



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

ENDERSON JOSÉ DIAS DE MELO

**EFEITOS RADIOLÍTICOS EM NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO
AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL E ÓXIDO DE GRAFENO**

Recife

2025

ENDERSON JOSÉ DIAS DE MELO

**EFEITOS RADIOLÍTICOS EM NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO
AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL E ÓXIDO DE GRAFENO**

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

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

Coorientador: Prof. Dr. Pietro Paolo Jorge C. G. P. de Oliveira e Silva

Recife

2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Melo, Enderson Jose Dias de.

Efeitos radiolíticos em nanocompósitos de poliuretano ambientalmente amigável e óxido de grafeno / Enderson Jose Dias de Melo. - Recife, 2025.

92f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociência, Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2025.

Orientação: Elmo Silvano de Araújo.

Coorientação: Pietro Paolo Jorge C. G. P. de Oliveira e Silva.

Inclui referências e apêndices.

1. Poliuretano à base de água; 2. Polímeros; 3. Radiação gama; 4. Nanocompósito; 5. Propriedades mecânicas; 6. Propriedades térmicas. I. Araújo, Elmo Silvano de. II. Silva, Pietro Paolo Jorge C. G. P. de Oliveira e. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

ENDERSON JOSÉ DIAS DE MELO

**EFEITOS RADIOLÍTICOS EM NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO
AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL E ÓXIDO DE GRAFENO**

Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociência - CTG, 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: 10/03/2025

BANCA EXAMINADORA

Dra. Carolina Lipparelli Morelli (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

Dra. Renata Francisca da Silva Santos (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus pelas inúmeras bênçãos recebidas em minha vida e por ter me dado forças e saúde no desenvolvimento desse trabalho.

À minha esposa, Alessandra Alves, e minhas filhas, Letícia e Lívia, por todo apoio e carinho. Aos meus pais, por todo o incentivo ao longo da minha vida acadêmica. À minha sogra, Maria do Carmo, e minha vizinha, Valquíria, pelo apoio e cuidado com minhas filhas no período de desenvolvimento do mestrado.

Ao meu orientador, professor Elmo Silvano de Araújo, por ter me recebido como orientando e me guiado no meu trabalho.

Ao meu coorientador, professor Pietro Paolo, pelas orientações e incentivos, principalmente para o ingresso no mestrado, e as orientações em toda duração do projeto.

Agradeço às professoras que foram membros das minhas bancas de seminários - Patrícia Araújo, Renata Santos, Thaíses Lima e Kátia Aquino pelas contribuições que possibilitaram o aprimoramento da minha pesquisa. À toda equipe de professores, administrativos e colegas discentes do Departamento de Energia Nuclear – DEN.

À empresa Wohaco Indústria e Comércio Ltda, por fornecer o poliuretano à base de água, DUROTEC PU-Dq, utilizado nesta pesquisa.

Ao Instituto Federal de Pernambuco por possibilitar o desenvolvimento profissional do servidor. Aos colegas docentes e técnicos administrativos da CACTQ, em especial - os amigos Ricardo Marinho, Tereza Raquel e Yslanversson Cassiano – obrigado por todo o apoio; ao amigo Elinaldo Neves e à CACTM pela ajuda nos testes de tração, análise base para o desenvolvimento do meu trabalho.

À Universidade Federal de Pernambuco e ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, por possibilitar a realização deste trabalho. Ao amigo Alan Jonas e a Central Analítica- DCFAR pelas análises realizadas; aos demais laboratórios e departamentos – GAMALAB, Central Multiusuário- DF e laboratório de microscopia do programa de pós-graduação em Ciência de Materiais.

RESUMO

Um nanocompósito polimérico de poliuretano à base de água (WPU) e óxido de grafeno (GO) foi desenvolvido com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e de resistência à radiação gama do polímero original. Amplamente utilizado como revestimento para superfícies, o uso do poliuretano à base de água sugere variações dimensionais, exposição a altas temperaturas, ou até a radiação, como no caso de centrais nucleares. Neste trabalho, foram produzidos filmes de WPU/GO com diferentes percentuais de GO (0,25, 0,5, 0,75, 1 e 2% m/m), com o objetivo de determinar a concentração ótima que resulta no melhoramento das propriedades físicas do sistema polimérico e na sua resistência à radiação gama. Foram investigadas três situações: influência de GO na matriz WPU, influência da radiação gama no WPU, e o efeito combinado da radiação e GO no WPU. As propriedades de tensão na ruptura e módulo de Young aumentaram aproximadamente 78% e 129%, respectivamente, no intervalo de concentração de 0,25 a 1,0% de GO em WPU. A irradiação em doses de 25 a 100 kGy proporcionou alterações significativas na tensão de ruptura e no módulo de Young, com aumentos próximos de 80% e 100%, respectivamente, no WPU. O efeito combinado, radiação gama e GO (0,75% m/m), resultou em um aumento próximo de 77% na tensão de ruptura do material. Não houve alterações significativas nas propriedades térmicas dos sistemas expostos à irradiação. Sugere-se o percentual de 0,75% de GO como concentração ótima para melhoramento do WPU, nas diversas aplicações do material.

Palavras-chave: poliuretano à base de água; polímeros; radiação gama; nanocompósito; propriedades mecânicas; propriedades térmicas.

ABSTRACT

A polymeric nanocomposite of waterborne polyurethane (WPU) and graphene oxide (GO) was developed with the aim of improving the mechanical, thermal and gamma radiation resistance properties of the original polymer. Widely used as a surface coating, the use of waterborne polyurethane suggests dimensional variations, exposure to high temperatures, or even radiation, as in the case of nuclear power plants. In this work, WPU/GO films were produced with different percentages of GO (0.25, 0.5, 0.75, 1 and 2% m/m), with the objective of determining the optimal concentration that results in improving the physical properties of the polymeric system and its resistance to radiation. Three situations were investigated: influence of GO on the WPU matrix, influence of gamma radiation on WPU, and the combined effect of radiation and GO on WPU. The properties of tensile strength and Young's modulus increased by approximately 78% and 129%, respectively, in the concentration range of 0.25 to 1.0% GO in WPU. Irradiation at doses of 25 to 100 kGy provided significant changes in tensile strength and Young's modulus, with increases of close to 80% and 100%, respectively. The combined effect, gamma radiation and GO (0.75% m/m), resulted in an increase of almost 77% in the material's tensile strength. There were no significant changes in the thermal properties of the systems exposed to irradiation. The percentage of 0.75% GO is suggested as the optimal concentration for improving WPU in the various applications of the material.

Keywords: waterborne polyurethane; polymers; gamma radiation; nanocomposite; mechanical properties; thermal properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Representação esquemática da produção de Uretano	19
Figura 2 –	Representação esquemática de segmentos e interações das ligações de hidrogênio, e micro domínios ordenados e desordenados resultantes	20
Figura 3 –	Representação esquemática das principais reações na síntese de WPU	22
Figura 4 –	Possíveis reações das interações do polímero com a radiação ionizante	24
Figura 5 –	Demonstração das possíveis reações de reticulação e cisão	25
Figura 6 –	Representação esquemática da reação de reticulação do polímero em solução aquosa sob irradiação	26
Figura 7 –	Mecanismo de radiólise da molécula de água	30
Figura 8 –	Representação estrutural das moléculas de grafite e grafeno	32
Figura 9 –	Representação estrutural da molécula de óxido de grafeno (GO)	34
Figura 10 –	Representação esquemática do processo de oxidação do grafite até a obtenção do óxido de grafeno (GO)	35
Figura 11 –	Molde de PTFE, com divisória, e filmes secos de WPU (lado esquerdo) e WPU/GO (lado direito)	44
Figura 12 –	Suspensão de GO (a) e folha de GO (b)	47
Figura 13 –	Espectros de FTIR-ATR do grafite, GO48h, GO24h e GOApf	48
Figura 14 –	Imagens de MEV da superfície do GO24h: a) com aumento de 2000 vezes; b) com aumento de 10000 vezes	49
Figura 15 –	Imagem de MEV da superfície do GO 24h com aumento de 50000 vezes	49
Figura 16 –	Filmes de WPU com diferentes percentuais de óxido de grafeno	50
Figura 17 –	Gráfico da propriedade mecânica de tensão na ruptura dos filmes de WPU em função da concentração de GO	52
Figura 18 –	Gráficos das propriedades mecânicas de alongamento na ruptura (●) e módulo de Young (○) dos filmes de WPU em função da concentração de GO	53
Figura 19 –	Termograma e DTG dos filmes de WPU controle e WPU com 0,75% e 1% de GO	54
Figura 20 –	Espectros de FTIR-ATR do óxido de grafeno, filmes WPU controle, WPU/ 0,75%GO e WPU/ 1%GO	56

Figura 21 –	Imagens de MEV da superfície dos filmes: a) WPU; b) WPU/0,75%GO; com aumento de 2000 vezes; c) WPU; d) WPU/0,75%GO; com aumento de 20000 vezes	57
Figura 22 –	Filmes de WPU não irradiado e irradiados	58
Figura 23 –	Gráficos das propriedades mecânicas de tensão na ruptura dos filmes de WPU em função da dose irradiada	59
Figura 24 –	Gráficos das propriedades mecânicas de alongamento na ruptura (●) e módulo de Young (○) dos filmes de WPU em função da dose irradiada	60
Figura 25 –	Termograma e DTG do filme de WPU controle não irradiado e irradiados nas doses de 25, 50 e 100 kGy	63
Figura 26 –	Espectros de FTIR-ATR dos filmes de WPU não irradiado (0 kGy) e irradiados nas doses de 25, 50 e 100 kGy	64
Figura 27 –	Imagens de MEV da superfície dos filmes: a) WPU não irradiado; b) WPU irradiado com dose de 25 kGy; com aumento de 2000 vezes; c) WPU não irradiado; d) WPU irradiado com dose de 25 kGy; com aumento de 20000 vezes	66
Figura 28 –	Filmes de WPU/ 0,75%GO (a) e WPU/ 1%GO (b) irradiados	67
Figura 29 –	Gráfico da propriedade mecânica de tensão na ruptura (kPa) dos filmes de WPU/ 0,75%GO (●) e WPU/ 1%GO (○) em função da Dose (kGy)	69
Figura 30 –	Gráfico das propriedades mecânica de alongamento na ruptura (%) (●) e módulo de Young (MPa) (○) dos filmes de WPU/ 0,75%GO em função da Dose (kGy)	69
Figura 31 –	Gráfico das propriedades mecânicas de alongamento na ruptura (%) (●) e módulo de Young (MPa) (○) dos filmes de WPU/ 1%GO em função da Dose (kGy)	70
Figura 32 –	Termograma e DTG do filme de WPU/ 0,75%GO não irradiado e irradiados nas doses de 25, 50 e 100 kGy	72
Figura 33 –	Termograma e DTG do filme de WPU/ 1%GO não irradiado e irradiados nas doses de 25, 50 e 100 kGy	74
Figura 34 –	Espectros de FTIR-ATR dos filmes de WPU/ 0,75%GO não irradiado (0 kGy) e irradiados nas doses de 25, 50 e 100 kGy	76
Figura 35 –	Espectros de FTIR-ATR dos filmes de WPU/ 1%GO não irradiado (0 kGy) e irradiados nas doses de 25, 50 e 100 kGy	76

- Figura 36 – Imagens de MEV da superfície dos filmes: a) WPU/ 0,75%GO não irradiado; b) WPU/ 0,75%GO irradiado com dose de 25 kGy; com aumento de 5000 vezes. c) WPU/ 0,75%GO não irradiado; d) WPU/ 0,75%GO irradiado com dose de 25 kGy; com aumento de 50000 vezes 78
- Figura 37 – Imagens de MEV da superfície dos filmes: a) WPU não irradiado; b) WPU irradiado com dose de 25 kGy; com aumento de 50000 vezes 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Dados da análise termogravimétrica dos filmes de WPU controle, WPU com 0,75 e 1% de GO	53
Tabela 2 –	Dados da análise termogravimétrica dos filmes de WPU não irradiado e irradiados	61
Tabela 3 –	Dados da análise termogravimétrica dos filmes de WPU/ 0,75%GO irradiados	71
Tabela 4 –	Dados da análise termogravimétrica dos filmes de WPU/ 1%GO irradiados	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	em inglês, <i>atomic force microscopy</i> (microscopia de força atômica)
CVD	em inglês, <i>Chemical Vapour Deposition</i> (deposição química de vapor)
FTIR	em inglês, <i>Fourier Transform Infrared</i> (infravermelho com transformada de Fourier)
GEsf	Grafite esfoliado
GI	Grafite intercalado
GO	em inglês, graphene oxide (óxido de grafeno)
HS	em inglês, Hard segment (segmento rígido)
LPN	Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas
MDI	4,4- difenilmetano diisocianato (Diisocianato de metilenodifenila)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCL	Policaprolactona
PDA	Polidopamina
PMMA	Polimetacrilato de metila
PNC	em inglês, <i>Polymeric Nanocomposites</i> (nanocompósitos poliméricos)
PTFE	Politetrafluoretileno
PU	Poliuretano
PVA	Poli vinil álcool
SEC	em inglês, size exclusion chromatography (cromatografia por exclusão de tamanho)
SS	em inglês, Soft segment (segmento macio)
TDI	2,4- tolueno diisocianato (Diisocianato de tolueno)
TETA- DGPEG	Trietileno tetramina- éter diglicidílico de polietilenoglicol
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	em inglês, <i>thermogravimetric analysis</i> (análise termogravimétrica)
TPE	em inglês, <i>thermoplastic elastomers</i> (elastômeros termoplásticos)
TPU	em inglês, <i>thermoplastic polyurethanes</i> (poliuretanos termoplásticos)
UV	Ultravioleta

VOC em inglês, *volatile Organic Compounds* (compostos orgânicos voláteis)

WPU em inglês, *waterborne Polyurethane* (poliuretano à base de água)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1	Poliuretano (PU)	18
2.1.1	Aspectos gerais	18
2.1.2	Principais características do poliuretano	19
2.1.3	Poliuretano à base de água para revestimento	21
2.2	Efeitos da radiação ionizante em polímeros	24
2.2.1	Efeitos da radiação ionizante no poliuretano	27
2.2.2	<i>Mecanismo da radiação ionizante no poliuretano à base de água</i>	29
2.3	Nanocompósitos poliméricos	30
2.3.1	Grafeno	32
2.3.1.1	<i>Óxido de Grafeno</i>	33
2.3.2	Compósito poliuretano à base de água/ óxido de grafeno	36
2.3.2.1	<i>Mecanismo de polimerização e cura do WPU monocomponente</i>	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	Materiais	40
3.2	Métodos	40
3.2.1	Preparação do óxido de grafeno	41
3.2.1.1	<i>Preparo do GO24h e GO48h</i>	41
3.2.1.2	<i>Preparo do GO aperfeiçoado (GOApf)</i>	42
3.2.2	Preparação dos filmes de poliuretano à base de água / óxido de grafeno	43
3.3	Caracterização das amostras	44
3.3.1	Irradiação gama dos filmes	44
3.3.2	Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	45
3.3.3	Ensaio de tração	45
3.3.4	Análise térmica	46
3.3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47

4.1	Caracterização e escolha do óxido de grafeno	47
4.1.1	Análise espectroscópica	47
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura	48
4.2	Influência do óxido de grafeno na composição dos filmes de poliuretano à base de água	50
4.2.1	Teste de tração	50
4.2.2	Análise térmica	53
4.2.3	Análise espectroscópica	55
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura	56
4.3	Influência da radiação gama no poliuretano à base de água	58
4.3.1	Teste de tração	58
4.3.2	Análise térmica	61
4.3.3	Análise espectroscópica	63
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura	65
4.4	Efeito combinado da radiação gama e óxido de grafeno no WPU	66
4.4.1	Teste de tração	67
4.4.2	Análise térmica	71
4.4.3	Análise espectroscópica	75
4.4.4	Microscopia eletrônica de varredura	77
5	CONCLUSÃO	80
	REFERÊNCIAS	82
	APÊNDICE A – RESULTADOS DOS ENSAIOS MECÂNICOS	91

1 INTRODUÇÃO

O poliuretano (PU) tem o uso muito difundido em tecnologias avançadas de revestimento, pois melhora aspectos como a qualidade, o visual e prolonga a vida útil dos substratos onde é aplicado. Em sua formulação, são utilizados solventes orgânicos tóxicos, como tolueno, xileno e formaldeído, os quais são liberados na forma de compostos orgânicos voláteis (VOCs, do inglês, *Volatile Organic Compounds*), na atmosfera durante a sua aplicação (Patti; Acierno, 2023).

Agências reguladoras da qualidade do ar, em todo o mundo, estão desenvolvendo novos regulamentos e aumentando as fiscalizações para limitar as quantidades de VOCs liberados na atmosfera. Para tentar sanar esse problema, a água apresenta-se como uma ótima opção de tecnologia para formulação de poliuretanos ambientalmente amigáveis para as indústrias de revestimentos, surgindo assim o poliuretano à base de água (WPU, do inglês, *Waterborne Polyurethane*). Além de diminuir o elevado custo com o uso dos solventes orgânicos, que são tradicionalmente utilizados nessas formulações (Madbouly; Otaigbe, 2009).

O WPU é um dos revestimentos protetores que vem sendo estudados e desenvolvidos nos últimos anos devido às suas excelentes propriedades mecânicas, resistência a abrasão, forte adesão, entre outras. No entanto, ele possui muitos grupos hidrofílicos com tendência à formação de vias polares, podendo, assim, acelerar a penetração da água e diminuir o tempo de proteção desses revestimentos. Diversos estudos trazem o grafeno e suas variações como uma possível solução a ser agregada às propriedades do revestimento através da formação de compósitos, pois apresentam características como ótimas qualidades mecânicas e impermeabilidade (Wang *et al.*, 2019).

Com parte da estrutura similar ao grafeno, o óxido de grafeno (GO em inglês, *graphene oxide*) apresenta muitos grupos funcionais oxigenados em seu esqueleto, como hidroxila, epóxi e carboxila, tornando-se uma composição ideal na interação com o poliuretano à base de água. Devido à presença desses radicais, comparado com o grafeno, o GO é mais fácil de ser disperso homogeneamente no WPU (Song *et al.*, 2019).

Devido às suas características superiores, quando comparado ao polímero sem adição de carga, e à diversidade de aplicações tecnológicas e industriais, compósitos

poliméricos, como WPU/GO, ganharam mais atenção dos pesquisadores. Esses materiais são utilizados nos setores aeroespacial, automotivo, naval e na área da medicina, entre outros. Quando expostos a radiações ionizantes, esses materiais podem sofrer alterações em algumas propriedades, como rigidez, estabilidade térmica, transparência e não devem gerar danos ao meio ambiente, principalmente quando usados para proteção contra esse tipo de energia (Alsufyani, 2023).

Visto que um dos principais usos do poliuretano à base de água é como revestimento para proteção de diversas superfícies, quando aplicado, fica sujeito à ação de diversos agentes ambientais, incluindo radiação UV e radiação ionizante. Exemplos de aplicação em ambiente interno, como salas de medicina nuclear, plantas de usinas nucleares, salas de esterilização por radiação, entre outras, mostram que a interação com esses agentes pode interferir diretamente na qualidade, vida útil e desempenho do revestimento (Xu *et al.*, 2022; Zhao *et al.*, 2019).

Neste trabalho, objetiva-se verificar possíveis alterações nas propriedades de um nanocompósito polimérico de poliuretano à base de água (WPU) preenchido com óxido de grafeno (GO) após irradiação gama. Para este fim, serão pesquisadas as propriedades estruturais, térmicas e mecânicas dos filmes de WPU e WPU/GO. O desenvolvimento deste estudo apresentará novos dados para a indústria polimérica, principalmente para desenvolvimento de produtos resistentes às irradiações ionizantes.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Poliuretano (PU)

2.1.1 Aspectos gerais

Em 1849, Wurtz sintetizou o primeiro uretano através da reação entre um isocianato e um álcool. Anos depois, em 1937, na Alemanha, o Dr. Otto Bayer sintetizou o primeiro poliuretano através da reação entre um poliéster diol e um diisocianato, originando assim uma nova classe de reação de polimerização chamada de poliadição (Ionescu, 2005). O que foi um grande avanço para a época.

Os poliuretanos (PUs), de acordo com sua formação química e morfológica, são a única classe polimérica que apresenta comportamento termoplástico, termofixo e elastomérico. Trazem uma vantagem fundamental, na qual, em uma única etapa de processamento, pode-se produzir materiais compósitos, sendo utilizado como material matriz ou como adesivos flexíveis (Engels *et al.*, 2013).

Estruturalmente, demonstra inúmeras características que proporcionam propriedades muito úteis. Como exemplo, sua morfologia pode ser adaptada para a formulação de diferentes materiais. Em grande parte, são utilizados como revestimento para fibras e metais, composição de adesivos, empregados em calafetagens, aditivos para tintas, antiespumantes, e usados associados a outros monômeros, entre outras aplicações (Fang *et al.*, 2014).

Em sua composição, apresenta segmentos macios e duros que lhe conferem durabilidade e excelentes propriedades mecânicas. Domínios que geram uma gama de aplicações, desde materiais elastoméricos flexíveis e macios a plásticos de engenharia rígidos. Essa variedade de propriedades físicas torna o PU um polímero capaz de produzir materiais sob diferentes condições (Lee; Oh; Cha, 2021).

A nível mundial, espera-se que o mercado de poliuretano cresça dos US\$ 55 bilhões no ano de 2020 para mais de US\$87 bilhões em 2029. No quadro 1, são elencados os tipos de segmentos de mercado, por ordem crescente, das composições, aplicabilidades e destinatários do PU (Exactitude, 2022).

Quadro 1 – Segmentos de mercado do PU

Tipo de material para fabricação	Tipo de produto	Área destinada
Poliol + MDI (Diisocianato de metilendifenila)	Espuma flexível	Edificação e construção
Poliol + TDI (Diisocianato de tolueno)	Espuma Rígida	Automotivo e transporte
Outros	Revestimento	Roupas de cama e móveis
	Adesivos e selantes	Calçados
	Elastômeros	Eletrodomésticos

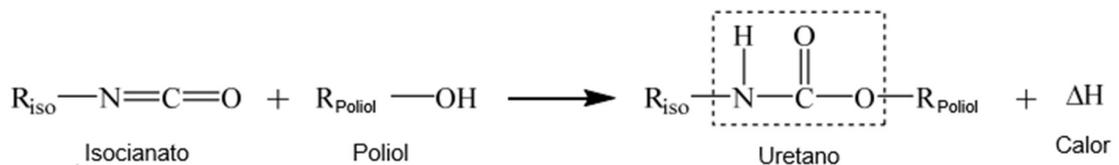
Fonte: Exactitude (2022)

2.1.2 Principais características do poliuretano

Os PUs podem apresentar diversas funcionalidades em sua estrutura, sendo o grupo uretano (-NHCOO-) o principal, formado pela reação entre o grupo isocianato (-NCO) e uma hidroxila (-OH), advindas de um álcool. Também podem ser compostos por grupos ureia (-NHCONH-), advindos da reação entre o isocianato e o grupo amina (-NH₂), denominando-se poliuretano- uréia (Santamaria-Echart *et al.*, 2021).

Na reação destacada na Figura 1 (reação entre o isocianato e o polioliol), ocorre liberação de calor e formação dos grupos uretano, de onde se origina o nome poliuretano devido às ligações uretano resultantes (Gama; Ferreira; Barros-Timmons, 2018).

Figura 1 – Representação esquemática da produção de Uretano

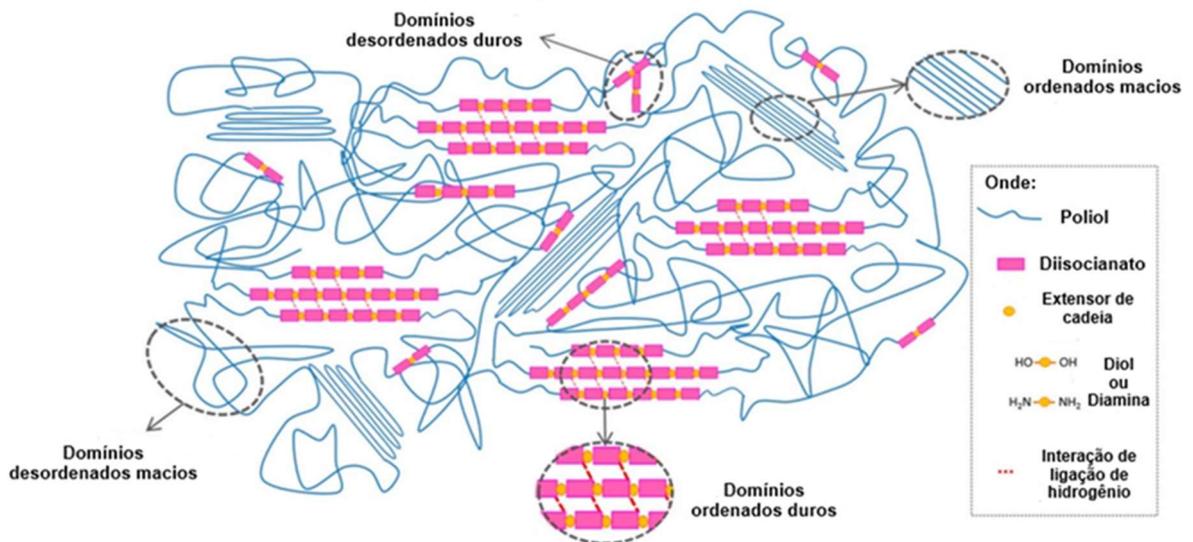


Fonte: Adaptado de Gama; Ferreira; Barros-timmons (2018)

São copolímeros compostos por blocos alternados, denominados segmentos moles (SS, do inglês, *Soft Segment*) e segmentos duros (HS, do inglês, *Hard Segment*). O segmento mole é composto pelo polioliol, responsável por conferir flexibilidade ao sistema polimérico. Enquanto o segmento duro é formado pelo

isocianato e por um extensor de cadeia de baixo peso molecular, como um diol nos PUs e uma diamina nos PUs- ureia. Estes podem reagir com o isocianato na etapa final da reação, vindo a influenciar no comportamento mecânico do PU, proporcionando rigidez ao polímero (Korley *et al.*, 2006; Saralegi *et al.*, 2013). Na Figura 2, podem-se visualizar os segmentos SS e HS.

Figura 2 – Representação esquemática de segmentos e interações das ligações de hidrogênio, e micro domínios ordenados e desordenados resultantes



Fonte: Adaptado de Santamaria- Echart *et al.* (2021)

Também na Figura 2, visualizam-se as interações secundárias fortes das ligações de hidrogênio devido à presença dos grupos uretano e ureia, este último podendo, ambos os hidrogênios, participar ao mesmo tempo, possivelmente resultando em produtos mais rígidos (Yilgör, I.; Yilgör, E.; Wilkes, 2015).

Nesses blocos, uma fração dos segmentos duros, de temperatura de transição vítrea (T_g) consideravelmente alta, se dividem em microfases de domínios dispersos em uma matriz contínua de T_g mais baixa. Essa separação se dá devido à imiscibilidade química entre os segmentos, mesmo os blocos apresentando pesos moleculares relativamente baixos. O grau de segregação dos segmentos diferentes altera a morfologia das fases, o que interfere diretamente no desempenho tanto dos PUs como dos PUs- ureia (He; Zhang; Runt, 2014).

Essa separação de microfases, causada pela polaridade diferente entre o segmento macio flexível e o segmento duro rígido, interfere diretamente nas propriedades mecânicas dos poliuretanos segmentados, melhorando os pontos de enchimento e de reticulação em sua rede física (Jia *et al.*, 2017).

Os poliuretanos termoplásticos (TPUs, em inglês, *thermoplastic polyurethanes*) com teores de segmentos duros suficientemente baixos, pertencem à classe dos elastômeros termoplásticos (TPEs, em inglês, *thermoplastic elastomers*), ficando esses domínios responsáveis pela elasticidade desses materiais. E atuam como preenchimento até um certo nível de tensão, em que esse segmento duro começa a sentir seus grupos vizinhos, acima deste alongamento, as fortes interações físicas intermoleculares agem como ligações cruzadas (Stribeck *et al.*, 2017).

Diol, polióis e diisocianatos são os principais reagentes utilizados para produção do poliuretano, associados a catalisadores que controlam a seletividade das reações alvo e à adição de aditivos que conferem a forma final dos produtos. A associação desses elementos é o que confere as características e propriedades específicas das diversas formas de PUs existentes no mercado (Atiqah *et al.*, 2016).

2.1.3 Poliuretano à base de água para revestimento

O WPU foi desenvolvido com a finalidade de substituir o uso de solventes orgânicos na composição do PU original. Além do efeito benéfico ao meio ambiente, apresenta inúmeras características em sua composição, o que resulta em diversas propriedades úteis, como ótima elasticidade, brilho, boa resistência de impacto a baixa temperatura e resistência à abrasão, entre outras (Zhou *et al.*, 2017).

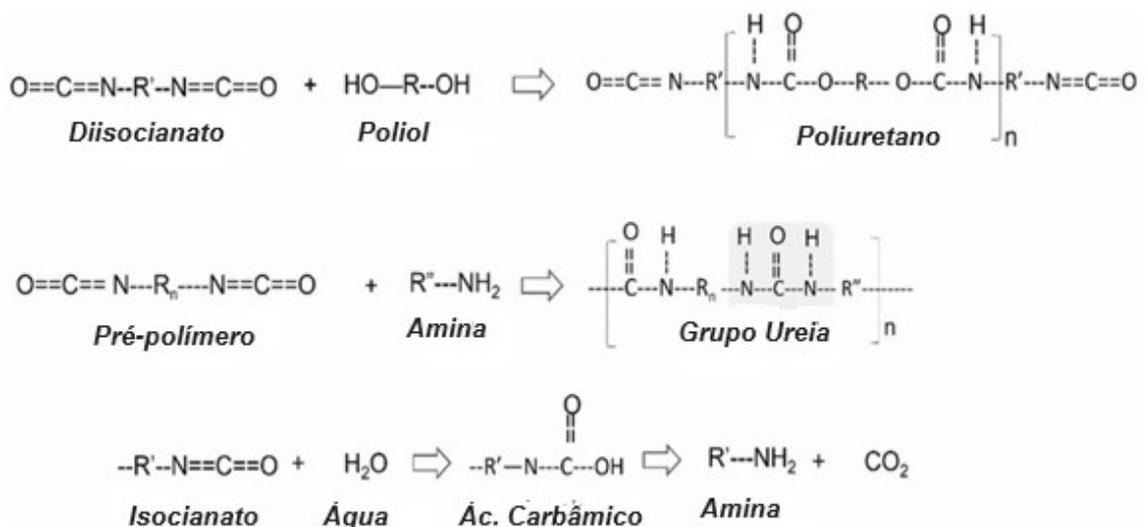
As formulações de WPU são empregadas em uma ampla variedade de aplicações industriais como: revestimentos, tintas e adesivos, indústria têxtil, alimentícia, superfície de equipamentos hospitalares, setores automotivos, naval e aeroespacial, e ainda melhora a resistência à corrosão em metais de um modo geral (Patti; Acierno, 2023).

O interesse em revestimentos de poliuretano à base de água advém da sua versatilidade. Além da gama de propriedades relatadas, ele pode apresentar excelente umectação nas superfícies onde é aplicado. Durante o processo de umedecimento, técnica mais frequentemente utilizada para aplicação, o material é

utilizado de forma líquida, seguido da evaporação do solvente (água) e cura, até a formação do sólido (filme). Os métodos de aplicação do produto são os tradicionais pincéis, rolo de tinta, revestimento por imersão e jateamento (Mucci *et al.*, 2024).

Ocorrem três reações na formulação do WPU: primeiro, o isocianato em excesso reage com o polioliol; em seguida, o isocianato reage com a amina para formar a ureia; por último, a água reage com o isocianato residual formando o ácido carbâmico, que rapidamente se converte em amina e gás carbônico (reações demonstradas na Figura 3), eliminando assim qualquer toxicidade devido ao isocianato residual no produto final (Zafar *et al.*, 2019).

Figura 3 – Representação esquemática das principais reações na síntese de WPU



Fonte: Adaptado de Patti; Acierno (2023)

O uso dos sistemas de dispersões aquosas de PU teve início no final da década de 1960. Essas dispersões consistem em um sistema coloidal binário, onde as partículas de PU estão espalhadas em um meio aquoso contínuo devido à inserção de muitos grupos hidrofílicos na estrutura do polímero, que originalmente é hidrofóbico. Para isso, incorporam-se monômeros com funcionalidade iônica na estrutura do polímero, como grupos amônio quaternários, carboxilato ou grupos sulfonato, conhecidos como emulsificante interno e ionômeros de poliuretano (Honarkar, 2018).

Os poliuretanos aniônicos à base de água são os mais utilizados em ambientes de pesquisa e nas indústrias. Os PUs catiônicos aquosos raramente são usados comercialmente devido à sua instabilidade em suspensão. Diversos estudos sintetizaram o WPU catiônico, adicionando emulsificantes como o N- metil dietanolamina à estrutura polimérica, objetivando o aumento da estabilidade do poliuretano hidrofóbico na fase aquosa (Phunphoem; Saravari; Supaphol, 2019).

O WPU é produzido como soluções aquosas, estas apresentam-se incolores e transparentes, com dimensão das partículas inferior a 1 nm. Em dispersões, são levemente turvas, com cor branca e translúcida, com tamanho de partícula que varia entre 1 – 100 nm. E em emulsões, que são brancas e turvas, com tamanhos de partículas acima de 100 nm. De acordo com a finalidade da aplicação, pode-se ter sistema monocomponente, pois não necessita de reticulador, ou bicomponente que requer reticulantes para atingir as propriedades desejadas (Liu; Hong; Chen, 2020).

Conforme os grupos iônicos que compõem sua cadeia molecular, os WPU's podem ser classificados como catiônicos, aniônicos ou zwitterions (carga resultante neutra). De acordo com as principais substâncias para sua produção, dividem-se em duas categorias principais: 1. Polióis (Poliésteres, poliéteres e poliolefinas); 2. Poliisocianatos (Alifáticos, aromáticos e cicloalifáticos) (Honarkar, 2018; Liu; Hong; Chen, 2020).

Existem alguns métodos tradicionais para a síntese de WPU, entre eles destacam-se: o processo de acetona, no qual a formação do polímero ocorre em uma solução homogênea; outro método é o processo de pré-polímero ou emulsificação, onde a extensão da cadeia do polímero é introduzida em uma fase heterogênea e o pré-polímero, que termina em isocianato, é disperso em água. Além disso, há o processo de fusão a quente, que é uma abordagem sem solventes. Neste processo, um pré-polímero terminado em isocianato reage com a ureia para formar grupos biuretos. Por fim, o processo cetimina-cetazina pode ser considerado uma variação do método de mistura de pré-polímero (Santamaria-Echart *et al.*, 2021; Honarkar, 2018).

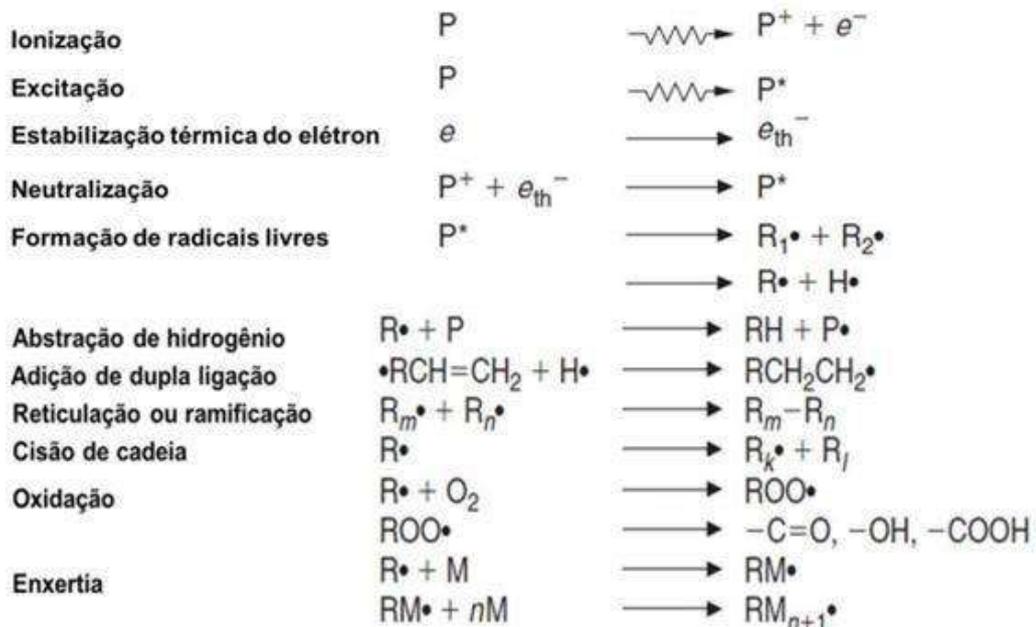
O WPU, devido às ligações intramoleculares fracas que compõem o grupo uretano, apresenta desempenho mecânico e vida útil baixos, o que o deixa suscetível a danos físicos e à degradação química. Por exemplo, os raios UV rompem facilmente o grupo carbamato (C-NH), ocasionando perda de desempenho. Como consequência disso, aditivos multifuncionais são objetos de estudo para conferir aos compósitos de

WPU melhores propriedades mecânicas e retardar o envelhecimento ao UV (Xu *et al.*, 2022).

2.2 Efeitos da radiação ionizante em polímeros

Materiais expostos às radiações ionizantes podem sofrer alterações internas em sua estrutura, como a ocorrência de reticulações, reações de oxidação, cisão na cadeia principal, entre outros fenômenos. Algumas mudanças podem ser consideradas benéficas, a depender da aplicação do material irradiado. Como exemplo, na ocorrência de reticulações entre as cadeias poliméricas, provavelmente há o aumento da massa molar média, o que poderá tornar o polímero mais rígido (Zhao *et al.*, 2022). Na Figura 4, seguem alguns exemplos das possíveis reações que podem ocorrer na interação do polímero com a radiação ionizante.

Figura 4 - Possíveis reações das interações do polímero com a radiação ionizante



Fonte: Chapiro, (1964); Makuuchi; Cheng, (2012)

De um modo geral, descreve-se o processo de ionização induzido pela radiação em dois estágios. No primeiro, ocorre a quebra das ligações covalentes da cadeia polimérica, que se transformam em radicais livres. No segundo, os íons

formados causam interações químicas entre as moléculas em níveis variáveis de concentração (Naikwadi *et al.*, 2022).

A exposição de polímeros à radiação gama (γ) pode acarretar alteração de sua composição, ao sofrer cisão ou reticulação, como mostra a Figura 5. No entanto, com o uso adequado da tecnologia, torna-se um excelente método para melhorar as propriedades dos materiais de acordo com as aplicações requeridas, controlando as doses irradiadas no material (Zaki *et al.*, 2023).

Figura 5 – Demonstração das possíveis reações de reticulação e cisão



Fonte: Adaptado de Elmaaty *et al.* (2022)

Os dois fenômenos coexistem na molécula polimérica quando se utiliza radiação ionizante. Condições como temperatura, ambiente, taxa de irradiação, entre outras, além da estrutura química do polímero, influenciam a predominância de um dos dois fenômenos (Araújo; Khoury; Silveira, 1999).

Radiação de alta energia, como plasma, raios gama e feixe de elétrons, mostra-se um método seguro para modificação de superfícies poliméricas, quando comparado à técnica de polimerização por enxerto químico. Essa técnica não necessita de aquecimento ou produtos químicos nocivos para que se inicie a polimerização do sistema, evitando que a estrutura do substrato seja alterada e permitindo que se possa trabalhar com enxerto de monômeros termodegradáveis. Essas radiações também podem ser utilizadas para gerar sítios ativos ou radicais livres, como, por exemplo, a reação com monômeros vinílicos formando um copolímero enxertado (Azzian *et al.*, 2023).

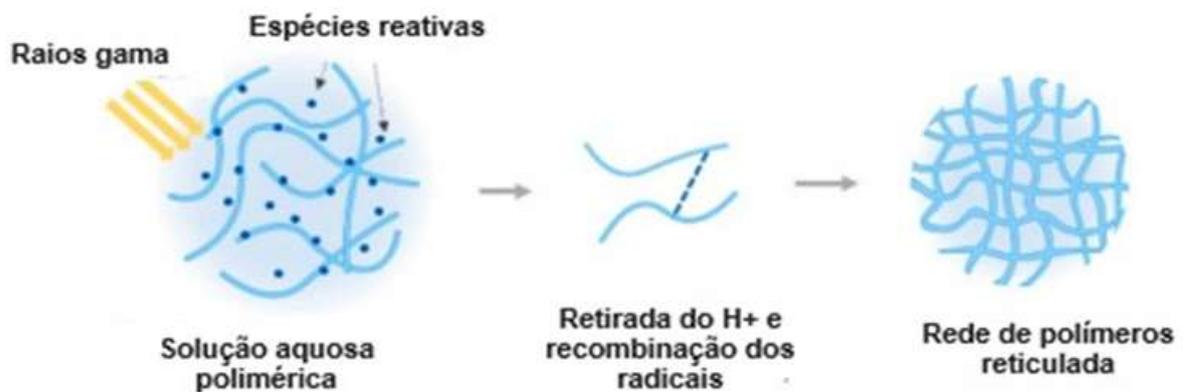
Além da reticulação, a utilização da radiação gama para enxerto e polimerização é normalmente citada na literatura para polímeros termoplásticos e elastômeros. Apresenta vantagens por ser um método limpo, ter alto grau de penetração e produzir materiais com alta pureza (Cerqueira *et al.*, 2024).

A radiação gama é muito utilizada nos processos de esterilização no campo da medicina, em artefatos médico-hospitalares. Os materiais e utensílios compostos por polímeros, quando submetidos a esses processos, podem sofrer alterações estruturais, perdendo propriedades e liberando materiais tóxicos, como solventes (Azevedo *et al.*, 2013).

Também pode ser aplicada como método de esterilização de alimentos e suas embalagens. A esterilização por radiação gama é reconhecida como uma ferramenta mais eficiente quando comparada aos métodos químicos convencionais, pois não há contato de produtos químicos com os alimentos e não há geração de resíduos. Conhecida por suas propriedades (frequência, comprimento de onda, alto poder de penetração), tem sua aplicação recomendada quando o alimento a ser esterilizado ou sua embalagem apresenta sensibilidade a produtos químicos ou altas temperaturas (Andrade *et al.*, 2023).

Outra aplicação para a radiação gama, no campo da biomedicina, é utilizá-la como rota para preparação de hidrogel, partindo de polímeros em condições aquosas. Estes são irradiados com alta energia de ionização para gerar redes de reticulação sem uso de outros produtos químicos, como, por exemplo, solventes, reticulador ou iniciador, como demonstrado na Figura 6. Através do ajuste da dose de radiação, pode-se controlar o grau de reticulação, elevando assim a pureza do material (Passornraprasit *et al.*, 2022).

Figura 6 – Representação esquemática da reação de reticulação do polímero em solução aquosa sob irradiação



Fonte: Adaptado de Passornraprasit *et al.* (2022)

Os efeitos da formação ou ruptura de ligações químicas, ocasionados pela radiação, podem resultar em fatores irreversíveis que alteram as propriedades químicas, mecânicas e térmicas do material polimérico. Isso é um fato comum nos polímeros utilizados em ambientes de reatores nucleares, onde ocorre exposição a uma variedade de fontes de radiação, como raios X, raios gama e nêutrons (Ferreño *et al.*, 2018).

Materiais poliméricos utilizados em centrais nucleares podem ser expostos à irradiação gama em taxas de dose que chegam a aproximadamente 1 kGy por ano (Bartoníček; Hnát; Plaček, 1999). Essas centrais normalmente são projetadas para uma vida útil de operação em torno de 40 anos, o que resulta em uma dose absorvida de aproximadamente 40 kGy. Após esse período, é necessária a concessão de uma licença para prorrogação de seu uso pelo órgão de fiscalização nuclear de cada país (Porras, 2008).

2.2.1 Efeitos da radiação ionizante no poliuretano

Os poliuretanos termoplásticos (TPUs, em inglês, *thermoplastic polyurethanes*), além de exibir boa flexibilidade, podem apresentar excelente biocompatibilidade dependendo da composição, e demonstram boa resistência à irradiação. Porém, quando expostos a doses elevadas equivalentes à 50 kGy, podem apresentar alterações em sua estrutura e nas funções das suas macromoléculas, resultando nos processos de oxidação, cisão da cadeia e reticulação. A frequência com que cada um desses processos ocorre está relacionada à composição química dos poliuretanos (Shin; Lee, 2015).

A radiação gama pode ser empregada para melhorar as propriedades físicas do Poliuretano. O processo de reticulação induzido por radiação é mais comum do que a degradação oxidativa, acreditando-se que no PU a reticulação ocorra com maior eficiência no segmento macio. Esse processo melhora a estabilidade térmica e a cristalinidade (Ghobashy; Abdeen, 2016).

Cerqueira *et al.* (2024) utilizaram radiação gama para polimerizar e enxertar o monômero N-vinilcaprolactama em filmes de poliuretano termoplástico, com a finalidade de desenvolver materiais poliméricos inteligentes.

O estudo das características dos polímeros, como a resistência à radiação ionizante, tem sido um tema de grande relevância quando há aplicações dessas substâncias como isolantes e revestimentos em usinas nucleares, assim como, em aceleradores de prótons de alta intensidade. Em um artigo sobre os efeitos da radiação nas propriedades mecânicas de diferentes polímeros, os poliuretanos demonstraram maior resistência em comparação com polímeros como poliolefinas e polímeros vinílicos (Burillo *et al.*, 2013).

Ferreño *et al.* (2018) pesquisaram os efeitos da radiação em juntas de poliuretano utilizadas em centrais nucleares, e que ficam expostas a radiação gama. Através dos resultados obtidos, foi possível verificar a existência de um limiar de dose, de no mínimo 300 kGy, para influenciar negativamente a resistência à tração do poliuretano estudado.

Do ponto de vista biomédico, o PU é muito utilizado em dispositivos médicos, como próteses vasculares, componentes cardíacos artificiais, curativos, isolamentos de eletrodos, entre outros. Esses produtos podem passar por processos de esterilização ou modificação por radiação, pois é um método comprovadamente eficaz para tal fim (Walo; Przybytniak; Sadło, 2020).

Gorna e Gogolewski (2003) estudaram diferentes poliuretanos biodegradáveis, contendo segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos, de uso médico, expostos à dose padrão para esterilização de radiação gama (25 kGy). Observaram que a degradação mecânica é mais acentuada nos poliuretanos hidrofílicos, com 50% de diminuição na resistência a tração, em comparação com 12% de redução nos poliuretanos hidrofóbicos.

Um estudo comparativo sobre os efeitos da irradiação gama e por feixe de elétron nas propriedades óticas e estruturais no poliuretano foi realizado por Nouh e Abutalib (2011). As amostras foram irradiadas com doses equivalentes variando de 20 a 200 kGy. Ambas as radiações alteram a coloração do polímero, no entanto, a resposta à irradiação por feixe de elétrons foi maior. Nesse tipo de radiação, também foi mais propício a maior ocorrência de reticulações.

Guignot *et al.* (2001) relataram diversos produtos estáveis produzidos durante exposição do poli (éter-uretano) alifático, um PU comercial utilizado em aplicações biomédicas, ao feixe de elétrons. Utilizando as técnicas analíticas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, FTIR (em inglês, *Fourier Transform Infrared*), cromatografia de exclusão de tamanho (SEC do inglês, *size exclusion*

chromatography) e análise termogravimétrica (TGA do inglês, *Thermogravimetric Analysis*) foi constatado que houve cisão em ambos os segmentos do polímero, SS e HS, observou-se também oxidação de forma predominante nos domínios éter.

Dannoux *et al.* (2005) propuseram um mecanismo de degradação em filmes de poli (éter-uretano) aromático após irradiação por feixe de elétrons em atmosfera de oxigênio. Após análises de FTIR, os espectros mostraram a formação de hidroperóxidos, ácidos carboxílicos, aminas primárias, álcoois e ésteres. Além disso, as diminuições das absorvâncias dos grupos uretano e éter, demonstrou a degradação dos segmentos duros e moles.

Em resumo, após pesquisas bibliográficas sobre a interação do poliuretano com radiações de alta energia, principalmente a irradiação gama, essa interação resulta na ocorrência dos fenômenos de cisão, reticulação e, em alguns casos, alterações de ramificações. Esses fenômenos dependem da composição do PU, do tipo de radiação e da dose absorvida.

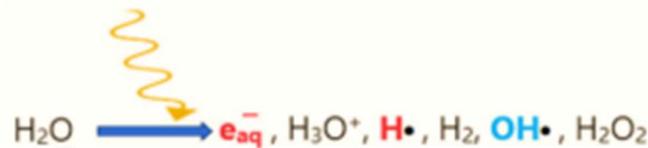
2.2.2 Mecanismos da radiação ionizante no poliuretano à base de água

A radiação gama provoca a formação de radicais livres ao interagir com as ligações químicas do poliuretano. Esses radicais livres são altamente reativos e podem levar à quebra das cadeias poliméricas, resultando em degradação do material. O processo de degradação é caracterizado por reações de transesterificação e fragmentação, onde as ligações uretano são rompidas, resultando na formação de oligômeros e monômeros (Lopes; Becker, 2012). A intensidade da degradação depende da dose de radiação aplicada, com doses mais altas resultando em uma degradação mais acentuada (Azevedo, 2014).

A ação da radiação gama em materiais formados por poliuretano pode resultar na formação de radicais alquil terminal ($\bullet \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$), este pode ser formado em ambos os segmentos do poliuretano, segmentos rígido e macio, e sua presença serve para comprovar um mecanismo de degradação pela cisão da ligação (C–O). Radicais de metileno, radical difenilmetil e radical dihexilmetil podem ser originados da liberação do hidrogênio do grupo ($-\text{CH}_2 -$) localizados entre dois anéis aromáticos em moléculas de poliuretano compostas por essas funções, exemplo do MDI (Walo; Przybytniak; Sadło, 2020).

A energia da radiação gama também pode afetar as moléculas de água contidas na formulação do poliuretano à base de água, assim como do poliálcool da constituição do polímero. Processos de ionização e excitação característicos levam a formação de espécies altamente reativas como elétrons hidratados (e_{aq}^-) e radicais de hidrogênio ($H\bullet$) que possuem fortes capacidade de redução. Além da produção de radicais hidroxila ($OH\bullet$), que por sua vez, possuem alta propriedade oxidante (Lungulescu *et al.*, 2024). Radicais que podem ser visualizados na Figura 7 que descreve o mecanismo de radiólise da molécula de água.

Figura 7 – Mecanismo de radiólise da molécula de água



Fonte: Lungulescu *et al.* (2024)

Esses radicais ativos, gerados do evento de radiólise, podem atacar a camada externa do substrato polimérico, iniciando uma cadeia de reações na qual o estado radical será propagado até as camadas mais internas do material (Pârvu *et al.*, 2010).

2.3 Nanocompósitos poliméricos

Os nanocompósitos surgiram como uma alternativa aos polímeros “preenchidos” de forma convencional ou às misturas de polímeros, ao processo básico da indústria de plástico para criação de novos produtos. Diferente dos compostos convencionais, onde o reforço é da ordem de microns, os nanocompósitos poliméricos (PNCs, do inglês, *Polymeric Nanocomposites*) são constituídos por partes na ordem de alguns nanômetros (Vaia; Wagner, 2004).

O poliuretano à base de água vem sendo considerado um material com ampla aplicação em revestimentos, adesivos e compósitos. No entanto, seus produtos, quando submetidos a condições extremas, não conseguem manter algumas de suas propriedades. Diversos esforços de pesquisa foram realizados para transformar os

materiais de WPU em artigos multifuncionais, através da modificação dos blocos básicos do polímero com monômeros funcionais. Uma alternativa mais econômica a esse método é incorporar cargas nas matrizes do poliuretano (Du *et al.*, 2019).

Para demonstrar a versatilidade das formulações de PU, vários aditivos podem ser introduzidos como reforço em sua matriz, por exemplo, argila, nanopartículas de sílica, carbonato de cálcio, estabilizadores de luz UV, agente de reticulação, espessante, ou combinações de mais de um componente. E mais recente, substâncias dispersáveis em água, como nanocelulose, amido e quitosana, têm sido utilizadas, o que constata o caráter ecológico das dispersões de PU e WPU e pode melhorar o desempenho final dos produtos. O grafeno e suas variações também vêm sendo exploradas (Patti; Acierno, 2023).

Os compósitos de poliuretano à base de água apresentam propriedades térmicas, mecânicas e hidrolíticas elevadas quando comparado ao WPU de origem. A incorporação de nanoenchimentos ao WPU, como grupos polares e frações iônicas, propicia a formação de fortes interações iônicas e físicas entre a matriz e a nanopartícula, melhorando a dispersão entre eles. Consequentemente, o nanomaterial pode atingir a sua capacidade máxima de reforço no compósito formulado (Ahmadi, Ahmad; 2020).

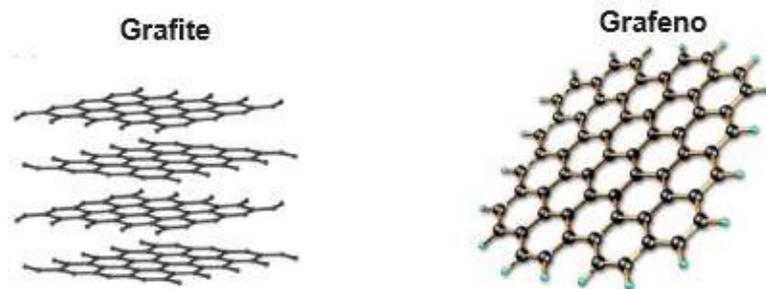
Para obtenção de revestimentos aquosos de PU com proteção contra a corrosão de modo eficiente e duradoura, podem ser aplicadas nanocargas orgânicas e inorgânicas. O grafeno, caracterizado como nanocarga típica, tem sido alvo de vários estudos com este fim, pois tem características atrativas, como alta condutividade, estabilidade, ótimas propriedades mecânicas e excelente hidrofobicidade (Gao *et al.*, 2021).

PNCs utilizando negro de fumo, nanotubos de carbono e silicatos em camadas têm sido utilizados com a expectativa de melhorar as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e de barreira à permeação de gases em polímeros. Com a descoberta do grafeno e suas propriedades físicas extraordinárias, juntamente com a sua capacidade de ser disperso em diversas matrizes, foi criado um novo horizonte para as classes de nanocompósitos poliméricos (Kim; Abdala; Macosko, 2010).

2.3.1 Grafeno

O grafeno, derivado da esfoliação do grafite, apresenta-se como uma folha planar, com um átomo de espessura e ligações sp^2 entre os carbonos, que são densamente embalados em um formato de retículos cristalinos. Apresenta ótimas propriedades físico-químicas, além de elevada área superficial, excelentes propriedades eletrônicas, ótima condutividade, flexibilidade, impermeabilidade e forte resistência mecânica (Chen; Feng; Li, 2012). A representação estrutural das moléculas de grafite e grafeno estão demonstradas na Figura 8.

Figura 8 – Representação estrutural das moléculas de grafite e grafeno



Fonte: Adaptado de Zarbin e Oliveira (2013)

Conhecido como a unidade básica estrutural que compõe o grafite, o grafeno “em folha isolada” representa um material bidimensional com espessura monoatômica. Impossível de se obter de forma livre, foi isolado e caracterizado através de uma técnica de *peeling* em um pedaço de grafite. O grafeno corresponde a uma gama de compostos formados por duas, três, até dez folhas empilhadas de forma organizada, classificadas como mono- camada, bicamadas etc. Essas apresentam características eletrônicas distintas, devido aos diferentes acoplamentos eletrônicos entre as folhas da estrutura (Zarbin; Oliveira, 2013).

As outras rotas para obtenção do grafeno, além da esfoliação mecânica (*peeling*), são a deposição química de vapor (CVD, do inglês, *Chemical Vapour Deposition*), crescimento epitaxial do grafeno sobre um substrato, sonicação do óxido de grafeno (GO) em solução que resulta na separação das camadas, e redução

térmica do GO. Um último método, considerado mais eficiente e de baixo custo, é a redução química do GO com posterior sonicação, o qual possibilita a agregação do grafeno a qualquer substrato (Lima, 2019).

O grafeno apresenta um módulo de Young próximo de 1 TPa (terapascal) no plano, o que reflete a rigidez da ligação entre os carbonos. Ao mesmo tempo, que apresenta uma espessura muito pequena, mostrando sua flexibilidade, torção e outros modos de deformação. Além da condutividade elétrica, a condutividade térmica também é a mais alta entre os materiais conhecidos (Kinloch *et al.*, 2018).

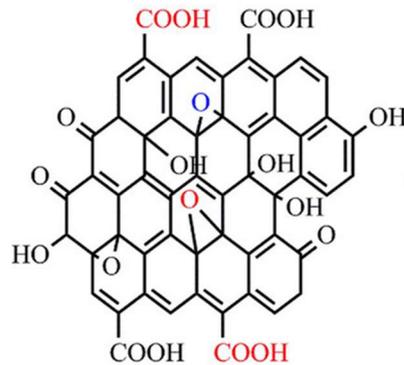
Adicionado em forma de carga nanométrica em matrizes poliméricas, pode melhorar as características de resistência à ruptura, módulo de Young, condutividade e impermeabilidade a gases. No entanto, certos fatores, como inércia de superfície e agregação significativa devido às fortes ligações químicas, limitaram seu uso para fabricação de nanocompósitos poliméricos (Ma *et al.*, 2018).

A grande quantidade de interações de Van Der Waals entre as camadas de grafeno faz com que ele se empilhe e forme aglomerados na matriz polimérica, o que influencia de forma direta nos desempenhos dos compósitos. Com essa dinâmica, o óxido de grafeno (GO) que possui diversos grupos oxigenados em sua estrutura, vêm sendo amplamente pesquisado como alternativa ao uso do grafeno nesses compósitos poliméricos (Du *et al.*, 2019).

2.3.1.1 Óxido de grafeno

Produzido da oxidação das folhas de grafite, o óxido de grafeno (GO) (Figura 9), apresenta grupos funcionais hidroxila e epóxi em seus planos basais, além de grupos carbonila e carboxila que ficam localizados nas extremidades das folhas. Constituída por esses grupos, a folha de GO torna-se fortemente hidrofílica, permitindo que a substância se disperse facilmente na água (Stankovich *et al.*, 2006). Isso permite também a interação das moléculas de GO com compostos poliméricos que sejam formados por água, como o WPU.

Figura 9 – Representação estrutural da molécula de óxido de grafeno (GO)

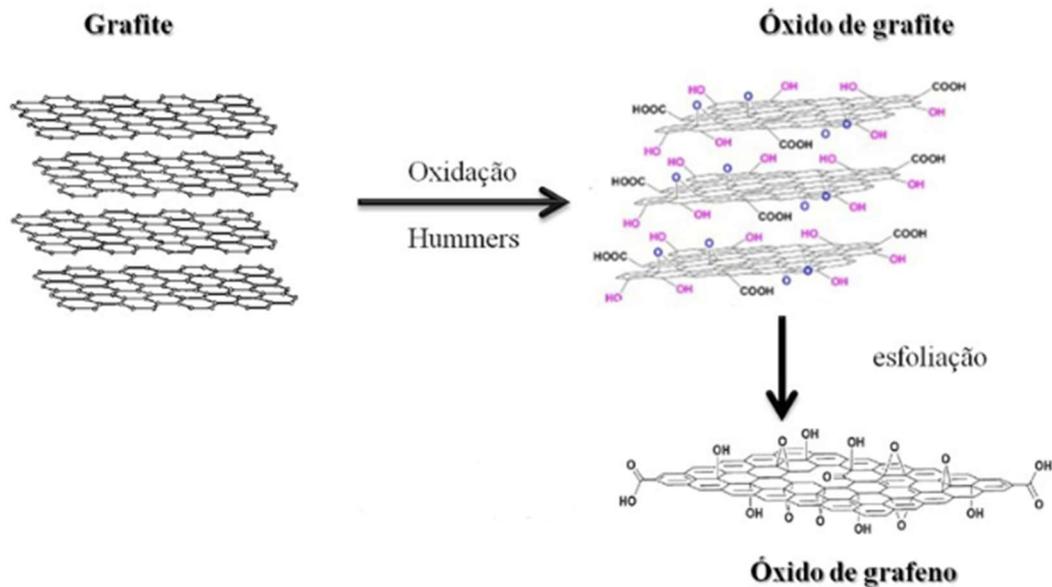


Fonte: Zhang *et al.* (2019)

Como visualizado na Figura 9, o GO apresenta-se como uma lâmina obtida da esfoliação do óxido de grafite com átomos de carbono com hibridização sp^3 ligados aos grupos oxigenados. Essa estrutura representa o modelo proposto por Lerf-Klinowski, que é o mais conhecido e aceito atualmente. No entanto, devido às variações nas rotas de síntese desse material, existem dificuldades na sua determinação estrutural (Oliveira *et al.*, 2019).

Um método muito utilizado nos dias atuais, com atualizações, para obtenção de GO foi desenvolvido por Hummers e Offeman (1958), e consiste da oxidação química do grafite utilizando ácidos fortes, como ácido sulfúrico, e agente oxidante permanganato de potássio. As variações nos métodos incluem etapas de intercalação do grafite, seguida de expansão do grafite intercalado (GI) em micro-ondas ou em altas temperaturas. Nesta etapa, há a formação de um material vermicular poroso de folhas paralelas e de formato irregular (Lima, 2019; Sengupta *et al.*, 2011), como pode-se observar na Figura 10.

Figura 10 – Representação esquemática do processo de oxidação do grafite até a obtenção do óxido de grafeno (GO)



Fonte: Adaptado de Zarbin e Oliveira (2013)

O espaçamento entre as folhas de GO nas camadas situa-se entre 6 a 10 Å (angstrom), dependendo da quantidade de água que estiver disperso. Durante a oxidação, essas folhas são descompactadas, o que ocasiona a redução de tamanho quando comparado com o floco de grafite inicial. O GO apresenta boa solubilidade em água e em solventes orgânicos, é termicamente estável e não apresenta condutividade elétrica (Kim; Abdala; Macosko, 2010).

Mesmo apresentando-se como um estado de oxidação do grafeno, o GO destaca-se por apresentar propriedades físicas e químicas proeminentes. Ele possui grupos altamente reativos e modificações adicionais em sua superfície, propriedades indispensáveis para a interação entre as cargas e matrizes poliméricas, quando comparado com outros nanoenchimentos (por exemplo, grafeno e nanotubos de carbono) (Du *et al.*, 2018).

Os grupos oxigenados presentes na superfície das folhas do GO podem sofrer ajustes por tratamento químico, com a finalidade de alterar suas propriedades e melhorar sua funcionalização. Essa versatilidade, torna o óxido de grafeno um ótimo material com potencial de aplicação em diversas áreas tecnológicas, como medicina,

biomedicina (sistema de transporte molecular e fotocatalisadores), eletrônica, fotônica, além dos compósitos e outros (Patil; Rajkuberan; Sagadevan, 2023).

2.3.2 Compósito poliuretano à base de água/ óxido de grafeno

O óxido de grafeno vem sendo utilizado como nanomodificador com o objetivo de melhorar as propriedades do poliuretano, o que amplia as possibilidades de expansão em diversas áreas para aplicabilidades dos seus produtos (Baskakov *et al.*, 2023).

Em um trabalho recente, Silva *et al.* (2024) estudaram o comportamento de filmes de WPU e WPU/GO (0,5% m/m) quando expostos a produtos químicos utilizados para limpeza de superfícies e revestimentos. Nos experimentos mecânicos de tração sob envelhecimento químico, os nanocompósitos WPU/GO demonstraram maior resistência à tração e aumento no módulo de Young em todos os cenários respectivos. Atribuindo ao óxido de grafeno um fator protetivo ao poliuretano.

Baskakov *et al.* (2023) constataram a influência do tamanho das partículas de GO em compósitos de látex de WPU/GO. De um modo geral, a inserção do GO na matriz polimérica aumentou as propriedades térmicas e mecânicas. A temperatura inicial de degradação aumentou em 27°C para WPU com 2%GO em partículas mais finas (30 µm). O módulo de Young aumentou em quase quatro vezes para WPU com 1%GO com partículas mais grossas (210 µm).

Alguns trabalhos produziram filmes nanocompósitos de WPU/GO utilizando policaprolactona diol (PCL) como monômero formador do poliuretano, diferenciando tanto o processo de obtenção do GO como o método de interação com o polímero. Kim Y. e Kim B (2014) observaram melhorias nas temperaturas de degradação e módulos de Young na composição com até 1% de GO. Mesmas situações observadas por Choi *et al.* (2012) para composições entre 3- 4% de GO.

Estudos recentes comprovaram a eficácia do uso de nanocompósitos de WPU/GO, bem como das modificações do GO, na composição desses materiais, que são usados como revestimento em metais, como o aço, para aumentar a resistência à corrosão. Os grupos funcionais presentes no GO, que ficam situados na superfície e bordas da nanofolha, formam uma barreira física que aumenta o caminho de difusão do meio de corrosão (Gao *et al.*, 2021).

No estudo desenvolvido por Xu *et al.* (2022), foram obtidos ótimos resultados na preparação de compósitos de WPU e óxido de grafeno modificado com polidopamina (PDA). Foram obtidos aumentos significativos na resistência e durabilidade, por meio da polimerização *in situ*. Com 2,0% em peso de DGO, a resistência à tração teve ganho de 221% e o módulo de Young em 159%. No teste de envelhecimento ao UV houve redução em 88% do grau de oxidação da superfície, quando comparado ao WPU puro.

Da mesma forma, Zhao *et al.* (2019) incorporaram 0,5% em peso de GO- PDA (polidopamina) e observou a melhora significativa do desempenho anticorrosivo do WPU. Através de testes de FTIR, microscopia de força atômica (AFM, do inglês, *atomic force microscopy*) e outros, foi observado a efetiva modificação da estrutura e efetiva sobreposição do PDA na superfície do GO. O que resultou em uma solução aquosa estável e possibilitou a incorporação dessa mistura ao WPU.

Zhang *et al.* (2019) também conseguiram uma ótima melhoria na resistência a tração, 126%, trabalhando com óxido de grafeno funcionalizado com TETA- DGPEG (trietileno tetramina- éter diglicidílico de polietilenoglicol), para formação de filmes com WPU (WPU/FGO). Também foi observada uma melhoria na estabilidade térmica, retardando o processo de degradação, além de maior resistência a absorção de água e aumento do ângulo de contato, deixando o compósito mais hidrofóbico em comparação ao WPU puro.

Até o momento, na base de dados pesquisada, não foram encontrados trabalhos que relacionem efeitos radiolíticos da irradiação gama em nanocompósitos poliméricos de WPU/GO. Por isso, a importância desta pesquisa na obtenção de dados e na verificação das alterações de resistência à degradação por esse tipo de energia, quando comparados com os filmes de WPU puro.

2.3.2.1 Mecanismo de polimerização e cura do WPU monocomponente

De um modo geral as formulações monocomponentes utilizadas como tintas e revestimentos são pré-polímeros de PU, nas quais uma quantidade adequada do monômero é misturada com uma pequena quantidade de polioliol, dando início a reação. Em seguida, ocorre a adição de um estabilizante para interromper a reação e aditivos para dispersá-los em água. Em sua embalagem fechada, a durabilidade é longa, mas

ao ser manuseado e exposto ao ambiente, o produto reage com a umidade presente no ar para finalizar o processo de polimerização (Fairbanks, 2009).

O processo de cura de uma dispersão de poliuretano à base de água monocomponente envolve várias etapas críticas que contribuem para as propriedades finais do revestimento. Processos que normalmente incluem evaporação de água, coalescência de partículas e reticulação química.

À medida que a água evapora, as partículas individuais de poliuretano começam o processo de coalescência, iniciando a formação do filme. Esta coalescência é essencial porque permite que as partículas se fundam, criando um filme contínuo que apresenta melhores propriedades mecânicas e adesão aos substratos (Xu *et al.*, 2013). A taxa de evaporação da água pode influenciar significativamente o processo de cura do filme polimérico, afetando a viscosidade e as características de fluxo da dispersão, o que impacta diretamente nas propriedades finais do filme (Wang *et al.*, 2020).

Após a etapa de evaporação da água, ocorre o processo de reticulação química do poliuretano. Este processo pode ser facilitado pela presença de grupos isocianato que reagem com grupos hidroxila presentes na matriz polimérica ou introduzidos através de agentes de cura. Por sua vez, a introdução desses agentes de cura pode aumentar a densidade de reticulação, levando a uma melhor dureza e resistência química do filme final (Lai *et al.*, 2003).

Além disso, pode ser incorporado à composição do poliuretano monômeros hidrofílicos, como o ácido dimetilol propiônico (DMPA), que desempenha um papel crucial na estabilização da dispersão e no aumento da resistência à água do filme curado. A presença de tais centros iônicos não apenas estabiliza a dispersão, mas também serve como sítios reativos para reticulação, o que é vital para alcançar as propriedades desejadas do filme (Barikani; Ebrahimi; Mohaghegh, 2007).

Com a presença de estruturas polares e frações iônicas na estrutura dos poliuretanos à base de água podem ocorrer a formação de fortes interações iônicas e/ou covalentes, além de interações físicas entre matrizes e os nanomateriais utilizados para produção dos nanocompósitos. Essas interações aumentam ainda mais a dispersão dos nanoenchimentos dentro da matriz, oferecendo a eles a oportunidade de expressar sua capacidade máxima de reforço (Ahmadi, Ahmad; 2020).

O uso do óxido de grafeno (GO) como nanoenchimento influencia significativamente o processo de reticulação e as propriedades gerais dos revestimentos resultantes. Um dos principais mecanismos pelos quais o GO afeta a reticulação no WPU é através da sua capacidade de preencher as lacunas e minimizar o volume vazio dentro da matriz de revestimento. Este efeito de enchimento aumenta a densidade geral de reticulação, o que é crucial para melhorar a resistência mecânica e durabilidade dos revestimentos (Wang *et al.*, 2024).

A presença de grupos funcionais na superfície do GO, como grupos hidroxila e carboxila, facilita as interações químicas com os grupos isocianato no poliuretano, promovendo uma rede de reticulação mais robusta. Essa interação pode levar a uma distribuição mais homogênea do GO dentro da matriz polimérica, o que é essencial para alcançar as propriedades mecânicas e desempenho de barreira desejados (Pu *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2020).

Diversas abordagens são utilizadas para incorporar nanopartículas às composições poliméricas com a finalidade de melhorar as propriedades originais dos filmes ou para adicionar novas funcionalidades. Em geral, foi observado que, se as partículas fossem adicionadas por um método de mistura, como a sonicação na dispersão aquosa de WPU já formulada, ocorreriam interações físicas entre o polímero e a nanopartícula, como ligações de hidrogênio e/ou forças de Van der Waals. Enquanto isso, se as nanopartículas forem adicionadas *in situ*, durante a reação de síntese dos PUs, a ligação química também pode ocorrer entre o nanomaterial e os reagentes da polimerização (Mucci *et al.*, 2024).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O poliuretano à base de água utilizado na pesquisa para a produção de filmes poliméricos foi fornecido pela Wohaco Indústria e Comércio Ltda, comercializado sob o nome DUROTEC PU-Dq. Esse material, uma manta líquida monocomponente, é amplamente utilizado como revestimento para impermeabilização de superfície. Após o processo de cura forma uma membrana impermeável sem costura e elástica.

O grafite utilizado na pesquisa foi adquirido da empresa Indústria Química Dipil Ltda, apresentando-se como um pó sólido com pureza de 99,5% e granulometria de malha 140 mesh. Os demais reagentes utilizados como: ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) marca Dinâmica, ácido nítrico concentrado (HNO_3) marca Dinâmica, nitrato de sódio (NaNO_3) marca Vetec, permanganato de potássio (KMnO_4) marca Vetec, ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4) marca Dinâmica, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30% marca Êxodo científica, são de grau analítico PA.

3.2 Métodos

A metodologia experimental seguirá a sequência experimental descrita a seguir: foram preparadas três amostras de óxido de grafeno, as quais foram analisadas através da técnica de FTIR. Após a análise dos resultados, foi selecionada a amostra que apresentou o maior grau de oxidação. Após a seleção do GO, foram confeccionados filmes de WPU e WPU/GO com concentrações de 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1,0% e 2,0% m/m. Posteriormente, os filmes foram submetidos a testes de tração para avaliação de suas propriedades mecânicas.

A composição que apresentou o melhor resultado foi selecionada e, junto com filmes de WPU sem adição de GO, foi submetida à irradiação gama nas doses de 25, 50 e 100 kGy. As propriedades dos materiais irradiados foram avaliadas por meio de testes de tração, análise térmica (TGA), espectroscopia FTIR e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2.1 Preparação do óxido de grafeno

O óxido de grafeno foi preparado por rotas adaptadas dos pioneiros Hummers e Offeman (1958). Dois métodos foram utilizados para a escolha do óxido de grafeno (GO), baseando-se na análise por FTIR para identificar a amostra com maior grau de oxidação. Ao final dessa etapa, foram obtidas três amostras distintas: GO24h, GO48h e GOApf.

3.2.1.1 Preparo do GO24h e GO48h

O **método 1**, desenvolvido por Lima (2019), apresenta duas etapas de oxidação bem definidas e foi realizado em dois momentos. No primeiro, especificamente no procedimento a seguir, obteve-se o produto denominado **GO24h**.

5 g de grafite foram colocados em um béquer que continha uma solução com 40 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e 10 mL ácido nítrico concentrado (HNO_3), proporção de 4:1, o conjunto foi colocado em agitação magnética pelo tempo de 24 h, essa etapa é denominada de processo de intercalação e tem o objetivo de aumentar a distância entre as camadas das folhas de grafite. Após o tempo estipulado, foram realizadas sucessivas lavagens com água purificada, seguidas de decantações e descarte do sobrenadante, até pH 7. O grafite intercalado (GI) foi colocado para secar em estufa a 80 °C por 24 h. Após seco, o GI obtido foi expandido por radiação de micro-ondas (Consul, 1,2 kW, 2450 MHz) e depois adicionou-se ao recipiente uma solução de 200 mL de etanol 70% e água destilada, 1:1. Em seguida, o conjunto foi levado para uma sonda ultrassônica (SONICS VIBRACELL 500 W), numa amplitude de 50% por 5 min. Depois de decantado e descartado o sobrenadante, o sólido foi colocado para secar a 80 °C por 24 h, obtendo-se o grafite esfoliado (GEsf). Essa etapa tem a finalidade de ajudar no processo de oxidação do grafite, para obtenção do óxido de grafeno.

Na segunda etapa, ocorre uma oxidação mais intensa das folhas de grafite esfoliadas. Adicionou-se à 1 g de GEsf, 0,5 g nitrato de sódio (NaNO_3) e 25 mL H_2SO_4 concentrado, processo realizado em banho de gelo por causa da forte liberação de calor e controle da temperatura, sob agitação por 40 min a 0 °C. Em seguida, foi adicionado à mistura 3 g de permanganato de potássio (KMnO_4) continuando sob

agitação por 2 h. Após essa etapa, o conjunto foi retirado do banho e deixado em repouso por 30 min. Na sequência, foram colocados 50 mL de água purificada e colocados para aquecimento até 90 °C sob agitação. Na parte final dessa etapa, foram adicionados mais 150 mL de água purificada e 25 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 5%. Em seguida, o material foi decantado, seguida de sucessivas lavagens até pH 5. O sólido obtido foi seco em estufa a 80 °C por 24 h, obtendo-se o óxido de grafeno (GO) como produto final.

O método 1 foi repetido alterando apenas o tempo de agitação da etapa inicial, denominada de intercalação, para 48 h. A massa inicial do grafite e dos demais reagentes foi mantida inalterada, assim como todas as demais etapas do método. Ao término do procedimento, o óxido de grafeno produzido foi denominado **GO48h**.

3.2.1.2 Preparo do GO aperfeiçoado (GOApf)

O **Método 2** foi adaptado de Marcano *et al.* (2010), que realizou algumas alterações no método de Hummers e Offman (1958), descrevendo substituições de alguns reagentes, obtendo um GO mais oxidado e o método não gera gases tóxicos.

Uma mistura de 90 mL de H₂SO₄ concentrado e 10 mL de ácido fosfórico concentrado (H₃PO₄), proporção 9:1, foi adicionada em 3 g de grafite e colocada sob agitação pelo tempo de 30 min. Em seguida, foram adicionados 18 g KMnO₄ e aumentou-se a temperatura para 50 °C sob agitação por 24 h. Após isso, o conjunto foi resfriado à temperatura ambiente e adicionou-se H₂O₂ a 30%. Após essa etapa, o material foi decantado durante 24 h, descartando o sobrenadante e lavando o decantado com água purificada, repetindo-se essa etapa até pH 5. Na sequência, foram adicionados 200 mL de uma solução 1:1 (etanol 70% e água destilada), ao sólido. Essa solução passou pelo processo de ultrassom (sonda ultrassônica, SONICS VIBRACELL 500 W), amplitude de 50% por 5 min, depois de decantado, o sólido foi colocado para secar a 80 °C por 24 h. O sólido obtido após secagem, foi denominado de **GOApf**.

3.2.2 Preparação dos filmes de poliuretano à base de água / óxido de grafeno

1. Primeiramente, foi determinado o percentual de água, em massa, na formulação comercial de WPU, através da evaporação de uma alíquota em estufa a 60 °C por 24 horas, constatando-se um teor de 33% em massa de água.
2. Foi estabelecido um volume padrão de 50 mL do produto comercial, que foi medido em béquer devido à sua viscosidade. O conjunto foi colocado em balança analítica, com a massa do béquer já em tara, para determinar a massa contida no volume estabelecido.
3. Para os cálculos, foi subtraído o valor da quantidade de água (33%) da massa de WPU a ser trabalhada. Após, foram calculadas as diferentes proporções massa de GO – massa do soluto (%m/m), de 0,25, 0,5, 0,75, 1 e 2% de GO, e adicionados ao béquer com WPU.
4. Foi adicionado um volume de 10% (v/v) de água purificada ao conjunto para diminuição da viscosidade do sistema. Em seguida, o conjunto foi colocado sob agitação magnética por um período de 6 - 8 h, tampado para evitar evaporação rápida da água. Tempo necessário para dispersão do GO no WPU.
5. Decorrido o tempo necessário, realizou-se o *casting* em placa de politetrafluoretileno (PTFE), com dimensões 19x19 cm e profundidade 2 mm, e o molde era colocado em uma estufa a 60 °C por 48 h. O molde com filmes após secagem é demonstrado na Figura 11.
6. Após o desmolde, os filmes foram cortados com o auxílio de uma lâmina nas dimensões de 15 x 95 mm para realização do teste de tração e demais análises. Foi obtida uma espessura média de 1,6 mm dos filmes nas composições produzidas.

Figura 11 – Molde de PTFE, com divisória, e filmes secos de WPU (lado esquerdo) e WPU/GO (lado direito)



Fonte: O Autor (2024)

3.3 Caracterização das amostras

As técnicas descritas a seguir foram utilizadas na caracterização, nos testes mecânicos e na análise térmica das amostras de óxido de grafeno e no poliuretano à base de água, assim como nas diferentes composições do composto polimérico WPU/GO.

3.3.1 Irradiação gama dos filmes

As amostras foram irradiadas nas doses absorvidas de 25, 50 e 100 kGy, em fonte de ^{60}Co (taxa de dose 990 Gy/h, novembro/2023), localizada no Laboratório de Radiação Gama – GamaLab, DEN/UFPE.

3.3.2 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Essa técnica foi utilizada para caracterizar as interações químicas nas amostras. Foi aplicado inicialmente ao grafite e às amostras de óxido de grafeno produzidas, auxiliando na escolha do GO com maior grau de oxidação. Posteriormente, a técnica foi empregada para verificar possíveis alterações produzidas pela irradiação gama nos grupos funcionais dos filmes de WPU. Na última etapa, observar possíveis modificações induzidas pela irradiação nos grupos funcionais dos filmes de WPU/GO nos percentuais m/m escolhidos. O objetivo foi verificar o efeito combinado da irradiação gama e adição do GO no nanocompósito.

Foi utilizado o equipamento FTIR modelo 4600 da Jasco, com acessório de refletância total ATR, no intervalo de número de onda 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans, localizado no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN), DEN-UFPE.

3.3.3 Ensaio de tração

Esse ensaio foi realizado para avaliar as propriedades mecânicas dos filmes de WPU e WPU/GO. Com este teste, foi definido o filme polimérico com melhor percentual m/m, que apresentou melhores propriedades mecânicas. Após a escolha dos filmes, eles foram irradiados e, em seguida, passaram novamente pelo teste de tração para verificar as possíveis interações e alterações em suas propriedades.

O equipamento utilizado foi uma máquina universal de tração InterMetric modelo iM-100, localizada no laboratório de ensaios mecânicos do Instituto Federal de Pernambuco- IFPE. O teste seguiu como guia a metodologia e os parâmetros abordados na norma ASTM D 882-18, com distância entre as garras de 50 mm e velocidade de ensaio de 20 mm/min.

Os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente e seguiu até o momento da ruptura dos corpos de prova. Onde foram obtidas as medidas de tensão máxima no escoamento, tensão na ruptura, deformação específica na ruptura e módulo de Young. Os valores de cada composição foram determinados a partir da média de cinco corpos de prova ensaiados.

3.3.4 Análise térmica

Esse teste foi realizado para caracterização térmica de resistência à degradação, assim como de propriedades térmicas dos materiais. Ensaios de Análise Termogravimétrica (TGA, do inglês, *Thermogravimetric Analysis*) foram realizados nos filmes de WPU e WPU/GO, escolhidos após o teste de tração.

Os ensaios foram realizados no equipamento TGA/DSC, modelo 2 STARe da Mettler-Toledo, com fluxo de nitrogênio (50 mL/min), taxa de aquecimento a 10 °C/min, iniciando em 25 °C e terminando em 1100 °C. O equipamento está localizado no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas, DEN-UFPE.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Essa técnica foi utilizada para analisar a morfologia de superfície nos filmes de WPU e WPU/GO que foram selecionados ao final de todos os testes. E, em suas composições irradiadas e não irradiadas, para verificar possíveis interações ocasionadas pela irradiação gama na morfologia dos filmes. Também foi realizado a análise de MEV no GO escolhido para formular as composições do compósito polimérico.

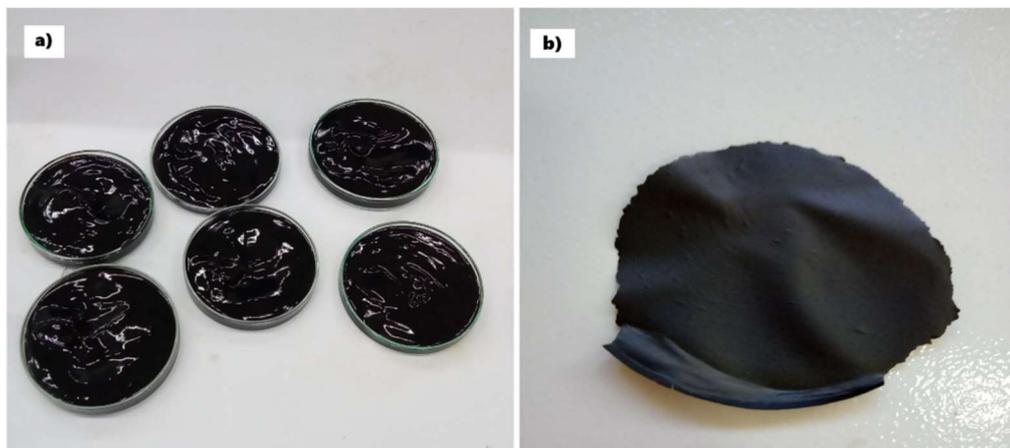
As amostras foram metalizadas em ouro utilizando equipamento da marca Baltec modelo SCD-050 e cobertura de 20 nm. Foi utilizado o equipamento microscópio TESCAN- MIRA 3, fonte FEG de alto brilho e alto vácuo com 10 kV com detector secundário, no laboratório de microscopia do programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização e escolha do óxido de grafeno

A Figura 12 ilustra o GO ainda em suspensão (a), obtidos após o processo de oxidação do grafite, depositado em placas de Petri antes da secagem final. E as folhas de GO (b) formadas após o processo de secagem em estufa.

Figura 12 – Suspensão de GO (a) e folha de GO (b)



Fonte: O Autor (2024)

4.1.1 Análise Espectroscópica

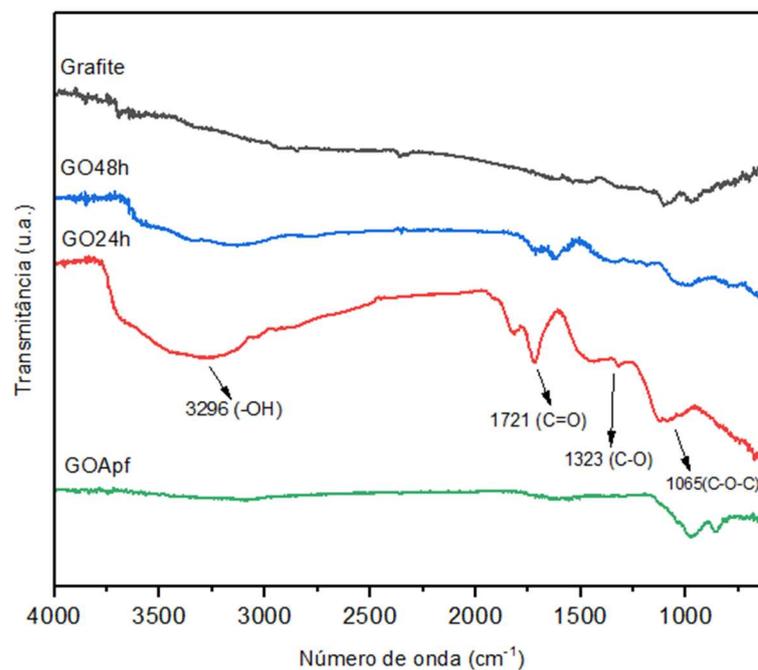
Para verificação e escolha do óxido de grafeno com maior grau de oxidação entre os métodos escolhidos, os produtos GO24h (c), GO48h (b), GOApf (d) e o grafite original (a) foram analisados por FTIR-ATR, conforme mostrado na Figura 13. Com o objetivo de observar a presença de grupos funcionais que caracterizam esse tipo de reação.

Nos espectros obtidos, podemos observar que o processo de oxidação do grafite ocorreu de forma mais intensa no GO24h, considerando o tempo de agitação de 24 horas na etapa de intercalação como ideal para este experimento. O amplo pico de absorção entre $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ é atribuído à vibração de alongamento O-H. Em 1721 cm^{-1} , tem-se o pico característico à vibração de alongamento da carbonila (C=O) e em 1323 cm^{-1} o sinal característico da ligação C-O, picos que caracterizam a

presença do grupo carboxila. E, por fim, em 1065 cm^{-1} visualiza-se a banda referente C-O do grupo epóxi (Lima *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2017).

Caracterizou-se o GO24h como escolhido para formação dos nanocompósitos com o poliuretano à base de água, devido à intensidade dos picos nas regiões de absorção descritas acima. Além disso, confirma o êxito na inserção dos grupos oxigenados na cadeia do grafite, através das etapas de oxidação, no método escolhido.

Figura 13 – Espectros de FTIR-ATR do grafite, GO48h, GO24h e GOApf



Fonte: O Autor (2024)

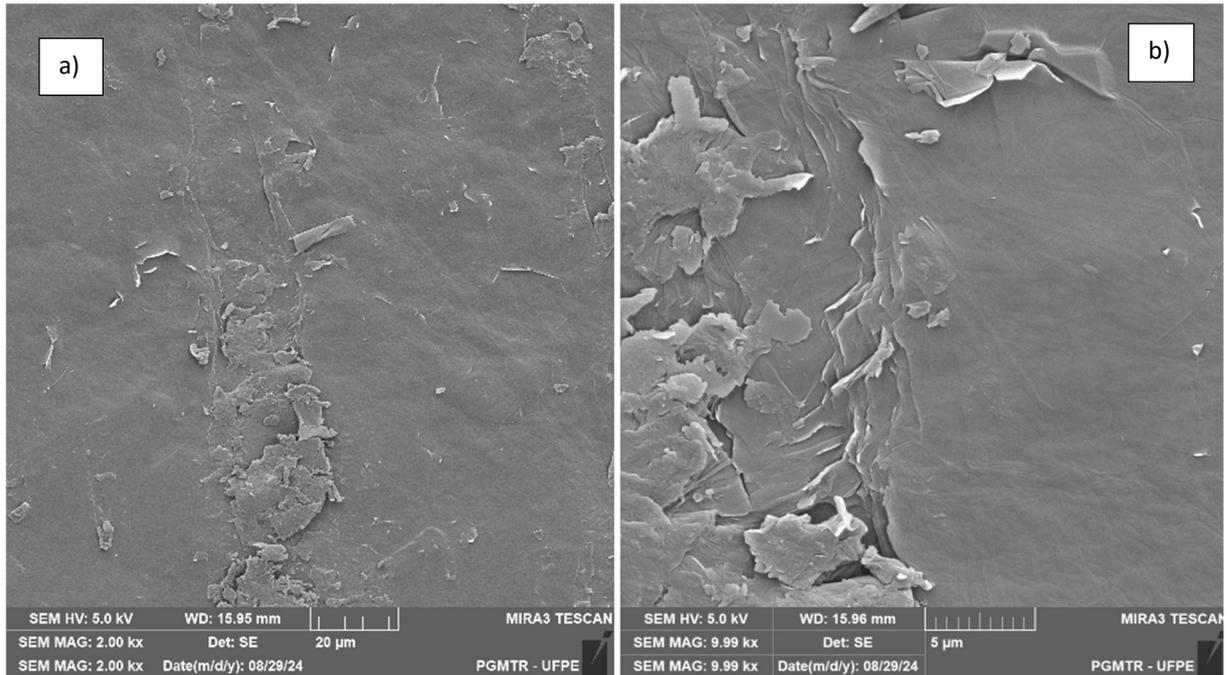
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

Esta técnica foi empregada para analisar a morfologia na superfície do óxido de grafeno escolhido para composição dos filmes com o poliuretano à base de água. Pode-se observar na Figura 14 (a) uma superfície plana com algumas irregularidades (agregados na superfície). Com a resolução aumentada em quase 10000 vezes, Figura 14 (b), observa-se a formação de camadas sobrepostas que é caracterizado pelo empilhamento das folhas de GO, resultado esperado devido ao método utilizado.

Imagens semelhantes foram encontradas por TENE *et al.* (2020), que produziram GO por método similar, Hummers modificado. Eles descrevem as imagens

como folhas empilhadas face a face, dispostas aleatoriamente, com rugas e dobras na superfície.

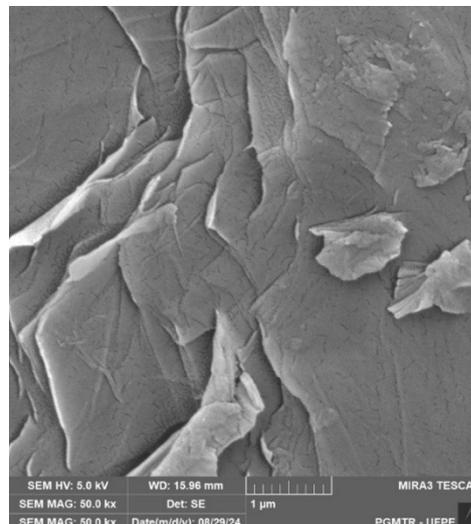
Figura 14 – Imagens de MEV da superfície do GO24h: a) com aumento de 2000 vezes; b) com aumento de 10000 vezes



Fonte: O Autor (2024)

Na Figura 15, com resolução de 50000 vezes, as camadas das folhas de óxido de grafeno estão bem evidentes, e, também se mostram sobrepostas de forma aleatória.

Figura 15 – Imagem de MEV da superfície do GO 24h com aumento de 50000 vezes

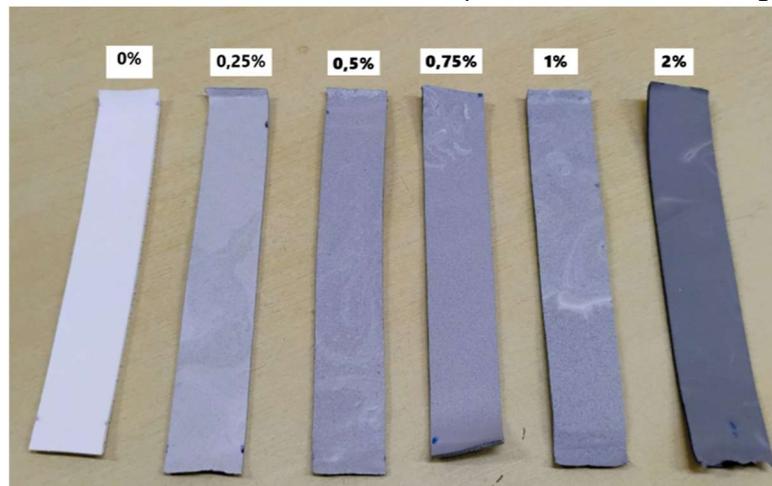


Fonte: O Autor (2024)

4.2 Influência do óxido de grafeno na composição dos filmes de poliuretano à base de água

Na Figura 16, visualizamos as composições dos filmes de poliuretano à base de água com óxido de grafeno, nos percentuais de 0,25 até 2% m/m. No aspecto visual, observa-se que, com o aumento da concentração (%) de GO na matriz polimérica de WPU, há o aumento na tonalidade das cores dos filmes produzidos. As formulações deixam o branco do WPU controle (0%), passam pelo cinza mais claro (0,25%- 1%) até chegar no cinza mais intenso do filme com 2% de GO.

Figura 16 – Filmes de WPU com diferentes percentuais de óxido de grafeno



Fonte: O Autor (2024)

A fim de verificar a influência da inserção do GO na matriz polimérica do WPU, foram realizados teste de tração, para analisar propriedades mecânicas, e análise termogravimétrica (TGA) para verificar propriedades térmicas. Também foram realizadas análise espectroscópica e microscopia eletrônica de varredura para a caracterização.

4.2.1 Teste de tração

Os filmes preparados foram submetidos a testes de tração para determinar os parâmetros de tensão máxima no escoamento, tensão na ruptura, alongamento na

ruptura e módulo de Young, com os valores constantes na Tabela A1, localizada no apêndice. Também consta no apêndice A (Figura A1) as curvas tensão (MPa) x deformação (%) obtidas no teste de tração das composições.

Observa-se que, de um modo geral, com o aumento do percentual em massa de óxido de grafeno nas composições do poliuretano à base de água, as propriedades de tensão máxima no escoamento, tensão na ruptura e módulo de Young apresentaram um crescimento. O WPU controle apresentou um valor de tensão máxima de 212,0 kPa. Com a adição de 2% m/m de GO ao poliuretano à base de água, essa propriedade atingiu o maior valor do estudo 450,0 kPa, que representa um aumento de 112,26%. Similarmente, os parâmetros de tensão na ruptura e módulo de Young tiveram aumentos de 189,40% e 266,53%, respectivamente. De modo inverso, houve a diminuição no valor para o parâmetro de alongamento na ruptura, que no WPU controle é de 94,77% e vai para 44,47% no WPU/ 2%GO, conseqüentemente, tornando o filme menos elástico.

Efeitos corroborados por Baskakov *et al.* (2022), que, ao acrescentar GO na matriz polimérica de WPU nas concentrações 0,1 a 2% em massa, obteve um aumento de 469% no módulo de Young. Ao comparar a concentração de 2%GO com WPU puro, observaram a tendência de diminuição na propriedade de alongamento na ruptura dos seus filmes. Fatos justificados, pelos autores, por conta da adesão interfacial da matriz polimérica com as partículas de óxido de grafeno, como consequência da formação de ligações covalentes entre os grupos isocianatos do poliuretano com os grupos -OH periféricos das nanopartículas de GO. Em contraste, os valores encontrados de tensão na ruptura sofreram uma pequena diminuição.

Teste similar realizado por Xu *et al.* (2022), nas concentrações de 0,5, 1, 2, 4% m/m de GO em matriz de poliuretano à base de água, encontraram como concentração ótima o valor de 2%. Nesta concentração, em comparação com o WPU puro, os valores de resistência a tração e módulo de Young sofreram um aumento de 72% e 68%, respectivamente. Também foi observada uma diminuição do alongamento na ruptura conforme o aumento da concentração do óxido de grafeno. Os autores atribuíram tais efeitos as ligações de hidrogênio do GO, estruturas conjugadas π e a alta área de superfície específica.

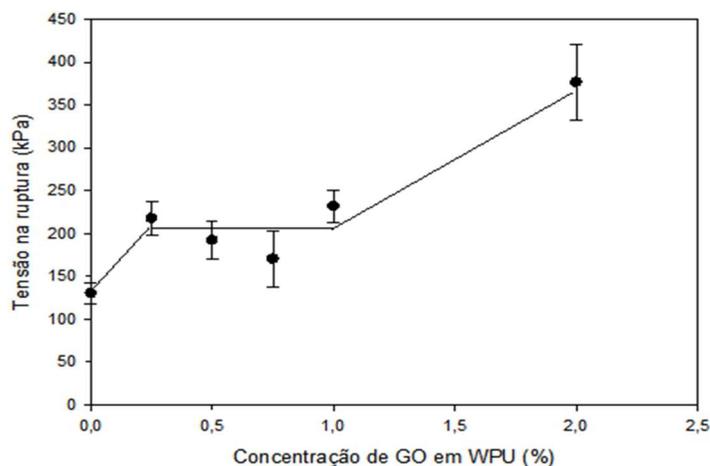
Diante dos estudos apresentados, bem como para o presente teste, verifica-se que, com o aumento da concentração percentual de GO na matriz polimérica de WPU, há uma melhoria nas propriedades mecânicas de tensão na ruptura, tensão máxima

e aumento no módulo de Young. E ocorre uma diminuição na propriedade de alongamento na ruptura, o que resulta diretamente na diminuição da flexibilidade do filme compósito. Fatores justificados pela interação do óxido de grafeno com a matriz polimérica, pela formação de ligações de hidrogênio resultantes das interações dos grupos hidroxilas do GO e o WPU, e pela possível formação de ligações covalentes entre os grupos isocianatos do WPU e os grupos hidroxilas do GO. Aumentando o grau de reticulação, após o processo de cura dos filmes, entre as cadeias poliméricas deixando o compósito mais rígido.

Observa-se na Figura 17 que a composição com concentração de 2% atingiu o melhor valor para a tensão na ruptura. A mesma composição, também atingiu o valor máximo do estudo para o módulo de Young (Figura 18). No entanto, essa propriedade caracteriza o aumento da rigidez do material, fator confirmado no gráfico de alongamento na ruptura x concentração de GO (Figura 18), que mostra uma perda de 50% no alongamento na ruptura, quando comparado ao WPU sem adição do nanomaterial.

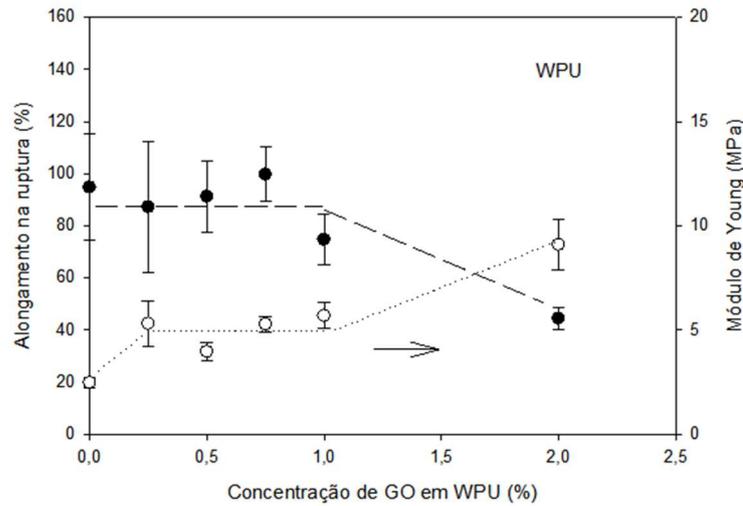
Devido a esse fator, perda de ductilidade característica do material original, as composições de 0,75% e 1% foram escolhidas para continuidade do estudo, etapa de irradiação dos filmes nanocompósitos. Pois para as propriedades de tensão na ruptura e módulo de Young, Figura 17 e Figura 18, constata-se que não há diferença estatística entre os valores aferidos nas concentrações citadas. E no alongamento na ruptura, Figura 18, não há diferença estatística entre as duas concentrações e o valor do WPU controle.

Figura 17 – Gráfico da propriedade mecânica de tensão na ruptura dos filmes de WPU em função da concentração de GO



Fonte: O autor (2024)

Figura 18 – Gráficos das propriedades mecânicas de alongamento na ruptura (●) e módulo de Young (○) dos filmes de WPU em função da concentração de GO



Fonte: O autor (2024)

4.2.2 Análise térmica

Os dados referentes ao comportamento térmico das amostras dos filmes de poliuretano à base de água e de seus nanocompósitos com óxido de grafeno, nas concentrações de 0,75 e 1% m/m, são apresentados na Tabela 1. Nesta Tabela, constam os eventos de degradação térmica obtidos a partir do processamento dos dados no software STARe Evaluation, cujos termogramas podem ser visualizados na Figura 19. Esses eventos incluem as temperaturas de início (T_{onset}) de degradação, ($T_{\text{máx}}$) temperatura de máxima taxa de degradação e (Δm) variação de perda de massa em cada etapa de degradação.

Tabela 1 – Dados da análise termogravimétrica dos filmes de WPU controle, WPU com 0,75 e 1% de GO

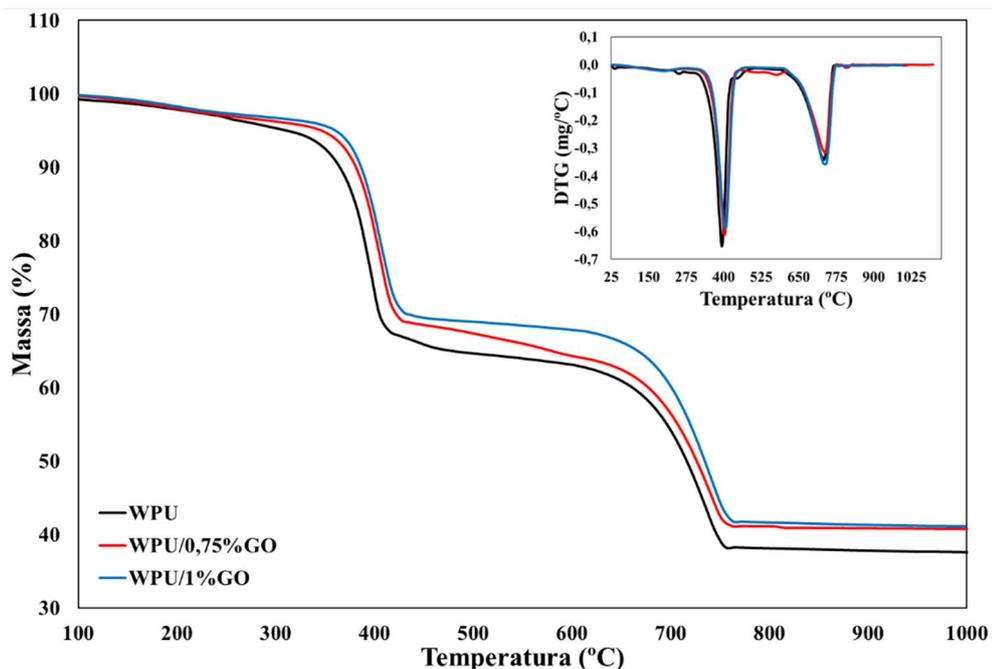
Filmes	1° etapa de degradação			2° etapa de degradação		
	T_{onset} (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Δm (%)	T_{onset} (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Δm (%)
WPU controle	371,62	393,82	26,55	688,83	726,67	22,51
WPU 0,75%GO	378,02	402,82	27,25	689,81	731,63	21,63
WPU 1%GO	379,37	404,05	26,79	687,17	731,21	25,55

Fonte: O Autor (2024)

A amostra de poliuretano à base de água de controle apresentou duas etapas de degradação térmicas bem definidas, visualizadas na Figura 19. A primeira com início na temperatura de 371,62 °C, com taxa máxima de degradação a 393,82 °C e resultando em uma perda de 26% de sua massa inicial. A faixa de 200 a 500 °C corresponde a degradação de ambos os segmentos rígido e macio presentes na cadeia do WPU. A decomposição dos segmentos duros ocorre na faixa 200- 350 °C é atribuída às cisões de ligações do grupo uretano. A degradação do segmento macio ocorre entre 350 - 500 °C (Song *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019).

A segunda etapa de degradação com T_{onset} em 688,83 °C e $T_{\text{máx}}$ 726,67 °C, resultou na diminuição da massa restante em mais 22,51%. É caracterizada pela decomposição dos subprodutos resultantes da primeira etapa de degradação do polímero, e também ocasionado pela degradação da cadeia carbônica (Agnol; Dias; Bianchi, 2023). Além de substâncias aditivas que podem estar presentes, também no resíduo final da decomposição, por se tratar de um produto comercial. Fato corroborado por Massei (2021) que encontrou uma curva com perfil similar, duas etapas de degradação, ao trabalhar com uma amostra comercial de *pellets* de poliuretano termoplástico para composição de filmes.

Figura 19 – Termograma e DTG dos filmes de WPU controle e WPU com 0,75% e 1% de GO



Fonte: O Autor (2024)

Pode-se verificar nos resultados do estudo da estabilidade térmica para os filmes nanocompósitos de WPU/ 0,75%GO e WPU/ 1%GO, que houve um aumento nos valores desta propriedade para o poliuretano na primeira etapa de degradação. Ao comparar as temperaturas de início (T_{onset}) de degradação do filme de WPU controle com os nanocompósitos, percebe-se um aumento de 6,4 °C para o WPU/ 0,75%GO e 7,75 °C para o WPU/ 1%GO. Para o $T_{\text{máx}}$ ocorreu um aumento de 9 °C e 10,23 °C para as composições de 0,75 e 1% de GO e variações de perda de massa 27,25 e 26,79%, respectivamente. No entanto, variações de até 10 °C são consideradas dentro da margem de erro experimental do equipamento para a referida análise.

Na segunda etapa de degradação, em comparação com o filme de WPU, ocorreram variações de aproximadamente 1 °C para o T_{onset} e 5 °C para o $T_{\text{máx}}$ no filme WPU/ 0,75%GO, com uma variação de perda de massa de 21,63%. Para o filme de WPU/ 1%GO, a temperatura de início de degradação diminuiu 1,66 °C, diferente do $T_{\text{máx}}$, que aumentou em 4,5 °C, e a variação de perda de massa ficou em 25,55%.

Diferente dos resultados encontrados, Baskakov *et al.* (2022) promoveram um estudo sobre a influência dos tamanhos das partículas de GO no látex de WPU, com composições entre 0,1 - 2% de GO, e encontrou melhorias de 20 - 27 °C na estabilidade térmica para composições WPU/ 2%GO.

De acordo com os resultados encontrados e a posterior comparação com dados de autores referenciados, pode-se afirmar que a adição de GO ao WPU não conferiu melhorias térmicas à matriz polimérica nos percentuais adicionados.

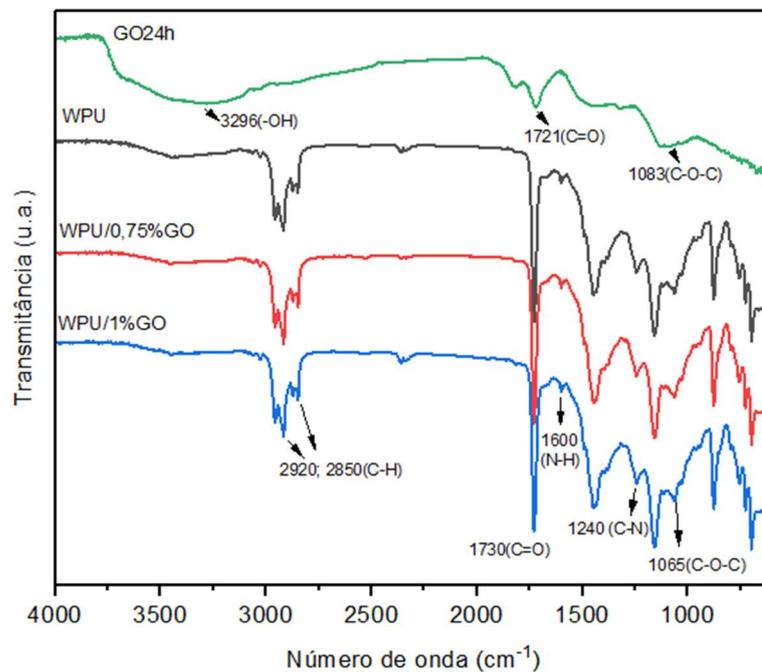
4.2.3 Análise espectroscópica

Nos resultados dos espectros FTIR apresentados na Figura 20, pode-se verificar a presença dos principais grupos constituintes do poliuretano, presente nas formulações dos filmes de WPU e WPU/ GO, nos percentuais de 0,75% e 1%. Os picos de absorção em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} são característicos da vibração de alongamento entre C-H dos seguintes grupos -CH₃ e -CH₂- , respectivamente (Yong *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2017). A região em 1730 cm^{-1} ocorre devido à vibração de alongamento C=O dos ésteres originados do grupo carbamato. O pico discreto em

1600 cm^{-1} , e os picos em 1240 cm^{-1} e 1065 cm^{-1} correspondem à flexão entre N-H, C-N e C-O respectivamente (Du *et al.*, 2018; Jing *et al.*, 2015).

Nota-se a ausência do pico do grupo isocianato ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) na região de número de onda 2275- 2263 cm^{-1} , nas três amostras de filmes analisadas, indicando a completa reação com os grupos hidroxila do polioli e da água da composição original, assim como com os grupos hidroxila do GO adicionados aos filmes de WPU/ 0,75%GO e WPU/ 1%GO (Chang *et al.*, 2020; Du *et al.*, 2018; Jing *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2017).

Figura 20 – Espectros de FTIR-ATR do óxido de grafeno, filmes WPU controle, WPU/ 0,75%GO e WPU/ 1%GO



Fonte: O Autor (2024)

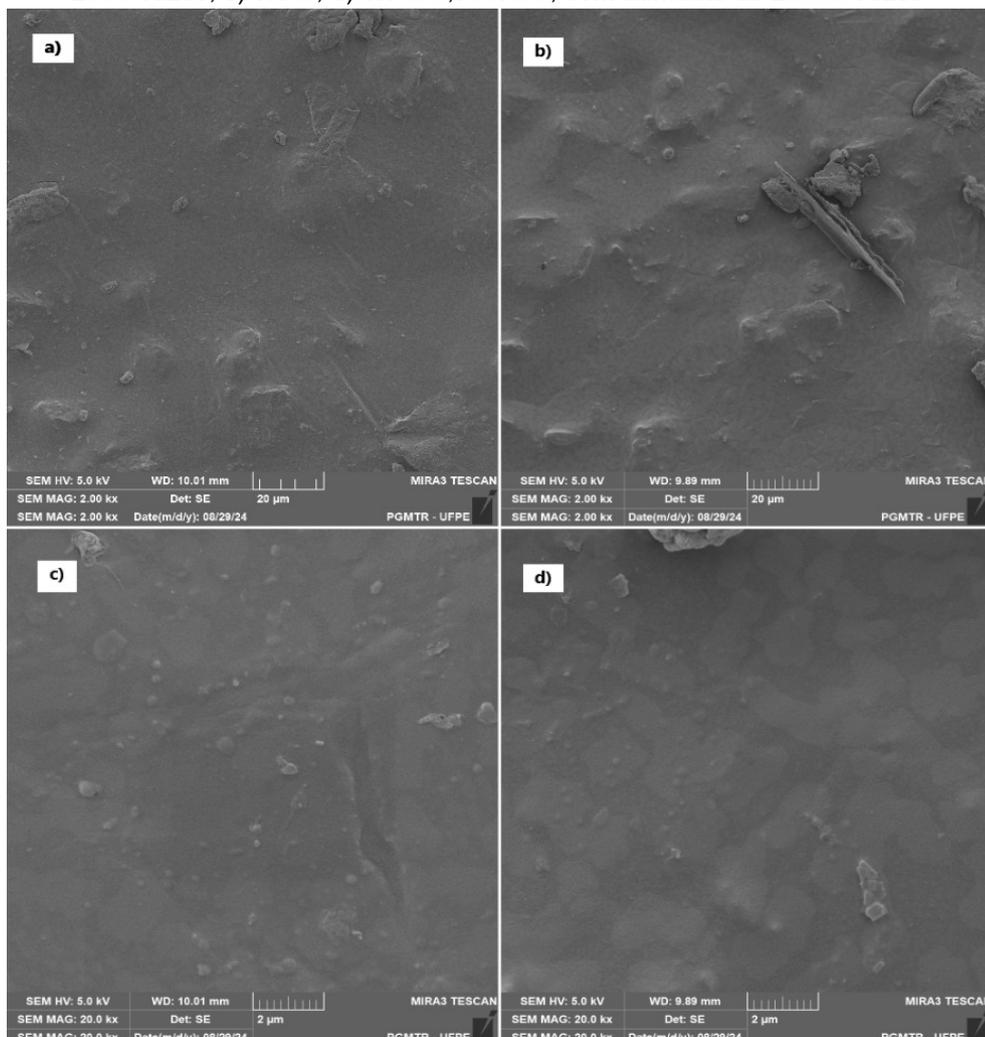
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Nesta etapa foram realizadas análises de microscopia apenas das superfícies dos filmes de WPU e WPU/ 0,75%GO (Figura 21). O WPU de controle (Figura 21a) apresenta-se com uma superfície não totalmente lisa e com a presença de material particulado chamado de clusters, que são aglomerados sólidos presentes em filmes preparados pelo método casting. Na Figura 21b, WPU/0,75%GO, visualiza-se um fragmento das folhas de GO parcialmente incorporado ao filme, assim como um

aspecto mais rugoso devido ao aumento de material particulado adicionado ao polímero. Imagens semelhantes obtidas Xu *et al.* (2022), com composições entre 0,5-4% de GO no WPU, que atribuiu o aumento de agregados à alta área de superfície específica, estruturas com ligações duplas conjugadas e ligações de hidrogênio presentes no óxido de grafeno.

Com o aumento da resolução para 20000 vezes, Figuras 21c e 21d, pode-se confirmar que o óxido de grafeno foi uniformemente disperso dentro do poliuretano à base de água e incorporado à matriz polimérica. Fato que pode confirmar a boa interação entre o nano-enchimento e polímero, possivelmente, contribuindo com as melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas.

Figura 21 – Imagens de MEV da superfície dos filmes: a) WPU; b) WPU/0,75%GO; com aumento de 2000 vezes; c) WPU; d) WPU/0,75%GO; com aumento de 20000 vezes

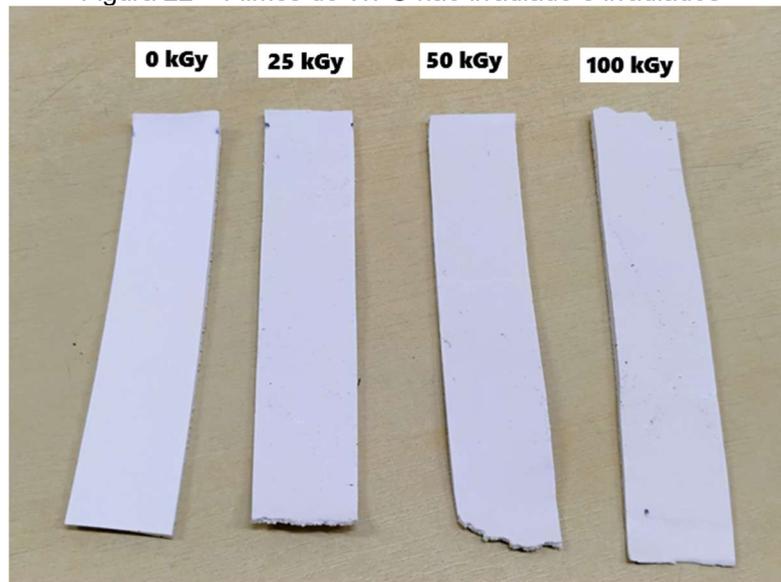


Fonte: O Autor (2024)

4.3 Influência da radiação gama no poliuretano à base de água

Na Figura 22, visualizamos as composições dos filmes de poliuretano à base de água irradiados com radiação gama, nas doses de 0, 25, 50, 100 kGy em fonte de ^{60}Co . No aspecto visual, não foram observadas alterações de coloração nos filmes após irradiação (Obs: Alguns filmes nas fotos passaram pelo teste de tração).

Figura 22 – Filmes de WPU não irradiado e irradiados



Fonte: O Autor (2024)

Para verificar a influência da radiação gama na matriz do poliuretano à base de água, foram realizados teste de tração para analisar possíveis alterações nas propriedades mecânicas, e análise termogravimétrica (TGA) para verificar possíveis alterações nas propriedades térmicas. Também foram realizadas análise espectroscópica e microscopia eletrônica de varredura para analisar possíveis alterações na estrutura do WPU irradiado em comparação com a amostra não irradiada.

4.3.1 Teste de tração

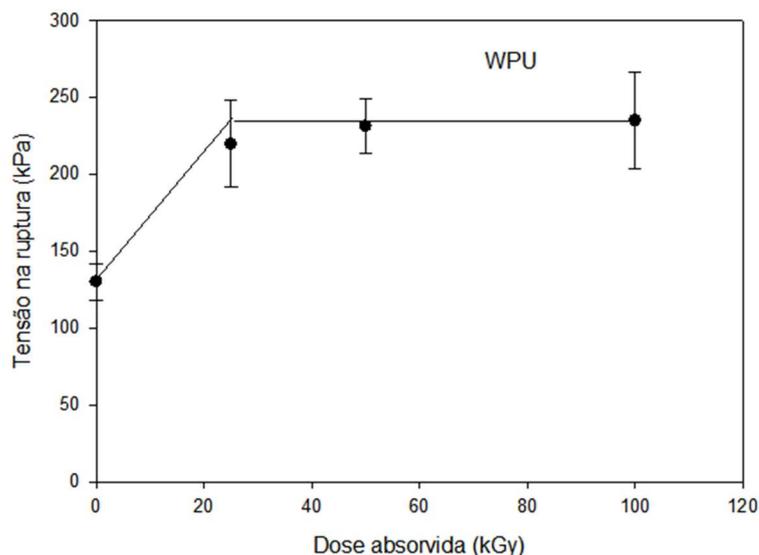
Os filmes de WPU preparados e irradiados foram submetidos a testes de tração para determinar os parâmetros de tensão máxima no escoamento, tensão na ruptura,

alongamento na ruptura e módulo de Young, com os valores constantes na Tabela A2 localizada no apêndice.

Foi observado que, com o aumento da dose de radiação gama na matriz polimérica, ocorreu o aumento nas propriedades de tensão máxima no escoamento e tensão na ruptura. Os valores aumentaram cerca de 54% na tensão máxima no escoamento e quase 81% para a tensão na ruptura (Figura 23) na dose de 100 kGy, ao comparar com o filme não irradiado. Também na mesma dose, o valor quase duplicou para o módulo de Young, passando de 2,48 MPa (amostra não irradiada) para 4,35 MPa. Na dose de 50 kGy ocorreram aumentos de quase 78% na propriedade de tensão na ruptura e aproximadamente 103% no módulo de Young. Para a propriedade de alongamento na ruptura, não houve uma diferença estatística entre o valor obtido no filme não irradiado para os irradiados nas doses estudadas, conforme visualizado na Figura 24.

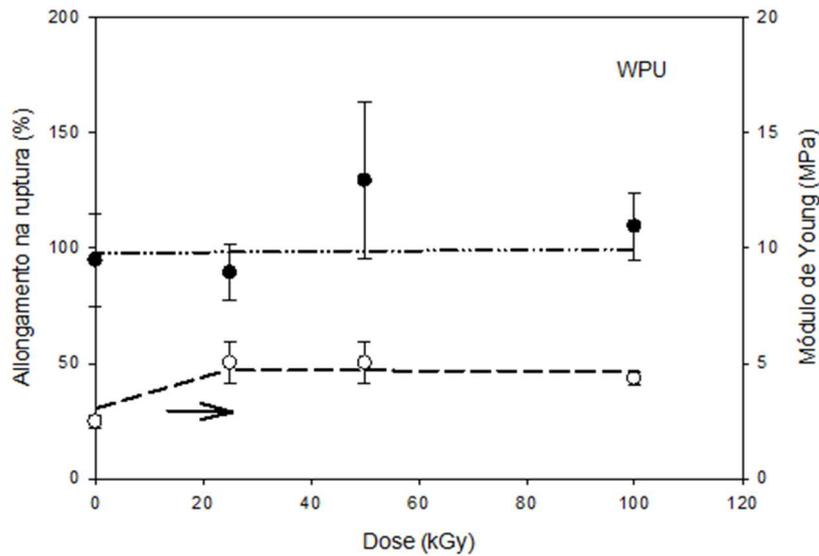
Na dose utilizada para esterilização de artefatos médicos e embalagens alimentícias, 25 kGy, há um aumento aproximado de 69% na propriedade de tensão na ruptura e há o aumento em mais de 103% no módulo de Young, o que configura um aumento na rigidez do material.

Figura 23 – Gráficos das propriedades mecânicas de tensão na ruptura dos filmes de WPU em função da dose irradiada



Fonte: O Autor (2024)

Figura 24 – Gráficos das propriedades mecânicas de alongamento na ruptura (●) e módulo de Young (○) dos filmes de WPU em função da dose irradiada



Fonte: O Autor (2024)

Considerando estatisticamente os resultados das propriedades apresentadas nos gráficos das Figuras 23 e 24 e levando em conta os desvios-padrão, os resultados seriam equivalentes, e a dose de 25 kGy já altera as propriedades do poliuretano à base de água.

Massei (2021) irradiou filmes de poliuretanos termoplásticos com radiação gama nas doses de 15, 25, 50 kGy e relatou um aumento máximo de 10% na tensão de ruptura para filme irradiado a 50 kGy. Atribuindo esse aumento a uma possível reticulação das cadeias do poliuretano induzida pela radiação gama. As amostras irradiadas nas doses de 15 e 25 kGy tiveram valores próximos da amostra não irradiada.

Em contraste aos resultados obtidos, Ferreño *et al.* (2018) irradiou amostras de módulos de fixação pneumáticos de poliuretano em doses de 20 e 100 kGy, com radiação gama, utilizados em usinas nucleares. Em comparação com a amostra não irradiada, os valores de tensão na ruptura tiveram queda de 29% e 15%, assim como, os valores de alongamento na ruptura também caíram 12,5% e 10% para as doses de 20 e 100 kGy, respectivamente. Os autores atribuem essa queda nos valores à reticulação da cadeia polimérica promovida pela radiação gama nos segmentos macios, em vez dos segmentos duros, confirmada através de espectroscopia RAMAN.

Burillo *et al.* (2013) prepararam filmes de poliuretano a partir de *pellets* comerciais e os submeteu a doses de 200, 400, 600, 800 e 1000 kGy de radiação gama. Antes de irradiar, foram observados valores de 51 MPa para resistência a tração, 938% no alongamento na ruptura e 41 MPa para o módulo de Young. Após as doses, observaram quedas dos valores nas três propriedades chegando a 60% para resistência a tração e alongamento na ruptura, e 30% no módulo de Young para a dose de 1000 kGy. Concluindo tais efeitos às cisões nas cadeias do poliuretano.

Após análise dos dados obtidos no experimento, e posterior comparação com os dados dos autores citados, pode-se inferir que, com os aumentos das propriedades de tensão na ruptura (Figura 23) e módulo de Young (Figura 24), ocorreram prováveis reticulações nas cadeias do poliuretano após exposição à irradiação gama.

4.3.2 Análise térmica

Os dados referentes ao comportamento térmico das amostras dos filmes de poliuretano à base de água não irradiados e irradiados, nas doses de 25, 50 e 100 kGy, constam na Tabela 2. Nesta Tabela, visualizam-se os eventos de degradação térmica obtidos a partir do processamento dos dados no software STARe Evaluation, cujos termogramas encontram-se presentes na Figura 25. Esses são as temperaturas de início (T_{onset}) de degradação, ($T_{máx}$) temperatura de máxima taxa de degradação e (Δm) variação de perda de massa em cada etapa de degradação.

Tabela 2 – Dados da análise termogravimétrica dos filmes de WPU não irradiado e irradiados

Filmes	1° etapa de degradação			2° etapa de degradação		
	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)
WPU 0 kGy	371,62	393,82	26,55	688,83	726,67	22,51
WPU 25 kGy	379,22	404,68	26,44	680,70	732,37	26,39
WPU 50 kGy	373,70	397,85	25,75	688,66	733,93	23,42
WPU 100 kGy	379,71	403,08	25,72	690,87	731,47	23,93

Fonte: O Autor (2024)

A amostra de poliuretano à base de água não irradiada apresentou duas etapas de degradação térmicas bem definidas, como já relatada e discutidas no tópico 4.2.2, e que também podem ser visualizadas na Figura 25.

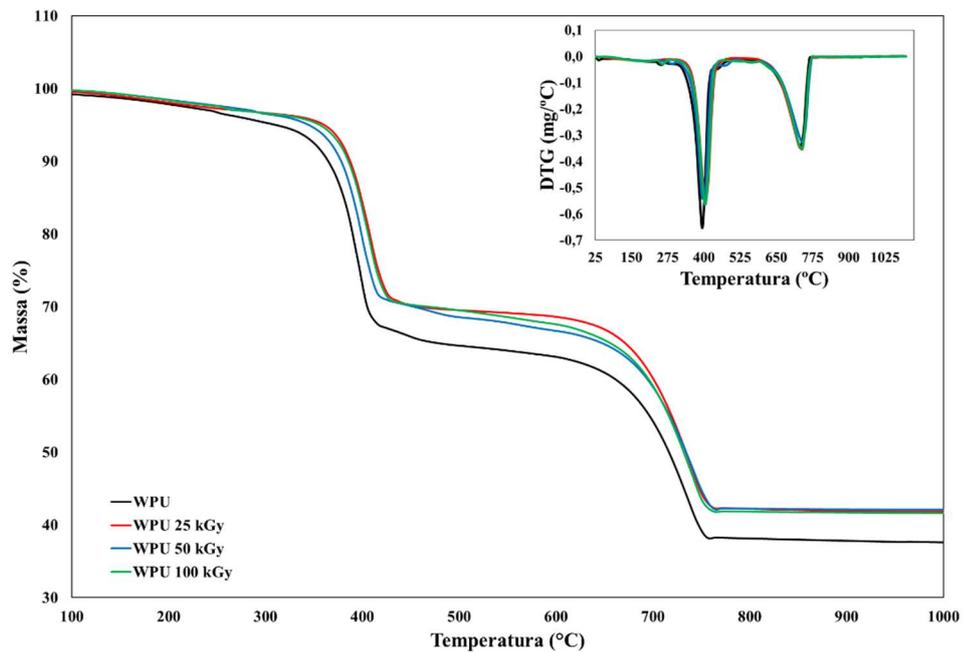
Após irradiação dos filmes com radiação gama, observa-se que nas doses de 25 e 100 kGy foi obtido um aumento similar na temperatura de início de degradação, em 7,6 e 8,09 °C, respectivamente, para primeira etapa de degradação comparados com os valores para o filme não irradiado. Para as temperaturas de máxima taxas de degradação, nas respectivas doses de 25 e 100 kGy, ocorreram aumentos de 10,86 e 9,26 °C, com pouca variação no percentual de perda de massa. Para o filme irradiado à dose 50 kGy, visualizam-se pequenos aumentos em 2 °C na T_{onset} e 4 °C na $T_{\text{máx}}$ para primeira etapa de degradação, comparados com os valores do filme não irradiado. No entanto, variações de temperatura de até 10 °C não podem ser consideradas significativas pois estão dentro do erro experimental do equipamento.

Na análise dos dados referentes a segunda etapa de degradação térmica, o evento com maior variação de valor foi a diminuição da temperatura inicial de degradação (T_{onset}) em 8,13 °C do filme WPU25 kGy, comparado com o WPU controle (0 kGy).

Na Figura 25, visualizamos os termogramas dos filmes irradiados nas referidas doses. Constata-se através das curvas que praticamente não houve alteração na propriedade térmica entre os filmes irradiados, principalmente na área do primeiro evento de degradação.

Assim como termogramas obtidos por Massei (2021), ao irradiar amostras de poliuretano termoplástico nas doses de 15, 25 e 50 kGy com radiação gama. Foi observado, para o filme irradiado na dose de 50 kGy, um aumento de 5 °C no T_{onset} , comparado com a amostra controle. Esse aumento foi atribuído ao fato de que a radiação ionizante provavelmente fortalece as ligações cruzadas e a interação física entre as cadeias poliméricas.

Figura 25 – Termograma e DTG do filme de WPU controle não irradiado e irradiados nas doses de 25, 50 e 100 kGy



Fonte: O Autor (2024)

Ghobashi e Abdeen (2016) estudaram a reticulação induzida por radiação gama em poliuretanos comerciais. Foram irradiadas amostras nas doses de 50, 100 e 150 kGy, e verificou-se que o filme irradiado a 50 kGy teve a temperatura da primeira etapa de degradação em 393,20 °C contra 376,13 °C do filme não irradiado. Concluindo que a reticulação ocasionada pela radiação é mais comum entre doses de 50 - 100 kGy, acima disso, verificou eventos de degradação que diminuiu as reticulações na cadeia polimérica.

De acordo com os resultados encontrados e as referências apresentadas, pode-se aferir que, para o poliuretano à base água utilizado no experimento, a irradiação gama não promoveu alterações na estabilidade térmica do material.

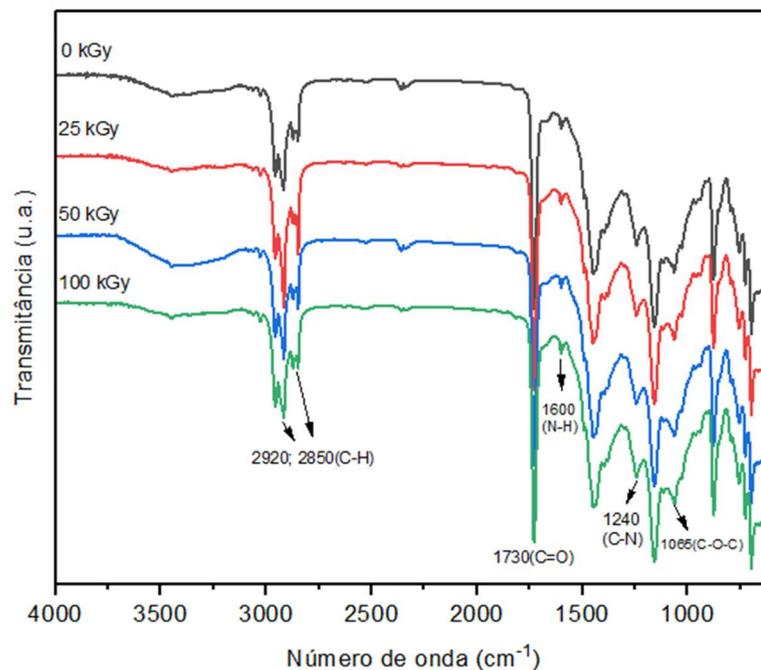
4.3.3 Análise espectroscópica

Nos resultados visualizados nos espectros FTIR apresentados na Figura 26, pode-se verificar que a irradiação gama nas doses de 25, 50 e 100 kGy não promoveu alterações significativas na estrutura química do WPU. Estão presentes no espectrograma dos filmes irradiados os mesmos grupos constituintes na formulação

do WPU não irradiado. Os picos de absorção em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} são característicos da vibração de alongamento das ligações C-H dos seguintes grupos -CH₃ e -CH₂-, respectivamente (Yong *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2017). A região em 1730 cm^{-1} ocorre devido à vibração de alongamento C=O dos ésteres originados do grupo carbamato. O pico discreto em 1600 cm^{-1} , e os picos em 1240 cm^{-1} e 1065 cm^{-1} correspondem à flexão entre N-H, C-N e C-O respectivamente (Du *et al.*, 2018; Jing *et al.*, 2015).

Observa-se, no espectro do filme irradiado a 50 kGy, um aumento de intensidade na região 3450 cm^{-1} , zona que caracteriza a presença do grupo -OH, e que pode ser justificado pela radiólise nas moléculas de água na composição do filme analisado, como efeito da irradiação gama.

Figura 26 – Espectros de FTIR-ATR dos filmes de WPU não irradiado (0 kGy) e irradiados nas doses de 25, 50 e 100 kGy



Fonte: O Autor (2024)

Resultados similares foram encontrados por Cerqueira *et al.* (2024), ao irradiar amostras de filmes de poliuretano nas doses de 5 e 20 kGy, a fim de verificar os efeitos da radiação gama no polímero. Os espectros obtidos não apresentaram variações nas estruturas das amostras quando comparado com o polímero não irradiado.

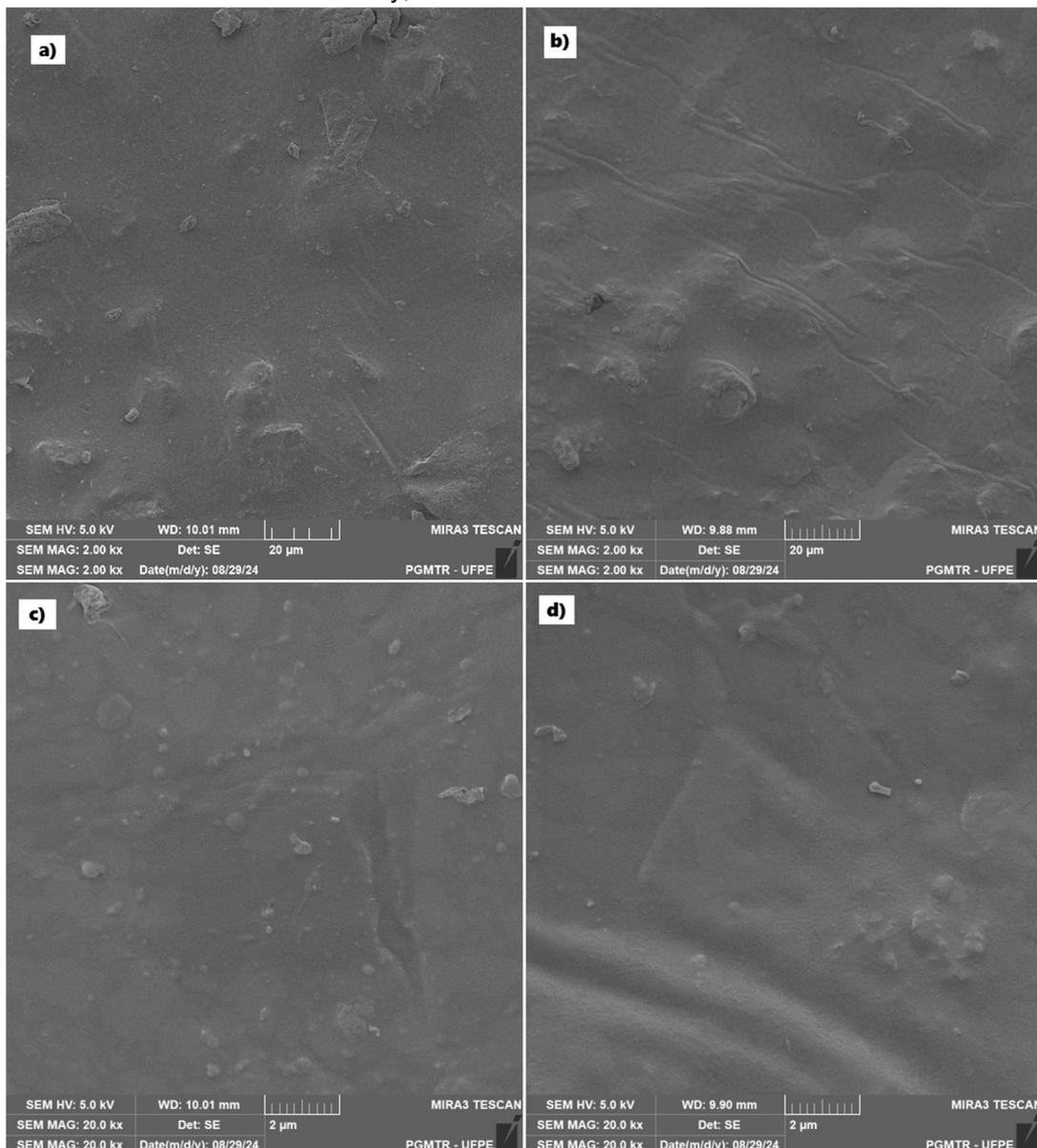
Ghobashy e Abdeen (2016) verificaram a reticulação promovida por irradiação gama em amostras de poliuretano, nas doses de 50, 100, 150 kGy. A análise de FTIR promovida em seus filmes não mostrou alterações nas estruturas poliméricas em função da dose.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

Foram realizadas análises de microscopia das superfícies dos filmes de WPU controle (não irradiado) e WPU irradiado com dose de 25 kGy, constantes nas Figuras 27a e 27b. Nas imagens, são visualizadas superfícies não totalmente lisas, com a presença de material particulado em sua constituição (clusters). As ondulações visualizadas na Figura 27b foram ocasionadas pelo manuseio do fragmento do filme durante a preparação para a referida análise.

Ao aumentar a resolução para 20000 vezes, Figuras 27c e 27d, observa-se que a irradiação do WPU com radiação gama, na dose estudada, não promoveu alterações na superfície do material polimérico. Após a irradiação, o filme da Figura 27d manteve as características visualizadas na Figura 27c, WPU não irradiado.

Figura 27 – Imagens de MEV da superfície dos filmes: a) WPU não irradiado; b) WPU irradiado com dose de 25 kGy; com aumento de 2000 vezes; c) WPU não irradiado; d) WPU irradiado com dose de 25 kGy; com aumento de 20000 vezes

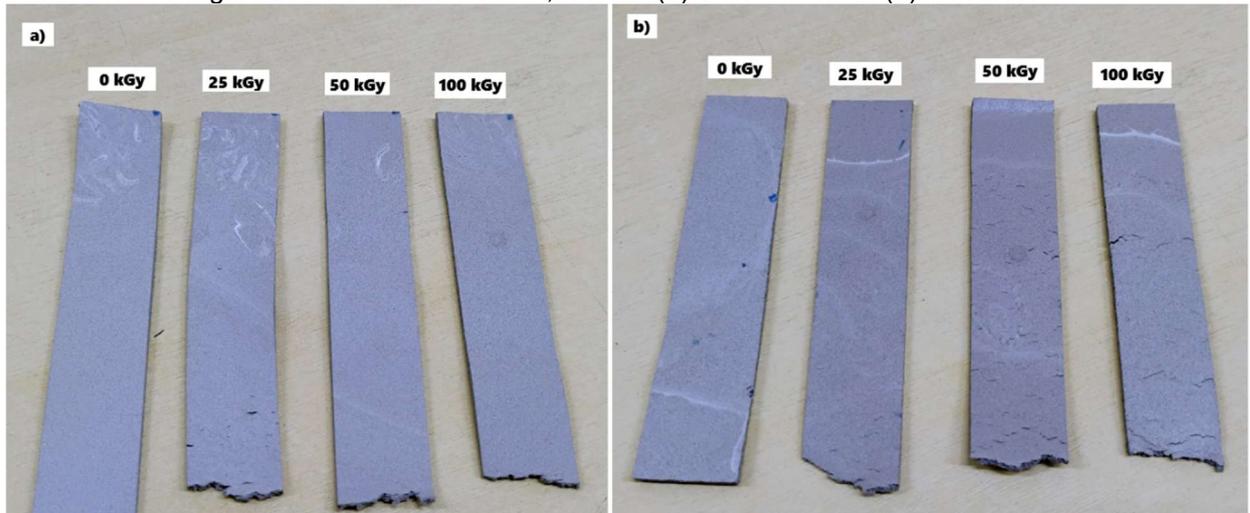


Fonte: O Autor (2024)

4.4 Efeito combinado da radiação gama e óxido de grafeno no WPU

Na Figura 28, são visualizadas as composições dos filmes de WPU/GO nas composições de 0,75% (a) e 1% (b), irradiados com radiação gama nas doses de 0, 25, 50, 100 kGy em fonte de ^{60}Co . No aspecto visual, não foram observadas alterações de coloração nos filmes após irradiação (Obs: Alguns filmes nas fotos foram utilizados no teste de tração).

Figura 28 – Filmes de WPU/ 0,75%GO (a) e WPU/ 1%GO (b) irradiados



Fonte: O Autor (2024)

Para verificar o efeito combinado do óxido de grafeno e da radiação gama na composição WPU/GO, foram realizados teste de tração para analisar possíveis alterações nas propriedades mecânicas, e análise termogravimétrica (TGA) para verificar possíveis alterações nas propriedades térmicas. Além disso, foram realizadas análise espectroscópica e microscopia eletrônica de varredura para analisar possíveis alterações na estrutura do WPU irradiado, em comparação com a amostra não irradiada.

Os resultados encontrados neste tópico foram discutidos em virtude de trabalhos que tratavam sobre irradiação gama em nanocompósitos compostos de outros polímeros e óxido de grafeno. Pois, até a presente data, não foram encontrados materiais sobre o tema com nanocompósitos poliméricos de poliuretano e GO.

4.4.1 Teste de tração

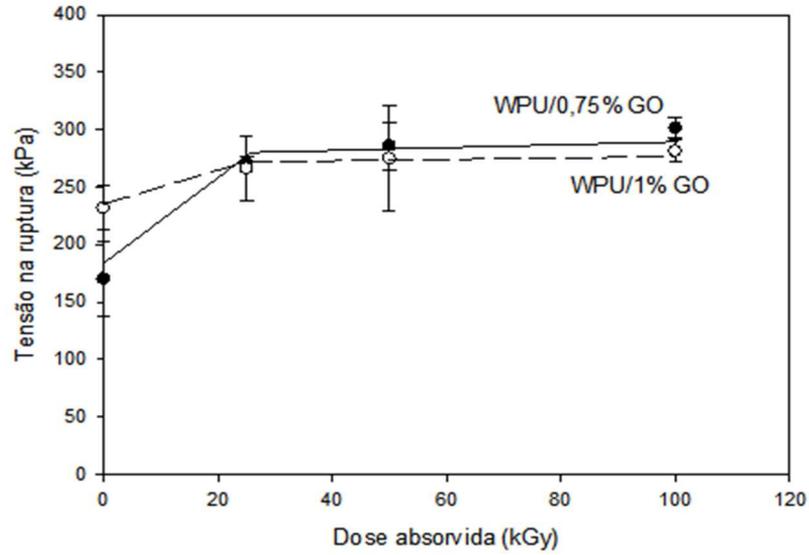
Os filmes de WPU/ 0,75%GO e WPU/ 1%GO, preparados e irradiados nas doses de 25, 50 e 100 kGy, foram submetidos a testes de tração para determinar os parâmetros de tensão máxima no escoamento, tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de Young, com os valores constantes nas Tabelas A3 e A4, respectivamente, localizadas no apêndice A.

Nos resultados dos testes mecânicos das composições de WPU/ 0,75%GO irradiadas foi observado que, com o aumento da dose irradiada, houve o aumento nas propriedades de tensão máxima (escoamento) e tensão na ruptura. Para a tensão máxima, o melhor resultado foi de 14% para o filme irradiado a 25 kGy e para a propriedade de tensão na ruptura foi 77% na composição irradiada a 100 kGy. No entanto, conforme visualizado na Figura 29, não há diferença estatística entre os valores obtidos entre os filmes irradiados para a propriedade de tensão na ruptura em função da dose. O módulo de Young diminuiu 26%, valor obtido após irradiação na dose de 100 kGy. O alongamento na ruptura também sofreu diminuição, porém, de acordo com o gráfico alongamento na ruptura em função da dose (Figura 30) não há diferença estatística entre os valores obtidos entre os filmes não irradiados e irradiados.

Após análise dos dados, percebe-se que, para essa composição, o aumento da dose irradiada ocasionou aumentos das propriedades das tensões e diminuição, em no máximo 26%, no módulo de elasticidade, na maior dose utilizada. Então, verifica-se que, na dose de radiação gama utilizada para esterilização de artefatos médicos e embalagens alimentícias, 25 kGy, não há grandes perdas na rigidez do material, resultando em cerca de 10%.

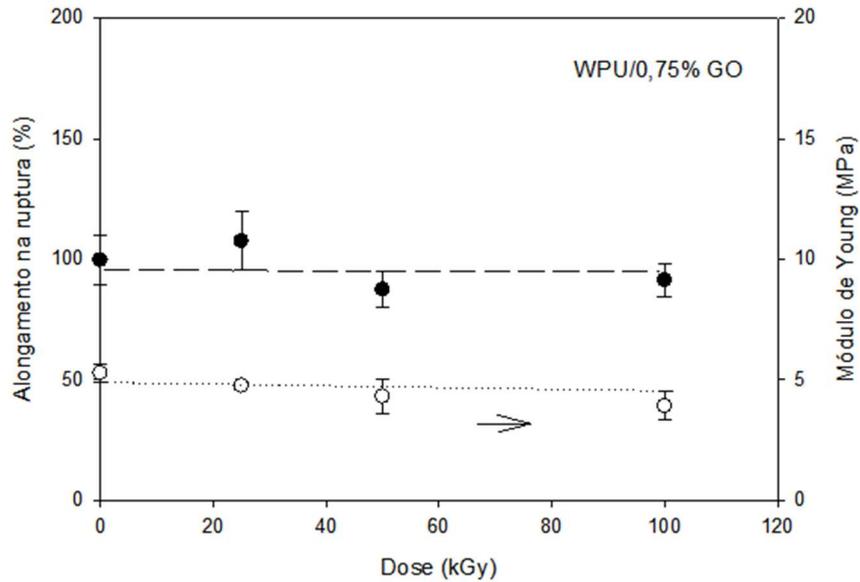
Para as composições de WPU/ 1%GO foram constatados aumentos nos valores das propriedades de tensão na ruptura e alongamento na ruptura, em 21,3% e quase 46% respectivamente, ambos no filme irradiado a 100 kGy. No entanto, na Figura 29, os valores obtidos para o filme de WPU/ 1%GO, percebe-se que não há diferença estatística entre os filmes não irradiados e irradiados. Os valores das propriedades de tensão máxima no escoamento e módulo de Young sofreram diminuição em função da dose absorvida, aproximadamente 16% e 50% respectivamente, também nas composições irradiadas na dose de 100 kGy. Aferindo dos testes realizados que, para essa composição, quanto maior a dose irradiada menos rígido o filme se torna. Em comparação com o filme de WPU/ 0,75%GO, para a dose de 25 kGy, este perde cerca de 15% da rigidez inicial.

Figura 29 – Gráfico da propriedade mecânica de tensão na ruptura (kPa) dos filmes de WPU/ 0,75%GO (●) e WPU/ 1%GO (○) em função da Dose (kGy)



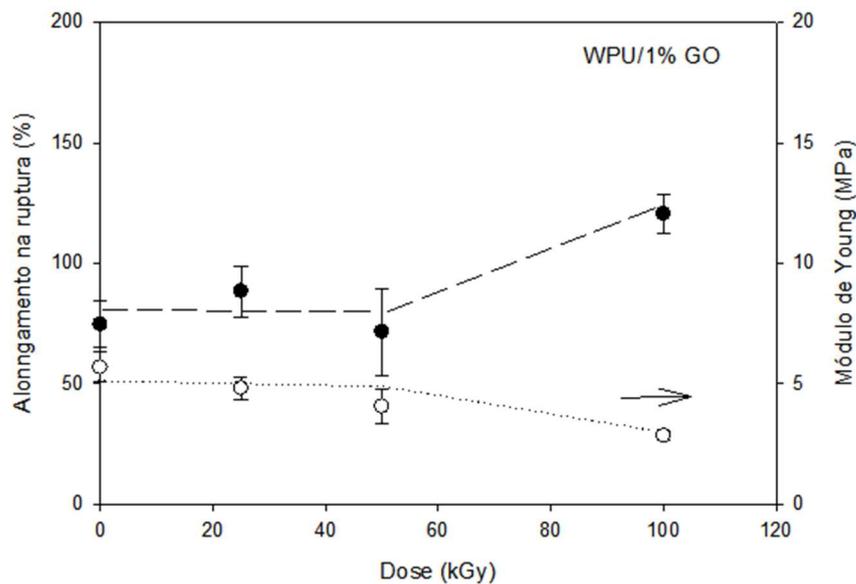
Fonte: O Autor (2024)

Figura 30 – Gráfico das propriedades mecânica de alongamento na ruptura (%) (●) e módulo de Young (MPa) (○) dos filmes de WPU/ 0,75%GO em função da Dose (kGy)



Fonte: O Autor (2024)

Figura 31 – Gráfico das propriedades mecânicas de alongamento na ruptura (%) (●) e módulo de Young (MPa) (○) dos filmes de WPU/ 1%GO em função da Dose (kGy)



Fonte: O Autor (2024)

Lin *et al.* (2017) estudaram os efeitos da radiação gama em um nanocompósito de polimetacrilato de metila (PMMA)/ GO (0,06- 2% m/m) em meio de látex, em doses de 100 e 200 kGy. Foi observado que, na dose de 100 kGy, ao aumentar a concentração de GO no nanocompósito até 1%, este evitava a reticulação de segmentos de PMMA. Fato que favorecia a cisão da cadeia de alguns segmentos e diminuía as propriedades mecânicas. Para 200 kGy, predominava a cisão de oxidação da cadeia principal, tanto no polímero puro quanto no filme nanocompósito.

Shi *et al.* (2016) evidenciaram melhoria de 270% na propriedade mecânica compressiva, ao irradiar um compósito de hidrogel de poli- álcool vinílico (PVA)/ 0,1%GO com 150 kGy de radiação gama, ao comparar com o filme não irradiado. Atribuindo tal melhoria, à ocorrência de reticulação nos compósitos como efeito da radiação gama.

Diferente do efeito produzido pela radiação no WPU de controle, tópico 4.3.1, onde a radiação gama promoveu o aumento do módulo de Young, de aproximadamente 100% no intervalo de 25 – 100 kGy, efeito que foi atribuído às possíveis reticulações na cadeia polimérica. De um modo diferente, nos filmes compósitos de WPU/GO, não ocorreu mudanças significativas no alongamento na ruptura e módulo de Young no WPU/ 0,75%GO (0 – 100 kGy) e no WPU/ 1%GO (0 –

50 kGy). Para a dose mais alta 100 kGy no filme de WPU/ 1%GO, além da diminuição das ligações de reticulação, é provável que tenha ocorrido mais eventos de cisões na cadeia polimérica como foi relatado no trabalho de Lin *et al.* (2017) citado acima.

O fato de ter ocorrido um aumento na propriedade de tensão na ruptura e a diminuição no módulo de Young, principalmente na dose de 100 kGy, pode estar relacionado com reticulações e cisões, respectivamente, no segmento macio do poliuretano promovida pela radiação gama nos filmes nanocompósitos, ao invés de ocorrer nos segmentos rígidos que são responsáveis pela reticulação na cadeia polimérica. Assim como foi relatado para o WPU, no tópico 4.3.1, por Ferreño *et al.* (2018).

4.4.2 Análise térmica

Os dados referentes ao comportamento térmico dos filmes WPU/ 0,75%GO e WPU/ 1%GO não irradiados e irradiados, nas doses de 25, 50 e 100 kGy, constam na Tabela 3 e 4. Nestas Tabelas, visualizam-se os eventos de degradação térmica obtidos a partir do processamento dos dados no software STARe Evaluation, e seus respectivos termogramas encontram-se nas Figuras 32 e 33. Esses eventos são as temperaturas de início (T_{onset}) de degradação, ($T_{\text{máx}}$) temperatura de máxima taxa de degradação e (Δm) variação de perda de massa em cada etapa de degradação.

Tabela 3 – Dados da análise termogravimétrica dos filmes de WPU/ 0,75%GO irradiados

Filmes	1º etapa de degradação			2º etapa de degradação		
	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)
WPU 0,75%GO 0 kGy	378,02	402,82	27,25	689,81	731,63	21,63
WPU 0,75%GO 25 kGy	380,07	401,75	24,77	688,40	734,82	22,81
WPU 0,75%GO 50 kGy	380,27	405,38	25,99	691,44	736,61	25,40
WPU 0,75%GO 100 kGy	380,22	404,78	25,74	691,80	738,59	25,08

Fonte: O Autor (2024)

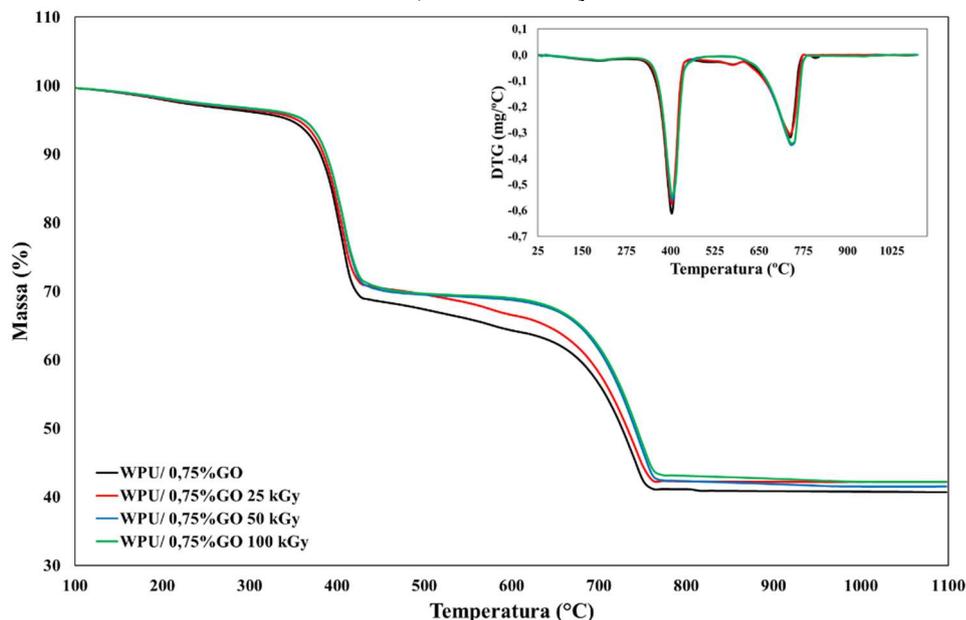
Após irradiação dos filmes com radiação gama pode ser observado que, para as composições de WPU/ 0,75%GO (Tabela 3), não houve variação significativa nas propriedades térmicas com a variação da dose. Na primeira etapa de degradação, comparando com o filme não irradiado, para o T_{onset} ocorreram pequenos aumentos

de 2,25 °C e 2,56 °C para o $T_{\text{máx}}$, ambos os valores referentes ao filme irradiado a 50 kGy. Em todas as doses houve uma pequena diminuição na variação de perda de massa, também comparando com o filme 0 kGy.

Na segunda etapa de degradação, há um aumento no $T_{\text{máx}}$ de quase 2 °C à cada aumento de dose irradiada, e comparando com o filme não irradiado, um aumento de quase 7 °C para a dose de 100 kGy. No entanto, variações na temperatura de até 10 °C estão dentro da faixa de erro experimental do equipamento. Esses eventos poderiam indicar uma possível reticulação, ocasionada tanto pelas ligações químicas resultantes da adição do GO quanto pelas ligações geradas pela irradiação.

Na Figura 32, visualizam-se os termogramas dos filmes de WPU/ 0,75%GO irradiados, nas referidas doses, e visualiza-se na primeira etapa de degradação uma sobreposição das curvas. Na segunda etapa, nota-se a diferença na temperatura de início de degradação entre o filme não irradiado e os irradiados. Na mesma Figura, podem ser observados os dados da 1° derivada (DTG) dos referidos filmes.

Figura 32 – Termograma e DTG do filme de WPU/ 0,75%GO não irradiado e irradiados nas doses de 25, 50 e 100 kGy



Fonte: O Autor (2024)

Tabela 4 – Dados da análise termogravimétrica dos filmes de WPU/ 1%GO irradiados

Filmes	1° etapa de degradação			2° etapa de degradação		
	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)
WPU 1%GO 0 kGy	379,37	404,05	26,79	687,17	731,21	25,55
WPU 1%GO 25 kGy	368,88	393,14	26,54	675,42	720,71	24,71
WPU 1%GO 50 kGy	379,51	403,94	27,01	693,38	737,81	25,00
WPU 1%GO 100 kGy	379,72	403,22	26,99	679,78	727,14	24,91

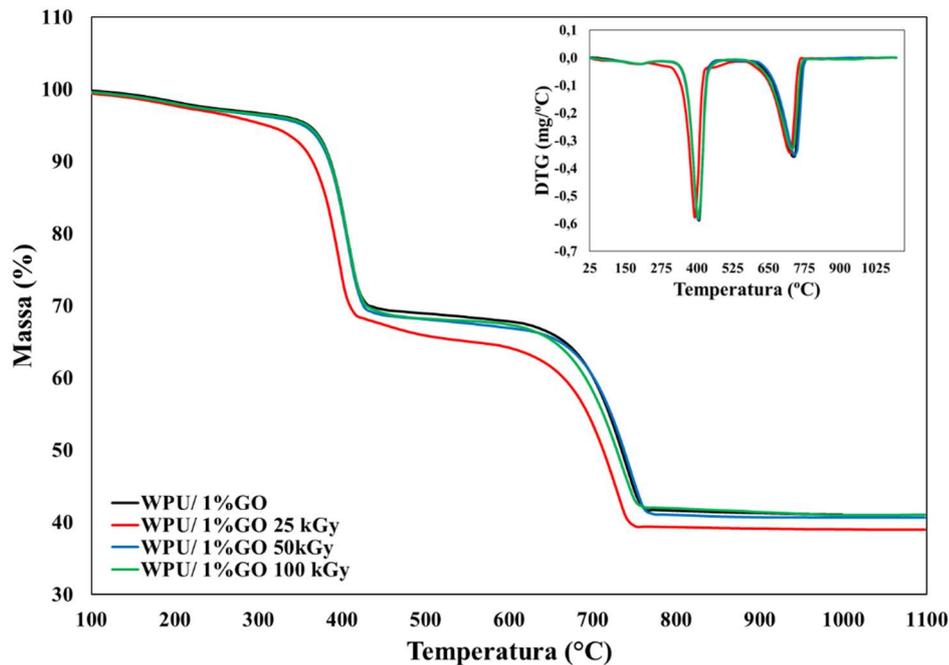
Fonte: O Autor (2024)

Na análise dos dados da Tabela 4, para a primeira etapa de degradação, não foram observadas alterações na temperatura inicial de degradação nos filmes de WPU/ 1%GO nas doses de 0, 50 e 100 kGy, assim como para o $T_{máx}$. Para o filme irradiado a 25 kGy ocorreram diminuições de 10,49 °C no T_{onset} e 10,91 °C no $T_{máx}$, e o valor de variação de perda de massa foi de 26,54%. Diminuições que também ocorrem na segunda etapa de degradação em 11,75 °C e 10,5 °C para o T_{onset} e o $T_{máx}$, respectivamente, com mais 24,71% da Δm . Eventos que pode estar relacionado a cisões promovidas pela radiação nas cadeias poliméricas do filme de WPU/ 1%GO.

Na segunda etapa degradação também são observadas diminuições nos valores para o T_{onset} e $T_{máx}$ do filme irradiado a 100 kGy em 7,39 °C e 4,07 °C, respectivamente, e variação de perda de massa em mais 24,9%. No filme irradiado a 50 kGy, ocorreram aumentos em pouco mais de 6 °C tanto para o T_{onset} como para o $T_{máx}$ e mais 25,0% da Δm . Variações que não podem ser consideradas significativas pois estão dentro da faixa de erro experimental do equipamento, de até 10 °C.

Na Figura 33 pode-se visualizar os termogramas dos filmes de WPU/ 1%GO irradiados nas referidas doses e observa-se na primeira etapa de degradação uma sobreposição das curvas dos filmes irradiados a 50 e 100 kGy, assim como, a diminuição na temperatura de início de degradação para o filme irradiado a 25 kGy. Evento que permanece quase idêntico na segunda etapa de degradação. Também pode-se visualizar o gráfico da DTG dos referidos filmes.

Figura 33 – Termograma e DTG do filme de WPU/ 1%GO não irradiado e irradiados nas doses de 25, 50 e 100 kGy



Fonte: O Autor (2024)

Efeito similar ao filme de WPU/ 1%GO irradiado a 25 kGy, foi encontrado por Saltan; Akat; Yildirim (2019) ao irradiarem, com dose de 10 kGy, um filme compósito de policaprolactona- óxido de grafeno (PCL-GO), onde foi verificada a diminuição na temperatura de início de degradação e aumento da taxa de degradação do material. Através de outras análises complementares, concluiu-se que a irradiação afetou a eficiência no processo de reticulações do sistema.

Lin *et al.* (2017) prepararam filmes de látex de polimetacrilato de metila (PMMA) e óxido de grafeno reduzido (RGO) em diferentes concentrações, e irradiaram com doses de radiação gama em 100 e 200 kGy. Após análise de TGA, foi verificada diminuição nas T_{onset} e $T_{máx}$ dos filmes nanocompósitos, evento que ocorria de forma inversamente proporcional à concentração de RGO. Conferindo ao óxido de grafeno reduzido à capacidade de capturar os macros radicais gerados da decomposição térmica, os quais eram gerados das cisões na cadeia polimérica ocasionados pela radiação gama.

Diferente dos dados encontrados, Shi *et al.* (2016), ao testarem redução *in-situ* de nanofolhas de GO em poli vinil álcool (PVA) por radiação gama, com doses entre 50 e 200 kGy, verificaram aumento na estabilidade térmica dos compósitos. Atribuíram

tal resultado à ocorrência de reticulação na matriz polimérica por efeitos da irradiação gama.

Conforme dados analisados sobre o efeito combinado do GO com a radiação gama nos nanocompósitos poliméricos, pode-se afirmar que, para a formulação de WPU/ 0,75%GO, não foram produzidas alterações nas propriedades térmicas da composição. Para a composição de WPU/ 1%GO foi verificada diminuição da temperatura de degradação no primeiro estágio, onde ocorre a degradação dos segmentos duros e macios do poliuretano, na dose de 25 kGy. Evento que demonstra perda nas propriedades térmicas nesta composição e dose.

4.4.3 Análise espectroscópica

Nos resultados visualizados nos espectros FTIR apresentados nas Figuras 34 e 35, pode-se verificar que a irradiação gama nas doses de 25, 50 e 100 kGy não promoveu alterações significativas na estrutura química dos filmes nanocompósitos de WPU/ 0,75%GO e WPU/ 1%GO. Estão presentes nos espectrogramas dos filmes irradiados os mesmos grupos constituintes nas formulações não irradiadas.

Os picos de absorção em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} são característicos da vibração de alongamento das ligações C-H dos seguintes grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$, respectivamente (Yong *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2017). A região em 1730 cm^{-1} ocorre devido à vibração de alongamento C=O dos ésteres originados do grupo carbamato. O pico discreto em 1600 cm^{-1} , e os picos em 1240 cm^{-1} e 1065 cm^{-1} correspondem à flexão entre N-H, C-N e C-O respectivamente (Du *et al.*, 2018; Jing *et al.*, 2015).

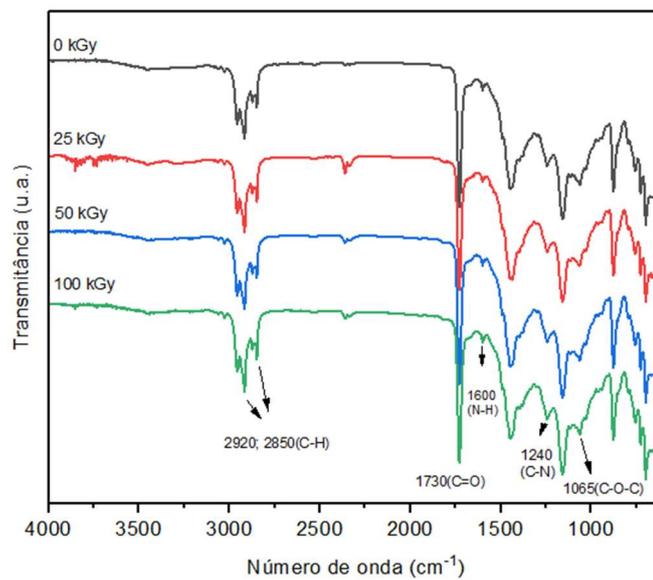
Considerando os resultados dos espectros obtidos, em ambas as composições, com relação ao efeito combinado do óxido de grafeno e a radiação gama, pode-se aferir que não houve alterações significativas na estrutura molecular dos filmes nanocompósitos nas concentrações formuladas, assim como nas doses irradiadas. Da mesma forma que foi relatado no tópico 4.3.3, os efeitos da radiação gama no poliuretano à base de água, onde também não foram observadas alterações na estrutura do polímero nas doses irradiadas.

Resultado semelhante obtido por Shi *et al.* (2016), ao irradiarem filmes de hidrogel de PVA/GO com radiação gama na dose de 200 kGy, que não observaram

variações significativas nos espectros dos filmes nanocompósito irradiado e não irradiado.

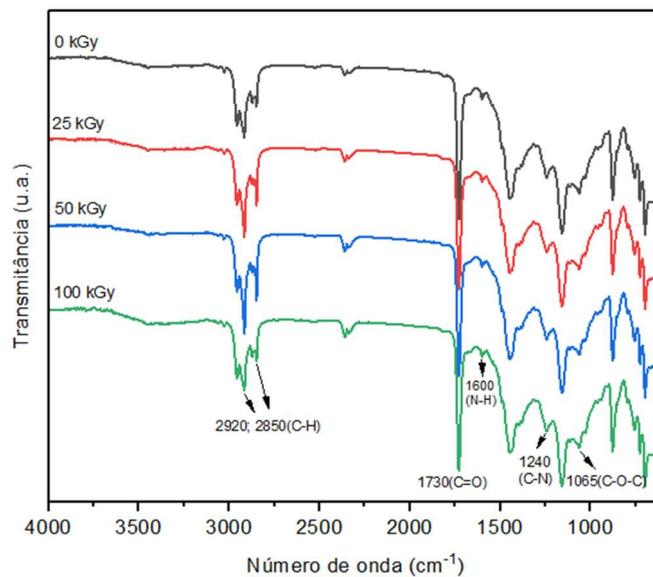
Contrário ao observado acima, Alsufyani (2023) irradiou filmes de PVA/ rGO (óxido de grafeno reduzido), variando a dose entre 50- 250 kGy. Nos espectros FTIR obtidos, observou diferenças nos números de onda e intensidades em alguns picos que caracterizam grupos principais da estrutura polimérica, quando comparado com o filme não irradiado.

Figura 34 – Espectros de FTIR-ATR dos filmes de WPU/ 0,75%GO não irradiado (0 kGy) e irradiados nas doses de 25, 50 e 100 kGy



Fonte: O Autor (2024)

Figura 35 – Espectros de FTIR-ATR dos filmes de WPU/ 1%GO não irradiado (0 kGy) e irradiados nas doses de 25, 50 e 100 kGy



Fonte: O Autor (2024)

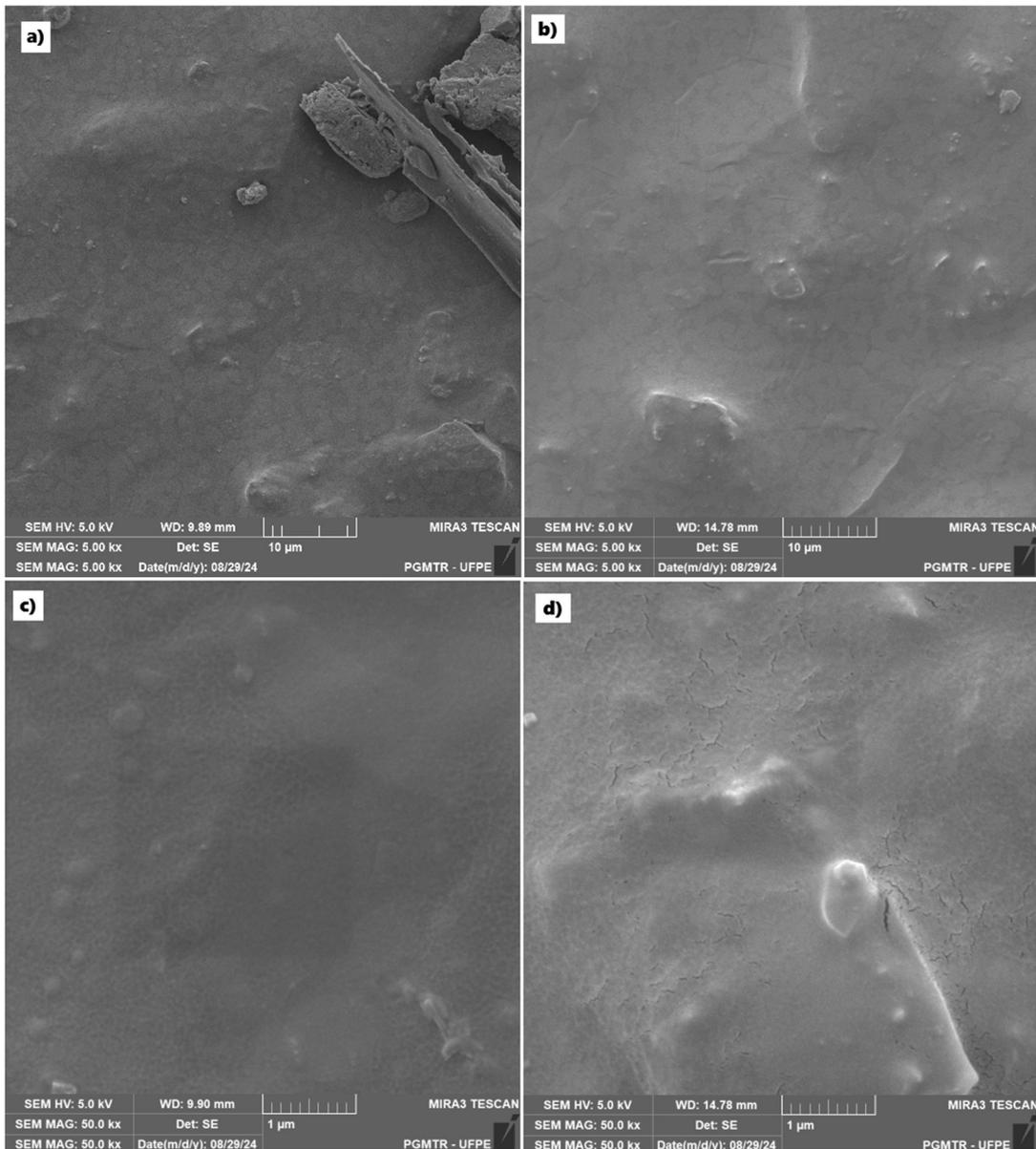
4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia das superfícies dos filmes de WPU/ 0,75%GO não irradiado (Figura 36a) e WPU/ 0,75%GO irradiado, com dose de 25 kGy (Figura 36b), foi realizada para verificar o efeito combinado do óxido de grafeno e a radiação gama na matriz polimérica. Na área analisada da Figura 36a, WPU/0,75%GO não irradiado, visualiza-se um fragmento das folhas de GO parcialmente incorporado ao filme. Comparando as imagens entre as Figuras 36a e 36b (resolução 5000 vezes) não se observa alterações na superfície polimérica após irradiação do polímero na dose utilizada.

No entanto, ao aumentar a resolução para 50000 vezes, Figuras 36c e 36d, observa-se que a irradiação do filme de WPU/ 0,75%GO (36d), promoveu o aparecimento de microfissuras, menores que 1 μm , na superfície do material polimérico. Microfissuras não observadas nas amostras de WPU não irradiado e WPU irradiado com a mesma dose de radiação gama, como constatado na Figura 37 (resolução 50000 vezes).

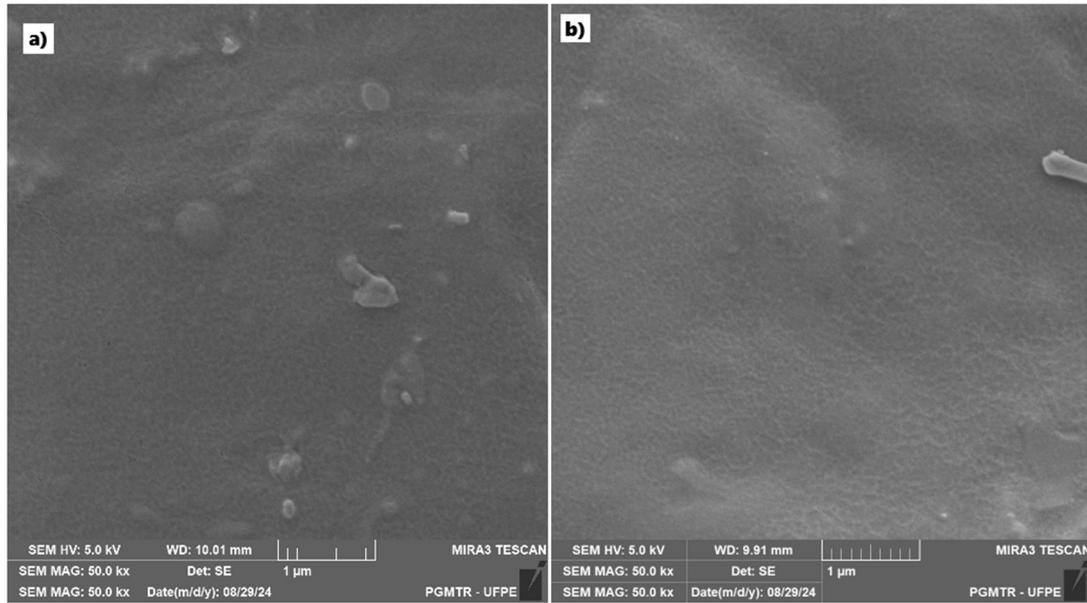
Essas microfissuras podem ter influenciado na diminuição do parâmetro módulo de Young do teste de tração, quando se compara o filme WPU/ 0,75%GO não irradiado (5,28 MPa) com o irradiado à 25 kGy (4,76 MPa). Fator que está diretamente relacionado a rigidez do material polimérico (Massei, 2021).

Figura 36 – Imagens de MEV da superfície dos filmes: a) WPU/ 0,75%GO não irradiado; b) WPU/ 0,75%GO irradiado com dose de 25 kGy; com aumento de 5000 vezes. c) WPU/ 0,75%GO não irradiado; d) WPU/ 0,75%GO irradiado com dose de 25 kGy; com aumento de 50000 vezes



Fonte: O Autor (2024)

Figura 37 – Imagens de MEV da superfície dos filmes: a) WPU não irradiado; b) WPU irradiado com dose de 25 kGy; com aumento de 50000 vezes



Fonte: O Autor (2024)

5 CONCLUSÃO

De posse dos dados analisados, é possível concluir que o óxido de grafeno é um excelente material para formulação de nanocompósitos poliméricos com o poliuretano à base de água, conferindo ao compósito melhores propriedades mecânicas até a composição de 1% de GO no WPU. Acima desse valor, constatou-se que o filme nanocompósito perde sua característica de elasticidade, o que pode descaracterizar o uso para qual o produto se propõe.

A boa dispersão do óxido de grafeno na matriz polimérica de WPU foi confirmada por meio de análises de MEV realizadas nas superfícies dos filmes nanocompósitos.

A irradiação gama confere à matriz polimérica melhorias nas propriedades mecânicas através de reticulações promovidas entre as cadeias, principalmente em doses até 50 kGy. Em doses mais elevadas, podem prevalecer eventos de cisões na cadeia polimérica.

Ao irradiar os filmes de WPU/ 0,75%GO e WPU/ 1%GO, foi observado aumento na propriedade mecânica de tensão na ruptura e diminuição do módulo de Young, para ambos os filmes. Os melhores valores foram obtidos para a composição com 0,75% de GO, com aumento de 77% na tensão na ruptura e diminuição de 26% no módulo de Young nos filmes irradiados a 100 kGy, evidenciando um aumento na resistência e elasticidade do material proporcionado pela ação da irradiação gama no nanocompósito.

Nas análises de TGA realizadas nos filmes da matriz polimérica e nos nanocompósitos, tanto nas amostras não irradiadas quanto nas irradiadas, não foram observadas alterações significativas nas temperaturas obtidas. Demonstrando que o uso do GO na formulação do nanocompósito com o WPU não promove degradação térmica no novo material.

Nos espectros de FTIR dos filmes de WPU e WPU/GO nas composições de 0,75 e 1%, não foram identificadas alterações significativas na estrutura molecular das amostras em função das doses irradiadas.

Dessa forma, com base nos dados obtidos, o uso desse filme nanocompósito em ambientes expostos à radiação gama, como centrais nucleares, pode aumentar a vida útil do material em até 43% para a finalidade a que se destina, considerando os

valores de tensão na ruptura do filme de WPU/ 0,75%GO em comparação ao WPU sem adição de GO, ambos irradiados com 50 kGy.

O percentual de 0,75% de GO foi estabelecido, neste experimento, como concentração ótima para melhoramento do WPU nas diversas aplicações do material. Os resultados obtidos neste trabalho servirão como base para outros pesquisadores e para a indústria de polímeros desenvolverem materiais nanocompósitos utilizados como revestimentos resistentes à irradiação gama.

REFERÊNCIAS

- AGNOL, Lucas Dall; DIAS, Fernanda Trindade Gonzalez; BIANCHI, Otávio. Photoactive coating based on waterborne polyurethane and carbon quantum dots as a prevention strategy for bacterial resistance. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 179, n. February, 2023.
- AHMADI, Younes; AHMAD, Sharif. Recent Progress in the Synthesis and Property Enhancement of Waterborne Polyurethane Nanocomposites: Promising and Versatile Macromolecules for Advanced Applications. **Polymer Reviews**, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 226–266, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1673403>.
- ALSUFYANI, Sultan J. Influence of γ -irradiation on the structural and optical properties of PVA/rGO films reinforced with rGO for nuclear shielding applications. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 16, n. 4, p. 100663, 2023.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. In: , 2018. **Designation: E 778 – 87 (Reapproved 2004)**. [S. l.: s. n.], 2018. p. 3–5.
- ANDRADE, Michelle Félix de *et al.* Influence of different gamma radiation doses on the physical, chemical and thermal properties of antimicrobial active packaging of poly (butylene adipate co - terephthalate) (PBAT) films additivated with orange essential oil. **Polymer Bulletin**, n. 0123456789, 2023.
- ARAÚJO, Elmo S.; KHOURY, Helen J.; SILVEIRA, Sueldo V. Effects of gamma-irradiation on some properties of durolon polycarbonate. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 53, n. 1, p. 79–84, 1999.
- ATIQA, A *et al.* A Review on Polyurethane and its Polymer Composites. **Current Organic Synthesis**, v. 14, n. 2, p. 233–248, 2016.
- AZEVEDO, Elaine C. *et al.* UV and gamma irradiation effects on surface properties of polyurethane derivate from castor oil. **Polimeros**, v. 23, n. 3, p. 305–311, 2013.
- AZEVEDO, E. C. *et al.* **Estudo da degradação causada pela radiação gama em polímeros utilizados em serviços de radioterapia**, p. 9119-9126. In: 69^o Congresso Anual da ABM - Internacional, São Paulo - Brasil, 2014. ISSN: 2594-5327, DOI 10.5151/1516-392X-25140
- AZZIAN, Muhammad I. M. *et al.* Radiation-induced graft polymerization acrylamide on PVDF membrane for cation dye removal. **Materials Today: Proceedings**, n. June, 2023.
- BARIKANI, M., EBRAHIMI, M., MOHAGHEGH, S. Preparation and characterization of aqueous polyurethane dispersions containing ionic centers. **Journal of Applied Polymer Science**, 104(6), 3931-3937, 2007. <https://doi.org/10.1002/app.26138>

BARTONÍČEK, B; HNÁT, V; PLAČEK, V. Radiation ageing of polymers. **Czechoslovak Journal of Physics**, V 49 (Suplemento 1), 485–491, 1999. <https://doi.org/10.1007/s10582-999-0065-9>

BASKAKOV, S. A. *et al.* Preparation and Characterization of Mechanically Strong Nanocomposite Latex Materials Based on Polyurethane/Graphene Oxide. **High Energy Chemistry**, [s. l.], v. 57, n. 3, p. 217–223, 2023.

BURILLO, Guillermina *et al.* Effects of aromatic diacetylenes on polyurethane degradation by gamma irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 10, p. 1988–1992, 2013.

CERQUEIRA, Grazielle Rozendo de *et al.* Grafting of Poly(N-Vinylcaprolactam) in polyurethane by gamma radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, [s. l.], v. 217, n. December 2023, 2024.

CHANG, J. *et al.* Synthesis and characterization of environmentally-friendly self-matting waterborne polyurethane coatings. **Coatings**, v. 10, n. 5, 2020.

CHAPIRO, A. Radiation chemistry of polymers. **Radiation Research Supplement**. New York: Interscience, v. 4, p. 179-191, 1964.

CHEN, Da; FENG, Hongbin; LI, Jinghong. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, 2012.

CHOI, Sang Hyop *et al.* Properties of graphene/waterborne polyurethane nanocomposites cast from colloidal dispersion mixtures. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, [s. l.], v. 51, n. 1, p. 197–207, 2012.

DANNOUX, A. *et al.* Degradation kinetics of poly(ether-urethane) Estane® induced by electron irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 236, n. 1–4, p. 488–494, 2005.

DU, Weining *et al.* Urethane-silica functionalized graphene oxide for enhancing mechanical property and fire safety of waterborne polyurethane composites. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 492, n. May, p. 298–308, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.227>.

DU, W. *et al.* Urethane-Functionalized Graphene Oxide for Improving Compatibility and Thermal Conductivity of Waterborne Polyurethane Composites. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 21, p. 7146–7155, 2018.

ELMAATY, Abou T. *et al.* Electron beam irradiation treatment of textiles materials: a review. **Journal of Polymer Research**, v. 29, n. 4, 2022.

ENGELS, Hans-Wilhelm *et al.* Polyurethanes: Versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 36, p. 9422–9441, 2013.

EXACTITUDE. **Tamanho, crescimento e previsão do mercado poliuretano 2029.** Banco de dados. Disponível em: <https://exactitudeconsultancy.com/pt/reports/10119/mercado-de-poliuretano/>. Acesso em: 21 nov. 2023.

FAIRBANKS, Marcelo. **PU para tintas – Poliuretano cresce nas aplicações industriais e automotivas por combinar desempenho superior com sustentabilidade.** Revista química e derivados, química.com.br, 2009. Disponível em: <https://www.quimica.com.br/pu-para-tintas-poliuretano-cresce-nas-aplicacoes-industriais-e-automotivas-por-combinar-desempenho-superior-com-sustentabilidade/>. Acesso em: 29 jan. 2025.

FANG, Changqing *et al.* Synthesis and characterization of low crystalline waterborne polyurethane for potential application in water-based ink binder. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 1, p. 61–71, 2014.

FERREÑO, D. *et al.* Mechanical behavior and microstructural changes in polyurethane exposed to high doses of X rays, gamma rays or neutron irradiation. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 67, n. February, p. 359–369, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.033>.

GAMA, Nuno V.; FERREIRA, Artur; BARROS-TIMMONS, Ana. Polyurethane foams: Past, present, and future. **Materials**, v. 11, n. 10, 2018.

GAO, Feng *et al.* Preparation of graphene oxide-based polyaniline composites with synergistic anticorrosion effect for waterborne polyurethane anticorrosive coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 156, n. March, p. 106233, 2021.

GHOBASHY, Mohamed Mohamady; ABDEEN, Zizi I. Radiation Crosslinking of Polyurethanes: Characterization by FTIR, TGA, SEM, XRD, and Raman Spectroscopy. **Journal of Polymers**, v. 2016, n. Mdi, p. 1–9, 2016.

GORNA, Katarzyna; GOGOLEWSKI, Sylwester. The effect of gamma radiation on molecular stability and mechanical properties of biodegradable polyurethanes for medical applications. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 79, n. 3, p. 465–474, 2003.

GUIGNOT, C. *et al.* Degradation of segmented poly(etherurethane) Tecoflex® induced by electron beam irradiation: Characterization and evaluation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 185, n. 1–4, p. 100–107, 2001.

HE, Yong; ZHANG, Xinya; RUNT, James. The role of diisocyanate structure on microphase separation of solution polymerized polyureas. **Polymer**, v. 55, n. 3, p. 906–913, 2014.

HONARKAR, Hengameh. Waterborne polyurethanes: A review. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 39, n. 4, p. 507–516, 2018.

HUMMERS, W.S.; OFFEMAN, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, 80(6): 1339-1339, 1958.

IONESCU, M.; *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, 1th ed., Rapra Technology Limited: United Kingdom, 2005.

JIA, Qi *et al.* Influence of well-defined hard segment length on the properties of medical segmented polyesterurethanes based on poly(ϵ -caprolactone-co-L-lactide) and aliphatic urethane diisocyanates. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 66, n. 8, p. 388–397, 2017.

JING, Q. *et al.* Chemical functionalization of graphene oxide for improving mechanical and thermal properties of polyurethane composites. **Materials and Design**, v. 85, p. 808–814, 2015.

KIM, Hyunwoo; ABDALA, Ahmed A.; MACOSKO, Christopher W. Graphene / Polymer Nanocomposites. **Macromolecules Perspective**, v. 43, p. 6515–6530, 2010.

KIM, Y. J.; KIM, B. K. Synthesis and properties of silanized waterborne polyurethane/graphene nanocomposites. **Colloid and Polymer Science**, [s. l.], v. 292, n. 1, p. 51–58, 2014.

KINLOCH, Ian A. *et al.* Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook. **Science**. 2018 Nov 2;362(6414):547-553. doi: 10.1126/science.aat7439. PMID: 30385571.

KORLEY, LaShanda T. J. *et al.* Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes. **Polymer**, v. 47, n. 9, p. 3073–3082, 2006.

LAI, Jian-Zei *et al.* Single component self-curable aqueous-based pu system with new aziridinyl curing agent. **Journal of Applied Polymer Science**, 91(3), 1997-2007, 2003. <https://doi.org/10.1002/app.13363>

LEE, Won-Ji; OH, Hyeon-Gyeong; CHA, Sang-Ho. A Brief Review of Self-Healing Polyurethane Based on Dynamic Chemistry. **Macromolecular Research**, v. 29, n. 10, p. 649–664, 2021.

LIMA, Thais Brunelle Santana. **COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE GRAFENO PARA APLICAÇÃO EM SENSORES E BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**. [s.l.] UFPE, 2019.

LIMA, T. B. S. *et al.* Polymer Nanocomposites of Surface-Modified Graphene. I: Thermal and Electrical Properties of Poly(Vinyl Alcohol)/Aminoacid-Functionalized Graphene. **Macromolecular Symposia**, v. 383, n. 1, p. 1–8, 2019.

LIN, Yu *et al.* Radiation resistance of poly(methyl methacrylate)/reduced graphene oxide nanocomposites fabricated through latex mixing and in situ reduction. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 315, p. 516–526, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.053>.

LIU, Xuehua.; HONG, Wei; CHEN, Xudong. Continuous production of water-borne polyurethanes: A review. **Polymers**, v. 12, n. 12, p. 1–17, 2020.

LOPES, E; BECKER, D. Influência do uso do polioli reciclado obtido pela glicólise na preparação da espuma rígida de poliuretano. **Polímeros**, 22(2), 200-205, 2012. <https://doi.org/10.1590/s0104-14282012005000014>

LUNGULESCU, Eduard-Marius *et al.* Gamma Radiation-Mediated Synthesis of Antimicrobial Polyurethane Foam/Silver Nanoparticles. **Polymers** 16, no. 10: 1369, 2024. <https://doi.org/10.3390/polym16101369>.

LUO, Xiaomin *et al.* Preparation and physical properties of functionalized graphene/waterborne polyurethane UV-curing composites by click chemistry. **Polymer International**, [s. l.], v. 65, n. 4, p. 415–422, 2016.

MA, Jiaojiao *et al.* High performance of poly(dopamine)-functionalized graphene oxide/poly(vinyl alcohol) nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 428–436, 2018.

MADBOULY, Samy A.; OTAIGBE, Joshua U. Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and POSS/polyurethane nanocomposites dispersions and films. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 12, p. 1283–1332, 2009.

MAKUUCHI, K.; CHENG, S. **Radiation processing of polymer materials and its industrial applications**. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., 2012. 444p.

MARCANO, Daniela C. *et al.* Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS NANO**, v. 4, n. 8, 2010.

MASSEI, Mariana Gurgel Rodrigues. **Estudo da interação da radiação ionizante como método de esterilização de filmes de poliuretano termoplástico aplicados como biomaterial**. 2021. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-18082022-153425/>. Acesso em: 31 out. 2024.

MUCCI, Verónica L. *et al.* Formulation, structure and properties of waterborne polyurethane coatings: a brief review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, [s. l.], v. 38, n. 4, p. 489–516, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01694243.2023.2240587>.

NAIKWADI, Amol Tarachand *et al.* Gamma Radiation Processed Polymeric Materials for High Performance Applications: A Review. **Frontiers in Chemistry**, [s. l.], v. 10, n. March, p. 1–15, 2022.

NOUH, S. A.; ABUTALIB, M. M. A comparative study of the effect of gamma and electron beam irradiation on the optical and structural properties of polyurethane. **Radiation Effects and Defects in Solids**, [s. l.], v. 166, n. 3, p. 165–177, 2011.

OLIVEIRA, A. E. F. *et al.* Synthesis, studies and structural characterization of thermal and hydrazine reduction of graphene oxide by raman spectroscopy and infrared spectroscopy. **Revista Virtual de Quimica**, v. 11, n. 3, p. 866–877, 2019.

PÂRVU, R *et al.* Stability evaluation of polyurethane coatings by gamma irradiation. **Optoelectronics and advanced materials – rapid communications**, v. 4, n. 11 November, p. 1815 - 1818, 2010.

PASSORNRAPRASIT, Nichaphat *et al.* γ -Irradiation crosslinking of graphene oxide/cellulose nanofiber/poly (acrylic acid) hydrogel as a urea sensing patch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 213, n. April, p. 1037–1046, 2022.

PATIL, Sunita; RAJKUBERAN, Chandrasekaran; SAGADEVAN, Suresh. Recent biomedical advancements in graphene oxide and future perspectives. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, [s. l.], v. 86, n. June, p. 104737, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2023.104737>.

PATTI, Antonella; ACIERNO, Domenico. Structure-property relationships of waterborne polyurethane (WPU) in aqueous formulations. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, n. November 2022, p. 589–606, 2023.

PHUNPHOEM, Sivaphol; SARAVARI, Onusa; SUPAPHOL, Pitt. Synthesis of Cationic Waterborne Polyurethanes from Waste Frying Oil as Antibacterial Film Coatings. **International Journal of Polymer Science**, [s. l.], v. 2019, n. 2903158, p. 11, 2019.

PORRAS, M. F. B. La vida útil de las centrales nucleares españolas. **Artículos técnicos (CSN-ES)**, Abril, p. 34–39, 2008.

PU, Zejun *et al.* Interpenetrating network structure design and corrosion resistance of high-performance waterborne polyurethane coating modified by epoxy resin and functionalized graphene oxide. **Journal of Applied Polymer Science**, 140(15), 2023. <https://doi.org/10.1002/app.53717>

SALTAN, Fehmi; AKAT, Hakan; YILDIRIM, Yeliz. Synthesis and characterization of the POSS / PCL- graphene oxide composites ; the effects of gamma- radiation on its thermal properties and molecular weight Synthesis and characterization of the POSS / PCL-graphene oxide composites ; the effects of gamma-. **Materials Research Express**, [s. l.], v. 6, n. 125328, 2019.

SANTAMARIA-ECHART, Arantzazu *et al.* Advances in waterborne polyurethane and polyurethane-urea dispersions and their eco-friendly derivatives: A review. **Polymers**, v. 13, n. 3, p. 1–32, 2021.

SARALEGI, Ainara *et al.* Thermoplastic polyurethanes from renewable resources: Effect of soft segment chemical structure and molecular weight on morphology and final properties. **Polymer International**, [s. l.], v. 62, n. 1, p. 106–115, 2013.

SENGUPTA, Rajatendu *et al.* Progress in Polymer Science A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 5, p. 638–670, 2011.

SHI, Yan *et al.* In Situ Reduction of Graphene Oxide Nanosheets in Poly(vinyl alcohol) Hydrogel by γ -Ray Irradiation and Its Influence on Mechanical and Tribological Properties. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 120, n. 34, p. 19442–19453, 2016.

SHIN, Sukyoung; LEE, Soonhyouk. The influence of electron-beam irradiation on the chemical and the structural properties of medical-grade polyurethane. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 67, n. 1, p. 71–75, 2015.

SILVA, Pietro Paolo de Oliveira *et al.* Chemical and mechanical resistance of waterborne polyurethane/graphene (WPU/GO) nanocomposite coatings. **Polimeros**, [s. l.], v. 34, n. 2, p. 1–9, 2024.

SONG, Weihua *et al.* Graphene oxide/waterborne polyurethane composites for fine pattern fabrication and ultrastrong ultraviolet protection cotton fabric via screen printing. **Applied Surface Science**, v. 463, n. August 2018, p. 403–411, 2019.

STANKOVICH, Sasha *et al.* Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, n. 7100, p. 282–286, 2006.

STRIBECK, Almut *et al.* Thermoplastic polyurethanes with varying hard-segment components. Mechanical performance and a filler-crosslink conversion of hard domains as monitored by SAXS. **European Polymer Journal**, v. 94, n. July, p. 340–353, 2017.

TENE, Talia *et al.* Toward large-scale production of oxidized graphene. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 1–11, 2020

VAIA, Richard A.; WAGNER, H. Daniel. Framework for nanocomposites. **Materials Today**, v. 7, n. 11, p. 32–37, 2004.

WALO, M.; PRZYBYTNIAK, G.; SADŁO, J. EPR studies of gamma irradiated poly(ether-urethane)s. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 171, n. December 2019, p. 108669, 2020.

WANG, Ruitao *et al.* Study of the effect of pgda solvent on film formation and curing process of two-component waterborne polyurethane coatings by ftir tracking. **Coatings**, 10(5), 461, 2020. <https://doi.org/10.3390/coatings10050461>

WANG, Shan *et al.* Green synthesis of graphene with the assistance of modified lignin and its application in anticorrosive waterborne epoxy coatings. **Applied Surface Science**, v. 484, n. March, p. 759–770, 2019.

WANG, Yuan *et al.* Development of a bio-based self-healing waterborne polyurethane with dynamic phenol-carbamate network for enhanced antimicrobial and antiseptic performance. **Journal of Polymer Science**, 62(18), 4277-4288, 2024. <https://doi.org/10.1002/pol.20240310>

XU, Fei *et al.* A Novel Route to Emulsifier-free, Waterborne Hydroxyl Functional Polyacrylate with Low VOC Level and its Application in 2K-WPU Coatings. **Journal of Macromolecular Science**, Part A, 50(5), 555–561, 2013. <https://doi.org/10.1080/10601325.2013.781465>

XU, Wenqing *et al.* In-situ polymerization of eco-friendly waterborne polyurethane/polydopamine- coated graphene oxide composites towards enhanced mechanical properties and UV resistance. **Journal of Cleaner Production**, v. 373, n. April, p. 133942, 2022.

YILGÖR, Iskender; YILGÖR, Emel; WILKES, Garth L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review. **Polymer**, v. 58, p. A1–A36, 2015.

YONG, Q. *et al.* Structure and surface properties of a novel bulk-matte waterborne polyurethane coating composite. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 15, n. 5, p. 993–1002, 2018.

ZAFAR, Fahmina *et al.* A review on cleaner production of polymeric and nanocomposite coatings based on waterborne polyurethane dispersions from seed oils. **Progress in Organic Coatings**, v. 131, n. January, p. 259–275, 2019.

ZAKI, M. F. *et al.* Synthesis, structural, and physical properties of polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose blend films induced by gamma-irradiation. **Optical and Quantum Electronics**, v. 55, n. 11, p. 1–15, 2023.

ZARBIN, Aldo J. G.; OLIVEIRA, Marcela M. NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS? **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.

ZHANG, Fengyuan *et al.* Applied Surface Science A novel and feasible approach for polymer amine modified graphene oxide to improve water resistance, thermal, and mechanical ability of waterborne polyurethane. **Applied Surface Science**, v. 491, n. March, p. 301–312, 2019.

ZHANG, X. *et al.* Surface modified graphene oxide cross-linking with hydroxyl-terminated polybutadiene polyurethane: Effects on structure and properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 103, p. 208–218, 2017.

ZHANG, Xiaopeng. *et al.* Dispersity control and anti-corrosive performance of graphene oxide modified by functionalized nanosilica in waterborne polyurethane. **Nanotechnology**, 31(20), 205708, 2020. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab72bc>

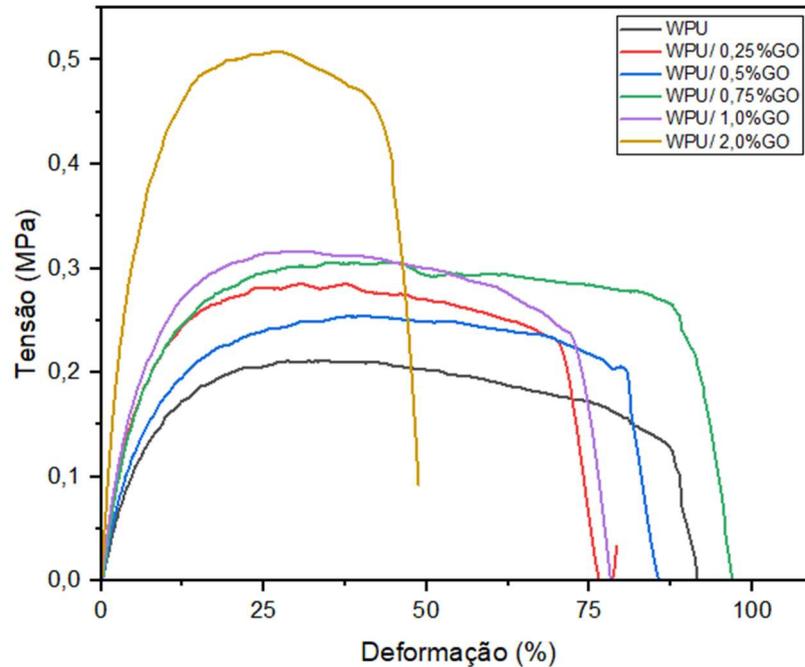
ZHAO, Hui *et al.* Crosslinking of Trans-1,4-polyisoprene by γ -ray radiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 197, p. 109869, 2022.

ZHAO, Z. *et al.* Polydopamine functionalized graphene oxide nanocomposites reinforced the corrosion protection and adhesion properties of waterborne polyurethane coatings. **European Polymer Journal**, v. 120, n. March, p. 109249, 2019.

ZHOU, Xing *et al.* Thermal and Crystalline Properties of Waterborne Polyurethane by in situ water reaction process and the potential application as biomaterial. **Progress in Organic Coatings**, v. 104, p. 1–10, 2017.

APÊNDICE A – RESULTADOS DOS ENSAIOS MECÂNICOS

Figura A1 – Curvas obtidas no teste de tração dos filmes de WPU e WPU/GO



Fonte: O autor (2024)

Tabela A1 – Propriedades mecânicas dos filmes de WPU e WPU/GO

Filmes	Tensão máxima (escoamento) (kPa)	Tensão na ruptura (kPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
WPU controle	212,0 ± 8,4	130,2 ± 11,9	94,77 ± 20,42	2,48 ± 0,27
WPU/ 0,25% GO	278,0 ± 22,8	217,9 ± 20,3	87,18 ± 24,96	5,31 ± 1,09
WPU/ 0,5% GO	266,0 ± 8,9	192,1 ± 22,4	91,23 ± 13,88	3,96 ± 0,45
WPU/ 0,75% GO	316,0 ± 11,0	170,2 ± 33,2	99,72 ± 10,42	5,28 ± 0,36
WPU/ 1% GO	326,0 ± 8,9	231,8 ± 19,1	74,72 ± 9,80	5,69 ± 0,63
WPU/ 2% GO	450,0 ± 33,9	376,8 ± 44,5	44,47 ± 4,48	9,09 ± 1,20

Fonte: O autor (2024)

Tabela A2 – Propriedades mecânicas dos filmes de WPU irradiados

Filmes	Tensão máxima (escoamento) (kPa)	Tensão na ruptura (kPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
WPU 0 kGy	212,0 ± 8,4	130,2 ± 11,9	94,76 ± 20,42	2,48 ± 0,27
WPU 25 kGy	308,0 ± 13,0	219,8 ± 28,4	89,52 ± 12,00	5,04 ± 0,93
WPU 50 kGy	316,0 ± 16,7	231,4 ± 17,4	129,46 ± 34,28	5,03 ± 0,90
WPU 100 kGy	328,0 ± 4,4	235,0 ± 31,4	109,5 ± 14,60	4,35 ± 0,28

Fonte: O Autor (2024)

Tabela A3 – Propriedades mecânicas dos filmes de WPU/ 0,75%GO irradiados

Filmes	Tensão máxima (escoamento) (kPa)	Tensão na ruptura (kPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
WPU 0,75%GO	316,0 ± 11,4	170,2 ± 33,2	99,72 ± 10,42	5,28 ± 0,36
WPU 0,75%GO 25 kGy	361,0 ± 5,1	270,2 ± 7,1	107,56 ± 12,06	4,76 ± 0,17
WPU 0,75%GO 50 kGy	342,0 ± 4,5	286,0 ± 20,7	87,52 ± 7,24	4,31 ± 0,73
WPU 0,75%GO 100 kGy	356,0 ± 8,9	301,4 ± 8,8	91,30 ± 6,78	3,92 ± 0,58

Fonte: O Autor (2024)

Tabela A4 – Propriedades mecânicas dos filmes de WPU/ 1%GO irradiados

Filmes	Tensão máxima (escoamento) (kPa)	Tensão na ruptura (kPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
WPU 1%GO	326,0 ± 8,9	231,8 ± 19,1	74,72 ± 9,80	5,69 ± 0,63
WPU 1%GO 25 kGy	343,0 ± 15,2	266,0 ± 28,5	88,44 ± 10,60	4,83 ± 0,46
WPU 1%GO 50 kGy	321,0 ± 58,0	274,8 ± 45,6	71,62 ± 17,96	4,06 ± 0,69
WPU 1%GO 100 kGy	274,0 ± 3,4	281,2 ± 9,6	120,66 ± 8,08	2,85 ± 0,19

Fonte: O Autor (2024)