

COMPÓSITOS DE PEAD/SÍLICA -PARTE I: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICAS ORGANOFUNCIONALIZADAS COM GRUPOS METILSIANO E OCTILSIANO

HDPE/SILICA COMPOSITES- PART I: PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF METHYLSILANE AND OCTYLSILANE-MODIFIED SILICAS

RAMOS, Vanessa Machado Babinski¹; RÖHNELT, Maurício Gammert²;
BRAMBILLA, Rodrigo^{3*}^{1,2,3} Universidade do Vale do Rio dos Sinos-UNISINOS, Escola Politécnica* Autor correspondente
e-mail: kigobrambilla@gmail.com

Received 09 May 2019; received in revised form 24 May 2019; accepted 29 May 2019

RESUMO

O presente artigo apresenta os principais resultados referentes à síntese e caracterização de sílicas organofuncionalizadas com grupos metilsilano e octilsilano. A modificação das sílicas com esses grupos tem por objetivo tornar a superfície da sílica hidrofóbica, e dessa forma, compatível com o polietileno de alta densidade (PEAD) em compósitos de PEAD/sílica. No presente trabalho, dois tipos de sílica foram organofuncionalizadas: uma sílica pirogênica e uma sílica gel. As sílicas foram caracterizadas por uma série de técnicas complementares com o objetivo de investigar a natureza das espécies da superfície e suas características texturais e morfológicas. As técnicas de caracterização utilizadas foram: granulometria por difração a laser, picnometria de gás Hélio, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), porosimetria de adsorção-dessorção de N₂, análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). A presença do organosilano nas sílicas organofuncionalizadas foi comprovada pela técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As imagens de SEM mostraram que a modificação das sílicas *in natura* com organosilanos não resultou em alteração da morfologia e do tamanho das partículas. Em relação às propriedades texturais, determinadas por porosimetria de adsorção-dessorção de N₂, a modificação das sílicas resultou na diminuição da área específica (S_{BET}) e do volume médio de poros, comportamento esse atribuído ao recobrimento parcial dos sítios de adsorção pelas moléculas do organosilano. As análises de TGA evidenciaram que tanto os grupos metilsilano, como os grupos octilsilano, na superfície da sílica pirogênica e da sílica gel, são termicamente estáveis até a temperatura de 200 °C, o que habilita as sílicas organofuncionalizadas, em termos de estabilidade térmica, para o processo de preparação dos compósitos por extrusão. Os resultados de aplicação dessas sílicas organofuncionalizadas no desenvolvimento de compósitos de PEAD/Sílica serão apresentados em artigo subsequente, parte II dessa investigação.

Palavras-chave: polietileno, organofuncionalização, organosilano, pirogênica, hidrofóbico.

ABSTRACT

This paper reports the main results concerning the synthesis and characterization of methylsilane and octylsilane-modified silicas. The modification of the silicas with these groups aims to make the silica surface hydrophobic and thus compatible with high-density polyethylene (HDPE) in HDPE/silica composites. In the present work, two types of silica were organofunctionalized: a pyrogenic silica and a silica gel. The silicas were characterized by a series of complementary techniques with the objective of investigating the nature of the surface species and their textural and morphological characteristics. The SEM images showed that the modification of the silicas with organosilanes has been not resulted in changes on the morphology and on the size of silica particles. In relation to the texture properties, determined by N₂ adsorption-desorption porosimetry, the silica modification resulted in a decrease of the specific area (S_{BET}) and the mean pore volume, a behavior attributed to the partial coverage of the adsorption sites by the organosilane molecules. The TGA analysis showed that both the methylsilane groups and the octylsilane groups on the surface of silica and silica gel are thermally stable up to 200 °C, which enables the organofunctionalized silicas in terms of thermal stability, for the process of preparing the composites by extrusion. The results of applying these organofunctionalized silicas in the development of HDPE/silica composites will be presented in a subsequent article, part II of this research.

Keywords: polyethylene, organosilane, hydrophobic, pyrogenic, extrusion.

1. INTRODUÇÃO

As sílicas compreendem uma ampla classe de produtos com a fórmula geral SiO_2 , ocorrendo de forma natural em minerais, como o quartzo e em plantas como o bambu, o arroz e a cevada. Entretanto, a maioria das sílicas utilizadas em aplicações químicas possuem origem sintética (Bergna e Roberts, 2006).

A sílicas amorfas sintéticas (SAS) podem ser preparadas industrialmente ou em laboratório por diferentes métodos e a variação das condições experimentais de síntese permite o controle independente da morfologia e do tamanho de partículas, da área específica, do volume e do tamanho médio de poros (Vansant *et al.*, 1995).

Dependendo dos métodos de preparação das sílicas e de suas características estruturais e texturais, as mesmas recebem diferentes classificações. De acordo com Vansant *et al.* (1995), as sílicas sintéticas amorfas (SAS) podem ser classificadas em sílicas coloidais, sílicas precipitadas, sílicas géis e sílicas pirogênicas.

As sílicas coloidais, géis e precipitadas são obtidas por via úmida, a partir de soluções aquosas de silicatos de sódio ou alcólicas de tetraetoxissilano (TEOS), por meio de reações de hidrólise e condensação. Já as sílicas pirogênicas, compreendem as sílicas preparadas pela hidrólise em chama do SiCl_4 . Essas sílicas pirogênicas são materiais de elevada pureza (Hyde *et al.*, 2016).

As sílicas possuem diferentes aplicações como, por exemplo, suportes para catalisadores, fases estacionárias em colunas cromatográficas, adsorventes, estabilizadores de emulsões, carregadores de fármacos, agentes de reforço em compósitos poliméricos, dentre outras (Bergna e Roberts, 2006).

Uma das áreas emergentes de aplicação de sílica, é a sua utilização como agente de reforço na preparação de compósitos poliméricos em matriz de polietileno de alta densidade (PEAD).

A sílica possui uma estrutura formada por uma rede contendo grupos siloxano (SiOSi) e com grupos silanóis (SiOH) na superfície, conferindo a mesma um caráter hidrofílico (Vansant *et al.*, 1995). Esse caráter hidrofílico dificulta sua compatibilização com matriz de PEAD, que possui caráter hidrofóbico.

De modo a tornar a superfície da sílica

compatível com a matriz de polietileno, a mesma deve passar por um processo de modificação superficial (Reddy e Das, 2012).

A modificação superficial da sílica com organosilanos é chamada de organosilanização, e consiste na reação química desses compostos com os grupos silanóis na superfície da sílica (Pesek e Leigh, 1994).

Alguns estudos vêm sendo publicados na literatura sobre a utilização de sílicas para a preparação de compósitos de PEAD/sílica. Tais estudos abordam de maneira isolada os efeitos da modificação superficial e do tamanho de partículas das sílicas sobre as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos.

Dorigato *et al.* (2012) estudaram as propriedades térmicas de compósitos de PEAD/sílica, utilizando dimetilclorossilano para organofuncionalização da sílica. Esse estudo demonstrou que a adição de 2 % v/v de sílica modificada resulta em um aumento na resistência à degradação térmica dos compósitos resultantes.

Com o objetivo de desenvolver um material que apresentasse propriedades termomecânicas diferenciadas, Zhang *et al.* (2003) produziram compósitos de PEAD/sílica, utilizando diferentes compostos para a modificação da sílica, como o polibutilacrilato, polimetilmetacrilato e polibutilmetacrilato, e obtiveram melhorias nas propriedades mecânicas de resistência ao impacto dos compósitos, com adição de 0,75 % v/v de sílica.

Para o nosso conhecimento, os efeitos do tamanho de partícula da sílica e da natureza do organosilano utilizado na modificação da mesma, nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de PEAD/sílica foram muito pouco explorados na literatura.

O presente artigo apresenta os principais resultados referentes ao preparo e caracterização de sílicas géis e pirogênicas modificadas com grupos metilsilano e octilsilano, para posterior utilização como agentes de reforço para o PEAD. As sílicas foram caracterizadas por uma série de técnicas complementares de análise, com o objetivo de investigar a natureza das espécies da superfície e suas características texturais e morfológicas.

Os resultados de aplicação dessas sílicas na preparação de compósitos de PEAD/sílica serão apresentados em artigo subsequente, parte II dessa investigação.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e Reagentes

Para a realização do trabalho, foram utilizados os seguintes reagentes e solventes:

- Sílica pirogênica S5130 (Sigma-Aldrich; 99,8 % de pureza);
- Sílica gel Sylobloc 45H (Grace; pureza > 99 %);
- Metiltrietoxissilano (Sigma-Aldrich; 95 % de pureza; utilizado sem purificação prévia);
- N-octiltrietoxissilano (Dow Corning; 98 % de pureza; utilizado sem purificação prévia);
- Hexano (Sigma-Aldrich; 95 % de pureza; utilizado sem purificação prévia);
- Brometo de potássio (Sigma-Aldrich; grau FTIR; seco à 200 °C por 8h).

2.2. Organofuncionalização das Sílicas

Em etapa anterior à reação com os organossilanos, as sílicas foram tratadas termicamente. Para tal procedimento, foram pesadas aproximadamente 90 g de sílica. Após a pesagem da sílica em cápsula de porcelana, esta foi colocada em um forno mufla sob fluxo constante de nitrogênio. A sílica foi tratada termicamente à 200 °C durante 4 h.

A modificação das sílicas com os organossilanos foi realizada por processo batelada, através do método de enxerto (*grafting*), conforme adaptação do procedimento descrito por Zhuravlev (2000) e Brambilla *et al.* (2007). Após a ativação térmica e o resfriamento sob fluxo de nitrogênio, foram pesados, por diferença, em um balão Schlenk de 5 L, 90 g de sílica, com a utilização de uma balança semi-analítica e uma câmara seca com fluxo de nitrogênio. Em seguida, o balão Schlenk contendo a sílica, foi transportado para uma capela com linha de nitrogênio e conectado ao fluxo, de maneira a evitar o contato da sílica ativada com o ar atmosférico. Posteriormente a etapa de transferência da sílica, foram adicionados 500 mL de hexano no balão, através de uma cânula, de forma a propiciar total suspensão da sílica no solvente orgânico. Após essa etapa, o organossilano (metiltrietóxisilano ou n-octiltrietóxisilano) foi adicionado, através de uma seringa de vidro, ao balão contendo a sílica suspensa, em volume calculado para produzir uma sílica modificada com teor de grupos alquila de 1,05 mmol g⁻¹. Esse teor de organossilano foi escolhido por ser próximo àqueles de sílicas modificadas comerciais. A adição do organossilano

foi realizada na temperatura de 25 °C, sob agitação mecânica de 300 rpm e sob fluxo constante de nitrogênio. A reação foi mantida sob agitação, mantendo o balão fechado, por um período de 3 h. Em seguida, o solvente foi removido sob fluxo de nitrogênio até a secagem completa da sílica organofuncionalizada. Por fim, uma etapa adicional de secagem foi realizada em estufa na temperatura de 80 °C.

As sílicas utilizadas no presente estudo foram denominadas com a notação apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Nomenclatura das sílicas utilizadas no presente estudo

Notação	Descrição da sílica
Sílica (nm) - <i>in natura</i>	Sílica pirogênica <i>não modificada</i>
Sílica (nm) - C1	Sílica pirogênica modificada com metiltrietóxisilano
Sílica (nm) - C8	Sílica pirogênica modificada com n-octiltrietóxisilano
Sílica (µm) - <i>in natura</i>	Sílica gel <i>não modificada</i>
Sílica (µm) - C1	Sílica gel modificada com metiltrietóxisilano
Sílica (µm) - C8	Sílica gel modificada com n-octiltrietóxisilano

2.3. Caracterização das Sílicas

As sílicas foram caracterizadas por uma série de técnicas complementares com o objetivo de investigar a natureza das espécies da superfície e suas características texturais e morfológicas. As técnicas de caracterização utilizadas foram: granulometria por difração a laser, picnometria de gás Hélio, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), porosimetria de adsorção-dessorção de N₂, análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os procedimentos, os equipamentos e condições de análise por cada uma dessas técnicas são descritos a seguir.

2.3.1 Granulometria por difração a laser

As distribuições do tamanho de partícula das amostras de sílica *in natura*, foram obtidas no equipamento de difração a laser, marca Microtrac, modelo S3500, utilizando água deionizada para suspensão das partículas. A amostra de sílica (nm)-*in natura* foi colocada em banho ultrassom 40 W durante 360 s, para melhor dispersão das partículas na água. O índice de refração utilizado para as sílicas foi de 1,46.

2.3.2 Picnometria de gás Hélio

A técnica de Picnometria de gás Hélio foi realizada com o objetivo de determinar a massa específica verdadeira das sílicas, descontado os espaços vazios existentes entre as partículas, sendo possível a partir destes resultados, calcular a quantidade de sílicas a ser dosada na preparação dos compósitos. Além das amostras de sílicas, também foi analisada uma amostra do pó de PEAD.

O equipamento utilizado foi um picnômetro da marca Micromeritics, modelo ACC4 PYC 111340, onde foi realizada a medida da variação da pressão de gás Hélio.

2.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a investigação da natureza das espécies de superfície das sílicas organofuncionalizadas. Foram coletados espectros em dois modos de medição distintos: transmissão e refletância difusa (DRIFTS).

O modo transmissão traz informação sobre os grupos funcionais presentes em todo o volume de amostra (bulk), enquanto o modo DRIFTS é mais sensível aos grupos funcionais na superfície do material.

As análises no modo transmissão foram realizadas em um espectrofotômetro FTIR da marca Thermo Nicolet, modelo Nexus 470. Para as análises nesse modo, as amostras foram preparadas como pastilhas de aproximadamente 2 mm de espessura e 10 mm de diâmetro. As pastilhas foram obtidas pela diluição das amostras a 2,0% em KBr anidro, utilizando grau e pistilo e por posterior prensagem da mistura.

As análises no modo DRIFTS, foram realizadas sob fluxo de nitrogênio em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR

Prestige, utilizando seu respectivo acessório (Pike Technologies). As amostras foram analisadas diretamente como pó, sem diluição prévia com KBr.

Em todos os modos utilizados, os espectros foram coletados com 32 varreduras, e com uma resolução de 2,0 cm⁻¹.

2.3.4 Porosimetria de Adsorção-Dessorção de N₂

As análises de porosimetria foram realizadas em um equipamento da marca Micromeritics, modelo Gemini VII 2390. Aproximadamente 100-200mg de amostra foram pré-tratadas sob vácuo (10⁻¹ bar) a uma temperatura de 80°C durante 48 h. As análises foram realizadas com adsorção de nitrogênio.

2.3.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada em um analisador TGA da marca TA Instruments, modelo Q50. Aproximadamente 12 mg de amostra foram pesados em um cadinho de platina, e inseridas no porta amostras do equipamento, o qual transportou a amostra até a célula de carga com posterior fechamento do forno. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000°C em uma taxa de 20°C min⁻¹ sob atmosfera inerte.

2.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As análises de SEM foram realizadas em um microscópio de bancada da marca HITACHI, modelo TM-1000. A voltagem de aceleração utilizada foi de 15 kV. Para a realização das análises, as amostras foram fixadas na forma de pó sobre uma fita de carbono em um porta amostras (*stub*) de alumínio e revestidas com ouro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na presente investigação, foram utilizadas duas sílicas comerciais com classificações distintas: uma sílica pirogênica (Sílica (nm) - *in natura*) e uma sílica gel (Sílica (µm) - *in natura*).

As sílicas pirogênicas são sílica obtidas em elevadas temperaturas a partir da pirólise do tetracloro de silício e possuem alto grau de pureza. Já as sílicas géis são obtidas por via úmida a partir de soluções de silicatos de sódio.

Essas duas sílicas foram escolhidas para a pesquisa em virtude da diferença significativa de tamanho das partículas. As sílicas pirogênicas são constituídas por agregados de partículas

primárias de tamanho nanométrico, enquanto que, de maneira geral, as sílicas géis são constituídas por grãos com tamanho da ordem de micrômetros.

De maneira a confirmar os dados obtidos nos catálogos de produto, as duas sílicas de partida foram caracterizadas em termos da distribuição de tamanho de partículas através da técnica granulometria por difração a laser.

A Figura 1 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partículas para as duas sílicas utilizadas no presente trabalho.

De acordo com a Figura 1a, a Sílica (nm)-*in natura* apresentou uma curva de distribuição de tamanho de partículas centrada entre 70 e 140 nm, aproximadamente. Essa sílica apresentou um tamanho médio de partículas de 94 nm, valor que pode ser atribuído ao tamanho médio dos agregados de partículas primárias. Cabe salientar que, de acordo com o catálogo do produto, fornecido pelo fabricante (Sigma-Aldrich), essa sílica possui tamanho de médio de partícula primária da ordem de 7 nm. Portanto, esses agregados contêm em média um número de, aproximadamente 13 partículas primárias interconectadas.

De acordo com a Figura 1b, a Sílica (μm)-*in natura* apresentou uma curva de distribuição de tamanho de partículas centrada entre 3 e 11 μm . Essa sílica apresentou um tamanho médio de partículas de 5,7 μm , valor próximo ao informado no catálogo do produto, fornecido pelo fabricante (Grace).

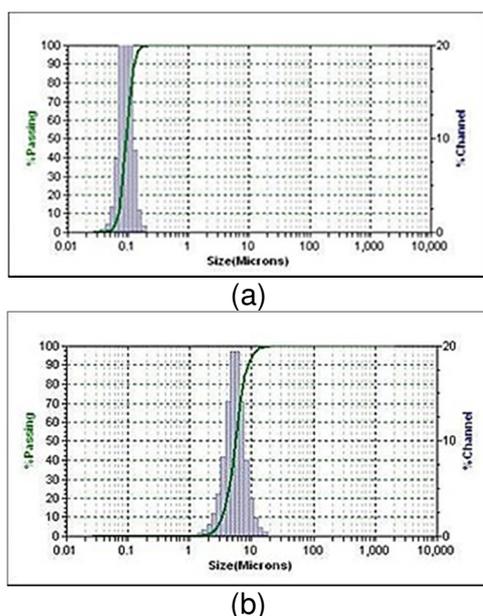


Figura 1. Curvas de distribuição de tamanho de partículas para as duas sílicas de partida: (a) Sílica (nm) - *in natura* e (b) Sílica (μm) - *in natura*

De maneira a promover uma maior compatibilização das sílicas com o PEAD, as mesmas foram modificadas com organossilanos através do método *grafting*. Os organossilanos que foram utilizados possuem grupos reativos etóxi ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$) e grupos não reativos do tipo alquila ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$). Os grupos etóxi são reativos frente aos grupos silanóis durante a etapa de modificação, enquanto que os grupos alquila são inertes e possuem o objetivo de conferir um caráter predominantemente apolar à superfície da sílica. A escolha de organossilanos com grupos orgânicos apolares deve-se ao fato do PEAD ser um polímero com baixa polaridade.

Para avaliar o efeito da modificação das sílicas com organossilanos sobre a natureza das espécies de superfície, as sílicas foram caracterizadas pela técnica de FTIR.

A Figura 2 apresenta os espectros de FTIR no modo transmissão das sílicas antes e após a organofuncionalização.

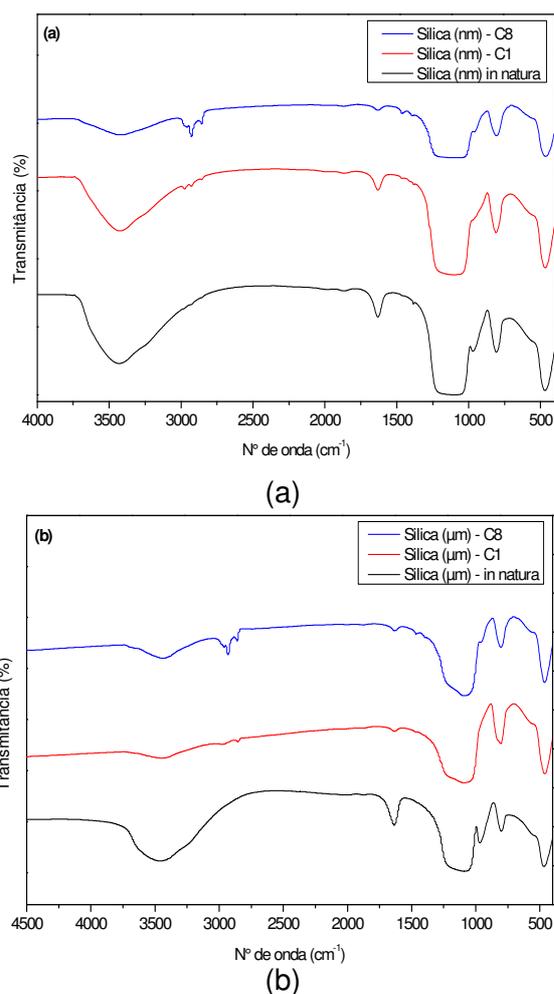


Figura 2. Espectros de FTIR para as diferentes sílicas *in natura* e organofuncionalizadas: (a) Sílicas (nm) e (b) Sílicas (μm)

A interpretação dos espectros foi realizada com base nas literaturas de Lin-Vien *et al.* (1991) e Ramos *et al.* (1998). Os espectros de FTIR no modo transmissão da Figura 2 apresentaram uma banda na região de 3500 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ dos grupos silanóis (Si-OH). Após a organofuncionalização, ocorreu o aparecimento de bandas em aproximadamente 2957 , 2920 e 2848 cm^{-1} . A banda em 2957 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{C-H})$ de CH_3 dos grupos funcionais dos organosilanos (metila ou octila) ou dos grupos etóxi residuais. Já as bandas em 2920 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} podem ser atribuídas, respectivamente, aos estiramentos assimétricos de $\nu_{as}(\text{C-H})$, e simétricos de CH_2 dos grupos octila, para as amostras de Sílica (nm)-C8 e Sílica (μm)-C8, ou dos grupos etóxi residuais.

As bandas localizadas na região centrada entre $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, e em aproximadamente, 800 cm^{-1} , são características dos estiramentos assimétricos $\nu_{as}(\text{Si-O})$ e simétricos $\nu_s(\text{Si-O})$ dos grupos siloxano (Si-O-Si), respectivamente.

De maneira a investigar com um maior detalhamento a região entre 4000 e 2500 cm^{-1} , na qual aparecem as bandas referentes aos modos vibracionais dos grupos silanóis da sílica, e dos grupos metila e metileno do organosilano, os sistemas foram caracterizados por FTIR no modo refletância difusa (DRIFTS), cujos espectros são apresentados na Figura 3.

Os espectros de DRIFTS para ambas sílicas *in natura* apresentam uma banda na região a 3747 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ dos grupos silanóis (Si-OH) isolados. A banda centrada em 3500 cm^{-1} é característica do estiramento $\nu(\text{O-H})$ dos grupos silanóis (SiOH) vicinais e geminais. A banda localizada em 1857 cm^{-1} pode ser atribuída a uma vibração da rede de siloxano (Si-O-Si) e sua área vem sendo utilizada na literatura, segundo Vansant *et al.* (1995), como referência interna para cálculos semi-quantitativos, envolvendo a modificação de sílicas. Após a organofuncionalização, ocorre o aparecimento de bandas em aproximadamente 2957 , 2920 e 2848 cm^{-1} , atribuídas ao organosilano, como discutido anteriormente nos espectros de FTIR no modo transmissão.

Para a avaliação semi-quantitativa do consumo dos grupos silanóis pelo organosilano na organofuncionalização, foi realizado um cálculo da razão entre a área das bandas dos grupos silanóis e a área da banda de referência interna. Esses resultados são apresentados na

Tabela 2.

Pela análise da Tabela 2, pode-se observar que a organofuncionalização das sílicas resulta em uma redução das razões entre as áreas $A_{\text{OH isolado}}/A_{\text{ref.}}$ e $A_{\text{OH total}}/A_{\text{ref.}}$, demonstrando, portanto, como descrito na literatura por Vansant, Voort e Vrancken (1995), o papel dos grupos silanóis na superfície da sílica como sítios de ligação para os organosilanos.

Tabela 2. Razões entre as áreas da banda dos grupos silanóis e a área da banda de referência interna (1857 cm^{-1}) para as diferentes sílicas antes e após a organofuncionalização

Sílica	$A_{\text{OH isolado}}/A_{\text{ref.}}$	$A_{\text{OH total}}/A_{\text{ref.}}$
Sílica (nm) - <i>in natura</i>	0,41	9,75
Sílica (nm) - C1	0,23	4,32
Sílica (nm) - C8	Não detectado	4,04
Sílica (μm) - <i>in natura</i>	0,31	5,27
Sílica (μm) - C1	0,25	3,76
Sílica (μm) - C8	Não detectado	3,97

De maneira a investigar a hidrofobicidade das sílicas modificadas, foram realizados experimentos para verificar a interação da superfície desses materiais com água. Para essa finalidade, foram realizadas pastilhas com o pó das sílicas modificadas e, sobre cada uma delas, uma gota d'água com volume de $20\ \mu\text{L}$ foi adicionada e fotografada, conforme apresentado na Figura 4.

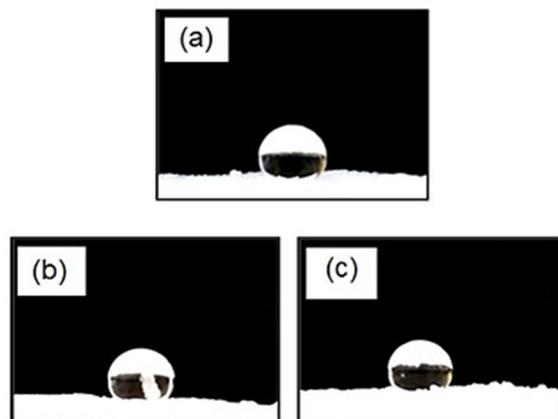


Figura 4. Fotografias da gota d'água sobre as sílicas organofuncionalizadas: Sílica (nm)-C8; Sílica (μm)-C1 e (d) Sílica (μm)-C8

Para as sílicas *in natura*, foi observada a absorção da gota d'água depositada (não mostrado), o que evidencia o comportamento hidrofílico da superfície desses materiais.

De acordo com a Figura 4, a gota d'água apresentou um ângulo de contato com a superfície das sílicas organofuncionalizadas maior que 90°, o que evidencia um comportamento hidrofóbico desses materiais.

As sílicas *in natura* e modificadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) para a avaliação do efeito do organosilano na morfologia das partículas. As micrografias de SEM são apresentadas nas Figuras 5 e 6.

As Figuras 5 e 6 mostram as diferenças morfológicas entre a sílica pirogênica e a sílica gel utilizadas no presente trabalho. Enquanto que a micrografia da sílica pirogênica apresentou pequenas partículas com tamanho inferior a 1 µm, a imagem de SEM da sílica gel evidenciou a presença grãos maiores de diferentes tamanhos e com morfologia irregular.

A modificação das sílicas *in natura* com organosilanos não resultou em modificação na morfologia e tamanho das partículas. Contudo, para a sílica pirogênica, as imagens de SEM mostraram uma tendência à aglomeração das partículas com a modificação da superfície por organosilanos.

A estabilidade térmica das sílicas *in natura* e modificadas foi investigada por análise termogravimétrica (TGA). Os termogramas para esses sistemas são apresentados nas Figuras 7 e 8.

O termograma da Sílica (nm)-*in natura* (Figura 7a) apresentou uma perda de massa de aproximadamente 0,98 %, entre 25 a 150 °C, que pode ser atribuída, segundo Vansant, Voort e Vrancken (1995), à remoção de água fisicamente adsorvida (desidratação). Além dessa perda de massa, também foi observada outra no termograma, de 150 °C até 1000 °C, correspondente à 1,8 %, que pode ser atribuída, segundo os mesmos autores, ao processo de remoção de parte dos grupos silanóis vicinais e isolados (desidroxilação). Para a Sílica (nm)-C1, o termograma (Figura 7b) apresentou uma perda de massa de 1,3 %, entre 25 a 200 °C. Essa perda de massa pode ser provavelmente atribuída à remoção de hexano e etanol residuais, solvente e subproduto de síntese, respectivamente, e também ao etanol formado pela clivagem térmica dos grupos etóxido do organosilano, presentes na

superfície da sílica. A outra perda de massa de aproximadamente 2,5 %, observada entre 200 e 1000 °C, pode ser atribuída ao processo de desidroxilação da sílica, bem como à degradação dos grupos metilsilano presentes na superfície da mesma. Para a Sílica (nm)-C8, o termograma (Figura 7c) também apresentou duas faixas de perda de massa. Entre 25 a 300 °C, uma perda de massa de aproximadamente 15,3 %, que pode ser atribuída, como já discutida para a Sílica (nm)-C1, ao hexano e etanol residuais, solvente e subproduto de síntese, respectivamente, e também ao etanol formado pela clivagem térmica dos grupos etóxido do organosilano, presentes na superfície da sílica. A outra perda de massa, de 4,2 % entre 300 a 1000 °C, pode ser atribuída à degradação térmica da cadeia carbônica dos grupos octilsilano, bem como ao processo de desidroxilação.

Para as sílicas géis, *in natura* e modificadas, observa-se no termograma as mesmas faixas de perda de massa, com as mesmas atribuições, porém com teores de perda distintos. Para a Sílica (µm)-*in natura* (Figura 8a), o termograma apresentou uma perda de massa de 0,72 %, que pode ser atribuída à água adsorvida e outra aproximadamente 4,4 %, característica do processo de desidroxilação da sílica. Para a Sílica (µm)-C1 (Figura 8b), o termograma apresentou uma perda de massa de 1,5 %, característica de água adsorvida e solvente utilizado na síntese, e outra de 5,2 %, que pode ser atribuída à desidroxilação da sílica e à degradação térmica dos grupos metilsilano. Finalmente, para a Sílica (µm)-C8 (Figura 8c), o termograma apresentou uma perda de massa de 10,2 %, que pode ser atribuída ao solvente residual e à água adsorvida, e outra perda de massa de 9,8 %, característica de degradação térmica dos grupos octilsilano, bem como ao processo de desidroxilação.

Em suma, tanto os grupos metilsilano, como os grupos octilsilano, na superfície da sílica pirogênica e da sílica gel, apresentaram estabilidade térmica até a temperatura de 200 °C, o que habilita as sílicas organofuncionalizadas, em termos de estabilidade térmica, para o processo de preparação dos compósitos por extrusão.

A Tabela 3 apresenta as características texturais das sílicas, obtidas através da análise de porosimetria de adsorção-dessorção de N₂.

De acordo com a Tabela 3, as sílicas organofuncionalizadas apresentaram valores de área específica (S_{BET}) inferiores aos das sílicas

não modificadas. Esse comportamento foi descrito na literatura por Ambrozewicz *et al.* (2013), e pode ser atribuído ao recobrimento parcial dos sítios de adsorção na superfície da sílica pelas moléculas de organosilano. Para ambas as sílicas, pirogênica e gel, pode-se observar que a adição do n-octiltrietóxisilano proporcionou um maior recobrimento da superfície em comparação ao metiltrietóxisilano.

Tabela 3. Características texturais das sílicas in natura e organofuncionalizadas, determinadas por porosimetria de adsorção-dessorção de N₂

Sílica	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å)	C
Sílica (nm) - in natura	310	0,87	109	395
Sílica (nm) - C1	242	0,99	139	145
Sílica (nm) - C8	178	2,21	331	54
Sílica (µm) - in natura	644	0,67	35	248
Sílica (µm) - C1	410	0,42	33	121
Sílica (µm) - C8	199	0,23	32	47

Em relação ao volume (V_p) e tamanho médio de poros (D_p), a sílica pirogênica e a sílica gel apresentaram comportamentos distintos. Para a sílica pirogênica, a organofuncionalização e o aumento do tamanho de cadeia do grupamento alquila do organosilano acarretaram em um aumento dos valores de V_p e D_p. De acordo com a literatura proposta por Bolbukh *et al.* (2016), esse resultado pode ser atribuído a uma alteração no tamanho dos aglomerados de partículas de sílica pirogênica, após a organofuncionalização. Por outro lado, para a sílica gel, de tamanho micrométrico, a organofuncionalização e o aumento do tamanho da cadeia do grupamento alquila do organosilano resultaram em uma diminuição dos valores de V_p e D_p. Esse resultado evidencia que, para essas sílicas, as moléculas do organosilano foram incorporadas no interior dos poros. O menor resultado de V_p para a amostra Sílica (µm)-C8, em comparação a amostra de Sílica (µm)-C1, pode ser explicado pelo fato dos grupos octila serem mais volumosos do que os grupos metila, ocupando, portanto, um maior volume no interior dos poros da sílica gel.

O parâmetro C, conhecido como constante de BET, é uma medida da força de interação entre a superfície de um sólido e as moléculas de N₂.

De acordo com Alloul *et al.* (2016), esta constante pode ser utilizada como uma medida da polaridade de superfícies e quanto mais elevado for o seu valor, maior a polaridade do material. Analisando os valores de C sob esta perspectiva, pode-se inferir que o sistema Sílica (nm) possui maior polaridade de superfície, em comparação ao sistema Sílica (µm), pois apresentou valor do parâmetro C superior. Além disso, pode-se observar que, como esperado, para ambas as sílicas, pirogênica e gel, a organofuncionalização acarretou em uma redução do valor de C, indicando, portanto, uma diminuição na polaridade da superfície. Comparando-se os dois tipos de organosilanos, uma maior redução no valor de C foi observada após a modificação das sílicas com n-octiltrietóxisilano.

As Figura 9 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para as diferentes sílicas.

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das sílicas pirogênicas (Figura 9a), correspondem às isotermas do tipo II, conforme classificação proposta por Thommes *et al.* (2015), características de materiais contendo partículas não porosas. Já as isotermas das sílicas géis (Figura 9b), correspondem a isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos.

Em relação às histereses observadas para as isotermas das sílicas pirogênicas e géis, existem explicações distintas para cada tipo de sílica. Para as sílicas pirogênicas, segundo Gun'ko *et al.* (2005), a presença de histerese pode ser atribuída à condensação capilar do nitrogênio nos interstícios entre os agregados de partículas primárias. Já para as sílicas géis, de acordo com Thommes *et al.* (2015), a presença de histerese é atribuída à condensação capilar do nitrogênio nos poros das partículas. Nesse processo, ocorre a formação de líquido no interior dos poros, pela condensação do vapor no espaço confinado. Essa condensação é resultante do aumento das interações de Van der Waals entre as moléculas do vapor dentro dos poros do material.

Para o cálculo das massas de sílica in natura e organofuncionalizadas que serão adicionadas ao PEAD de modo a resultar em compósitos com percentual volumétrico de sílica de 1,0 % v/v, as densidades reais das sílicas e do PEAD puro, foram determinadas através da técnica de picnometria de gás Hélio. Esses resultados são apresentados na Tabela 4.

De acordo com a Tabela 4, as sílicas apresentaram valores de densidade real entre 1,70-2,00 g/cm³. É possível afirmar que os

resultados encontrados são próximos àquele reportado na literatura por Bergna e Roberts (2006) para sílicas sintéticas amorfas), que foi de 2,1 g/cm³.

Tabela 4. Densidades reais das sílicas e do PEAD, determinadas por picnometria de gás Hélio

Sistema	Densidade real (g/cm ³)
Sílica (nm) - <i>in natura</i>	1,8849 ± 0,0386
Sílica (nm) - C1	1,9664 ± 0,0256
Sílica (nm) - C8	1,7269 ± 0,0135
Sílica (µm) - <i>in natura</i>	2,0005 ± 0,0107
Sílica (µm) - C1	1,9669 ± 0,0114
Sílica (µm) - C8	1,7009 ± 0,0035
PEAD	0,9450 ± 0,0010

Com esses dados da Tabela 4 foi possível o cálculo das massas de sílica que devem ser adicionadas ao PEAD, assunto que será explorado em artigo subsequente, parte II dessa investigação.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram que a organofuncionalização das sílicas acarretou em alterações de suas propriedades estruturais, texturais e térmicas. A presença do organosilano na superfície das sílicas foi comprovada através das técnicas de FTIR e DRIFTS, na qual foi constatado o aparecimento de bandas características dos grupos funcionais metilsilano e octilsilano. A análise térmica por TGA evidenciou a presença de regiões de perda de massa atribuídas aos processos de desidratação e desidroxilação das sílicas, bem como à degradação térmica dos organosilanos. Além disso, a TGA permitiu estabelecer os limites máximos de temperatura para a preparação dos compósitos de PEAD por extrusão. Em relação às propriedades texturais, a modificação superficial das sílicas resultou na diminuição da área específica (S_{BET}) devido ao recobrimento parcial dos sítios de adsorção pelas moléculas do organosilano. O volume e o tamanho médios de poros das sílicas também foram influenciados pela organofuncionalização, assim como a constante de BET, que apresentou um decréscimo após a modificação, o que mostra uma influência significativa dos organosilanos na polaridade da superfície da sílica.

Os resultados de aplicação dessas sílicas na preparação de compósitos de PEAD/sílica serão apresentados em artigo subsequente, parte II dessa investigação, em que se correlacionará as informações de caracterização das sílicas com as propriedades mecânicas dos compósitos resultantes.

6. REFERÊNCIAS

- ALLOUL, Haytham et al. Towards a better description of organosilane grafting onto silica particles using volumetric techniques based on molecular probing. *Adsorption*, v. 22, n. 7, p. 923-937, 2016.
- AMBROZEWICZ, Damian et al. Fluoroalkylsilane versus alkylsilane as hydrophobic agents for silica and silicates. *Journal of Nanomaterials*, v. 2013, p.18, 2013.
- BERGNA, Horacio E.; ROBERTS, William O. *Colloidal silica: fundamentals and applications*. 1. ed. CRC Press, 2006.
- BOLBUKH, Yuliia et al. Modified silicas with different structure of grafted methylphenylsiloxane layer. *Nanoscale research letters*, v. 11, n. 1, p. 290, 2016.
- BRAMBILLA, Rodrigo; PIRES, Gilvan P.; DOS SANTOS, João H.Z., MIRANDA, Marcia Lacerda; CHORNIK, Boris. Octadecylsilane-modified silicas prepared by grafting and sol-gel methods. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*. v. 156, p. 413-420, 2007.
- DORIGATO, A.; D'AMATO, M.; PEGORETTI, A. Thermo-mechanical properties of high density polyethylene-fumed silica nanocomposites: effect of filler surface area and treatment. *Journal of Polymer Research*, v. 19, n. 6, p. 1-11, 2012.
- GUN'KO, V. M. et al. Morphology and surface properties of fumed silicas. *Journal of colloid and interface science*, v. 289, n. 2, p. 427-445, 2005.
- HYDE, Emily D.E.R.; SEYFAEE, Ahmad; NEVILLE, F.; MORENO-ATANASIO, Roberto. *Colloidal Silica Particle Synthesis and Future Industrial Manufacturing Pathways: A Review*. *Ind. Eng. Chem.*, v. 55, p. 8891-8913, 2016.
- LIN-VIEN, DAIMAY; COLTHUP, NORMAN B.; FATELEY, WILLIAM G.; GRASSELLI, JANETTE G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. 1 Ed. Nova York: Academic Press, 1991.
- PESEK, Joseph J.; LEIGH, Ivan E. *Chemically modified surfaces*. Great Britain: Royal Society of Chemistry, 1994.

11. RAMOS, M. A. et al. Physical and chemical characterisation of some silicas and silica derivatives. *Powder technology*, v. 99, n. 1, p. 79-85, 1998.
12. REDDY, C.S.; DAS., C.K. HLDPE/organic functionalized SiO₂ nanocomposites with improved thermal stability and mechanical properties. *Composite Interfaces*, v. 11, p. 687-699, 2012.
13. THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.
14. VANSANT, E. F.; VOORT, R. V. D.; VRANCKEN, K.C. Characterization and chemical modification of the silica surface. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science B.V, 1995.
15. ZHANG, Ming Q. et al. Mechanical Properties of Low Nano-Silica Filled High Density Polyethylene Composites. *Polymer Engineering and Science*, v. 43, n. 2, p. 490-500, 2003.
16. ZHURAVLEV, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 173, n. 1, p. 1-38, 2000.

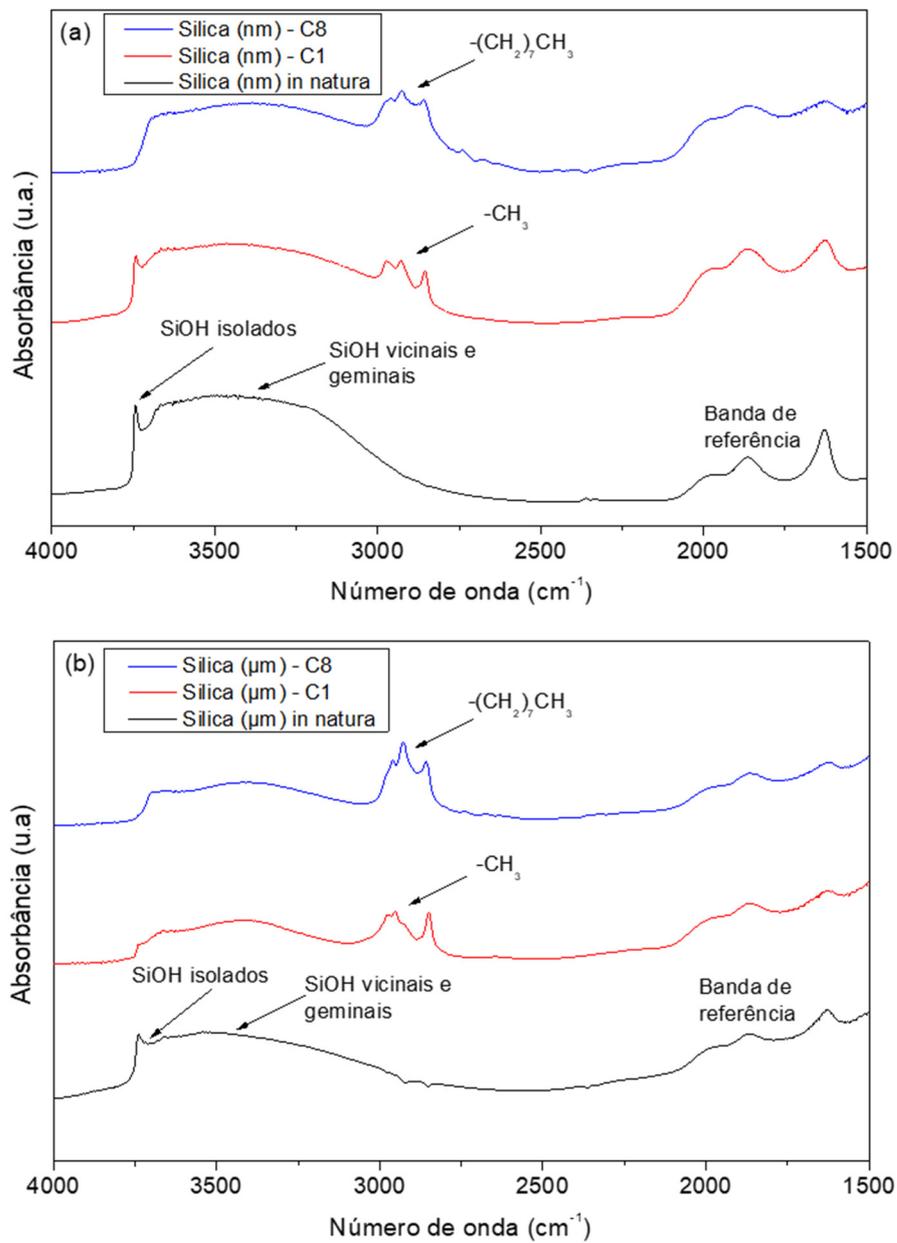
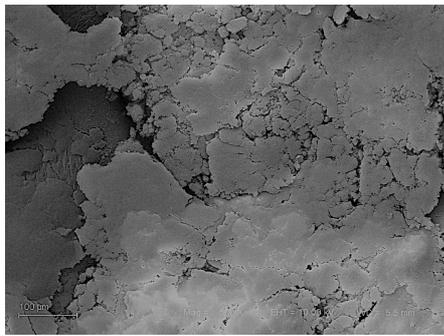
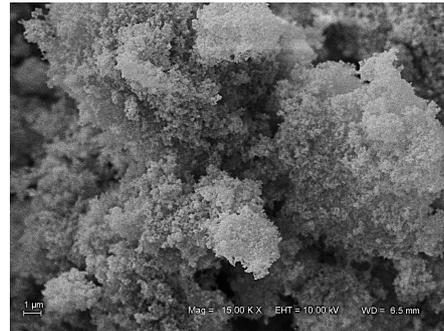
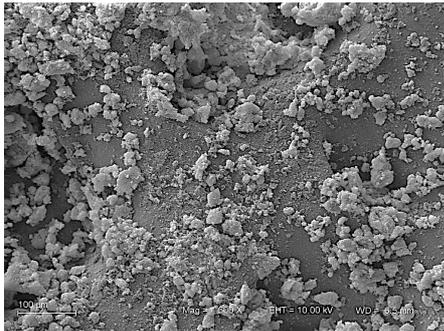


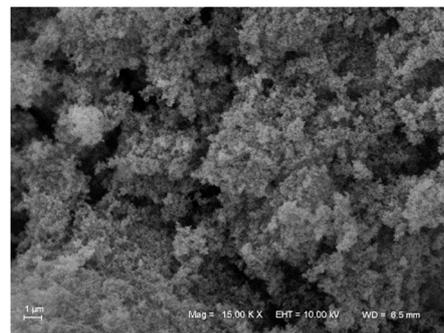
Figura 3. Espectros de DRIFTS para as diferentes sílicas in natura e organofuncionalizadas: (a) Sílicas (nm) e (b) Sílicas (μm)



(a)

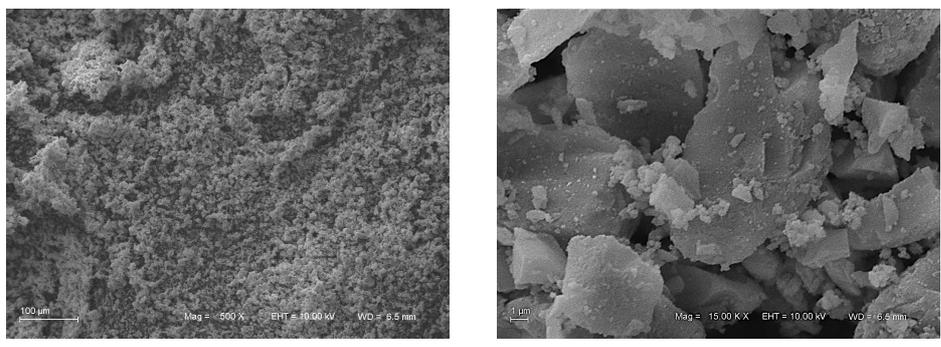


(b)

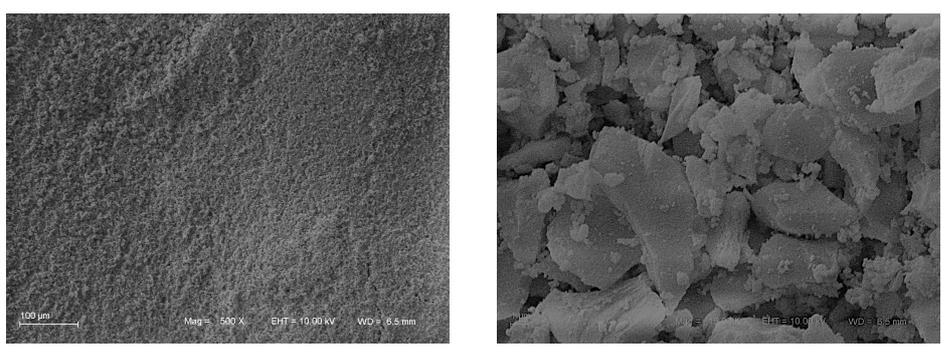


(c)

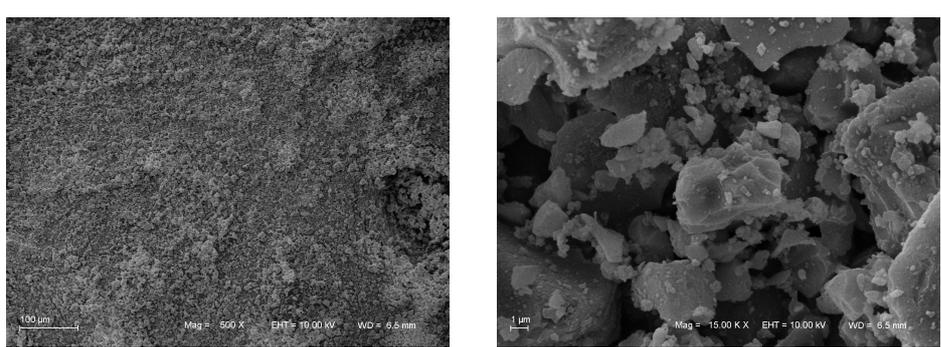
Figura 5. Micrografias de SEM das sílicas: (a) Sílica (nm) - in natura; (b) Sílica (nm) - C1; (c) Sílica (nm) - C8 (Magnificações de 500 e 15000 x)



(a)



(b)



(c)

Figura 6. Micrografias de SEM das sílicas: (a) Sílica (μm) - in natura; (b) Sílica (μm) - C1; (c) Sílica (μm) - C8 (Magnificações de 500 e 15000 \times)

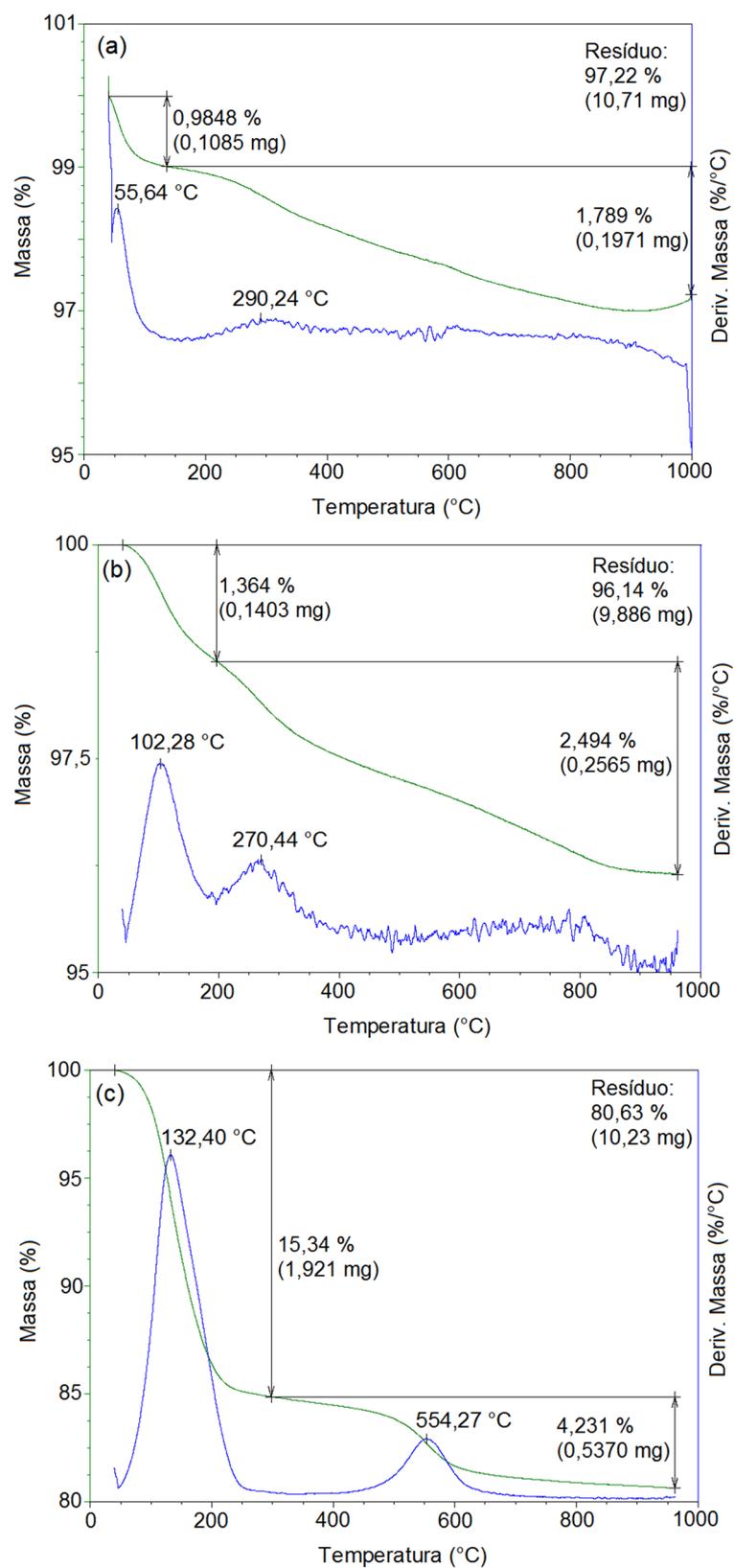


Figura 7. Curvas de TGA das sílicas: (a) Sílica (nm) - in natura; (b) Sílica (nm) - C1; (c) Sílica (nm) - C8

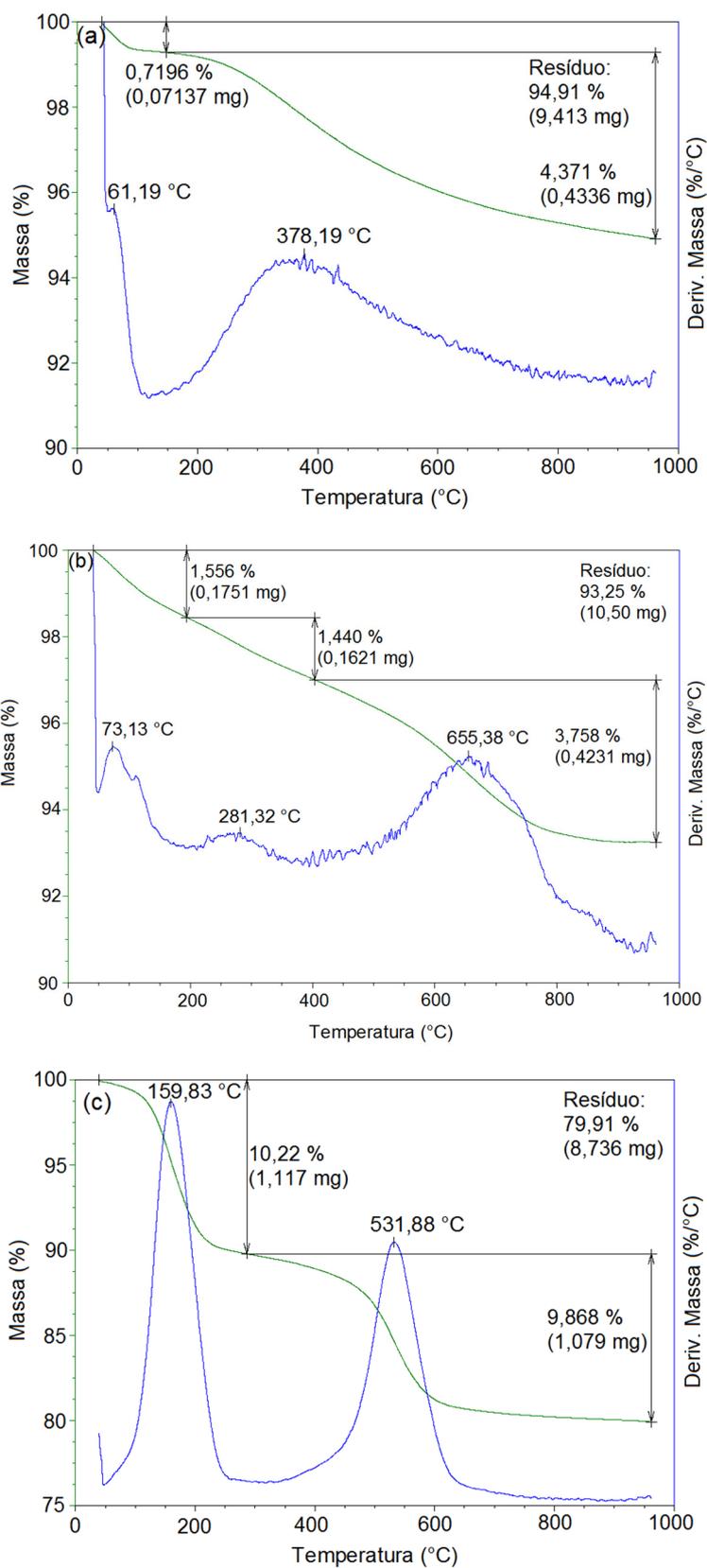
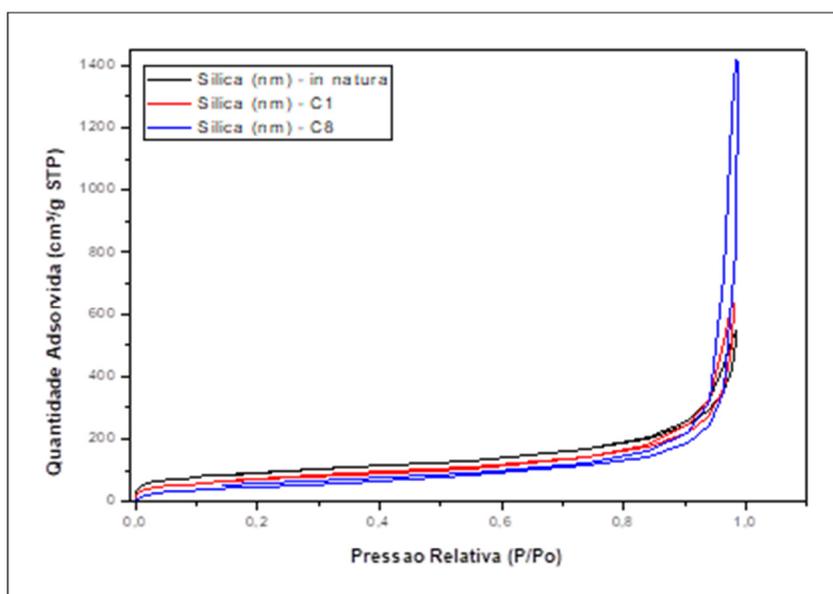
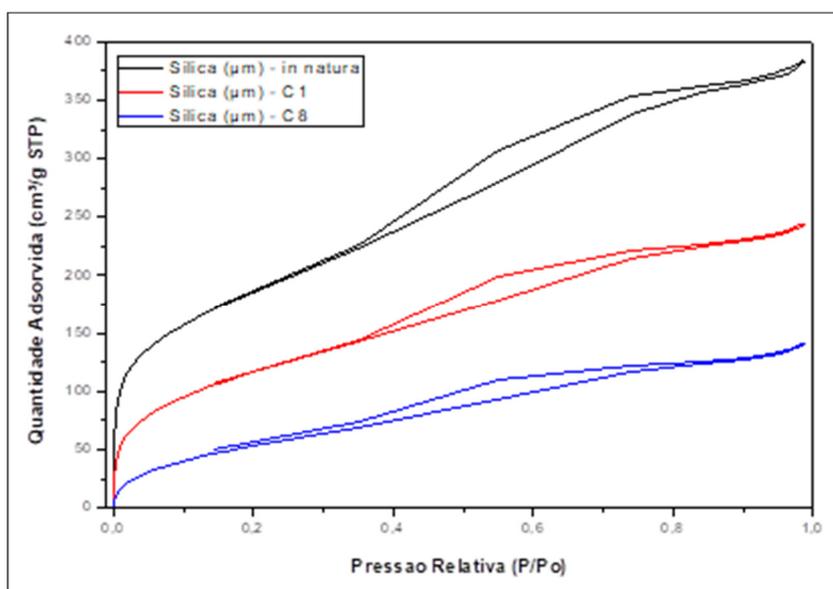


Figura 8. Curvas de TGA das sílicas: (a) Sílica (μm) - in natura; (b) Sílica (μm) - C1; (c) Sílica (μm) - C8



(a)



(b)

Figura 9. *Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ para as diferentes sílicas, in natura e organofuncionalizadas: (a) sílicas pirogênicas e (b) sílicas géis*