

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

Álvaro G. O. Moraes<sup>1\*</sup>, Marisa Faria<sup>2</sup>, Fernanda W. Silva<sup>3</sup>, Nereida M. A. Cordeiro<sup>2</sup>, Sandro C. Amico<sup>1</sup>

<sup>1</sup>PPGE3M - UFRGS – RS (alvaro.moraes@ufrgs.br)

<sup>2</sup>UMa - Funchal - Portugal

<sup>3</sup>Departamento 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, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou CH<sub>3</sub>COOH), NH<sub>4</sub>OH ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 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 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. 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 (CH<sub>3</sub>COOH), clorídrico (HCl), nítrico (HNO<sub>3</sub>) e sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),

individualmente. Essas fibras foram chamadas de “100% CH<sub>3</sub>COOH 1 h (80 °C)”, “100% HCl 1 h (80 °C)”, “100% HNO<sub>3</sub> 1 h (80 °C)” ou “100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 h (80 °C)”.

• Com hidróxido de amônio ⇒ Foram utilizados 30 mL de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) 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 NH<sub>4</sub>OH é inferior a 38,0 °C. Essas fibras foram chamadas de “100% NH<sub>4</sub>OH 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 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). 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 “H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/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 ( $\gamma_S^D$ ) e livre específica de adsorção ( $\Delta G_S^{SP}$ ) 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  $\gamma_S^D$ .

É observado um incremento na  $\gamma_S^D$  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  $\Delta G_S^{SP}$  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  $\Delta G_S^{SP}$ , 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 HNO<sub>3</sub>, é observado um aumento significativo na  $\gamma_S^D$ , o que sugere uma maior capacidade de interação de superfície nessa fibra em comparação com os demais tratamentos com ácidos, e os valores de  $\Delta G_S^{SP}$  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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o comportamento da  $\gamma_S^D$  é o oposto, e resulta em um menor valor dentre as fibras pré-tratada e tratada. Além disso, o tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mostrou ser versátil pela maior interação com os solventes polares de atividade ácida e básica.

Para a fibra tratada com NH<sub>4</sub>OH, o valor de  $\gamma_S^D$  não sofreu variação comparado ao da FC pura, e os valores de  $\Delta G_S^{SP}$  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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o aumento na  $\gamma_S^D$  se relaciona melhor com o expressivo aumento de  $\Delta G_S^{SP}$  com o EtOH (de 37%), que resulta em uma melhor interação com um solvente polar prótico. É interessante notar que o comportamento de  $\Delta G_S^{SP}$  é intermediário entre o encontrado para as fibras tratadas com ácidos e com NH<sub>4</sub>OH, sendo que o valor para a ACN encontrado para os ácidos tende a ser maior e para o NH<sub>4</sub>OH 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em água supercrítica (acima de 374 °C e 22,1 MPa).

**Tabela 1 – Energia de superfície dispersiva ( $\gamma_s^D$ ) e energia livre específica de adsorção ( $\Delta G_s^{SP}$ ) obtidas para as fibras em estudo.**

Amostra	$\gamma_s^D$ a 25 °C (mJ/m <sup>2</sup> )		$\Delta G_s^{SP}$ 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 <sub>3</sub> 1 h (80 °C)	45,00	0,9994	8,11	12,60	8,02	11,12
100% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 h (80 °C)	35,90	0,9993	16,29	11,92	13,06	18,09
100% CH <sub>3</sub> COOH 1 h (80 °C)	38,59	0,9993	7,40	8,12	6,88	9,02
100% NH <sub>4</sub> OH 1 h	37,02	0,9994	7,28	6,81	6,45	7,77
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /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 HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nestes dois casos, é claro o efeito do ácido na superfície das fibras, ou seja, o HNO<sub>3</sub> induz uma maior basicidade ( $K_b/K_a = 2,33$ ) e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 NH<sub>4</sub>OH, 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 (NH<sub>4</sub>OH,  $pK_a = +9,25$  a 25 °C) e de ácidos fortes (HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Em termos da constante, obtida para a fibra tratada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $pK_a = +9,25$  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 <sub>3</sub> 1 h (80 °C)	0,09	0,21	2,33	0,998
100% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 h (80 °C)	0,19	0,06	0,32	0,996
100% CH <sub>3</sub> COOH 1 h (80 °C)	0,09	0,12	1,33	0,998
100% NH <sub>4</sub> OH 1 h	0,09	0,06	0,67	0,9990
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /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 <sup>-</sup>	- 7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	- 3,9
HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	- 1,37
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	+ 4,75
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	+ 9,25
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+ 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  $S_{\text{BET}}$  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  $\Delta G_s^{SP}$  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 ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , respectivamente), resultando em menor interação com a fase móvel. Os valores de  $A_{\text{max}}$  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  $S_{\text{BET}}$  e de  $n_m$  indicam que, após o tratamento com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a superfície da fibra perde a capacidade de interação com a fase móvel comparada à FC pura, e os valores de  $A_{\text{max}}$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi semelhante ao encontrado para a fibra tratada com  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Ou seja, ficam evidentes as semelhanças entre esses dois tratamentos em comparação à FC.

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

Amostra	Isoterma de BET com octano			
	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$n_m$ (μmol/g)	$A_{\text{max}}$ (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 <sub>3</sub> 1 h (80 °C)	0,66	1,74	5,73	0,998
100% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 h (80 °C)	0,55	1,46	5,00	0,9991
100% CH <sub>3</sub> COOH 1 h (80 °C)	0,77	2,03	4,83	0,9995
100% NH <sub>4</sub> OH 1 h	0,89	2,36	5,26	0,997
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /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  $\text{NH}_4\text{OH}$ , sendo que o uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (que possui caráter mais básico do que o hidróxido em questão) conduz ao comportamento oposto. Os resultados com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mostram elevados valores de energia livre específica de adsorção para todos os solventes testados. Tratamentos com ácidos moderados ( $\text{HNO}_3$ ) ou fracos ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) introduzem maior grau de basicidade à fibra do que com  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 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.