

SÍNTESE DE SiO₂ PARA OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS COM PEAD

SYNTHESIS OF SiO₂ TO OBTAIN COMPOSITES WITH HDPE

Luzterrosi Tussangue da Rocha Fonseca

Graduação em Química, Coca-Cola FEMSA, Brasil

E-mail: luzterrosi@hotmail.com

Shirleny Fontes Santos

Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade do Estado do

Rio de Janeiro (UERJ), Brasil

E-mail: shirleny@uezo.edu.br

Resumo

Os compósitos baseados na interação entre polímeros e inorgânicos atendem à necessidade do mundo atual de novos materiais com matérias-primas alternativas e com boa relação propriedades/custos. Neste contexto, o presente trabalho apresenta o resultado do estudo da obtenção de compósitos entre PEAD (polietileno de alta densidade) e SiO₂ sintetizada utilizando o método Pechini. Os compósitos foram processados em extrusora monorosca e conformados em filmes planos por prensagem. Os perfis térmicos obtidos mostraram que a presença do SiO₂ não alterou a estabilidade térmica do polímero, porém o índice de cristalinidade diminuiu, o que pode estar associado à desorganização das cadeias do PEAD. As análises de MEV revelaram a potencialidade do sistema, mas também a necessidade de uso de um compatibilizante.

Palavras-chave: PEAD; Sílica; Método Pechini; Compósito.

Abstract

Composites based on the interaction between polymers and inorganics encounter today's world's need for new materials with alternative raw materials and a good properties/cost ratio. In this context, the present work presents the results of the study of obtaining composites between HDPE (high density polyethylene) and SiO₂ synthesized using the Pechini method. The composites were processed in a single-screw extruder and formed into films by pressing. The thermal profiles obtained showed that the presence of SiO₂ has not change the thermal stability of the polymer, but the crystallinity index decreased, which may be associated to the disorganization of the HDPE chains. SEM analyzes revealed the potential of the system, but also the need to use a compatibilizer.

Keywords: HDPE; Silica, Pechini Method; Composite.

1. Introdução

As reservas naturais mundiais estão se esgotando a cada dia o que estimula a busca constante por novos materiais que possa trazer além de novas propriedades, redução de custos e de impactos ambientais. Neste sentido os compósitos são alvo de constantes investigações, principalmente, pela versatilidade de tipos de materiais que podem ser utilizados em sua composição com obtenção de produtos inovadores (MORAES *et al*, 2015; RAJAK *et al*, 2019).

Na área de materiais, o preparo de compósitos com base em polímeros reforçados com inorgânicos, como SiO₂, Al₂O₃ e argilas é de particular interesse, pois além das propriedades agregadas à matriz, as partículas contribuem para diminuir a quantidade de polímero que seria usada naquela dada aplicação. O estudo com polímero virgem também, usualmente, é um primeiro passo para em seguida testar o material na sua forma reciclada, contribuindo com a sustentabilidade (MORAES *et al*, 2015, BASTOS *et al*, 2023).

As características dos compósitos dependem muito, entre outras, das propriedades das partículas reforçantes utilizadas. A granulometria, por exemplo, pode contribuir para aumentar a interação entre os componentes se houver uma boa dispersão e isso pode ser obtido quando o incorporante é sintetizado por uma rota química que permite maior controle do produto obtido. Neste sentido, a síntese utilizando o método Pechini surge como uma alternativa para alcançar a granulometria adequada (SENATORE *et al*, 2014; GERARDO *et al*, 2020).

O Método Pechini (ou técnica do complexo polimérico) envolve a propriedade de certos ácidos carboxílicos de formar quelatos com vários cátions. Estes quelatos são poliesterificados quando aquecidos em álcool polihidroxi com a formação de uma resina de poliéster onde os íons são imobilizados e tratados termicamente para obtenção dos óxidos desejados. O processo promove a formação de pós com boa homogeneidade, baixo tamanho de partícula, alta pureza, baixo custo e em relativamente baixa temperatura de processamento (GONÇALVES *et al*, 2020).

O Polietileno de Alta Densidade (PEAD) é um polímero termoplástico parcialmente cristalino que apresenta, entre outras características, resistência química, durabilidade, maleabilidade, capacidade de reciclagem e baixo custo. É um material versátil e utilizado para produzir produtos para setores como

embalagens, tubulações, equipamentos esportivos, brinquedos, componentes automotivos, etc (DUARTE-POVEDA *et al*, 2019; BORBA *et al*, 2024).

Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo o preparo de compósitos com base no sistema PEAD/SiO₂ em que a sílica foi sintetizada pelo Método Pechini.

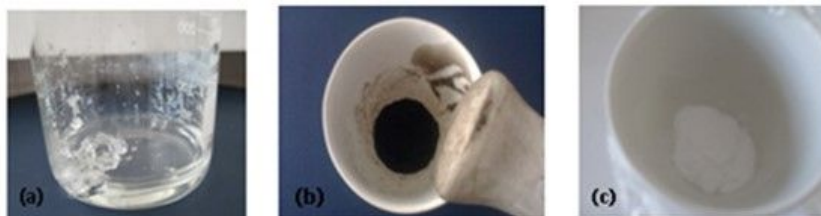
2. Metodologia

2.1 Síntese da SiO₂ pelo Método Pechini

Para a síntese da SiO₂ utilizou-se o Método Pechini (GONÇALVES *et al*, 2020). Com base no método ajustou-se relação estequiométrica entre ácido cítrico e etilenoglicol em 2:1 e entre ácido cítrico e o precursor de Si (TEOS) em 1:1/3. Inicialmente, aqueceu-se a solução alcoólica a 1 mol/L de ácido cítrico a 70 °C sob agitação. Em seguida, adicionou-se o TEOS (tetraetilortossilicato) e por fim o etilenoglicol. O sistema foi mantido em aquecimento a 70 °C, sob leve agitação, por cerca de 11 horas, após esse tempo obteve-se o gel precursor.

Este gel foi queimado a uma taxa de aquecimento 10 °C/min a 500 °C por 60 minutos em atmosfera oxidante. O material obtido foi desaglomerado e calcinado a temperatura de 1000°C (10 °C/min) por 60 minutos. A Figura 1 exibe um esquema dos produtos obtido no procedimento.

Figura 1: (a) Gel precursor da SiO₂ (b) Gel após queima e (c) pó de SiO₂ calcinado.



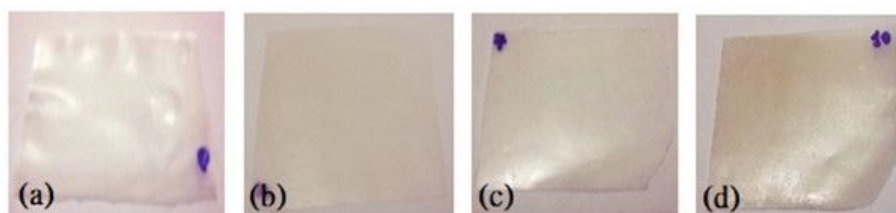
2.2 Preparo dos Compósitos PEAD/SiO₂

Foram preparadas misturas entre PEAD (polietileno de alta densidade) puro e PEAD com concentrações de sílica de 5, 7 e 10%, para processamento em extrusora monorosca (Chillroll AX Plásticos). As temperaturas da extrusão foram ajustadas em 130, 160 e 180°C nas 3 zonas da extrusora, o torque foi de 45 N/m

(Newton/metro) e velocidade de rotação de 35 rpm (rotação por minuto).

Os compósitos obtidos foram conformados na forma de filmes planos por prensagem a quente com temperatura de 180°C e pressão de 5 Toneladas. A Figura 2 exibe alguns dos compósitos obtidos.

Figura 2: (a) PEAD puro, (b) PEAD/5%SiO₂, (c) PEAD/7%SiO₂ e (d) PEAD/10%SiO₂.



2.3 Caracterizações

A estrutura cristalográfica da sílica foi determinada por difratometria de raios x, com radiação Co K α (35kV/40mA); 2 θ na faixa de 5° a 80°.

A morfologia dos pós de sílica foi investigada em um microscópio óptico de alta resolução da marca Zeiss. Os compósitos foram fraturados em nitrogênio líquido, metalizados com ouro e suas superfícies foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento marca JEOL, modelo JSN 6490 LV.

O ensaio de Dureza foi realizado com o equipamento Durômetro Shore D (Bareiss BS61 II), segundo a norma ASTM D2240 (2021). Através do plastômetro CEAST, modelo 7021, foi possível caracterizar o comportamento do fluxo das amostras, conforme a norma ASTM D1238 (2013).

A análise de TGA foi realizada em equipamento TA INSTRUMENT modelo Q600, com taxa de aquecimento de °C/min, da temperatura ambiente até 250°C, em atmosfera de N₂.

A análise de DSC foi realizada em equipamento NETZSCH DSC 200 F3, com taxa de aquecimento de °C/min, temperatura ambiente até 250°C, em atmosfera de N₂. Esta análise também foi utilizada para a determinação do grau de cristalinidade (X_c) do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/SiO₂. A equação 1 foi aplicada para obtenção dos valores, em que Δh_m^a é a entalpia de fusão da amostra obtida por DSC e Δh_m^{100} é a entalpia de fusão para um polietileno ideal 100%

cristalino (293 J/g, segundo FARAVELLI *et al*, 2003).

Equação 1

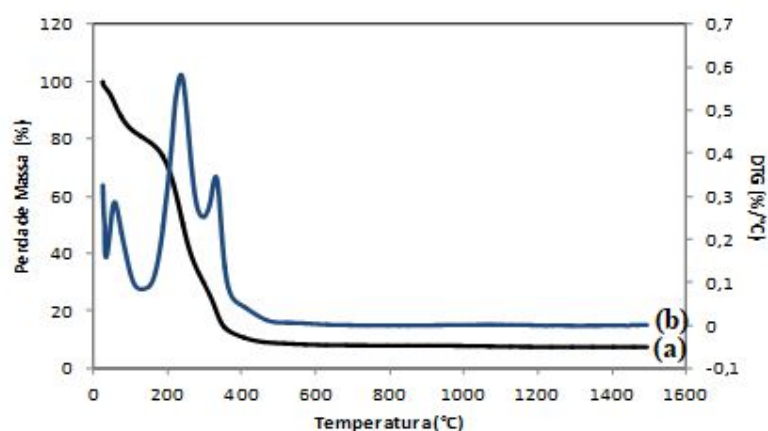
$$X_c = \frac{\Delta H_m^a}{\Delta H_m^{100}} \times 100$$

3. Resultados e Discussão

A Figura 3 exibe o resultado da análise de TG/DTG da resina obtida no método Pechini antes da queima a 500°C. É possível verificar, na Figura 3(a), que a partir de 400°C todo material orgânico já sofreu decomposição. Esta informação serviu de parâmetro para mostrar que a temperatura de queima escolhida (500°C) estava adequada ao material em questão (ALMEIDA, *et al*, 2021).

Observa-se ainda pelo perfil de DTG, Figura 3(b), que o material se decompõe em três estágios, o primeiro a cerca de 50°C que está associado à saída de água fisicamente adsorvida e os outros dois picos entre a 200-400°C estão relacionados com a decomposição da resina precursora da sílica. Tanto do TG, quanto no DTG é possível verificar que após 400°C não ocorre mais nenhum evento de perda de massa (ALMEIDA, *et al*, 2021).

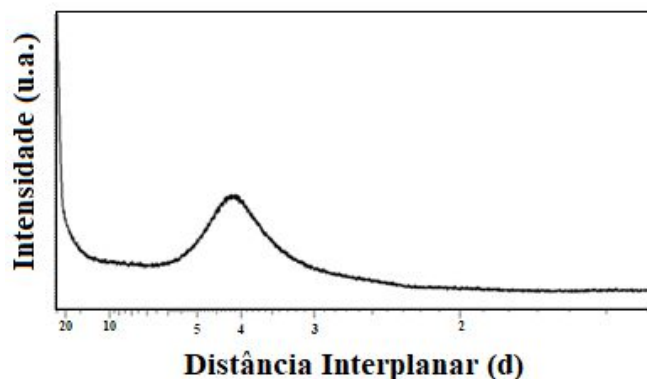
Figura 3: Análise de TG (a) e DTG (b) da resina precursora da SiO₂.



Após a definição das temperaturas adequadas de queima e calcinação, a amostra de sílica (SiO₂) obtida foi caracterizada também por difração de raios X, como mostrado na Figura 4, que evidenciou a obtenção de material não cristalino caracterizado por um halo centrado no espectro de difração. Como o material foi

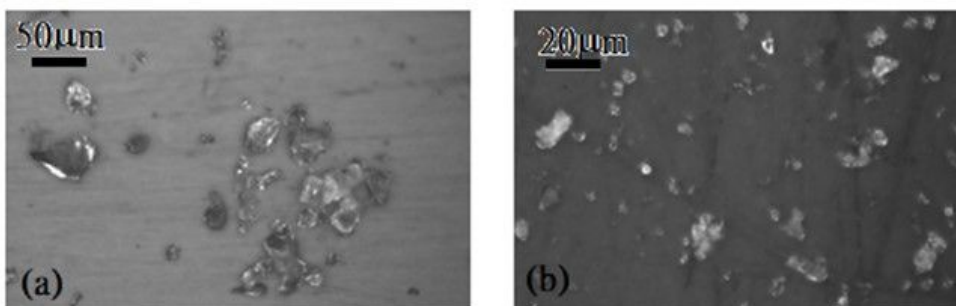
calcinado a 1000°C, esperava-se que o mesmo apresentasse estrutura cristalina, entretanto como o método utilizado foi alterado com uso de meio alcoólico sugere-se que o produto obtido foi afetado pela rota de síntese (GELVES *et al*, 2013).

Figura 4: Difratograma de raios x da SiO₂ em meio alcoólico.



A amostra foi analisada também por microscopia óptica de alta capacidade de aumento e resolução, exibida na Figura 5(a) e (b), que revelou material com morfologia arredondada e granulometria da ordem de 50 µm.

Figura 5: Microscopia óptica pó de SiO₂, (a) 200X e (b) 500X.



A faixa de tamanho obtida é bem inferior àquela usualmente utilizada (45 e 100 µm) para obtenção de misturas envolvendo polímeros e apresenta grande potencial de ser um facilitador no processo de interação com a matriz (SENATORE *et al*, 2014).

As amostras de compósitos obtidas foram caracterizadas quanto à dureza e ao índice de fluidez (MFI) no estado fundido, os resultados obtidos estão exibidos na Tabela 1.

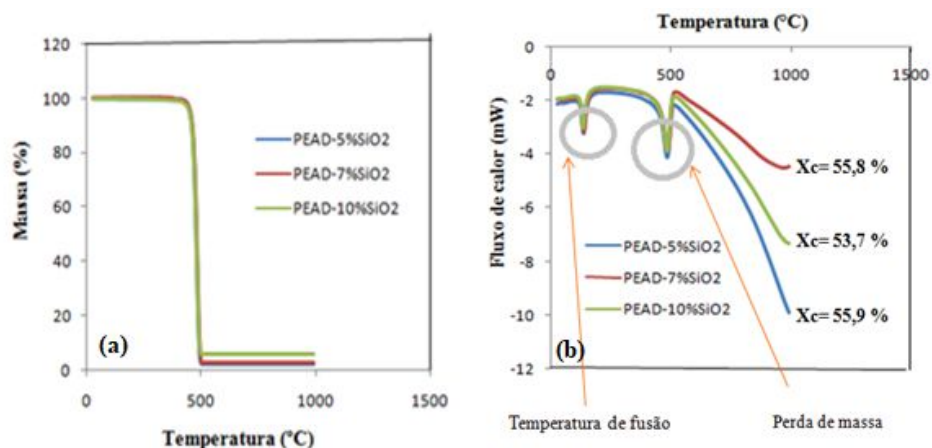
A sílica é um material abrasivo e de elevada dureza, dados da literatura indicam a possibilidade de atuação dele como agente reforçador em polímeros (RZATKI *et al*, 2014), entretanto a análise dos resultados apresentados na Tabela 1 revelou para o sistema em questão a diminuição da dureza com aumento do teor de sílica, o que pode indicar algum grau de dificuldade de interação entre o polímero e a sílica. O aumento da fluidez no estado fundido também pode indicar que a sílica pode estar atuando como desorganizador das cadeias do polímero (GONÇALVES *et al*, 2020).

Tabela 1: Resultados das análises de Dureza e de MFI dos compósitos PEAD /SiO₂.

Amostras	Dureza (Shore D)	MFI (g/10 mim)
PEAD puro	48,0 ± 1,7	1,917 ± 0,042
PEAD/5%SiO ₂	43,6 ± 5,8	2,268 ± 0,099
PEAD/7%SiO ₂	43,6 ± 5,8	2,391 ± 0,019
PEAD/10%SiO ₂	39,6 ± 5,8	2,287 ± 0,053

Na análise de TG dos compósitos, Figura 6(a), é possível observar um único estágio de perda de massa referente à decomposição do polímero com sobra de pequena quantidade de resíduos que comprova a presença da sílica na estrutura dos materiais, verifica-se ainda que a presença da sílica não alterou a estabilidade térmica do polímero. Na Figura 6(b) estão os perfis de DSC que exibem um primeiro pico endotérmico relacionado à fusão do PEAD e um segundo pico decorrente da decomposição do polímero (ALMEIDA, *et al*, 2021).

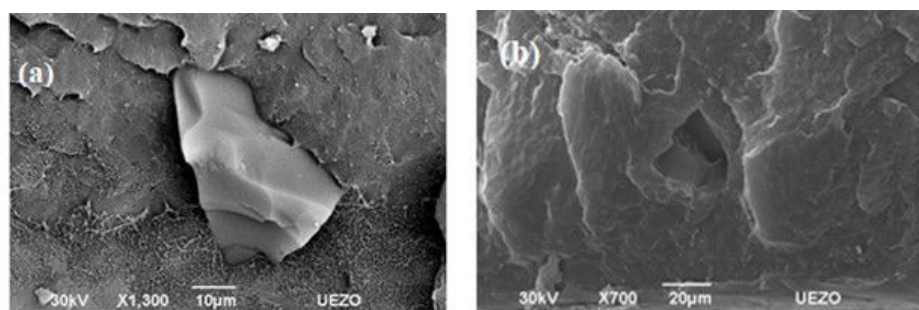
Figura 6: (a) TG e (b) DSC dos compósitos PEAD/SiO₂.



O perfil de DSC foi também utilizado para determinar o percentual de cristalinidade (X_c) do PEAD, de acordo com equação 1. O valor de X_c encontrado para o PEAD puro após processamento foi de 76,3%. Os gráficos de DSC mostram que o X_c diminuiu com o aumento do teor de sílica. GONÇALVES *et al*, 2020 e BORBA *et al*, 2024 estudando sistema similares também observaram dificuldades na interação da matriz polimérica com o composto inorgânico, que ao invés de servir de ponto de nucleação para novos cristais do polímero atuou desorganizando as cadeias poliméricas e aumentando a quantidade de regiões amorfas.

As análises de MEV, Figuras 7(a) e (b), confirmaram a obtenção dos compósitos pela presença da sílica na estrutura da matriz polimérica. Apesar dos resultados obtidos indicarem falha de interação entre as fases, é possível observar a presença do composto inorgânico preso ao polímero na imagem 7(a), embora muito sinais de ejeção da sílica foram observados também, Figura 7(b).

Figura 7: MEV de compósitos (a) PEAD/5%SiO₂ e (b) PEAD/7%SiO₂.



A faixa de tamanho das partículas de SiO₂ mostradas nas imagens está de acordo as imagens de microscopia óptica e o esperado para pós obtidos pelo

método Pechini que costuma apresentar granulometria fina (SENATORE *et al*, 2014).

4. Conclusão

Neste estudo foram obtidos compósitos com base no uso de PEAD e SiO₂ (5, 7 e 10%) sintetizada pelo método Pechini. A dureza e o MFI dos compósitos apresentaram, respectivamente, diminuição e aumento o que pode indicar dificuldades de interação do sistema.

Os perfis térmicos obtidos mostraram que a presença do SiO₂ não alterou a estabilidade térmica do polímero, porém o índice de cristalinidade diminuiu, o que pode estar associado à desorganização das cadeias do PEAD. As análises de MEV revelaram a potencialidade do sistema, mas também a necessidade de uso de um compatibilizante.

Uma análise geral dos resultados obtidos mostra que o sistema é viável, entretanto requer a introdução de algum agente compatibilizante que possa melhorar a adesão do sistema.

Referências

RAJAK, K.D., *et al*, Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials. **Journal of Materials Research Technology**, v. 8, n. 6, p. 6354-6374. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.068>.

MORAES, L.S., *et al*, Síntese e caracterização de compósitos de PS/sílica, **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v.16, n. 5, p.267-272. 2015.

Bastos, B.C., *et al*, Composites based on post-industrial wood plastic waste and ultrasonic treated muscovite. **Materials Research**, v.26 (suppl. 1): e20220568. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0568>.

SENATORE, E. V., SANTOS, S. F, OGASAWARA, T., Caracterização do pigmento de ZnCr₂O₄ sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, **Cerâmica**, v.60, n.354, p.187-191, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000200004>.

GERARDO, C.F., *et al*, A study of recycled high-density polyethylene with mica addition: influence of mica particle size on wetting behavior, morphological, physical, and chemical properties, **International Journal of Development Research**, v. 10, n. 6, p. 37223-37228. 2020. DOI: <https://doi.org/10.37118/ijdr.19110.06.2020>.

GONCALVES, A. S., *et al*, Compósitos de Madeira Plástica/Carga Inorgânica: Influência do Tipo de Carga. **Revista UNIVAP**, v. 26, n. 51, p. 108-119, 2020. DOI: <https://doi.org/10.18066/revistaunivap.v26i51.2430>.

DUARTE-POVEDA, G. I, *et al*, Evaluación e implementación de encamisado de

polietileno de alta densidad: alternativa de solución a la problemática de corrosión-desgaste em líneas de flujo, **Ciencia,Tecnología y Futuro**, v. 9, n. 1, 65-72, 2019. DOI: <https://doi.org/10.29047/01225383.153>.

Borba, C. H. S., *et al*, Potencial de utilização do resíduo do fruto da oiticica no desenvolvimento de compósitos de matriz termoplástica, **Revista Matéria**, v.29, n.1, e20220179, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2022-0179>.

FARAVELLI, T., *et al*, Kinetic modeling of the thermal degradation of polyethylene and polystyrene mixtures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 70, n.2, p.761-777. 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00058-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00058-5).

ALMEIDA, P.O., *et al*, Sustainable composites based on recycled high-density polyethylene/mica. **Materials Research**, v.24, n.2, e20200418, 2021.

RZATKI, F. D., BARRA, G. M. O., Efeito da modificação de superfície de fibras nas propriedades mecânicas de compósitos a base de poli (tereftalato de butileno) reforçado por fibras naturais inorgânicas. **Revista Polímeros**, v. 24, n. 3, p. 344-350, 2014.

Gelves, E. P., *et al*, Síntesis y caracterización de óxidos mixtos de sílice-titania preparados por método sol-gel y tratamiento hidrotérmico, **Revista Escuela de Ingeniería de Antioquia**, v. 10, n. 19, p.123-132, 2013.