudar, tanto escolarmente como financeiramente, visto que ela não terminou nem o ensino fundamental, mas sabia que seu filho iria conseguir o que queria pelos estudos, obrigado por tudo, mãe! A senhora não me viu nem sequer me formar no ensino médio, mas cá estou eu lhe fazendo esse agradecimento especial.

Além disso, quero externar a minha gratidão aos meus caros amigos que não terei como explicitar todos eles para não cometer o equívoco de esquecer algum. Saibam que sou feliz por ter cada um de vocês ao meu lado, nossa companhia nos momentos bons e ruins nos edificaram e nos serviu como uma rede de apoio. Em especial, quero externar a minha gratidão aos meus caros amigos que estiveram comigo durante a execução do mestrado, Danielle Assis por estar sempre comigo, Thaíses de Lima por sempre me socorrer com as análises e pelas valiosas dicas, Daniel Duarte pelo suporte com os preparos das amostras, Bruna de Oliveira por me ajudar com a matéria prima desse estudo, o pó de concha. Meu agradecimento ao professor Severino Júnior do DQF, pelo apoio e suporte com análises, e muitos outros que estiveram e estão comigo, muito obrigado!

Quero também deixar registrado meu agradecimento aos professores que sempre me apoiaram, durante a execução do mestrado ou não. À minha orientadora, Kátia Aquino, a qual mesmo muitas vezes impossibilitada de estar presencialmente comigo, me deu todo o suporte possível, acreditou no meu potencial e me mostrou o que é ser resiliente, muito obrigado!

Também quero agradecer, com muito carinho, à minha coorientadora, Carolina Mo-

relli. Ela foi, assim como a minha orientadora, primordial para os meus estudos, tanto na parte de me capacitar teoricamente, como na parte experimental. Sobre isso, a professora Carol (assim como carinhosamente chamo) me capacitou a operar os maquinários para extrusão, injeção, preparo das amostras, ensaios mecânicos e térmicos. Além disso, foi a que esteve presencialmente comigo durante a execução do mestrado, devo minha enorme gratidão pelo apoio e carinho para comigo.

Quero deixar registrado meus agradecimentos aos professores da UFRPE, os quais me deram suporte para estar realizando meu mestrado na UFPE, professora Maria José Gomes, professora Ruth Firme por sempre acreditar em mim e a minha querida amiga e professora Sueli Alves da Silva por ter me ajudado de diversas formas. Ao grande professor Luciano Azevedo, o qual sempre me incentivou a buscar mais e mais conhecimento e pelos momentos de grandes reflexões científicas e profissionais. Aos que sempre estiveram comigo, muito obrigado!

Quero deixar registrado meus agradecimentos aos laboratórios que contribuíram nas análises apresentadas neste trabalho. Ao LPN, laboratório ao qual faço parte da equipe, gratidão à Thaíses de Lima (técnica do laboratório de física do LPN), ao Lab-Pol no INTM pela contribuição na fabricação dos corpos de prova e ensaios mecânicos e realização do MEV. À Central Analítica do DQF (CADQF), pela análise em UV-Vis do pó de concha. Ao CETENE e ao Laboratório de Fitoquímica e Integração de Processos (LAFIP) e ao Laboratório de Biocombustíveis (LABCOM) pela grande contribuição pela análise viscosimétrica. Ao Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Física, representado na pessoa de Tarcyla Gomes (técnica responsável). Agradeço a todos que estiveram juntos com as análises desse trabalho, gratidão!

Finalmente, gostaria de expressar minha profunda gratidão à Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pelo financiamento desta pesquisa. O apoio da FACEPE foi crucial para a realização deste estudo, permitindo o desenvolvimento de novas soluções sustentáveis e inovadoras para a indústria de polímeros.

"Posso todas as coisas nAquele que me fortalece. Filipenses 4:13."

RESUMO

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) é amplamente utilizado em aplicações industriais, como na engenharia aeroespacial e de materiais, sendo também aplicados na produção de acessórios médico-farmacêuticos e odontológicos, como próteses ortopédicas. Tais aplicações na área medicinal requerem que os materiais, para a utilização final, passem por um processo de esterelização por radiação gama, porém ao ser irradiado, o PMMA sofre cisões nas cadeia poliméricas. A aplicação de aditivos provenientes de descarte para melhorar a performance de materiais poliméricos é uma abordagem promissora. Nesta direção, este trabalho investigou os efeitos da incorporação de pó de conchas de ostras descartadas no PMMA exposto à dose de 25 kGy. Foram realizadas análises mecânicas, térmicas, viscosimétricas, espectroscópicas (FTIR, UV-Vis), DRX e MEV em corpos de prova de PMMA com 0%, 0,5%, 1% e 2% de pó de concha em massa. O DRX mostrou que o pó de concha é composto majoritariamente de calcita. A análise viscosimétrica revelou que o pó de concha não influenciou na massa molar viscosimétrica do PMMA não irradiado. Entretanto, o pó de concha promoveu maior degradação radiolítica do polímero nas concentrações estudadas devidos à ação dos seus produtos de radiólise. Tal resultado corroborou com as mudanças nas absorções das bandas do grupo carbonila do éster no espectro de FTIR do material aditivado e irradiado. Mudanças que também foram observadas no espectro de UV-Vis, que revelou novas bandas nos sistemas com pó de concha de ostras e irradiados. A análise térmica não indicou alterações significativas nas amostras aditivadas e não irradiadas. Já para o material aditivado com pó e irradiado, observou-se um aumento da estabilidade térmica. Estes resultados sugerem que o efeito combinado da radiação gama e do pó no sistema parece ter influência direta na propriedade térmica do PMMA. Por outro lado, os ensaios de tração mostraram que pó de concha atua como um reforço na matriz polimérica, aumentando o módulo de elasticidade com diminuição da deformação sem, contudo, mostrar diferenças no material irradiado.

Palavras-chaves: PMMA, composto de descarte, degradação radiolítica, gestão de resíduos.

ABSTRACT

Poly(methyl methacrylate) (PMMA) is widely used in industrial applications, such as aerospace and materials engineering, and also in the production of medical-pharmaceutical and dental accessories, including orthopedic prostheses. These medical applications require materials to undergo gamma radiation sterilization processes for final use. However, when irradiated, PMMA undergoes scissions in its polymer chains. The use of waste-derived additives to enhance the performance of polymeric materials is a promising approach. In this direction, this study investigated the effects of incorporating discarded oyster shell powder into PMMA exposed to a dose of 25 kGy. Mechanical, thermal, viscosimetric, spectroscopic (FTIR, UV-Vis), XRD, and SEM analyses were performed on PMMA specimens with 0%, 0.5%, 1%, and 2% shell powder by mass. XRD revealed that the shell powder is predominantly composed of calcite. Viscosimetric analysis showed that the shell powder did not influence the viscosimetric molar mass of non-irradiated PMMA. However, the shell powder promoted greater radiolytic degradation of the polymer at the studied concentrations due to the action of its radiolysis products. This result was corroborated by changes in the absorption bands of the ester carbonyl group in the FTIR spectrum of the additive-containing and irradiated material. Changes were also observed in the UV-Vis spectrum, which revealed new bands in the systems containing oyster shell powder and irradiated. Thermal analysis did not indicate significant changes in the non-irradiated additive-containing samples. However, for the material containing shell powder and irradiated, an increase in thermal stability was observed. These results suggest that the combined effect of gamma radiation and the powder in the system appears to have a direct influence on the thermal property of PMMA. On the other hand, tensile tests showed that the shell powder acts as a reinforcement in the polymer matrix, increasing the modulus of elasticity while decreasing deformation, without showing differences in the irradiated material.

Keywords: PMMA, waste-derived additive, radiolytic degradation, waste management.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Local de coleta das conchas de ostras descartadas à margem do canal de Santa Cruz (Itapsuma/PE) | 18 |
| Figura 2 – Filtro para recirculação. | 20 |
| Figura 3 – Placas de PMMA (PARAPET™) | 21 |
| Figura 4 – Estruturas do MMA e PMMA. | 21 |
| Figura 5 – Mecanismo de polimerização via PTG. | 22 |
| Figura 6 – Arranjos táticos do PMMA. | 23 |
| Figura 7 – Mecanismo de degradação do PMMA em atmosfera de nitrogênio | 25 |
| Figura 8 – Espectro FTIR do PMMA. | 27 |
| Figura 9 – Ligação cruzada dinâmica entre os grupos laterais do PMMA | 29 |
| Figura 10 – Espectro UV-Vis para o PMMA | 30 |
| Figura 11 – Diagrama que representa o comportamento do PMMA em ensaios de tração | 32 |
| Figura 12 – Processo de cisão em polímeros por radiação | 33 |
| Figura 13 – Processo de reticulação em polímeros por radiação | 34 |
| Figura 14 – Degradação por clivagem α do PMMA após irradiação por radiação gama | 35 |
| Figura 15 – Degradação da cadeia principal do PMMA por cisão β dos radicais | 35 |
| Figura 16 – Processo de cisão no PMMA após incidência de radiação gama | 36 |
| Figura 17 – MEV da superfície de fratura do PMMA/CaCO ₃ 3% (nanopó) | 38 |
| Figura 18 – DRX do PMMA e do Carbonato de Cálcio. | 39 |
| Figura 19 – DRX dos compósitos de PMMA/nano-CaCO ₃ (0,2%, 0,4% e 0,6%) e carbonato de cálcio | 39 |
| Figura 20 – Regressões matemáticas utilizadas pela obtenção de constantes de viscosidade para as soluções de PMMA | 41 |
| Figura 21 – FTIR da Calcita (CaCO ₃) | 42 |
| Figura 22 – Espectro de FTIR do PMMA, compósito de PMMA/CaCO ₃ , CaCO ₃ e compósito de PMMA/CaCO ₃ calcinado. | 43 |
| Figura 23 – Espectro UV-Vis do PMMA em diferentes faixas de irradiação | 44 |
| Figura 24 – UV-Vis de nanopartículas de CaCO ₃ | 44 |
| Figura 25 – TGA e DTG do PMMA | 45 |

| | |
|--|----|
| Figura 26 – TGA do PMMA e compósitos de PMMA e TiO ₂ | 46 |
| Figura 27 – Corpos de prova de compósitos de PMMA (ASTM D638) para ensaios mecânicos. | 47 |
| Figura 28 – A dependência do módulo de elasticidade com os valores máximos de bambu (Ba) e casca de arroz (RH) para ambos os tamanhos na fração ponderal (8%) | 48 |
| Figura 29 – Relação entre a Resistência à Tração e os Valores Finais de (Bambu (Ba) e Casca de Arroz (RH)) para ambos os tamanhos na Fração Ponderal (8%) | 49 |
| Figura 30 – Moinho de roletes da Tecnal ® (TE-500/1). | 52 |
| Figura 31 – Miniextrusora modelo Haake MiniLab II, ThermoCientific. | 53 |
| Figura 32 – Condições de processamento para a extrusão | 54 |
| Figura 33 – Máquina de ensaios universais utilizada | 59 |
| Figura 34 – Aspecto visual dos corpos de prova (controle e compósitos com pó de concha de ostras) não irradiados | 61 |
| Figura 35 – Aspecto visual dos corpos de prova de PMMA (controle e compósitos com pó de concha de ostras) irradiados na dose de 25kGy por fonte de Co ⁶⁰ (taxa de 0,948kGy/h) | 62 |
| Figura 36 – MEV do pó de concha de ostras em ampliações de 100x, 1000x, 5000x e 10000x (A-D, respectivamente) | 63 |
| Figura 37 – Espectro de soma de mapas do EDS do pó de concha | 64 |
| Figura 38 – Análise em DRX do pó de concha de ostra e padrão da Calcita (CaCO ₃) | 65 |
| Figura 39 – Análise em DRX do PMMA controle e composições de 0,5%, 1% e 2% de pó de concha de ostras (sobreposição) | 66 |
| Figura 40 – Análise em DRX do PMMA controle e composições de 0,5%, 1% e 2% de pó de concha de ostras (sobreposição) irradiados na dose de 25kGy por fonte de Co ⁶⁰ (taxa de 0,948kGy/h) | 67 |
| Figura 41 – Espectro em FTIR do pó de concha de ostra. | 70 |
| Figura 42 – Espectro FTIR das composições de PMMA controle e composições de 0,5%, 1% e 2% de pó de concha de ostras | 71 |
| Figura 43 – Espectro FTIR das composições de PMMA controle e composições de 0,5%, 1% e 2% de pó de concha de ostras irradiadas na dose de 25kGy por fonte de Co ⁶⁰ (taxa de 0,948kGy/h) e do pó de concha de ostras | 72 |

| | |
|--|----|
| Figura 44 – Transmitância e diferença percentual entre espectros de transmitância para o PMMA não irradiado e irradiado na dose de 25kGy por fonte de Co^{60} (taxa de 0,948kGy/h) | 74 |
| Figura 45 – Análise UV-Vis para o pó de concha de ostras utilizado nos compósitos estudados. | 76 |
| Figura 46 – Espectro UV-Vis do PMMA controle e composições não irradiadas | 77 |
| Figura 47 – Espectro UV-Vis do PMMA controle e composições irradiadas | 78 |
| Figura 48 – Espectro UV-Vis do PMMA controle antes e após irradiação | 79 |
| Figura 49 – Análise de TGA e DTG do PMMA controle e compósitos (0,5%, 1% e 2% de pó de concha de ostras) | 80 |
| Figura 50 – Análise de TGA e DTG do PMMA controle e compósitos (0,5%, 1% e 2% de pó de concha de ostras) submetidos à radiação gama na dose de 25kGy por fonte de Co^{60} (taxa de 0,948kGy/h) | 81 |
| Figura 51 – Comparação estatística dos Módulos de Elasticidade das composições não irradiadas e irradiadas (25kGy) de PMMA controle e aditivado com pó de concha de ostra. | 84 |
| Figura 52 – Comparação estatística das deformações nas rupturas das composições não irradiadas e irradiadas (25kGy) de PMMA controle e aditivado com pó de concha de ostra. | 85 |
| Figura 53 – Comparação estatística dos limites de resistência à tração das composições não irradiadas e irradiadas (25kGy) de PMMA controle e aditivado com pó de concha de ostra. | 86 |
| Figura 54 – MEV da superfície de fratura do PMMA controle em ampliações de 45, 100, 1000, 5000 e 10000x (Quadro A – E respectivamente) | 88 |
| Figura 55 – MEV da superfície de fratura do PMMA com 0,5% de pó de concha de ostras nas ampliações de 45, 100, 1000, 5000 e 10000x (Quadro A – E respectivamente) | 89 |
| Figura 56 – EDS de deformação na superfície de fratura do PMMA com 0,5% de pó de concha de ostras | 90 |
| Figura 57 – MEV da superfície de fratura do PMMA com 1% de pó de concha de ostras nas ampliações de 45, 100, 1000, 5000 e 10000x (Quadro A – E respectivamente) | 91 |

| | |
|--|----|
| Figura 58 – MEV da superfície de fratura do PMMA com 2% de pó de concha de ostras nas ampliações de 45, 100, 1000, 5000 e 10000x (Quadro A – E respectivamente). | 92 |
| Figura 59 – MEV da superfície de fratura do PMMA controle exposto à radiação gama na dose 25kGy por fonte de Co 60 (taxa de 0,948kGy/h) nas ampliações de 45, 100, 1000, 5000 e 10000x (Quadro A – E respectivamente) | 93 |
| Figura 60 – MEV da superfície de fratura do PMMA com 0,5% de carga exposto à radiação gama na dose de 25kGy por fonte de Co 60 (taxa de 0,948kGy/h) ampliações de 45, 100, 1000 e 10000x (Quadro A – D respectivamente). | 94 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Modos vibracionais e números de onda do PMMA | 27 |
| Tabela 2 – Atribuições vibracionais e conformacionais das bandas do espectro FTIR na região de 1050-1300 cm^{-1} para o PMMA estereorregular | 28 |
| Tabela 3 – Modos vibracionais e frequências do PMMA | 29 |
| Tabela 4 – Produtos gasosos gerados pela decomposição do radical do grupo éster na irradiação do PMMA com radiação gama a 25 °C no vácuo | 36 |
| Tabela 5 – Bandas de absorção típicas do PMMA na região de 3000-1350 cm^{-1} | 37 |
| Tabela 6 – Miniinjetora modelo Haake MiniJet II, ThermoCientific | 53 |
| Tabela 7 – Condições de processamento para a injeção | 54 |
| Tabela 8 – Dimensões do corpo de prova do tipo V (ASTM D638) | 55 |
| Tabela 9 – Concentração aparente de elementos químicos no pó de concha | 64 |
| Tabela 10 – Resultados da análise viscosimétrica (C=0,6g/dL) | 68 |
| Tabela 11 – Resultados do Índice de Degradação (ID) e Proteção para as composições irradiadas | 68 |
| Tabela 12 – Atribuições vibracionais para o espectro FTIR das composições não irradiadas e irradiadas | 71 |
| Tabela 13 – Atribuições vibracionais para o espectro FTIR das composições não irradiadas e irradiadas e diferença de transmitância | 75 |
| Tabela 14 – Propriedades térmicas do PMMA controle e compósitos não irradiados e irradiados | 80 |
| Tabela 15 – Propriedades mecânicas das composições não irradiadas e irradiadas de PMMA | 84 |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 16 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 19 |
| 2.1 | O POLI(METACRILATO DE METILA) | 19 |
| 2.2 | POLIMERIZAÇÃO DO PMMA | 21 |
| 2.3 | TATICIDADE | 22 |
| 2.4 | PROPRIEDADES DO PMMA | 23 |
| 2.4.1 | Propriedades térmicas | 23 |
| 2.4.2 | Propriedades ópticas | 25 |
| 2.4.3 | Espectros em FTIR e UV-Vis | 26 |
| 2.4.4 | Propriedades mecânicas do PMMA | 30 |
| 2.5 | EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA EM POLÍMEROS E NO PMMA | 32 |
| 2.6 | CARACTERIZAÇÃO DO PMMA | 37 |
| 2.6.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 37 |
| 2.6.2 | Difratometria de raios-x (DRX) | 38 |
| 2.6.3 | Viscosimetria | 40 |
| 2.6.4 | Análises espectroscópicas | 41 |
| 2.6.5 | Análise das propriedades térmicas | 44 |
| 2.6.6 | Ensaio mecânicos | 47 |
| 2.7 | APLICAÇÃO DE ADITIVOS COM EFEITOS ESTABILIZANTES EM MATRIZES POLIMÉRICAS | 50 |
| 3 | PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS | 52 |
| 3.1 | COLETA E PREPARAÇÃO DAS CONCHAS DESCARTADAS NO CANAL DE SANTA CRUZ/PE | 52 |
| 3.2 | EXTRUSÃO E MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE CORPOS DE PROVA | 52 |
| 3.3 | IRRADIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE PMMA E COMPOSTOS ADITIVADOS | 55 |
| 3.4 | CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE PMMA, COMPOSTOS ADITIVADOS ANTES E APÓS IRRADIAÇÃO GAMA E PÓ DE CONCHA DE OSTRAS | 55 |
| 3.4.1 | Análise viscosimétrica | 55 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| 3.4.2 | Análises espectroscópicas | 57 |
| 3.4.3 | Análise térmica | 58 |
| 3.4.4 | Análise mecânica | 58 |
| 3.4.5 | Análise das superfícies de fraturas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 59 |
| 3.4.6 | Análise de Difratomia de Raios-X (DRX) | 60 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 61 |
| 4.1 | ASPECTO VISUAL DOS CORPOS DE PROVA | 61 |
| 4.2 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) | 62 |
| 4.3 | ANÁLISE EM DIFRATOMIA DE RAIOS-X (DRX) | 64 |
| 4.4 | ANÁLISE VISCOSIMÉTRICA | 67 |
| 4.5 | ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS | 69 |
| 4.5.1 | Espectroscopia em FTIR | 69 |
| 4.5.2 | Espectroscopia em UV-Vis | 76 |
| 4.6 | ANÁLISES TÉRMICAS | 79 |
| 4.7 | ENSAIOS MECÂNICOS | 83 |
| 4.8 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS CORPOS DE PROVA | 87 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 95 |
| | REFERÊNCIAS | 96 |
| | APÊNDICE A – ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA EM FTIR DO PMMA ADITIVADO (0,5% DE PÓ DE CONCHA DE OSTRA) NAS DOSES DE 0 E 25 KGY E DIFERENÇA DE TRANSMITÂNCIA | 107 |
| | APÊNDICE B – ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA EM FTIR DO PMMA ADITIVADO (1% DE PÓ DE CONCHA DE OSTRA) NAS DOSES DE 0 E 25 KGY E DIFERENÇA DE TRANSMITÂNCIA | 108 |
| | APÊNDICE C – ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA EM FTIR DO PMMA ADITIVADO (2% DE PÓ DE CONCHA DE OSTRA) NAS DOSES DE 0 E 25 KGY E DIFERENÇA DE TRANSMITÂNCIA | 109 |

1 INTRODUÇÃO

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) é um polímero vinílico amplamente utilizado em diversas áreas, sendo geralmente aditivado a fim de se obter aprimoramento de suas propriedades intrínsecas de acordo com os objetivos desejados. Tais aditivos podem alterar as propriedades ópticas, térmicas ou mecânicas do PMMA, acrescentando suas possibilidades de aplicação, principalmente, nos setores industriais e tecnológicos.

Classificado como um termoplástico comercial amorfo e rígido, que apresenta ótima dureza superficial, o PMMA é de grande interesse industrial, pois, além de ter essas propriedades intrínsecas, este material apresenta uma boa resistência à radiação solar ultravioleta (UV). As aplicações do PMMA sob temperaturas contínuas de até 85 °C são ideais, visto que o material não apresenta alterações como amarelamento e fissuras. Para aplicação em condições acima do ideal, faz-se necessária a utilização de estabilizantes térmicos, como aditivos à base de cálcio e outros materiais inorgânicos.

O PMMA é bastante utilizado em produtos médico-hospitalares como matéria-prima de finalidade odontológica e para a fabricação de artefatos médicos que passam pelo processo de esterilização. A esterilização do material nesses casos é realizada majoritariamente pela técnica de exposição do material polimérico à radiação gama, segundo padrões internacionais. Entretanto, a radiação na dose de esterilização (25 kGy) modifica as estruturas moleculares do PMMA, podendo apresentar como resultado a cisão da cadeia principal, reticulação e amarelamento do material.

Essas transformações estruturais levam à degradação das propriedades do material, o que pode comprometer sua aplicação final. Aditivos à base de carbonato de cálcio (CaCO_3) têm o potencial de fornecer reforços nas propriedades mecânicas e térmicas, além de apresentar possível proteção radiolítica a polímeros, segundo estudos anteriores da literatura (Zaharescu; Jipa, 2017; Aquino *et al.*, 2022). As conchas de ostras são ricas nesse material e, portanto, podem se apresentar como um aditivo para esse fim. As conchas de ostras são resíduos normalmente encontrados em abundância em regiões de estuário.

Os estuários do estado de Pernambuco abrangem uma área total de aproximadamente 25 mil hectares, sendo que cerca de 17,4 mil hectares estão localizados no litoral norte do estado. De acordo com Coelho e Torres (1982, *apud* Schuler; Santos, 2000),

o estuário pernambucano está predominantemente localizado nos municípios de Goiana, Igarassu e Itapissuma, com destaque para a região do Canal de Santa Cruz.

Estudos realizados ao longo de vários anos por instituições locais, como a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) e Fundação Joaquim Nabuco (FUNDAJ), demonstram que a região do Canal de Santa Cruz apresenta fauna e flora complexas, que proporcionam um ambiente de alta biodiversidade, servindo ainda como fonte de emprego/renda e de subsistência para milhares de pessoas, principalmente através da pesca e coleta de peixes, moluscos e crustáceos.

A ostra é o molusco mais abundante neste estuário. Ostra é o nome comum usado para designar diferentes grupos de moluscos que crescem, em sua maioria, em águas marinhas ou salobras (Silva *et al.*, 2019). Elas pertencem à ordem *Ostreoida*, família *Ostreidae*, e têm um corpo mole protegido dentro de uma concha (valvas) altamente calcificada, fechada por fortes músculos adutores. A espécie mais abundante na região é a ostra de mangue *Crassostrea rhizophorae* (Costa *et al.*, 2023). Segundo Dias, Rosa e Damasceno (2007), "para cada quilo de carne obtido destas ostras são gerados 16 kg de conchas". Neto e Batista (2014) estimam que as conchas representam de 75% a 90% do peso total, gerando, portanto, ao final do processamento, um volume bastante representativo desse resíduo e a relevância da procura por um destino menos impactante (Chierighini *et al.*, 2011).

As conchas descartadas, no caso específico de Itapissuma/PE, são depositadas livremente em um local recuado no manguezal que fica à margem do Canal de Santa Cruz, como pode ser visto na Figura 1. Entretanto, poderiam ser empregadas como matéria-prima para diversos fins nos âmbitos de materiais poliméricos e industriais, agregando valor a esse resíduo e promovendo a proteção do meio ambiente. Conforme afirmam Dias, Rosa e Damasceno (2007), "quando são destinadas para terrenos baldios, as conchas causam surgimento de enfermidades, provenientes de animais e insetos que se alimentam da matéria orgânica. Outro problema seria o mal cheiro, relacionado à matéria orgânica em decomposição".

Figura 1 – Local de coleta das conchas de ostras descartadas à margem do canal de Santa Cruz (Itapissuma/PE)



Fonte: Autoria própria.

A valorização deste resíduo pode oferecer vantagens sob o aspecto econômico-social, não só pela imediata incorporação da mão de obra e geração de emprego, mas também pelo surgimento de alternativas tecnológicas com avanços econômicos e valor agregado (Chierighini *et al.*, 2011).

Este trabalho tem como objetivo avaliar a ação da adição de pó proveniente de conchas de ostras descartadas no canal de Santa Cruz, Itapissuma/PE, na matriz do PMMA exposta à radiação gama. As composições foram expostas à radiação gama na dose de 25 kGy. Do ponto de vista da sustentabilidade, a utilização de matéria-prima proveniente de um descarte e sua possível aplicação em escala industrial reduzem a contaminação do meio ambiente e têm o potencial de reduzir ou eliminar a utilização de aditivos comerciais. Espera-se, com este trabalho, investigar uma nova formulação de PMMA de caráter sustentável e seus comportamentos mecânicos, espectroscópicos, ópticos, térmicos e radiolíticos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O POLI(METACRILATO DE METILA)

O poli(metacrilato de metila) (PMMA), conhecido como acrílico, é um polímero termoplástico que apresenta boas propriedades mecânicas e elevada transparência, tornando-o atrativo para inúmeras aplicações (Ali; Karim; Buang, 2015). Além disso, apresenta elevada resistência a ácidos minerais (em grande parte) e orgânicos, soluções básicas, hidrocarbonetos alifáticos, óleos e grande parte dos gases comuns. Por ser um material de alta dureza e transparência, sua aplicação como substituto de vidros é bastante comum, visto que cerca de 92% da luz visível incidente sobre o material é transmitida, sendo uma porcentagem de transmitância maior em relação ao vidro e aos demais materiais poliméricos análogos (Kiziltas *et al.*, 2015; Lin; Day; Stoffer, 1992).

O PMMA possui uma boa resistência à radiação ultravioleta, o que impede o material de sofrer fissuras superficiais com facilidade ou de se tornar amarelado. Esse material é comumente utilizado em temperaturas de até 85 °C e, dentro dessa faixa, apresenta ótima rigidez e dureza superficial (Leal-Junior *et al.*, 2022). A utilização do PMMA no setor industrial é bastante comum, sendo encontrado em diversos produtos, como chapas e placas, janelas, lentes ópticas, displays de monitores e televisões, em revestimentos para proteção e acabamento de superfícies e pinturas automotivas (Unigel, 2023). O PMMA tem ampla aplicação no setor médico-farmacêutico, sendo matéria-prima para a elaboração de ferramentas e acessórios de fins odontológicos, como próteses odontológicas e equipamentos com revestimentos acrílicos, devido à sua biocompatibilidade e caráter não tóxico (Silva *et al.*, 2021).

A Figura 2 mostra um filtro para recirculação, cuja carcaça é composta por PMMA e é utilizado, em grande parte, nos procedimentos de transfusão de sangue, principalmente em operações de transplante cardíaco. Este equipamento é indicado para a filtragem do perfusato, que é a solução administrada durante um procedimento de perfusão para manter a viabilidade e a função adequada de um órgão ou tecido, podendo conter substâncias adicionais, como medicamentos, antioxidantes ou agentes preservativos, dependendo da finalidade da perfusão. Esse equipamento é apropriado para aplicações médico-farmacêuticas e esterilizáveis, conforme a norma da Organização Internacional para Padronização (ISO) 11137 (Intermedical, 2023).

Figura 2 – Filtro para recirculação.



Fonte: Intermedical, 2023.

Na indústria aeroespacial, as aplicações do PMMA são muitas, sendo sua propriedade ótica altamente requerida. A utilização do acrílico em substituição ao vidro, nesse ramo industrial, é de alto interesse comercial devido à sua elevada transparência e rigidez. Além disso, é comum a aplicação desse polímero como revestimento em peças de aeronaves, incluindo peças de cabine e interiores, pois o material é leve, durável e pode ser facilmente moldado em várias formas e tamanhos (Bagal *et al.*, 2021).

Devido às suas propriedades, o PMMA é uma escolha popular para peças estruturais de aeronaves, conferindo-lhes maior resistência à corrosão do que as peças metálicas em aeronaves, além das demais propriedades já mencionadas (Uvida *et al.*, 2022). A figura 3 mostra placas de PMMA que podem ser empregadas em aeronaves, painéis e satélites.

Figura 3 – Placas de PMMA (PARAPET™)

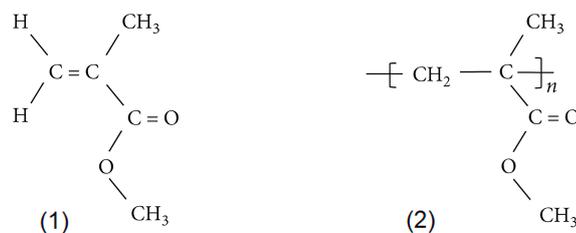


Fonte: Kuraray, 2023.

2.2 POLIMERIZAÇÃO DO PMMA

A polimerização do PMMA ocorre através de uma poliadição, a partir da quebra da dupla ligação de seu monômero metacrilato de metila (MMA) e geração de centros reativos, como radicais livres, cátions ou ânions que induzem a propagação da reação e o crescimento da cadeia. A quebra da dupla ligação pode ser induzida através de radiação ou pelo uso de um iniciador químico, ativado termicamente, sendo que o polímero obtido nesse último caso possui maior massa molar. As ordens de grandeza das massas molares são de 10^6 g/mol via iniciação térmica e 10^5 g/mol via iniciação por radiação (Chapiro, 1964). Na Figura 4, estão ilustradas as estruturas moleculares do MMA e PMMA.

Figura 4 – Estruturas do MMA e PMMA.

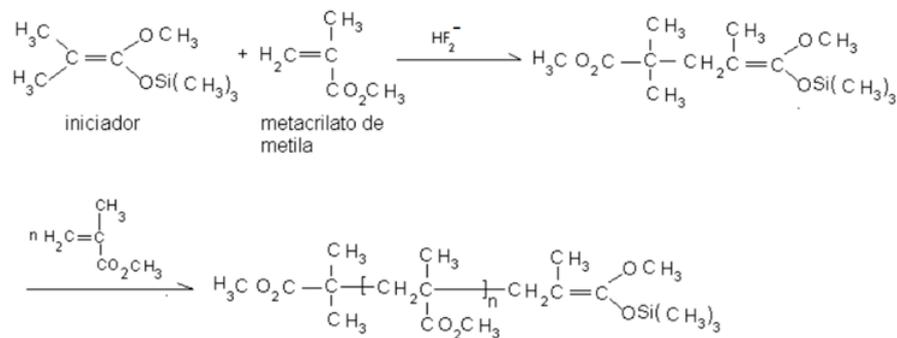


Fonte: Ali; Karim; Buang, 2015.

Na década de 1980, foi desenvolvido um novo método de polimerização denominado Polimerização por Transferência de Grupo (PTG), sendo um método eficiente para

adição polimérica de monômeros acrílicos. A condição reacional para este método é em solução, na presença de um ácido de Lewis como catalisador. A utilização de derivados do silano (SiH_4) como iniciador é comum neste método, assim como do íon bifluoreto como catalisador (Chen *et al.*, 2015). As etapas de propagação dessa reação têm por característica a transferência do derivado do silano, como, por exemplo, o $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, para o oxigênio da carbonila do monômero, formando assim o iniciador do mecanismo de polimerização. A figura 5 ilustra as etapas de propagação para a formação do PMMA via PTG.

Figura 5 – Mecanismo de polimerização via PTG.



Fonte: Steves, 1999. Adaptado.

2.3 TATICIDADE

A taticidade de um polímero está relacionada à forma como os grupos laterais se dispõem ao longo da cadeia principal do polímero. Tal disposição espacial pode alterar as propriedades físicas do material, visto que, dependendo dos grupos funcionais presentes, as interações intermoleculares podem interferir fortemente nas propriedades térmicas e mecânicas do polímero. Quanto à taticidade, os polímeros podem ser divididos em isotáticos, sindiotáticos e atáticos (Ali; Karim; Buang, 2015).

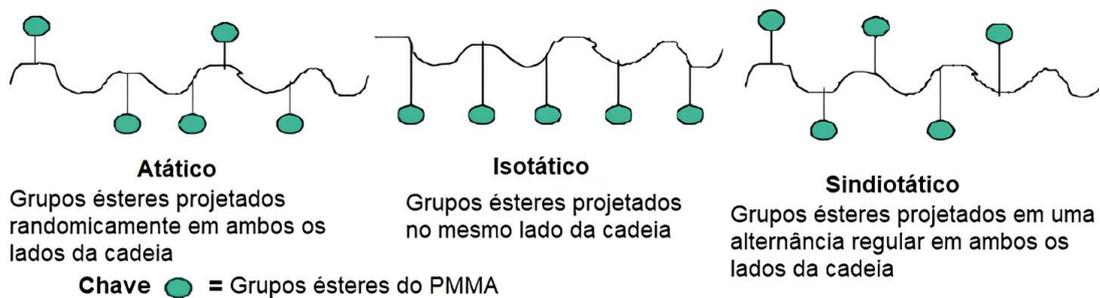
O arranjo isotático tem por característica a disposição espacial idêntica dos grupos de repetição ao longo da cadeia principal. Na configuração isotática, os grupos laterais ésteres do PMMA estão dispostos espacialmente todos do mesmo lado na cadeia principal, com restrita flexibilidade e rotação (Ali; Karim; Buang, 2015).

Arranjos sindiotáticos têm como característica a disposição espacial alternada dos grupos laterais ao longo da cadeia principal do polímero. As propriedades mecânicas, térmicas e ópticas do PMMA sindiotático, em magnitude, são melhores em relação às dos demais tipos de arranjos, visto que a alternância dos grupos ésteres permite uma maior

compactação entre as cadeias laterais em relação ao atático, além da Tg ser a maior entre os arranjos táticos (Ali; Karim; Buang, 2015; Huang; Liu, 2021).

A ataticidade de um polímero tem relação com o arranjo desordenado entre os grupos laterais ao longo da cadeia principal. Os polímeros que possuem esse tipo de taticidade são amorfos e mais flexíveis em comparação com os demais arranjos táticos. Na figura 6, é apresentada uma ilustração da estrutura molecular do PMMA com as três taticidades.

Figura 6 – Arranjos táticos do PMMA.



Fonte: Ali; Karim; Buang, 2015. Adaptado.

2.4 PROPRIEDADES DO PMMA

2.4.1 Propriedades térmicas

As transformações físicas, químicas e físico-químicas do material sob variações de temperaturas são denominadas eventos térmicos e são fundamentais para a definição das possibilidades de aplicação dos materiais. Dentre as propriedades térmicas, podem ser mencionadas as temperaturas de fusão cristalina (T_m) e de transição vítrea (T_g) (Bouzig *et al.*, 2018).

A temperatura de fusão cristalina está associada à destruição da estrutura cristalina do material, enquanto a temperatura de transição vítrea está associada à movimentação das cadeias na fase amorfa. No caso de um polímero totalmente amorfo, como o PMMA comercial, a T_g está associada à temperatura de transição do estado físico, de sólido para líquido viscoso.

A T_g do PMMA varia de acordo com seus estereopolímeros, sendo de aproximadamente 60 °C para o isotático, 100 °C para o atático e 160 °C para o sindiotático. Essa

variação nos valores de Tg está diretamente relacionada à taticidade do polímero, visto que a flexibilidade dos grupos de repetição (éster) no PMMA isotático é restrita, enquanto o PMMA atático tem maior grau de liberdade para rotacionar seus grupos laterais, permitindo interações mais intensas entre as carbonilas via interações intermoleculares, o que aumenta a temperatura de transição vítrea em relação ao isotático (Huang; Liu, 2021).

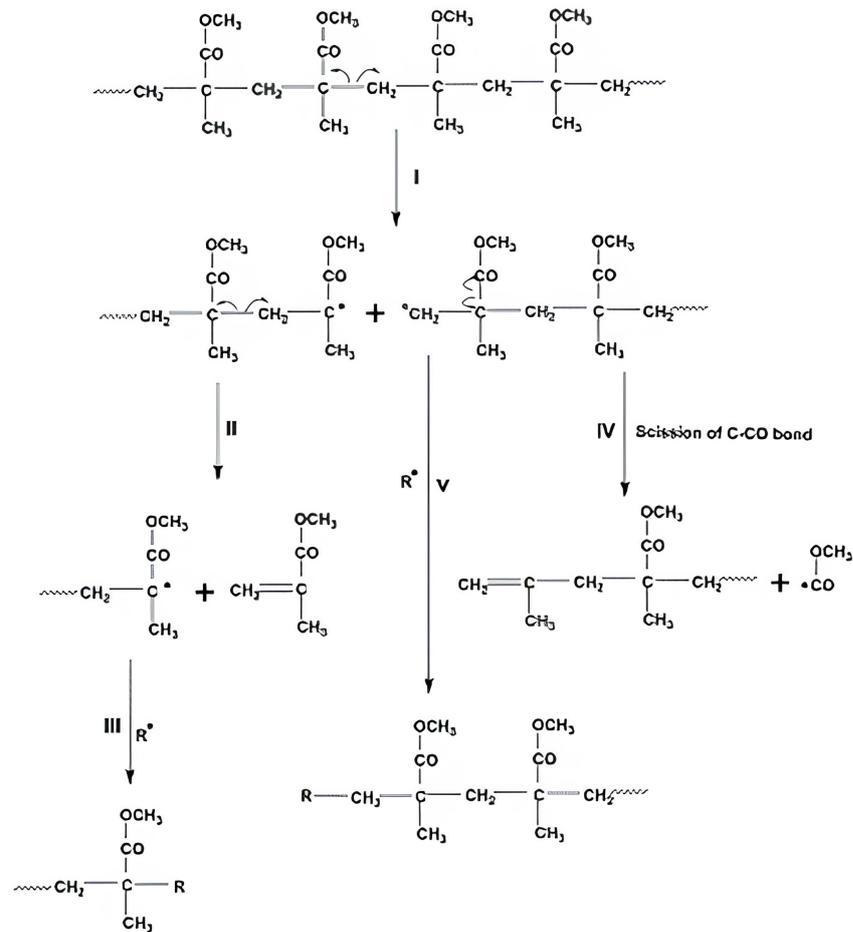
A utilização de aditivos de cargas minerais é amplamente conhecida na literatura, aprimorando propriedades como estabilidade térmica e mecânica dos materiais poliméricos (Silva *et al.*, 2019; Patil; Lakshminarasimhan; Santhosh, 2021; Kim *et al.*, 2004). Compósitos poliméricos com cargas minerais à base de cálcio são bastante estudados, como a hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, utilizada na elaboração de cimentos ósseos inseridos em matrizes de PMMA (Karthick; Sirisha; Sankar, 2014; Kim *et al.*, 2004).

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica empregada para estudar a estabilidade térmica do material, relacionada à sua degradação térmica (Saadatkah *et al.*, 2020). A degradação térmica do PMMA sob atmosfera de nitrogênio, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, ocorre após 145 °C, enquanto em uma atmosfera oxidante a degradação do polímero acontece em torno de 230 °C (Korobeinichev *et al.*, 2019).

Durante a degradação térmica do PMMA em atmosfera de nitrogênio, Suresh, Mohanty e Nayak (2017) identificaram uma série de reações que ocorrem em diferentes faixas de temperatura. A principal degradação do PMMA ocorre entre 275 e 400 °C, com cisão aleatória da cadeia principal, formando radicais primários e terciários, como o radical macro isobutirila (IBM). O IBM se cliva β -homoliticamente, produzindo metacrilato de metila e outro radical terciário. Esses radicais terciários podem se recombinar, levando à terminação das cadeias radicais, enquanto os radicais primários formam cadeias de PMMA terminadas em metilalila e radicais de metoxi carbonila (Suresh; Mohanty; Nayak, 2017).

Quando a temperatura atinge 400 °C, ocorre uma despolimerização quase completa do PMMA, com quase 100% de redução de peso, formando principalmente metacrilato de metila. As análises termogravimétricas (TGA) e de derivados (DTG) mostram que a maior degradação do PMMA ocorre na faixa de 275 a 400 °C. A degradação térmica do PMMA em atmosfera de nitrogênio segue mecanismos de cisão aleatória e clivagem β -homolítica, evidenciando a complexidade das reações químicas envolvidas e destacando a importância de compreender esses mecanismos para otimizar a reciclagem e o reprocessamento de materiais poliméricos (Suresh; Mohanty; Nayak, 2017). A Figura 7 apresenta o mecanismo proposto de degradação do PMMA em atmosfera de nitrogênio.

Figura 7 – Mecanismo de degradação do PMMA em atmosfera de nitrogênio



Fonte: SURESH; MOHANTY; NAYAK (2017).

2.4.2 Propriedades ópticas

A ciência óptica é de elevada importância em diversos âmbitos, como a engenharia, medicina, astronomia, etc. As aplicações práticas para materiais com boas propriedades ópticas são encontradas em lentes, fibras ópticas, dispositivos eletrônicos, etc. A atividade óptica de qualquer material é o resultado de sua interação com a luz, sendo o índice de refração a medida dessa atividade. Para o PMMA, a aplicação se deve ao seu índice de refração, boa resistência à luz UV e alta transparência, sendo o grau de transparência superior a 92% (Li *et al.*, 2021; Patil, Lakshminarasimhan e Santhosh, 2021).

Devido às excelentes propriedades ópticas, a aplicação do PMMA vem sendo estudada no setor industrial, como, por exemplo, na produção de dispositivos eletrônicos com tecnologia OLED (Diodo Orgânico Emissor de Luz), a partir da fabricação de nanocompósitos de PMMA + ZnS, introduzidos no sistema multicamada da tecnologia OLED,

aprimorando as propriedades térmicas, mecânicas, físicas e ópticas (Nayak e Choudhary, 2019).

As propriedades ópticas dos polímeros podem fornecer informações relevantes acerca da estrutura e ordenação molecular, como também identificar regiões de tensões e deformações no polímero. Dentre as propriedades ópticas utilizadas para essas análises estão: refração, reflexão, absorção e dispersão da luz (Mohammed, El-Sadek e Yahia, 2020).

A técnica de análise do índice de transmitância é majoritariamente utilizada em materiais que possuem um baixo grau de cristalinidade em sua estrutura, uma vez que esses possuem elevado grau de transparência (Ali, Karim e Buang, 2015). Definida como a razão entre a energia transmitida (I) e a incidente (I_0), a transmitância (T) é representada pela equação 2.1.

O objetivo principal da aplicação desta análise em polímeros amorfos consiste em estudar a variação no índice de transmitância do material após ser submetido à radiação.

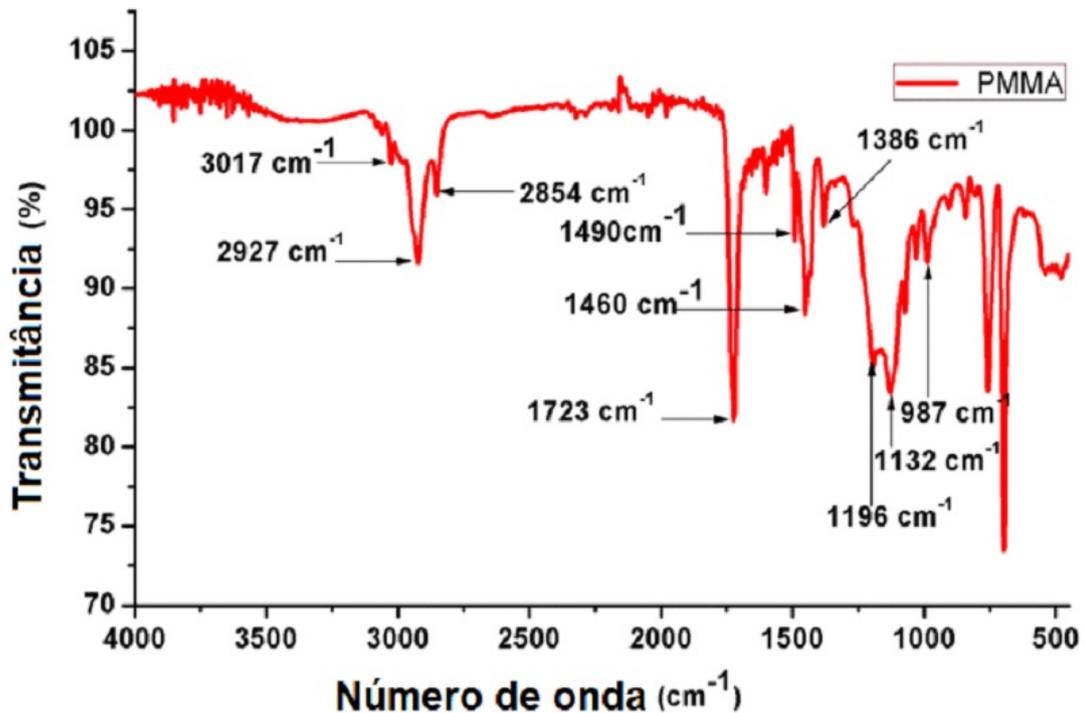
$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.1)$$

O objetivo principal da aplicação desta análise em polímeros amorfos, nesse sentido, consiste em estudar a variação no índice de transmitância do material após ser submetido à radiação.

2.4.3 Espectros em FTIR e UV-Vis

A Figura 8 ilustra um espectro do PMMA obtido pela análise espectroscópica no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), sendo os eixos do gráfico a relação entre a porcentagem de transmitância (%T) e o número de onda (cm^{-1}).

Figura 8 – Espectro FTIR do PMMA.



Fonte: SURESH; MOHANTY; NAYAK, 2017. Adaptado.

A Tabela 1 descreve os tipos de vibrações que estão associados ao espectro FTIR do PMMA com os valores em número de onda.

Tabela 1 – Modos vibracionais e números de onda do PMMA.

| Descrição das vibrações | Número de onda (cm^{-1}) |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| Estiramento C—H | 2927-2986 |
| Estiramento C=O | 1700-1744 |
| Estiramento CH_3 | 1460 |
| Estiramento $-\text{OCH}_3$ | 1196 |

Fonte: Suresh; Mohanty; Nayak, 2017. Adaptado.

A análise espectroscópica FTIR é utilizada para o estudo da variação da energia conformacional do PMMA estereorregular e pode fornecer informações de grande relevância acerca dos valores de comprimento de onda das bandas do espectro IR dos estereopolímeros.

É constatado que há diferenças nos valores de número de onda entre o PMMA isotático e sindiotático na análise de FTIR, sendo observado uma preferência da conformação anti-anti do grupo lateral éster no PMMA isotático evidenciando a rigidez do grupo éster. Em relação ao PMMA sindiotático, é observada uma forte preferência pela conformação

sin-sin do grupo lateral éster, justificando a maior mobilidade conformacional deste grupo, sendo determinante para a distinção dos valores de temperatura de transição vítrea (T_g) entre os dois estereopolímeros do PMMA (Tretinnikov e Ohta, 2002).

A Tabela 2 descreve os valores de frequências obtidos pelo espectro de FTIR dos arranjos táticos isotáticos e sindiotáticos (estereorregulares), atribuindo, para cada valor obtido, vibrações/estiramento de grupos laterais e cadeia principal.

Tabela 2 – Atribuições vibracionais e conformacionais das bandas do espectro FTIR na região de 1050-1300 cm^{-1} para o PMMA estereorregular.

| Frequência (cm^{-1}) | | Atribuição |
|---------------------------------|--------|---|
| s-PMMA | i-PMMA | |
| 1273 | 1265 | Vibração do grupo (C-C-O) éster com conformação trans |
| 1242 | 1239 | Vibração do grupo (C-C-O) éster com conformação cis |
| 1193 | 1195 | Vibração do grupo metoxil (C-O-C) com conformação trans |
| 1175 | 1164 | Vibração do grupo metoxil (C-O-C) com conformação cis |
| 1149 | 1147 | Vibração (C-C) da cadeia principal com conformação trans-trans ou trans-guache* |
| 1061 | 1104 | Estiramento (C-C) da cadeia principal |

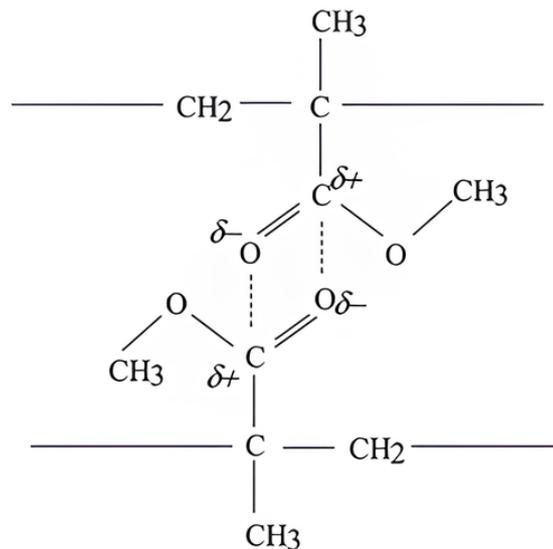
Fonte: Tretinnikov; Ohta, 2002, *apud* Aquino, 2005.

As bandas de FTIR do PMMA estereorregular revelam informações importantes sobre suas conformações moleculares. Por exemplo, a banda de número de onda 1195 cm^{-1} está associada ao grupo éster, enquanto as bandas de número de onda 1164 cm^{-1} e 1149 cm^{-1} estão relacionadas às conformações cis e trans do grupo metoxil, respectivamente. A análise das vibrações dessas bandas permite distinguir as preferências conformacionais entre o PMMA isotático (i-PMMA) e o sindiotático (s-PMMA), com o i-PMMA mostrando uma forte preferência pela conformação trans para o grupo éster e espinha dorsal, em contraste com a maior flexibilidade conformacional do s-PMMA. Essas diferenças nas atribuições vibracionais refletem as distintas estruturas moleculares e propriedades físicas dos dois polímeros estereorregulares (Tretinnikov e Ohta, 2002).

O PMMA exibe interações intra e intermoleculares que são sensíveis à temperatura. Em temperaturas mais baixas, as interações entre os grupos laterais carbônicos levam à formação de dinâmicas cruzadas (DCs), evidenciadas pela presença da banda de estiramento em 1680 cm^{-1} . À medida que a temperatura aumenta, a mobilidade das cadeias poliméricas é favorecida, resultando na redução ou desaparecimento das DCs. Essas mudanças nas interações moleculares do PMMA, tanto dentro das cadeias poliméricas quanto

entre elas, são observadas através de variações nas frequências vibracionais, demonstrando a influência da temperatura na estrutura e organização do polímero (Noto *et al.*, 2011). Observe a Figura 9, a qual traz a ilustração das ligações cruzadas para o PMMA.

Figura 9 – Ligação cruzada dinâmica entre os grupos laterais do PMMA



Fonte: NOTO *et al.*, 2011.

A Tabela 3 associa os picos do gráfico da Figura 9 com as atribuições vibracionais do PMMA.

Tabela 3 – Modos vibracionais e frequências do PMMA

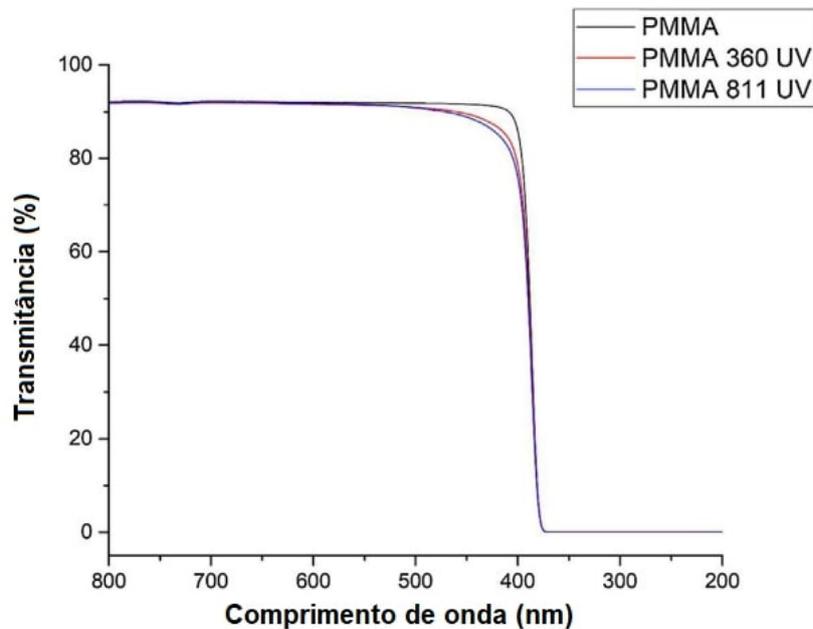
| Descrição das vibrações | Frequência (cm^{-1}) |
|---------------------------------------|--------------------------|
| Estiramento C—C | 1300 |
| Estiramento C-O-C | 1164-1192 |
| Estiramento C=O | 1577-1672 |
| Estiramento simétrico CH ₃ | 3040-3071 |
| Estiramento —OCH ₃ | 1212 |

Fonte: Noto *et al.*, 2011.

Em adição, a análise de espectros em Ultravioleta (UV) é comumente utilizado no estudos propriedades dos polímeros, visto que há interação entre os comprimentos de onda nas frequências do UV com regiões específicas da matriz polimérica do PMMA. Os resultados obtidos por esta análise revelam dados importantes para a compreensão de propriedades mecânicas e ópticas (Tariq *et al.*, 2022).

A Figura 10 mostra a variação na transmitância do material ao ser exposto por longo tempo por radiação UV, sendo a comparação feita entre o PMMA e as placas de PMMA expostas à radiação UV por 360h (360 UV) e 811h (811 UV). Nesse estudo, foi constatado que os valores percentuais de transmitância dos PMMAs expostos à radiação UV decresceram em relação ao não irradiado.

Figura 10 – Espectro UV-Vis para o PMMA



Fonte: Monsores *et al.*, 2019. Adaptado

O fenômeno em questão acontece devido às reações foto-oxidativas que ocorrem nos materiais irradiados, absorvendo comprimentos de ondas menores e tornando-se, visivelmente, amarelados (Monsores *et al.*, 2019). Essa mudança nas propriedades ópticas destaca a importância de compreender os efeitos da radiação UV na polimerização do PMMA e a necessidade de medidas de proteção para preservar suas características originais.

2.4.4 Propriedades mecânicas do PMMA

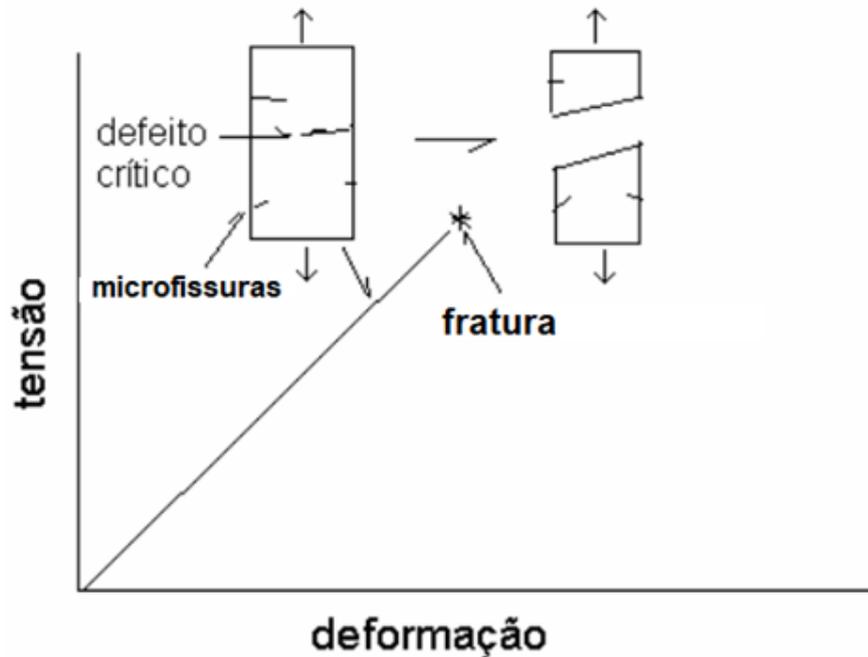
As propriedades mecânicas do PMMA estão relacionadas aos parâmetros viscoelásticos, cujo principal parâmetro é denominado de módulo de elasticidade e representa a taxa entre a tensão aplicada e a correspondente deformação no material. O módulo de elasticidade é dado pela razão entre os valores de tensão e deformação que estão dentro

do limite elástico, onde tal deformação é completamente reversível e proporcional à tensão aplicada. Os valores deste parâmetro se aplicam às trações e compressões, também denominado de módulo de Young (Canevarolo, 2002).

É válido ressaltar que os polímeros não possuem em sua natureza propriedades exclusivas de materiais elásticos, visto que estes materiais apresentam características viscoelásticas, ou seja, apresentam tanto o comportamento elástico como também comportamento viscoso, características de materiais sólidos e líquidos respectivamente. Em adição, os resultados obtidos através de experimentos dinâmicos e estáticos nestes materiais não possuem uma precisão, sendo em alguns casos distintos em relação aos valores apresentados na literatura (Afio *et al.*, 2019; Cao *et al.*, 2021). É válido ressaltar que, após a temperatura de transição vítrea, os materiais amorfos, incluindo o PMMA, apresentam um grande decréscimo no valor do módulo, indicando a perda de rigidez do material e caracterizando a passagem do estado vítreo para o estado borrachoso (Afio *et al.*, 2019).

A resistência mecânica dos polímeros é um ponto importante de ser estudado, sendo uma propriedade mecânica analisada por diagramas de tensão x deformação. O diagrama revela se o material apresenta características mais rígidas, presentes em materiais de alta rigidez. O PMMA, por sua vez, demonstra uma característica de um material rígido e quebradiço através deste diagrama tensão x deformação. Além disso, o PMMA apresenta uma moderada resistência à ruptura e baixa ao alongamento na ruptura. A quebra deste material ocorre através da formação inicial de microfissões na superfície do material gerando defeitos críticos que levam à fratura do material, como pode ser visto pela representação do diagrama do comportamento do PMMA na Figura 11 (Limírio *et al.*, 2022; Zarur, 2016).

Figura 11 – Diagrama que representa o comportamento do PMMA em ensaios de tração



Fonte: Krevelen, 1990. Adaptado.

2.5 EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA EM POLÍMEROS E NO PMMA

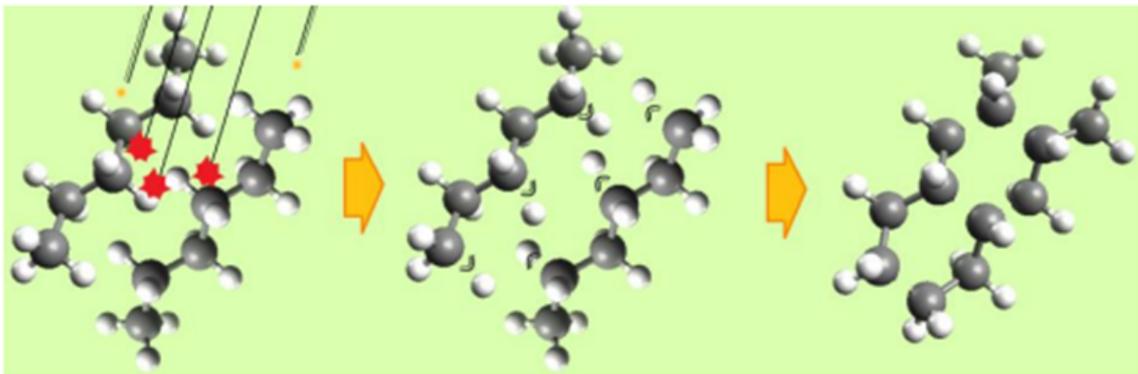
A radiação gama é um tipo de radiação eletromagnética de alta energia, composta por fótons de alta frequência. Ela é gerada durante processos nucleares, como transições de estados energéticos em núcleos atômicos, aniquilação de pares de partículas ou emissão de radiação de captura eletrônica. Fontes comuns de radiação gama incluem materiais radioativos, como isótopos de cobalto-60 e césio-137, bem como reatores nucleares e aceleradores de partículas. O que distingue a radiação gama de outras formas de radiação ionizante, como a radiação alfa e beta, é sua alta capacidade de interagir com a matéria. Os fótons de radiação gama podem penetrar materiais densos e espessuras consideráveis, interagindo com os átomos através de processos como espalhamento Compton, o qual é predominante em polímeros por conta de suas cadeias carbônicas, efeito fotoelétrico ou produção de pares (Charlesby, 2016).

Durante a irradiação de um polímero, podem ocorrer simultaneamente a cisão das ligações da cadeia principal e a formação de ligações cruzadas entre as macromoléculas (reticulação). A predominância de uma reação sobre a outra depende das condições de processo e do próprio polímero, incluindo tipo e dose de radiação, presença de oxigênio,

aditivos, grau de cristalinidade e homogeneidade do absorvedor (Yang *et al.*, 2017).

A cisão envolve a ruptura das ligações da cadeia principal da macromolécula, resultando na redução da massa molar e consequente queda nas propriedades físico-mecânicas. Isso inclui a modificação química destrutiva, com a quebra de ligações covalentes e formação de novas ligações. Durante a irradiação, as moléculas podem sofrer cisões, gerando radicais que não se recombinam, resultando em moléculas menores do que as iniciais. Exemplos de reações incluem oxidação, hidrólise e cisão de cadeia (Yao *et al.*, 2022). A Figura 12 mostra o processo de quebra dos polímeros via radiação.

Figura 12 – Processo de cisão em polímeros por radiação



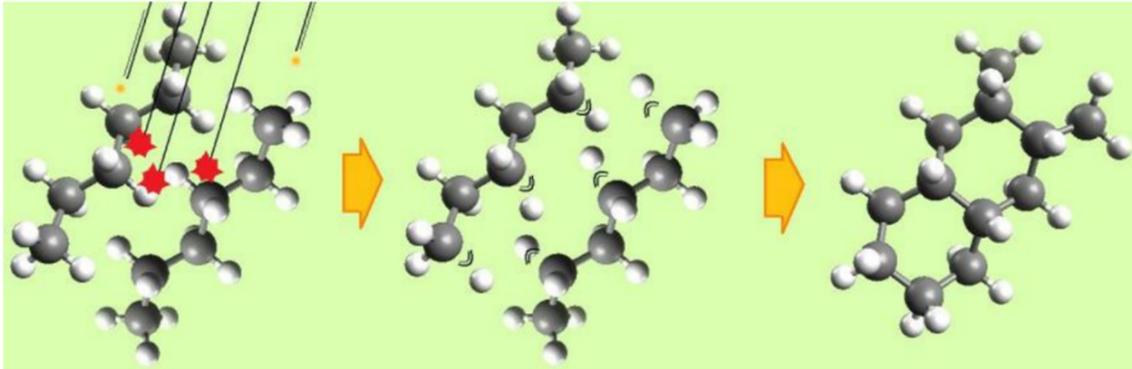
Fonte: NOGUEIRA, 2012.

Durante a irradiação de polímeros, podem ocorrer efeitos pós-irradiação, nos quais as espécies formadas ficam aprisionadas temporariamente na matriz polimérica, causando transformações (Miranda *et al.*, 1999). A radiação ionizante pode modificar as propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, ópticas e de barreira (permeabilidade) dos polímeros, inclusive em materiais de embalagens. Por outro lado, a reticulação é a formação de ligações químicas intermoleculares na cadeia polimérica, resultando em redes tridimensionais. Durante a reticulação, as moléculas poliméricas se ligam quimicamente, formando uma única molécula de massa molar média maior (Figura 13). A reticulação pode ser induzida por radiação ionizante ou por iniciadores químicos, como peróxidos orgânicos, compostos à base de enxofre, amidas, aminas, silanos, entre outros (Costa *et al.*, 2015).

O processo de reticulação, quando intencional, tem como objetivo conferir aos materiais poliméricos determinadas propriedades, tais como: maior resistência química, maior resistência à degradação térmica, melhores propriedades adesivas, melhores propriedades de barreiras, maior estabilidade ao calor e menor fluidez, entre outras (Naikwadi *et al.*, 2022). Esse processo não é desejável em muitos casos, como na esterilização de materiais

via radiação gama, onde ocorre a degradação radiolítica do material (efeito indesejável). A Figura 13 descreve, genericamente, o processo de reticulação em cadeias poliméricas.

Figura 13 – Processo de reticulação em polímeros por radiação

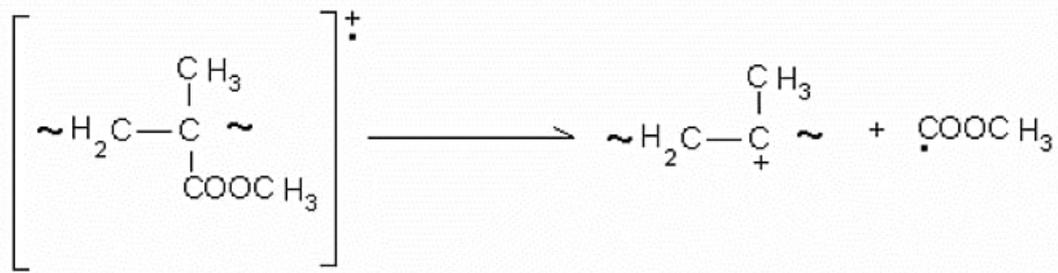
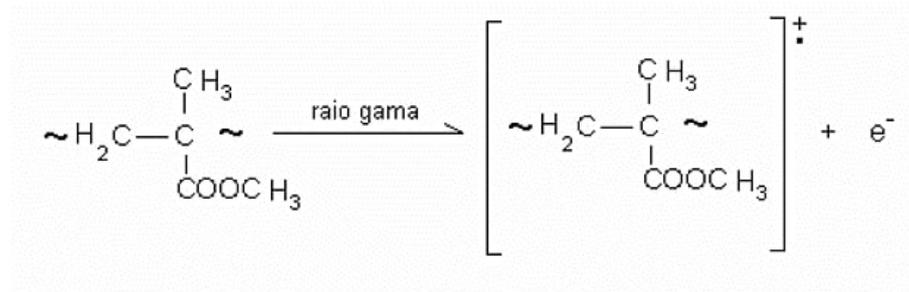


Fonte: NOGUEIRA, 2012.

O mecanismo de radiólise do PMMA foi estudado na década de 70 e é representado pelas Figuras 14 e 15. O estudo baseia-se na geração de radicais livres pela radiação ionizante, que desempenha um papel na cisão do PMMA. A técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), que é uma técnica espectroscópica utilizada como um método dosimétrico medindo a concentração de radicais livres estáveis produzidos pela radiação ionizante, foi utilizada para investigar o mecanismo, irradiando amostras no estado sólido com raios gama (^{60}Co) a uma dose de 5 kGy (Guillet, 1985). Esse mecanismo também se aplica a amostras irradiadas com outras formas de radiação ionizante (Clough; Shalaby, 1991).

O efeito Compton, inicialmente, retira um elétron da estrutura do PMMA, fazendo com que haja a formação de um carbocátion por clivagem α , como é descrito na Figura 14.

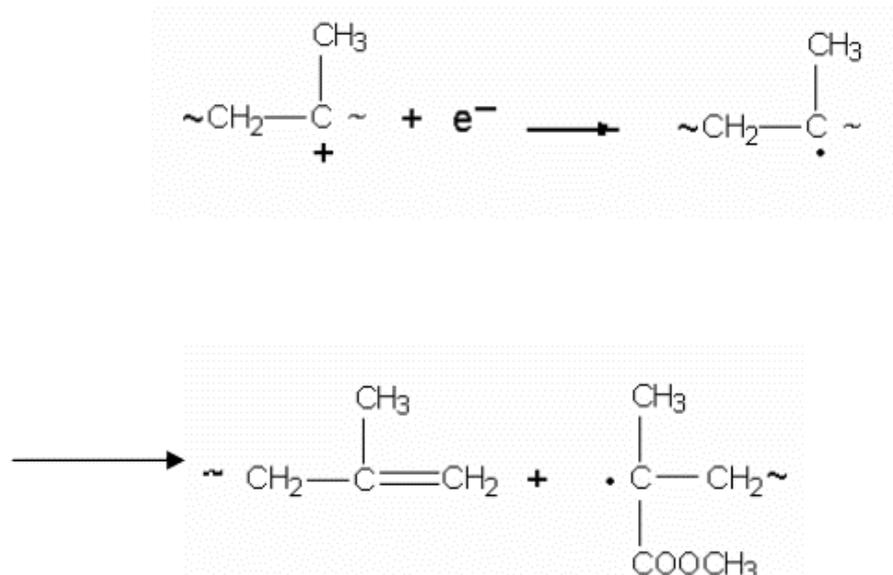
Figura 14 – Degradação por clivagem α do PMMA após irradiação por radiação gama



Fonte: Giullet, 1985.

O radical formado pelo grupo éster se degrada em produtos gasosos como o metano, metanol, dióxido de carbono e monóxido de carbono, além de outros gases produzidos em menor quantidade. A partir dessas degradações, é possível averiguar as transformações ocorridas nas carbonilas devido a alterações nas bandas de absorção referentes à vibração desse grupo.

Figura 15 – Degradação da cadeia principal do PMMA por cisão β dos radicais



Fonte: Giullet, 1985.

O radical formado sofre cisão β , resultando na quebra da cadeia principal. Além da formação de uma molécula insaturada, um radical de propagação da cisão é gerado, conforme ilustrado na Figura 15.

A Tabela 4 descreve os percentuais dos produtos gasosos gerados pela degradação do radical do grupo éster.

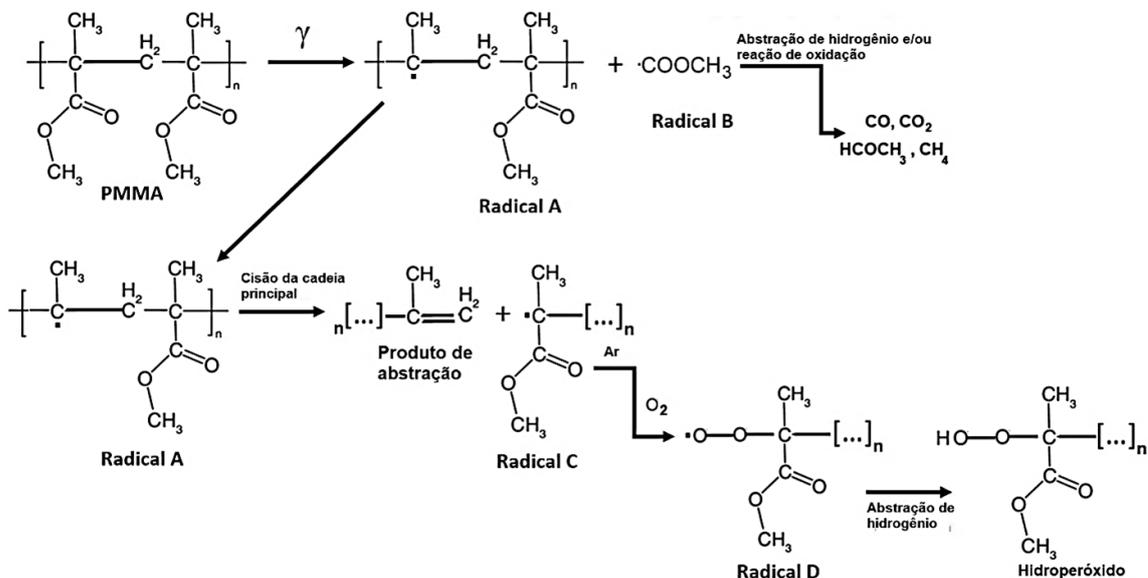
Tabela 4 – Produtos gasosos gerados pela decomposição do radical do grupo éster na irradiação do PMMA com radiação gama a 25 °C no vácuo

| Produto gasoso | Percentual (%) | Produto gasoso | Percentual (%) |
|---|----------------|------------------------------------|----------------|
| CO | 30,5 | HCHO | 3,0 |
| CO ₂ | 15,7 | CH ₃ OCH ₃ | 2,3 |
| HCOOCH ₃ | 14,2 | CH ₃ OH | 1,7 |
| CH ₄ | 11,7 | CH ₃ COOCH ₃ | 0,6 |
| CH ₃ OCH ₂ OCH ₃ | 6,0 | Outros | 14,3 |

Fonte: Giullet, 1985

Uma representação mais geral dos processos de formação de radicais e cisões sucessivas na cadeia principal do PMMA foi descrita por Aquino e colaboradores (2023). Na Figura 16 é possível identificar as principais etapas da radiólise do PMMA, sendo evidente a formação de diversos tipos de radicais e a formação de hidroperóxido, um dos principais responsáveis pela formação de radicais intra e intermoleculares nas cadeias principais após a irradiação por raios gama.

Figura 16 – Processo de cisão no PMMA após incidência de radiação gama



Fonte: Aquino *et al.*, 2023. Adaptado.

Um método usual de esterilizar os materiais por radiação ionizante, como raios gama e feixes de elétrons, vem sendo um padrão internacionalmente utilizado na indústria de artefatos médicos, uma vez que nesse processo não há a formação de produtos tóxicos e ainda permite que tais materiais sejam esterilizados em embalagens seladas. O padrão de dose utilizada para a esterilização desses materiais é na faixa de 25 kGy (Venugopal, Chandran e Ajit, 2022).

Nestas condições, a matriz polimérica do PMMA que interage com a radiação ionizante pode sofrer modificações estruturais e alterar as suas propriedades físicas, como visto nessa anteriormente, sendo o principal evento associado o de cisão. A busca pelo aprimoramento das propriedades térmicas, mecânicas e radiolítica, portanto, é de extrema importância para materiais com essa composição, visto que a redução de custos de produção e maior tempo de utilização do material em plenas condições são de grande interesse na indústria.

Foram realizadas comparações por Araújo (1995) entre os espectros do PMMA, na forma de corpos de prova, irradiados com doses de 40, 100 e 200 kGy. Não foram observadas mudanças na estereorregularidade, porém a intensidade da banda de absorção do α -CH₃ (1387 cm⁻¹) em relação à banda CH₃-O (1453 cm⁻¹) diminuiu com o aumento da dose. Esse resultado sugere que a cisão na cadeia do PMMA ocorre próximo ao grupo α -CH₃. Observe a Tabela 5, a qual traz as atribuições vibracionais do PMMA no FTIR.

Tabela 5 – Bandas de absorção típicas do PMMA na região de 3000-1350 cm⁻¹

| Frequência (cm ⁻¹) | Atribuição |
|--------------------------------|--|
| 1387 | Deformação angular de α -CH ₃ |
| 1436 | Deformação angular simétrica do -CH ₂ |
| 1732 | Deformação axial do C=O |
| 2800-3000 | Deformação axial de C-H |

Fonte: Araujo, 1995.

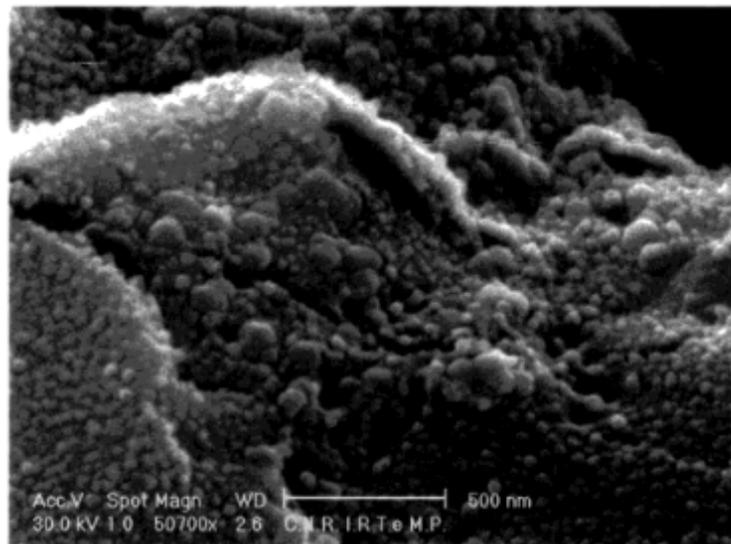
2.6 CARACTERIZAÇÃO DO PMMA

2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O trabalho realizado por Avella, Errico e Martuscelli (2001) focou na preparação de nanocompósitos de polimetilmetacrilato (PMMA) preenchidos com nanopartículas de car-

bonato de cálcio (CaCO_3), visando melhorar as propriedades mecânicas e de desgaste do material. Uma análise detalhada da interação entre as nanopartículas de CaCO_3 e a matriz de PMMA foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas revelaram que as nanopartículas de CaCO_3 modificadas estavam finas e homogeneamente distribuídas na matriz de PMMA, com uma forte interconexão entre as fases, indicando uma melhor adesão interfacial. Por outro lado, as nanopartículas de CaCO_3 não modificadas apresentaram aglomeração, o que pode reduzir a eficácia da interação entre as fases (Avella; Errico; Gentile, 2007). Na Figura 17 é possível ver a superfície do PMMA com a presença do carbonato de cálcio.

Figura 17 – MEV da superfície de fratura do PMMA/ CaCO_3 3% (nanopó)



Fonte: Avella; Errico; Martuscelli, 2001. Adaptado.

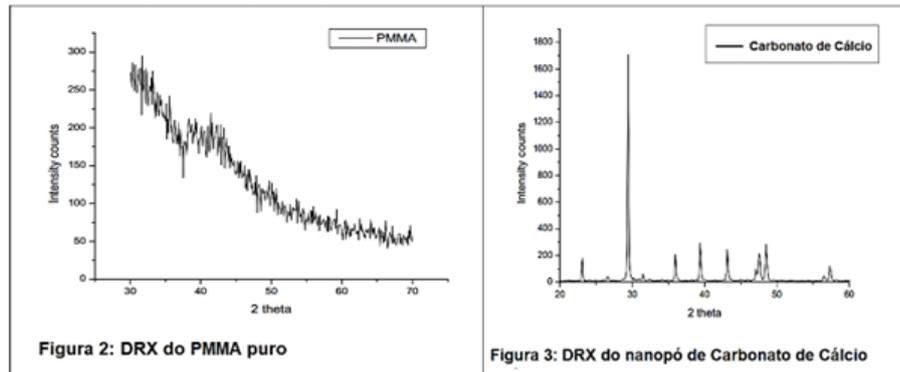
Dessa forma, é evidenciado a característica do CaCO_3 dentro da matriz de PMMA, a formação de pequenas regiões com aglomeração dos cristais do carbonato de cálcio, mesmo em escala nanométrica. Tal aglomeração se deve ao fato que o CaCO_3 , apesar de ter um pouco de afinidade química pela matriz, é distribuído bem mas não se dispersa completamente no PMMA (Avella; Errico; Martuscelli, 2001).

2.6.2 Difratomia de raios-x (DRX)

Alam e colaboradores (2017) realizaram uma análise por difração de raios-X (DRX) que desempenhou um papel crucial na caracterização dos nanocompósitos de PMMA/ CaCO_3 . Os resultados do DRX para o PMMA controle revelaram a ausência de reflexões

de Bragg, indicando a natureza amorfa do material. Além disso, os picos amplos e de baixa intensidade em 2-theta de 150 e 250 corroboraram a natureza amorfa da folha de PMMA. A análise de DRX do pó de nano- CaCO_3 mostrou um padrão semelhante ao obtido em trabalhos anteriores (Alam; Arif; Ansari, 2017). Os gráficos do DRX de ambos os materiais constam na Figura 18.

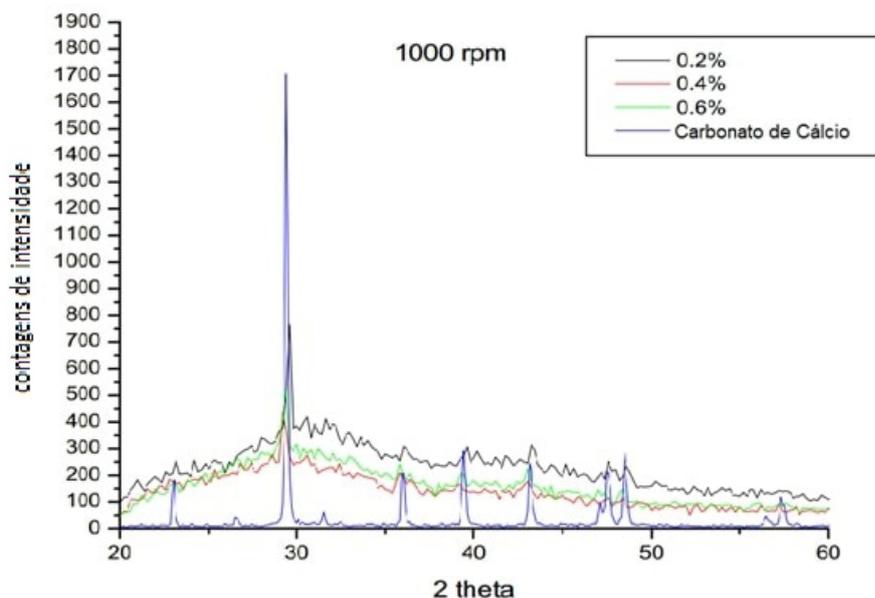
Figura 18 – DRX do PMMA e do Carbonato de Cálcio.



Fonte: Fonte: Alam; Arif; Ansari, 2017. Adaptado.

Além disso, a análise dos compósitos revelou a presença de reflexões de nano- CaCO_3 , confirmando a formação do compósito disperso de carbonato de cálcio em PMMA e o desenvolvimento de cristalinidade na matriz polimérica (Alam; Arif; Ansari, 2017). A Figura 19 apresenta a sobreposição do DRX dos compósitos e do carbonato de cálcio.

Figura 19 – DRX dos compósitos de PMMA/nano- CaCO_3 (0,2%, 0,4% e 0,6%) e carbonato de cálcio



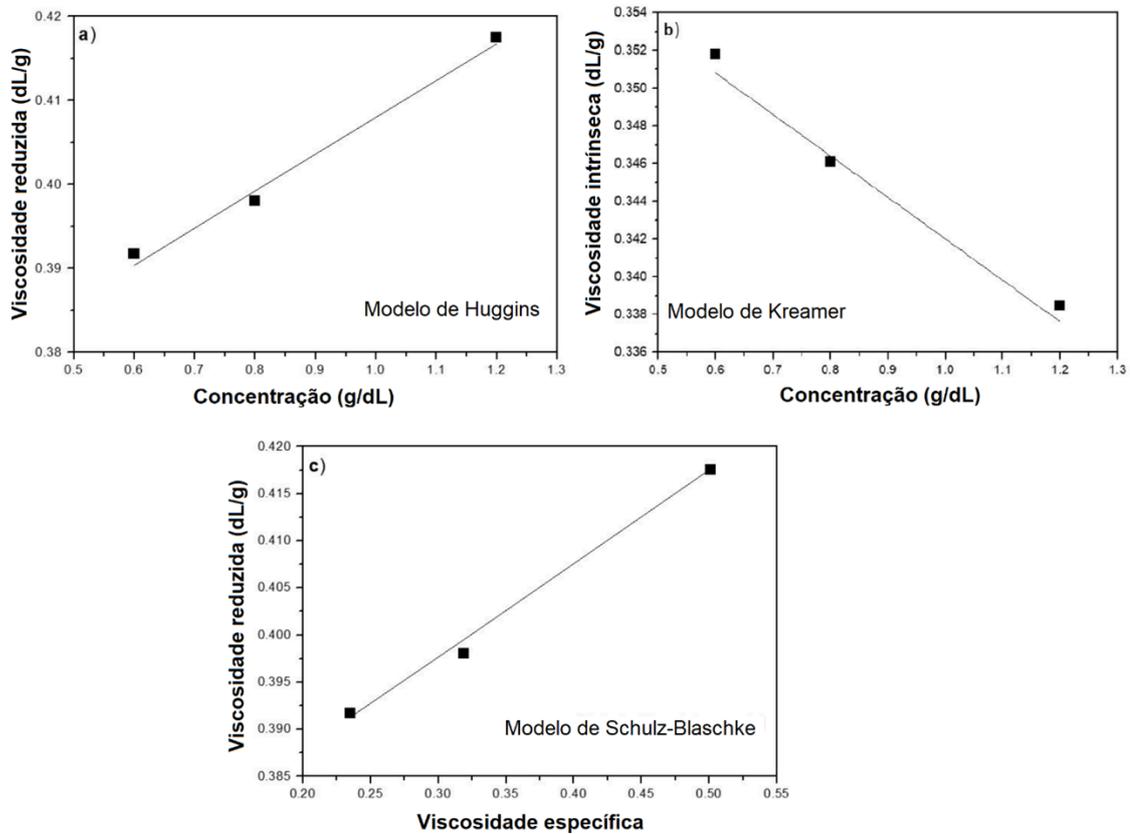
Fonte: Alam; Arif; Ansari, 2017. Adaptado.

Os picos expostos da Figura 19 nos compósitos mostram que há uma sobreposição entre os picos do DRX do CaCO_3 e o PMMA, sendo de grande importância na análise do efeito na cristalinidade da matriz a partir do incremento da carga.

2.6.3 Viscosimetria

O estudo conduzido por Aquino e colaboradores (2023) enfocou a estabilização radiolítica do PMMA frente à radiação gama, com uma análise detalhada da viscosimetria em determinadas concentrações, incluindo para a concentração de 0,6 g/dL, a qual também foi utilizada neste trabalho. Os resultados revelaram as seguintes viscosidades para o PMMA nessa concentração: η_r (viscosidade relativa) de 1,235, η_{esp} (viscosidade específica) de 0,235, η_{red} (viscosidade reduzida) de 0,392 dL/g e η_{inh} (viscosidade intrínseca) de 0,352 dL/g. Esses valores representam parâmetros essenciais para compreender o comportamento viscosimétrico do PMMA em condições normais, contribuindo para a caracterização precisa do material e fornecendo uma base sólida para estudos posteriores sobre a estabilidade e as propriedades do polímero. A constante de Huggins encontrada no trabalho foi de $K_h=0,33$ para a solução de PMMA e Metil-Etil-Cetona (MEC), o qual é idêntico ao sistema aplicado nesse estudo (Aquino *et al.*, 2023). Tais resultados estão presentes na Figura 20.

Figura 20 – Regressões matemáticas utilizadas pela obtenção de constantes de viscosidade para as soluções de PMMA

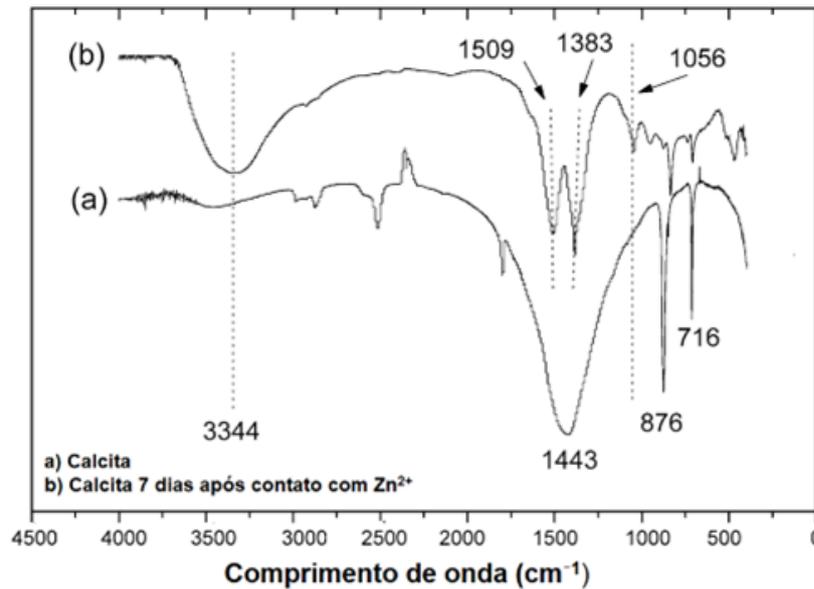


Fonte: Aquino *et al.*, 2023. Adaptado.

2.6.4 Análises espectroscópicas

O estudo realizado por Plav, Kobe e Orel (1999) utilizou a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para analisar e identificar as formas de cristalização do carbonato de cálcio, focando principalmente na calcita, um dos polimorfos desse composto. A análise dos espectros de FTIR revelou as bandas características da calcita em frequências específicas, como 708 cm^{-1} (ν_4 - curva de flexão no plano), 883 cm^{-1} (ν_2 - curva de flexão fora do plano) e aproximadamente $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (ν_3 - estiramento assimétrico). Essas características espectrais permitiram a distinção dos diferentes modos vibracionais presentes nos cristais de calcita analisados nos filmes finos, destacando a eficácia da FTIR na identificação e caracterização dessa forma cristalina do carbonato de cálcio (Plav; Kobe; Orel, 1999).

As interações químicas da Calcita foram estudadas por Shahwan e colaboradores (2005), sendo realizado um espectro em FTIR para a Calcita, como visto na Figura [21](#).

Figura 21 – FTIR da Calcita (CaCO_3)

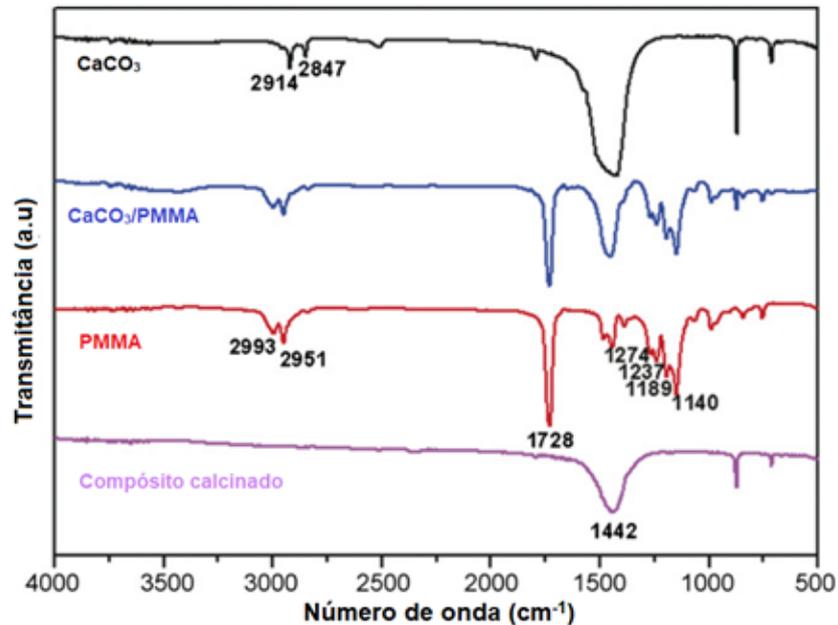
Fonte: Shahwan *et al.*, 2005. Adaptado.

O espectro em FTIR do carbonato de cálcio na forma de calcita tem bandas bem definidas, sendo possível distinguir de outras estruturas polimórficas da mesma composição, como a aragonita. As bandas de FTIR em 716, 876 e 1443 cm^{-1} são características da calcita e se referem a deformações angulares e estiramento do carbonato, respectivamente (Shahwan *et al.*, 2005).

Os estudos realizados por Ma e colaboradores (2008) trazem os espectros de FTIR, os quais revelaram diferenças nos números de onda das bandas características PMMA controle e das microesferas compostas de $\text{CaCO}_3/\text{PMMA}$. Para o PMMA controle, foram identificados picos em aproximadamente 1728, 1140, 1189, 1237 e 1274 cm^{-1} , correspondentes aos grupos funcionais da cadeia polimérica. Já nos espectros das microesferas compostas, observaram-se alterações nas intensidades e posições desses picos, indicando a interação entre as nanopartículas de CaCO_3 e o PMMA.

Essas mudanças nos números de onda das bandas de FTIR forneceram evidências da incorporação das nanopartículas de CaCO_3 na matriz de PMMA e das possíveis interações químicas entre esses componentes, contribuindo para a caracterização detalhada das microesferas compostas (Ma *et al.*, 2008). A Figura 22 apresenta o espectro de FTIR obtido nesse estudo.

Figura 22 – Espectro de FTIR do PMMA, compósito de PMMA/CaCO₃, CaCO₃ e compósito de PMMA/CaCO₃ calcinado.

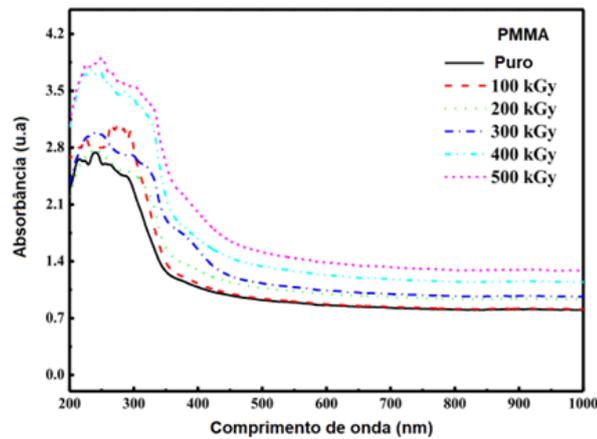


Fonte: Ma *et al.*, 2008. Adaptado.

Espectros de absorção no UV-Vis no PMMA foram realizados por Zaki e colaboradores (2021), tendo como foco a avaliação dos efeitos da irradiação gama nas propriedades ópticas dos filmes de PMMA. Antes da irradiação, os filmes de PMMA apresentaram uma forte absorbância no UV em comprimentos de onda inferiores a 300 nm, devido às transições $\pi-\pi^*$ originadas dos átomos de carbono sp^2 conjugados. Essa absorbância característica reflete a interação dos elétrons nos átomos de carbono, resultando em uma absorção significativa nessa faixa espectral.

A compreensão da absorbância inicial dos filmes de PMMA foi fundamental para comparar e analisar as alterações nas propriedades ópticas após a irradiação gama, fornecendo uma base sólida para a investigação dos efeitos da radiação nas propriedades ópticas e estruturais do material (Zaki *et al.*, 2021). A Figura 23 apresenta a variação do espectro UV-Vis do PMMA em diferentes faixas de irradiação para analisar a interferência da radiação gama na matriz polimérica de PMMA.

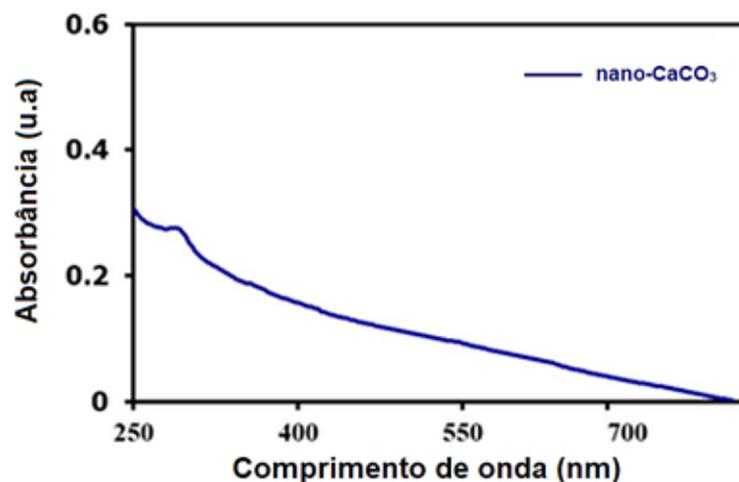
Figura 23 – Espectro UV-Vis do PMMA em diferentes faixas de irradiação



Fonte: Zaki *et al.*, 2021. Adaptado.

O espectro de absorção UV-Vis das nanopartículas de CaCO_3 sintetizadas neste estudo revelou uma banda de absorção ampla na faixa de 250-290 nm, o que é consistente com pesquisas anteriores (Phuong *et al.*, 2021). Essa característica no espectro UV-Vis é indicativa das propriedades ópticas das nanopartículas e confirma a absorção de luz em uma ampla gama de comprimentos de onda (Meydan *et al.*, 2023). O resultado do espectro de absorção para o CaCO_3 é visto na Figura 24.

Figura 24 – UV-Vis de nanopartículas de CaCO_3



Fonte: Meydan *et al.*, 2023. Adaptado.

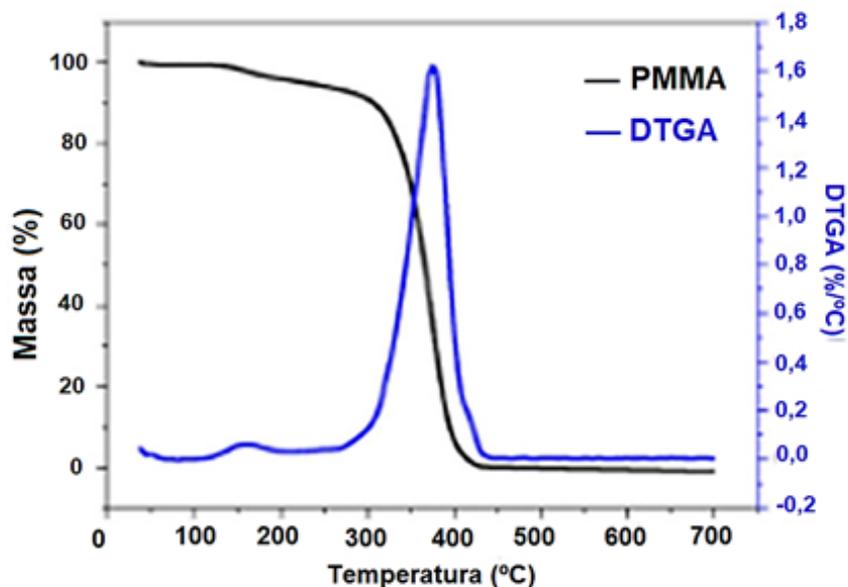
2.6.5 Análise das propriedades térmicas

Segundo Patil, Lakshminarasimhan e Santhosh (2021), foi analisado o PMMA controle e seus compósitos utilizando técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise

Termogravimétrica Derivada (DTG). Os resultados revelaram que o PMMA controle de- grada em duas etapas, sendo a segunda etapa, a principal, de degradação ocorrendo em aproximadamente 355 °C, devido à despolimerização da cadeia polimérica.

Ao incorporar nanopartículas de ZnO para melhorar a estabilidade térmica do po- límero PMMA, observou-se um aumento significativo na temperatura de degradação. Os compósitos de PMMA/ZnO apresentaram degradação em três etapas distintas, com as temperaturas de degradação aumentando conforme a concentração de ZnO aumentava. Por exemplo, a temperatura de degradação principal aumentou de 355 °C (PMMA con- trole) para 377 °C com a adição de 2,0% em peso de ZnO. Esses resultados indicam que a incorporação de cargas inorgânicas nos compósitos de PMMA pode contribuir para a me- lhoria da estabilidade térmica dos materiais (Patil; Lakshminarasimhan; Santhosh, 2021). O comportamento térmico de degradação do PMMA é visto na Figura 25.

Figura 25 – TGA e DTG do PMMA



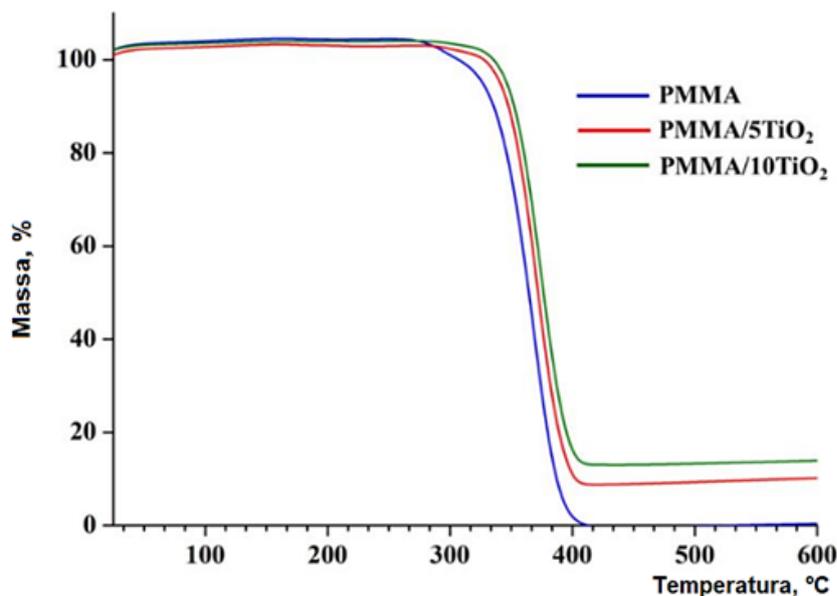
Fonte: Patil; Lakshminarasimhan; Santhosh, 2021. Adaptado.

Stoilova, Manolova e Rashkov (2021) realizaram um estudo que teve como objetivo investigar a fabricação de compósitos de PMMA carregados com dióxido de titânio (TiO_2) por eletrofiação, com ênfase na análise da estabilidade térmica dos materiais obtidos. Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) revelaram que a adição de TiO_2 resultou em um aumento leve na estabilidade térmica dos compósitos, com temperaturas de de- composição ligeiramente superiores em comparação com as fibras de PMMA puras. No-

tavelmente, as temperaturas de decomposição dos compósitos PMMA/TiO₂ foram de 373 °C para PMMA/5TiO₂ e 375 °C para PMMA/10TiO₂, enquanto as fibras de PMMA puras apresentaram uma temperatura de decomposição de 369 °C. Além disso, durante a decomposição térmica dos compósitos, foi observada a presença de resíduos atribuídos ao TiO₂ inorgânico, indicando a estabilidade deste componente durante o processo. Esses resultados ressaltam a importância da carga inorgânica de TiO₂ na melhoria da estabilidade térmica dos compósitos de PMMA, evidenciando seu potencial para diversas aplicações, incluindo tratamento de água por fotocatalise (Stoilova; Manolova; Rashkov, 2021).

A Figura 26 mostra a estabilização térmica que uma carga inorgânica gera na matriz de PMMA, sendo possível analisar as alterações pela técnica termogravimétrica (TGA). É possível perceber que os compósitos de PMMA e TiO₂ possuem temperaturas de degradação maiores em relação ao PMMA.

Figura 26 – TGA do PMMA e compósitos de PMMA e TiO₂



Fonte: Stoilova; Manolova; Rashkov, 2021. Adaptado.

Aquino e colaboradores (2022) patentearam uma formulação à base de polímero vinílico e pó de conchas de ostras como estabilizante térmico, evidenciando a provável efetividade inserção de pó de concha em outros polímeros vinílicos. Devido à proteção de informações, dados referentes aos materiais e à metodologia aplicada neste estudo, que está sob patente, a compreensão aprofundada sobre como ocorre a ação estabilizante térmica é dificultada. Entretanto, a literatura apresenta indícios de boa compatibilidade, distribuição, dispersão e reforço térmico e mecânico, o que fornece um bom caminho para

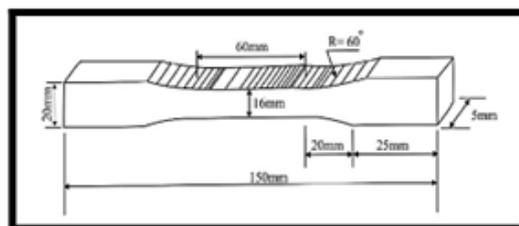
nortear a metodologia e a análise dos futuros resultados a serem obtidos neste trabalho (Aquino *et al.*, 2022).

2.6.6 Ensaios mecânicos

No estudo realizado por Oleiwi, Hamad e Rahman (2018) sobre resina acrílica reforçada por pós naturais, houve uma ênfase nas propriedades de resistência e módulo do material compósito. Para avaliar essas propriedades, foram utilizados corpos de prova conforme a norma ASTM D638 para ensaios de tração. Os corpos de prova foram submetidos a testes de tração para determinar a resistência à tração e o módulo de elasticidade do material. Os testes foram repetidos múltiplas vezes para garantir a precisão dos resultados.

Os dados obtidos revelaram que a adição dos pós de casca de arroz e bambu resultou em melhorias significativas nas propriedades mecânicas do material compósito. Por exemplo, os valores de resistência à tração aumentaram com o aumento da concentração dos pós e com o uso de partículas menores. Da mesma forma, o módulo de elasticidade foi otimizado com a adição dos reforços naturais, sendo observado um aumento na rigidez do material (Oleiwi; Hamad; Rahman, 2018). A Figura 27 apresenta o formato dos corpos de prova utilizados nesse estudo.

Figura 27 – Corpos de prova de compósitos de PMMA (ASTM D638) para ensaios mecânicos.



Amostra de ensaio de tração de acordo com a norma ASTM



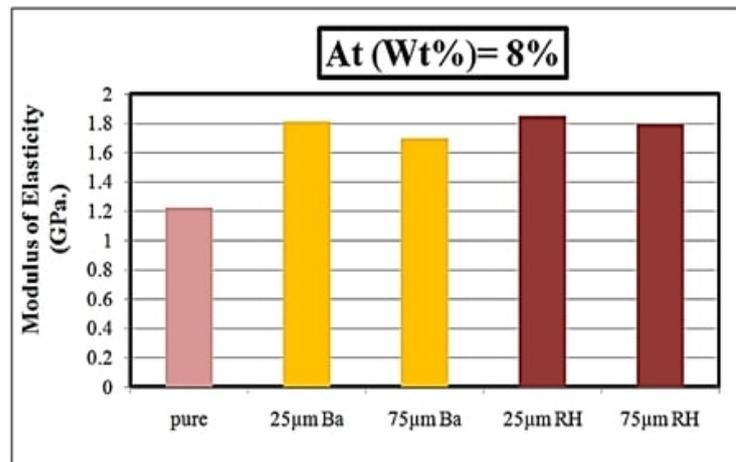
Corpos de prova compósitos antes e depois do ensaio

Fonte: Oleiwi; Hamad; Rahman, 2018. Adaptado.

O módulo de elasticidade foi uma propriedade mecânica de grande importância que

foi investigada. O módulo de elasticidade é uma medida da rigidez do material, ou seja, a capacidade do material de resistir à deformação sob uma carga aplicada. Os testes realizados no material compósito revelaram que a adição dos pós de casca de arroz (RH) e bambu (Ba) resultou em um aumento significativo no módulo de elasticidade. Especificamente, foi observado que o módulo de elasticidade aumentou com o aumento da concentração dos pós utilizados, sendo de 1,2 GPa para o PMMA controle para aproximadamente 1,8GPa nos compósitos. Os resultados do Módulo de elasticidade estão contidos na Figura 28, a qual apresenta o resultado do Módulo de Elasticidade para o PMMA sem a adição de cargas (Olewi; Hamad; Rahman, 2018).

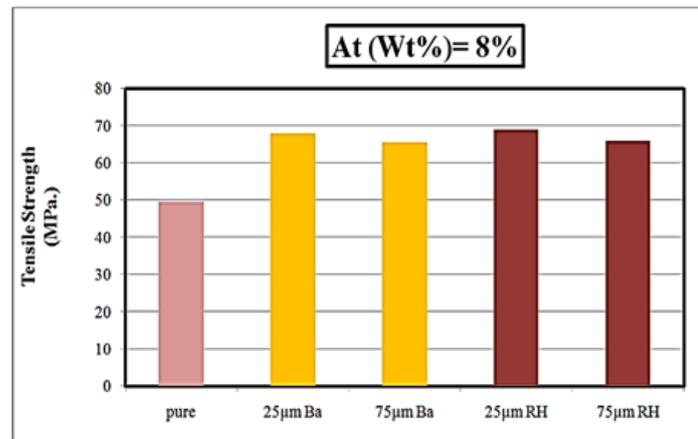
Figura 28 – A dependência do módulo de elasticidade com os valores máximos de bambu (Ba) e casca de arroz (RH) para ambos os tamanhos na fração ponderal (8%)



Fonte: Olewi; Hamad; Rahman, 2018.

Os corpos de prova também foram submetidos aos ensaios de tração para determinar a capacidade do material compósito de resistir a forças de tração antes da ruptura. Os resultados obtidos demonstraram que a adição dos pós de casca de arroz e bambu resultou em um aumento significativo na resistência à tração do material compósito, sendo de aproximadamente 50MPa para o PMMA controle para aproximadamente 70MPa para os compósitos. Assim como no Módulo de Elasticidade, a Figura 29 traz os resultados desta propriedade juntamente com o resultado do PMMA sem a adição de cargas (Olewi; Hamad; Rahman, 2018).

Figura 29 – Relação entre a Resistência à Tração e os Valores Finais de (Bambu (Ba) e Casca de Arroz (RH)) para ambos os tamanhos na Fração Ponderal (8%)



Fonte: Oleiwi; Hamad; Rahman, 2018.

Segundo Karthick, Sirisha e Sankar (2014), a adição de carga como o nanopó de concha de ostra (rica em CaCO_3) favorece a microdureza na matriz de PMMA. O estudo revelou que a concentração de 12% do nanopó foi identificada como a concentração ideal para melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas dos compósitos de PMMA. Essa concentração proporcionou a máxima microdureza e uma resistência ao desgaste otimizada, demonstrando um desempenho superior em comparação com concentrações mais baixas ou mais altas de nanopó. Por outro lado, concentrações menores, como 2% e 4%, não apresentaram um impacto significativo nas propriedades dos compósitos devido à falta de dispersão uniforme das nanopartículas na matriz do PMMA, levando à formação de aglomerados e limitando o potencial de reforço (Karthick; Sirisha; Sankar, 2014).

Concentrações mais altas do que 12%, nesse estudo, resultaram em uma diminuição da microdureza e em uma aglomeração excessiva de partículas, prejudicando a dispersão uniforme e a interação eficaz entre as partículas do nanopó e o PMMA, o que afetou negativamente a resistência ao desgaste dos compósitos (Karthick; Sirisha; Sankar, 2014). Tais resultados indicam que para um compósito de PMMA com pó de concha como o proposto, com partículas na escala micrométrica ($<150\mu\text{m}$) há a necessidade de se colocar na matriz polimérica uma concentração menor do pó de concha em relação à concentração de nanopartículas para não ocasionar aglomeração das partículas do aditivo, razão esta que sustenta a hipótese de se usar as concentrações de pó de concha entre 0,5% a 2% nas primeiras análises.

2.7 APLICAÇÃO DE ADITIVOS COM EFEITOS ESTABILIZANTES EM MATRIZES POLIMÉRICAS

A aplicação de aditivos com efeitos estabilizantes em matrizes poliméricas desempenha um papel crucial na indústria de polímeros. Esses aditivos são utilizados para melhorar a estabilidade e a durabilidade dos materiais poliméricos, protegendo-os contra a degradação causada por fatores externos, como a exposição à luz solar, calor, umidade e agentes químicos (Zhang *et al.*, 2012).

Existem diferentes tipos de aditivos estabilizantes, cada um com sua função específica. Os antioxidantes são aditivos comumente utilizados para prevenir a degradação oxidativa dos polímeros, inibindo reações químicas que ocorrem devido à presença de oxigênio. Eles agem neutralizando os radicais livres formados durante o processo de oxidação, evitando assim a quebra das cadeias poliméricas e a perda de propriedades mecânicas (Puišo *et al.*, 2011).

Outro tipo de aditivo estabilizante é o estabilizador de luz, que protege os polímeros contra a degradação causada pela exposição à radiação ultravioleta. Esses aditivos absorvem a energia da radiação UV e dissipam na forma de calor, evitando que ela seja transferida para o polímero e cause danos estruturais. Isso ajuda a prevenir o amarelamento, a perda de transparência, a fragilização e a redução das propriedades físicas dos materiais poliméricos (Kiziltas *et al.*, 2015).

Além dos antioxidantes e estabilizadores de luz, outros aditivos estabilizantes podem ser utilizados, como os estabilizadores térmicos, que protegem os polímeros contra a degradação causada pelo calor, e os estabilizadores contra agentes químicos, que conferem resistência aos polímeros contra substâncias químicas agressivas. Esses aditivos desempenham um papel fundamental na manutenção das propriedades dos polímeros ao longo do tempo, garantindo sua estabilidade dimensional, resistência mecânica e durabilidade em diferentes condições de uso e exposição (Sharma *et al.*, 2007; Sharma *et al.*, 2020).

A estabilização de polímeros tem sido objeto de estudos devido à necessidade de desenvolver polímeros com propriedades aprimoradas e que possam ser expostos à radiação ionizante. Uma forma de estabilizar um polímero é por meio da sua modificação, copolimerizando com um monômero estabilizante ou adicionando agentes radioestabilizantes (aditivos). Em termos industriais, a aditivação do sistema polimérico é mais comumente

utilizada, pois a copolimerização geralmente possui um custo de produção mais elevado.

A estabilidade radiolítica é estudada em polímeros irradiados no estado sólido, onde a mobilidade das moléculas é muito baixa e o número de mecanismos de proteção radiolítica é reduzido. Portanto, esses estudos podem fornecer informações sobre as reações químicas que ocorrem nesse estado.

A análise viscosimétrica realizada por Aquino, Lima e Araujo (2005) desempenhou um papel crucial em seu estudo, permitindo a determinação da massa molar média do polímero e a avaliação do grau de degradação molecular provocado pela irradiação na matriz do PMMA. Os resultados revelaram que a inclusão do aditivo do tipo HALS proporcionou uma proteção molecular significativa ao sistema polimérico, resultando em uma menor redução na massa molar do PMMA irradiado em comparação com o sistema sem aditivo. Observou-se uma redução do valor de G de 0,61 para 0,05 em filmes de PMMA e de 2,6 para 1,0 em corpos de prova de PMMA, indicando uma eficácia de 92% e 61% na proteção radiolítica, respectivamente. Esses achados sugerem que o aditivo HALS desempenha um papel eficaz como agente estabilizador, preservando a integridade molecular do PMMA durante a exposição à radiação gama (Aquino, Lima e Araujo, 2005).

Em relação às propriedades mecânicas, a presença do aditivo HALS demonstrou um impacto positivo na resistência à tração e na elongação na ruptura do PMMA irradiado. Enquanto a matriz não aditivada apresentou uma redução mais acentuada nessas propriedades com o aumento da dose de radiação, o sistema com HALS manteve um desempenho mais consistente. Os testes de resistência à tração revelaram uma preservação significativa das propriedades mecânicas, com uma redução menor da resistência à tração e da elongação na ruptura no PMMA irradiado com o aditivo HALS em comparação com o PMMA sem aditivo (Aquino, Lima e Araujo, 2005).

3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

3.1 COLETA E PREPARAÇÃO DAS CONCHAS DESCARTADAS NO CANAL DE SANTA CRUZ/PE

As conchas foram coletadas diretamente do Canal de Santa Cruz em Itapissuma, no litoral norte de Pernambuco, lavadas com detergente neutro e secas em estufa a 80° C, durante 24h. Após a secagem, as conchas foram fragmentadas manualmente em cadinho para otimização da etapa de moagem.

Em seguida, aproximadamente 1kg de conchas foi passado em um moinho de roletes da Tecnal ® modelo TE-500/1, disponível no Departamento de Energia Nuclear da UFPE, para transformação em pó (Figura 30). Após a preparação do pó, o material foi peneirado utilizando-se uma peneira de 100 Mesh ($\leq 150 \mu\text{m}$) no mesmo departamento. O pó foi seco novamente em estufa sob temperatura de 50° C pelo período mínimo de 4h para remoção de umidade, sendo guardado em dessecador de sílica para utilização posterior. A Figura 30 mostra o modelo do moinho de roletes utilizado neste estudo.

Figura 30 – Moinho de roletes da Tecnal ® (TE-500/1).



Fonte: Tecnal ® (2023).

3.2 EXTRUSÃO E MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE CORPOS DE PROVA

O material polimérico estudado foi o PMMA de nome comercial Acrigel, cedido pela Unigel, polimerizado em suspensão, com índice de fluidez de 14g/10min. Corpos de prova de PMMA e de PMMA com diferentes concentrações de pó de concha foram preparados por meio do método de extrusão e moldagem por injeção no INTM (Instituto Nacional de

Tecnologia em União e Revestimento de Materiais) situado no campus Sede UFPE, onde foram realizadas as caracterizações mecânicas e morfológicas.

Para as extrusões foi utilizada uma mini-extrusora dupla rosca cônica co-rotacional, modelo HaakeMiniLab II, da ThermoCientific (Figura 31). A extrusora é equipada com um canal de recirculação, que permite ajustar o tempo de residência do material dentro do equipamento, aumentando a eficiência de mistura.

Figura 31 – Miniextrusora modelo Haake MiniLab II, ThermoCientific.



Fonte: Rheology-Solutions, 2023.

As condições ideais de extrusão dos materiais foram definidas empiricamente e estão expostas na Tabela 6.

Tabela 6 – Miniinjetora modelo Haake MiniJet II, ThermoCientific.

| Variáveis | Valores |
|---------------------|---------|
| Temperatura | 150 °C |
| Rotação das roscas | 80 RPM |
| Tempo de residência | 5min |

O equipamento utilizado para as injeções dos corpos de prova foi a mini-injetora Haake MiniJet II, da ThermoCientific (Figura 32).

Figura 32 – Condições de processamento para a extrusão



Fonte: Rheology-Solutions, 2023.

Da mesma forma, as condições de processamento para a injeção dos materiais foram estabelecidos através de testes de reprodutibilidade, sendo os valores associados às condições de injeção dos corpos de prova descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições de processamento para a injeção

| Variáveis | Valores |
|--------------------------|---------|
| Temperatura do cilindro | 210° C |
| Temperatura do molde | 50° C |
| Pressão de injeção | 650 bar |
| Tempo de injeção | 10 s |
| Pressão de pressurização | 650 bar |
| Tempo de pressurização | 10 s |

A preparação dos corpos de prova do PMMA com pó de concha foi feita com diferentes teores do aditivo na matriz polimérica, sendo estabelecidos os teores de 0,5%, 1% e 2% do pó da concha de ostra para cada 4g do material preparados na extrusora (polímero e aditivo), foram produzidos 5 corpos de prova para cada composição, sendo ao todo 40

corpos de prova. Tais teores foram em relação massa/massa (m/m), onde 1% do aditivo corresponde a 0,04g de pó dos 4g do corpo de teste (PMMA + aditivo).

Além disso, os corpos de provas sem aditivos foram produzidos para servir de referencial nas análises, sendo preparados corpos de prova sem aditivos por injeção. Os corpos de prova são do tipo V da norma ASTM D638, sendo as dimensões informadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Dimensões do corpo de prova do tipo V (ASTM D638)

| Descrição das dimensões dos corpos de prova | |
|---|---------|
| Comprimento total (L_0) | 63,5 mm |
| Comprimento da parte útil (L) | 9,53 mm |
| Largura (W_0) | 9,53 mm |
| Espessura (W) | 3,18 mm |

Fonte: ASTM, 2014.

3.3 IRRADIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE PMMA E COMPÓSITOS ADITIVADOS

Os corpos de prova produzidos foram irradiados com raios gama de uma fonte de ^{60}Co ($E_\gamma \approx 1,25\text{MeV}$) na dose de 25 KGy (que é a dose de esterilização de artefatos médicos) e taxa de dose de 0,948 KGy/h no GAMALAB, localizado no Departamento de Energia Nuclear da UFPE. O tempo de irradiação calculado foi de 26h22min.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE PMMA, COMPÓSITOS ADITIVADOS ANTES E APÓS IRRADIAÇÃO GAMA E PÓ DE CONCHA DE OSTRAS

3.4.1 Análise viscosimétrica

O estudo foi monitorado através da determinação da viscosidade cinemática a 25 °C, massa específica a 25 °C e viscosidade dinâmica a 25 °C realizados no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), sendo utilizado o viscosímetro do modelo Anton Paar — SVM 3000 Stabinger.

A metodologia adotada nesta análise viscosimétrica fundamentou-se na relação entre viscosidade e massa molar de polímeros de cadeias lineares. A viscosidade de um

fluido é diretamente proporcional ao tamanho da cadeia polimérica, uma propriedade intrínseca observada em polímeros. O método de viscosimetria utilizado foi o de viscosidade relativa, no qual a viscosidade do fluido em estudo (η) é medida em relação à viscosidade de um líquido padrão de referência (η_0). Neste estudo foi utilizada a viscosidade cinemática (η_{cin}) para a obtenção da viscosidade relativa pelo uso da equação 3.1:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\eta_{cin}}{\eta_{cin0}} \quad (3.1)$$

A partir da viscosidade relativa (η_r), pode-se calcular a viscosidade específica (η_{esp}) pela equação 3.2:

$$\eta_{esp} = \eta_r - 1 \quad (3.2)$$

E, em seguida, a viscosidade reduzida (η_{red}), pela razão entre a viscosidade específica e a concentração da solução polimérica (C), expressa pela equação 3.3:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C} \quad (3.3)$$

Para determinar a viscosidade intrínseca $[\eta]$, utilizou-se a equação de Solomon-Ciuta (equação 3.4), que permite a obtenção do valor da viscosidade intrínseca a partir de um único ponto de concentração. Para isso, a constante de Huggins (Kh) deve ter valores menores que 0,5. Para o PMMA dissolvido em metil-etil-cetona (MEC), a constante de Huggins foi calculada por Aquino *et al.* (2023), obtendo o valor de 0,33, o que possibilita o uso da equação de Solomon-Ciuta (Solomon e Ciuta, 1962).

$$[\eta]_{So-Ci} = \frac{\sqrt{2(\eta_{esp} - \ln \eta_r)}}{C} \quad (3.4)$$

Uma vez obtida a viscosidade intrínseca, pode-se calcular a massa molar viscosimétrica (Mv) utilizando a relação de Mark-Houwink dada pela equação 3.5.

$$[\eta] = K.M\nu^a \quad (3.5)$$

Os valores de K e a são tabelados e associados às condições específicas de temperatura e solventes utilizados na análise viscosimétrica. Para o PMMA em MEC, K é igual a $6,8 \times 10^{-5}$ e a é igual a 0,72 (Aquino *et al.*, 2023). Para calcular o índice de degradação, foi utilizada a equação 3.6, que relaciona as massas médias viscosimétricas antes (M_{v0}) e após a irradiação (M_v).

$$I.D = \frac{M_{v0}}{M_v} \quad (3.6)$$

3.4.2 Análises espectroscópicas

Para a obtenção dos espectros e verificação de possíveis interações químicas entre o PMMA e o pó de concha foi feita a análise espectroscópica em UV-Vis, realizada em modo de absorvância na faixa de 200 a 800 nm (comprimento de onda), sendo o equipamento do modelo 4600 da Jasco do LPN-DEN-UFPE, possuindo uma janela de resolução de 4 cm^{-1} e 32 scan. As amostras submetidas às análises foram corpos de prova de cada composição estuda (controle, 0,5%, 1% e 2% de pó de concha de ostras) e também foi realizado o UV-Vis do pó de concha em sólido, obtendo-se o resultado em reflectância difusa para posteriormente ser transformado em valores de absorvância através da relação matemática de Kubelka-Munk, dada pela equação 3.7.

$$A \approx f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.7)$$

A equação 3.7 relaciona a absorvância (A) do material com a reflectância difusa (R). Relação válida somente para sólido opacos e de baixa solubilidade, como o caso do CaCO_3 , material majoritário da concha de ostra (Simmons, 1975).

A análise de FTIR para os corpos de prova controles foi feita no modo transmitância na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , sendo o equipamento do modelo 4600 da Jasco do LPN-DEN-UFPE, possuindo uma janela de resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans. Para os corpos de prova irradiados e pó de concha de ostras, foi utilizado a análise de Espectroscopia de Absorção no infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR) realizada em um espectrômetro Spectrum 400 (Perkin Elmer) do Laboratório

de Combustíveis (LAC) situado no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (I-Litpeg) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Os espectros foram obtidos com transmitância na região de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , com 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3.4.3 Análise térmica

O comportamento térmico do sistema foi analisado através da análise termogravimétrica (TGA), utilizando o equipamento TGA/DSC 2STARe da System-Mettler Toledo, com fluxo de gás nitrogênio de 50 mL/min , taxa de aquecimento de 10 °C/min na faixa de temperatura de $25\text{-}700\text{ °C}$ e em atmosfera de nitrogênio disponível LPN-DEN-UFPE.

3.4.4 Análise mecânica

As propriedades mecânicas das amostras foram analisadas por ensaio de tração, obtendo-se as seguintes propriedades: tensão na força máxima (MPa), módulo de elasticidade (MPa) e deformação na ruptura (mm). Estes ensaios foram realizados no INTM da UFPE em uma máquina universal de ensaios do modelo DL5000/10000 da EMIC. A Figura [33](#) apresenta o modelo da máquina utilizadas nos ensaios mecânicos deste estudo.

Figura 33 – Máquina de ensaios universais utilizada



Fonte: Autoria própria

A quantidade corpos de prova que foram submetidos aos ensaios mecânicos de tração foi de 5 exemplares do tipo gravata com dimensões descritas na norma ASTM D638 para um corpo de prova do tipo V. Sendo realizado 5 ensaios de tração para cada composição (8 composições), ao todo, foram realizados 40 ensaios. As composições analisadas foram as de PMMA controle (0%), PMMA 0,5% de pó, PMMA 1% de pó e PMMA 2% de pó. A mesma quantidade de corpos de prova irradiados foi produzida para realização de ensaios de tração, a fim de se obter um resultado estatístico dentro das normas ASTM. A velocidade de tração foi de 1mm/min e a distância entre as garras (D) foi de 25,4mm (ASTM, 2014).

3.4.5 Análise das superfícies de fraturas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram feitas em microscópio eletrônico de varredura MIRA3 (TESCAN, República Tcheca), em superfícies de fratura de corpos de prova submetidos ao ensaio de tração, devidamente recobertas com

ouro. O equipamento, cujas as imagens de MEV foram feitas, situa-se no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM).

3.4.6 Análise de Difractometria de Raios-X (DRX)

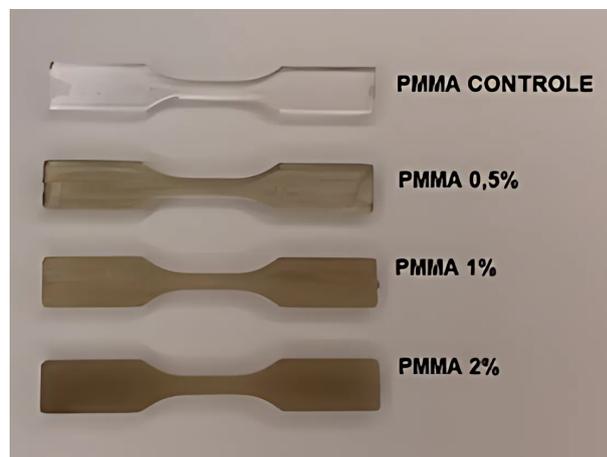
A análise de DRX foi realizada no Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Física da UFPE. O modelo do equipamento utilizado foi o Difrátômetro de Raios-X modelo XRD 7000-SHIMADZU, acoplado com ânodo de cobre (comprimento de onda=1,54 angstroms).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ASPECTO VISUAL DOS CORPOS DE PROVA

A Figura 34 mostra o aspecto inicial dos corpos de prova, sendo registrado os aspectos visuais para as quatro composições estudadas, controle (0%), 0,5%, 1% e 2% de pó de concha de ostra na matriz polimérica.

Figura 34 – Aspecto visual dos corpos de prova (controle e compósitos com pó de concha de ostras) não irradiados

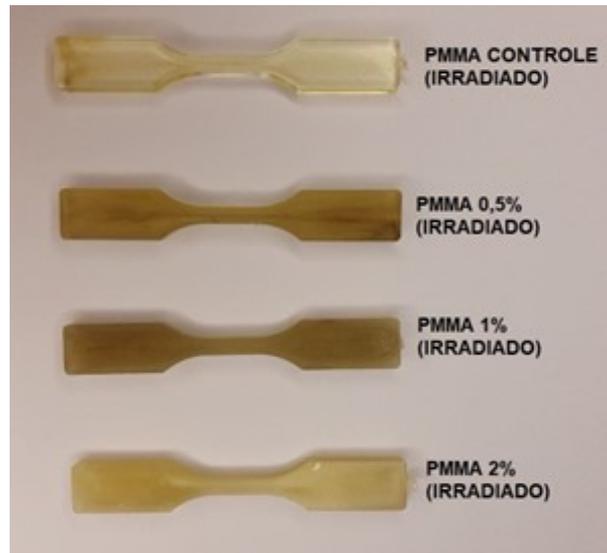


Fonte: Autoria própria

A primeira observação a ser feita é de que, ao se acrescentar a carga, o corpo de prova se torna opaco, com coloração âmbar em toda a extensão do material com homogeneidade. Tal homogeneidade na matriz polimérica indica boa incorporação da carga, sendo significativamente bem distribuída.

Foram analisados os corpos de prova que foram submetidos ao processo de irradiação, sendo escolhido um exemplar de cada composição para ser registrado seu aspecto visual. Os corpos de prova que foram submetidos à radiação gama estão apresentados na figura 35.

Figura 35 – Aspecto visual dos corpos de prova de PMMA (controle e compósitos com pó de concha de ostras) irradiados na dose de 25kGy por fonte de Co^{60} (taxa de 0,948kGy/h)



Fonte: Autoria própria

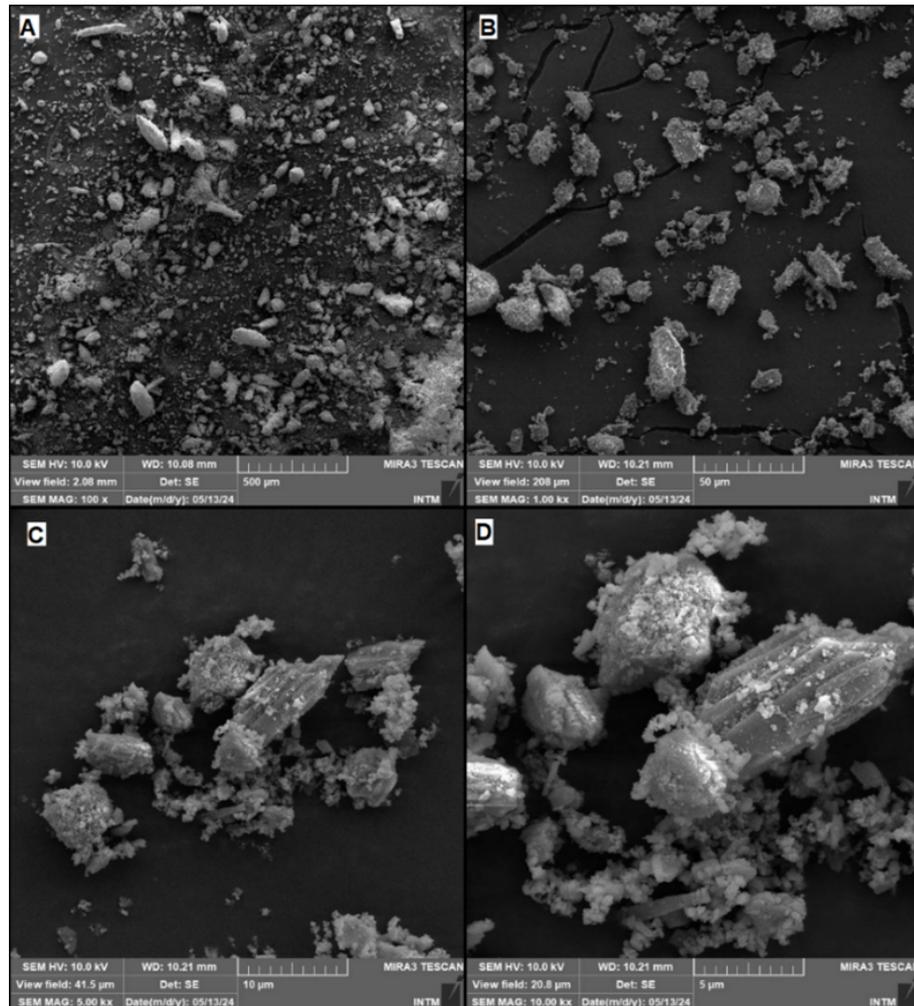
É possível notar que a radiação gama gerou modificações na coloração dos materiais, tornando-os amarelados, fato bem documentado na literatura e associado às modificações estruturais que a radiação gama ocasiona, especialmente devido ao efeito de cisão, que é predominante no PMMA. Tais modificações estruturais formam espécies radicais por reações oxidativas intra e intermoleculares, que resultam em grupos cromóforos, com a participação da atmosfera oxidante no processo. A coloração mais esbranquiçada da composição de 2% de concentração de pó de concha altera significativamente o material, sugerindo uma radiólise mais acentuada em concentrações maiores (Ishigaki e Yoshii, 1992; Kornacka, 2017; Monsores *et al.*, 2019; Shim *et al.*, 2022).

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As estruturas observadas na Figura 35 mostram a tendência do pó de concha em se aglomerar, visto que possuem semelhança química entre as partículas. Além disso, as forças intermoleculares atuam proporcionando a formação de agregados, concordando com os resultados apresentados por Karthick, Sirisha e Sankar (2014) sobre a capacidade do pó de formar pequenas aglomerações. A dimensão das partículas, apesar de serem peneiradas em 100 Mesh ($\leq 150\mu\text{m}$), apresenta uma distribuição ampla do tamanho dos cristais. Estruturas na ordem de $149\mu\text{m}$ são menos presentes em comparação com a maior quantidade de cristais analisados. Na imagem A da Figura 36, é possível perceber

que os aglomerados do pó de concha formam estruturas menores que $200\ \mu\text{m}$, sendo plausível que essas estruturas sejam dispersas durante o processo de extrusão, aumentando as interações superficiais da carga com a matriz polimérica.

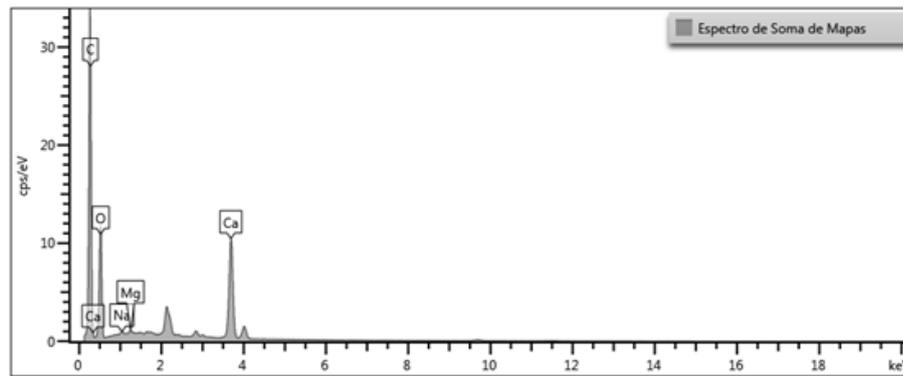
Figura 36 – MEV do pó de concha de ostras em ampliações de 100x, 1000x, 5000x e 10000x (A-D, respectivamente)



Fonte: Autoria própria

Para o pó de concha, também foi realizada a Espectroscopia por Dispersão de Energia (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS em inglês), a qual trouxe a concentração aparente dos elementos químicos presentes nos grãos de pó de concha. A Figura [37](#) apresenta a distribuição de elementos químicos presentes no material analisado.

Figura 37 – Espectro de soma de mapas do EDS do pó de concha



Fonte: Autoria própria

Os picos sem legendas são referentes ao ouro e paládio, elementos advindos do processo de metalização das amostras no MEV. Por estar presente apenas após o processo de metalização, sua computação no espectro de soma de mapas é omitida e a concentração aparente de elementos no pó de concha é desconsiderado. As concentrações dos elementos presentes na amostra do pó de concha são vistas na Tabela 9.

Tabela 9 – Concentração aparente de elementos químicos no pó de concha

| Elemento | Tipo de Linha | Concentração Aparente | Razão k |
|----------|---------------|-----------------------|---------|
| C | Série K | 28,5 | 0,28501 |
| O | Série K | 20,81 | 0,07002 |
| Na | Série K | 0,24 | 0,00101 |
| Mg | Série K | 0,14 | 0,00092 |
| Ca | Série K | 14,62 | 0,13062 |

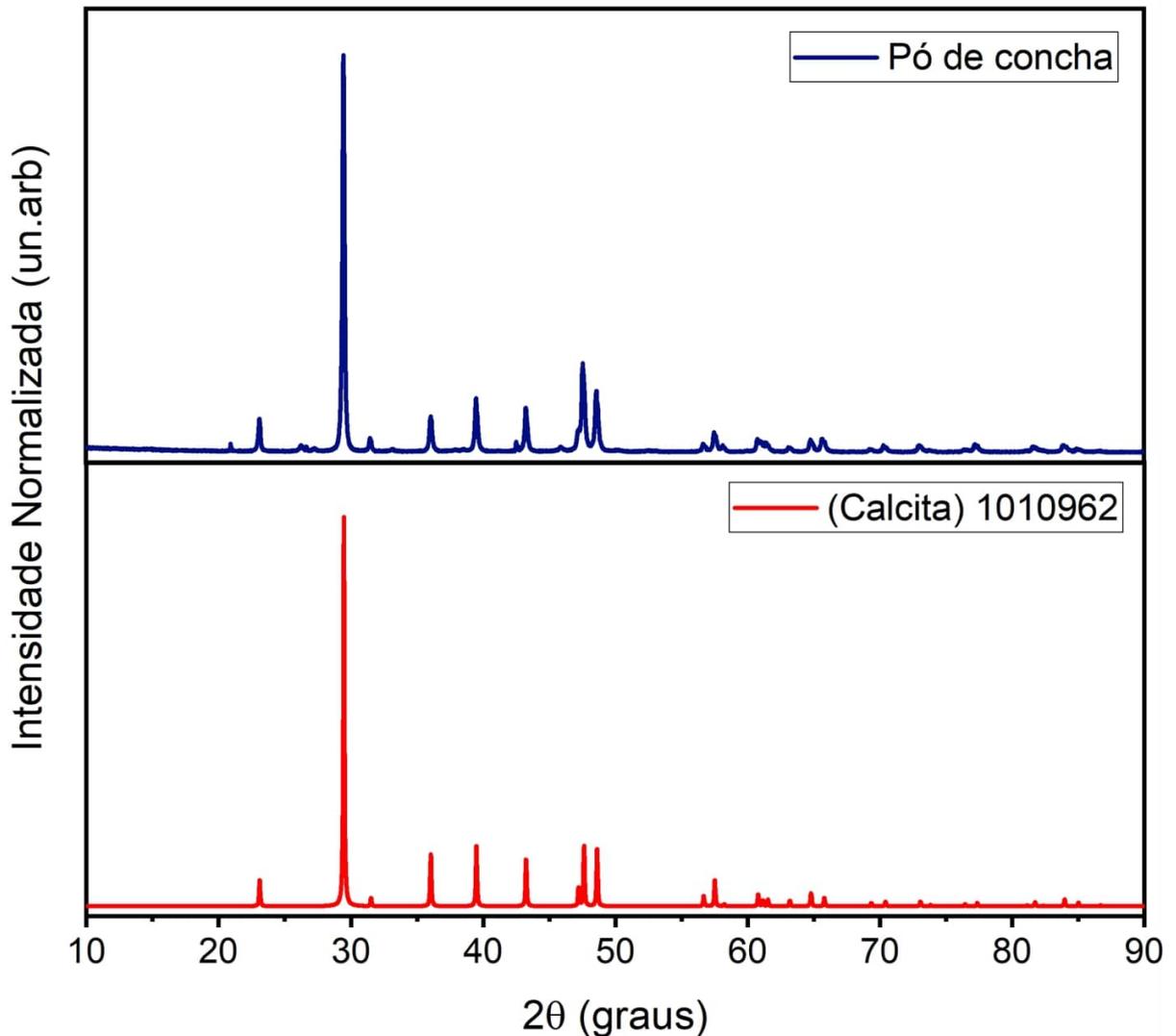
É observado que a concentração majoritária de elementos na amostra do pó de concha é de carbono, oxigênio e cálcio, sendo condizente com o esperado para a composição química da concha de ostra, rica em carbonato de cálcio (CaCO_3) (Chierighini *et al.*, 2011; Fagundes e Silva, 2022; Meydan *et al.*, 2023).

4.3 ANÁLISE EM DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A caracterização do pó de concha em DRX foi realizada e comparada com o padrão da calcita para se identificar se há similaridade e se o pó da concha de ostra possui algum outro padrão na difratometria. O padrão da calcita foi obtido no Centro Internacional Dados de Difração (International Centre for Diffraction Data, ICDD em inglês). Observa-se na

Figura 38, a qual traz a comparação entre o resultado do DRX para o pó da concha e o padrão da calcita (CaCO_3), estrutura polimórfica presente de forma abundante em conchas de ostras.

Figura 38 – Análise em DRX do pó de concha de ostra e padrão da Calcita (CaCO_3)

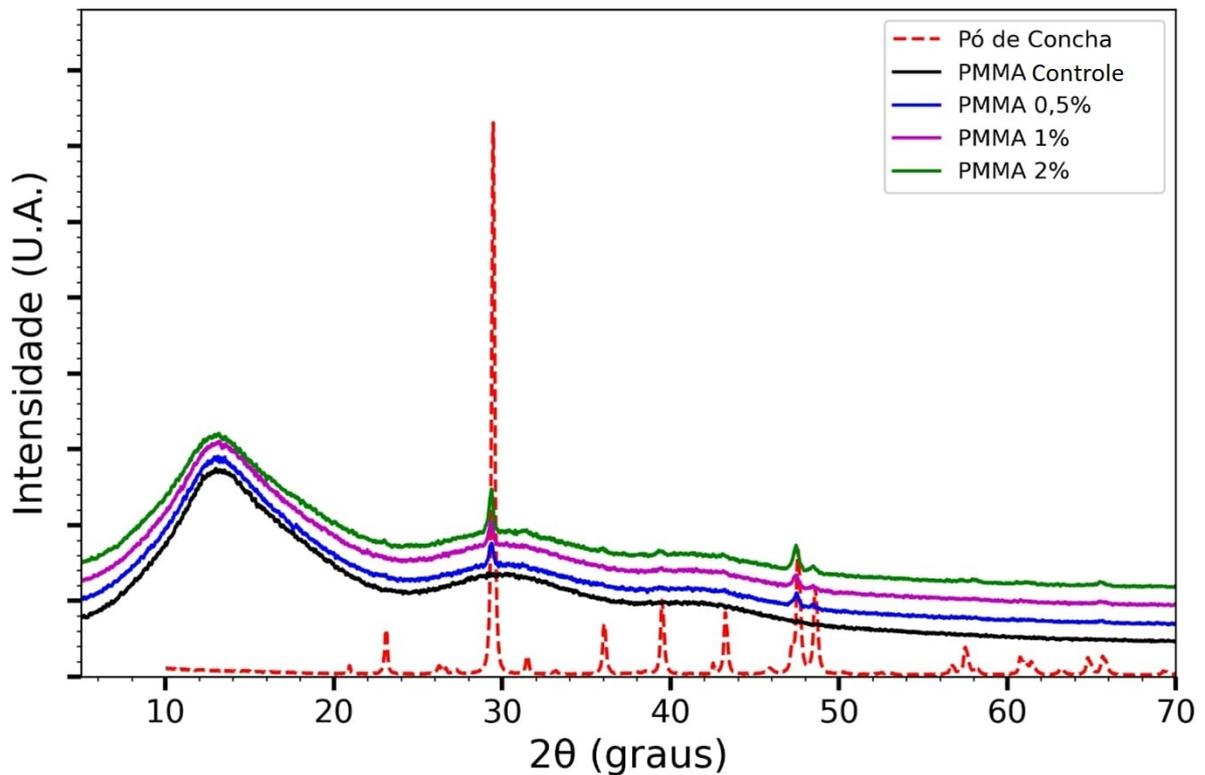


Fonte: Autoria própria

Ao se comparar o DRX do pó da concha e o padrão da calcita, é possível afirmar que majoritariamente a concha é constituída de calcita, sendo os gráficos bastante semelhantes entre si, indicando uma alta pureza desses cristais no corpo total da concha de ostra.

A Figura 39 traz um gráfico com a sobreposição dos DRX das composições de PMMA (0,5%, 1% e 2% de carga) e o PMMA controle, os quais são sobrepostos no DRX do pó da concha para se analisar possíveis mudanças no DRX dos compósitos.

Figura 39 – Análise em DRX do PMMA controle e composições de 0,5%, 1% e 2% de pó de concha de ostras (sobreposição)

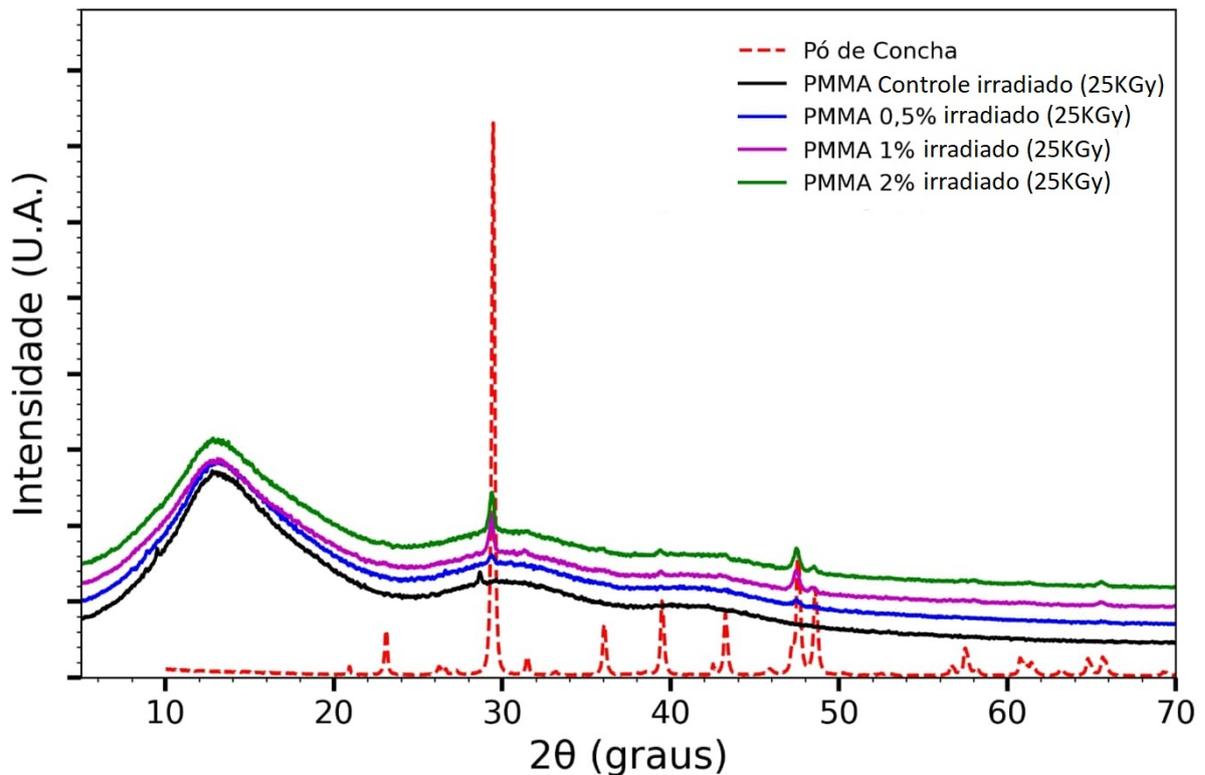


Fonte: Autoria própria

É possível identificar, na sobreposição das curvas do DRX, que os picos aparentes, observados somente nos compósitos, são ocasionados exclusivamente pela carga, o que indica que a incorporação do pó de concha não altera o comportamento da matriz polimérica em relação ao DRX. A ausência de mudança na cristalinidade da matriz polimérica se deve ao fato de que o PMMA é majoritariamente amorfo, e o incremento dos cristais de calcita presentes no pó de concha foram os únicos indícios de cristalinidade do sistema. A interferência desses novos picos é bem baixa em comparação com a matriz predominantemente amorfa (Ramasamy, Anand e Suresh, 2018).

A mesma análise foi realizada para os corpos de prova que foram submetidos ao processo de irradiação. A fim de se observar as curvas de DRX nos compósitos e no PMMA controle, foi-se realizado um gráfico de sobreposição. Observe a Figura 40, a qual apresenta a análise de DRX para tais materiais.

Figura 40 – Análise em DRX do PMMA controle e composições de 0,5%, 1% e 2% de pó de concha de ostras (sobreposição) irradiados na dose de 25kGy por fonte de Co^{60} (taxa de 0,948kGy/h)



Fonte: Autoria própria

Assim como para os corpos de prova não irradiados, o padrão do DRX para o PMMA controle e os compósitos não apresentaram mudanças significativas nos picos, sendo esses ocasionados exclusivamente pela presença do pó de concha dentro da matriz polimérica. O PMMA controle, ao ser irradiado, mantém em sua grande maioria seu caráter amorfo. Pequenos picos estão relacionados a mudanças na estrutura das cadeias poliméricas do PMMA, sendo de baixíssima intensidade de cristalinidade, o que condiz com o teor cristalino quase inexistente do PMMA (Alam, Arif e Ansari, 2017).

4.4 ANÁLISE VISCOSIMÉTRICA

Os resultados da viscosimetria estão dispostos na Tabela 10, a qual apresenta os resultados da viscosidade intrínseca a partir da equação de Solomon-Ciuta ($[\eta]_{S0-Ci}$) para a concentração de 0,6g/dL e o valor da massa molar viscosimétrica (M_v), apresentando as variações em tais propriedades para cada composição.

Tabela 10 – Resultados da análise viscosimétrica (C=0,6g/dL)

| Composição | $[\eta]_{So-Ci}$ (dL/g) | (M_v) (g/mol) |
|-------------------------|-------------------------|-----------------|
| PMMA controle | 0,335±0,016 | 134646±693 |
| PMMA 0,5% | 0,343±0,004 | 141296±2279 |
| PMMA 1% | 0,349±0,006 | 142238±3611 |
| PMMA 2% | 0,329±0,002 | 131408±1261 |
| PMMA controle irradiado | 0,300±0,022 | 115709±1172 |
| PMMA 0,5% irradiado | 0,278±0,007 | 104111±3566 |
| PMMA 1% irradiado | 0,276±0,006 | 102626±3159 |
| PMMA 2% irradiado | 0,277±0,005 | 103017±2584 |

Ao analisar os resultados da análise viscosimétrica, é possível perceber que o acréscimo da carga na matriz polimérica não interfere enovelamento das cadeias poliméricas do PMMA controle e compósitos não irradiados, onde as relações de viscosidade intrínseca mostram que a variação nos valores é próxima, estando dentro dos desvios do valor de referência do PMMA controle.

Nas amostras irradiadas, são notadas diferenças na viscosidade intrínseca para identificar se houve cisão (redução da viscosidade) ou reticulação (aumento da viscosidade) (Aquino *et al.*, 2023). É possível identificar que os corpos de prova irradiados tiveram os valores da viscosidade intrínseca reduzidos, indicando eventos de cisão nas cadeias poliméricas, sendo intensificado com o aumento da concentração do pó de concha. A redução das massas molares devido à diminuição das viscosidades intrínsecas nos corpos de prova irradiados sugere que o carbonato de cálcio interfere na matriz irradiada, sofrendo radiólise da mesma forma (Negron-Mendoza *et al.*, 2015).

Para as amostras irradiadas, o índice de degradação foi calculado para comparar a extensão da degradação das cadeias de PMMA devido à radiação gama. A Tabela 12 apresenta os valores de (ID) para as diferentes composições de PMMA.

Tabela 11 – Resultados do Índice de Degradação (ID) e Proteção para as composições irradiadas

| Composição | Índice de Degradação (ID) |
|---------------|---------------------------|
| PMMA controle | 0,1636 |
| PMMA 0,5% | 0,3571 |
| PMMA 1% | 0,3860 |
| PMMA 2% | 0,2556 |

O índice de degradação para o PMMA controle é 0,1636, indicando uma degrada-

ção moderada das cadeias de PMMA devido à radiação gama. Em todas as situações, a adição da carga não protegeu a matriz, sendo causadora de uma maior degradação, pois os índices de degradação são maiores do que o encontrado para o PMMA controle. Uma possível explicação é o efeito da radiólise do carbonato de cálcio, que atua no sistema gerando mais reações de oxidação dentro da matriz polimérica (Rudko *et al.*, 2010).

A degradação radiolítica do carbonato de cálcio (CaCO_3) ocorre quando este composto é exposto à radiação gama, resultando na formação de radicais livres e outras espécies reativas. A radiação gama possui energia suficiente para romper as ligações químicas no CaCO_3 , levando à formação de radicais como o radical carbonato ($\cdot\text{CO}_3^-$) e o radical dióxido de carbono ($\cdot\text{CO}_2^-$) (Negrón-Mendoza *et al.*, 2015).

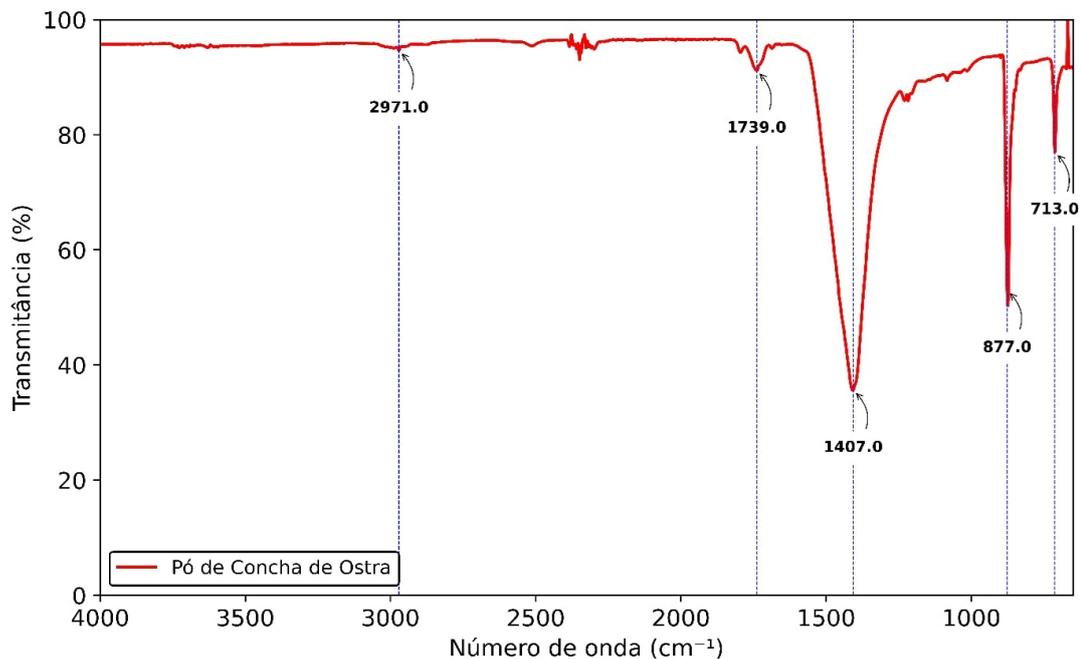
Esses radicais são reativos e podem interagir com as cadeias poliméricas do PMMA, promovendo uma série de reações secundárias que influenciam significativamente suas propriedades. Os radicais carbonato ($\cdot\text{CO}_3^-$) e dióxido de carbono ($\cdot\text{CO}_2^-$) podem interagir com grupos funcionais do PMMA, incluindo os radicais formados na degradação radiolítica do PMMA. Estudos demonstram que a irradiação do carbonato de cálcio com radiação gama leva à formação desses radicais, destacando a complexidade dos mecanismos de degradação radiolítica para este sistema (Herrera, Urena-Nunez e Loya, 2005; Rudko *et al.*, 2010; Negrón-Mendoza *et al.*, 2015).

4.5 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS

4.5.1 Espectroscopia em FTIR

Os resultados iniciais para o espectro de FTIR do pó de concha são compatíveis com o que a literatura apresenta, sendo encontradas as três principais bandas para a calcita: 713, 877 e 1407 cm^{-1} . Tais bandas se referem às bandas características da calcita em frequências específicas, como 713 cm^{-1} (ν_4 - curva de flexão no plano), 877 cm^{-1} (ν_2 - curva de flexão fora do plano) e aproximadamente 1400-1500 cm^{-1} (ν_3 - estiramento assimétrico) (Shahwan *et al.*, 2005). Os resultados do espectro de FTIR do pó de concha estão apresentados na Figura 41.

Figura 41 – Espectro em FTIR do pó de concha de ostra.



Fonte: Autoria própria

As bandas em 2971 e 1739 cm^{-1} podem estar relacionadas à presença de materiais orgânicos, como as proteínas presentes na composição biológica das conchas de ostra, que são parte importante de sua estrutura (Sikes *et al.*, 1998). A banda de 2971 cm^{-1} é referente à deformação axial de ligações do grupo CH_3 , estrutura básica de moléculas orgânicas. A banda em 1739 cm^{-1} é referente à deformação axial das ligações do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), grupo muito presente em aminoácidos constituintes de proteínas (Feng *et al.*, 2022). O ruído encontrado entre a faixa de 2300-2400 cm^{-1} é referente ao CO_2 presente no ambiente da análise de FTIR, sendo possível encontrá-lo nos espectros do pó de concha, PMMA controle e compósitos irradiados, todos realizados no mesmo equipamento e dia (Lim *et al.*, 2008).

Ao se realizar a análise de FTIR nos corpos de prova não irradiados e irradiados, não foi possível encontrar deslocamentos nas bandas e o aparecimento de novos picos característicos. Dentro da janela de resolução do equipamento (4 cm^{-1}), os valores das bandas no FTIR permaneceram os mesmos. A Tabela 12 traz, de forma resumida, as atribuições vibracionais para cada número de onda especificado no gráfico das Figuras 42 e 43.

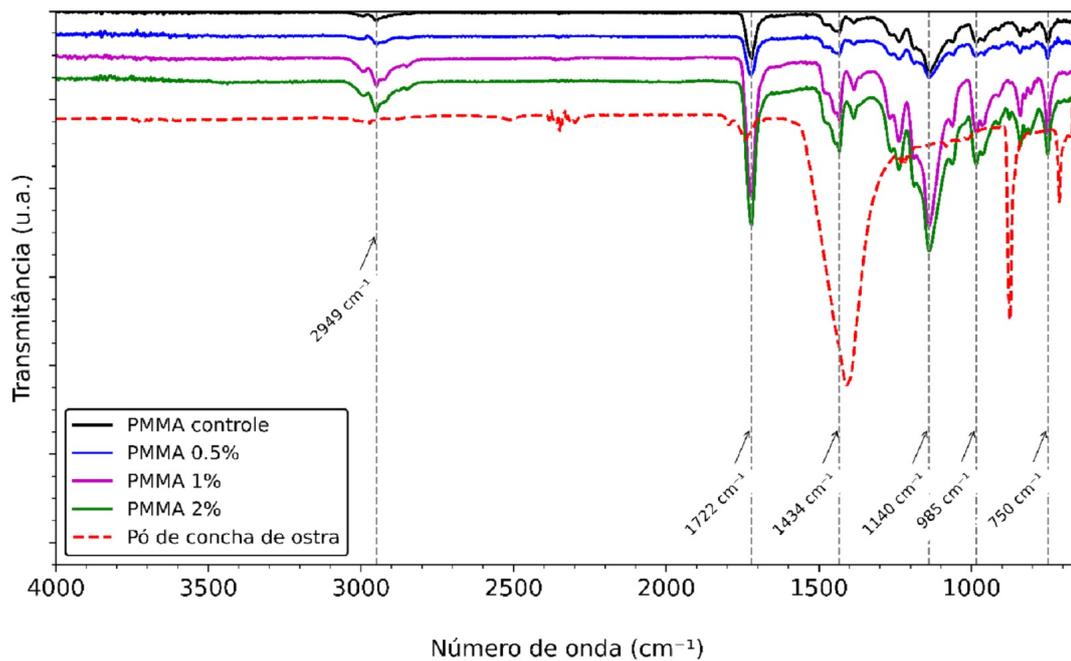
Tabela 12 – Atribuições vibracionais para o espectro FTIR das composições não irradiadas e irradiadas

| Número de onda | Atribuição vibracional |
|-----------------------|---|
| 2949 cm^{-1} | Deformação axial da ligação CH_3 |
| 1722 cm^{-1} | Deformação axial da ligação da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) |
| 1434 cm^{-1} | Deformação angular da ligação do grupo metilênico ($-\text{CH}_2-$) |
| 1140 cm^{-1} | Deformação da ligação C-C |
| 985 cm^{-1} | Deformação axial da ligação C-O-C |
| 750 cm^{-1} | Deformação angular da ligação CH_2 |

Fonte: Monsores *et al.*, 2019.

A Figura 42 traz a sobreposição dos espectros FTIR do PMMA controle e as composições com o pó da concha de ostra, assim como o espectro FTIR do pó da concha de ostra.

Figura 42 – Espectro FTIR das composições de PMMA controle e composições de 0,5%, 1% e 2% de pó de concha de ostras



Fonte: Autoria própria

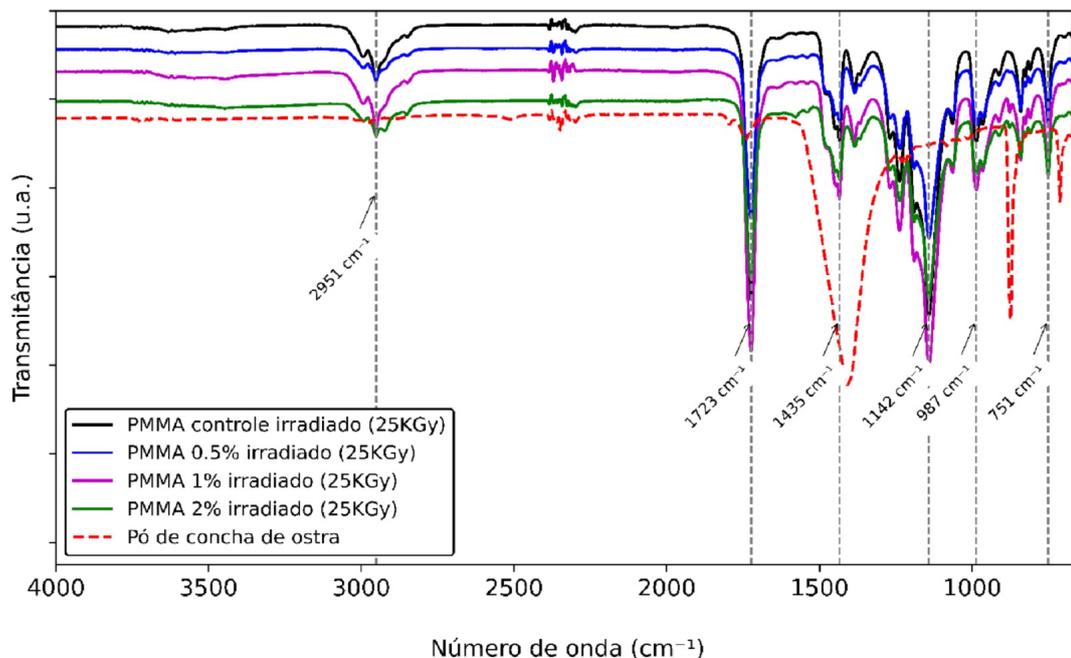
Não foi possível identificar picos característicos do pó da concha curva na maioria dos compósitos, indicando que a concentração de carga em que os corpos de prova foram preparados não foi suficiente para a proeminência de seus efeitos espectroscópicos na matriz polimérica. Entretanto, é possível observar um pequeno pico na composição de 2% (curva verde) na região de 877 cm^{-1} , característico da deformação angular do carbonato

(Shahwan *et al.*, 2005). Dessa forma, os espectros dos compósitos foram majoritariamente semelhantes ao espectro do PMMA controle.

Os picos observados nos espectros de infravermelho em 2949 cm^{-1} , 1722 cm^{-1} , 1434 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} , 985 cm^{-1} e 750 cm^{-1} correspondem a diferentes vibrações das ligações químicas presentes nas moléculas. Em resumo, o pico em 2949 cm^{-1} está relacionado à vibração de flexão assimétrica dos grupos metil (CH_3), enquanto o pico em 1722 cm^{-1} indica a vibração de flexão da ligação dupla entre carbono e oxigênio ($\text{C}=\text{O}$). A banda em 1434 cm^{-1} representa a vibração de torção dos grupos metilênico ($-\text{CH}_2-$), e o pico em 1140 cm^{-1} corresponde à vibração de flexão da ligação simples entre átomos de carbono e oxigênio ($\text{C}-\text{O}$). O pico em 985 cm^{-1} está associado à vibração de flexão da ligação entre carbonos ($\text{C}-\text{C}$), enquanto o pico em 750 cm^{-1} indica a vibração de torção dos grupos metilênico (CH_2) (Monsores *et al.*, 2019).

A Figura 43 traz a mesma análise para os corpos de prova que foram submetidos ao processo de irradiação. O gráfico traz uma sobreposição dos espectros FTIR do PMMA controle e as demais composições irradiadas, assim como o espectro da carga.

Figura 43 – Espectro FTIR das composições de PMMA controle e composições de 0,5%, 1% e 2% de pó de concha de ostras irradiadas na dose de 25kGy por fonte de Co^{60} (taxa de $0,948\text{ kGy/h}$) e do pó de concha de ostras

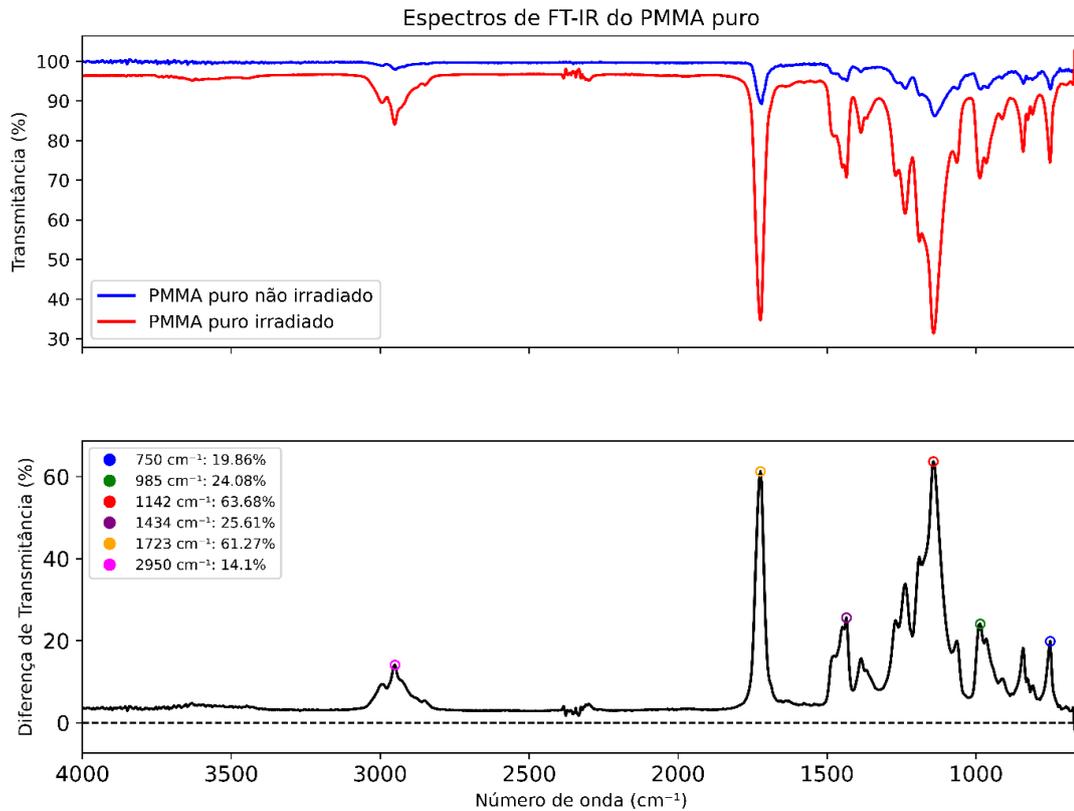


Os picos observados nos espectros de infravermelho em 2951 cm^{-1} , 1723 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} , 1142 cm^{-1} , 987 cm^{-1} e 751 cm^{-1} correspondem a diferentes atribuições vi-

bracionais associadas às ligações químicas presentes nas moléculas. Em particular, o pico em 2951 cm^{-1} é atribuído à deformação axial da ligação CH_3 que representa a vibração de flexão assimétrica dos grupos metil (CH_3). O pico em 1723 cm^{-1} está relacionado à deformação axial da ligação da carbonila ($\text{C}=\text{O}$), que indica a vibração da ligação dupla entre carbono e oxigênio. A banda em 1435 cm^{-1} é associada à deformação angular da ligação do grupo metilênico ($-\text{CH}_2-$), representando a vibração de torção dos grupos metilênico. O pico em 1142 cm^{-1} corresponde à deformação da ligação $\text{C}-\text{O}$, indicando a vibração de flexão da ligação simples entre átomos de carbono e oxigênio. O pico em 987 cm^{-1} está ligado à deformação axial da ligação $\text{C}-\text{C}$. Finalmente, o pico em 751 cm^{-1} é atribuído à deformação angular da ligação CH_2 , indicando a vibração de torção dos grupos metilênico.

Não foi possível verificar mudanças no espectro do PMMA após a irradiação entre os corpos de prova irradiados, a carga não ocasionou mudanças significativas no espectro de FTIR do PMMA, tal fato é possível de se analisar ao comparar os valores da Tabela 13. Então, para se determinar uma diferenciação entre o efeito da radiação gama na matriz polimérica, a Figura 44 traz o espectro de FTIR da diferença de transmitância do PMMA não irradiado e irradiado, evidenciando a diferença percentual.

Figura 44 – Transmitância e diferença percentual entre espectros de transmitância para o PMMA não irradiado e irradiado na dose de 25kGy por fonte de Co^{60} (taxa de 0,948kGy/h)



Fonte: Autoria própria

Os resultados do espectro FTIR do PMMA, antes e após a irradiação com radiação gama, revelaram mudanças significativas nas bandas de absorção, indicando modificações estruturais na matriz polimérica (Qin *et al.*, 2023). O espectro de diferença de transmitância, destaca as diferenças entre o PMMA não irradiado e o irradiado, como a equação 4.1 representa.

$$\frac{(\text{Transmitância do PMMA não irradiado} - \text{Transmitância do PMMA irradiado})}{\text{Transmitância do PMMA não irradiado}} * 100 \quad (4.1)$$

A região de 2951 cm^{-1} , apresentou uma diferença positiva de 14,1%, indicando que a transmitância diminuiu no PMMA irradiado. Isso sugere um aumento na absorbância devido a alterações nos grupos metílicos (CH_3). Na região de 1723 cm^{-1} , observou-se uma diferença significativa de 61,27%, indicando a formação de grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$). Esse aumento na absorbância é consistente com a oxidação do PMMA e a formação de grupos funcionais carbonílicos. A presença dessas espécies é um indicativo claro da oxidação, conforme descrito na literatura científica, onde a radiação gama é conhecida por induzir a formação de grupos carbonila em polímeros irradiados (Qin *et al.*, 2023; Shim *et al.*, 2022).

Na região de 1435 cm^{-1} , houve uma diferença de 25,61%, sugerindo mudanças nos grupos metilênicos ($-\text{CH}_2-$), indicando possíveis alterações estruturais na cadeia principal do PMMA, provavelmente devido à formação de novos grupos funcionais. Na região de 1142 cm^{-1} , uma diferença de 63,68% na absorvância indica mudanças significativas nos grupos éster (C-O-C), possivelmente devido à quebra das ligações éster pela radiação gama, levando à formação de novos grupos oxigenados, conforme observado em estudos anteriores sobre a degradação oxidativa de polímeros irradiados, como visto na Figura 16 que apresenta os mecanismos de degradação do PMMA ao ser submetido à radiação gama (Aquino *et al.*, 2023).

A diferença de 24,08% na região de 987 cm^{-1} sugere alterações nas ligações C-C, associadas a mudanças nos grupos éster, consistentes com a formação de produtos de degradação e oxidação. Por fim, na região de 751 cm^{-1} , uma diferença de 19,86% indica mudanças nas deformações angulares dos grupos CH_2 , sugerindo alterações estruturais adicionais na matriz polimérica do PMMA causadas pela radiação gama (Kornacka, 2017; Qin *et al.*, 2023; Shim *et al.*, 2022). A Tabela 13 apresenta as principais diferenças em picos encontrados no FTIR.

Tabela 13 – Atribuições vibracionais para o espectro FTIR das composições não irradiadas e irradiadas e diferença de transmitância.

| Número de onda cm^{-1} | Atribuição Vibracional | Diferença em percentual (%) |
|------------------------------------|--|--------------------------------|
| 2951 | Deformação axial da ligação CH_3 | 14,1 |
| 1723 | Deformação axial da ligação da carbonila (C=O) | 61,3 |
| 1435 | Deformação angular da ligação do grupo metilênico ($-\text{CH}_2-$) | 25,6 |
| 1142 | Deformação da ligação C-O-C | 63,7 |
| 987 | Deformação angular da ligação C-C fora do plano | 24,1 |
| 751 | Deformação angular da ligação C-H fora do plano | 19,8 |

Fonte: Monsores *et al.*, 2019.

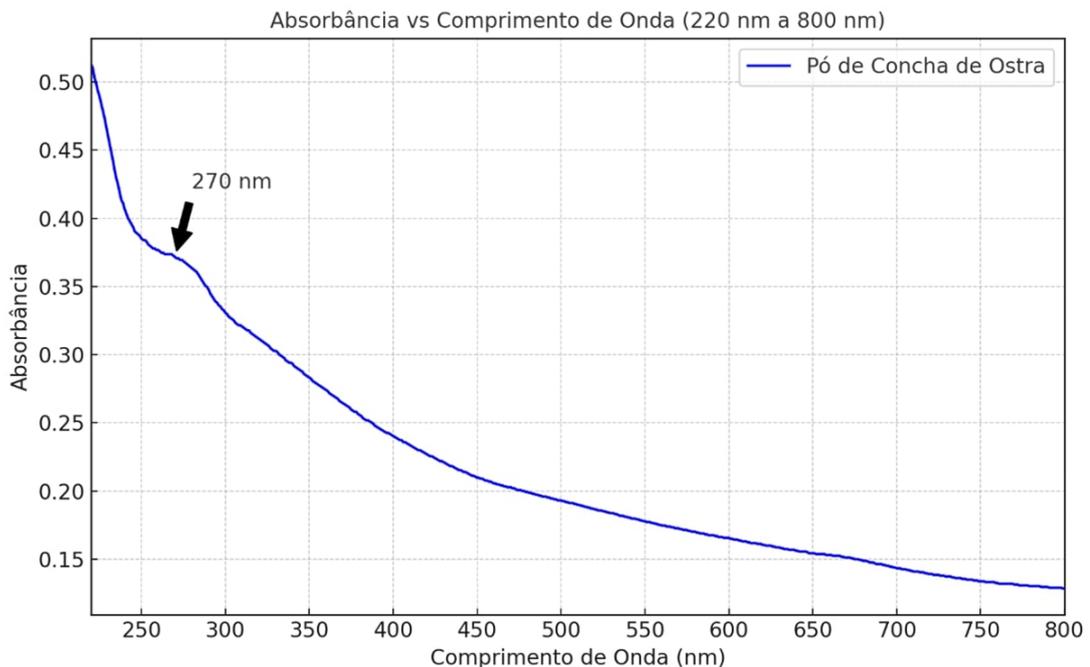
As bandas do PMMA que mais foram impactadas após o processo de irradiação foram a de 1142 cm^{-1} e 1723 cm^{-1} , sendo referentes as ligações do grupo lateral éster (C-O-C) e ligações do grupo carbonila (C=O), as quais reduziram, em transmitância, mais de 60%. Tais dados indicam que a radiação gama gerou modificações estruturais na matriz polimérica (Shim *et al.*, 2022). As demais comparações entre o PMMA controle e compó-

sitos irradiados estão nos Apêndices deste trabalho (vide APÊNDICE A ao APÊNDICE C).

4.5.2 Espectroscopia em UV-Vis

A análise em UV-Vis para o pó de concha foi realizada através da análise da Reflexância difusa e transformada para dados de absorvância por meio da relação matemática de Kubelka-Munk. Os dados de absorvância do pó de concha são vistos na Figura 45.

Figura 45 – Análise UV-Vis para o pó de concha de ostras utilizado nos compósitos estudados.

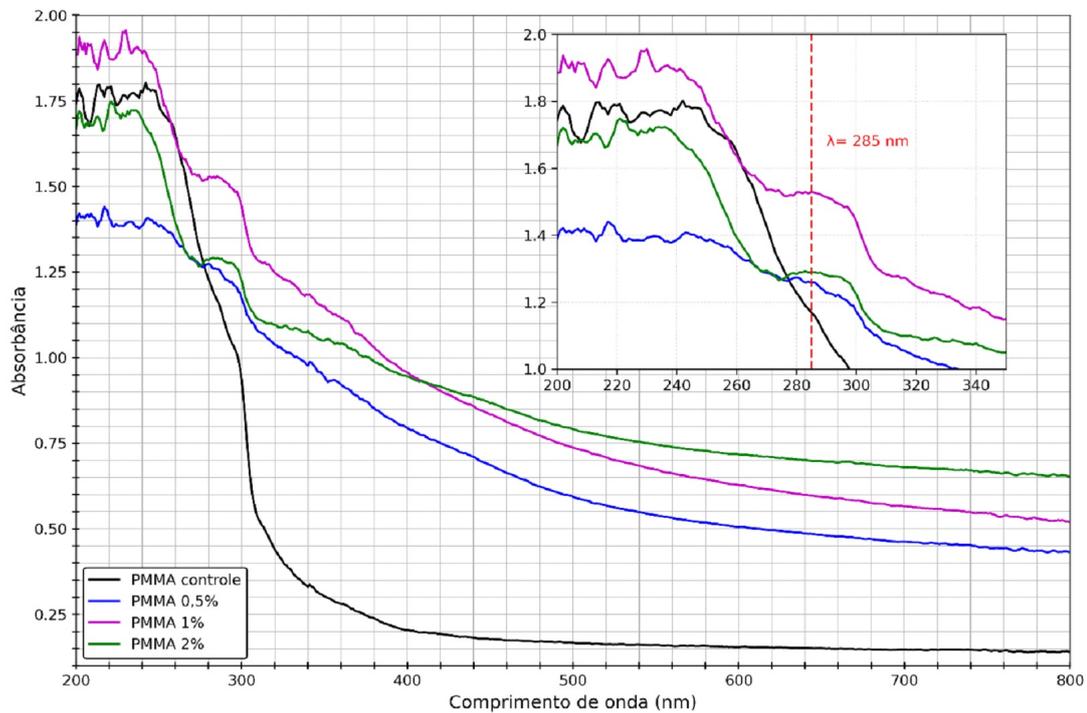


Fonte: Autoria própria

Uma banda larga de absorção no UV foi obtido pela análise, sendo encontrado um ombro por volta de 270nm, compatível com o que a literatura aborda acerca dos espectro de absorção do CaCO_3 (Meydan *et al.*, 2023).

Os resultados obtidos pelo espectro em UV-Vis dos corpos de prova do PMMA controle e os demais compósitos não irradiados foram sobrepostos em um gráfico, a fim de se comparar o efeito do acréscimo da carga na matriz de PMMA. Observe a Figura 46, a qual traz os resultados da análise em UV-Vis dos corpos de prova estudados.

Figura 46 – Espectro UV-Vis do PMMA controle e composições não irradiadas



Fonte: Autoria própria

Ao realizar o espectro UV-Vis do PMMA, observou-se a absorção de largas bandas na faixa de 220 a 260 nm. Com a adição de pó de concha, verificou-se um aumento da absorbância na região do visível, o que era esperado, uma vez que os corpos de prova se tornaram opacos devido ao preenchimento com a carga. Além disso, notou-se o aparecimento de bandas de absorção na região do UV com o aparecimento de bandas em 285nm para os compósitos de 1% e 2% do pó, destacadas em um quadro interno que recorta parte do espectro nesta região, um fenômeno associado à adição da carga.

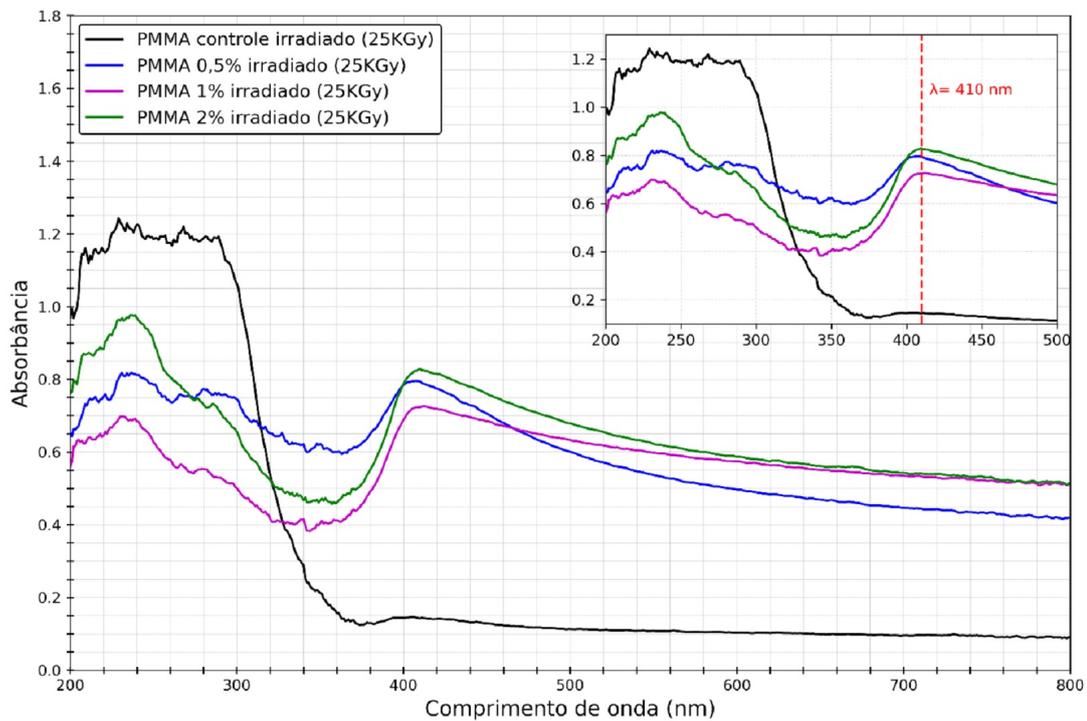
As bandas de absorção na faixa de 220 a 260 nm estão associadas às transições energéticas do tipo “ $n \rightarrow \pi^*$ ” do oxigênio da carbonila presente no grupo éster das cadeias laterais do PMMA. Esse tipo de transição ocorre porque há pares de elétrons não ligantes no oxigênio da carbonila, favorecendo a absorção de energia nesses comprimentos de onda e produzindo transições entre esses orbitais (Kiziltas *et al.*, 2015; Rashidian; Dorrnian, 2014; Zaki *et al.*, 2021).

A absorção na faixa de 285 nm, observada na Figura 45, é atribuída à presença predominante de CaCO_3 no pó de concha. A comparação desses picos com as absorções presentes no pó de concha isolado (Figura 45) confirmou a correspondência dos resultados, como previsto pela literatura. Essa confirmação reforça a precisão da análise e a

compatibilidade dos resultados obtidos com o espectro UV-Vis do pó de concha isolado (Pal; Singh; Gautam, 2012; Ramasamy; Anand; Suresh, 2018).

A Figura 47 traz os resultados do espectro em UV-Vis dos corpos de prova que foram submetidos à radiação gama.

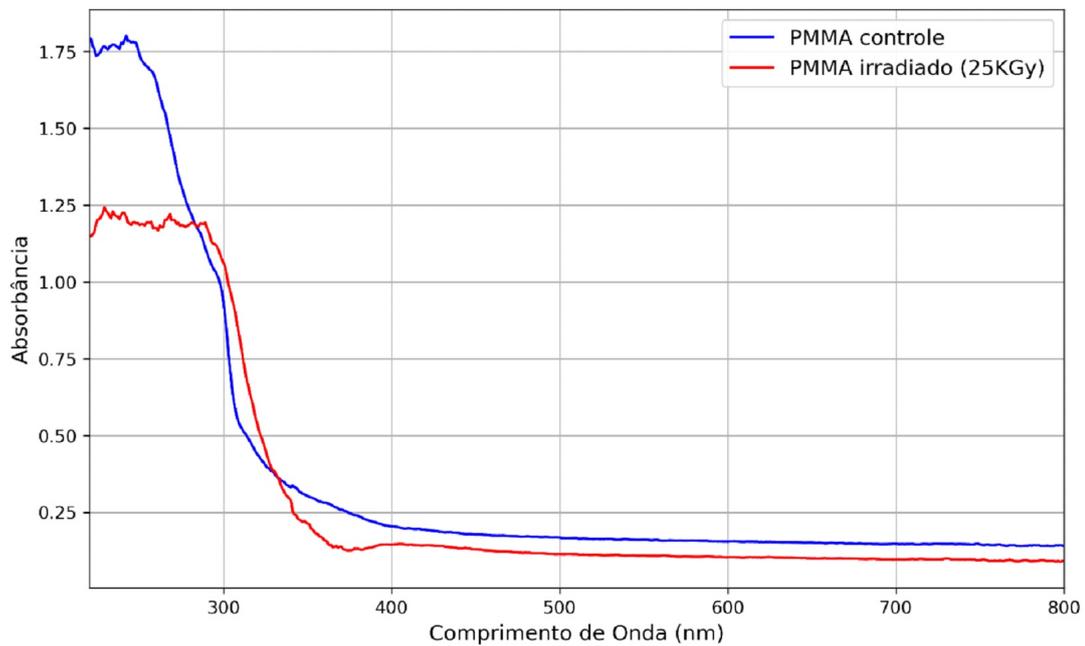
Figura 47 – Espectro UV-Vis do PMMA controle e composições irradiadas



Fonte: Autoria própria

A Figura 47 apresenta um espectro em UV-Vis diferente dos corpos de prova não irradiados, indicando que a irradiação ocasiona mudanças estruturais e de absorção no espectro. A primeira observação a ser feita é o alargamento das bandas e diminuição na intensidade de absorção, fato este que pode estar associado ao fenômeno das mudanças estruturais ocasionadas pela radiação gama, como as cisões nas cadeias principais do PMMA, sendo possível identificar ao comparar com o espectro da Figura 48.

Figura 48 – Espectro UV-Vis do PMMA controle antes e após irradiação



Fonte: Autoria própria

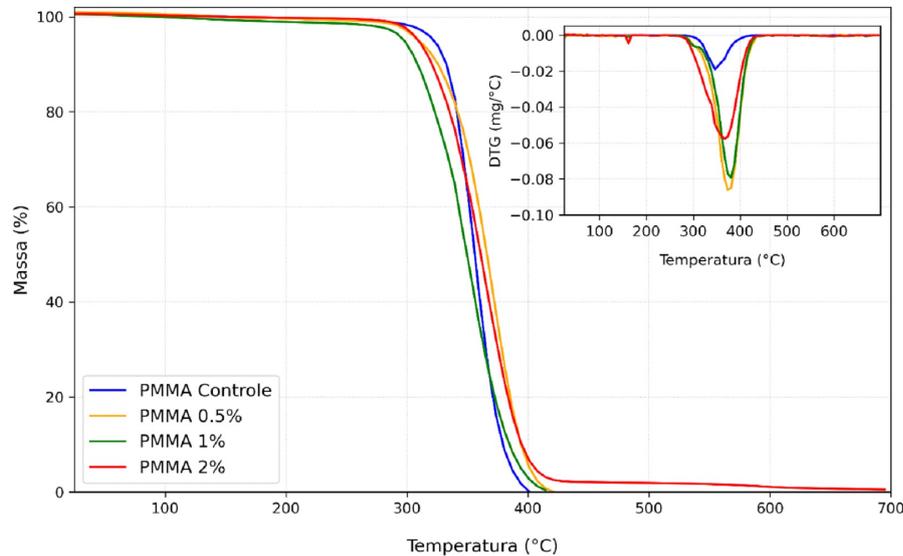
A segunda grande mudança do espectro está relacionada ao surgimento de bandas de absorção na região de 410nm, ou seja, no espectro visível. O aparecimento dessas bandas pode indicar a formação de grupos radicais do carbonato de cálcio ao ser submetido à radiação gama, os quais podem interagir com a matriz polimérica e formar substâncias que absorvem no visível, tornando os materiais mais amarelados (Herrera; Urena-Nunez; Loya, 2005; Negron-Mendoza *et al.*, 2015; Rudko *et al.*, 2010). Tal surgimento de bandas de absorção para os compósitos irradiados sugere um novo mecanismo de degradação no sistema PMMA-CaCO₃ irradiado.

4.6 ANÁLISES TÉRMICAS

Os resultados da análise térmica para os corpos de prova que não foram irradiados foram sobrepostos em gráfico, sendo apresentado também o gráfico da sobreposição das curvas da DTG, primeira derivada da curva, a qual indica as regiões em que há alteração da inclinação da reta sob a curva do TGA. A mudança da inclinação indica em quais temperaturas se iniciam a degradação do material (T_{Onset}), Temperatura de máxima taxa de degradação (T_{max}) e temperatura final de degradação do material (T_{Endset}) (Pal; Singh; Gautam, 2012; Stoilova; Manolova; Rashkov, 2021). Observe a Figura 49, a qual há os resultados em gráfico de sobreposição de curvas de TGA do PMMA controle e as demais

concentrações dos compósitos estudados.

Figura 49 – Análise de TGA e DTG do PMMA controle e compósitos (0,5%, 1% e 2% de pó de concha de ostras)



Fonte: Autoria própria

É possível perceber que o acréscimo da carga não ocasiona reforço térmico significativo no compósito de 0,5%, obtendo-se os resultados semelhantes ao PMMA controle. Entretanto, as composições com 1% e 2% do pó de concha ligeiramente reduziu as propriedades térmicas do material. A Tabela 14 apresenta de forma resumida as temperaturas de degradação do PMMA controle e as demais composições estudadas não irradiadas e irradiadas.

Tabela 14 – Propriedades térmicas do PMMA controle e compósitos não irradiados e irradiados

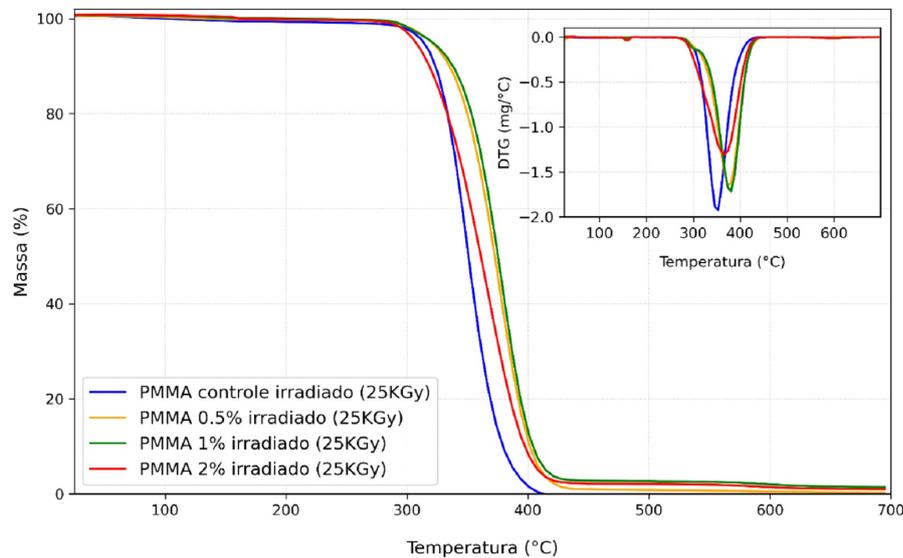
| | PMMA controle (°C) nirrad/irrad | PMMA 0,5% (°C) nirrad/irrad | PMMA 1% (°C) nirrad/irrad | PMMA 2% (°C) nirrad/irrad |
|--------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| T_{Onset} | 334,22 / 325,81 | 335,27 / 344,15 | 319,27 / 345,15 | 326,47 / 322,57 |
| T_{EndSet} | 375,38 / 369,69 | 393,74 / 398,70 | 376,77 / 399,15 | 388,90 / 394,18 |
| T_{Max} | 355,02 / 348,58 | 368,45 / 373,18 | 347,77 / 375,61 | 353,94 / 365,31 |

nirrad = não irradiado; irrad = irradiado

É possível notar que a composição de 0,5% da carga apresentou resultados semelhantes na temperatura inicial de degradação, porém aumentou em quase 20 °C a temperatura final de degradação e em mais de 13 °C a Temperatura de máxima taxa de degradação em relação ao PMMA controle, evidenciando um resultado plausível para a sua utilização

dentro da matriz polimérica. A Figura 50 traz a mesma análise para os corpos de prova que foram submetidos ao processo de irradiação.

Figura 50 – Análise de TGA e DTG do PMMA controle e compósitos (0,5%, 1% e 2% de pó de concha de ostras) submetidos à radiação gama na dose de 25kGy por fonte de Co^{60} (taxa de 0,948kGy/h)



Fonte: Autoria própria

É possível observar, que os compósitos apresentaram resultados diferentes em relação ao PMMA controle que também fora submetido à radiação gama. Contudo, os resultados mostram que o PMMA controle irradiado apresentou as temperaturas de degradação menores em relação ao referencial não irradiado. A diferença nas temperaturas entre os corpos de prova controle em ambos os casos é de fácil compreensão, visto que a radiação gama torna os materiais mais deteriorados estruturalmente, diminuindo as propriedades térmicas do PMMA (Aquino; Lima; Araujo, 2005; Aquino *et al.*, 2023).

É válido ressaltar que os resultados dos compósitos irradiados apresentaram temperaturas de degradação maiores em relação ao PMMA controle não irradiado, como também resultados melhores em relação aos materiais que não passaram pelo processo de irradiação. O aumento nessas temperaturas sugere que a formação de novos produtos a partir da radiólise do carbonato de cálcio atua de maneira distinta na matriz polimérica, aumentando a temperatura de degradação do PMMA após serem irradiadas, participando de novos mecanismos de reação, aumentando a sensibilidade térmica do compósito e ocasionando em um reforço térmico nas amostras analisadas (Herrera; Urena-Nunez; Loya, 2005; Rudko *et al.*, 2010; Barabas *et al.*, 1992; Negron-Mendoza *et al.*, 2015).

As composições de 0,5% e 1% da carga apresentaram os melhores resultados, in-

crementando ao material aproximadamente 20 °C na temperatura inicial de degradação, 25 °C na Temperatura de máxima taxa de degradação e 30 °C na temperatura final de degradação. Embora as amostras tenham um reforço térmico ao serem submetidas à radiação gama, elas sofrem degradação radiolítica na matriz polimérica, como visto na análise viscosimétrica (subseção 4.4) (Pal; Singh; Gautam, 2012).

A composição de 2% não apresentou um aumento na sua temperatura inicial de degradação e foi ligeiramente inferior ao PMMA controle, mesmo a composição obtendo bons resultados nas taxas de temperatura de degradação rápida e final, sendo possível identificar um incremento de 17 °C na Temperatura de máxima taxa de degradação e de 25 °C na temperatura de degradação final. Tais resultados indicam que a partir dessa concentração, a carga começa a não contribuir no aumento da temperatura de degradação do PMMA irradiado.

O comportamento térmico diferenciado dos compósitos irradiados, no que tange às temperaturas de degradação, pode estar diretamente ligado à formação de um novo sistema complexo, o qual está presente os produtos radicalares da degradação térmica e radiolítica do PMMA (vide Figura 6 e 15) com os produtos radicalares da radiólise do carbonato de cálcio, indicando a existência da formação de novos produtos e mecanismos de degradação térmica do sistema, justificando a alteração nos valores da degradação térmica dos compósitos irradiados (Herrera; Urena-Nunez; Loya, 2005; Negron-Mendoza *et al.*, 2015; Barabas *et al.*, 1992; Suresh; Mohanty; Nayak, 2017).

Nesse ponto, os produtos da radiólise do carbonato de cálcio com os da degradação térmica e radiolítica do PMMA podem estar ocasionando um novo perfil térmico ao sistema, favorecendo a estabilidade térmica do material. Os produtos de degradação térmica do CaCO_3 não participam desse processo pois são apenas formados acima de 600 °C, faixa a qual todo o material da matriz polimérica está degradado (Manan; Aziz, 2018). Os dados das análises espectroscópicas em FTIR e UV-Vis para essas composições irradiadas corroboram para a possível explicação da formação desse novo sistema.

Os resultados obtidos na análise viscosimétrica e na degradação térmica das amostras de PMMA com adição da carga revelam uma interação complexa entre a estabilidade estrutural das cadeias poliméricas e sua resistência térmica. A análise viscosimétrica nos corpos de prova não irradiados mostrou que o pó não gera alterações significativas no envelhecimento das cadeias poliméricas. As composições de 1 e 2% apresentaram uma leve redução na temperatura inicial de degradação e em contrapartida aumentou as taxas

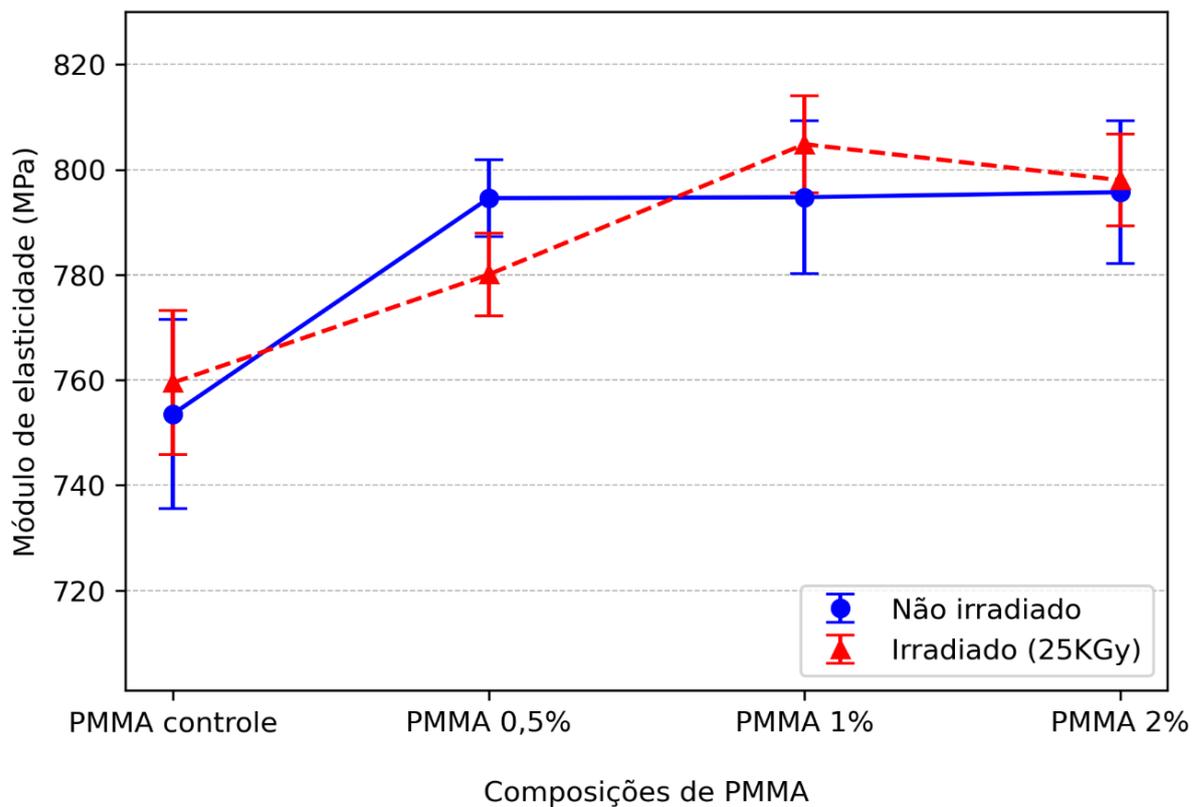
de temperatura de degradação máxima e temperatura de final de degradação, mostrando um impacto pouco significativo no balanço geral das propriedades térmicas.

No entanto, após a irradiação, as amostras com 0,5% e 1% da carga demonstraram um aumento nas temperaturas iniciais de degradação enquanto a concentração de 2% apresentou uma ligeira redução no mesmo resultado. Tal redução pode ser atribuída à aglomeração das partículas da carga, que compromete a integridade estrutural das cadeias de PMMA, tornando-as mais suscetíveis à degradação térmica.

4.7 ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios de tração dos corpos de prova evidenciaram a contribuição do pó de concha como reforço mecânico. Na Figura 51, é possível perceber que as composições com pó não irradiadas (pontos em azul) e irradiadas (pontos em vermelho) apresentam o módulo de elasticidade (Módulo de Young) superior em comparação com os resultados dos corpos de prova do PMMA controle, ou seja, sem cargas. Tal acréscimo no módulo elástico é compatível com o que a literatura apresenta acerca da adição de cargas inorgânicas em matrizes poliméricas (Stoilova; Manolova; Rashkov, 2021). As partículas de pó de concha atuam como obstáculos à movimentação da matriz polimérica, elevando a sua rigidez.

Figura 51 – Comparação estatística dos Módulos de Elasticidade das composições não irradiadas e irradiadas (25kGy) de PMMA controle e aditivado com pó de concha de ostra.



Fonte: Autoria própria

As barras de erro têm por critério de análise estatística o desvio padrão das médias dos resultados do módulo elástico dos corpos de prova. Observe a Tabela 15, a qual apresenta os resultados das médias das propriedades mecânicas dos materiais não irradiados.

Tabela 15 – Propriedades mecânicas das composições não irradiadas e irradiadas de PMMA

| Propriedades | PMMA controle nirrad/irrad | PMMA 0,5% nirrad/irrad | PMMA 1% nirrad/irrad | PMMA 2% nirrad/irrad |
|-------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Módulo de elasticidade (Mpa) | 753,55 ± 18,00 / 759,50 ± 13,72 | 794,57 ± 7,24 / 780,06 ± 7,89 | 794,76 ± 14,55 / 804,84 ± 9,19 | 795,71 ± 13,57 / 798,00 ± 8,72 |
| Deformação na ruptura (mm/mm) | 24,03 ± 4,59 / 24,03 ± 4,59 | 13,26 ± 0,37 / 13,40 ± 0,37 | 12,59 ± 0,71 / 12,59 ± 0,71 | 12,84 ± 0,94 / 13,21 ± 0,24 |
| Resistência à tração (Mpa) | 60,83 ± 0,42 / 60,83 ± 0,42 | 61,39 ± 0,88 / 61,39 ± 0,88 | 59,92 ± 1,51 59,92 ± 1,51 | 60,85 ± 1,59 / 60,88 ± 1,59 |

nirrad = não irradiado; irrad = irradiado

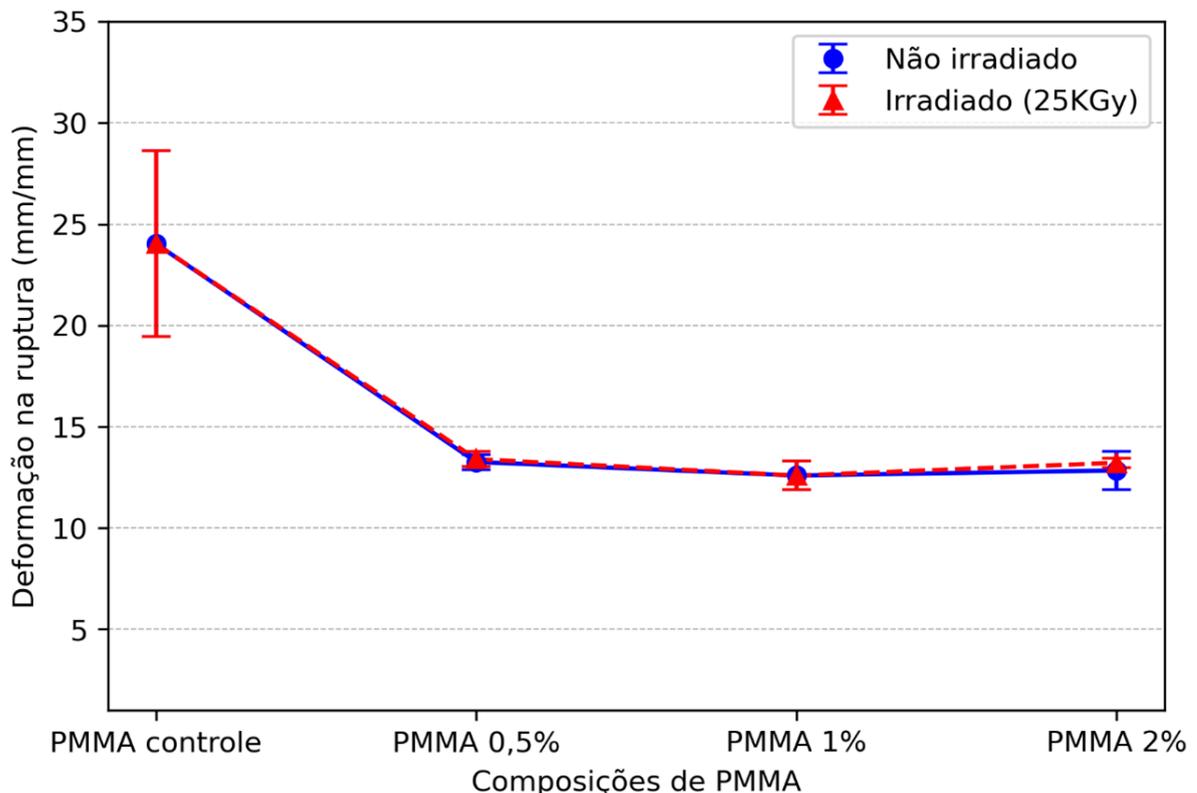
É possível notar que a adição da carga no PMMA, em ambas situações (irradiadas ou não), ocasionou um ganho significativo no módulo de elasticidade, elevando a propriedade do material em aproximadamente 40Mpa em média, sendo evidenciado um reforço mecânico aos corpos de prova.

Não foi possível notar mudanças significativas nos módulos dos compósitos avaliados, sendo relacionados à uma pequena diferença entre os teores testados e também à influência da dispersão e distribuição das partículas na matriz do PMMA, que podem ter sido mais acentuado no caso da maior concentração de pó de concha (2%) (Karthick; Sirisha; Sankar, 2014).

Com relação ao efeito da irradiação nas amostras, a dosagem utilizada não apresentou uma redução ao módulo de elasticidade, uma vez que não foi possível perceber uma diferença significativa nos resultados encontrados considerando os desvios-padrão existentes.

A Figura 52 traz o gráfico de dispersão da deformação na ruptura dos corpos de prova irradiados (em vermelho) e não irradiados (em azul) de todas as composições.

Figura 52 – Comparação estatística das deformações nas rupturas das composições não irradiadas e irradiadas (25kGy) de PMMA controle e aditivado com pó de concha de ostra.

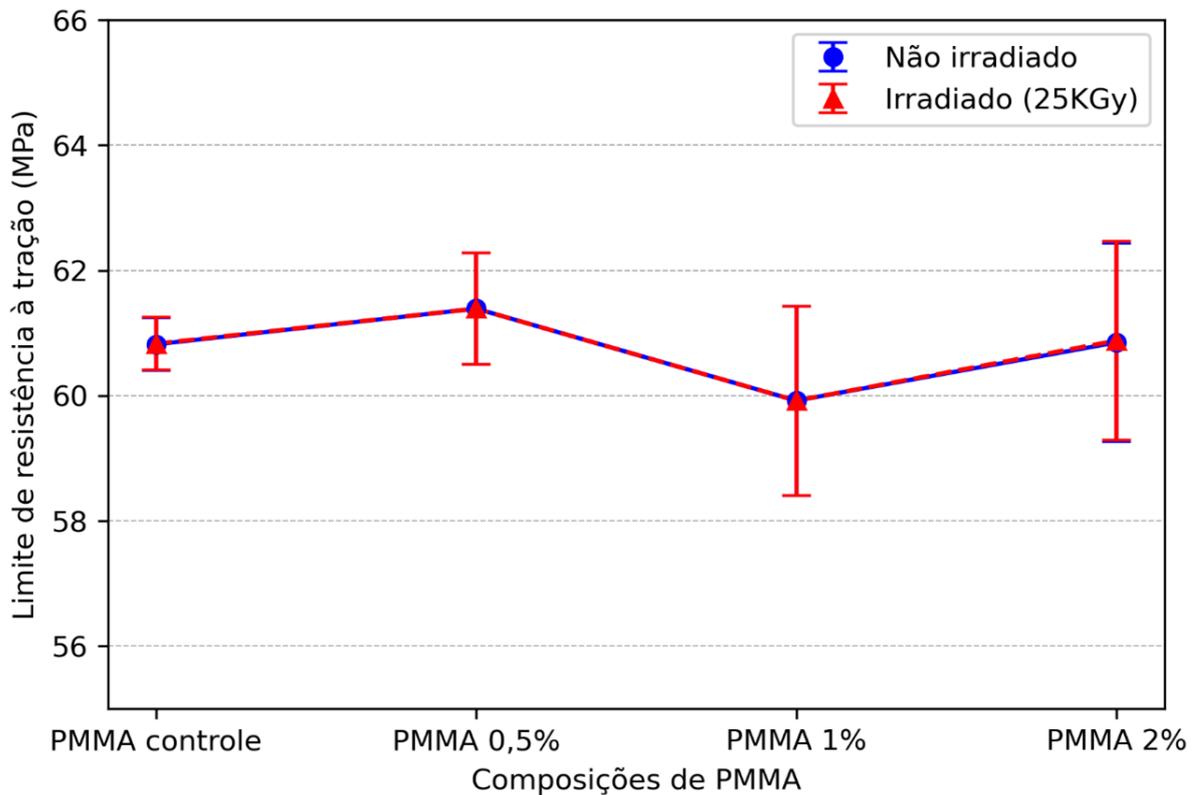


Fonte: Autoria própria

É possível identificar que o acréscimo da carga na matriz de PMMA reduziu o valor da deformação na ruptura, como era esperado, devido ao aumento da rigidez do sistema. As composições irradiadas não apresentaram resultados distintos dessa propriedade nas composições análogas e também o material controle em ambas situações.

Abaixo, é apresentada a Figura 53 que traz os resultados da propriedade de resistência à tração.

Figura 53 – Comparação estatística dos limites de resistência à tração das composições não irradiadas e irradiadas (25kGy) de PMMA controle e aditivado com pó de concha de ostra.



Fonte: Autoria própria

Considerando os desvios-padrão existentes, a adição da carga nas concentrações estudadas ou a irradiação não ocasionaram alterações nos valores de resistência à tração do PMMA controle e os respectivos compósitos em ambos casos.

Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos apontam que apesar do material passar pelo processo de irradiação, as propriedades mecânicas não são reduzidas, indicando que os corpos de prova não têm suas propriedades mecânicas influenciadas nessa faixa de dose aplicada, mas há alteração pelo aumento da concentração da carga nos compósitos. O aumento da rigidez dos compósitos, decréscimo da deformação na ruptura e

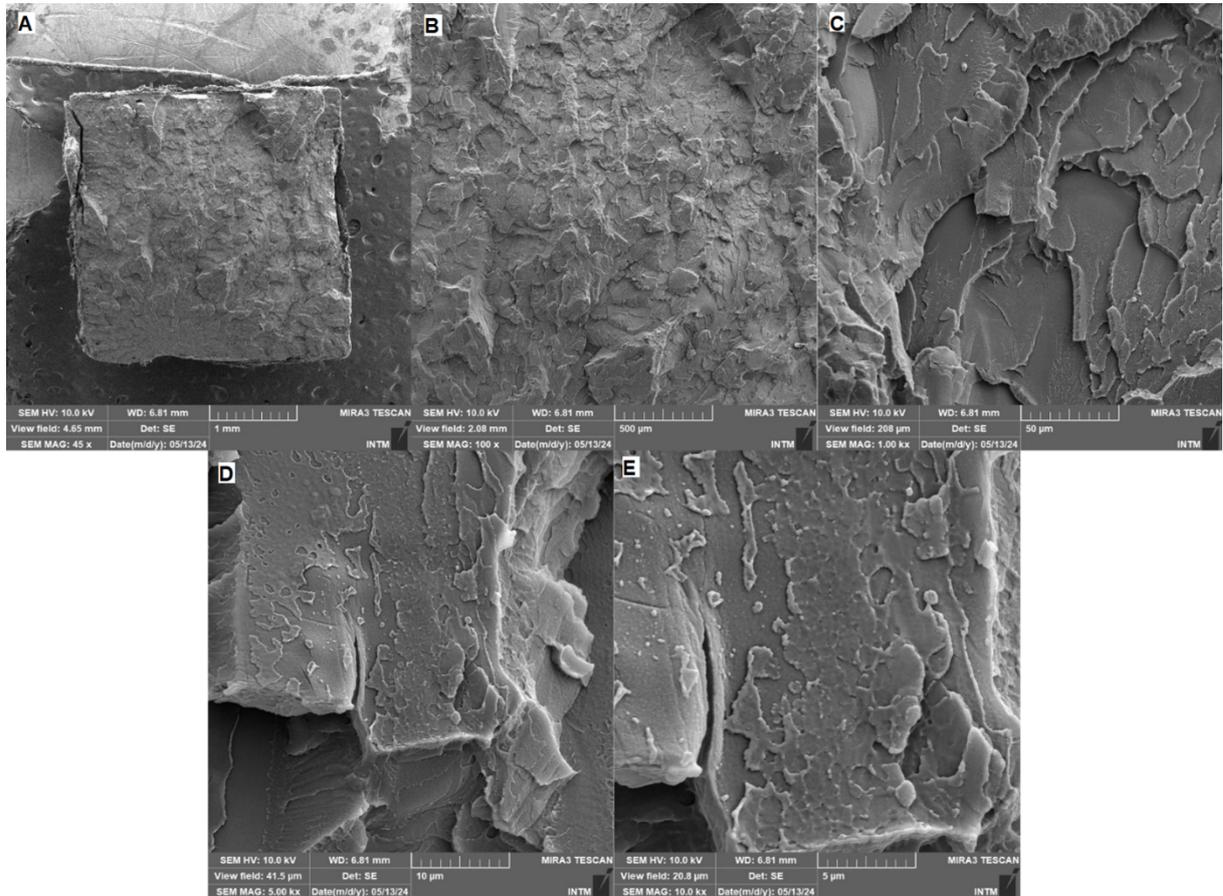
inalteração da resistência à tração são indicativos de um reforço mecânico após a adição da carga na matriz do PMMA.

4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS CORPOS DE PROVA

Há 5 quadros com imagens em ampliações distintas nas Figuras 54, 55, 57 e 58, sendo chamados de A, B, C, D e E. O quadro A possui a menor ampliação de imagem (escala de 1mm), sendo possível analisar por inteiro superfície de fratura do corpo de prova e os demais quadros, em ordem alfabética, são respectivamente maiores ampliações, chegando até a escala de 5 μ m (quadro E).

Na Figura 54 é possível se analisar a estrutura superficial de ruptura de um corpo de prova de PMMA sem a adição de carga (PMMA controle). Ao analisar as regiões dessa superfície, é possível se identificar que o processo de ruptura se decorreu de forma frágil, sendo compatível com o que a literatura descreve sobre o processo de ruptura para o PMMA sem adição de carga (Kiziltas *et al.*, 2015; Ali; Karim; Buang, 2015).

Figura 54 – MEV da superfície de fratura do PMMA controle em ampliações de 45, 100, 1000, 5000 e 10000x (Quadro A – E respectivamente)

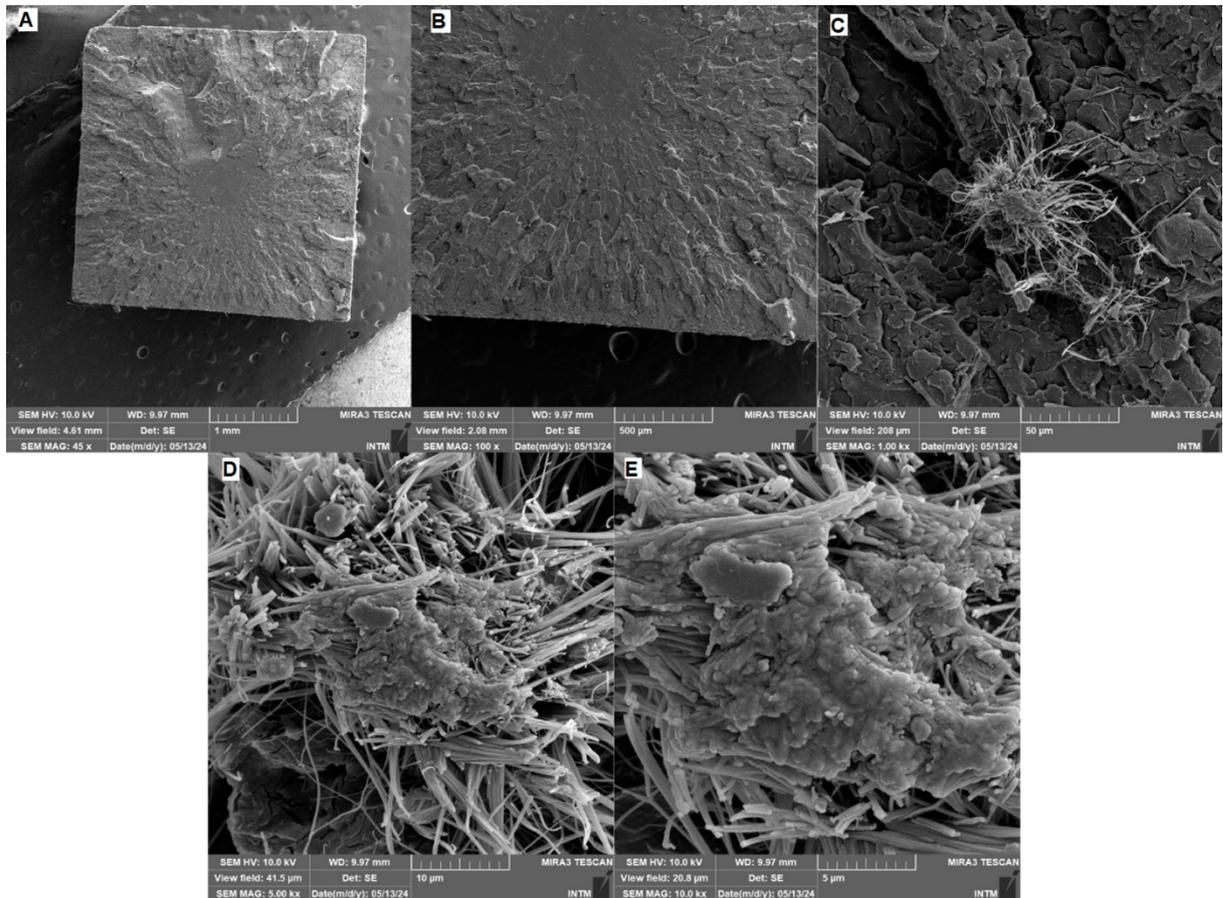


Fonte: Autoria própria

As Figuras 55, 57 e 58 apresentam micrografias das amostras com 0,5%, 1% e 2% de pó de concha. Devido aos baixos teores de partículas adicionados, não foi possível identificar claramente as partículas de pó de concha na matriz de PMMA em nenhuma das composições estudadas. A não observação de aglomerados de partículas é um indicativo da boa distribuição e dispersão das partículas conseguidas através do processamento por extrusão.

Na Figura 55, é possível identificar em alguns pontos anomalias na superfície de ruptura do compósito de PMMA 0,5% de carga, mostradas em ampliação nas imagens C, D e E. As estruturas anômalas, evidenciam uma interferência direta do incremento da carga na deformação da matriz de PMMA. A incidência dessas anomalias é pequena e visando avaliar se podem ter sido ocasionadas pela presença de carga foi feito EDS da amostra (Figura 55).

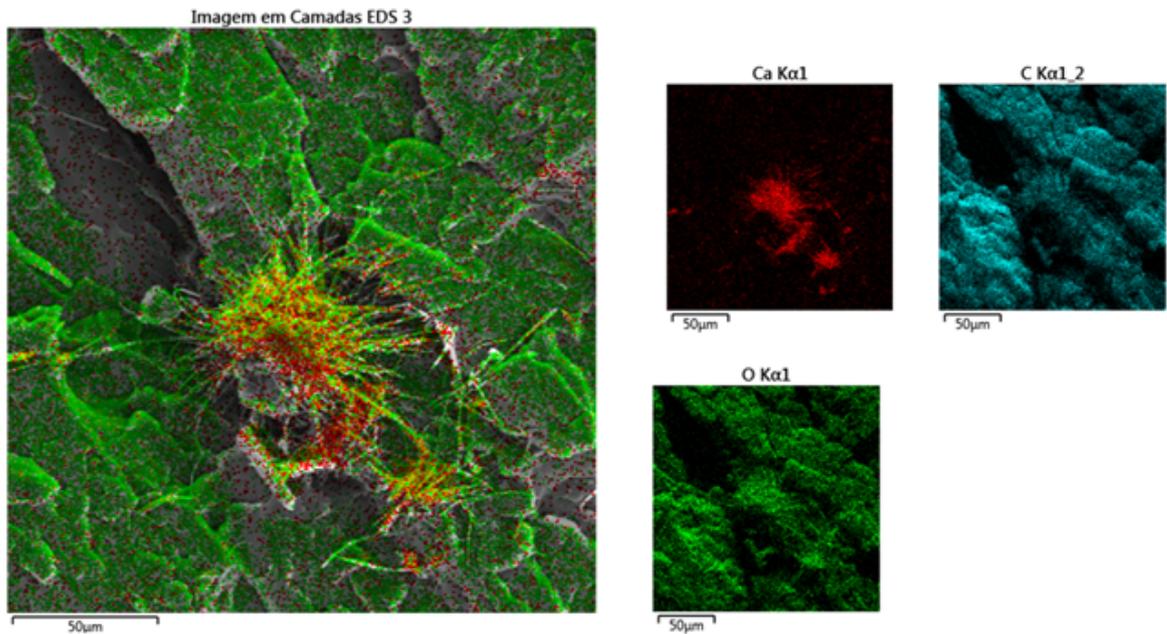
Figura 55 – MEV da superfície de fratura do PMMA com 0,5% de pó de concha de ostras nas ampliações de 45, 100, 1000, 5000 e 10000x (Quadro A – E respectivamente)



Fonte: Autoria própria

Ao realizar o EDS sobre a estrutura anômala, é possível se identificar que há a presença em maior abundância do carbonato de cálcio, sendo a evidência principal da interferência do pó de concha no processo de ruptura dos corpos de prova. A morfologia dessas deformações indica que nessas regiões houve uma maior dificuldade de ruptura, visto que há formação de filamentos de PMMA em direção vertical, o que não ocorre no processo de ruptura do PMMA controle. Observe a Figura 56 (abaixo), evidenciando a concentração de carbonato de cálcio sobre a deformação.

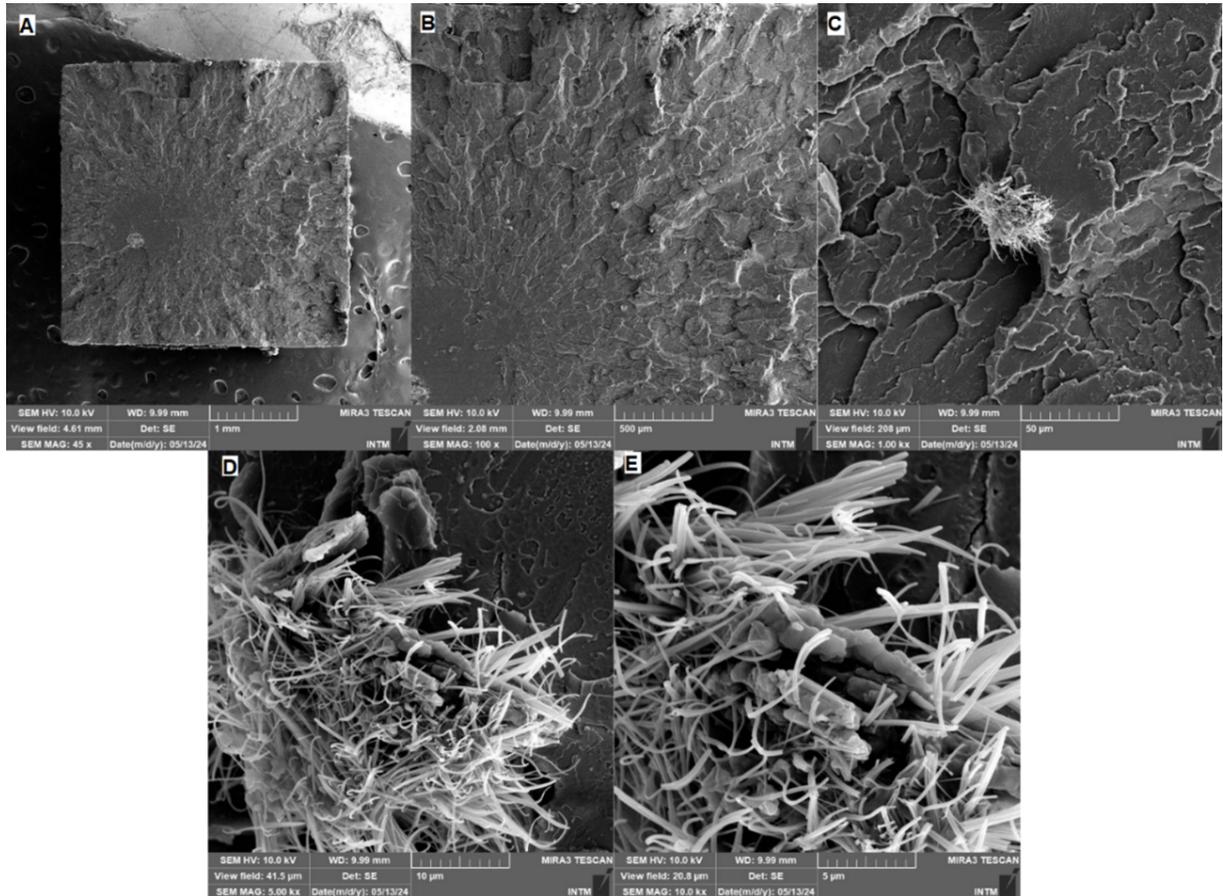
Figura 56 – EDS de deformação na superfície de fratura do PMMA com 0,5% de pó de concha de ostras



Fonte: Autoria própria

Na Figura [57](#) é possível identificar que o fenômeno que ocorreu com o compósito de 0,5% também ocorreu na composição de 1% de pó de concha na matriz de PMMA. Tal repetição morfológica na superfície de ruptura dos corpos de prova dos compósitos indica que o incremento da carga afeta realmente o processo de ruptura do PMMA. Porém a baixa incidência dessas estruturas indica que a dispersão de carga foi eficiente.

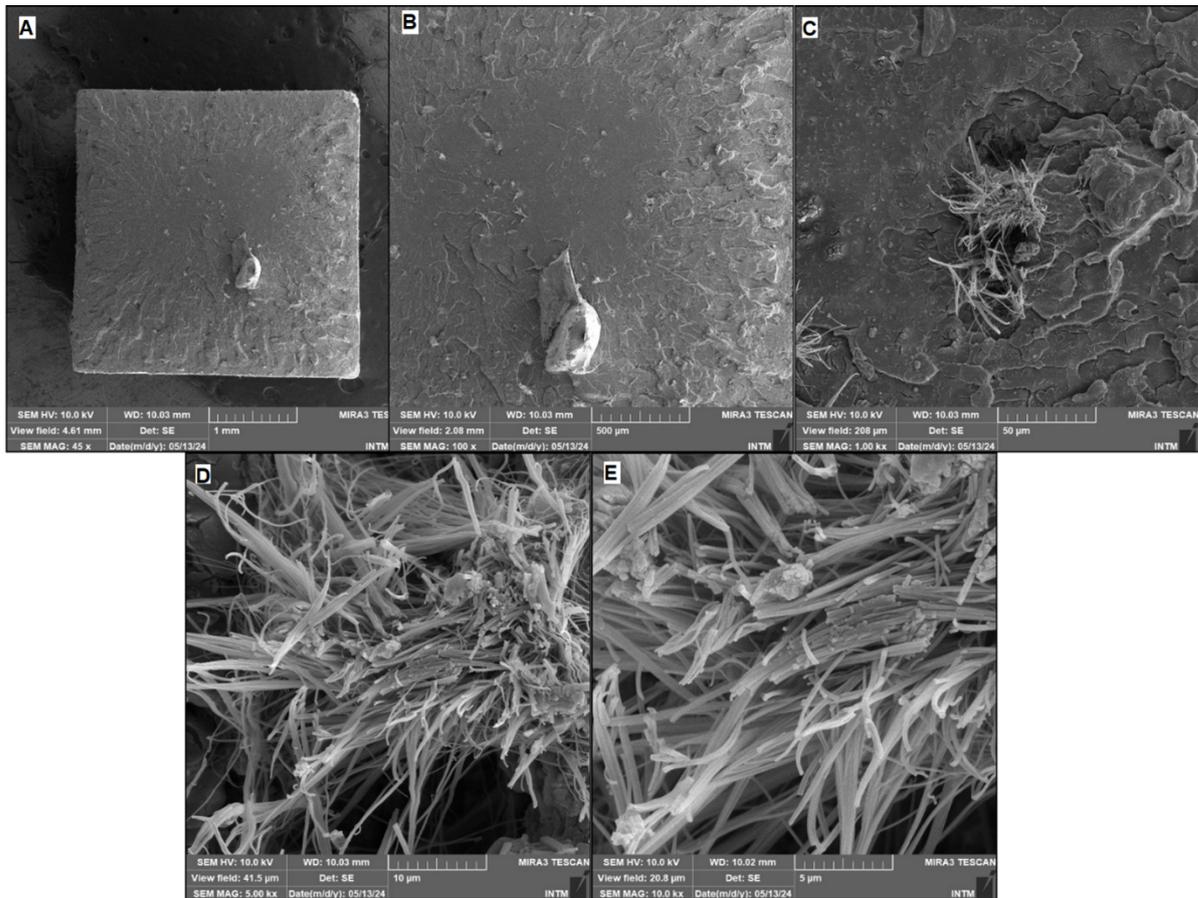
Figura 57 – MEV da superfície de fratura do PMMA com 1% de pó de concha de ostras nas ampliações de 45, 100, 1000, 5000 e 10000x (Quadro A – E respectivamente)



Fonte: Autoria própria

Na composição de 2% de pó de concha no PMMA, é visto um leve aumento da incidência de deformações na superfície de ruptura, evidenciando que há uma relação da concentração da carga com o aumento na incidência dessas estruturas. Ao realizar o EDS sobre essas estruturas, é possível identificar uma alta concentração de carbonato de cálcio. Observe a Figura [58](#), a qual apresenta o MEV da superfície de fratura do compósito de 2%.

Figura 58 – MEV da superfície de fratura do PMMA com 2% de pó de concha de ostras nas ampliações de 45, 100, 1000, 5000 e 10000x (Quadro A – E respectivamente).

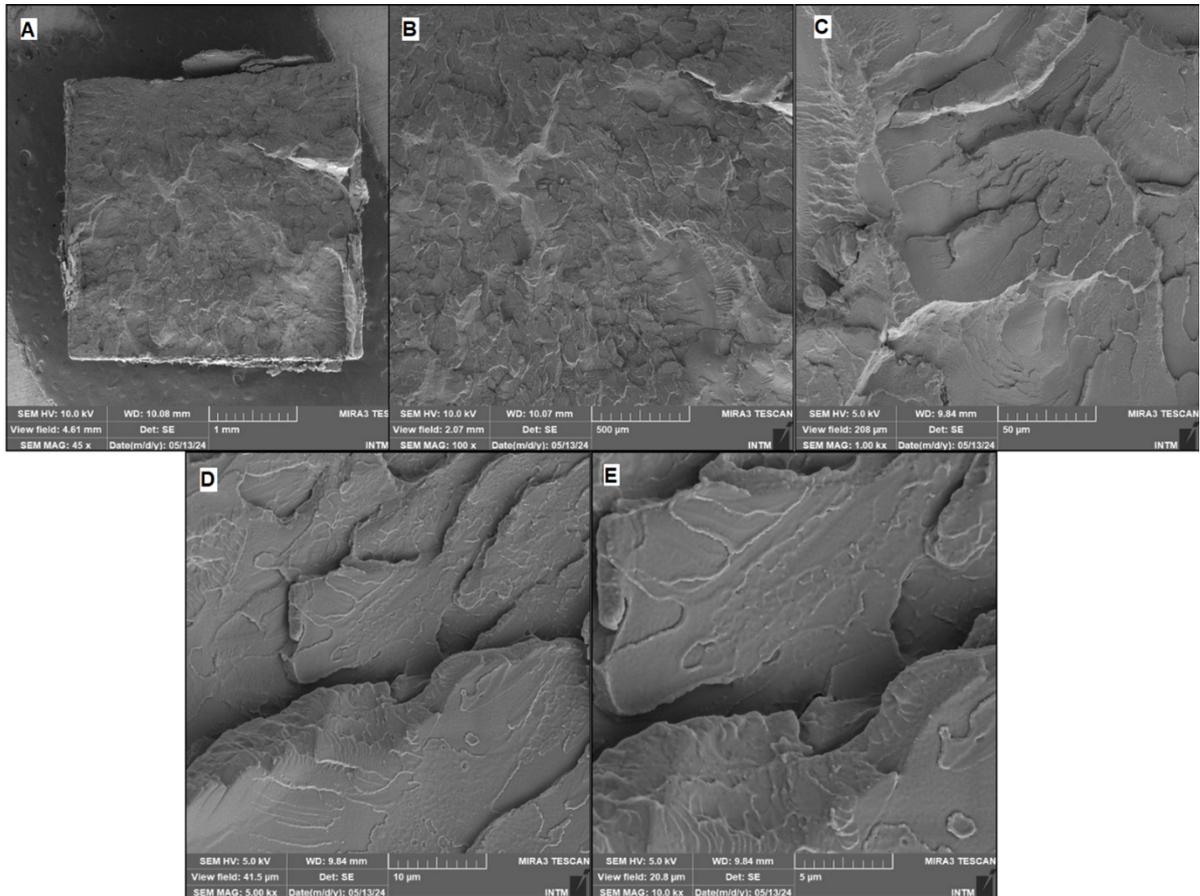


Fonte: Autoria própria

O MEV dos corpos de prova que foram submetidos ao processo de irradiação tiveram que ser realizado em voltagem menor, sendo empregado 5kV para a varredura. Tal fato decorreu-se ao se perceber que a aplicação de 10kV, como fora realizado nas superfícies dos corpos de prova não irradiados, gerou degradação nas regiões analisadas, formando-se fissões sobre a superfície, danificando-as.

Ademais, a estrutura observada da superfície de ruptura do corpo de prova irradiado do PMMA controle é semelhante, morfologicamente, à estrutura do não irradiado. Tal característica apresentada em ambos os casos evidencia o padrão do processo de ruptura frágil de tais corpos de prova. Observe tal semelhança na Figura 59 que apresenta o MEV da superfície de ruptura do corpo de prova de PMMA sem a adição de carga e submetido ao processo de irradiação por radiação gama.

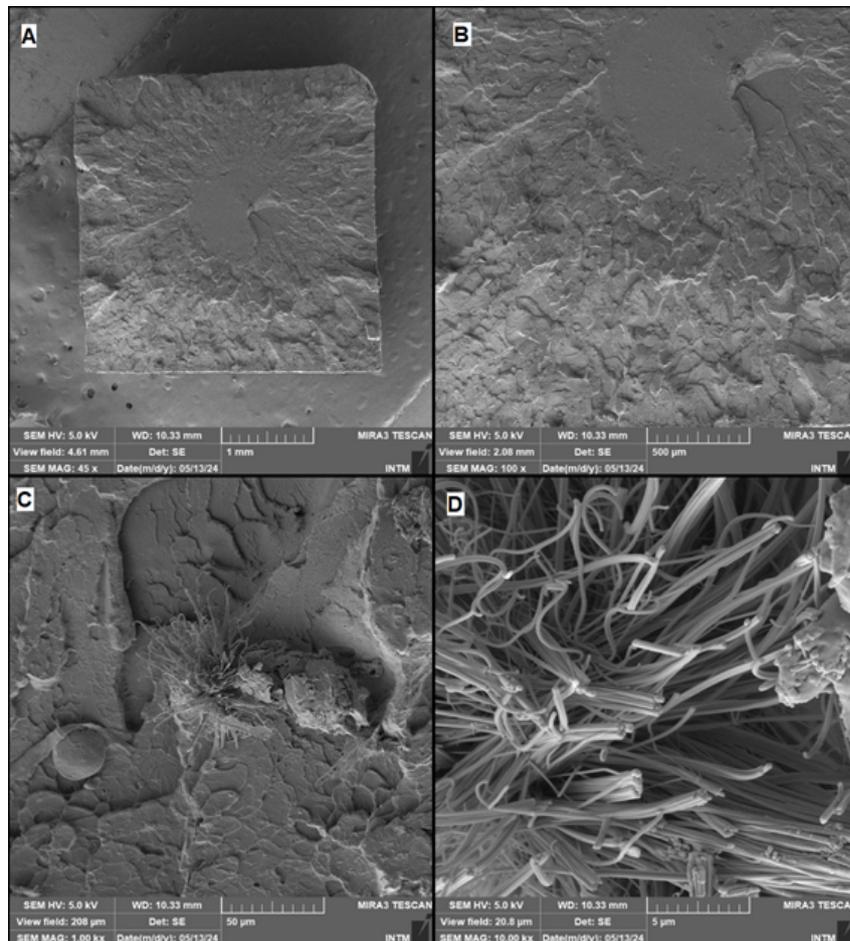
Figura 59 – MEV da superfície de fratura do PMMA controle exposto à radiação gama na dose 25kGy por fonte de Co 60 (taxa de 0,948kGy/h) nas ampliações de 45, 100, 1000, 5000 e 10000x (Quadro A – E respectivamente)



Fonte: Autoria própria

O MEV realizado na superfície de ruptura do corpo de prova irradiado do PMMA com 0,5% de pó de concha apresentou deformações semelhantes aos compósitos não irradiados, comprovando que a presença da carga afeta o padrão de ruptura dos corpos de prova de PMMA, sendo atribuído a uma possível interação superficial entre a matriz polimérica e o pó de concha de ostra. Observe a Figura [60](#), a qual apresenta a superfície de ruptura em ampliações distintas.

Figura 60 – MEV da superfície de fratura do PMMA com 0,5% de carga exposto à radiação gama na dose de 25kGy por fonte de Co 60 (taxa de 0,948kGy/h) ampliações de 45, 100, 1000 e 10000x (Quadro A – D respectivamente).



Fonte: Autoria própria

De forma geral, os resultados obtidos no módulo elástico, resistência à tração e deformação na ruptura dos corpos de prova não irradiados são consistentes com a análise viscosimétrica, visto que não houve uma modificação significativa da resistência à tração e à deformação na ruptura, indicando que não há uma interação química significativa entre a carga e a matriz de PMMA (Aquino *et al.*, 2023). A redução em tais parâmetros estão relacionados ao aumento da rigidez do sistema com a carga, ou seja, o aumento apenas do módulo elástico evidencia que a melhora nessa propriedade é ocasionada mais por interações superficiais da carga com a matriz.

As composições irradiadas obtiveram os resultados de forma semelhante aos análogos não irradiados, indicando que apesar de sofrerem degradações radiolíticas, os compósitos irradiados, têm o módulo elástico aumentado de acordo com o aumento da concentração na matriz polimérica.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A adição do pó de conchas de ostras ao PMMA influencia diversas propriedades do material, apresentando tanto benefícios quanto desafios. Observou-se que intrinsecamente o pó de concha tende a se aglomerar, e ao ser adicionado em corpos de prova, tornam-os opacos. Quando irradiados, ocorre o amarelamento. A análise viscosimétrica indicou que a radiação gama na dose de 25 kGy ocasionou cisão das cadeias de PMMA. A presença do pó de concha não ofereceu proteção radiolítica à matriz nas concentrações testadas, evidenciando uma maior degradação. Esse efeito foi corroborado pelos dados da análise viscosimétrica.

As análises espectroscópicas de FTIR não apresentaram novas bandas em todas as amostras, mas houve um aumento na intensidade das bandas existentes, indicando possíveis mudanças na estrutura química. O espectro UV-Vis dos compósitos irradiados revelou o aparecimento de novas bandas, atribuídas à formação conjunta de produtos da radiólise do carbonato de cálcio e do PMMA. A análise térmica revelou que não houve alterações significativas nas amostras não irradiadas. Contudo, o efeito combinado da radiação e da adição do pó de concha resultou em um reforço térmico, sugerindo um novo perfil térmico do sistema.

Em relação às propriedades mecânicas, observou-se um bom reforço nos corpos de prova irradiados e não irradiados com o pó de concha, elevando o módulo de elasticidade da matriz de PMMA em aproximadamente 40 MPa, além de reduzir a deformação na ruptura e manter a resistência à tração. Tais melhorias foram vistas em ambos sistemas.

Embora a adição de pó de concha ao PMMA não ofereça proteção radiolítica, o incremento de um material proveniente de resíduo descartado proporcionou melhorias nas propriedades mecânicas e apresentou um reforço térmico quando exposto à radiação gama. Este estudo demonstra a viabilidade do uso de resíduos descartáveis, como a concha de ostra, em materiais de grande valia na indústria, reduzindo custos de produção e promovendo soluções práticas e sustentáveis. Por fim, recomenda-se um estudo mais detalhado sobre as características químicas do pó das conchas das ostras irradiadas a fim de se compreender os produtos da sua radiólise e como seus radicais podem interagir com a matriz polimérica do PMMA.

REFERÊNCIAS

AFIO, A.; LOLO, K.; KASSEGNE, K. A.; AZOUMA, Y. O.; FOLTETE, E. **Mechanical characterization of two amorphous polymers in traction-compression test using a viscoelasticimeter.** 2019.

ALAM, A.; ARIF, S.; ANSARI, A. H. Mechanical and morphological study of synthesized pmma/caco3 nano composites. In: IOP PUBLISHING. **IOP conference series: materials science and engineering.** [S.l.], 2017. v. 225, n. 1, p. 012222.

ALI, U.; KARIM, K. J. B. A.; BUANG, N. A. A review of the properties and applications of poly (methyl methacrylate)(pmma). **Polymer Reviews**, Taylor & Francis, v. 55, n. 4, p. 678–705, 2015.

AQUINO, K. A. S.; LIMA, I. S.; ARAÚJO, E. S. **Effects of gamma irradiation on pmma: radiolytic stabilization with hals additive and influence on the shape of the sample.** 2005.

AQUINO, K. A. d. S.; OLIVEIRA, D. L. S. d.; SANTOS, R. F. d. S.; ARAÚJO, E. S. Study of commercial additive effects on the poly (methyl methacrylate) exposed to gamma irradiation by viscosimetric analysis. **Materials Research**, SciELO Brasil, v. 26, p. e20230382, 2023.

AQUINO, K. A. S.; RODRIGUES, B. O. S.; ARAÚJO, E. S.; LIMA, N. B.; ESTOLANO, A.; NASCIMENTO, H. C. B.; SANTOS, T. F., 2022.

ARAÚJO, V. H. **Efeitos Da Radiação Gama No Poli(Metacrilato De Metila).** Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal De Pernambuco, Brasil, 1995.

ASTM. Standard test method for tensile properties of plastics. In: **ASTM Standard.** [S.l.: s.n.], 2014.

AVELLA, Maurizio; ERRICO, Maria Emanuela; MARTUSCELLI, Ezio. Novel PMMA/CaCO₃ nanocomposites abrasion resistant prepared by an in situ polymerization process. **Nano letters**, v. 1, n. 4, p. 213-217, 2001.

BAGAL, D. K.; PANDA, S. K.; BARUA, A.; JEET, S.; PATTANAIK, A. K.; PATNAIK, D. Parametric appraisal of cnc micro-drilling of aerospace material (pmma) using taguchi-based edas method. In: SPRINGER. **Advances in Mechanical Processing and Design: Select Proceedings of ICAMPD 2019**. [S.l.], 2021. p. 449–458.

BARABAS, M.; MUDELSEE, M.; WALTHER, R.; MANGINI, A. Dose-response and thermal behaviour of the esr signal at $g = 2.0006$ in carbonates. **Quaternary Science Reviews**, Elsevier, v. 11, n. 1-2, p. 173–179, 1992.

BOUZID, L.; HIADSI, S.; BENSALD, M.; FOUAD, F. Molecular dynamics simulation studies of the miscibility and thermal properties of pmma/ps polymer blend. **Chinese Journal of Physics**, Elsevier, v. 56, n. 6, p. 3012–3019, 2018.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artiber Editora, 2002.

CAO, Q.; WU, Q.; DAI, L.; SHEN, X.; SI, C. A well-defined lignin-based filler for tuning the mechanical properties of polymethyl methacrylate. **Green Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 23, n. 6, p. 2329–2335, 2021.

CHAPIRO, A. **Radiation chemistry of polymers**. Radiation Research Supplement, JSTOR, v. 4, p. 179–191, 1964.

CHARLESBY, A. Atomic radiation and polymers: international series of monographs on radiation effects in materials. [S.l.]: **Elsevier**, 2016.

CHEN, Y.; FUCHISE, K.; SATOH, T.; KAKUCHI, T. Group transfer polymerization of acrylic monomers. Anionic Polymerization: Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications, **Springer**, p. 451–494, 2015.

CHIERIGHINI, D.; BRIDI, R.; ROCHA, A. d.; LAPA, K. Possibilidades do uso das conchas de moluscos. In: **International Workshop advances in cleaner production**. [S.l.: s.n.], 2011. v. 3.

CLOUGH, R. L.; SHALABY, S. W. **Radiation effects on polymers**. Washington, DC (United States); American Chemical Society, 1991.

COSTA, G. K. de A.; SILVA, S. P. A. da; TRINDADE, M. R. C. M.; SANTOS, F. L. D.; CARREIRA, R. S.; MASSONE, C. G.; SANT'ANA, O. D.; SILVA, S. M. B. C. da. Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) and histological changes in

anomalocardia brasiliensis and crassostrea rhizophorae from pernambuco, brazil after the 2019 oil spill. **Marine Pollution Bulletin**, Elsevier, v. 192, p. 115066, 2023.

COSTA, L. C.; MANDU, M. A. L. G. M. R.; MARIA, L. C. d. S.; MARQUES, M. R. d. C. Resinas poliméricas reticuladas com ação biocida: atual estado da arte. **Polímeros**, SciELO Brasil, v. 25, n. 4, p. 414–423, 2015.

DIAS, T. L. P.; ROSA, R. S.; DAMASCENO, L. C. P. Aspectos socioeconômicos, percepção ambiental e perspectivas das mulheres marisqueiras da reserva de desenvolvimento sustentável ponta do tubarão (rio grande do norte, brasil). **Gaia Scientia**, v. 1, n. 1, p. 25–35, 2007.

FAGUNDES, T. F. d. S.; SILVA, L. B. d. Potencial uso dos resíduos de conchas de moluscos: uma revisão. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 3, p. 11, Mar 2022.

FENG, X.; JIANG, S.; ZHANG, F.; WANG, R.; ZHAO, Y.; ZENG, M. Shell water-soluble matrix protein from oyster shells promoted proliferation, differentiation and mineralization of osteoblasts in vitro and vivo. **International Journal of Biological Macromolecules**, Elsevier, v. 201, p. 288–297, 2022.

GUILLET, J. **Polymer Photophysics Photochemistry**. [S.I.]: CUP Archive, 1985.

HERRERA, E.; URENA-NUNEZ, F.; LOYA, A. D. Lithium carbonate Li_2CO_3 as a material for thermal neutron fluence measurements. **Applied radiation and isotopes**, Elsevier, v. 63, n. 2, p. 241–246, 2005.

HUANG, C.-C.; LIU, C.-Y. Peculiar alpha-beta relaxations of syndiotactic-poly (methyl methacrylate). **Polymer**, Elsevier, v. 225, p. 123760, 2021.

INTERMEDICAL. **Cirurgia cardíaca**. Intermedicalbr, 2023.

ISHIGAKI, I.; YOSHII, F. Radiation effects on polymer materials in radiation sterilization of medical supplies. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. **Radiation Physics and Chemistry**, Elsevier, v. 39, n. 6, p. 527–533, 1992.

KARTHICK, R.; SIRISHA, P.; SANKAR, M. R. Mechanical and tribological properties of pmma-sea shell based biocomposite for dental application. **Procedia materials science**, Elsevier, v. 6, p. 1989–2000, 2014.

KIM, S. B.; KIM, Y. J.; YOON, T. L.; PARK, S. A.; CHO, I. H.; KIM, E. J.; KIM, I. A.; SHIN, J.-W. The characteristics of a hydroxyapatite–chitosan–pmma bone cement. **Biomaterials**, Elsevier, v. 25, n. 26, p. 5715–5723, 2004.

KIZILTAS, E. E.; KIZILTAS, A.; BOLLIN, S. C.; GARDNER, D. J. Preparation and characterization of transparent pmma–cellulose-based nanocomposites. **Carbohydrate polymers**, Elsevier, v. 127, p. 381–389, 2015.

KORNACKA, E. M. Radiation-induced oxidation of polymers. Applications of ionizing radiation in materials processing, **Institute of Nuclear Chemistry and Technology Warszawa**, Poland, v. 1, p. 183–192, 2017.

KOROBENICHEV, O.; PALETSKY, A.; GONCHIKZHAPOV, M.; GLAZNEV, R.; GERASIMOV, I.; NAGANOVSKY, Y.; SHUNDRINA, I.; SNEGIREV, A. Y.; VINU, R. Kinetics of thermal decomposition of pmma at different heating rates and in a wide temperature range. **Thermochimica Acta**, Elsevier, v. 671, p. 17–25, 2019.

LEAL-JUNIOR, A.; PIRES-JUNIOR, R.; FRIZERA, A.; MARQUES, C. A. Influence of uv radiation on mechanical properties of polymer optical fibers. **Polymers**, MDPI, v. 14, n. 21, p. 4496, 2022.

LI, B.; WEI, S.; XUAN, H.; XUE, Y.; YUAN, H. Tailoring fineness and content of nylon-6 nanofibers for reinforcing optically transparent poly (methyl methacrylate) composites. **Polymer Composites**, Wiley Online Library, v. 42, n. 7, p. 3243–3252, 2021.

LIM, Y.-W.; JANG, Y. D.; KIM, J. R.; KIM, H. S.; KIM, J. G.; KIM, J.-J. Application of FTIR on the study of spectroscopic characteristics on emerald from Itabira, Brazil. **Journal of the Mineralogical Society of Korea**, v. 21, 01 2008.

LIMA, I. S.; ARAÚJO, E. S.; AZEVEDO, W. M. Estabilização Radiolítica do Poli (Metacrilato de Metila) para Aplicações que Envolvem Radiação Gama. 2004.

LIMÍRIO, J. P. J. de O.; GOMES, J. M. de L.; REZENDE, M. C. R. A.; LEMOS, C. A. A.; ROSA, C. D. D. R. D.; PELLIZZER, E. P. Mechanical properties of polymethyl methacrylate as a denture base: Conventional versus cad-cam resina systematic

review and meta-analysis of in vitro studies. **The Journal of prosthetic dentistry**, Elsevier, v. 128, n. 6, p. 1221–1229, 2022.

LIN, H.; DAY, D. E.; STOFFER, J. O. Optical and mechanical properties of optically transparent poly (methyl methacrylate) composites. **Polymer Engineering & Science**, Wiley, v. 32, n. 5, p. 344–350, 1992.

MA, X.; ZHOU, B.; DENG, Y.; SHENG, Y.; WANG, C.; PAN, Y.; WANG, Z. Study on CaCO_3 /PMMA nanocomposite microspheres by soapless emulsion polymerization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Elsevier, v. 312, n. 2-3, p. 190–194, 2008.

MANAN, W. N. A. A.; AZIZ, N. A. A. Optimization of soil ph by using calcium carbonate (CaCO_3) obtained from seashell waste. **Gading Journal for Science and Technology**, Universiti Teknologi MARA Cawangan Pahang, v. 1, n. 1, p. 81–86, 2018.

MEYDAN, T. G. S.; MOOSAVI, S. S.; SABOURI, Z.; DARROUDI, M. Green synthesis of CaCO_3 nanoparticles for photocatalysis and cytotoxicity. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, Springer, v. 46, n. 5, p. 727–734, 2023.

MIRANDA, L.; LUGAO, A.; MACHADO, L.; RAMANATHAN, L. Crosslinking and degradation of pvp hydrogels as a function of dose and pvp concentration. **Radiation Physics and Chemistry**, Elsevier, v. 55, n. 5-6, p. 709–712, 1999.

MOHAMMED, M.; EL-SADEK, M. A.; YAHIA, I. Optical linearity and bandgap analysis of rhb-doped pmma/fto polymeric composites films: A new designed optical system for laser power attenuation. **Optics & Laser Technology**, Elsevier, v. 121, p. 105823, 2020.

MONSORES, K. G. de C.; SILVA, A. O. da; OLIVEIRA, S. d. S.; RODRIGUES, J. G. P.; WEBER, R. P. Influence of ultraviolet radiation on polymethylmethacrylate (pmma). **Journal of Materials Research and Technology**, Elsevier, v. 8, n. 5, p. 3713–3718, 2019.

NAIKWADI, A. T.; SHARMA, B. K.; BHATT, K. D.; MAHANWAR, P. A. Gamma radiation processed polymeric materials for high performance applications: a review. **Frontiers in Chemistry**, Frontiers Media SA, v. 10, p. 837111, 2022.

NAYAK, D.; CHOUDHARY, R. B. Augmented optical and electrical properties of pmma-zns nanocomposites as emissive layer for oled applications. **Optical Materials**, Elsevier, v. 91, p. 470–481, 2019.

NEGRON-MENDOZA, A.; URIBE, R. M.; RAMOS-BERNAL, S.; CAMARGO-RAYA, C.; GOMEZ-VIDALES, V.; KOBAYASHI, K. Calcium carbonate as a possible dosimeter for high irradiation doses. **Applied Radiation and Isotopes**, Elsevier, v. 100, p. 55–59, 2015.

NETO, L. G. R.; BATISTA, M. S. S. Os impactos ambientais da pesca artesanal: Perspectivas de educação ambiental com mulheres marisqueiras. In: UERN. V Semana de Estudos, **Teorias e Práticas Educativas**. Pau dos Ferros/RN, 2014.

NOTO, V. D.; VEZZU, K.; GIFFIN, G. A.; CONTI, F.; BERTUCCO, A. Effect of high pressure co₂ on the structure of pmma: a ft-ir study. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 115, n. 46, p. 13519–13525, 2011.

OLEIWI, J. K.; HAMAD, Q. A.; RAHMAN, H. J. A. Experimental investigation of flexural and impact properties of pmma reinforced by bamboo and rice husk powders. **International Journal of Mechanical Engineering and Technology**, v. 9, n. 10, p. 559–568, 2018.

PAL, M. K.; SINGH, B.; GAUTAM, J. Thermal stability and uv-shielding properties of polymethyl methacrylate and polystyrene modified with calcium carbonate nanoparticles. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science+ Business Media BV, v. 107, n. 1, p. 85–96, 2012.

PATIL, M. T.; LAKSHMINARASIMHAN, S.; SANTHOSH, G. Optical and thermal studies of host poly (methyl methacrylate)(pmma) based nanocomposites: A review. *Materials Today: Proceedings*, **Elsevier**, v. 46, p. 2564–2571, 2021.

PHUONG, D. N.; CHI, N. K.; MINH, T. L.; LUAT, H. H.; TRUYEN, C. Q.; LAM, T. D. Preparation of caco₃ nano and microparticles from phosphogypsum of dinh vu dap plant, viet nam. **Vietnam Journal of Chemistry**, Wiley Online Library, v. 59, n. 4, p. 440–445, 2021.

PLAV, B.; KOBE, S.; OREL, B. Identification of crystallization forms of caco₃ with ftir spectroscopy. **Kovine Zlitine Tehnol**, v. 33, n. 6, 1999.

PUIŠO, J.; ADLIENĖ, D.; GUOBIENE, A.; PROSYCEVAS, I.; PLAIPAITE-NALIVAİKO, R. Modification of ag–pvp nanocomposites by gamma irradiation. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 176, n. 19, p. 1562–1567, 2011.

QIN, D.; GUO, J.; LIANG, M.; QIN, L.; CHEN, L.; HE, W. Modification of surface characteristics of ophthalmic biomaterial-polymethyl methacrylate induced by cobalt 60 gamma irradiation. Plos one, **Public Library of Science San Francisco**, CA-USA, v. 18, n. 9, p. e0291344, 2023.

RAHMAN, F.; CARBAUGH, D. J.; WRIGHT, J. T.; RAJAN, P.; PANDYA, S. G.; KAYA, S. A review of polymethyl methacrylate (pmma) as a versatile lithographic resist—with emphasis on uv exposure. **Microelectronic Engineering**, Elsevier, v. 224, p. 111238, 2020.

RAI, V.; MUKHERJEE, C.; JAIN, B. Optical properties (uv-vis and ftir) of gamma irradiated polymethyl methacrylate (pmma). **arXiv preprint** arXiv:1611.02129, 2016.

RAMASAMY, V.; ANAND, P.; SURESH, G. Synthesis and characterization of polymer mediated caco3 nanoparticles using limestone: a novel approach. **Advanced Powder Technology**, Elsevier, v. 29, n. 3, p. 818–834, 2018.

RASHIDIAN, M.; DORRANIAN, D. Low-intensity uv effects on optical constants of pmma film. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, Springer, v. 8, p. 1–7, 2014.

RUDKO, V. V.; VORONA, I. P.; BARAN, N. P.; ISHCHEKNO, S. S.; ZATOVSKY, I. V.; CHUMAKOVA, L. S. The mechanism of co2-radical formation in biological and synthetic apatites. **Health physics**, LWW, v. 98, n. 2, p. 322–326, 2010.

SAADATKHAH, N.; GARCIA, A. C.; ACKERMANN, S.; LECLERC, P.; LATIFI, M.; SAMIH, S.; PATIENCE, G. S.; CHAOUKI, J. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—tga. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Wiley Online Library, v. 98, n. 1, p. 34–43, 2020.

SCHULER, A.; SANTOS. Gerenciamento participativo de estuários e manguezais. In: BARROS, H. M.; ESKINAZI-LEÇA, E.; MACEDO, J.; LIMA, T. (Ed.). **Gerenciamento Participativo de Estuários e Manguezais**. Recife: Editora Universitária, 2000. p. 27–38.

SHAHWAN, T.; ZÜNBL, B.; TUNUSOĞLU, Ö.; EROĞLU, A. E. Aas, xrpđ, sem/eds, and ftir characterization of zn²⁺ retention by calcite, calcite–kaolinite, and calcite–clinoptilolite minerals. **Journal of colloid and interface science**, Elsevier, v. 286, n. 2, p. 471–478, 2005.

SHARMA, S.; SETIA, P.; CHANDRA, R.; THAKUR, N. Experimental and molecular dynamics study of boron nitride nanotube-reinforced polymethyl methacrylate composites. **Journal of Composite Materials**, Sage Publications Sage UK: London, England, v. 54, n. 1, p. 3–11, 2020.

SHARMA, T.; AGGARWAL, S.; KUMAR, S.; MITTAL, V.; KALSI, P.; MANCHANDA, V. Effect of gamma irradiation on the optical properties of cr-39 polymer. **Journal of materials science**, Springer, v. 42, p. 1127–1130, 2007.

SHIM, H. E.; LEE, B. M.; LIM, D. H.; NAM, Y. R.; CHOI, P. S.; GWON, H. J. A comparative study of gamma-ray irradiation-induced oxidation: polyethylene, poly(vinylidene fluoride), and polytetrafluoroethylene. **Polymers**, MDPI, v. 14, n. 21, p. 4570, 2022.

SIKES, C.; WHEELER, A.; WIERZBICKI, A.; DILLAMAN, R.; LUCA, L. D. Oyster shell protein and atomic force microscopy of oyster shell folia. **The Biological Bulletin**, Marine Biological Laboratory, v. 194, n. 3, p. 304–316, 1998.

SILVA, M. L. F. da; RODRIGUES, R. D.; RAMOS, L. O.; SOUZA, A. S. Uso de polimetilmetacrilato (pmma) em cirurgia bucomaxilofacial: revisão de literatura. **Revista da AcBO**. ISSN 2316-7262, v. 9, n. 3, 2021.

SILVA, R. C. d.; SILVA, L. A. d.; ARAÚJO, P. L. B. d.; ARAÚJO, E. S. d.; SANTOS, R. F. d. S.; AQUINO, K. A. d. S. Zns nanocrystals as an additive for gamma-irradiated poly(vinyl chloride). **Materials Research**, SciELO Brasil, v. 20, n. Suppl 2, p. 851–857, 2018.

SILVA, T. H.; MESQUITA-GUIMARÃES, J.; HENRIQUES, B.; SILVA, F. S.; FREDEL, M. C. The potential use of oyster shell waste in new value-added by-product. Resources, **MDPI**, v. 8, n. 1, p. 13, 2019.

SIMMONS, E. Diffuse reflectance spectroscopy: a comparison of the theories. Applied optics, **Optica Publishing Group**, v. 14, n. 6, p. 1380–1386, 1975.

SOLOMON, O.; CIUTĂ, I. Détermination de la viscosité intrinsèque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité. **Journal of applied polymer science, Wiley Online Library**, v. 6, n. 24, p. 683–686, 1962.

STOILOVA, O.; MANOLOVA, N.; RASHKOV, I. Electrospun poly (methyl methacrylate)/tio₂ composites for photocatalytic water treatment. **Polymers**, MDPI, v. 13, n. 22, p. 3923, 2021.

SURESH, S. S.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Investigation into the mechanical and thermal properties of poly (methyl methacrylate) recovered from light guidance panels with a focus on future remanufacturing and sustainable waste management. **Journal of Remanufacturing**, Springer, v. 7, p. 217–233, 2017.

TARIQ, I.; JAAFAR, M.; RAZAK, S. K. A.; SOHAIMI, W. F. W.; YUSOFF, A. L. Uv/vis dose response of a reusable pmma-nacl polymer composite. **Applied Radiation and Isotopes**, Elsevier, v. 186, p. 110293, 2022.

TRETINNIKOV, O. N.; OHTA, K. Conformation-sensitive infrared bands and conformational characteristics of stereoregular poly (methyl methacrylate) s by variable-temperature ftir spectroscopy. **Macromolecules**, ACS Publications, v. 35, n. 19, p. 7343–7353, 2002.

UNIGEL. Acrigel. Unigel, 2023.

UVIDA, M. C.; TRENTIN, A.; HARB, S. V.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Nanostructured poly (methyl methacrylate)–silica coatings for corrosion protection of reinforcing steel. **ACS Applied Nano Materials**, ACS Publications, v. 5, n. 2, p. 2603–2615, 2022.

VENUGOPAL, B.; CHANDRAN, S.; AJIT, A. Iso 11137: an overview on radiation for sterilization of medical devices and healthcare products. **Medical Device Guidelines and Regulations Handbook**, Springer, p. 121–143, 2022.

WOCHNOWSKI, C.; METEV, S.; SEPOLD, G. Uv–laser-assisted modification of the optical properties of polymethylmethacrylate. **Applied Surface Science**, v. 154–155, p. 706–711, Feb 2000.

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**, Elsevier, v. 142, p. 117–128, 2017.

YAO, Y.; HE, W.; LI, J.; GU, J.; WU, M.; MA, H. Thermal-radiation aging on oriented poly (ether-ether-ketone) sheets. **Journal of Nuclear Materials**, Elsevier, v. 570, p. 153948, 2022.

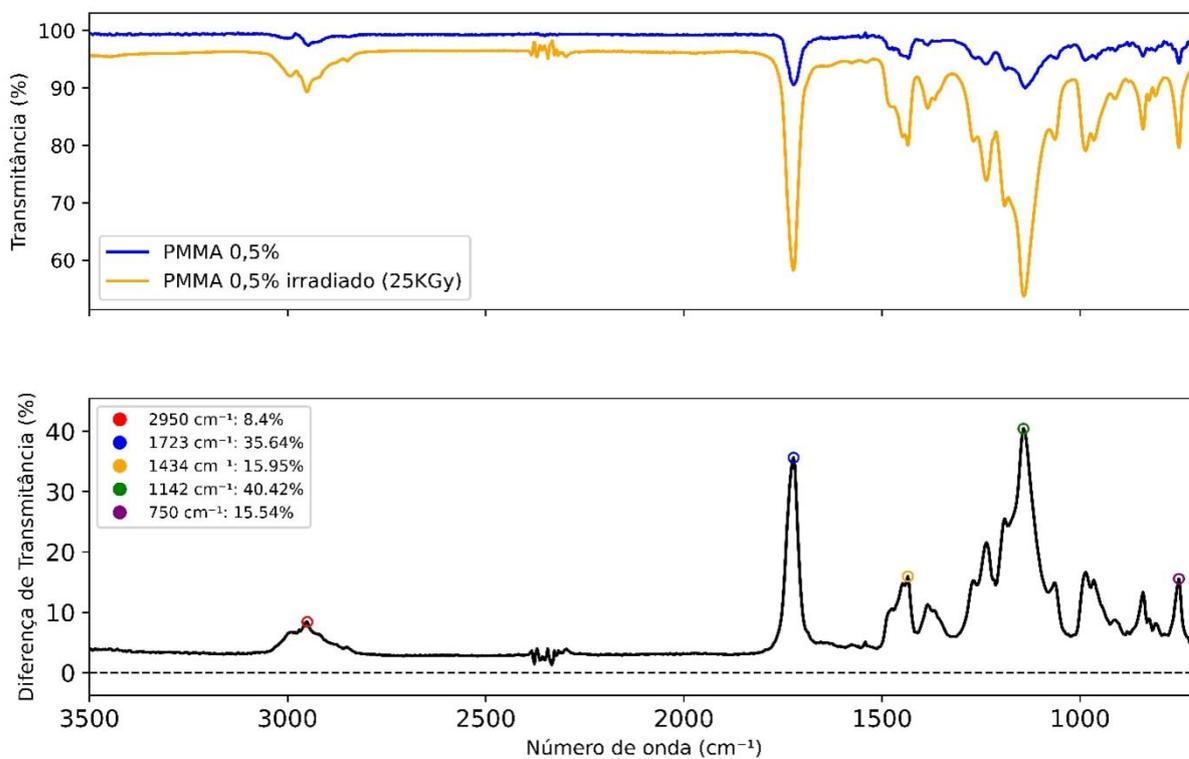
ZAHARESCU, T.; JIPA, S. Qualification of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites to radiation degradation. **Food and Environment Safety Journal**, v. 9, n. 1, 2017.

ZAKI, M.; SHUBAYR, N.; RADWAN, R.; ALASHBAN, Y. Improving photoluminescence, optical and electrical characteristics of pmma films with gamma irradiation. **Physica Scripta**, IOP Publishing, v. 96, n. 12, p. 125880, 2021.

ZARUR, G. D. **Análise de ensaios de tração de diversos corpos de prova poliméricos**. 2016.

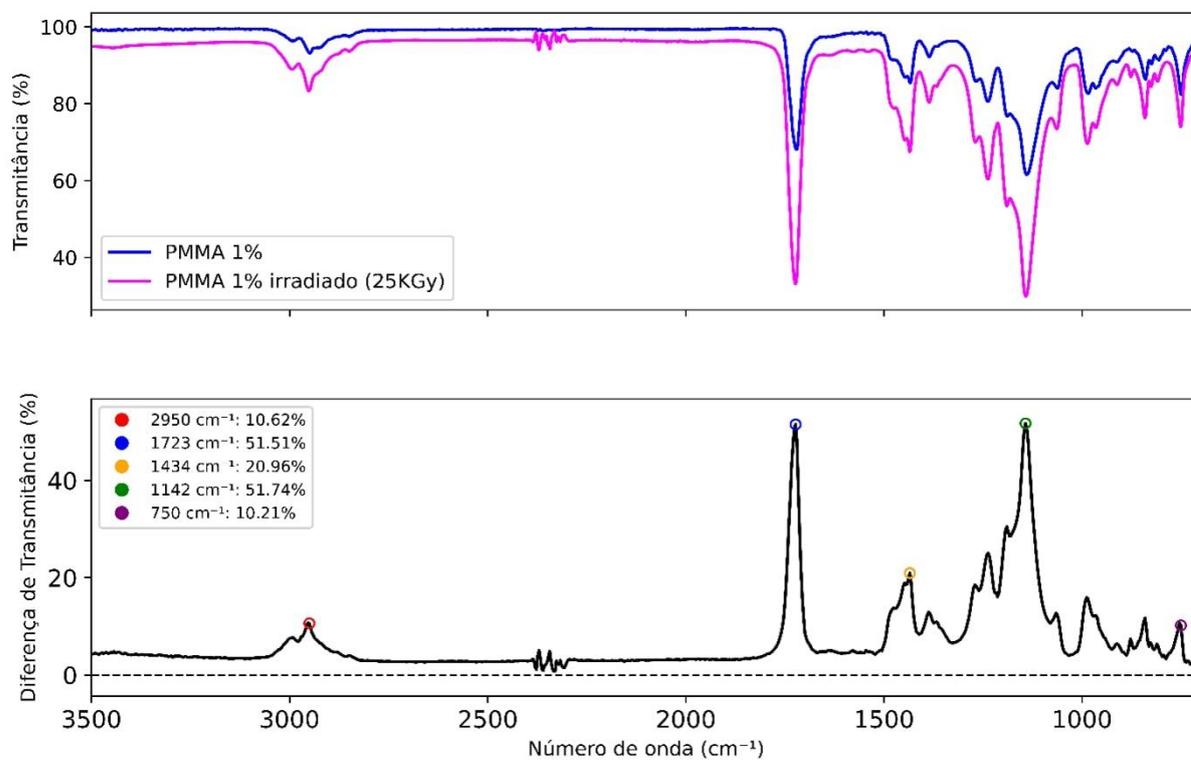
ZHANG, B.; LI, L.; WANG, Z.; XIE, S.; ZHANG, Y.; SHEN, Y.; YU, M.; DENG, B.; HUANG, Q.; FAN, C. et al. Radiation induced reduction: an effective and clean route to synthesize functionalized graphene. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 16, p. 7775–7781, 2012.

APÊNDICE A – ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA EM FTIR DO PMMA ADITIVADO (0,5% DE PÓ DE CONCHA DE OSTRA) NAS DOSES DE 0 E 25 KGY E DIFERENÇA DE TRANSMITÂNCIA



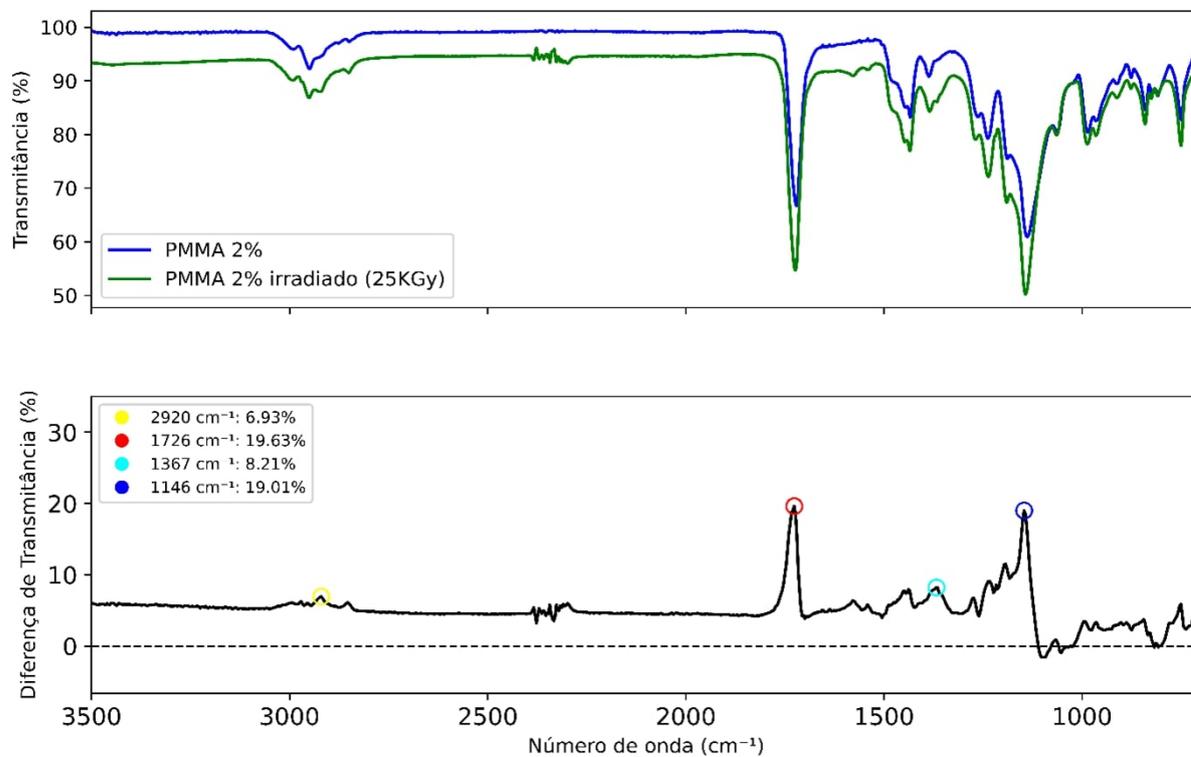
Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE B – ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA EM FTIR DO PMMA ADITIVADO (1% DE PÓ DE CONCHA DE OSTRAS) NAS DOSES DE 0 E 25 KGY E DIFERENÇA DE TRANSMITÂNCIA



Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE C – ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA EM FTIR DO PMMA ADITIVADO (2% DE PÓ DE CONCHA DE OSTRAS) NAS DOSES DE 0 E 25 KGY E DIFERENÇA DE TRANSMITÂNCIA



Fonte: Autoria própria.