

EFEITO DE TRATAMENTOS QUÍMICOS NAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DE FIBRAS DE CARBONO VIA CROMATOLOGRAFIA GASOSA INVERSA

Álvaro G. O. Moraes^{1*}, Marisa Faria², Fernanda W. Silva³, Nereida M. A. Cordeiro², Sandro C. Amico¹

¹PPGE3M - UFRGS – RS (alvaro.moraes@ufrgs.br)

²UMa - Funchal - Portugal

³Departamento de Engenharia de Materiais - UFRGS – RS

Resumo – Em aplicações aeroespaciais emprega-se o conjunto resina epóxi e fibras de carbono. Essa fibra apresenta baixa afinidade com diversos polímeros, resultando em pouca molhabilidade pelas resinas. Entretanto, pode-se utilizar tratamentos de superfície para introduzir grupos funcionais e/ou aumentar sua área superficial. Um método recente e pouco explorado para caracterizar a superfície de fibras de carbono é a cromatografia gasosa inversa (CGI). Quando comparada à cromatografia gasosa convencional, na CGI a superfície do substrato é o material a ser investigado, enquanto a fase móvel apresenta propriedades bem definidas. O objetivo deste trabalho é estudar o efeito de diversos agentes de tratamento químicos nas propriedades de superfície de fibras de carbono base PAN comerciais. As fibras foram pré-tratadas com acetona, para remover sua encimagem, e posteriormente tratadas com ácidos (HCl, HNO₃, H₂SO₄ ou CH₃COOH), NH₄OH ou H₂O₂. Tais agentes de tratamento se mostraram eficazes para a modificação de superfície das fibras de carbono, em termos de promover distintos graus de interações físicas e ácido-base.

Palavras-chave: *Fibra de carbono, Tratamentos químicos, Atividade química, Propriedades de superfície, Cromatografia gasosa inversa.*

Introdução

Em aplicações aeroespaciais, por exemplo, emprega-se comumente o conjunto resina epóxi e fibras de carbono, devido à razão resistência/massa superior dos compósitos resultantes [1-2].

Entretanto, a fibra de carbono possui baixa afinidade intrínseca com as matrizes poliméricas dos compósitos, apesar de sua superfície virgem possuir alguns grupos funcionais, contendo elementos oxigênio e/ou nitrogênio, tais como C=O, COOH, C≡N, C–O e CO₃²⁻. Por isso, é considerada inerte se não for submetida a métodos de ativação química [3-5] com o objetivo geral de aumentar as interações físico-químicas entre as fibras de carbono e o polímero da matriz, pela inserção de grupos funcionais químicos ativos, pelo aumento da energia de superfície, e pelo desgaste, alterando a microestrutura de superfície das fibras de carbono [4, 6-7].

Conforme a literatura, a utilização de temperatura moderadamente elevada favorece o ataque com ácidos, causando imperfeições na superfície da fibra, que resultam em maior molhabilidade e ancoragem da matriz polimérica [8], e a utilização de metodologias de tratamento adequadas podem melhorar a adesão fibra/matriz [9]. Cabe ressaltar que existem muitas patentes e muitos segredos industriais no tocante aos compatibilizantes industrialmente utilizados, os quais não têm se mostrados satisfatórios conforme os estudos mostram [10-11].

A maioria dos estudos foca a investigação apenas nas propriedades mecânicas e morfológicas das fibras. Mas, um aumento na rugosidade de superfície deve ser benéfico para as fibras empregadas como reforço em compósitos, pois uma superfície mais áspera conduziria a um maior grau de travamento mecânico e melhoraria a resistência da ligação interfacial entre as fibras e a resina como matriz [12].

Parte Experimental

PRÉ-TRATAMENTO DAS FIBRAS

As FCs foram pré-tratadas para remover a sua encimagem, sendo chamadas então de FCs puras. Utilizou-se 4 g de FC que foram imersas em 50 mL de acetona por 20 min, com agitação manual a cada 2 min, seguido por lavagem com 3 × 35 mL de acetona, secagem em estufa com circulação de ar a 105 °C por 30 min e armazenagem em dessecador.

TRATAMENTO DAS FIBRAS

• **Com ácidos** ⇒ Foram utilizados 30 mL do reagente para aproximadamente 0,35 g de FC pura sob refluxo a 80 °C por 1 h, seguido por lavagem com água destilada, secagem em estufa com circulação de ar a 105 °C por 1 h e armazenagem em dessecador. Os ácidos utilizados foram acético (CH₃COOH), clorídrico (HCl), nítrico (HNO₃) e sulfúrico (H₂SO₄),

individualmente. Essas fibras foram chamadas de “100% CH₃COOH 1 h (80 °C)”, “100% HCl 1 h (80 °C)”, “100% HNO₃ 1 h (80 °C)” ou “100% H₂SO₄ 1 h (80 °C)”.

- Com hidróxido de amônio ⇒ Foram utilizados 30 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH) para 0,35 g de FC pura sob imersão a 20 °C por 1 h, seguido por lavagem com água destilada, secagem em estufa com circulação de ar a 105 °C por 1 h e armazenagem em dessecador. Neste caso, não foi possível o emprego de temperatura moderadamente elevada (como nos tratamentos anteriores) visto que o ponto de ebulição do NH₄OH é inferior a 38,0 °C. Essas fibras foram chamadas de “100% NH₄OH 1 h”.

- Com peróxido de hidrogênio ⇒ Foram preparados 250 mL de uma solução, contendo 0,125 g de hidróxido de sódio (NaOH) e 45 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Colocou-se aprox. 6 g de FC pura nesta solução que ficou sob refluxo a 80 °C por 1 h, seguido por lavagem com 500 mL de água destilada quente, secagem em estufa com circulação de ar a 105 °C por 1 h e armazenagem em dessecador. Essas fibras foram chamadas de “H₂O₂/NaOH 1 h (80 °C)”.

CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

Medições de cromatografia gasosa inversa (CGI) foram realizadas utilizando um cromatógrafo a gás inverso comercial SMS-iGC 2000 (*Surface Measurements Systems*, Londres, UK) equipado com detectores de ionização de chama e de condutibilidade térmica. Colunas de vidro padrão silanizada (diclorodimetilsilano; *Repelcote* BDH, UK) (Diâmetro interno: 3 mm, comprimento: 30 cm) foram utilizadas. Cada fibra (cerca de 1 g) foi empacotada nas colunas por *vertical tapping* por 2 h. Então, as colunas foram condicionadas no *overnight* do CGI a 60 °C seguido por 2 h na medição específica, condição para a estabilização da temperatura. Depois disso, os pulsos de injeções foram realizados utilizando 0,25 mL de *loop* de gás. O metano foi a molécula utilizada para calcular o tempo morto.

As medidas de interações dispersivas foram realizadas utilizando alcanos (heptano, octano, nonano e decano) a 25 °C e hélio como gás carreador (taxa de fluxo: 10 mL/min). Para os estudos ácido-base, foram utilizados acetonitrila (ACN), acetato de etila (EtOAc), álcool etílico (EtOH) e tetrahidrofurano (THF). Os experimentos isotérmicos foram realizados com diferentes concentrações de octano a 25 °C e com taxa de fluxo de 10 mL/min. Todos os experimentos foram realizados a 0% de umidade relativa e, pelo menos, em duplicata, produzindo uma variação inferior a 3%.

O sistema de CGI utilizado é totalmente automático, com *software* SMS *iGC Controller* v1.8. Os dados foram analisados usando os *softwares* *iGC Standard* v1.3 e *Advanced Analysis* v1.25. Toda esta análise foi feita na Universidade da Madeira (UMA), localizada na Ilha da Madeira, em Portugal.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os valores das energias de superfície dispersiva (γ_S^D) e livre específica de adsorção (ΔG_S^{SP}) obtidas para as fibras de carbono comercial, sem encimagem (pré-tratada), tratadas com ácidos e peróxido de hidrogênio a 80 °C, e com hidróxido de amônio a 20 °C, além dos excelentes valores de coeficiente de correlação (R) dos ajustes das retas, a partir das quais foram obtidos os valores de γ_S^D .

É observado um incremento na γ_S^D para a fibra de carbono sem encimagem (FC pura) e uma leve diminuição na capacidade de interação da fase móvel (no caso, os alcanos) com a sua superfície comparada à fibra comercial (FC). Isso pode ser justificado pela ausência da encimagem na fibra, o que a torna mais regular, resultando em menores interações físicas. Os valores de ΔG_S^{SP} mostram que a FC possui mais sítios ativos que interagem com todas as fases móveis polares testadas, sendo que a ordem crescente de momento dipolar na fase líquida dos solventes é: THF < EtOH < EtOAc <<< ACN. A ACN apresentou o maior valor de ΔG_S^{SP} , dentre os solventes apróticos de atividade básica (THF, EtOAc e ACN), para a FC pura, indicando que a superfície da fibra constitui-se em maior parte de grupos orgânicos de caráter ácido, o que corrobora o menor valor obtido com o EtOH (solvente prótico), que possui atividade ácida.

Para a fibra tratada com HNO₃, é observado um aumento significativo na γ_S^D , o que sugere uma maior capacidade de interação de superfície nessa fibra em comparação com os demais tratamentos com ácidos, e os valores de ΔG_S^{SP} mostram que os sítios ativos em sua superfície melhor interagem com o solvente prótico (EtOH) e o de maior polaridade (ACN). Já para a fibra tratada com H₂SO₄, o comportamento da γ_S^D é o oposto, e resulta em um menor valor dentre as fibras pré-tratada e tratada. Além disso, o tratamento com H₂SO₄ mostrou ser versátil pela maior interação com os solventes polares de atividade ácida e básica.

Para a fibra tratada com NH₄OH, o valor de γ_S^D não sofreu variação comparado ao da FC pura, e os valores de ΔG_S^{SP} mostram que os sítios ativos em sua superfície melhor interagem com solventes de menor polaridade (como THF e EtOH), resultando em um comportamento oposto ao observado para as fibras tratadas com ácidos.

Para a fibra tratada com H₂O₂, o aumento na γ_S^D se relaciona melhor com o expressivo aumento de ΔG_S^{SP} com o EtOH (de 37%), que resulta em uma melhor interação com um solvente polar prótico. É interessante notar que o comportamento de ΔG_S^{SP} é intermediário entre o encontrado para as fibras tratadas com ácidos e com NH₄OH, sendo que o valor para a ACN encontrado para os ácidos tende a ser maior e para o NH₄OH tende a ser menor, em comparação com a FC pura. Esse tipo de tratamento foi muito pouco explorado na literatura, sendo que um trabalho recente [13] mostrou excelentes resultados em termos de propriedades interfaciais (entre a fibra de carbono e a matriz epóxi), porém com tratamento com H₂O₂ em água supercrítica (acima de 374 °C e 22,1 MPa).

Tabela 1 – Energia de superfície dispersiva (γ_s^D) e energia livre específica de adsorção (ΔG_s^{SP}) obtidas para as fibras em estudo.

Amostra	γ_s^D a 25 °C (mJ/m ²)		ΔG_s^{SP} a 25 °C (kJ/mol)			
	Valor	R	THF	EtOH	EtOAc	ACN
FC	35,28	0,9994	9,85	7,83	9,14	12,99
FC pura	37,21	0,9992	7,18	5,24	6,52	8,43
100% HCl 1 h (80 °C)	36,51	0,9993	7,28	6,41	6,40	7,84
100% HNO ₃ 1 h (80 °C)	45,00	0,9994	8,11	12,60	8,02	11,12
100% H ₂ SO ₄ 1 h (80 °C)	35,90	0,9993	16,29	11,92	13,06	18,09
100% CH ₃ COOH 1 h (80 °C)	38,59	0,9993	7,40	8,12	6,88	9,02
100% NH ₄ OH 1 h	37,02	0,9994	7,28	6,81	6,45	7,77
H ₂ O ₂ /NaOH 1 h (80 °C)	41,60	0,9993	7,54	8,27	6,99	8,37

A Tabela 2 reporta os valores das constantes de acidez (K_a) e de basicidade (K_b), bem como a razão K_b/K_a , para a FC pura e para as fibras tratadas. O caráter levemente ácido da FC pura é indicado pelos valores semelhantes das duas constantes e pela razão K_b/K_a que é pouco menor que 1.

São bem distintos os resultados de K_b/K_a para as fibras tratadas com HNO₃ e H₂SO₄. Nestes dois casos, é claro o efeito do ácido na superfície das fibras, ou seja, o HNO₃ induz uma maior basicidade ($K_b/K_a = 2,33$) e o H₂SO₄ uma maior acidez ($K_b/K_a = 0,32$). Esses resultados podem ser correlacionados com os valores de pK_a dos ácidos a 25 °C, apresentados na Tabela 3, em que a força do ácido é inversamente proporcional ao valor de K_b/K_a . Nota-se que os ácidos com maiores valores de pK_a apresentaram maiores valores de K_b/K_a .

Em termos das constantes, obtidas para a FC pura e tratada com NH₄OH, não é observada uma mudança pronunciada, porém a razão K_b/K_a indica que o tratamento introduziu maior acidez na superfície da fibra. Comparando com os resultados obtidos para os ácidos, a introdução de acidez é mais bem sucedida pelo uso de bases moderadamente fortes (NH₄OH, $pK_a = +9,25$ a 25 °C) e de ácidos fortes (HCl e H₂SO₄).

Em termos da constante, obtida para a fibra tratada com H₂O₂, é observado um leve aumento para K_b . Descartando a influência do NaOH, que está em pouquíssima quantidade na solução de tratamento, é esperado que o H₂O₂ ($pK_a = +9,25$ a 25 °C, maior valor dentre os reagentes utilizados) induza basicidade na superfície da fibra. Então, a introdução de basicidade é melhor sucedida pelo uso de peróxidos de caráter básico forte.

Tabela 2 – Constantes de acidez (K_a) e de basicidade (K_b) de superfície obtidas a 25 °C para as fibras em estudo.

Amostra	K_a	K_b	K_b/K_a	R
FC pura	0,08	0,07	0,88	0,997
100% HCl 1 h (80 °C)	0,09	0,06	0,67	0,998
100% HNO ₃ 1 h (80 °C)	0,09	0,21	2,33	0,998
100% H ₂ SO ₄ 1 h (80 °C)	0,19	0,06	0,32	0,996
100% CH ₃ COOH 1 h (80 °C)	0,09	0,12	1,33	0,998
100% NH ₄ OH 1 h	0,09	0,06	0,67	0,9990
H ₂ O ₂ /NaOH 1 h (80 °C)	0,09	0,10	1,11	0,9990

Tabela 3 – Valores de pK_a para alguns pares ácido-base a 25 °C [14].

Ácido	Base	pK_a
HCl	Cl ⁻	- 7
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	- 3,9
HNO ₃	NO ₃ ⁻	- 1,37
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	+ 4,75
NH ₄ ⁺	NH ₃	+ 9,25
H ₂ O ₂	HO ₃ ⁻	+ 11,65

$$pK_a = - \log_{10} K_a.$$

Na Tabela 4 são apresentados os valores de área de superfície específica (S_{BET}), da capacidade da monocamada (n_m) e do potencial máximo de adsorção (A_{max}) para a FC, para a FC pura e para as fibras tratadas.

O valor de S_{BET} para a FC pura aumentou, devido à retirada da encimagem, mostrando que apesar da FC pura possuir menor atividade química, é possível obter uma maior interação entre a fase estacionária e a fibra, conforme mostrado pelo aumento do valor de n_m (de 2,23 para 2,62). Como resultado, a FC pura interage com uma maior quantidade do solvente. O A_{max} , que descreve a heterogeneidade superficial, mostra que a FC pura tornou-se mais homogênea, em termos de níveis energéticos distintos (ou seja, grupos na superfície, impurezas e/ou irregularidades na

superfície), do que a FC. Isso é particularmente interessante para a previsão das propriedades de interface, como molhabilidade e adesão, de modo a obter resultados mais reprodutíveis.

O tratamento com HCl não mostrou aumento na S_{BET} em relação à FC pura, porém todos os demais ácidos mostram valores menores para essa propriedade. Salienta-se, aqui, que os menores valores de n_m para as fibras tratadas se correlacionam com os maiores valores de ΔG_s^{SP} obtidos na Tabela 1. Ou seja, a introdução de uma maior basicidade na superfície da fibra é mais bem sucedida pelo uso de ácidos de força moderada ou fraca (HNO_3 e CH_3COOH , respectivamente), resultando em menor interação com a fase móvel. Os valores de A_{max} mostram que todos os tratamentos com ácidos induzem uma maior desordem na superfície das fibras, ou seja, a química de superfície dessas fibras foi alterada.

Os valores de S_{BET} e de n_m indicam que, após o tratamento com NH_4OH , a superfície da fibra perde a capacidade de interação com a fase móvel comparada à FC pura, e os valores de A_{max} sugerem que esse tratamento também introduz desordem na superfície da fibra (semelhante ao observado para os tratamentos com ácidos).

Em termos dessas três propriedades, pode-se observar que o comportamento da fibra tratada com H_2O_2 foi semelhante ao encontrado para a fibra tratada com NH_4OH . Ou seja, ficam evidentes as semelhanças entre esses dois tratamentos em comparação à FC.

Tabela 4 – Área de superfície específica (S_{BET}), capacidade da monocamada (n_m) e distribuição do potencial máximo de adsorção (A_{max}) a 25 °C das fibras em estudo.

Amostra	Isoterma de BET com octano			
	S_{BET} (m ² /g)	n_m (μmol/g)	A_{max} (kJ/mol)	R
FC	0,85	2,23	5,98	0,998
FC pura	0,99	2,62	4,70	0,9996
100% HCl 1 h (80 °C)	1,01	2,67	4,98	0,9990
100% HNO ₃ 1 h (80 °C)	0,66	1,74	5,73	0,998
100% H ₂ SO ₄ 1 h (80 °C)	0,55	1,46	5,00	0,9991
100% CH ₃ COOH 1 h (80 °C)	0,77	2,03	4,83	0,9995
100% NH ₄ OH 1 h	0,89	2,36	5,26	0,997
H ₂ O ₂ /NaOH 1 h (80 °C)	0,83	2,20	5,31	0,9992

Conclusão

Os tratamentos em estudo se mostraram eficazes para a modificação de superfície das fibras de carbono, em termos de promover distintos graus de interações físicas e químicas. A introdução de acidez na fibra é mais bem sucedida pelo emprego de ácidos fortes e de NH_4OH , sendo que o uso de H_2O_2 (que possui caráter mais básico do que o hidróxido em questão) conduz ao comportamento oposto. Os resultados com H_2SO_4 mostram elevados valores de energia livre específica de adsorção para todos os solventes testados. Tratamentos com ácidos moderados (HNO_3) ou fracos (CH_3COOH) introduzem maior grau de basicidade à fibra do que com H_2O_2 .

Agradecimentos

A CAPES, ao CNPq, à FAPERGS, ao FCT/PT e ao FEDER/UE pelo apoio financeiro.

Referências

1. L.C. Pardini; L.G.B. Manhani *Mater. Res.-Ibero-Am. J.* 2002, 5, 411.
2. Y. Cao; Y.Q. Wu *J. Cent. South Univ. T.* 2008, 15, 564.
3. B. Xu; Y. Lu *J. Raman Spectrosc.* 2006, 37, 1423.
4. H. Guo; Y.D. Huang; L. Liu; X.H. Shi *Mater. Design* 2010, 31, 1186.
5. F. Severini; L. Formaro; M. Pegoraro; L. Posca *Carbon* 2002, 40, 735.
6. J.M. He; Y.D. Huang *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 106, 2231.
7. H.W. He; J.L. Wang; K.X. Li; J.A. Wang; J.Y. Gu *Mater. Design* 2010, 31, 4631.
8. W.Z. Nie; J. Li *Mech. Compos. Mater.* 2010, 46, 251.
9. Y.F. Luo; Y. Zhao; Y.X. Duan; S.Y. Du *Mater. Design* 2011, 32, 941.
10. R.L. Zhang; Y.D. Huang; L. Liu; Y.R. Tang; D. Su; L.W. Xu *Appl. Surf. Sci.* 2011, 257, 3519.
11. R.L. Zhang; Y.D. Huang; L. Liu; Y.R. Tang; D. Su; L.W. Xu *Appl. Surf. Sci.* 2011, 257, 1840.
12. J. Liu; Y.L. Tian; Y.J. Chen; J.Y. Liang *Appl. Surf. Sci.* 2010, 256, 6199.
13. H. Guo; Y.D. Huang; L.H. Meng; L. Liu; D.P. Fan; D.X. Liu *Mater. Lett.* 2009, 63, 1531.
14. pK_s – Werte einiger Säure-Base-Paare bei 25 °C ($pK_s = -\lg K_s$). Disponível em: <http://www.cci.ethz.ch/vorlesung/de/all/img181.gif> acesso em 18 de janeiro de 2013.