COMPÓSITOS DE PEAD/SÍLICA-PARTE II: EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA E DA MODIFICAÇÃO DA SÍLICA SOBRE AS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS**HDPE/SILICA COMPOSITES-PART II: EFFECT OF SILICA PARTICLE SIZE AND SILICA MODIFICATION ON THE THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES**

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

No presente artigo, foram avaliados o efeito do tamanho de partícula da sílica e do tipo de organosilano utilizado na organofuncionalização, sobre as propriedades térmicas e mecânicas, de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)/sílica. Os compósitos de PEAD/sílica foram preparados através do método de extrusão, com o uso de dois tipos de sílica: sílica pirogênica, com tamanho de partícula nanométrica e sílica gel, micrométrica, modificadas com organosilanos contendo grupos funcionais metil ou octil. As sílicas foram adicionadas ao PEAD na concentração de 1% v/v. A adição das sílicas ao PEAD não influenciou as temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) dos compósitos resultantes, porém influenciou no percentual de cristalinidade. A propriedade mecânica de resistência ao impacto Izod, o ensaio reológico dinâmico-mecânico (DMTA) e a análise superficial de ângulo de contato apresentaram melhorias em relação ao PEAD puro, quando utilizada a sílica pirogênica organofuncionalizada com grupos metilsilano, como agente de reforço ao PEAD. Esse resultado sugere que a modificação da sílica pirogênica, que possui partículas de tamanho nanométrico, com grupos metilsilano leva a uma interação mais forte dessa sílica com a matriz de PEAD. Tal efeito não foi observado para a sílica gel, de tamanho micrométrico, em que a modificação com organosilanos não foi suficiente para garantir a interação interfacial com a matriz de PEAD.

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

ABSTRACT

In this work, the effect of silica particle size and organosilane type used in the silica organofunctionalization on the thermal and mechanical properties of high-density polyethylene (HDPE)/silica composites were evaluated. HDPE/silica composites were prepared by the extrusion method using two types of silica: fumed silica, with nanometric particle size and silica gel, micrometric, modified with organosilanes containing methyl or octyl functional groups. Silicas were added to the HDPE at 1% v/v concentration. The addition of the silicas to the HDPE did not influence the melt (T_m) and the crystallization (T_c) temperatures of the resulting composites but influenced its crystallinity. The mechanical property of Izod impact strength, the dynamic-mechanical rheological test (DMTA) and the surface contact angle analysis showed improvements in relation to pure HDPE when used methyl-modified pyrogenic silica as filler. This result suggests that the surface modification of pyrogenic silica with methylsilane groups results in a stronger interaction of this silica with the HDPE matrix. This effect was not observed for micron-sized silica gel, where modification with organosilanes was not sufficient to guarantee interfacial interaction with the HDPE matrix.

Keywords: polyethylene, nanocomposite, organosilane, pyrogenic, organofunctionalization.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais de matriz polimérica são utilizados na nossa sociedade em diferentes setores, tais como construção civil, indústria aeroespacial, automotiva, de transformação de termoplásticos, náutica, dentre outras, e a crescente demanda por tais materiais tem estimulado o desenvolvimento de produtos com propriedades diferenciadas, como por exemplo, materiais com melhores propriedades térmicas e mecânicas.

Na pesquisa de materiais poliméricos de alto desempenho, uma das linhas de pesquisa consiste na investigação de compósitos de matriz polimérica. (Lorandi *et al.*, 2016). Smith (2012) define compósito como um material com propriedades diferenciadas, resultante da combinação de dois ou mais materiais, que podem ser fases ou constituintes. Grande parte dos materiais compósitos é formada por um material de reforço, comumente chamado de agente de reforço ou carga, e uma resina aglutinadora ou matriz adequada, com o objetivo de se obter propriedades e características específicas para uma determinada aplicação.

Os compósitos produzidos a partir da adição de diferentes tipos de cargas inorgânicas em diferentes matrizes poliméricas têm motivado numerosos estudos nas áreas de materiais adsorventes, carreadores de fármacos, catálise heterogênea, dispositivos ópticos e sensores eletroquímicos (Benvenuti *et al.*, 2009).

O reforço em um compósito polimérico ocorre quando há uma adesão significativa entre a carga e a matriz, sendo a adsorção e a ligação química as formas mais significativas de adesão. De acordo com Rabello (2000), uma das formas de promover a adesão entre o polímero (orgânico) e a carga (inorgânica) é a modificação superficial da mesma com agentes de acoplamento. O agente de acoplamento tem a função de promover a união entre as fases ou alterar a energia superficial da carga para permitir uma adesão eficiente.

De acordo com Chruściel e Leśniak (2012), dentre as diferentes cargas inorgânicas, a sílica se destaca devido a sua facilidade de obtenção e versatilidade de aplicações.

A sílica possui uma superfície formada por uma rede de grupos siloxano e por grupos silanóis, essencialmente polares, o que dificulta a adesão às matrizes poliméricas de caráter apolar. De modo a promover a adesão entre as partículas de sílica e as matrizes poliméricas apolares, é

procedimento usual a modificação da sílica. Dentre os diferentes compostos utilizados para a modificação, destacam-se os organosilanos, pois os mesmos apresentam um grupo funcional que reage com a sílica e outra parte orgânica não reativa com a sílica, mas compatível com a matriz polimérica (Chruściel e Leśniak, 2012).

Os materiais compósitos que utilizam como matriz os polímeros termoplásticos apresentam vantagens em relação a outros tipos de compósitos, destacando-se pelo seu baixo custo e facilidade relativa dos processos de fabricação, pois tais processos envolvem altas pressões e baixas temperaturas, evitando problemas associados com a degradação da carga. (Ventura, 2009). Neste contexto, dentre as poliolefinas, o Polietileno de Alta Densidade (PEAD) apresenta-se como uma excelente alternativa para utilização como matriz em compósitos, pois segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (2015), é o polímero mais consumido no mundo, e representa 35,5 % do consumo de poliolefinas no Brasil. Para Vasile e Pascu (2005), o PEAD é também considerado um material versátil, que oferece alto desempenho em comparação com outros polímeros e materiais alternativos, tais como vidro, metal ou papel.

Dorigato *et al.* (2012) investigaram as propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos de PEAD/sílica, utilizando dimetilclorossilano como agente de acoplamento. Esse estudo demonstrou que a adição de 2 % v/v de sílica modificada resulta em melhorias significativas na resistência à degradação térmica dos nanocompósitos resultantes.

Com o objetivo de desenvolver um material que apresentasse propriedades termomecânicas diferenciadas, Zhang *et al.* (2003) produziram nanocompósitos de PEAD/sílica, utilizando diferentes tipos de agentes de acoplamento, como o polibutyl acrilato, polimetil metacrilato e polibutyl metacrilato, e obteve melhorias nas propriedades mecânicas de resistência ao impacto dos nanocompósitos, com adição de 0,75 % v/v de sílica.

Embora sejam encontrados estudos na literatura envolvendo a utilização de sílicas como carga para o PEAD, tais estudos abordam de maneira isolada a questão do tamanho de partícula e da modificação da superfície da sílica.

Para o nosso conhecimento, o efeito do tamanho de partícula da sílica e da natureza do organosilano utilizado na modificação da mesma foi muito pouco explorado no contexto de materiais compósitos de PEAD/sílica.

Em um estudo anterior, nosso grupo de pesquisa investigou o efeito da modificação de sílicas pirogênica e gel com os organosilanos metiltrietoxissilano e n-octiltrietoxissilano sobre suas propriedades térmicas, texturais e morfológicas. Em relação à estabilidade térmica das sílicas, 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. 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, mostrando uma influência significativa dos organosilanos na polaridade da superfície da sílica. (Ramos *et al.*, 2019)

Em continuação a esse estudo, o presente artigo apresenta os resultados de aplicação dessas sílicas na preparação de compósitos de PEAD/sílica. O objetivo desta investigação é a avaliar as potencialidades da utilização de sílicas com tamanhos de partículas micrométrico e nanométrico, sem modificação superficial e modificadas com metiltrietoxissilano ou n-octiltrietoxissilano, como agente de reforço para o PEAD. Dessa maneira, pretende-se correlacionar as características da sílica, investigadas no estudo prévio, com as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos resultantes.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Organofuncionalização das sílicas

O procedimento de preparação das sílicas organofuncionalizadas, bem como os detalhes experimentais da caracterização dessas sílicas são descritos por Ramos *et al.* (2019), em trabalho prévio do nosso grupo de pesquisa.

2.2. Preparação dos compósitos de PEAD/sílica

O polietileno de alta densidade (PEAD) utilizado como matriz polimérica na preparação dos compósitos de PEAD/sílica foi fornecido por uma empresa petroquímica, e possui forma de pó, pois neste estado apresenta maior interação com a sílica, do que quando utilizado em forma de pellets. A resina escolhida para o estudo é um polímero de etileno, que possui um baixo teor de 1-buteno como comonômero, obtida com o uso de

um catalisador Ziegler-Natta, em processo em suspensão. Essa resina contém aditivos antioxidantes e estabilizantes e sua especificação técnica prescreve algumas propriedades térmicas e mecânicas, dentre estas destaca-se a temperatura máxima de processamento, onde se recomenda o uso de temperaturas até 230°C.

Para o preparo dos compósitos, as sílicas foram primeiramente pesadas e misturadas ao PEAD. Com o objetivo de determinar as quantidades de sílica a serem adicionadas aos polímeros, foram utilizados os valores de densidade real, mensurados pela técnica de picnometria de gás hélio em estudo prévio (Ramos *et al.*, 2019). De acordo com os estudos realizados por Zhang *et al.* (2003) e Dorigato *et al.* (2012), o melhor desempenho dos compósitos de PEAD/sílica foi observado com a adição de 0,75 % v/v e 2 % v/v, respectivamente. Com base nestes estudos, foi estabelecida para todas as amostras de compósitos a adição de 1 % v/v de sílica, sendo este um valor intermediário entre os estudos já realizados.

A pesagem da sílica e do PEAD foi realizada em balança semi-analítica e a mistura dos componentes foi realizada de forma manual. Após mistura, as amostras foram extrudadas em uma extrusora da marca AX Plásticos - Mini Extrusora AX DR 16:40, dupla rosca, com roscas construídas de aço SAE 8550, nitretadas e com diâmetro de 16 mm L/D40.

Após testes iniciais com o polímero puro, para determinar qual a melhor relação entre pressão de massa, rotação do dosador e da rosca, foram determinadas as melhores condições para a extrusão dos compósitos. As extrusões foram realizadas com faixas de temperatura entre 100 e 190°C, conforme a Tabela 1.

A pressão de massa utilizada foi de 15 bar, e as rotações do dosador e da rosca foram de 6 rpm e 80 rpm respectivamente. Para fins comparativos, foram também extrudadas nas mesmas condições experimentais 3 amostras de referência: PEAD sem a adição de sílica, PEAD com SiO₂ (nm) *in natura* e PEAD com SiO₂ (μm) *in natura*.

Após a etapa de extrusão, as amostras foram identificadas de acordo com a notação apresentada na Tabela 2.

Tabela 1. Temperaturas das diferentes zonas de aquecimento da extrusora que foram utilizadas na preparação dos compósitos

Zona de aquecimento da extrusora	Temperatura (°C)
Zona 1	100
Zona 2	130
Zona 3	150
Zona 4	175
Zona 5	180
Zona 6	185
Zona 7	190
Zona 8	190
Zona 9	190

Tabela 2. Nomenclatura dos compósitos de PEAD/sílica preparados no presente trabalho.

Notação	Descrição da amostra
PEAD	PEAD extrudado
PEAD-Sílica (nm) <i>in natura</i>	Compósito de PEAD com a sílica SiO ₂ -nm <i>in natura</i>
PEAD-Sílica (nm)-C1	Compósito de PEAD com a sílica SiO ₂ -nm-C1
PEAD-Sílica (nm)-C8	Compósito de PEAD com a sílica SiO ₂ -nm-C1
PEAD-Sílica (µm) <i>in natura</i>	Compósito de PEAD com a sílica SiO ₂ -µm <i>in natura</i>
PEAD-Sílica (µm)-C1	Compósito de PEAD com a sílica SiO ₂ -µm-C1
PEAD-Sílica (µm)-C8	Compósito de PEAD com a sílica SiO ₂ -µm-C8

2.3. Caracterização e avaliação das propriedades dos compósitos de PEAD/sílica

2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM-EDX)

Como o objetivo de avaliar a dispersão da sílica na matriz de polietileno de alta densidade (PEAD), os compósitos foram caracterizados nos modos BSE (retro espalhamento de elétrons) e

EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X). As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss Inc., modelo EVO LS 15, equipado com EDX da marca Oxford e filamento de tungstênio (W).

Um *pellet* de cada amostra de compósito e PEAD puro foi criofraturado de forma a expor a superfície interna, sem alterar as características morfológicas do material. Posteriormente, cada amostra foi fixada em um *stub* com esmalte composto por partículas de carbono e metalizadas durante 45 segundos com uma fina camada de ouro, na ordem de nanômetros. Após estes procedimentos, foram realizadas as imagens das amostras com magnificação de 1000 x.

2.3.2 Análises termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador termogravimétrico TGA Q50 (TA Instruments). Aproximadamente 10-12 mg de amostra foram pesadas 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.

2.3.3 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A técnica de DSC foi utilizada para medir transições devido a alterações morfológicas e/ou químicas no polímero à medida que o mesmo foi aquecido/resfriado. A análise foi realizada conforme ASTM D3418, de forma que aproximadamente 5 mg das amostras foram pesadas e depositadas em uma panela apropriada. Após a pesagem, as amostras foram colocadas na célula do calorímetro da marca TA Instruments, modelo Q-100. A célula foi fechada, e um fluxo de gás de purga de aproximadamente 50 mL/min foi imposto. As amostras foram aquecidas até 200 °C, resfriadas até -20 °C, e aquecidas novamente até 200 °C. Estas condições de aquecimento e resfriamento foram mantidas em isoterma por 5 minutos, a uma taxa controlada com nitrogênio (N₂), gás de purga especificado, e monitoradas continuamente com um dispositivo de detecção adequado.

Os resultados de cristalinidade foram calculados através da Equação 1, conforme a literatura apresentada por Khanam e Almaadeed (2015) :

$$\%X_c = \frac{\Delta H_f / W(\%)}{\Delta H_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que:

ΔH_f : Entalpia de fusão;

ΔH_0 : Entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino;

W(%): Porcentagem mássica de polietileno no compósito de PEAD/sílica.

2.3.4 Análises dinâmico-mecânicas (DMTA)

Foram preparados corpos de prova através da moldagem por compressão em uma prensa pneumática da marca Carver, com espessura de 2 mm, 38 mm de comprimento e 13 mm de largura. As análises foram realizadas em um analisador DMA da marca TA Instruments, modelo Q800, em modo único cantilever a uma frequência de 1 Hz e na faixa de temperatura entre -140°C a 100 °C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 2 °C/minuto.

2.3.5 Ensaios de resistência ao impacto Izod

Os corpos de prova para o ensaio de resistência ao Impacto Izod foram preparados por moldagem por compressão, em uma prensa pneumática da marca Carver, com espessura de 3 mm, e posterior estampagem com dimensões de 13mm x 63,7 mm, e entalhe, de modo que a largura remanescente do corpo de prova fosse de 10,16 mm. Após o entalhe, os corpos de prova foram climatizados por 40 h a temperatura de 23 ± 2 °C, antes da realização do ensaio, de acordo com a recomendação da norma ASTM D618.

A análise de Impacto Izod foi realizada de acordo com a norma ASTM D256, no equipamento Resil Impactor da marca CEAST. O corpo de prova a ser analisado foi fixado verticalmente no suporte do equipamento. Um pêndulo de 4 J foi liberado de uma altura pré-definida de forma a atingir o corpo de prova perpendicularmente. A análise foi realizada em 10 corpos de prova para cada amostra.

Com os resultados obtidos no ensaio, foi realizada a Análise de Variância (ANOVA), através de um delineamento inteiramente casualizado e ao Teste de Tukey (significativo ao nível de 5 % de probabilidade), para verificar a existência de diferenças entre as médias dos tratamentos, utilizando o software Assistat, versão 7.7.

2.3.6 Ensaios de resistência à flexão

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados de acordo com a norma ASTM D790,

no dinamômetro da marca Instron, modelo 5581, e com uma célula de carga de 1 kN. Os corpos de prova para o ensaio foram preparados por moldagem por compressão em uma prensa pneumática da marca Carver, com espessura de 3 mm e posterior estampagem com dimensões de 13 mm x 126 mm. Os corpos de prova foram climatizados por 40h a temperatura de 23 ± 2°C, de acordo com a norma ASTM D618, antes a execução do ensaio.

Para realização do ensaio, o corpo de prova, de seção transversal retangular, foi submetido a uma deformação com uma taxa pré-definida de 13 mm/min. A barra foi colocada sobre dois suportes e a deformação foi aplicada no ponto central. Durante a flexão, o corpo de prova foi submetido a dois tipos de esforços: tração e compressão. A análise foi realizada em 5 corpos de prova.

Com os resultados obtidos no ensaio, foi realizada a Análise de Variância (ANOVA), através de um delineamento inteiramente casualizado e ao Teste de Tukey (significativo ao nível de 5 % de probabilidade), para verificar a existência de diferenças entre as médias dos tratamentos, utilizando o software Assistat, versão 7.7.

2.3.7 Medidas de ângulo de contato

De maneira a investigar o efeito da presença de sílica sobre a hidrofobicidade dos compósitos de PEAD/sílica, os mesmos foram submetidos à análise de ângulo de contato. Para fins comparativos, também foi realizada a análise de ângulo de contato para o PEAD extrudado.

As análises de ângulo de contato foram realizadas de acordo com a norma ASTM D5946, no equipamento da marca Tantec, modelo CAM-PLUS. Os corpos de prova para a análise foram preparados por moldagem por compressão em uma prensa pneumática da marca Carver, com espessura de 1 mm, e posterior estampagem em forma retangular de 30,3 mm x 60,6 mm. Os corpos de prova foram climatizados por 40 h, a temperatura de 23 ± 2 °C, de acordo com a norma ASTM D618. Para gotear o líquido sobre a amostra, foi utilizada uma seringa contendo água ultra-pura (4 µL), e posteriormente medido o ângulo de contato entre a interface líquido-vapor. Foram realizadas medidas de ângulo de contato em 5 regiões diferentes das placas.

Com os resultados obtidos no ensaio, foi realizada a Análise de Variância (ANOVA), através de um delineamento inteiramente casualizado e ao Teste de Tukey (significativo ao

nível de 5% de probabilidade), para verificar a existência de diferenças entre as médias dos tratamentos, utilizando o software Assistat, versão 7.7.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de investigar a morfologia dos compósitos de PEAD/Sílica e avaliar a distribuição da sílica nesses materiais, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das amostras criofraturadas, nos modos BSE (retroespalhamento de elétrons) e EDX (espectroscopia de raios X por dispersão em energia). As imagens de SEM-EDX do PEAD e dos compósitos de PEAD/Sílica são apresentadas nas Figuras 1 e 2.

Através da análise das imagens de SEM das Figura 1 e 2, é possível identificar a presença de carga de sílica na matriz polimérica. De acordo com a Figura 1b, a micrografia da amostra PEAD-Sílica (nm) *in natura* revela a presença de aglomerados de sílica pirogênica, que são evidentes tanto no modo BSE, bem como no modo EDS, quando se analisa a distribuição de silício na matriz polimérica. De acordo com Dorigato *et al.* (2012), este comportamento pode ser atribuído à forte interação por pontes de hidrogênio, entre as partículas primárias de sílica, que ocorre através dos grupos silanóis na superfície dessas partículas. Para o compósito PEAD-Sílica (nm)-C1, a micrografia da Figura 1c indica uma melhor dispersão das partículas de sílica pirogênica na matriz de PEAD. Esse resultado sugere que a presença dos grupos metila do organosilano na superfície da sílica melhora a compatibilidade da mesma com a matriz de PEAD, diminuindo, portanto, a aglomeração das partículas primárias durante a formação do nanocompósito. A micrografia da amostra PEAD-Sílica (nm)-C8 (Figura 1d), principalmente no modo BSE, revela a presença de aglomerados de sílica de tamanho inferior aos observados para a amostra preparada com sílica *in natura*. Para os compósitos de PEAD com sílica gel, as micrografias de SEM da Figura 2 mostraram uma combinação de dois comportamentos distintos, um no qual a sílica se apresenta mais dispersa na matriz e outro formado por partículas de maior tamanho, ou por aglomerados de partículas de sílica. Comparando o compósito preparado com a sílica gel *in natura* com aqueles preparados com o uso das sílicas géis organofuncionalizadas, verifica-se na micrografia do primeiro a presença de uma maior quantidade de cavidades, que são possivelmente resultantes da liberação de sílica no processo de

criofratura da amostra. Esse comportamento indica uma menor compatibilização entre a sílica gel *in natura* e a matriz de PEAD. Por fim, comparando as imagens de SEM dos compósitos preparados com os dois tipos de sílica, é possível observar que a distribuição da sílica pirogênica na matriz é mais homogênea que a da sílica gel, possivelmente devido ao seu tamanho de partícula nanométrico, o que facilita a interação da mesma com a matriz polimérica.

Com o objetivo de investigar o efeito da adição das sílicas pirogênica e gel, *in natura* e organofuncionalizadas, na estabilidade térmica da matriz de PEAD, os compósitos de PEAD/Sílica foram caracterizados através de análises termogravimétricas (TGA), cujos resultados são apresentados na Figura 3.

Através da análise das curvas de TGA da Figura 3, pode-se observar apenas um estágio de perda de massa para todos os materiais. O PEAD puro e os compósitos de PEAD/Sílica apresentaram estabilidade térmica até 450 °C, valor concordante com o previamente reportado por Chrissafis *et al.* (2009) para o PEAD puro. Ademais, não foi observada influência da natureza da sílica e do organosilano na estabilidade térmica dos compósitos.

O efeito do tamanho de partícula e da organofuncionalização das sílicas sobre a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e cristalinidade (X_c) dos compósitos de PEAD/Sílica foi investigado através da técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC). As curvas de DSC são apresentadas na Figura 4.

Os dados obtidos a partir das curvas de DSC da Figura 4 são apresentados na Tabela 3.

De acordo com a Tabela 3, pode-se observar que as temperaturas de fusão e de cristalização não sofreram variações significativas com a adição de sílicas ao PEAD. De acordo com Coutinho *et al.* (2003), os resultados de T_m para o PEAD devem estar entre 128-135 °C, e segundo Peacock (2000), devem estar situados entre 125-132 °C. Com base nestas literaturas, o resultado de T_m obtido para o PEAD encontra-se muito próximo ao esperado. Em relação a T_c , Zhang *et al.* (2004) utiliza como referência a temperatura de 119 °C para o PEAD, resultado aproximadamente igual ao encontrado para todas as amostras analisadas.

A cristalinidade (X_c) para o PEAD, segundo Peacock (2000), apresenta valores entre 55-77 %, e para Canevarolo Jr. (2007) entre 75-95 %, indicando que o resultado encontrado está

dentro dos limites especificados pela literatura.

Ainda de acordo com a Tabela 3, pode-se verificar que a adição de sílicas *in natura* ao PEAD resulta em um aumento do percentual de cristalinidade em comparação ao PEAD puro. Este acréscimo de cristalinidade, pode ser atribuído segundo Khanam e Almaadeed (2015), ao aumento da fração cristalina e diminuição da fração amorfa do polímero, sugerindo que a sílica atua como um agente nucleante. Estes agentes produzem cristais que aumentam a porcentagem de cristalinidade dos compósitos de PE. Um comportamento semelhante, porém, menos acentuado, também foi observado para os compósitos de PEAD/sílica preparados com a utilização de sílicas organofuncionalizadas. Esses compósitos apresentaram resultados de (X_c) inferiores ao das amostras contendo sílica *in natura* e mais próximos à cristalinidade do PEAD puro.

A análise de DMTA fornece informações a respeito do comportamento visco-elástico do material compósito, e pode obter informações de dois componentes: módulo de armazenamento (deformação elástica) e o módulo de perda (deformação viscosa). (Wunderlich, 1997). No presente trabalho, serão discutidos os resultados do módulo de armazenamento (G') dos materiais, conforme apresentado na Figura 5 e Tabela 4.

De acordo com a Tabela 4, a adição de sílica ao PEAD resulta em um aumento de G' . O sistema PEAD-Sílica (nm) *in natura* apresentou um resultado de módulo de armazenamento 12,2 % superior ao resultado apresentado para o PEAD puro, e 2,8 % superior ao resultado apresentado para a amostra de PEAD-Sílica (μm) *in natura*. A presença de partículas de tamanho nanométrico produz um efeito de rigidez no material resultante, que segundo relatado por D'amato *et al.* (2012), pode ocorrer devido ao aumento de cristalinidade do material polimérico. Este comportamento também pode ser justificado devido ao fato das partículas nanométricas de sílica apresentarem uma dispersão mais uniforme na matriz de PEAD, quando comparada à sílica micrométrica, formando um material onde possivelmente as redes de reforço apresentam-se melhor distribuídas. Os resultados obtidos para os compósitos de PEAD com sílica pirogênica demonstram que a organofuncionalização da sílica influencia o valor de G' . O compósito PEAD-Sílica (nm)-C1 apresentou um resultado de módulo de armazenamento 15,1 % superior ao resultado do PEAD puro, 3 % superior ao resultado apresentado para o sistema PEAD-Sílica (nm) *in natura*, e 6,2 % superior ao resultado obtido para a amostra PEAD-Sílica (nm)-C8.

Esses resultados indicam que ocorreu a formação de uma rede de reforço entre as sílicas nanométricas e o PEAD e que o tamanho da cadeia carbônica do organosilano influencia na estrutura da rede de reforço, ou seja, quanto menor a cadeia carbônica do organosilano, mais compacta é essa rede, e, portanto, maior o reforço fornecido para a matriz. Diferentemente dos resultados apresentados anteriormente, as amostras de compósitos de PEAD com sílicas géis organofuncionalizadas apresentaram resultados de Módulo de Armazenamento (G') inferiores a amostra de PEAD-Sílica (μm) *in natura*.

Com o objetivo de avaliar o efeito do tamanho da partícula e da organofuncionalização das sílicas sobre as propriedades mecânicas dos compósitos de PEAD/sílica, foram realizados ensaios de resistência ao impacto Izod e resistência à flexão, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.

Conforme os resultados da Tabela 5, pode-se observar que a adição de sílicas ao PEAD alterou a propriedade mecânica de resistência ao impacto. Segundo Peacock (2000), os resultados de resistência ao impacto Izod esperados para uma amostra de PEAD, apresentam uma ampla faixa de aceitação, e devem estar entre 21,35 e 213,51 J/m. O resultado obtido para o PEAD neste ensaio, foi de 92,74 J/m, apresentando-se dentro do valor especificado pela literatura.

Comparando-se os diferentes tamanhos de partícula de sílica, os compósitos de PEAD com sílica (nm) *in natura* e organofuncionalizadas apresentaram resultados de resistência ao impacto muito superiores àqueles observados para os compósitos de PEAD com sílicas micrométricas. Esse resultado pode ser atribuído a uma interação mais forte entre as partículas de sílica pirogênica, nanométricas, e a matriz de PEAD, promovendo, portanto, uma maior compatibilização carga-matriz. A adição de sílica gel, micrométrica, ao PEAD resultou em uma redução significativa da resistência ao impacto Izod, possivelmente devido à formação de aglomerados de partículas de sílica, que fragilizam o material.

Avaliando os diferentes organosilanos, a modificação das sílicas com o metiltrietoxissilano (C1) apresentou-se mais efetiva para a compatibilização com a matriz, do que a modificação com n-octiltrietoxissilano (C8), levando à formação de um compósito de PEAD/Sílica com maiores valores de resistência ao impacto Izod, quando comparados àqueles preparados com as

sílicas *in natura*. Dentre todos os compósitos investigados, o sistema PEAD-Sílica (nm)-C1 apresentou maior valor de resistência ao impacto (99,51 J/m), sendo este resultado em módulo, 21,8 % superior aquele encontrado para o sistema PEAD-Sílica (nm) *in natura*, e 7,3 % superior a resistência do PEAD puro. Considerando que o PEAD possui um caráter apolar, pode-se justificar este resultado pela redução da polaridade da sílica com a organofuncionalização da mesma com grupos metilsilano, promovendo uma maior compatibilização da carga com a matriz de PEAD. Analisando os valores da constante C de BET, verificou-se que as sílicas modificadas com grupos metiltrióxissilano, apresentaram uma polaridade menor que as suas respectivas sílicas *in natura* (Ramos *et al.*, 2019).

Com base na análise isolada dos resultados de polaridade das sílicas, seria esperado um melhor desempenho de resistência ao impacto para os compósitos contendo as sílicas modificadas com grupos octilsilano, pois estas sílicas apresentaram menor polaridade do que aquelas modificadas com grupos metila. Porém, de acordo com Pesek e Leigh (1994), os organosilanos de cadeia longa tendem ao entrelaçamento entre suas cadeias na superfície das sílicas organofuncionalizadas, resultando na aglomeração das partículas. Dessa forma, esses resultados podem indicar que as partículas das sílicas modificadas com grupos octilsilano possam ter aglomerado, dificultando a dispersão das mesmas na matriz de PEAD durante o processo de preparação dos compósitos de PEAD/sílica. Considerando que os grupos metila não são capazes de promover o entrelaçamento, eles contribuem para a formação de uma rede de reforço mais compacta, com menos aglomeração de sílica, influenciando, portanto, positivamente na resistência ao impacto.

A correlação com os resultados de cristalinidade (X_c), apresentados na Tabela 3, também podem justificar os resultados de impacto Izod. Segundo Canevarolo Jr. (2007), diminuindo a cristalinidade de um material polimérico, aumentamos a sua resistência ao impacto. Nesse sentido, o sistema PEAD-SiO₂ (nm)-C1 foi dentre todas as amostras, a que apresentou a menor cristalinidade em comparação ao PEAD puro, consequentemente uma maior fração amorfa, facilitando a absorção de energia, resultado que pode ter contribuído para o valor de resistência ao impacto deste sistema.

A resistência à flexão é definida como a capacidade dos materiais de resistirem a uma deformação sob carga, sendo este parâmetro

utilizado como uma medida da rigidez dos compósitos de PEAD/sílica. Os resultados da Tabela 5 para esta análise demonstram que o tamanho da partícula de sílica apresentou influência sobre o módulo de flexão dos compósitos de PEAD/sílica.

A adição de sílica (nm) *in natura* na matriz de PEAD ocasionou uma diminuição do módulo de flexão dos compósitos em relação ao PEAD puro, ao contrário da adição de sílica (μm) *in natura*, que acarretou em um aumento de 3 % no módulo de flexão. Estes resultados podem ser correlacionados com a cristalinidade (X_c) dos compósitos, pois de acordo com Khanam e Almaadeed (2015), Zhang *et al.* (2003) e Chrissafis *et al.* (2009), quanto maior a cristalinidade, maior será o alinhamento das cadeias poliméricas e consequentemente maior será a flexibilidade do material. Analisando os dados de X_c na Tabela 3, o compósito de PEAD com sílica (μm) *in natura* apresentou a maior cristalinidade dentre todas as amostras, o que justifica o seu maior módulo de flexão.

Considerando a organofuncionalização das sílicas, os resultados obtidos para os compósitos de PEAD preparados a partir de sílicas nanométricas organofuncionalizadas não diferiram estatisticamente entre si, e quando comparados ao compósito com sílica nanométrica *in natura*. A partir desta análise, pode-se concluir que a adição de organosilanos às sílicas nanométricas não influenciou na propriedade de módulo de flexão.

Os compósitos de polietileno de alta densidade preparados com sílicas micrométricas organofuncionalizadas apresentaram diferenças entre os resultados quando comparados entre si, e com a matriz de PEAD. A adição de sílicas micrométricas organofuncionalizadas ao PEAD acarretou em um aumento ou redução do módulo de flexão, dependendo do organosilano utilizado. À medida que o tamanho da cadeia carbônica do organosilano aumentou, ocorreu um decréscimo do módulo de flexão dos compósitos. Este resultado pode ser justificado assim como no ensaio de impacto Izod, pela literatura de Pesek e Leigh (1994), que afirma que os organosilanos de cadeia longa tendem a entrelaçar suas cadeias na superfície das sílicas organofuncionalizadas, resultando na aglomeração das partículas, e possivelmente formando uma rede com menor flexibilidade.

Para a investigação da hidrofobicidade da superfície dos compósitos de PEAD/sílica, esses materiais foram caracterizados através de

medidas de ângulo de contato, cujos resultados são apresentados na Tabela 6.

De acordo com Sampaio, França e Braga (2007), quanto maior o resultado de ângulo de contato, mais hidrofóbico é o material, ou seja, menos molhável pela água é sua superfície.

De acordo com Man e Prasad (2013) e com Subedi (2011), o polietileno apresenta-se como um material hidrofóbico, com ângulo de contato usualmente superior a 90°. De acordo com a Tabela 6, os valores de ângulo de contato dos compósitos apresentaram um decréscimo em relação aquele observado para o PEAD. Segundo Wang e Wolff (1992), a explicação deste comportamento é relacionada à adição de partículas extremamente polares, no caso das sílicas, a uma superfície apolar como do PEAD, tornando a superfície dos compósitos resultantes mais hidrofílica.

Comparando-se as sílicas com diferentes tamanhos de partícula, pode-se observar que as sílicas nanométricas resultaram em compósitos com valores de ângulo de contato inferiores aos obtidos para os compósitos preparados a partir de sílicas micrométricas, gerando, portanto, materiais com superfícies menos hidrofóbicas. Esse resultado sugere uma melhor interação entre as sílicas nanométricas e a matriz de PEAD, de acordo com a literatura de Wang e Wolff (1992).

Em relação à organofuncionalização, verifica-se que a presença do organosilano na superfície, tanto de sílicas nanométricas como de sílicas micrométricas, proporcionou em um decréscimo nos resultados de ângulo de contato dos compósitos em comparação aos resultados obtidos para estes materiais preparados com a adição de sílicas *in natura*.

Para os compósitos de PEAD com sílicas (μm) organofuncionalizadas, quanto maior o tamanho da cadeia do organosilano, menor foi o ângulo de contato, portanto, maior a polaridade superficial do compósito resultante. Para esses sistemas, o resultado de ângulo de contato apresentou uma correlação com a constante C de BET obtida para as sílicas, conforme apresentado na Figura 6.

De acordo com a Figura 6, o aumento da constante C de BET para sílicas micrométricas resultou em um acréscimo no ângulo de contato dos compósitos de PEAD-Sílica (μm). Portanto, quanto menor for a polaridade da superfície da sílica micrométrica, maior a hidrofiliabilidade do compósito resultante.

Em relação aos compósitos de PEAD com sílicas (nm) organofuncionalizadas, o resultado de ângulo de contato para o sistema preparado com a sílica (nm) modificada com grupos C1 não diferiu estatisticamente do observado para o compósito obtido com o uso da sílica (nm) modificada com grupos C8.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar as potencialidades e limitações da utilização de sílicas organofuncionalizadas como agentes de reforço em compósitos de matriz polimérica de PEAD. A principal potencialidade observada na utilização dessas sílicas foi a melhoria em algumas propriedades mecânicas e superficiais do PEAD, como no módulo de armazenamento, na resistência ao impacto e no ângulo de contato. Essas melhorias foram observadas quando se utilizou a sílica pirogênica modificada com grupos metilsilano. Como limitações, pode-se citar a dificuldade de adição das sílicas pirogênicas ao PEAD durante a pesagem e mistura prévia a extrusão, devido ao tamanho de partícula extremamente pequeno dessas sílicas. Outra limitação observada foi em relação à estabilidade térmica dos compósitos: a adição de sílicas não resultou em alteração na temperatura de degradação térmica do PEAD.

O tamanho de partícula da sílica utilizada influenciou suas propriedades, reológicas, mecânicas e superficiais. As partículas de sílica pirogênica, de menor tamanho que as partículas de sílica gel, apresentaram uma distribuição mais uniforme na matriz de polietileno de alta densidade, com menos aglomerados, o que possibilitou melhorias na propriedade reológica de módulo de armazenamento, nas propriedades de resistência ao impacto e ângulo de contato, apresentando-se como uma alternativa de melhor desempenho em relação às sílicas géis, micrométricas.

O efeito da organofuncionalização das sílicas e a influência da natureza do organosilano sobre as propriedades térmicas, reológicas, mecânicas e superficiais dos compósitos de PEAD/sílica foram comprovados através de um conjunto de técnicas de caracterização e ensaios de propriedades. Foi observado que o tamanho da cadeia organosilano influencia a estrutura da rede de reforço positivamente quando adicionado o metiltrietóxisilano, que possui menor número de carbono, não apresentando uma tendência ao entrelaçamento de suas cadeias na superfície das sílicas organofuncionalizadas, evitando, portanto,

a aglomeração de partículas de sílica.

Para trabalhos futuros, sugere-se a adição de outros percentuais volumétricos de sílica ao PEAD, para uma avaliação da influência da quantidade de sílica adicionada sobre as propriedades investigadas. Além disso, também se sugere a organofuncionalização das sílicas com outros tipos de organosilanos, com estruturas químicas maiores que a do n-octiltrietóxisilano, para se verificar a influência do tamanho da cadeia carbônica apresenta-se da mesma forma, como foi constatado neste trabalho. Por fim, propõe-se substituir a forma de mistura manual das amostras antes da extrusão, por uma dosagem gravimétrica, de modo a investigar o efeito da forma de mistura na dispersão das sílicas na matriz de PEAD.

5. REFERÊNCIAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D 256: Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. West Conshohocken, 2010.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D 3418: Standard Test Method for transition Temperatures of Polymers By Differential Scanning Calorimetry. West Conshohocken, 1999.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D 5946: Standard Test Method for Corona-Treated Polymer Films Using Water Contact Angle Measurements. West Conshohocken, 2009.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D 618: Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing. West Conshohocken, 2013.
5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D 790: Standard test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and electrical Insulating Materials. West Conshohocken, 2015.
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM E 1131: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. West Conshohocken, 2014.
7. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (ABIPLAST). Perfil 2015: Indústria Brasileira de Transformados Plásticos. São Paulo, 2015.
8. BENVENUTTI, Edilson Valmir; MORO, Celso C.; COSTA, Tania M. H.; GALLAS, Marcia R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. Química nova, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.
9. CANEVAROLO JR., Sebastião V. Técnicas de caracterização de polímeros. 1 ed. São Paulo: Artiber, 2007.
10. CHRISSAFIS, K. et al. Comparative study of the effect of different nanoparticles on the mechanical properties, permeability, and thermal degradation mechanism of HDPE. Journal of Applied Polymer Science, v. 114, n. 3, p. 1606-1618, 2009.
11. CHRUŚCIEL, Jerzy J.; LEŚNIAK, Elżbieta. Modification of thermoplastics with reactive silanes and siloxanes. El-Sonbati (Ed.), Thermoplastic Elastomers, InTech, Rijeka, p. 155-192, 2012.
12. COUTINHO, Fernanda M. B.; MARIA, Luiz C. de Santa; MELLO, Ivana L. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Paulo, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.
13. D'AMATO, M. et al. High performance polyethylene nanocomposite fibers. Express Polymer Letters, v. 6, n. 12, 2012.
14. 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.
15. KHANAM, P. Noorunnisa; ALMAADEED, Mariam Al Ali. Processing and characterization of polyethylene-based composites. Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science, v. 1, n. 2, p. 63-79, 2015.
16. LORANDI, Natalia Pagnoncelli; CIOFFI, Maria Odila Hilário; ORNAGHI JR., Heitor. Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of Polymeric Composite Materials. Scientia cum Industria, v. 4, n. 1, p. 48-60, 2016.
17. MAN, Joshi Ujjwal.; PRASAD, Subedi Deepak. Surface treatment of high density polyethylene (HDPE) film using atmospheric pressure dielectric barrier discharge (APDBD) in air and argon. International Research Journal of Engineering Science, Technology and Innovation (IRJESTI), v. 2, n. 1, p. 1-7, 2013.
18. PEACOCK, Andrew. Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications. 1. ed. Nova York: Marcel Dekker, INC., 2000.
19. PESEK, Joseph J.; LEIGH, Ivan E. Chemically

modified surfaces. Great Britain: Royal Society of Chemistry, 1994.

20. RABELLO, Marcelo. Aditivação de Polímeros. 1. ed. São Paulo: Editora Artliber, 2000.

21. RAMOS, Vanessa M.B; RÖHNELT, Maurício, G.; BRAMBILLA, Rodrigo. compósitos de pead/sílica -parte I: preparação e caracterização de sílicas organofuncionalizadas com grupos metilsilano e octilsilano. Periódico Tchê Química, v. 16, p. 263-278, 2019.

22. SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina Alves; BRAGA, Paulo Fernando Almeida. Tratamento de minérios: práticas laboratoriais. CETEM/MCT, 2007.

23. SMITH, William F.; HASHEMI, Javad. Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais. 5. ed. Porto Alegre: McGraw-Hill, 2012.

24. VASILE, Cornelia; PASCU, Mihaela. Practical guide to polyethylene.1. ed. Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2005.

25. VENTURA, Ana Mafalda F. M. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. Ciência & Tecnologia dos Materiais, v. 21, n. 3-4, p. 10-19, 2009.

26. WANG, Meng-Jiao; WOLFF, Siegfried. Filler-elastomer interactions. Part V. Investigation of the surface energies of silane-modified silicas. Rubber chemistry and technology, v. 65, n. 4, p. 715-735, 1992.

27. 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.

28. ZHANG, X. M. et al. Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE. Polymer, v. 45, n. 1, p. 217-229, 2004.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 1. Micrografias de SEM-EDX nos modos BSE (esquerda) e mapeamento EDX (direita) dos compósitos de PEAD/sílica preparados com a sílica pirogênica. Para fins comparativos, a imagem de SEM no modo BSE do PEAD puro também é apresentada. (a) PEAD; (b) PEAD-Sílica (nm) *in natura*; (c) PEAD-Sílica (nm)-C1; (d) PEAD-Sílica (nm)-C8

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 2. Micrografias de SEM-EDX nos modos BSE (esquerda) e mapeamento EDX (direita) dos compósitos de PEAD/sílica preparados com a sílica gel. Para fins comparativos, a imagem de SEM no modo BSE do PEAD puro também é apresentada. (a) PEAD; (b) PEAD-Sílica (μm) *in natura*; (c) PEAD-Sílica (μm)-C1; (d) PEAD-Sílica (μm)-C8

Figura 3. Curvas de TGA dos compósitos de PEAD/sílica: (a) Compósitos de PEAD com sílica pirogênica e (b) Compósitos de PEAD com sílica gel. Para fins comparativos, também é apresentada a curva de TGA do PEAD puro

(a)

(b)

Figura 4. Curvas de DSC para o PEAD e compósitos de PEAD/sílica: (a) curva de fusão e (b) curva de cristalização

(a)

(b)

Figura 5. Curvas do módulo de armazenamento (G') para o PEAD e compósitos de PEAD/sílica, obtidas por DMTA: (a) compósitos de PEAD com sílica pirogênica e (b) compósitos de PEAD com sílica gel

Figura 6. Correlação entre a constante C de BET para as sílicas micrométricas e o resultado da análise de ângulo de contato para os compósitos PEAD/sílica resultantes

Tabela 3. Temperatura de fusão, temperatura de cristalização e cristalinidade dos compósitos de PEAD/sílica, determinadas por DSC

Sistema	X _c (%)	T _m (°C)	T _c (°C)
PEAD	75	133	119
PEAD-Sílica (nm) <i>in natura</i>	82	133	118
PEAD-Sílica (nm)-C1	73	133	118
PEAD-Sílica (nm)-C8	78	132	119
PEAD-Sílica (μm) <i>in natura</i>	83	132	119
PEAD-Sílica (μm)-C1	78	133	118
PEAD-Sílica (μm)-C8	79	133	119

Tabela 4. Resultados de G' (T= -80 °C) do PEAD e compósitos de PEAD/sílica, obtidos por DMTA

Sistema	G' (MPa)
PEAD	4180
PEAD-Sílica (nm) <i>in natura</i>	4693
PEAD-Sílica (nm)-C1	4810
PEAD-Sílica (nm)-C8	4534
PEAD-Sílica (μm) <i>in natura</i>	4575
PEAD-Sílica (μm)-C1	4446
PEAD-Sílica (μm)-C8	4313

Tabela 5. Propriedades mecânicas para o PEAD e compósitos de PEAD/sílica, obtidos através dos ensaios de resistência ao impacto Izod e resistência à flexão

Sistema	Resistência ao impacto (J/m)	Módulo de flexão (Mpa)
PEAD	92,74 ^b ± 2,50	1379,8 ^b ± 24,0
PEAD-Sílica (nm) <i>in natura</i>	81,64 ^c ± 2,30	1341,2 ^c ± 12,5
PEAD-Sílica (nm)-C1	99,51 ^a ± 2,10	1342,0 ^c ± 13,9
PEAD-Sílica (nm)-C8	93,93 ^b ± 2,10	1315,0 ^c ± 7,2
PEAD-Sílica (µm) <i>in natura</i>	54,65 ^e ± 1,20	1421,0 ^a ± 14,1
PEAD-Sílica (µm)-C1	58,45 ^d ± 1,50	1374,2 ^b ± 14,5
PEAD-Sílica (µm)-C8	53,22 ^e ± 2,10	1333,2 ^c ± 12,5

*Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente entre si no teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Tabela 6. Medidas de ângulo de contato para o PEAD e compósitos de PEAD/sílica

Sistema	Ângulo de contato (°)
PEAD	97,6 ^a ± 0,9
PEAD-Sílica (nm) <i>in natura</i>	90,8 ^{b,c} ± 1,1
PEAD-Sílica (nm)-C1	87,2 ^d ± 1,1
PEAD-Sílica (nm)-C8	88,4 ^{c,d} ± 1,7
PEAD-Sílica (µm) <i>in natura</i>	95,2 ^a ± 1,8
PEAD-Sílica (µm)-C1	92,4 ^b ± 0,9
PEAD-Sílica (µm)-C8	89,2 ^{c,d} ± 1,1

*Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente entre si no Teste de Tukey ($p \leq 0,05$).