

SÍNTESE DE CARBONOS MESOPOROSOS

Rodrigo Costa de Sousa

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D. Sc.

Prof. Lídia Chaloub Dieguez, D. Sc.

Prof. Vera Maria Martins Salim, D. Sc.

Prof. Lindoval Domiciano Fernandes, D. Sc.

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2009

Sousa, Rodrigo Costa de

Síntese de Carbonos Mesoporosos/ Rodrigo Costa de
Sousa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XXI, 142 p.:il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Lídia Chaloub Dieguez

Dissertação (Mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Química, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 132-142.

1. Carbonos. 2. Mesoporos. 3. Sílica Pirolisada. I. Silva,
Victor Luis dos Santos Teixeira da *et al.* II. Universidade
Federal dos Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia
Química. III Título.

DEDICATÓRIA

Dedico mais este trabalho primeiramente ao Senhor Deus Todo-Poderoso, que sempre me auxilia, em todos os momentos de minha vida. Jesus, com sua misericórdia, me acompanhou por mais este tempo e me fez chegar ao fim deste trabalho. Não posso me esquecer da Santíssima Virgem Maria, com o título de Nossa Senhora do Perpétuo Socorro, que me socorreu nos momentos em que eu mais precisei, levando sem demora as minhas necessidades a Deus. E quanto à minha querida mãe, que com tanto amor e dedicação me fez chegar até aqui. Ela, que sempre ouviu os meus lamentos, dirigindo suas súplicas a Deus por mim, e se alegrando comigo nos momentos felizes, é tão dona deste trabalho quanto eu.

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus que um dia deu a brilhante idéia à Heros e ao Pe. Antônio de iniciarem lá na Paróquia de Nossa Senhora do Rosário de Pompéia o curso de pré-vestibular. Foi lá que tudo começou.

À Santíssima Virgem Maria que tanto me defende.

À minha mãe que tanto me auxilia.

Ao querido Frei Bruno que, com suas orações, conseguiu de Deus muitas graças para mim.

A todos aqueles que já me fizeram algum bem. Bem me lembro das palavras de D. Diva: “Agradeça fazendo suas orações por mim”.

A todos aqueles pelos quais tive e ainda tenho tanto afeto, mas que já se foram. Jamais me esquecerei das alegrias que me deram.

Aos meus parentes mais próximos, igualmente aos meus amigos que comigo se alegraram ao saber do meu ingresso no mestrado. A eles agradeço pela amizade e companheirismo.

Aos meus novos amigos, os quais formamos a Turma MSc. 2007. Sempre os levarei comigo, sobretudo àqueles que tive mais convivência: Adit, Bianca, Ivone, Leandro e Priscila. Que Deus lhes acompanhe sempre.

E quanto aos meus queridos irmãos ruralinos: Alan, Ana Paula, Diogo, Fred, Julio, Lilian, Thiago e Willian, o que posso dizer? Cada vez mais me sinto entre irmãos. Mesmo estando longe, volto meu pensamento a eles, desejando-lhes todo o bem. Irmãos, que sempre possamos contar uns com os outros.

Também não poderia deixar de agradecer a duas pessoas especiais: a professora Lídia e o professor Victor. Quantas reuniões, idéias, discussões, opiniões, tudo para o meu bem. De fato, são pessoas com uma vivência profissional incrível, que merecem os meus cumprimentos e agradecimentos.

E quanto ao PEQ? Que lugar incrível, de puro e pleno saber. Aos professores, sobretudo aqueles os quais tive a oportunidade de ser aluno, os meus mais sinceros agradecimentos.

À Paula, da secretaria, que tantas vezes me atendeu com tanta presteza.

Jamais poderei me esquecer do NUCAT. Vocês são incríveis.

Por último, mas não menos importante, à minha querida namorada, Patrícia.

Louvado seja nosso Senhor Jesus Cristo!
Para sempre seja louvado!

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SÍNTESE DE CARBONOS MESOPOROSOS

Rodrigo Costa de Sousa

Junho/2009

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Lídia Chaloub Dieguez

Programa: Engenharia Química

Esta dissertação apresenta um método para a síntese de materiais mesoporosos de carbono utilizando-se sucrose e uma fonte de sílica comercial não porosa, a Aerosil (Degussa). Obtido o carbono, foi feita a funcionalização de sua superfície de modo a aumentar o número de grupamentos oxigenados. Na síntese, foram avaliados os seguintes parâmetros: tempo de agitação entre os reagentes sucrose, sílica e a solução de ácido sulfúrico; quantidade e concentração de ácido fluorídrico usado para a remoção da sílica; razão mássica sucrose/sílica e temperatura de remoção da sílica. Os materiais foram caracterizados por técnicas de fisissorção de N₂, termogravimetria, fluorescência e difratometria de raios-X (FRX e DRX) e espectrometria Raman. Verificou-se que o tempo de mistura dos reagentes, a quantidade e a concentração de ácido fluorídrico não influenciam nas propriedades texturais dos carbonos sintetizados. Contudo, a diminuição da razão mássica sucrose/sílica causa aumentos significativos na área e volume de mesoporos. Também verificou-se que os microporos estão associados à exotermicidade da reação de remoção da sílica. Na funcionalização avaliou-se o tempo de mistura entre o carbono e a solução de peróxido de hidrogênio (30% V/V), sendo o material caracterizado por Espectroscopia no Infra-vermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Decomposição à Temperatura Programada (TPD) e Redução à Temperatura Programada (TPR). Os resultados de FTIR e TPD mostraram que maiores tempos de mistura entre o carbono e H₂O₂ resulta em materiais mais funcionalizados, sendo verificado o aumento no número de hidroxilas, carboxilas e lactonas, sendo também verificado um abaixamento na temperatura em que se inicia a queima mas se mantendo a temperatura de início da formação de metano na análise de TPR.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYNTHESIS OF MESOPOROUS CARBONS

Rodrigo Costa de Sousa

June/2009

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Lídia Chaloub Dieguez

Department: Chemical Engineering

This dissertation presents a method for the synthesis of carbon mesoporous materials using sucrose and a source of non porous commercial silica, the Aerosil (Degussa). The synthesized mesoporous carbon was submitted to a treatment in order to functionalize its surface. In the mesoporous carbon synthesized it was studied the following parameters: time of stirring of the sucrose, silica and sulphuric acid; fluoridric acid concentration; fluoridric acid quantity in relation to the estequiometric relation; silica/sucrose mass ratio and temperature for silica removal. The materials were characterized by nitrogen phisorssoption, thermogravimetry, X-rays fluorescence spectrometry, X-ray diffraction (XRD) and Raman spectrometry. It was verified that the mixing time of the reagents, the fluoridric acid concentration and quantity did not influence in the textural properties of the mesoporous carbon obtained. However, reducing the sucrose/silica mass ratio causes relevant increase of the surface area and mesopore volume. It could be infered that micropores presence were associated to the silica removal exothermicity. To funcionalized the mesoporous carbon samples, they were treated with aquous H_2O_2 solution (30%) during several time intervals. The materials were characterized by FTIR, TPR and TPD. In the functional process, the results showed that longer periods of mixing carbon and H_2O_2 result in better functionalized materials, being also verified a reduction in the initial temperature of its burning, but maintaining the initial temperature of formation of methane in the TPR analysis.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1.	SÍNTESE DOS CARBONOS POROSOS	4
2.1.1.	O TRABALHO PRECURSOR E MOTIVADOR	4
2.1.2.	OS PRIMEIROS CARBONOS MESOPOROSOS	5
2.2.	AS FAMÍLIAS DOS CARBONOS MESOPOROSOS	9
2.2.1.	OS MATERIAIS SINTETIZADOS A PARTIR DE SILICATOS	10
2.2.2.	OS MATERIAIS SINTETIZADOS A PARTIR DE SÍLICA COLOIDAL	29
2.2.3.	OS MATERIAIS SINTETIZADOS A PARTIR DE SÍLICA AEROSIL	48
2.3.	A FUNCIONALIZAÇÃO DOS CARBONOS MESOPOROSOS	54
2.4.	UTILIZAÇÃO DOS CARBONOS MESOPOROSOS	60
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	76
3.1.	SÍNTESE DOS MATERIAIS DE CARBONO	76
3.1.1.	MATERIAIS UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS MATERIAIS DE CARBONO	76
3.1.2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A SÍNTESE DOS MATERIAIS DE CARBONO	76
3.3.	CARACTERIZAÇÃO	84
3.3.1.	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)	84
3.3.2.	TERMOGRAVIMETRIA	84
3.3.3.	FISSORÇÃO DE N₂	84
3.3.4.	ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)	85

3.3.5.	DECOMPOSIÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)	85
3.3.6.	REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	86
3.3.7.	ESPECTROSCOPIA RAMAN	87
3.3.8.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	87
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
4.1.	DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE SÍNTESE DOS CARBONOS MESOPOROSOS	89
4.1.1.	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE MISTURA ENTRE OS REAGENTES	89
4.1.2.	INFLUÊNCIA DO EXCESSO TEÓRICO DE ÁCIDO FLUORÍDRICO UTILIZADO NA REMOÇÃO DA SÍLICA	94
4.1.3.	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO FLUORÍDRICO	95
4.1.4.	VARIAÇÃO NA RAZÃO MÁSSICA SUCROSE/SÍLICA.....	100
4.1.5.	REPRODUTIBILIDADE DA SÍNTESE DOS MATERIAIS DE CARBONO.....	105
4.1.6.	EFEITO DA SÍLICA E DA SUA REMOÇÃO SOBRE A TEXTURA DO MATERIAL DE CARBONO	105
4.1.7.	VARIAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DA SÍLICA NÃO POROSA EMPREGADA COMO “ <i>TEMPLATE</i> ”	109
4.2.	FUNCIONALIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE CARBONO.....	111
4.2.1.	ANÁLISE DE MATERIAIS DE CARBONO POR FTIR ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO OXIDATIVO.....	112
4.2.2.	DECOMPOSIÇÃO DOS GRUPAMENTOS OXIGENADOS E EFEITO DA FUNCIONALIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES TEXTURAIS DO CARBONO	118
4.2.3.	RESISTÊNCIA DOS CARBONOS AO TRATAMENTO DE REDUÇÃO.....	123
5.	CONCLUSÕES	128
5.1.	CONCLUSÕES	128

5.2.	SUGESTÕES	130
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Micrografia de MEV da amostra de carbono obtida a partir de esferas de sílica com 200 nm de diâmetro (ZAKHIDOV <i>et al.</i> , 1998).....	5
Figura 2.2: Esquema da síntese do carbono mesoporoso a partir do silicato: (a) MCM-48, (b) MCM-48 + sucrose carbonizada e (c) CMK-1 após a remoção da MCM-48 (RYOO <i>et al.</i> , 1999).	7
Figura 2.3: Mudanças no difratograma durante a síntese da CMK-1: (a) Silicato mesoporoso MCM-48, (b) MCM-48 + sucrose, após a carbonização e (c) CMK-1 (RYOO <i>et al.</i> , 1999).	8
Figura 2.4: Isotermas de fisissorção de N ₂ e distribuição do tamanho de poros da amostra de carbono mesoporoso sintetizada por JUN <i>et al.</i> (2000a).	11
Figura 2.5: Imagens de MET da amostra de carbono mesoporoso sintetizado por JUN <i>et al.</i> (2000a).....	12
Figura 2.6: Resultados de DRX da amostra de carbono mesoporoso sintetizado por JUN <i>et al.</i> (2000a).....	12
Figura 2.7: DRX a baixos ângulos das amostras de silicato e de carbono sintetizados por KIM & PINNAVAIA (2001).	14
Figura 2.8: Difratogramas das amostras de silicato e de carbono sintetizados por LEE <i>et al.</i> (2002).	15
Figura 2.9: Difratogramas das amostras (a) MCM-48 e (b) carbono, ambos com simetria do tipo <i>Ia3d</i> . Figura referente ao artigo de YANG <i>et al.</i> (2002).....	17
Figura 2.10: Difratogramas das amostras de silicato e carbono sintetizados por ZHANG <i>et al.</i> (2002).	18

Figura 2.11: Isotermas e distribuição de poros da SBA-15 e dos carbonos sintetizados por ZHANG <i>et al.</i> (2002).	19
Figura 2.12: Imagens de MET para o material de carbono (a) no plano paralelo e (b) perpendicular aos poros (ZHANG <i>et al.</i> , 2002).	19
Figura 2.13: Diagrama esquemático para a síntese dos carbonos mesoporosos através da polimerização <i>in-situ</i> de silicato de sódio e sucrose (HAN <i>et al.</i> , 2003a).....	20
Figura 2.14: Imagens de MET de (a) Meso-nano-S e (b) Meso-nano-C. E, <i>inset</i> , micrografias de MEV (LEE <i>et al.</i> , 2003a).....	24
Figura 2.15: Esquema da síntese do carbono SMC-1 dada por HAN & HYEON (1999a).	29
Figura 2.16: Esquema da estratégia formulada para a obtenção do carbono mesoporoso com estreita distribuição de poros (HAN & HYEON, 1999b).....	31
Figura 2.17: Distribuição do diâmetro de poros de isotermas de fisissorção de N ₂ dos carbonos sintetizados com (linha contínua) e sem surfactante (linha pontilhada) (HAN & HYEON, 1999b).....	31
Figura 2.18: Resultados de fisissorção de N ₂ variando-se o pH do meio reacional para a amostra com razão molar 1 resorcinol: 2 formaldeído: 7,5 SiO ₂ : 86 H ₂ O (HAN <i>et al.</i> , 2000).....	32
Figura 2.19: Resultado de adsorção do ácido Direct-blue 78 sobre os carbonos e os carvões comerciais (HAN <i>et al.</i> , 2000).	34
Figura 2.20: Micrografia de MET da amostra de carbono. Figura referente ao artigo de JARONIEC <i>et al.</i> (2001).	35
Figura 2.21: Resultados de fisissorção de N ₂ para a amostra de carbono sintetizada por YU <i>et al.</i> (2001).....	36

Figura 2.22: Imagens de MET da amostra de carbono sintetizada por YU <i>et al.</i> (2001).	37
Figura 2.23: Micrografia de MEV para a amostra de carbono sintetizada por KANG <i>et al.</i> (2002).	38
Figura 2.24: Isotermas de fisissorção de N ₂ para as amostras de SMC-1 (e) e SMC-3 (f) (HAN <i>et al.</i> , 2003b).	40
Figura 2.25: Micrografia de MET da amostra de carbono sintetizada por PANG <i>et al.</i> (2004).	41
Figura 2.26: À esquerda, DRX e Raman da amostra de carbono antes e depois da grafitação e à direita, micrografia de MET do material grafitado (YOON <i>et al.</i> , 2005).	42
Figura 2.27: Resultado de distribuição de poros das amostras de carbono, variando-se o tempo de tratamento oxidativo (queima), onde (a): 0 min, (b) 20 min e (c) 60 min (BÖHME <i>et al.</i> , 2005).	46
Figura 2.28: Resultados de fisissorção de N ₂ , onde M _{Aerosil} é o material de carbono preparado a partir de sílica Aerosil e M _{sem sílica} é o carbono preparado somente com sucrose (SILVA <i>et al.</i> , 2006).	49
Figura 2.29: Resultados de FTIR para as amostras de sílica Aerosil + sucrose antes da carbonização, e a amostra de carbono resultante (SILVA <i>et al.</i> , 2006).	50
Figura 2.30: Esquema do procedimento de síntese para o carbono MCS sintetizado por W. LI <i>et al.</i> (2007a).	51
Figura 2.31: À esquerda, micrografia de MET da sílica Aerosil 200 e à direita, micrografia se MET da amostra de carbono sintetizada por W. LI <i>et al.</i> (2007a).	52
Figura 2.32: (a) Análise de DRX e (b) análise de Raman da estrutura de carbono sintetizada por W. LI <i>et al.</i> (2007a).	53

Figura 2.33: Resultados de fisissorção de N ₂ para a amostra de carbono sintetizada por W. LI <i>et al.</i> (2007a).	54
Figura 2.34: Difrátogramas das amostras de carbono antes e depois do tratamento com H ₂ O ₂ (LU <i>et al.</i> , 2005).	56
Figura 2.35: Difrátogramas das amostras de carbono sintetizadas por LÁZARO <i>et al.</i> (2007).	59
Figura 2.36: Perfil de TPD da amostras CMK-3/Nd ₂ . As curvas pontilhadas são as decomposições das Gaussianas (LÁZARO <i>et al.</i> , 2007).	60
Figura 2.37: (a) Micrografia de MET da estrutura de carbono e (b) esquema da estrutura da SBA-15 (JOO <i>et al.</i> 2001).	61
Figura 2.38: Esquema de formação dos carbonos porosos a partir de sítios ácidos de Al ou H ₂ SO ₄ (YU <i>et al.</i> , 2002).	63
Figura 2.39: Materiais de carbono (a) obtidos pela polimerização com H ₂ SO ₄ e (b) obtidos pela polimerização com Al (YU <i>et al.</i> , 2002).	64
Figura 2.40: Micrografia de MEV do material de carbono, antes da impregnação do metal, da amostra preparada com partículas de SiO ₂ até 25 nm (CHAI <i>et al.</i> , 2004). ...	67
Figura 2.41: Isotermas de adsorção para N ₂ , O ₂ , CH ₄ e CO ₂ , a 298 K, sob o material de carbono sintetizado por L. ZHOU <i>et al.</i> (2005).	69
Figura 2.42: Esquema das rotas de síntese para (a)→(d) NiOCMK e (a)→(e) CMK-3 (CAO <i>et al.</i> , 2007).	70
Figura 2.43: Resultado da análise de fisissorção de N ₂ para (a) amostra de SBA-15 e (b) NiO em CMK-3 (NiOCMK) (CAO <i>et al.</i> , 2007).	71
Figura 3.1: Esquema das etapas da síntese dos carbonos porosos.	77
Figura 3.2: Esquema da síntese dos carbonos porosos.	79

Figura 4.1: Distribuição do diâmetro dos poros das amostras variando-se o tempo de mistura entre os reagentes.....	90
Figura 4.2: Perfil da análise de TG para a amostra 2/1; 12,5; 48; 4.....	92
Figura 4.3: Difractogramas de raios-X para as amostras em diferentes etapas da síntese.	98
Figura 4.4: Espectroscopia Raman da amostra 2/1; 1; 48; 2.	99
Figura 4.5: Isotermas de fisissorção das amostras variando-se a razão mássica sucrose/sílica.....	102
Figura 4.6: Distribuição do diâmetro de poros dos materiais sintetizados variando-se a razão mássica sucrose/sílica. A distribuição de poros foi calculada empregando-se o ramo de adsorção da isoterma.	104
Figura 4.7: Comparação das isotermas de fisissorção das amostras sintetizadas com e sem controle de temperatura na etapa de remoção da sílica pelo ácido fluorídrico (0,5/1; 1; 48; 2; (-5) e 0,5/1; 1; 48; 2).	108
Figura 4.8: Distribuição do diâmetro de poros das amostras sintetizadas com e sem controle da temperatura na etapa de remoção da sílica pelo ácido fluorídrico (0,5/1; 1; 48; 2 e 0,5/1; 1; 48; 2; (-5)).	109
Figura 4.9: Isoterma de fisissorção de N ₂ para o material obtido a partir de Aerosil 50.	111
Figura 4.10: Espectros de FTIR da SiO ₂ e da amostra sucrose/sílica carbonizada (2/1; 1; sem ácido fluorídrico).....	113
Figura 4.11: Espectros de FTIR do material de carbono antes e após a remoção da sílica por tratamento com ácido fluorídrico.	114
Figura 4.12: Espectros de FTIR para a amostras de carbono (2/1; 1; 48; 2) funcionalizadas com H ₂ O ₂ , por diferentes tempos, e a amostra não funcionalizada....	115

Figura 4.13: Comparação dos espectros de FTIR para a amostras de carbono 1/1; 1; 48; 2 não funcionalizada e funcionalizada com H ₂ O ₂ por 96 h.	116
Figura 4.14: Perfil da análise de TG para a amostra 2/1; 1; 48; 2; (48).	117
Figura 4.15: Perfis de TPD das amostras de carbono 2/1 não funcionalizada e funcionalizada com H ₂ O ₂ por 48 h.	118
Figura 4.16: Perfis de formação de H ₂ O (íons m/z=18 e m/z=17) e CH ₄ (íon m/z=16) obtidos durante o TPR da amostra 1/1; 1; 48; 2.	124
Figura 4.17: TPR acompanhado por espectroscopia de massas da amostra 1/1; 1; 48; 2.	125
Figura 4.18: Perfis de TPR do íon m/z=15 da amostra 1/1; 1; 48; 2 antes e após a funcionalização por 96 h.	126

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Exemplo de alguns grupos científicos que sintetizaram carbonos mesoporosos. Entre parênteses encontra-se o material utilizado na síntese.....	10
Tabela 2.2: Resultados de fisissorção de N ₂ e DRX das amostras de silicato e de carbono sintetizadas por KIM & PINNAVAIA (2001).....	13
Tabela 2.3: Variação da razão HTAB:C ₁₆ EO ₈ e mudanças nas propriedades texturais da SBA-15 e, conseqüentemente, dos carbonos mesoporosos. Adaptado do artigo de LEE <i>et al.</i> (2002).	15
Tabela 2.4: Análise textural dos materiais de carbono. Tabela adaptada de ZHANG <i>et al.</i> (2002).	18
Tabela 2.5: Mudanças nas propriedades texturais dos carbonos para diferentes razões molares sucrose/HCl. Adaptado de HAN <i>et al.</i> (2003a).	21
Tabela 2.6: Mudanças nas propriedades texturais dos carbonos a diferentes temperaturas de reação. Adaptado de HAN <i>et al.</i> (2003a).....	21
Tabela 2.7: Propriedades texturais dos carbonos. Adaptado de FUERTES & NEVSKAIA (2003a).	22
Tabela 2.8: Resumo dos trabalhos apresentados na seção 2.2.1 constando as principais propriedades texturais dos materiais de carbono obtidos.	28
Tabela 2.9: Resultados de fisissorção de N ₂ para os carbonos e os carvões ativados comerciais, variando-se a razão molar SiO ₂ :resorcinol (HAN <i>et al.</i> , 2000).	33
Tabela 2.10: Resultados de fisissorção de N ₂ para as amostras de carbono. X é igual a razão molar SiO ₂ :resorcinol (HAN <i>et al.</i> , 2003b).	39

Tabela 2.11: Resultado das análises de fisissorção de N ₂ para os carbono sintetizados, variando-se a quantidade de sucrose e H ₂ SO ₄ . Tabela adaptada de BÖHME <i>et al.</i> (2005).	44
Tabela 2.12: Resumo dos trabalhos apresentados na seção 2.2.2 constando as principais propriedades texturais dos materiais de carbono obtidos.	47
Tabela 2.13: Resumo dos trabalhos apresentados na seção 2.2.3 constando as principais propriedades texturais dos materiais de carbono obtidos.	54
Tabela 2.14: Resultado de fisissorção de N ₂ para as amostras de carbono antes e depois de tratadas com H ₂ O ₂ a 30 %. Adaptada de LU <i>et al.</i> (2005).	57
Tabela 2.15: Código das amostras de carbono sintetizadas por LÁZARO <i>et al.</i> (2007).	58
Tabela 2.16: Suportes e respectivos códigos dos materiais sintetizados por LEE <i>et al.</i> (2003b).	65
Tabela 2.17: Resultados de fisissorção de N ₂ para os materiais sintetizados por LEE <i>et al.</i> (2003b).	65
Tabela 2.18: Resultados de fisissorção de N ₂ para as amostras de carbono sintetizadas por L. LI <i>et al.</i> (2007).	72
Tabela 2.19: Resultados para os tamanhos de partícula e a conversão do NH ₃ e produção de H ₂ das amostras de carbono sintetizadas por L. LI <i>et al.</i> (2007).	74
Tabela 2.20: Resultados de fisissorção de N ₂ e capacidade de adsorção de CO ₂ das amostras de carbono sintetizadas por DELANEY <i>et al.</i> (2008).	75
Tabela 3.1: Identificação das amostras sintetizadas utilizando-se sílica Aerosil 200. ...	81
Tabela 3.2: Identificação das amostras sintetizadas com diferentes temperaturas para a remoção da sílica.	81
Tabela 3.3: Identificação das amostras utilizando-se sílica Aerosil 50 e 200.	82

Tabela 3.4: Identificação das amostras de carbono funcionalizadas.	83
Tabela 4.1: Influência do tempo de mistura entre os reagentes.....	89
Tabela 4.2: Comparação entre as propriedades texturais do material obtido neste trabalho e as do obtido por SILVA <i>et al.</i> (2006).	90
Tabela 4.3: Porcentagem de resíduo na análise de TG das amostras sintetizadas, variando-se o tempo de agitação dos reagentes.	91
Tabela 4.4: Duplicata da análise de TG.....	93
Tabela 4.5: Influência da quantidade de ácido fluorídrico sobre a textura do material.	94
Tabela 4.6: Porcentagem de resíduo na análise de TG, variando-se a quantidade estequiométrica de ácido fluorídrico.	95
Tabela 4.7: Influência da variação da concentração de ácido fluorídrico sobre a textura do material.	96
Tabela 4.8: Composição química dos carbonos sintetizados empregando-se diferentes concentrações de ácido fluorídrico na remoção do SiO ₂	97
Tabela 4.9: Influência da razão mássica sucrose/sílica sobre as propriedades texturais do material.	101
Tabela 4.10: Reprodutibilidade da síntese dos materiais de carbono.....	105
Tabela 4.11: Análise textural do material nas diferentes etapas da síntese.....	106
Tabela 4.12: Influência da temperatura de remoção da sílica sobre as propriedades texturais do material.	107
Tabela 4.13: Resultado de fisissorção de N ₂ para o material de carbono obtido a partir de Aerosil 50.....	110
Tabela 4.14: Quantidades de CO e CO ₂ formados durante análise de TPD, da amostra 2/1; 1; 48; 2 antes e após a funcionalização por 48 e 96 h.	120

Tabela 4.15: Quantificação de CO e CO ₂ referente à amostra 1/1; 1; 48; 2 antes e após a funcionalização.....	120
Tabela 4.16: Análise textural do material de carbono 2/1 funcionalizado com H ₂ O ₂ e sua referência não funcionalizada.....	121
Tabela 4.17: Análise textural do material de carbono 1/1 funcionalizado com H ₂ O ₂ ..	122
Tabela 4.18: Comparativo da funcionalização por 96 h das amostras 1/1 e 2/1.	123
Tabela 4.19: Quantidade do metano (m/e=15) evoluído durante a análise de TPR.....	126

1. INTRODUÇÃO

Uma classe especial de materiais para a catálise heterogênea são os sólidos porosos, e dentre estes, as peneiras moleculares. Estas possuem esse nome pelo fato de apresentarem cavidades e/ou poros de dimensões bem definidas em sua estrutura, permitindo a entrada seletiva das moléculas em seu interior, de acordo com o tamanho cinético das mesmas. Certamente os materiais mais representativos deste grupo são os silicatos, nos quais se encontram as zeólitas e os OMS (*Ordered Mesoporous Silicate*). Porém, tem-se desenvolvido novos materiais mesoporosos, apresentando estrutura composta de carbono. Materiais de carbono são conhecidos pela alta resistência mecânica, estabilidade aos diferentes meios reacionais e a uma menor taxa de formação de coque em sua superfície. Contudo, os materiais de carbono são também lembrados pelo comprometimento de sua estrutura quando expostos ao aquecimento e à atmosferas oxidantes e redutoras.

Os materiais de carbono mesoporosos podem ser classificados em dois grupos: OMC (*Ordered Mesoporous Carbons*) e os materiais de carbono que não apresentam ordenamento em sua estrutura. Os OMC são materiais que em sua síntese utilizam-se algum OMS. Logo, estes materiais apresentarão uma estrutura porosa que é o negativo daquela que lhe deu origem. O outro grupo dos materiais mesoporosos de carbono é o que utiliza sílica, comumente sílica coloidal. A utilização da sílica coloidal é preferível pelo seu baixo custo frente aos OMS, porém a utilização do OMS garante a formação de um material de carbono apresentando poros interconectados, o que não ocorre com os materiais preparados a partir da sílica coloidal.

De acordo com PATRICK (1995), embora o uso do carbono como suporte de catalisadores apresente alguns problemas, algumas características lhe são muito valiosas e não encontradas em nenhum outro suporte. No entanto, suportes de carbono somente podem ser usados em reações catalíticas sob condições em que o carbono é não reativo: por exemplo, sabe-se que em temperaturas acima de 700 K, Fe suportado em carbono exibe grande perda de massa em reações de hidrogenação devido à formação de metano, indicando a gaseificação do carbono com hidrogênio. Isso significa que carbono suportando Fe pode ser usado em reações de hidrogenação somente a temperaturas inferiores a 700 K, quando o carbono é estável. Reações envolvendo oxigênio restringem-se a temperaturas abaixo de 500 K. Outro possível inconveniente do suporte de carbono é o fato da regeneração ser difícil. Entretanto, isto pode ser uma vantagem quando se deseja recuperar a fase ativa, já que isto pode ser feito pela simples queima do suporte.

Algumas das vantagens em se utilizar suportes de carbono são listadas a seguir:

- Carbonos são resistentes a meio ácidos ou básicos, o que muitas vezes não é possível para outros suportes: isso significa que se a reação catalítica for conduzida em meio corrosivo, uma solução é utilizar suportes de carbono.
- A estrutura é estável a altas temperaturas. Enquanto as cavidades das zeólitas colapsam quando aquecidas a temperaturas acima de 1000 K, algumas peneiras de carbono são estáveis à temperaturas acima de 1700 K. A estabilidade do carbono a altas temperaturas minimiza a sinterização da fase ativa na superfície do suporte.
- Suportes de carbono podem ser sintetizados de modo a obter uma distribuição de poros adequada para dada aplicação prática, se o precursor e o método de preparação forem escolhidos corretamente.

- Carbonos podem ser produzidos com propriedades de troca iônica para aumentar a adsorção do precursor e aumentar a dispersão da fase ativa.
- Carbonos podem ser feitos mais ou menos hidrofílicos dependendo do precursor e das condições de preparação. Os carbonos exibem muito menos características hidrofílicas que zeólitas ou outros materiais óxidos.
- Do ponto de vista prático, uma vantagem do carbono é que metais caros são prontamente recuperados pela queima do suporte.
- Finalmente, carbonos podem ser preparados a baixo custo quando comparados aos suportes tradicionais tais como alumina, silicatos ou zeólitas.

Dentro desse contexto, este trabalho teve como meta sintetizar um material de carbono mesoporoso com elevada área específica, a partir de uma fonte de sílica não porosa comercial: a Aerosil (Degussa).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Síntese dos Carbonos Porosos

2.1.1. O trabalho precursor e motivador

No artigo de ZAKHIDOV *et al.* (1998), foi reportada a obtenção de uma estrutura de carbono apresentando macroporosidade, com um perfeito ordenamento. Esta foi, certamente, a idéia que deu origem à obtenção dos carbonos mesoporosos..

ZAKHIDOV *et al.* (1998) utilizaram opalas sintéticas na síntese de um material de carbono visando o controle na porosidade. Nessas opalas, que são esferas de sílica altamente ordenadas, foi feita a infiltração de compostos orgânicos. Ao todo, três métodos foram utilizados: rota fenólica, deposição química de vapor (CVD) e intensificação de plasma por CVD. No método de rota fenólica, uma lâmina de opala de espessura milimétrica foi imersa em resina furfuril-fenólica e a mistura foi curada entre 353-403 K por 7 dias. Em seguida, o material foi tratado por 10 min em plasma de oxigênio, para remover a resina fenólica residual, e então submetido à carbonização em atmosfera de Argônio por 1 h a 1173-1273 K. As esferas de SiO₂ foram removidas com solução 48% de ácido fluorídrico (ácido fluorídrico), por 3 h. Os materiais apresentavam porosidade, devido a remoção das esferas de sílica, com cavidades esféricas e interconexão entre seus poros, provocada pelo contato entre as esferas de sílica da opala, antes da infiltração da resina fenólica, conforme pode ser observado na Figura 2.1.

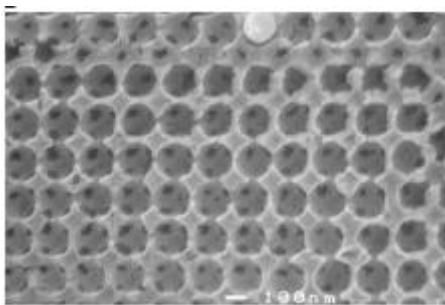


Figura 2.1: Micrografia de MEV da amostra de carbono obtida a partir de esferas de sílica com 200 nm de diâmetro (ZAKHIDOV *et al.*, 1998).

Pelo método CVD verifica-se a obtenção de um material com características semelhantes ao obtido pelo método da rota fenólica, sendo informado que mantendo-se o material em atmosfera inerte por 2 h a 2273 K, consegue-se grafitar o material, o que pode ser verificado pela intensificação da banda em 1585 cm^{-1} da espectroscopia Raman. Pelo método de intensificação de plasma por CVD, verifica-se a formação de uma estrutura de carbono do tipo *foam*.

2.1.2. Os primeiros carbonos mesoporosos

Após a publicação do trabalho anteriormente descrito, foram publicados diversos artigos relatando a obtenção de materiais de carbono mesoporosos, sendo o primeiro deles o trabalho de RYOO *et al.* (1999). Daí por diante, intensificaram-se os esforços na obtenção de materiais mesoporosos com menor custo. A modificação e inovação em cada estudo encontra-se na estrutura que é utilizada como “molde” para a estrutura de carbono a ser sintetizada.

Como poderá ser notado, para a obtenção dos carbonos mesoporosos a idéia é sempre a mesma: toma-se uma matriz de sílica ou silicato, faz-se a infiltração da fonte de carbono precursora nessa matriz e, em seguida, promove-se a remoção da matriz. Portanto, a matriz de sílica ou silicato serve como um molde para a formação da

estrutura de carbono. A fonte de carbono preenche os espaços vazios existentes, formando assim uma estrutura que poderá ser como um negativo da matriz.

RYOO *et al.* (1999) utilizaram uma amostra de MCM-48, que é um silicato mesoporoso altamente ordenado. Para a sua síntese, 1,0 g de MCM-48 foi misturada à uma solução contendo 1,25 g de sucrose, 0,14 g de H₂SO₄ e 6,0 g de água. A mistura resultante foi então seca em forno a 473 K. Ao material resultante era adicionada uma nova solução de sucrose: 0,75 g de sucrose, 0,08 g de H₂SO₄ e 6,0 g de água, seguido novamente de aquecimento a 473 K. O material foi então carbonizado a 1073-1373 K, sob vácuo. Em seguida, para remover o silicato, o material foi mantido sob agitação em uma solução 2,5% (m/m) de hidróxido de sódio (NaOH), dissolvida em uma mistura 1:1 em volume de água e etanol, por duas vezes a 373 K. A estrutura de carbono foi então filtrada e seca, sendo denominada CMK-1. O esquema da síntese é mostrado na Figura 2.2.

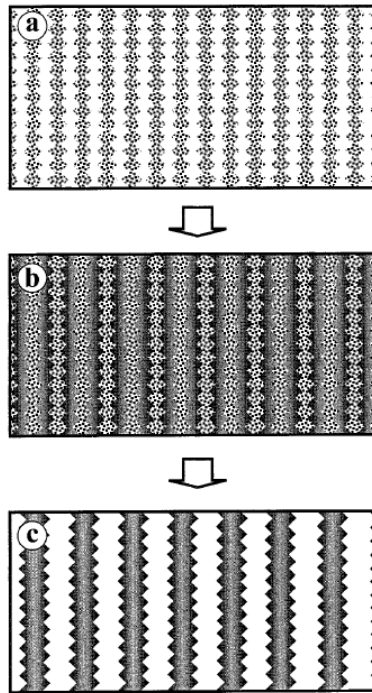


Figura 2.2: Esquema da síntese do carbono mesoporoso a partir do silicato: (a) MCM-48, (b) MCM-48 + sucrose carbonizada e (c) CMK-1 após a remoção da MCM-48 (RYOO *et al.*, 1999).

A análise por DRX da estrutura de carbono mostrou uma reflexão referente ao plano (110), que não é pertencente aos picos característicos da fase MCM-48. A princípio poderia se imaginar que a estrutura formada seria um negativo da estrutura MCM-48. Porém, se assim fosse, a mesma apresentaria os picos característicos dessa fase, o que não ocorreu. A análise é mostrada na Figura 2.3. Logo, observou-se uma mudança estrutural. Ainda pela análise de difratometria de raios-X (DRX), foi calculada a espessura da parede da MCM-48, como sendo de 1,3 nm, e o diâmetro de poro da mesoestrutura de carbono, pela isoterma de adsorção de Ar, como sendo igual a 3 nm. Logo, esse resultado confirma a afirmação feita a partir dos resultados de DRX, pois caso fosse um simples negativo da estrutura do silicato, o diâmetro de poro da estrutura de carbono seria do mesmo tamanho ou muito próximo da espessura da parede da MCM-48.

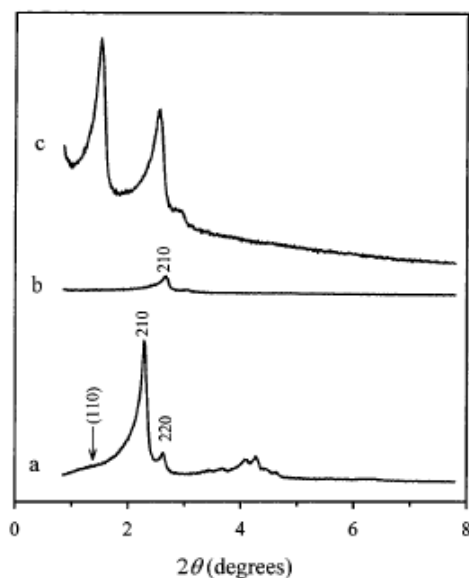


Figura 2.3: Mudanças no difratograma durante a síntese da CMK-1: (a) Silicato mesoporoso MCM-48, (b) MCM-48 + sucrose, após a carbonização e (c) CMK-1 (RYOO *et al.*, 1999).

Análise por espectroscopia Raman da amostra CMK-1 mostrou bandas largas em 1350 e 1590 cm^{-1} , indicando uma estrutura com baixo ordenamento à curtas distâncias. A análise por fisissorção de Ar apresentou resultados de área específica igual a $1350\text{ m}^2/\text{g}$, dado pelo método BET.

No mesmo ano em que foi publicado o artigo de RYOO *et al.* (1999), LEE (1999) de forma independente também obtiveram um material de carbono, também utilizando a MCM-48, obtendo um resultado similar.

LEE *et al.* (1999) primeiramente sintetizaram uma amostra de MCM-48 e, em seguida, fizeram a aluminização desta amostra de modo a obter sítios ácidos para a polimerização dos precursores de carbono. A incorporação de fenol e formaldeído a este silicato aluminizado foi realizada sob pressão reduzida, a 363 K por 12 h . A polimerização do fenol e do formaldeído foi promovida pelos sítios ácidos gerados pela presença do Al. O material formado foi carbonizado sob atmosfera de N_2 , com taxa de $5\text{ K}/\text{min}$, até 973 K , permanecendo nesta temperatura por 7 h . Para a retirada da

estrutura de silicato utilizou-se solução de ácido fluorídrico (ácido fluorídrico) a 48%. A estrutura de carbono sintetizada foi denominada SNU-1.

Resultados de DRX mostraram que o material de carbono apresentou os mesmos picos característicos da MCM-48, indicando um mesmo ordenamento. A análise das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da estrutura mostrou imagens de poros de 2 nm de diâmetro. Por fisissorção de N₂, a estrutura de carbono apresentou 1257 m²/g de área específica (calculado pelo método BET) e diâmetro médio de poros de 2,3 nm (calculado pelo método BJH). Também foi feito o teste do material como capacitor eletroquímico de dupla camada (EDLC) que, comparando seu resultado com um carbono ativado comumente utilizado, MSC-25, mostrou-se superior.

2.2. As Famílias dos Carbonos Mesoporosos

Com a publicação de novos artigos, o que se nota é a nomeação dos materiais de acordo com o grupo científico que o produziu e as modificações nas fontes de sílica ou silicatos utilizados. Também é atribuída a sigla de acordo com a fonte de carbono utilizada na síntese, mas isto acontece com menos frequência. Isto é exemplificado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Exemplo de alguns grupos científicos que sintetizaram carbonos mesoporosos. Entre parênteses encontra-se o material utilizado na síntese.

Grupo científico	
<i>RYOO</i>¹	<i>HAN</i>²
CMK-1 (MCM-48)	SNU-1 (MCM-48)
CMK-2 (SBA-1)	SNU-2 (HMS)
CMK-3 (SBA-15)	SMC-1 (Ludox)
CMK-4 (MCM-48)	SMC-2 (Ludox- CTABr)
CMK-5 (SBA-15)	SMC-3 (SNOWTEX-UP)

1- Ryoo, R. Materials Chemistry Laboratory, Department of Chemistry and Center for Molecular science, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon, Korea.

2- Han, S. School of Chemical Engineering and Institute of Chemical Process, Seoul National University, Seoul, Korea.

2.2.1. Os materiais sintetizados a partir de silicatos

Dando seqüência, os materiais de carbono foram sintetizados a partir dos mais diferentes silicatos. Isto lhes conferia diferentes propriedades texturais. Contudo, os materiais de carbono sempre apresentavam alta área e volume específicos.

JUN *et al.* (2000a) sintetizaram estruturas de carbono mesoporoso, da mesma forma que RYOO *et al.* (1999), porém utilizando como molde uma SBA-15, que apresenta mesoporos unidirecionais interligados por microporos, diferentemente da MCM-48, que apresenta mesoporos tridimensionais.

Para a síntese, foi feita uma suspensão com de 1 g de SBA-15, 1,25 g de sucrose, 0,14 g de H₂SO₄ e 5 g de água. Em seguida, a mistura foi seca por 6 h a 373 K, mantendo-se por mais 6 h a 473 K. Essa amostra obtida foi novamente suspensa em uma solução de sucrose contendo 0,8 g de sucrose, 0,09 g de H₂SO₄ e 5 g de água. Então, a amostra foi carbonizada a 1173 K, sob vácuo. Por fim, de modo a remover o

silicato, a amostra foi lavada duas vezes com solução 1 M de NaOH, 50% de etanol, a 373 K ou solução a 5% ácido fluorídrico, a temperatura ambiente. O material foi filtrado, lavando-se com etanol e seco a 373 K.

De acordo com as análises de fluorescência de raios X (FRX) e termogravimetria, após a segunda suspensão em NaOH, resíduos mínimos de sílica foram verificados. As isotermas de N₂ revelaram uma distribuição de poros bastante estreita, na faixa de 2,5-6 nm, centrada em 4,5 nm, área BET de 1520 m²/g e volume específico de 1,3 cm³/g, sendo os resultados mostrados na Figura 2.4.

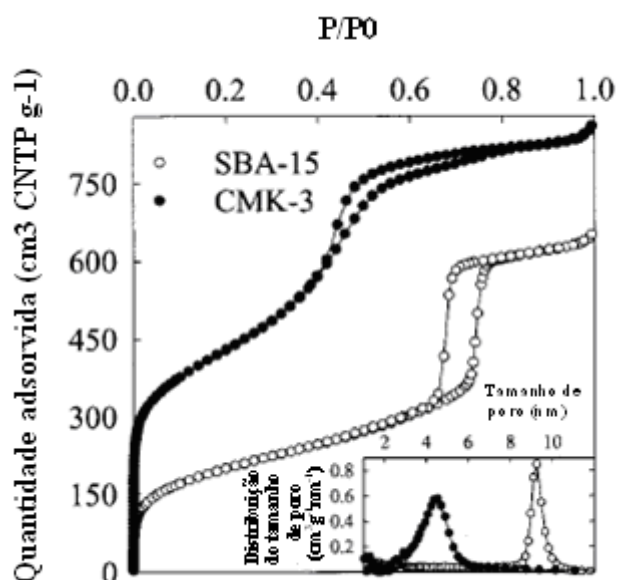


Figura 2.4: Isotermas de fisissorção de N₂ e distribuição do tamanho de poros da amostra de carbono mesoporoso sintetizada por JUN *et al.* (2000a).

Quanto à morfologia, as análises por MET (Figura 2.5) revelaram uma estrutura tipo um negativo da estrutura da SBA-15. Os resultados de DRX (Figura 2.6) confirmaram os resultados de MET pois o material de carbono apresentou picos na mesma posição que o silicato SBA-15.

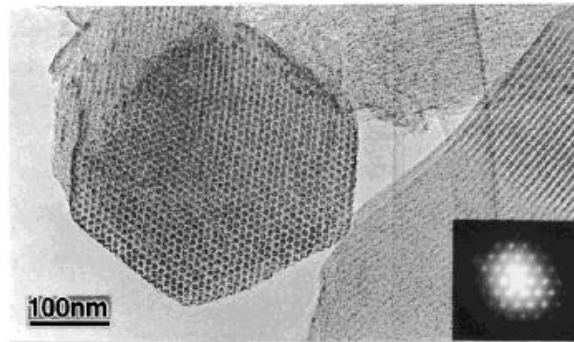


Figura 2.5: Imagens de MET da amostra de carbono mesoporoso sintetizado por JUN *et al.* (2000a).

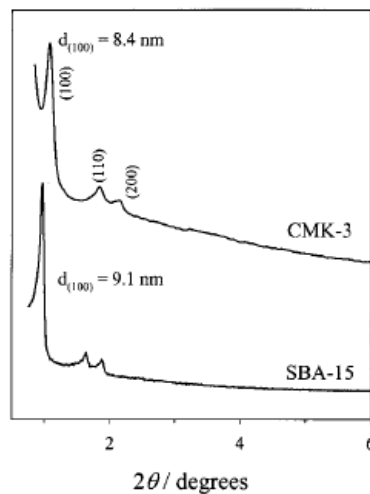


Figura 2.6: Resultados de DRX da amostra de carbono mesoporoso sintetizado por JUN *et al.* (2000a).

Como as amostras de SBA-15 possuem poros unidirecionais interligados por microporos, o material de carbono possui poros formados por hastes de carbono formadas pelo preenchimento dos poros do silicato. Essas hastes são chamadas *nanorods*. Pelas imagens de MET, verificou-se que as hastes de carbono possuem 7 nm de diâmetro, enquanto que os poros da SBA-15 possuem 9 nm de diâmetro. Esse encolhimento pode estar relacionado à carbonização. O material de carbono obtido foi denominado CMK-3.

KIM & PINNAVAIA (2001) sintetizaram amostras de carbono mesoporoso com simetria hexagonal, a partir de uma MSU-H que é análoga à SBA-15, apresentando diferentes tamanhos de partículas (300-500 nm para MSU-H e 1 μ para SBA-15).

Para a síntese do material de carbono a partir de MSU-H, seguiu-se os mesmos procedimentos de RYOO *et al.* (1999) e JUN *et al.* (2000a), porém, na remoção do silicato, o material foi suspenso duas vezes em solução 5% ácido fluorídrico, a temperatura ambiente. As amostras de carbono sintetizadas a partir de MSU-H foram denominadas C-MSU-H.

Também foram preparadas amostras de CMK-3 (a partir de SBA-15), como por JUN *et al.* (2000a). Os resultados texturais dos diversos materiais são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Resultados de fisissorção de N₂ e DRX das amostras de silicato e de carbono sintetizadas por KIM & PINNAVAIA (2001).

Amostra	Espaçamento d (nm)	Tamanho do poro ^a (nm)	Espessura da parede ^b (nm)	S _{BET} (m ² /g)	Volume total de poro (cm ³ /g)
MSU-H	10,6	9,3	2,9	625	0,97
SBA-15	10,0	8,7	2,8	718	0,93
C-MSU-H	9,5	3,9	7,1	1228	1,26
CMK-3	8,7	3,5	6,5	1190	1,10

^a Calculado a partir do ramo de adsorção da isoterma de N₂. ^b Determinado a partir da diferença entre o parâmetro de célula unitária ($a_0=2d_{100}3^{1/2}$) e o tamanho do poro da estrutura.

As análises por adsorção de N₂ revelaram que há uma distribuição do tamanho de poros bastante estreita e que houve um aumento na área, volume e espessura da parede, quando comparados com os respectivos precursores de silicato.

A Figura 2.7 mostra os difratogramas dos materiais a baixos ângulos onde se pode verificar que os materiais de carbono apresentam os picos nas mesmas posições que os materiais de silicato correspondentes, indicando um mesmo ordenamento da estrutura.

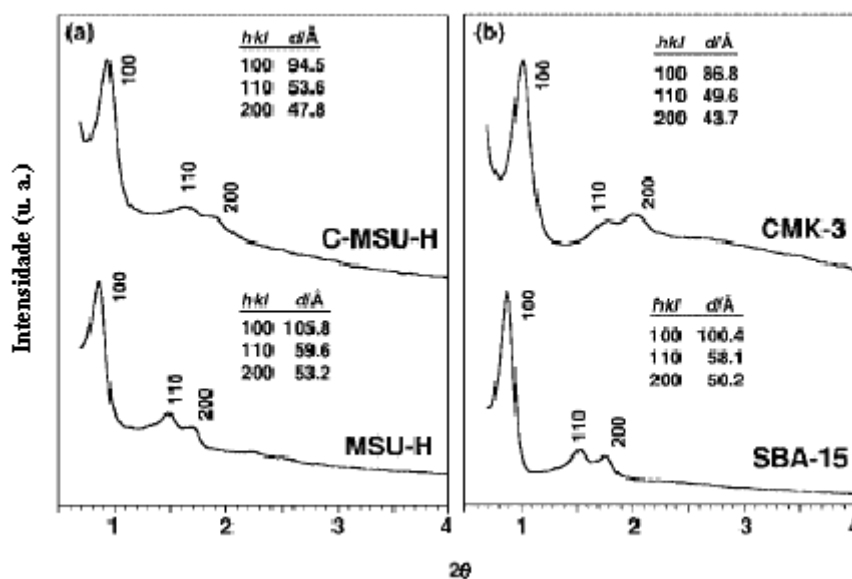


Figura 2.7: DRX a baixos ângulos das amostras de silicato e de carbono sintetizados por KIM & PINNAVAIA (2001).

LEE *et al.* (2002) sintetizaram materiais porosos de carbono a partir de SBA-3, empregando várias razões entre os surfactantes HTAB: C₁₆EO₈ (HTAB- brometo de hexadeciltrimetilamônio e C₁₆EO₈- mistura de dois polioxietileno hexadecil éter (C₂H₅O)₂OH e (C₁₆H₅O)₁₀OH em HCl), em uma solução de silicato de sódio, de acordo com os experimentos de KIM & STUCKY (2000). Ao silicato era impregnada uma solução de sucrose/H₂SO₄ que, de acordo com o volume de poros de cada amostra de silicato (que foi devido à variação na razão HTAB: C₁₆EO₈), utilizava-se 1,25 g ou 1,38 g de sucrose/ 1 g de silicato. Depois, o material era seco a 433 K, seguido de uma nova impregnação, correspondendo a 60% da quantidade de sucrose utilizada na 1^a impregnação, novamente seca a 433 K. O material foi então carbonizado a 1173 K, sob vácuo. A remoção do silicato foi feita utilizando-se ácido fluorídrico ou solução em ebulição NaOH 1 M (em mistura de EtOH e H₂O), por duas vezes, sob agitação.

Foram feitos DRX das amostras de silicato e de carbono, sendo verificado que as amostras de carbono apresentaram o mesmo ordenamento que o dos silicatos, sendo os resultados apresentados na Figura 2.8.

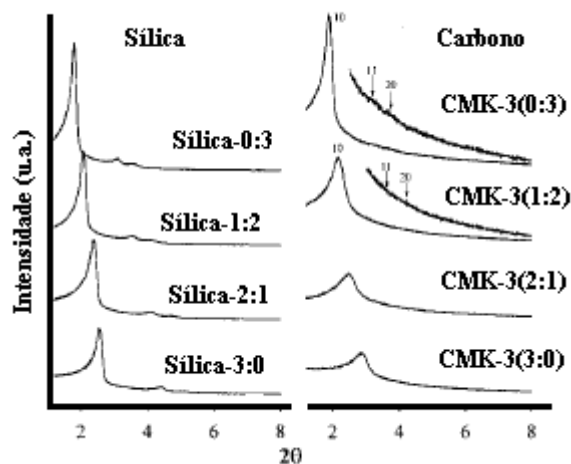


Figura 2.8: Difratomogramas das amostras de silicato e de carbono sintetizados por LEE *et al.* (2002).

A análise das isotermas de fisissorção de N₂ revelou uma estreita distribuição de tamanho dos poros para o silicato e para a amostra de carbono, ocorrendo uma variação na distribuição dos poros em função da variação da razão HTAB: C₁₆EO₈ para o silicato, centrada entre 2,2-3,3 nm. Também foi verificado que a espessura da parede do silicato aumentou com o aumento da razão HTAB: C₁₆EO₈, e que também houve um aumento no diâmetro médio de poro do silicato com o aumento da quantidade de C₁₆EO₈, conforme é mostrado na Tabela 2.3. Logo, conclui-se que o C₁₆EO₈ contribui para a formação das paredes e dos mesoporos.

Tabela 2.3: Variação da razão HTAB:C₁₆EO₈ e mudanças nas propriedades texturais da SBA-15 e, conseqüentemente, dos carbono mesoporosos. Adaptado do artigo de LEE *et al.* (2002).

HTAB:C ₁₆ EO ₈	D poro SBA-15 (nm)	Espessura da parede SBA-15 (nm)	D poro CMK-3 (nm)
3:0	2,8	1,4	2,2
2:1	2,9	1,5	2,7
1:2	3,3	1,8	2,9
0:3	3,7	2,2	3,3

YANG *et al.* (2002) afirmaram ser os primeiros a produzir monolitos de carbono com mesoporos ordenados. Neste trabalho, primeiramente foi preparado um monolito de silicato a partir de MCM-48 o qual foi recoberto com uma camada de parafina e calcinado a 863 K, em ar. Em seguida, o material foi impregnado com uma solução de sucrose e ácido sulfúrico, seco a 323 K chegando a 433 K, sendo o procedimento de impregnação repetido por duas vezes. A amostra foi então carbonizada a 1323 K, sob atmosfera de N₂. Por fim a sílica foi removida utilizando uma solução aquosa de ácido fluorídrico a 10%.

Os materiais analisados por EDX revelaram a ausência de Si na estrutura de carbono. A análise textural por fisissorção de N₂ revelou, pelo método BET, área de 1530 m²/g e volume específico de poros de 1,93 cm³/g, além de diâmetro médio dos poros de 4,58 nm. Análises de DRX da amostra de silicato e da amostra de carbono apresentaram difratogramas similares (Figura 2.9), indicando que não houve mudança de ordenamento na obtenção do carbono a partir de uma MCM-48, diferente do resultado descrito por RYOO *et al.* (1999). A explicação para tal fato foi que a estrutura da MCM-48 sintetizada possui poros maiores, fazendo com que ocorra uma maior infiltração de sucrose, resultando em um material de carbono com paredes mais rígidas e, portanto, mais resistentes à remoção da fase MCM-48 pelo ácido fluorídrico.

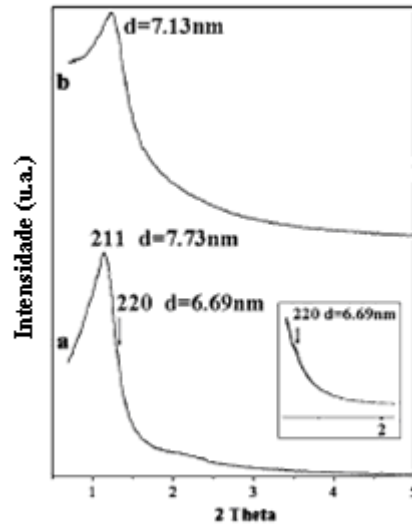


Figura 2.9: Difratomogramas das amostras (a) MCM-48 e (b) carbono, ambos com simetria do tipo $Ia3d$. Figura referente ao artigo de YANG *et al.* (2002).

ZHANG *et al.* (2002) sintetizaram carbonos mesoporosos a partir de SBA-15, pelo método CCVD (*Catalytic Chemical Vapor Deposition*). Primeiramente era adicionado cobalto (Co) à estrutura de silicato (ZHANG *et al.*, 2000), seguido de calcinação a 973 K, sob atmosfera de argônio (Ar). Para a síntese do material de carbono, à estrutura de SBA-15/Co era adicionado etileno na razão $Q_{\text{etileno}}/Q_{\text{Ar}}=0,1$, para as vazões volumétricas (não é informado se o método utilizado foi estático ou dinâmico), mantendo-se o sistema a 973 K. Foi variado o tempo de exposição ao etileno (1,5-5,5 h). Para a remoção do silicato foi utilizada uma solução de ácido fluorídrico a 20%.

Análises de DRX dos materiais de carbono revelaram que aumentando-se o tempo de exposição ao etileno, as reflexões da fase SBA-15 se tornam mais intensas, indicando um melhor ordenamento dos poros dos materiais de carbono (Figura 2.10).

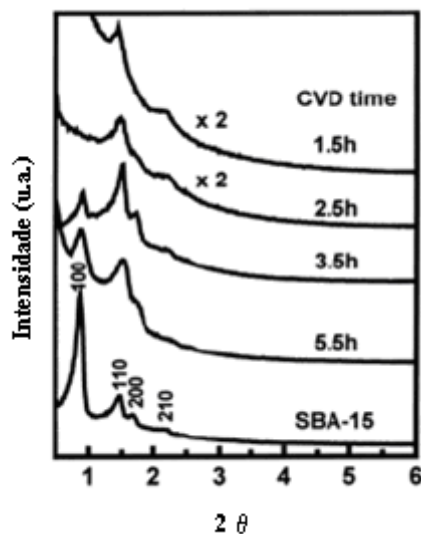


Figura 2.10: Difratomogramas das amostras de silicato e carbono sintetizados por ZHANG *et al.* (2002).

As isotermas da análise de fisissorção de N₂ foram do tipo IV para todos os materiais, independente do tempo de exposição apresentando histerese do tipo H3, conforme é mostrado na Figura 2.11. Os resultados são mostrados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Análise textural dos materiais de carbono. Tabela adaptada de ZHANG *et al.* (2002).

Tempo de exposição, método CCVD (h)	S _{BET} (m ² /g)	V (cm ³ /g)
1,5	1353	1,81
2,5	1159	1,51
3,5	661	0,81
5,5	1099	0,65

A distribuição dos poros foi bimodal para o tempo de 1,5 h, tornando-se unimodal com o aumento do tempo, chegando a uma estreita distribuição centrada em 3 nm para o tempo de 5,5 h. Além disso, o aumento do tempo de exposição ao etileno diminuía consideravelmente a área e volume específicos de poros dos materiais de carbono.

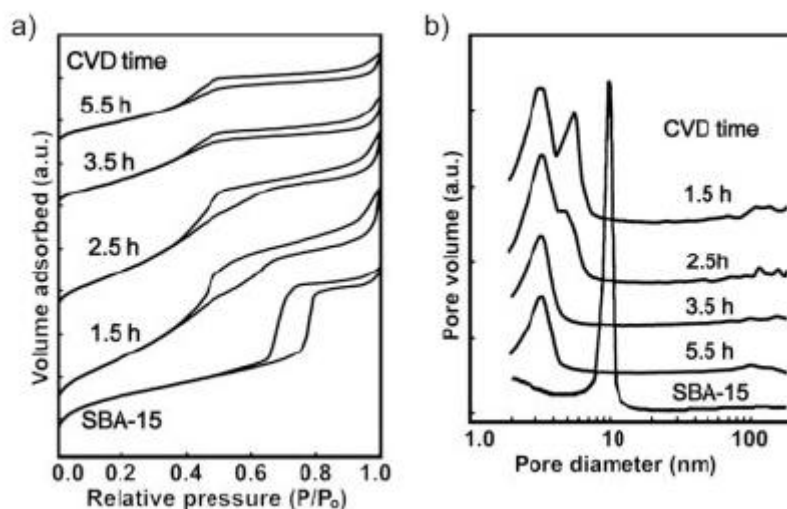


Figura 2.11: Isotermas e distribuição de poros da SBA-15 e dos carbonos sintetizados por ZHANG *et al.* (2002).

Segundo os autores, a SBA-15 é formada por poros cilíndricos interligados por microporos e, o material de carbono formado a partir deste de acordo com imagens de MET (Figura 2.12), possui cilindros de carbono interligados por cilindros mais finos, sendo então o sistema mesoporoso formado pelos vazios entre os cilindros de carbono.

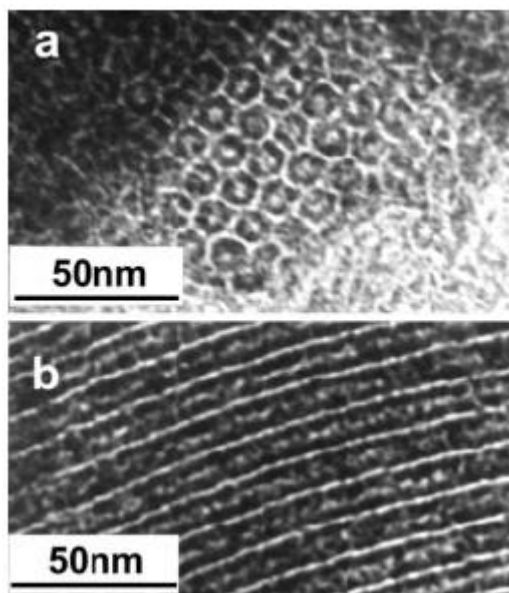


Figura 2.12: Imagens de MET para o material de carbono (a) no plano paralelo e (b) perpendicular aos poros (ZHANG *et al.*, 2002).

HAN *et al.* (2003a) sintetizaram estruturas de carbono apresentando mesoporos a partir de silicato de sódio (~14% NaOH e ~27% SiO₂) e sucrose, conforme pode ser visto no esquema da Figura 2.13.



Figura 2.13: Diagrama esquemático para a síntese dos carbonos mesoporosos através da polimerização *in-situ* de silicato de sódio e sucrose (HAN *et al.*, 2003a).

Primeiramente, 50 g de sucrose foram dissolvidos em uma solução contendo 20-50 mL de silicato de sódio e 20 mL de água, aquecidos a 323-353 K. Depois da dissolução, foi adicionado HCl (37%). Essa mistura foi então mantida sob aquecimento por 1 dia a 323-353 K, para evaporar a água e promover a polimerização. O material foi aquecido a 473 K, a 3 K/ min, por 12 h. A carbonização foi realizada a 1123 K, sob taxa de 5 K/min, por 3 h. Para remover a sílica, o material foi suspenso em uma solução 3M de NaOH sob agitação, por 5 h. Por fim, o material de carbono foi obtido por filtração.

Por análise elementar e termogravimetria verificou-se a efetiva remoção da sílica. As análises de fisissorção de N₂ para os materiais obtidos com diferentes razões molares sucrose/silicato de sódio (∞ ; 1,62; 1,08; 0,81; 0,65; 0,47; 0,39) revelaram que aumentando o conteúdo de silicato de sódio até a razão 0,65, verificou-se um aumento na área superficial e volume de poros, acompanhado do aumento da mesoporosidade,

dada pela razão entre as áreas de mesoporos e total (S_{BJH}/S_{BET}). Foi então avaliado qual seria a melhor razão molar sucrose/HCl já utilizando-se da razão molar sucrose/silicato de sódio igual a 0,65. Esses resultados são apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Mudanças nas propriedades texturais dos carbonos para diferentes razões molares sucrose/HCl. Adaptado de HAN *et al.* (2003a).

Sucrose/HCl	S_{BET} (m^2/g)	V (cm^3/g)	S_{BJH}/S_{BET}
0,61	549	0,66	0,83
0,30	856	1,17	0,85
0,20	546	0,65	0,95

A quantidade de HCl torna-se importante pois é responsável pelo controle da polimerização da sucrose e da sílica e, segundo os autores, o melhor resultado para a razão sucrose/HCl é 0,30, pois para outras proporções há uma diminuição na área e volume específico. Foi ainda avaliado a melhor temperatura para a síntese mantendo-se a razão molar sucrose/silicato de sódio igual a 0,65 e sucrose/HCl igual a 0,30. Os resultados são apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6: Mudanças nas propriedades texturais dos carbonos a diferentes temperaturas de reação. Adaptado de HAN *et al.* (2003a).

Temperatura da reação (K)	S_{BET} (m^2/g)	V (cm^3/g)	V_{Macro} (cm^3/g)	S_{BJH}/S_{BET}
323	862	1,01	0,13	0,84
333	966	1,12	0,15	0,82
343	856	1,17	0,26	0,85
353	828	1,13	0,27	0,88

A análise textural obtida pelas isotermas de fisissorção de N_2 , pelo ramo da adsorção, mostraram que todas as amostras apresentaram valores de área e volume específico de poros próximos. Porém, verificou-se que a faixa dos macroporos aumentou de acordo com o aumento da temperatura, provavelmente provocado pela

agregação das partículas da sílica. Análises de espectroscopia Raman demonstraram que as estruturas de carbono são amorfas.

FUERTES & NEVSKAIA (2003a) investigaram a preparação de materiais mesoporosos de carbono, combinando dois sistemas de poros: *i*) derivados do esqueleto do silicato; *ii*) poros grandes formados pela aglomeração das partículas do silicato (SBA-16). O silicato foi impregnado ora com álcool furfurílico, ora resina fenólica ou ainda com uma mistura de álcool furfuril e acetona (1:1 em massa). Utilizando álcool furfuril, primeiramente a estrutura de silicato foi impregnada com ácido paratoluenosulfônico (0,5 M em etanol) por 1 h, filtrado e lavado com o mesmo volume em etanol e seco a 353 K. Depois disso, um volume de álcool furfurílico igual ao volume de poros da estrutura e silicato foi adicionado. Essa etapa ocorreu durante 2 h, a 353 K. Em seguida, carbonização, sob atmosfera de N₂, ocorreu a temperatura de 1073 K, sob a taxa de 2 K/min, por 1 h. Para a remoção da estrutura de silicato, o material foi suspenso em uma solução a 48% ácido fluorídrico por 15 h. A análise por fisissorção de N₂ dos materiais de carbono sintetizados é mostrada na Tabela 2.7.

Tabela 2.7: Propriedades texturais dos carbonos. Adaptado de FUERTES & NEVSKAIA (2003a).

Carbono precursor	Impregnação	S _{BET} (m ² /g)	V (cm ³ /g)	V _{Micro} (cm ³ /g)	D _{Mesoporos} (nm) (centrado em)
Álcool furfurílico	Uma vez	2020	1,76	0,30	2,9 e 16
	Duas vezes	1320	0,81	0,25	3,0
	+ Acetona	1950	2,02	0,29	3,0 e 6,6
Resina fenólica	V _{RF} =V _{poros SBA-16}	1790	1,25	0,31	2,7
	50 %	1340	0,94	-	2,6
	30 %	1890	1,68	0,30	2,5
	17 %	1510	1,28	-	2,5

Os autores verificaram que os materiais apresentaram altos valores para área e volume específicos e que dois deles tiveram distribuição de poros bimodal, o que ocorreu para o material sintetizado com álcool furfurílico. A explicação para essa observação seria a infiltração parcial do álcool furfurílico no silicato.

Para os materiais preparados com resina fenólica, verificou-se que o diâmetro médio dos mesoporos se manteve, alterando-se a área e o volume específicos em função da variação da concentração da resina fenólica

Comparando-se os materiais de carbono obtidos a partir das duas fontes de carbono, a principal diferença entre eles reside na distribuição do diâmetro dos poros. Quando se utiliza resina fenólica, este método é mais fácil, pois além de não haver a etapa de polimerização como quando se usa do álcool furfurílico, uma vez que este já é um polímero, a resina fenólica é menos viscosa, o que facilita a sua infiltração.

LEE *et al.* (2003a) sintetizaram um novo tipo de silicato mesoporoso, denominado MSU-X e, a partir deste, um carbono mesoporoso. O interessante deste silicato é que ele é preparado utilizando-se silicato de sódio, que é uma fonte mais econômica em comparação com as outras fontes de sílica utilizadas na síntese dos silicatos. Esse material foi denominado Meso-nano-S. Para a síntese do material de carbono, foi adicionando AlCl_3 ao silicato, seguido de calcinação, para gerar sítios ácidos pela presença de alumínio, que irão catalisar a reação dos precursores de carbono. A este material era adicionado fenol, sob vácuo a 373 K, de maneira controlada, já que a quantidade de fenol interferiria na distribuição de poros da estrutura de carbono. Em seguida, era adicionado um excesso de para-formaldeído, deixando reagir por 24 h, a 413 K, em autoclave. A carbonização foi realizada a 1073 K, por 3 h, sob atmosfera de N_2 . Para a remoção da estrutura de silicato utilizou-se de solução 5%

de ácido fluorídrico. Este procedimento foi baseado nos trabalhos anteriores dos mesmos autores, LEE *et al.*, 1999 e 2000.

Por fisissorção de N₂ verificou-se um valor de área BET de 1594 m²/g e volume específico de poros de 1,80 cm³/g. Também foi verificada a obtenção de um material com distribuição de diâmetro de poros bimodal, com uma distribuição estreita e centrada em torno de 5 nm e uma distribuição larga centrada em 40 nm. Quando foi adicionado excesso de fenol, 0,7 cm³ de fenol/1 g de silicato, verificou-se uma distribuição de poros unimodal centrada em 4,24 nm e área BET de 1051 m²/g. A amostra apresentou difratograma de raios-X com pico largo em baixo ângulo para os materiais sintetizados. Imagens de MET e MEV dos carbonos se mostraram muito parecidas com as de silicato e podem ser analisadas na Figura 2.14. Os materiais de carbono foram denominados Meso-nano-C.

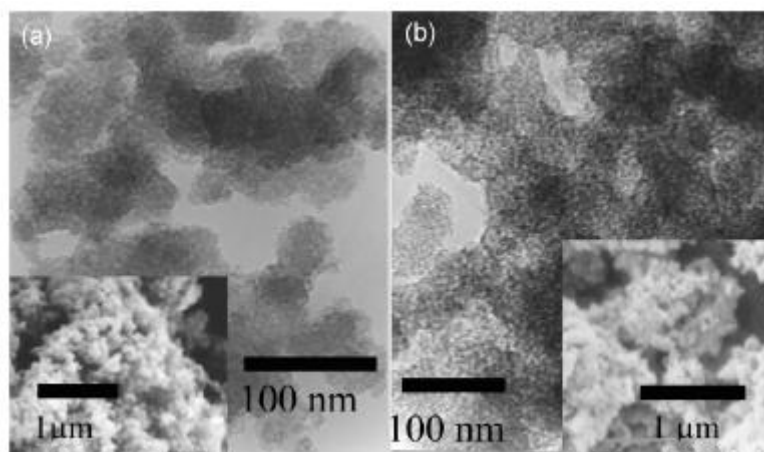


Figura 2.14: Imagens de MET de (a) Meso-nano-S e (b) Meso-nano-C. E, *inset*, micrografias de MEV (LEE *et al.*, 2003a).

FUERTES & NEVSKAIA (2003b) sintetizaram dois materiais de carbono mesoporoso: a partir de SBA-15 e a partir de um silicato desordenado (3-D). Para a síntese, o silicato era impregnado com ácido paratoluenosulfônico (0,5 M em etanol), por 1 h, lavado com um pequeno volume de etanol e seco a 353 K. Em seguida, uma

corrente de N₂ saturado com álcool furfurílico era passado através da amostra sílica/paratoluenosulfônico, a temperatura ambiente, por 7 dias. Os autores citam que é possível diminuir esse tempo aumentando a temperatura de reação. Após esta etapa, o material foi polimerizado, por aquecimento, em ar, a 353 K por 2 h. A carbonização ocorreu a temperatura de 1073 K, sob taxa de 2 K/min, por 1 h, sob atmosfera de N₂. Por fim, o material foi lavado com ácido fluorídrico 48% de modo a remover o silicato.

Análises de MET e DRX mostraram que os materiais de carbono mantêm as características da matriz de silicato. Quanto às análises de fisissorção de N₂, foi verificado que o silicato é praticamente mesoporoso, o que resulta em estruturas de carbono mesoporosas, contudo, também apresentando microporosidade. Esta microporosidade é, segundo os autores, inerente à estrutura de carbono. O material preparado a partir de SBA-15 apresentou valores de volume de poros e área específica iguais a 1,14 cm³/g e 1650 m²/g, respectivamente. Já o material de carbono obtido a partir do silicato desordenado apresentou valores de volume de poros e área específica iguais a 2,4 cm³/g e 2100 m²/g, respectivamente. Entretanto, enquanto que o material de carbono preparado a partir da SBA-15 apresentou uma distribuição do diâmetro médio dos poros estreita e unimodal, centrada em 3 nm, enquanto que aquele preparado a partir do silicato desordenado apresentou uma distribuição bimodal centrada em 3 e 12 nm.

SHI *et al.* (2004) sintetizaram amostras de carbono apresentando mesoporosidade controlada, pela variação do diâmetro do poro do silicato que lhe deu origem, assim como a espessura da parede do silicato. Primeiramente foram preparados monolitos de silicato utilizando tetrametoxisilano (TMOS), poli etileno glicol (PEG) e ácido acético, em diferentes concentrações. A análise textural desses materiais mostrou valores de área específica muito próximos, em torno de 270 m²/g e mudanças nos valores de diâmetro de poro centrados em 8, 12 e 20 nm.

Para a preparação da estrutura de carbono foi feita uma impregnação dos monolitos com uma solução contendo sucrose, H_2SO_4 e água, na seguinte proporção mássica: 2,5 : 0,3 : 10 g, respectivamente. Depois de seca, a mistura foi aquecida a 433 K por 5 h. A impregnação foi repetida até que não fosse observada mais infiltração da solução no material. O material obtido foi carbonizado a 1223 K, por 5 h, sob atmosfera de N_2 . Para a remoção do silicato, utilizou-se uma solução de NaOH, 1 M, em ebulição.

Foram feitas análises de MEV nas quais se observou que as amostras preparadas com os monolitos de silicato com a espessura da parede mais fina (maior diâmetro de poro), resultaram em poros menores no material de carbono. Também foram preparados monolitos de silicato a diferentes temperaturas (308, 313, 318 K), e os autores observaram que o aumento na temperatura resultou no aumento do diâmetro de poro do monolito de sílica, o que originou materiais de carbono com menores diâmetros de poro. A distribuição de mesoporos na estrutura de carbono foi bastante estreita (chegando, no máximo, entre 5-9 nm) e os materiais apresentaram área BET em torno de 700 m^2/g , além de microporos.

FUERTES & ALVAREZ (2004) sintetizaram OMC (*Ordered Mesoporous Carbons*) a partir de dois diferentes MSM (*Mesoporous Silica Materials*): SBA-15 (com poros bem ordenados) e MSU-1 (com poros tipo *wormhole*). Primeiramente foram sintetizados os silicatos e, posteriormente, foi impregnada uma mistura contendo 15% de PVC em 1-metil-2-pirrolidinona, ou álcool furfúrico, até o ponto úmido, a 343 K. Em seguida, o material era carbonizado a 1073 K, 2 K/min, por 1 h, em atmosfera de N_2 . Esse processo de impregnação/carbonização foi repetido várias vezes. Por fim, de modo a remover o silicato, o material foi suspenso em uma solução a 48% ácido fluorídrico, por 15 h. O material de carbono obtido foi lavado com água destilada e seco

a 393 K, em ar. Para grafitar o material de carbono foi realizada uma nova carbonização, a 2573 K, por 30 min, sob atmosfera de Ar. Ao todo foram obtidas as seguintes amostras: C-S (carbono obtido a partir de SBA-15 e PVC/NMP), C-M (carbono obtido a partir de MSU-1 e PVC/NMP), CG-S (carbono grafitado, a partir de SBA-15 e PVC/NMP) e C-S-ng (carbono não grafitizável, obtido a partir de SBA-15 e álcool furfurílico).

Análises de fisissorção de N₂ revelaram área de 1790 m²/g, quando se utilizou o álcool furfurílico (C-S-ng) e valores em torno de 900 m²/g para os demais materiais preparado com PVC/NMP. Isso pode ser explicado pelo fato do álcool furfurílico ser menos viscoso que a mistura PVC/NMP, conseguindo um maior grau de infiltração no silicato. Quando foi feita a grafitação (CG-S), ocorreu uma diminuição no valor da área de 930 para 260 m²/g. A explicação para tal fato seria um maior grau de fechamento dos poros devido à alta temperatura de carbonização.

Análises de DRX em baixo ângulo mostraram elevado ordenamento da SBA-15, diferentemente da MSU-1. Também foram verificados picos bem definidos para o material de carbono preparado a partir de PVC/NMP (C-S e C-M), em 26° e 44°, os quais podem ser assinalados como os planos (002) e (100) do grafite. Porém, quando se utilizou de álcool furfurílico, verificou-se um menor grau de ordenamento, indicando ser carbono amorfo e material precursor não grafitizável. Cálculos de d_{002} para o material de carbono PVC/NMP, a partir de SBA-15 e MSU-1, foram, respectivamente, 0,351 e 0,354 nm. Para o carbono grafitado, a partir de SBA-15, $d_{002} = 0,342$ nm, com intensos picos de difração. Imagens de MEV e MET confirmaram o bom ordenamento do material de carbono preparado a partir de SBA-15. Como um resumo, na Tabela 2.8 é apresentado uma relação constando do *template* e da fonte de carbono utilizada em

cada trabalho descrito nesta seção, bem como o que foi investigado na respectiva síntese.

Tabela 2.8: Resumo dos trabalhos apresentados na seção 2.2.1 constando as principais propriedades texturais dos materiais de carbono obtidos.

Autor	Fonte de silicato	Fonte de carbono	S_{BET} (m²/g)	V_{poros} (cm³/g)	Obs
RYOO <i>et al.</i> , 1999	MCM-48	Sucrose	1350	NI	Simples síntese
LEE <i>et al.</i> , 1999	MCM-48	Fenol/ Formaldeído	1257	NI	Simples síntese
JUN <i>et al.</i> , 2000a	SBA-15	Sucrose	1520	1,3	Simples síntese
KIM & PINNAVAIA, 2001	MSU-H SBA-15	Sucrose	1228 1190	1,26 1,10	Diferentes fontes de silicato
LEE <i>et al.</i> , 2002	SBA-3	Sucrose			Variação na espessura da parede de carbono, variando-se o d _{poro} do silicato
YANG <i>et al.</i> , 2002	MCM-48	Sucrose	1530	1,93	Simples síntese
ZHANG <i>et al.</i> , 2002	SBA-15	Etileno	1353	1,81	Variação no tempo de exposição ao etileno, pelo método CCVD
HAN <i>et al.</i> , 2003a	Silicato de sódio	Sucrose	828	1,13	Variação na razão molar sucrose/silicato
FUERTE & NEVSKAIA, 2003a	SBA-16	Furfuril álcool/ Acetona	1950	2,02	Diferentes fontes e quantidades de carbono
LEE <i>et al.</i> , 2003a	MSU-X	Fenol/Para-formaldeído	1594	1,80	Simples síntese
FUERTE & NEVSKAIA, 2003b	SBA-15 Silicato desordenado	Ácido p-t-sulfônico/ Etanol/ Álcool furfurílico	1650 2100	1,14 2,4	Diferentes fontes e quantidades de carbono
SHI <i>et al.</i> , 2004	Silicato desordenado	Sucrose	700	NI	d _{poro} do silicato
FUERTE & ALVAREZ, 2004	SBA-15	PVC-1-metil-2-pirrolidinona	900 260(g)		Diferentes silicatos g-graftizado

2.2.2. Os materiais sintetizados a partir de sílica coloidal

No mesmo ano em que foram publicados os primeiros artigos da obtenção dos carbonos mesoporosos, HAN & HYEON (1999a), certamente devido a leitura do artigo de ZHAKIDOV *et al.* (1998), sintetizaram carbonos mesoporosos a partir de partículas não porosas de sílica, contudo, de tamanho nanométrico. Daí por diante, os demais autores que seguiram este método, farão variação no diâmetro das partículas de sílica, na razão mássica sílica/fonte de carbono, por exemplo, na expectativa de se obter um material com alta área e volume específico de poros e controlando a distribuição do diâmetro de poros.

HAN & HYEON (1999a) sintetizaram amostras de carbono mesoporoso a partir de uma solução coloidal de sílica, usada como molde. Inicialmente, uma mistura de resorcinol e formaldeído (RF), com razão molar 2:1, foi adicionada à fonte de sílica, Ludox HS - 40 (partículas ~12 nm), com a seguinte composição molar: 1 resorcinol : 2 formaldeído: 4,5 SiO₂ : 86 H₂O. Essa mistura tinha um pH inicial igual a 8. A mistura foi mantida a 358 K por uma semana. Depois disso, a mistura sílica/resorcinol-formaldeído foi carbonizada a 1123 K, a 5 K/min, por 3 h sob atmosfera de N₂. Por fim, a mistura sílica/carbono foi agitada por 12 h em solução 48% ácido fluorídrico para a retirada da sílica. O esquema da síntese é apresentado na Figura 2.15.

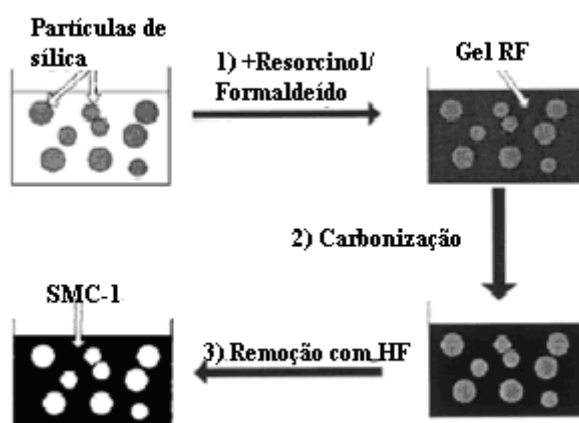


Figura 2.15: Esquema da síntese do carbono SMC-1 dada por HAN & HYEON (1999a).

Por fisissorção de N_2 obteve-se área BET de $1227 \text{ m}^2/\text{g}$, volume de mesoporos, pelo método BJH, de $1,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, e uma distribuição de poros entre 50-80 nm. Também foi sintetizado um outro material que na preparação tinha uma razão molar SiO_2/RF igual a 7,5. Esse material apresentou área BET de $1238 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume específico de $4,7 \text{ cm}^3/\text{g}$, com uma distribuição de poros mais larga, na faixa de 10-100 nm. Essas amostras foram denominadas SMC – 1.

Em um outro trabalho, HAN & HYEON (1999b) sintetizaram estruturas de carbono mesoporoso utilizando uma solução de sílica coloidal e um surfactante. O surfactante foi utilizado de modo a estabilizar as partículas de sílica, impedindo a sua aglomeração, o que resultou em uma distribuição de poros mais estreita. Em uma síntese típica, 5 g de Brometo de Cetil Trimetil Amônio (do inglês, CTABr) foram adicionadas a 100 mL de uma solução aquosa de Ludox HS-40 e agitada por 20 min a 323 K. Em seguida, a mistura foi filtrada com água destilada, a fim de obter partículas estabilizadas e remover o excesso de surfactante (CTABr). Ao mesmo tempo era preparada uma solução na seguinte razão molar: 1 resorcinol: 2 formaldeído: 0,014 Na_2CO_3 (catalisador): 5,62 H_2O , com $\text{pH} = 7,3$. Essa solução foi adicionada gota a gota às partículas de sílica e o material mantido a 358 K, por 3 dias. Posteriormente, foi feita a carbonização a 1123 K, por 3 h, sob atmosfera de N_2 . Por fim, o material foi misturado, sob agitação, a uma solução 48 % ácido fluorídrico, por 12 h, de modo a remover a sílica. O esquema de síntese é mostrado na Figura 2.16.

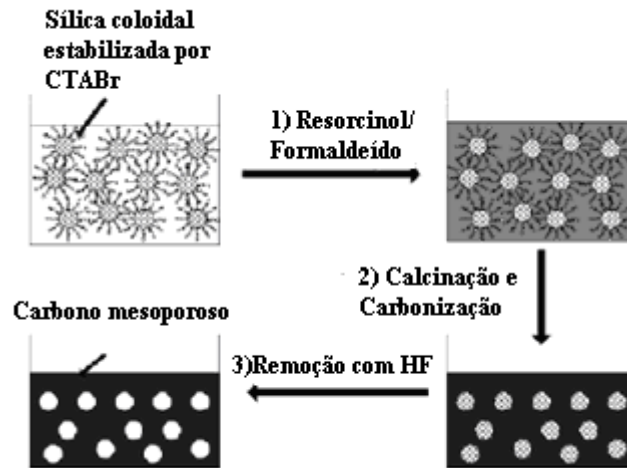


Figura 2.16: Esquema da estratégia formulada para a obtenção do carbono mesoporoso com estreita distribuição de poros (HAN & HYEON, 1999b).

A análise textural por fisissorção de N_2 revelou uma distribuição de poros bastante estreita, centrada em 12 nm com um ombro em 15 nm. A área BET e volume BJH foram elevados, $1512 \text{ m}^2/\text{g}$ e $3,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. A comparação com uma amostra na qual não foi utilizado o surfactante (HAN & HYEON, 1999a) é mostrado na Figura 2.17.

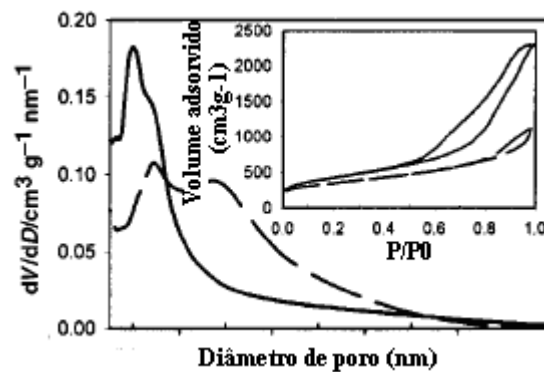


Figura 2.17: Distribuição do diâmetro de poros de isotermas de fisissorção de N_2 dos carbonos sintetizados com (linha contínua) e sem surfactante (linha pontilhada) (HAN & HYEON, 1999b).

Verifica-se que a utilização do surfactante promoveu um efetivo controle da distribuição das partículas de sílica, resultando em uma distribuição mais estreita no tamanho de poros dos materiais de carbono.

Também foram preparadas amostras utilizando-se de Ludox HS-30 (tamanho de partículas ~ 8 nm), revelando uma distribuição de poros ainda mais estreita e centrada em 8 nm, com área BET igual a 1089 m²/g e volume de poros de 1,69 cm³/g. A amostra preparada a partir de Ludox HS-30 foi denominada SMC-2.

Posteriormente, HAN *et al.* (2000) sintetizaram amostras de carbono apresentando mesoporosidade variando-se o pH da mistura reacional e a razão SiO₂/resorcinol. A mistura reacional apresentava a seguinte composição molar: 1 resorcinol: 2 formaldeído: 7,5 SiO₂: 86 H₂O. O pH inicial dessa mistura era igual a 8. Foi então feito o ajuste do pH com HNO₃ e NaOH para os seguintes valores : 4,3; 5,7; 7,0 e 9,6. Depois do ajuste do pH a amostra era então envelhecida a 358 K por uma semana. Após esse período, o material era exposto ao ar por 2 dias, mantendo-se a temperatura a 358 K, para evaporar a água e em seguida a mistura era então carbonizada a 1123 K, 5 K/min, por 3 h, sob atmosfera de N₂. Para a remoção da sílica, o material era suspenso em solução de ácido fluorídrico 48% por 12 h sendo então feita a lavagem do carbono com água até que o pH da água de lavagem atingisse pH 7.

Os materiais foram avaliados por fisissorção de N₂, sendo os resultados apresentados na Figura 2.18.

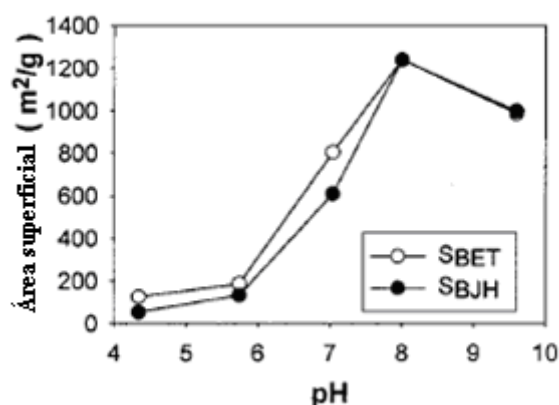


Figura 2.18: Resultados de fisissorção de N₂ variando-se o pH do meio reacional para a amostra com razão molar 1 resorcinol: 2 formaldeído: 7,5 SiO₂: 86 H₂O (HAN *et al.*, 2000).

Com esses resultados verifica-se que o aumento no pH é acompanhado do aumento da área até o pH 8, sendo que acima deste há um decréscimo. Também verifica-se que no pH 8 a área S_{BJH} é igual a S_{BET} . Logo, não há microporos no material.

O efeito das variações na razão molar SiO_2 : resorcinol sobre as propriedades texturais dos materiais obtidos é apresentada na Tabela 2.9. Convém notar que estas amostras foram preparadas mantendo-se o pH do meio reacional igual a 8 e que as amostras denominadas de Junsei, Norit-HDH e Calgon, listadas na Tabela 2.9 são de amostras comerciais de carvão ativado.

Tabela 2.9: Resultados de fisissorção de N_2 para os carbonos e os carvões ativados comerciais, variando-se a razão molar SiO_2 : resorcinol (HAN *et al.*, 2000).

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{BJH} (m^2/g)	V_{Total} (cm^3/g)	V_{BJH} (cm^3/g)	Meso	D_{BET} (nm)
SMC1-1,5	653	487	1,21	1,18	0,75	7,4
SMC1-4,5	1228	949	1,57	1,63	0,77	5,1
SMC1-7,5	950	910	5,46	4,82	0,96	23
SMC1-10,5	982	957	2,61	4,12	0,97	10,6
SMC1-15	737	713	1,49	1,95	0,97	8,1
Junsei	1275	204	0,66	0,18	0,16	2,1
Norit-HDH	465	215	0,43	0,33	0,46	2,8
Calgon	744	260	0,51	0,29	0,35	2,0

Verifica-se que menores quantidades de SiO_2 resultam em materiais com mesoporosidade (S_{BJH}/S_{BET}) mais baixa que aqueles materiais sintetizados com maiores quantidades de SiO_2 . Contudo, maiores quantidades de SiO_2 resultam em materiais com distribuição de poros mais larga.

Foi tomada uma amostra de carbono e feitos testes de adsorção utilizando pigmentos com diferentes diâmetros médios de cadeia: ácido *blue* 45, ácido *green* 20, ácido *violet* 17 e *Direct blue* 78. Os resultados são mostrados na Figura 2.19. Em todos os testes a amostra SMC-1 preparada obteve os melhores resultados de adsorção

comparativamente com os carvões ativos comerciais, chegando a obter um resultado cerca de oito vezes melhor para adsorção.

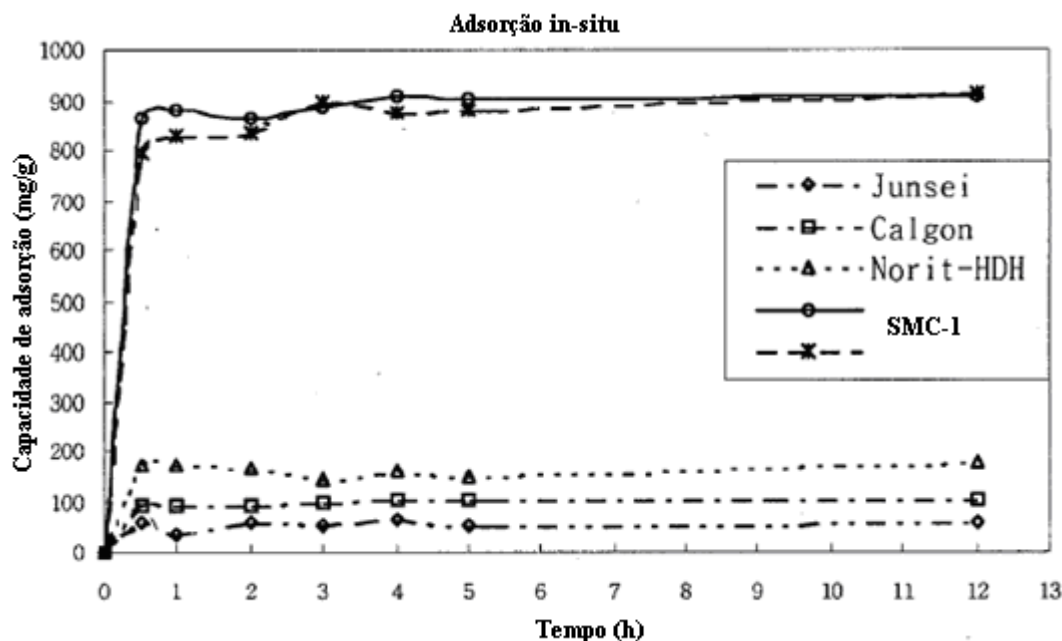


Figura 2.19: Resultado de adsorção do ácido Direct-blue 78 sobre os carbonos e os carvões comerciais (HAN *et al.*, 2000).

LI & JARONIEC (2001), diferentemente dos outros autores, empregaram uma partícula sólida do precursor de carbono, e nesta foi feita a impregnação das partículas de sílica, retirando-as depois para formar os poros. Para a síntese, utilizaram-se de partículas de *pith* sintético, material orgânico com razão molar H/C = 0,6 e diâmetro médio de partículas de 45 μm . Esse material foi então disperso em etanol e misturado com excesso de solução de sílica coloidal (Ludox As-30 ou Ludox As-40) e agitado por 5 h a 323 K, em um recipiente fechado. Em seguida, o recipiente foi aberto para a evaporação do solvente, agitando-se por 3-5 h. A mistura foi mantida a 533 K, por 30 min, sob atmosfera de N_2 . O material foi carbonizado a 1173 K, 2-5 K/ min, por 2 h sob atmosfera de N_2 . Para a remoção da sílica, utilizou-se de uma solução 3 M NaOH, a 368 K.

Análises de fisissorção de N₂ foi utilizada para avaliar a textura do material. A amostra preparada com Ludox As - 40 apresentou maior diâmetro de poro e volume específico, chegando a 420 m²/g, dado pelo método BET. Também se constatou que os microporos formados constituíram cerca de 1–2 % do volume total de poros. A análise de TG, efetuada até 1273 K, revelou massa residual menor que 1%, indicando uma efetiva remoção da sílica pelo NaOH. Por MET, verificou-se que os poros possuíam tamanho uniforme, o que indica que houve uma monodispersão da sílica. A micrografia de MET de uma das amostras é mostrada na Figura 2.20. Essas amostras foram denominadas CIC - *Colloid-Imprinted Carbons*.

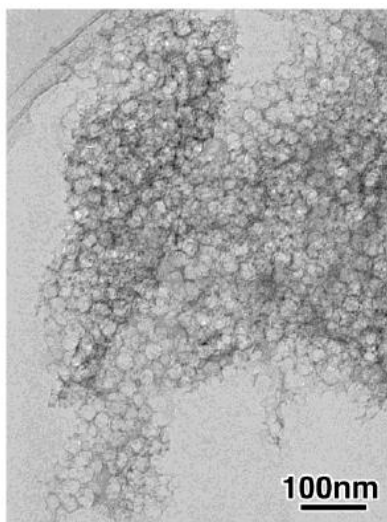


Figura 2.20: Micrografia de MET da amostra de carbono. Figura referente ao artigo de JARONIEC *et al.* (2001).

YU *et al.* (2001) utilizaram sílica coloidal como molde na síntese de carbonos mesoporosos sendo que a sílica coloidal foi sintetizada empregando o procedimento descrito por OSSEO-ASARE & ARRIAGADA (1990). As partículas de sílica coloidal com formato esférico e com diâmetro aproximado de 50 nm eram prensadas e aquecidas, de modo a obter um *pelet* e promover o contato entre as partículas. Esses *pelets* foram então utilizados como *templates*, na seguinte proporção: 7,0 g de sílica coloidal misturados a uma solução contendo 14,0 g de sucrose, 1,4 g de H₂SO₄, e 70,0 g de água. A solução era adicionada gota a gota ao template. Essa mistura foi levada ao

forno de secagem, com taxa de 0,625 K/min, até 373 K e mantida por 5 h. Depois de resfriado, a essa mistura sucrose/açúcar polimerizada era novamente adicionada a solução de sucrose e H₂SO₄ acima descrita, também seguido de secagem. O material era então carbonizado a 1073 K, 1 K/min, por 5 h sob atmosfera de Ar. A sílica foi removida adicionando-se uma solução a 48% de ácido fluorídrico ao material. Em seguida, o carbono poroso então obtido foi lavado com água deionizada e seco em ar. A análise de fisissorção de N₂ revelou área de 620 m²/g, pelo método BET, e volume específico de 1,55 cm³/g, calculado pelo método BJH. Além disso, foi observado que a distribuição de poros era ampla, 20-80 nm, centrada em 40 nm. A Figura 2.21 mostra esses resultados.

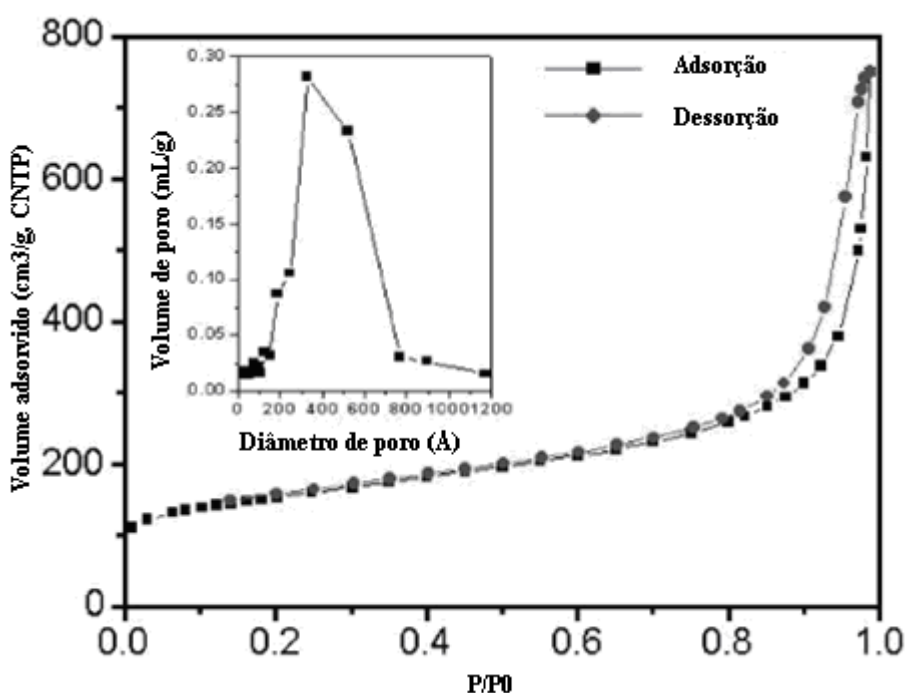


Figura 2.21: Resultados de fisissorção de N₂ para a amostra de carbono sintetizada por YU *et al.* (2001).

Análise por DRX revelou que a estrutura é amorfa. Foram feitas análises por MET, que revelaram baixo grau de ordenamento na estrutura e que os poros são interconectados, além de poros com abertura de 50 nm, o mesmo valor encontrado para

as partículas de sílica nos *pelets*. Esses resultados podem ser acompanhados na Figura 2.22. Também foram feitos testes de resistência mecânica. Comparando com os resultados obtidos para uma MCM-48, o material de carbono revelou ser mais resistente, 3,5-4,0 ton/cm² contra 2,4-2,7 ton/cm² para a MCM-48.

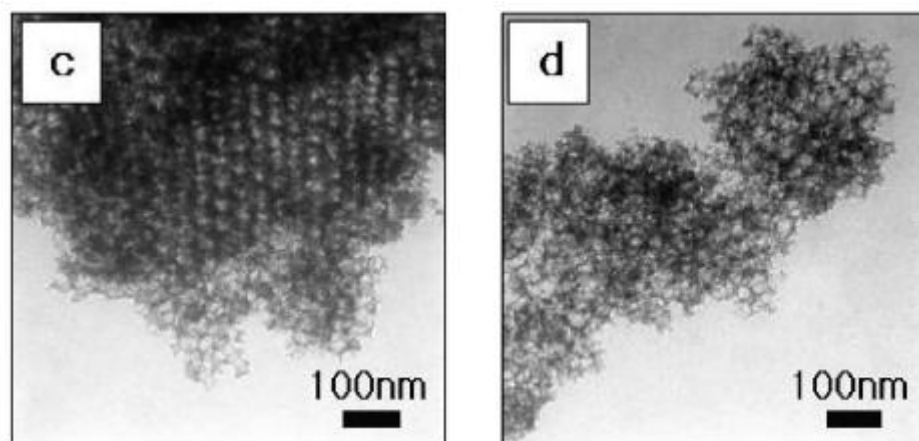


Figura 2.22: Imagens de MET da amostra de carbono sintetizada por YU *et al.* (2001).

KANG *et al.* (2002) sintetizaram estruturas de carbono apresentando uma formação de poros centrados em 62 nm. Para isso foi utilizado partículas de sílica não porosa, obtidas por uma modificação do método proposto por OSSEO-ASARE & ARRIAGADA (1990). As partículas de sílica foram secas a 343 K e aquecidas a 1073 K, a 5 K/min, por 1 h, de modo a sinterizar os pontos de contato entre as partículas e assim promover uma interconexão dos poros na estrutura de carbono a ser formada. Para a síntese da estrutura de carbono empregou-se uma solução contendo 1,0 mol fenol: 0,8 mol formaldeído (37 %) foi centrifugada por 1 h, 1.000 rpm, com as partículas de sílica. O excesso de solução foi removido por vácuo e, em seguida, foi adicionado solução de H₂SO₄ 1 M, centrifugado por mais 1 h. A mistura foi aquecida a 398 K/12 h, seguida de carbonização a 1073 K, com taxa de 5 K/min, por 7 h, sob atmosfera de Ar. As partículas de sílica foram removidas por solução ácido fluorídrico 48%, agitados por 10 h, seguido de lavagem e secagem a 323 K.

As imagens de MEV para as partículas de sílica revelaram que as mesmas apresentam formato esférico, com diâmetro ~ 70 nm. As imagens da estrutura de carbono revelaram poros também esféricos, com diâmetro ~ 62 nm, ou seja, macroporos, conforme é mostrado na Figura 2.23.

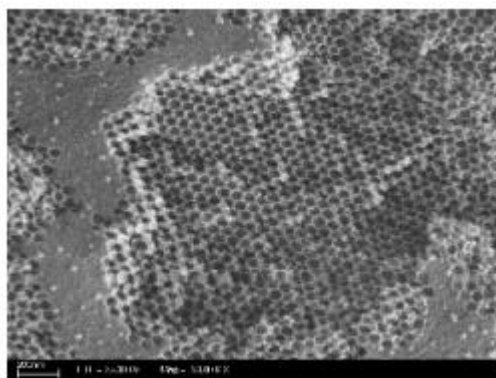


Figura 2.23: Micrografia de MEV para a amostra de carbono sintetizada por KANG *et al.* (2002).

A isoterma do material de carbono foi do tipo IV, com histerese do tipo H1. Os autores afirmam que essa observação é curiosa, pois sistemas macroporosos costumam apresentar isotermas do tipo II. Área e volume específicos iguais a $750 \text{ m}^2/\text{g}$ e $1,68 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente, sendo que os valores referentes aos macroporos foram de $130 \text{ m}^2/\text{g}$ e $1,39 \text{ cm}^3/\text{g}$, indicando portanto que uma elevada quantidade de microporos estava presente no material final. Também é interessante relatar sobre a condensação capilar que foi extremamente intensa em $0,977 P/P_0$.

HAN *et al.* (2003b) sintetizaram estruturas de carbono mesoporoso, denominadas SMC-1 e SMC-3, utilizando sílica coloidal como uma alternativa mais barata para a produção dessas estruturas de carbono. Em uma síntese típica, foi utilizado resorcinol e formaldeído na razão molar 1:2 como fonte de carbono. Essa mistura era adicionada à solução de Ludox SM-30 (que resultou em uma estrutura de carbono denominada SMC-1) ou SNOWTEX-UP (que resultou em uma estrutura de carbono

denominada SMC-3). O pH da mistura sílica/resorcinol-formaldeído foi em torno de 8. A mistura foi mantida a 358 K por 5 dias. Passado esse tempo, o material foi carbonizado a 1123 K, a 5 K/min, por 3 h, sob atmosfera de N₂. Para a remoção da sílica, o material foi mantido sob agitação em solução 10 M de NaOH por 5 h, seguido de lavagem com água deionizada até que o pH do efluente fosse 7. Os autores também variaram a quantidade de sílica.

A análise textural para as amostras revelou que aumentando-se a quantidade de sílica empregada, obtiveram-se materiais com valores de área e volume específico maiores, além de uma maior fração mesoporosa, que chegou a 0,83 (S_{BJH}/S_{BET}) para a amostra SMC-3 com razão molar sílica/resorcinol de 1,54. Esses resultados podem ser analisados na Tabela 2.10.

Tabela 2.10: Resultados de fisissorção de N₂ para as amostras de carbono. X é igual a razão molar SiO₂:resorcinol (HAN *et al.*, 2003b).

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	S_{BJH} (m ² /g)	V_{Total} (cm ³ /g)	V_{BJH} (cm ³ /g)	Meso
SMC1-0,77	457	239	0,68	0,60	0,52
SMC1-1,16	626	437	1,08	1,01	0,70
SMC1-1,54	746	592	1,50	1,45	0,79
SMC3-0,77	520	352	0,94	0,88	0,68
SMC3-1,16	747	596	1,47	1,42	0,80
SMC3-1,54	788	653	1,98	1,99	0,83

Todas as amostras apresentaram isotermas do tipo IV e histerese do tipo H2, de acordo com a classificação dada por KRUK & JARONIEC (2001), sendo aquelas da SMC-3 as mais estreitas. Os diâmetros médios de poro centrados em 8 nm para SMC-1 e 15 nm para SMC-3 estão em concordância com o valor médio das partículas de sílica em Ludox SM-30 (8 nm) e SNOWTEX-UP (5-20 nm de largura e 40-300 nm de comprimento). Segundo os autores, o principal fator que afeta o formato da histerese parece ser a interconexão dos poros, ou seja, histereses mais estreitas estariam

diretamente relacionadas a uma maior interconexão dos poros. Comparando-se os resultados para as amostras sintetizadas, as amostras preparadas com SNOWTEXUP foram as que resultaram em materiais de carbono com histerese mais estreita., conforme pode ser visto na Figura 2.24.

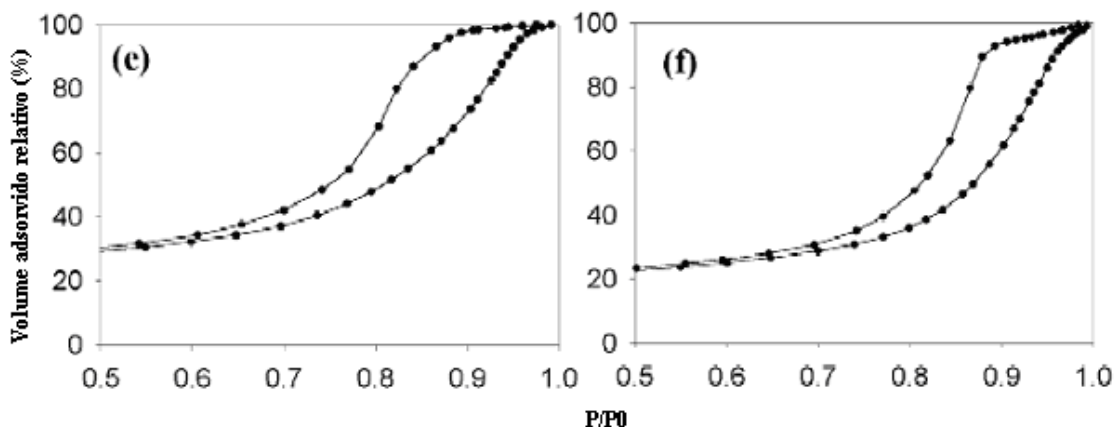


Figura 2.24: Isothermas de fisissorção de N_2 para as amostras de SMC-1 (e) e SMC-3 (f) (HAN *et al.*, 2003b).

Através do estudo eletroquímico de voltametria cíclica, o valor de resistividade nos poros foi usado como ferramenta indireta para estimar a interconexão dos poros. Valores menores de resistividade estariam relacionados a uma maior interconexão dos poros. Os menores valores de resistividade foram para as amostras SMC-3, comparando com as amostras de SMC-1 de mesma razão molar. Os resultados estão em concordância com o que foi previamente afirmado sobre o formato da histerese, ou seja, histerese mais estreita, menor valor de resistividade, maior interconexão entre os poros.

PANG *et al.* (2004) prepararam estruturas de carbono a partir de sílica coloidal, utilizando-se as seguintes proporções entre os reagentes: 0,4 a 1,5 g sucrose: 1 mol Tetraetilortosilicato (TEOS): 6 mols H_2O : 6 mols EtOH: 0,01 mol HCl. Com o melhor resultado, foram preparadas mais duas amostras adicionando-se 0,3 ou 0,6 g de solução coloidal (*Nissan Chemical Snowtex-50*) a 50 % de SiO_2 (com tamanho de partículas de 20-30 nm). As misturas foram colocados em formas e deixadas secar a temperatura

ambiente por vários dias. A carbonização foi realizada a 1173 K, a 2 K/min, por 4 h, sob atmosfera de N₂. A remoção da sílica ocorreu por solução a 2% ácido fluorídrico, seguido de lavagem com água.

Pelas isotermas de fisissorção de N₂, para os materiais somente preparados com TEOS, verificou-se que diminuindo a quantidade de sucrose (1,5-0,9 g) houve um aumento na área e volume específicos, chegando a 2314 m²/g e 1,305 cm³/g, respectivamente. Contudo, para os materiais obtidos utilizando-se partículas de sílica coloidal e TEOS com 0,9 g de sucrose, alta área e volume específicos foram alcançados, além de distribuição de poros bimodal centrada em 2,2 e em 27 nm. O material carbono/sílica antes da remoção da sílica por ácido fluorídrico, não apresentou porosidade. Imagens de MET mostraram estruturas com características do direcionador de estrutura utilizado em cada preparação, revelando poros de tamanho comparável ao da partícula de sílica coloidal (20-30 nm). Um exemplo dessas imagens é mostrado na Figura 2.25.

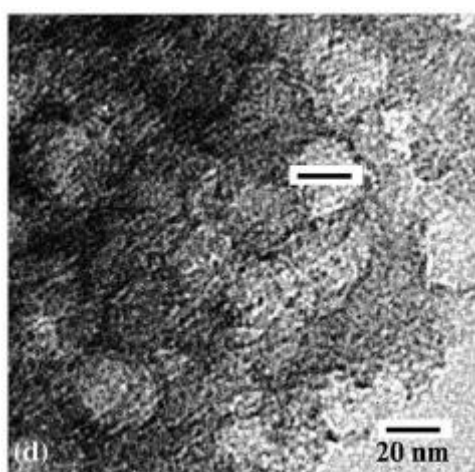


Figura 2.25: Micrografia de MET da amostra de carbono sintetizada por PANG *et al.* (2004).

YOON *et al.* (2005) sintetizaram estrutura de carbono poroso com alto grau de grafitização, a partir de sílica coloidal e *pitch* (carbono polimerizado). Para isso, a

mesofase *pitch* foi dissolvida em quinolina e adicionada à sílica coloidal (diâmetro de partícula ~ 69 nm). O material foi estabilizado a 453-603 K. A carbonização ocorreu a 1273 K, sob taxa de 5 K/min, por 7 h, seguido da remoção da sílica com ácido fluorídrico diluído. A lavagem foi feita com água destilada e secagem a 323 K em ar. Uma parte do material final foi aquecido a 2773 K, por 30 min, sob atmosfera de Ar, de modo a promover a grafitização do material.

Análise de DRX das amostras antes do tratamento adicional para a grafitização, a 2773 K, mostrou pico largo no plano 002, o que pode estar relacionado a carbono turbostrático, ou seja, uma orientação randômica entre as folhas de grafeno. Quando a amostra sofre o tratamento térmico a 2773 K, o difratograma se apresenta com picos intensos. As análises de Raman mostraram as mesmas bandas, contudo a banda G foi mais intensa para a amostra grafitada. Isso indica que houve uma grafitização do material com o pós tratamento térmico. Esses resultados são mostrados na Figura 2.26.

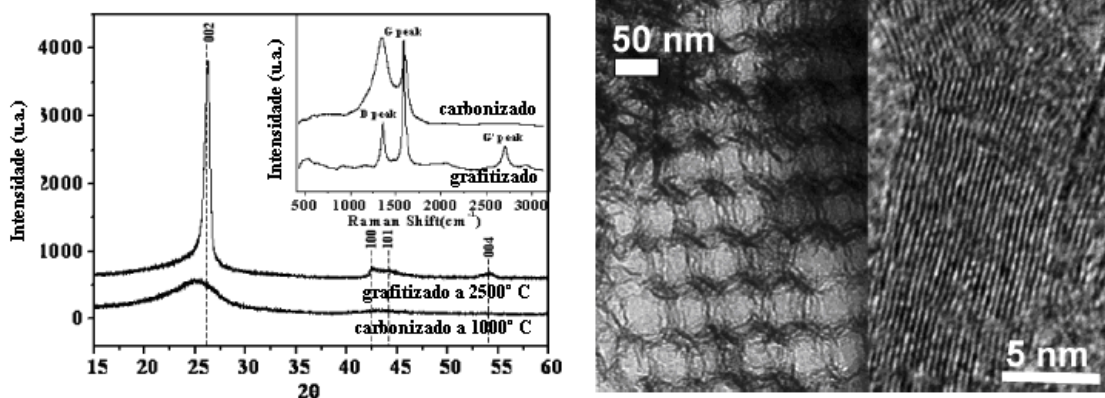


Figura 2.26: À esquerda, DRX e Raman da amostra de carbono antes e depois da grafitização e à direita, micrografia de MET do material grafitado (YOON *et al.*, 2005).

As isotermas de N₂ foram do tipo IV, com histerese do tipo H1. Há diminuição da área e volume específicos quando é feito o tratamento para a grafitização: 185 para

115 m²/g e 1,63 para 1,12 cm³/g, assim como no diâmetro médio dos poros: de 74 para 65 nm. Porém não há mudança no formato da isoterma.

BÖHME *et al.* (2005) sintetizaram estruturas de carbono apresentando mesoporosidade utilizando-se sílica gel mesoporosa, desordenada. As razões mássicas entre os reagentes foram as mesmas que as utilizadas por JUN *et al.* (2000a). No procedimento, a sílica mesoporosa era impregnada com a solução aquosa de sucrose e ácido sulfúrico, com diferentes razões molares, fazendo-se adição ao ponto úmido. Além disso, a impregnação da mistura foi realizada sob pressão reduzida. Essa mistura era seca a 373 K, tratada a 433 K, por 6 h, sob atmosfera de N₂ e a carbonização ocorreu a 1073 K, 2 K/min, por 3 h. A remoção da sílica foi feita com solução de ácido fluorídrico, 5-40%, por diferentes tempos.

A investigação baseou-se na distribuição do diâmetro médio de poros, dada por fisissorção de N₂. Para a amostra de sílica verificou-se que a distribuição de poros é ampla e unimodal, centrada em cerca de 15 nm.

Foi feita uma investigação sobre o preenchimento dos poros da sílica gel. Os autores mencionam que a oligomerização competiria com a difusão da sucrose através dos poros, para o total preenchimento. Foi feita uma investigação sobre a quantidade ótima de sucrose e pelos gráficos de distribuição de poros foi verificado que aumentando a quantidade de sucrose obtinha-se um material com ampla distribuição de poros, até que na concentração 3,0 M de sucrose ocorre uma distribuição bimodal. Porém, aumentando-se para 3,5 M, isso muda drasticamente, obtendo-se um material com ampla distribuição de poros, sem nenhum pico intenso. Isso é atribuído a uma alta viscosidade da solução, o que não permitiria um perfeito preenchimento dos poros. Esses resultados são mostrados na Tabela 2.11.

Tabela 2.11: Resultado das análises de fisissorção de N₂ para os carbono sintetizados, variando-se a quantidade de sucrose e H₂SO₄. Tabela adaptada de BÖHME *et al.* (2005).

Amostra	Conc. Sucrose (mol l ⁻¹)	Conc. H ₂ SO ₄ (mol l ⁻¹)	S _{BET} (m ² /g)	V _{Total} (cm ³ /g)
SUC-0,75	0,75	0,3	1474	1,30
SUC-1,5	1,5	0,6	1843	2,52
REF	3,0	1,2	1624	2,76
SUC-3,5	3,5	1,4	1082	1,86
SUL2,4	3,0	2,4	1628	3,13
SUL-0,6	3,0	0,6	1430	2,48
SUL-0	3,0	0,0	1231	2,39

Também foi investigada a variação na quantidade de H₂SO₄. Verificou-se que o aumento na quantidade de ácido faz com que ocorra a formação de um material com picos cada vez mais intensos na distribuição dos poros, até que para 2,4 M ocorre um deslocamento do pico (de 6 para 10 nm).

O pré-tratamento térmico da solução de sucrose não foi benéfico ao material final formado, pois isso faz com que ocorra uma diminuição do volume de poros do material. Isso possivelmente ocorre devido à formação de moléculas maiores com a polimerização da sucrose, impedindo o acesso dessas moléculas ao interior dos poros do material de sílica, não ocorrendo o perfeito preenchimento dos mesmos.

Também foi feita a investigação da utilização de vácuo durante a carbonização. Para isso foi tomada a amostra de referência preparada com solução de sucrose 3 M e H₂SO₄ 1,2 M. Ao todo foram testados os seguintes valores de pressão: 50 mbar, 200 mbar, além da pressão atmosférica. Os resultados mostraram que quanto mais intenso foi o vácuo maior foi a formação de um material com picos de distribuição de poros mais intensos. Isso poderia ser explicado pela remoção do excesso de sucrose.

A investigação sobre o tempo de exposição ao ácido fluorídrico revelou que aumentando-se o tempo de exposição do material carbono/sílica ao ácido fluorídrico, ocorre a intensificação do pico de distribuição de poros em cerca de 6 nm, ao mesmo

tempo desaparecendo o pico em torno de 15 nm. Os autores atribuíam esse fato à instabilidade das paredes de carbono formadas, que colapsaram.

Foi ainda preparada uma amostra com excesso de água, nas mesmas condições, 3,0 M de sucrose e 1,2 M de H₂SO₄. Os resultados mostraram que ocorre uma diminuição no volume total de poros do material, de 2,76 para 1,05 cm³/g. De fato, na impregnação ao ponto úmido as moléculas são forçadas a ficarem no interior dos poros, enquanto que na impregnação úmida isso não acontece, formando-se carvão não poroso na superfície externa do material.

Também foi feito um tratamento oxidativo das amostras, de modo a queimar o carbono não poroso que se forma na superfície externa. Isso foi feito 673 K, inicialmente por 20 min. Na amostra preparada com 3,0 M de sucrose o tratamento oxidativo só faz diminuir o volume de poros, indicando não haver excesso de carbono na superfície externa (de 3,02 para 0,92 cm³/g). Porém, quando feito com uma amostra 3,5 M de sucrose, o tratamento de 20 min promoveu um aumento no volume de poros, de 1,82 para 2,23 cm³/g, indicando que realmente havia carbono não poroso em excesso na superfície. O resultado mais expressivo foi obtido para uma amostra preparada com 4,5 M de sucrose (de 0,88 para 2,67 cm³/g). Porém, quando foi feito um tratamento por 60 min, ocorria uma brusca diminuição do volume de poros em todos os casos, indicando a queima inclusive de carbono no interior do material. Os resultados são mostrados na Figura 2.27.

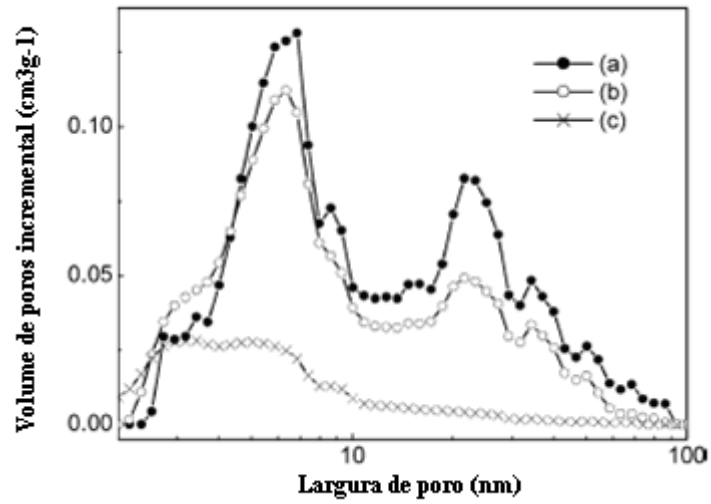


Figura 2.27: Resultado de distribuição de poros das amostras de carbono, variando-se o tempo de tratamento oxidativo (queima), onde (a): 0 min, (b) 20 min e (c) 60 min (BÖHME *et al.*, 2005).

Como um resumo, na Tabela 2.12 é apresentada uma relação constando do *template* e da fonte de carbono utilizada em cada trabalho descrito nesta seção, bem como o que foi investigado na respectiva síntese.

Tabela 2.12: Resumo dos trabalhos apresentados na seção 2.2.2 constando as principais propriedades texturais dos materiais de carbono obtidos.

Autor	Fonte de sílica	Fonte de carbono	S_{BET} (m²/g)	V_{Poros} (cm³/g)	Obs
HAN & HYEON, 1999a	Ludox HS-40	Resorcinol/Formaldeído	1227	1,6 (BJH)	Simples síntese
HAN & HYEON, 1999b	Ludox HS-40	Resorcinol/Formaldeído	1512	3,6 (BJH)	Varição na fonte de sílica e adição de CTABr
HAN <i>et al.</i> , 2000	SiO ₂	Resorcinol/Formaldeído	982	4,12 (BJH)	Varição no pH e na razão molar SiO ₂ : Resorcinol
YU <i>et al.</i> , 2002	SiO ₂	Sucrose	620	1,55 (BJH)	Simples síntese
LI & JARONIEC, 2001	Ludox As-30/40	<i>Pitch</i> sintético	420		Varição na fonte de sílica
KANG <i>et al.</i> , 2002	SiO ₂	Fenol/Formaldeído	750	1,68	Obtenção de material macroporoso
HAN <i>et al.</i> , 2003b	Ludox SM-30	Resorcinol/Formaldeído	746	1,45 (BJH)	Varição na fonte de sílica e na razão molar SiO ₂ : Resorcinol
	SNOWTEX-UP		788	1,99 (BJH)	
PANG <i>et al.</i> , 2004	SiO ₂	Sucrose	2314	1,31	Varição no tamanho das partículas de sílica
YOON <i>et al.</i> , 2004	SiO ₂	<i>pitch</i>	185	1,63	g-grafitizado
			115 (g)	1,12 (g)	
BÖHME <i>et al.</i> , 2005	Sílica gel mesoporosa	Sucrose	1628	3,13	Varição na razão molar Sucrose/H ₂ SO ₄

2.2.3. Os materiais sintetizados a partir de sílica Aerosil

Da mesma forma como mencionado na introdução da seção 2.2.2, dois pesquisadores, em particular, também tiveram a idéia de sintetizar carbonos mesoporosos a partir de partículas de sílica não porosas, nanométricas, utilizando-se de uma fonte de sílica comercial muito conhecida, a Aerosil.

SILVA *et al.* (2006) prepararam carbonos mesoporosos utilizando silicatos ordenados, MCM-41 e MCM-48, e sílica Aerosil 200. Primeiramente, esses direcionadores denominados Patrix foram suspensos em água e re-dispersos. Em seguida, centrifugados, por 2 h, de modo a aglutinar as partículas. O aglomerado foi seco a 393 K por 72 h e sinterizado a 973 K por 2 h (323 K/min), de modo a obter pontos de contato entre as partículas. Esses patrix foram impregnados com solução aquosa a 66% de sucrose e adicionado 0,1 g de H₂SO₄ por 1 g de sucrose. As misturas foram secas a 373 K ao ar e carbonizados a 1073 K, 1 K/min, por 5 h sob fluxo de N₂. A remoção da sílica foi feita por ácido fluorídrico 48%, por uma noite. A proporção entre os reagentes foi mesma usada por YU *et al.* (2001).

O material obtido a partir de sílica Aerosil 200 apresentou área BET de 396 m²/g e fração de mesoporos de 0,40, além de volume total de poros de 0,376 cm³/g e distribuição de diâmetro médio dos poros entre 2-10 nm, centrado em 4,5 nm. O resultado obtido com a Aerosil 200 foi o que apresentou menores valores de área, volume total de poros e fração mesoporosa, dentre as amostras obtidas. Também foi sintetizada uma amostra somente com a sucrose, sem sílica. Para esta, obteve-se uma área de 61 m²/g. Vale ressaltar que a fração mesoporosa das outras amostras foi bastante elevada (> 75%), chegando a praticamente 100% para a amostra preparada a partir de MCM-48. Os resultados para o carbono preparado a partir de sílica Aerosil e o material sintetizado sem sílica são mostrados na Figura 2.28.

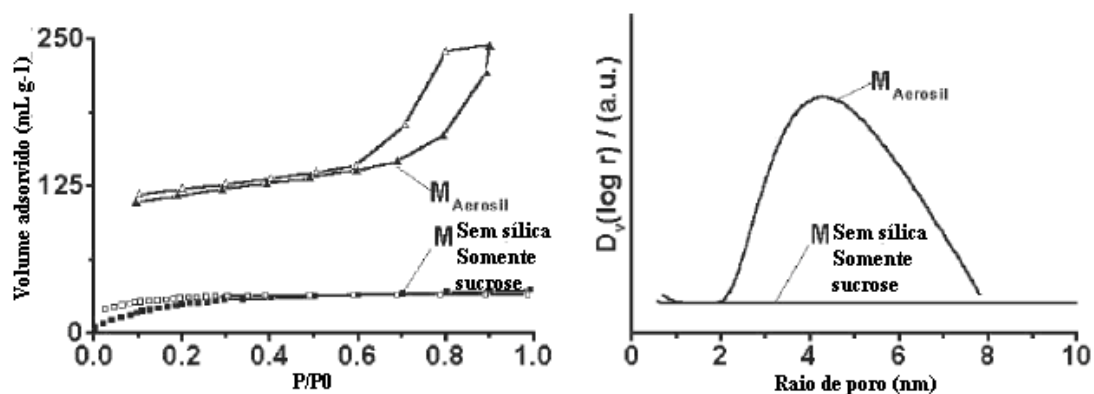


Figura 2.28: Resultados de fisissorção de N_2 , onde $M_{Aerosil}$ é o material de carbono preparado a partir de sílica Aerosil e $M_{sem\ sílica}$ é o carbono preparado somente com sucrose (SILVA *et al.*, 2006).

As análises de FTIR da amostra preparada com Aerosil, antes da carbonização e depois da retirada da sílica mostraram que a mistura Aerosil/Sucrose apresentou bandas em 3.423 , 1.641 , 1.381 e 1.073 cm^{-1} , referentes a ligação C-OH, em 1.737 cm^{-1} , referente a ligação C=O, e em 2.936 e 2.359 cm^{-1} , referentes a CH_2 e CH_3 . Na amostra do material de carbono não foram verificadas bandas referentes à ligação CH_2 e CH_3 e, além delas, também não se verificam as bandas em 1.384 e 1.596 cm^{-1} , que seriam referentes à formação de uma estrutura tipo grafite. Esses resultados são mostrados na Figura 2.29.

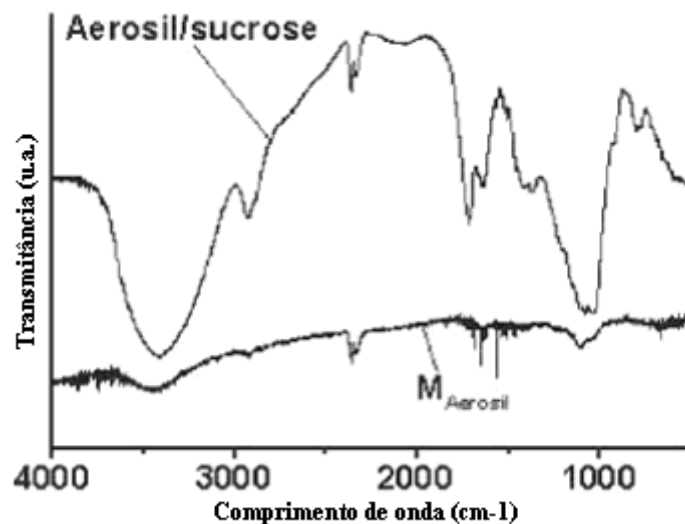


Figura 2.29: Resultados de FTIR para as amostras de sílica Aerosil + sucrose antes da carbonização, e a amostra de carbono resultante (SILVA *et al.*, 2006).

Na análise termogravimétrica das amostras de Aerosil/Sucrose foi observado um decréscimo na massa por decomposição em 3 etapas, indicando a formação de intermediários. Já na estrutura de carbono verificou-se dois picos exotérmicos a 341 e 911 K, sendo o primeiro referente à água fisissorvida e o segundo à decomposição do material, chegando a 100% de perda, o que significa que a remoção da sílica por ácido fluorídrico 48% foi eficiente.

W. LI *et al.* (2007a) sintetizaram um material de carbono mesoporoso a partir de sílica Aerosil, denominado MCS (*Mesoporous Carbon Spheres*). Na síntese, 25 mmol de melanina: 66 mmol de formaldeído (36% m/m): 12,5 mL de água deionizada foram agitados a 358 K até obter uma solução límpida. Após 20 min de agitação, a solução foi resfriada a 313 K e adicionados 30 mL de uma suspensão de sílica Aerosil 200 (5,0 g/100 mL). O pH da solução foi ajustado para 4,5, utilizando solução de HCl 2 M. A solução foi mantida sob agitação magnética a 313 K, por 3 h. O material formado foi coletado por filtração, lavado com água e etanol, e seco a 333 K, sendo curado a 453 K/24 h, em ar. A carbonização ocorreu a 1273 K, por 2 h, sob atmosfera de N₂. Para a

remoção da sílica utilizou-se solução 20% de ácido fluorídrico à temperatura ambiente.

Na Figura 2.30 é mostrado o esquema da síntese.



Figura 2.30: Esquema do procedimento de síntese para o carbono MCS sintetizado por W. LI *et al.* (2007a).

Por termogravimetria até 1133 K, verificou-se somente 0,1% de resíduo, indicando uma efetiva remoção da sílica. Imagens de MEV revelaram que tanto na mistura sílica/Melanina-Formaldeído (MF) quanto no material carbonizado obteve-se uma monodispersão do material e o mesmo apresentava forma esférica. Também verificou-se que houve uma contração das esferas após o tratamento de carbonização e remoção da sílica, em cerca de 40 %. A Figura 2.31 mostra as imagens da sílica Aerosil 200 e do carbono sintetizado.

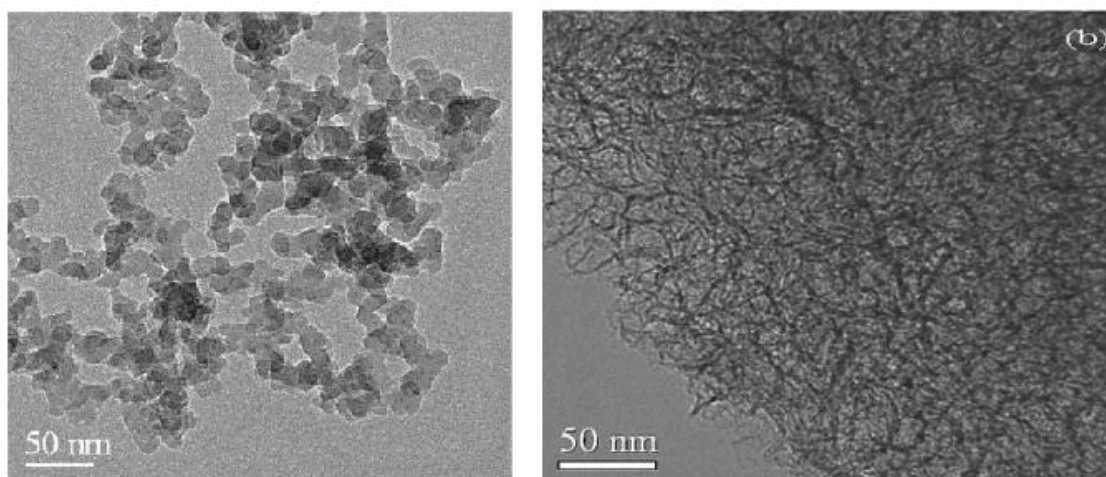


Figura 2.31: À esquerda, micrografia de MET da sílica Aerosil 200 e à direita, micrografia se MET da amostra de carbono sintetizada por W. LI *et al.* (2007a).

Análise por DRX mostrou dois picos amplos nos planos de difração: 002 e 101, reflexões de carbono grafite, e o espaçamento d calculado para o plano (002) foi 0,358 nm, que é um pouco maior que o valor dado para o grafite (0,343 nm), obtido para os materiais carbonizados a 3073 K, de acordo com DUMONT *et al.* (2002). A análise por Raman apresentou forte banda em 1588 cm^{-1} (banda-G), a qual é similar a característica interplanar sp^2 C-C, do estiramento do carbono grafite, indicando que o material pode ter alguma nanoestrutura grafitizada. Também observou-se banda em 1366 cm^{-1} (banda-D), atribuído a defeitos na estrutura, que pode estar relacionado ao alargamento no espaçamento d do plano (002). As análises de DRX e de Raman são mostradas na Figura 2.32.

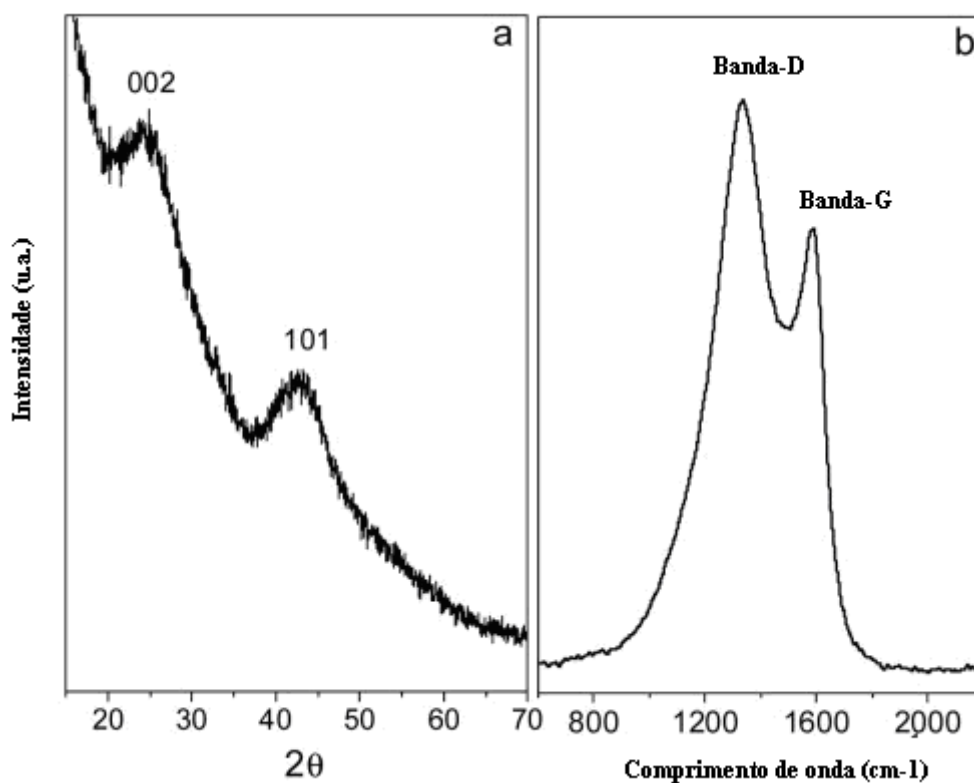


Figura 2.32: (a) Análise de DRX e (b) análise de Raman da estrutura de carbono sintetizada por W. LI *et al.* (2007a).

A análise química do material revelou a seguinte composição atômica global: 84C: 7N: 1H: 8O, e por XPS, 89C: 6N: 5O. Por fisissorção de N₂ verificou-se que com a diminuição da razão MF: SiO₂ de 10,3 para 2,57, há um aumento na área específica (736 para 1460 m²/g). Além disso, o aumento na temperatura de carbonização, de 973 para 1273 K, diminuiu o conteúdo de N, de 17 para 7 %. O material apresentou uma ampla distribuição do diâmetro médio dos poros entre 10-100 nm, centrada em 31 nm. A Figura 2.33 apresenta a análise de fisissorção de N₂.

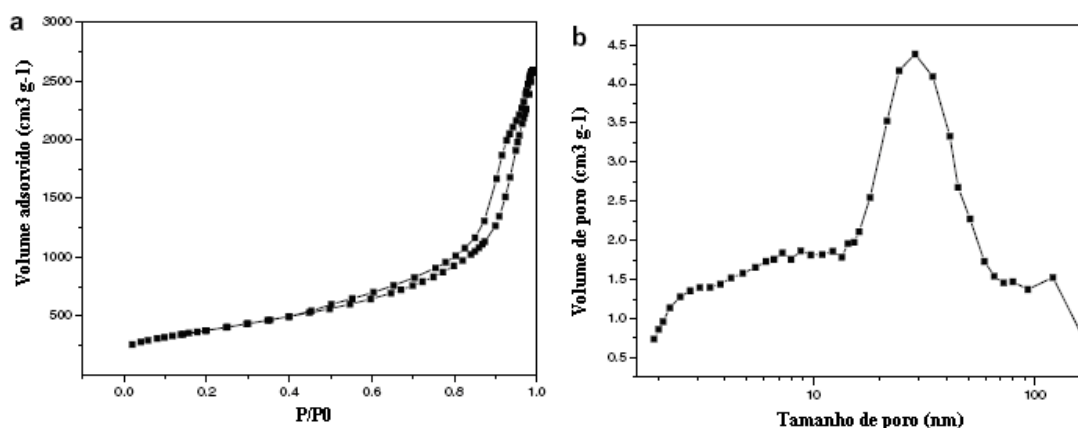


Figura 2.33: Resultados de fisissorção de N_2 para a amostra de carbono sintetizada por W. LI *et al.* (2007a).

Como um resumo, na Tabela 2.13 é apresentado uma relação constando do *template* e da fonte de carbono utilizada em cada trabalho descrito nesta seção, bem como o que foi investigado na respectiva síntese.

Tabela 2.13: Resumo dos trabalhos apresentados na seção 2.2.3 constando as principais propriedades texturais dos materiais de carbono obtidos.

Autor	Fonte de sílica	Fonte de carbono	S_{BET} (m²/g)	V_{Poros} (cm³/g)	Obs
SILVA <i>et al.</i> , 2006	Aerosil 200	Sucrose	396	0,376	Diferentes fontes de silicato
W. LI <i>et al.</i> , 2002	Aerosil 200	Melanina/Formaldeído	1460	NI	Variação na razão MF/SiO ₂

2.3. A Funcionalização dos Carbonos Mesoporosos

Nesta seção são apresentados os trabalhos onde a estrutura de carbono sintetizada foi funcionalizada com o intuito de aumentar o número de grupamentos superficiais que são responsáveis pelo ancoramento de diversos tipos de espécies, até mesmo conferir propriedades catalíticas aos carbonos mesoporosos.

DARMSTADT *et al.* (2002) caracterizaram a superfície de materiais do tipo OMC por Espectrometria Fotoeletrônica de raios X (XPS) que foram obtidos a partir de MCM-48 e SBA-15. A carbonização da mistura sucrose/silicato era feita a diferentes temperaturas: 973, 1173, 1373 K e para a remoção do silicato utilizou-se ácido fluorídrico ou NaOH. Após a remoção do silicato, algumas amostras foram re-calcinadas, a diferentes temperaturas: 1373, 1573 ou 1873 K.

Os resultados de XPS mostraram que nenhuma das amostras tratadas com NaOH apresentou sódio em sua superfície. Por outro lado, as amostras tratadas com ácido fluorídrico apresentaram até 0,8 % de flúor. Sobre a quantificação, os autores ressaltam a incerteza associada à medida, mas relatam que sempre foi detectado mais flúor nos OMC derivados de MCM-48 do que de SBA-15. Quando se aumentava a temperatura de calcinação ou de re-calcinação, as amostras apresentavam uma diminuição na concentração dos elementos diferentes do carbono. Ou seja, o tratamento térmico removia os grupamentos instáveis.

Os autores relataram que de acordo com MENÉNDEZ *et al.* (1996), o tratamento térmico promove a remoção de oxigênio da superfície, ao mesmo tempo que cria defeitos. Com a exposição do material à atmosfera, ocorre uma re-adsorção do oxigênio, possivelmente nestes defeitos. Assim, os autores concluíram que poucos defeitos são criados com o tratamento térmico, haja vista a baixa concentração de oxigênio, dada por XPS. Além disso, também verificou-se maiores quantidades de C-OH do que C=O, em todas as amostras.

As análises de XPS para os espectros de carbono foram aproximadas por funções Gaussinas-Lorentzianas, referentes a C-C, C-H, C=O, C-OH, COOH, revelando que o aumento da temperatura de carbonização era acompanhado por um aumento da aromaticidade dos carbonos mesoporosos.

Por DRX verificou-se que a ordem estrutural diminuiu com o aumento da temperatura de carbonização.

LU *et al.* (2005) sintetizaram a estrutura da CMK-5, a partir de SBA-15, e promoveram a sua funcionalização utilizando H_2O_2 a 15% ou 30% (m/m). Para isso sobre 0,5 g de CMK-5 eram gotejados 10 mL de H_2O_2 . O material era então filtrado com água e acetona. Foram ainda preparadas amostras da CMK-5 com diferentes espessuras da parede, variando-se a quantidade de álcool furfurílico na impregnação da SBA-15.

Análises de DRX revelaram que o ordenamento da estrutura da CMK-5 desaparece quando a mesma é tratada com H_2O_2 a 30%, permanecendo intacta quando tratada com H_2O_2 a 15%. A Figura 2.34 mostra os difratogramas das amostras de carbono antes e depois do tratamento com H_2O_2 a 30 %.

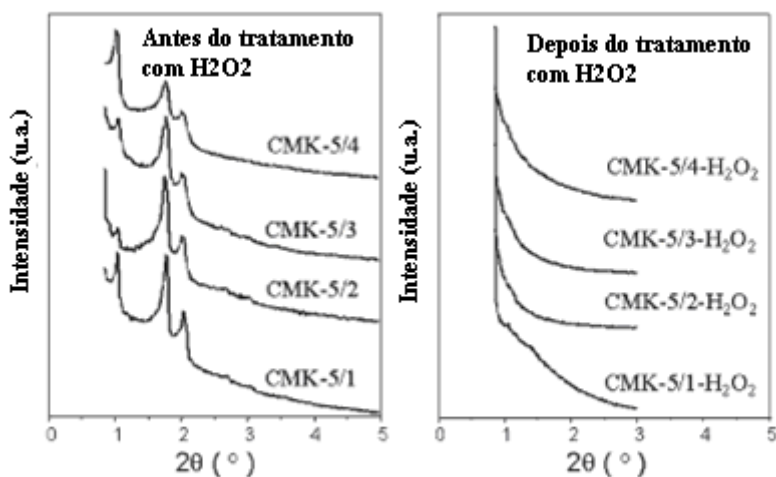


Figura 2.34: Difratogramas das amostras de carbono antes e depois do tratamento com H_2O_2 (LU *et al.*, 2005).

Análises de isotermas de N_2 revelaram perdas significativas de área e volume, após tratamento das amostras com H_2O_2 (Tabela 2.14). A área caiu para valores entre 17-40% da área total original e o volume, para 16-34% do volume total original.

Segundo os autores, o sistema mesoporoso é completamente destruído após o tratamento com o peróxido.

Tabela 2.14: Resultado de fisissorção de N₂ para as amostras de carbono antes e depois de tratadas com H₂O₂ a 30 %. Adaptada de LU *et al.* (2005).

Amostra	C _{FA} (% vol.)	S _{BET} (m ² /g)	V _{Total} (cm ³ /g)	D _{parede} (nm)	m _{perda} (%)
CMK-5/1	40	2025	2,00	1,4	13
CMK-5/2	60	1590	1,50	1,7	45
CMK-5/3	70	1338	1,19	1,8	40
CMK-5/4	70	1496	1,4	1,8	43
CMK-5/1-H ₂ O ₂	-	692	0,43	-	-
CMK-5/2-H ₂ O ₂	-	212	0,18	-	-
CMK-5/3-H ₂ O ₂	-	239	0,20	-	-
CMK-5/4-H ₂ O ₂	-	589	0,48	-	-

C_{FA} é a concentração do álcool furfúrico o qual origina os códigos CMK-5/x, e m_{loss} é a perda de massa ocorrida durante o tratamento com oxidativo.

Os autores citam o trabalho de RYOO *et al.* (2001a) no qual foi verificada a resistência dos OMC (*Ordered Mesoporous Carbons*) a ácidos e bases. Supõe-se que a reatividade da CMK-5 frente ao H₂O₂ pode ser devido a sua própria estrutura, ou seja, tubos interconectados com paredes finas (<2 nm de espessura).

Uma estrutura de carbono grafítico é formada por dois tipos de planos cristalinos: o basal e o de borda. As ligações insaturadas dos planos da bordas são muito reativas e formam grupamentos funcionais com heteroátomos externos. Logo, sendo a estrutura da CMK-5 constituída de fragmentos de carbono amorfo com ligações cruzadas ela pode ter uma elevada fração de átomos de carbono não completamente coordenados nas bordas, resultando em um aumento da reatividade química.

LÁZARO *et al.* (2007) sintetizaram estruturas de carbono mesoporoso apresentando ordenamento (OMC- *Ordered Mesoporous Carbons*), a partir de SBA-15. A estrutura de carbono foi funcionalizada de modo a obter grupamentos oxigenados. Isso foi feito utilizando HNO₃ em diferentes concentrações. A estrutura de carbono foi preparada da seguinte forma: uma mistura 5:1 de resina furano e acetona, e HNO₃,

adicionados à estrutura da SBA-15 por impregnação ao ponto úmido. A amostra impregnada foi curada a 381 K por 1 dia e carbonizada a 973 K por 3 h. A remoção da sílica foi feita com solução NaOH 3 M por 24 h e, em seguida, lavada com água destilada. Por fim, a estrutura de carbono (CMK-3) foi seca a 381 K por 24 h.

Para a funcionalização, a estrutura de carbono (CMK-3) foi refluxada com HNO₃ 2 M ou solução concentrada, a temperatura ambiente, por 0,5 ou 2 h e, em seguida, filtrada com água destilada e seca a 381 K por 12 h. A Tabela 2.15 mostra o código das amostras sintetizadas.

Tabela 2.15: Código das amostras de carbono sintetizadas por LÁZARO *et al.* (2007).

Tempo (h)	HNO ₃	
	Concentrado	Diluído
0,5	CMK-3/Nc0,5	CMK-3/Nd0,5
2	CMK-3/Nc2	CMK-3/Nd2

Os resultados de DRX revelaram que, mesmo após o tratamento com HNO₃, as amostras continuam apresentando o mesmo pico característico da CMK-3. Porém, quando se faz tratamento com HNO₃ concentrado, refluxando por 2 h, o DRX sugere que a amostra sofreu perda parcial no grau de ordenamento, o que é confirmado pelas imagens de MET. A Figura 2.35 mostra os difratogramas das amostras.

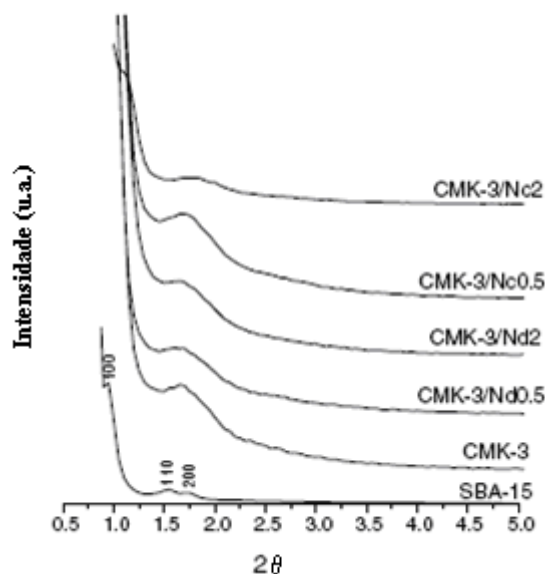


Figura 2.35: Difratomogramas das amostras de carbono sintetizadas por LÁZARO *et al.* (2007).

Isotermas de fisissorção de N₂ das amostras dos materiais de carbono, antes e depois da funcionalização, revelaram isotermas do tipo IV e histerese do tipo H1, indicando material mesoporoso com poros do tipo tubular. A distribuição de poros foi bastante estreita (2-10 nm). Comparando-se os resultados das amostras antes e depois da funcionalização, verifica-se que houve diminuição considerável da área e volume específico da amostra tratada com HNO₃ concentrado por 2 h: 577 m²/g e 0,37 cm³/g para 400 m²/g e 0,27 cm³/g.

Os resultados de TGA foram similares para as amostras antes e depois de funcionalizadas. Verificou-se a queima do material na faixa de 673-973 K. Além disso, após a queima o resíduo apresentado foi em torno de 10 %, o qual foi atribuído ao silicato que não foi completamente removido pelo NaOH.

Análises de TPD revelaram a decomposição dos grupos oxigenados em CO₂ (ácidos) e CO (básicos) e, também, quanto mais severo foi o tratamento com HNO₃, maior foi a quantidade de CO₂ e CO formados, indicando haver maior quantidade de grupos oxigenados. Dependendo da temperatura em que ocorreu a decomposição, pode-

se relacionar a diferentes grupos oxigenados. De modo a quantificá-los, os perfis de TPD foram aproximados por Gaussianas, fazendo-se a decomposição dos mesmos, atribuindo os grupamentos carboxila e anidrido lactona à curva de CO₂ e anidrido, fenol e quinona à curva de CO. Em todas as amostras, verificou-se uma maior formação de CO. Os perfis de CO e CO₂ de uma das amostras são mostrados na Figura 2.36.

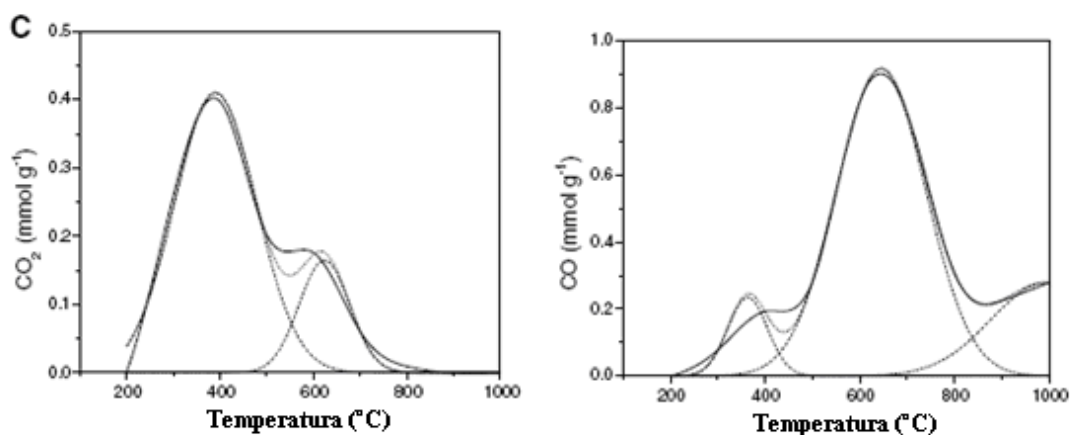


Figura 2.36: Perfil de TPD da amostras CMK-3/Nd2. As curvas pontilhadas são as decomposições das Gaussianas (LÁZARO *et al.*, 2007).

2.4. Utilização dos Carbonos Mesoporosos

JOO *et al.* (2001) sintetizaram estruturas de carbono mesoporoso a partir de uma SBA-15 e, posteriormente, suportaram Pt, obtendo um material com alta dispersão do metal, maior do que em carbono *black*, carvão ou fibra de carbono ativada. Primeiramente foi obtida a estrutura da SBA-15, de acordo com os procedimentos de KRUK *et al.* (2000). Em seguida, o material foi convertido em aluminossilicato, de acordo com os procedimentos de RYOO *et al.* (1997). Para a síntese da estrutura de carbono utilizou-se furfuril álcool, a fim de preencher o volume poroso da estrutura Al-SBA-15. O material foi aquecido por 3 h a 353 K. O resíduo de álcool que permaneceu

sem sofrer polimerização foi removido por aquecimento a 353 K, sob vácuo. Em seguida, a amostra foi carbonizada sob vácuo a 1373 K. Para a remoção da estrutura da SBA-15, foi utilizado ácido fluorídrico ou NaOH.

A análise textural dos materiais de carbono revelou dois sistemas de poros: internos aos cilindros de carbono formados e externos, formados pelos vazios entre os cilindros de carbono. É possível controlar o diâmetro dos poros pela escolha do template, ou seja, SBA-15, pela espessura da parede, que será o poro externo da estrutura de carbono, pela mudança na quantidade de álcool furfuril, por diferentes temperaturas e tempo de polimerização, ou ainda, pela adição de álcool furfuril, posterior à primeira polimerização, que resulta em poros internos mais estreitos na estrutura de carbono. A Figura 2.37 mostra uma micrografia de MET do material de carbono.

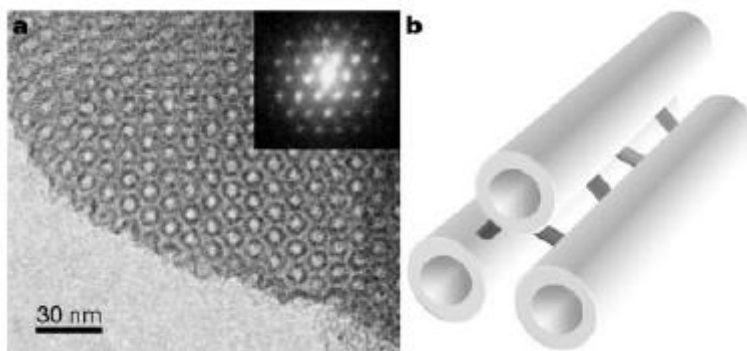


Figura 2.37: (a) Micrografia de MET da estrutura de carbono e (b) esquema da estrutura da SBA-15 (JOO *et al.* 2001).

São conhecidos vários métodos para a dispersão de Pt em carbono, porém os materiais obtidos não são adequados para o uso em catálise, pois tendem a sinterizar rapidamente através do processo de transformação de Ostwald. Então, JOO *et al.*, 2001, propuseram um novo método para obter pequenos clusters de Pt: 1 g de carbono poroso, impregnado com 2 mL de acetona contendo H_2PtCl_6 , variando de acordo com o teor de

Pt desejada, adicionado gota a gota. Em seguida, a amostra foi seca a 333 K e aquecida a 573 K sob atmosfera de H₂.

Pelos resultados de EXAFS e quimissorção de H₂, verificou-se que o tamanho do *cluster* de Pt está diretamente ligado ao aumento da carga do sal do metal. As partículas de Pt chegaram a ter no máximo 2,3 nm, enquanto que para carbono ativado, fibras de carbono e carbono *black*, o tamanho das partículas de Pt teve uma distribuição larga, chegando a 30 nm no diâmetro. Foi comparada a atividade eletrocatalítica do carbono mesoporoso com os outros materiais de carbono. Os resultados mostram que o material de carbono mesoporoso possui atividade muito maior que o carbono *black* e os outro tipos de materiais investigados.

YU *et al.* (2002) obtiveram estruturas de carbono apresentando macroporos ordenados a partir de nanopartículas de sílica. O material foi preparado a partir de dois procedimentos: sítios ácidos de Al e H₂SO₄ para polimerizar o precursor de carbono. Primeiramente eram preparadas as partículas de sílica (150-800 nm), de acordo com o procedimento proposto por STOBER *et al.* (1968). Em seguida, no primeiro método, Al era incorporado às partículas de sílica, por impregnação, de modo a gerar sítios ácidos, de acordo com o procedimento de KIM *et al.* (2000). As partículas de sílica com Al eram então dispersas em água e secas a 333 K. De modo a sinterizar as partículas de sílica nos pontos de contato, as mesmas foram calcinadas a 1073 K por 2 h, pois com a infiltração do precursor de carbono esses pontos não serão atingidos, objetivando em um material de carbono apresentando interconexão entre os poros. Para o material sem Al, as partículas de SiO₂ foram sinterizadas da mesma forma. Em seguida, a ambos os materiais eram adicionados fenol e formaldeído com a seguinte razão molar: 1,0 fenol: 0,8 formaldeído e, no caso do segundo procedimento, foi também selecionado 0,1 mol de H₂SO₄. A mistura era então adicionada à sílica, sob vigorosa agitação por 12 h, a

398 K. Em seguida, carbonização a 1273 K, 5 K/min, sob atmosfera de Ar. A remoção da sílica foi realizado por tratamento com uma solução de ácido fluorídrico 48%, seguido de lavagem, filtração e secagem a 343 K. A Figura 2.38 mostra o esquema da síntese.

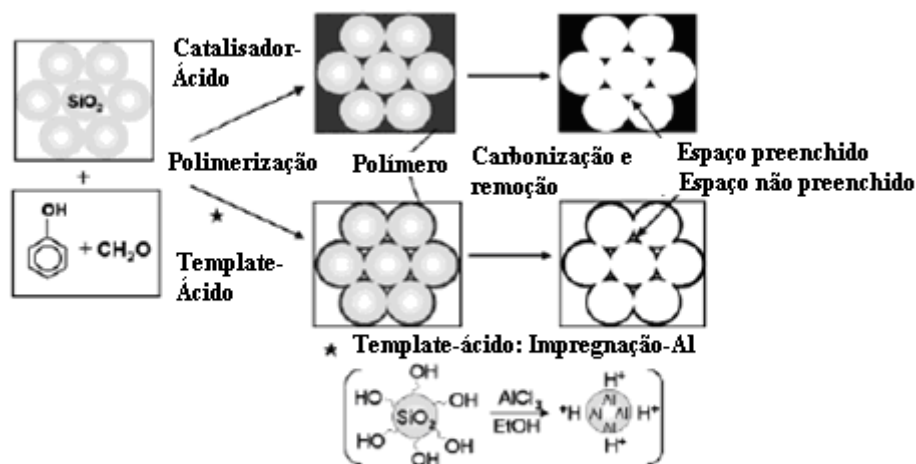


Figura 2.38: Esquema de formação dos carbonos porosos a partir de sítios ácidos de Al ou H₂SO₄ (YU *et al.*, 2002).

Imagens de MEV (Figura 2.39) revelaram diferentes morfologias, provocadas por cada método em particular. No caso do carbono preparado com sítios de Al, nos espaços gerados entre as partículas de sílica, não houve preenchimento de carbono. A espessura da parede de carbono era de ~ 20 nm e os poros de ~ 200 nm, tendo sido verificado uma contração da estrutura pois as esferas de sílica eram de ~250 nm. Porém, quando se utilizou de H₂SO₄ como catalisador, todo o espaço vazio foi preenchido. Ambas as imagens mostraram materiais muito bem ordenados com poros interconectados através de pequenos buracos, certamente formados pelos pontos de contato das esferas de sílica.

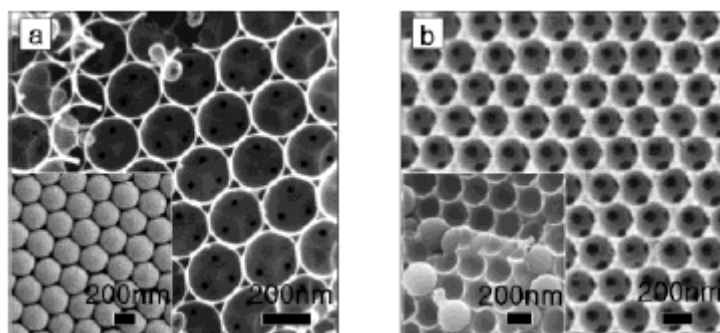


Figura 2.39: Materiais de carbono (a) obtidos pela polimerização com H_2SO_4 e (b) obtidos pela polimerização com Al (YU *et al.*, 2002).

Ao carbono poroso foi adicionado Pt(50)-Ru(50), pelo método da redução do borohidreto (CHAN *et al.*, 1998). O mesmo procedimento foi feito com um carvão comercial, Vulcan XC-72. Também foi avaliado um catalisador comercial contendo Pt e Ru, denominado E-TEK. Os materiais foram testados na oxidação do metanol em célula combustível. Foi verificado, através das isotermas de N_2 , que as partículas de Pt e Ru se depositaram preferencialmente nos microporos, já que a área microporosa diminuiu drasticamente após a adição dos metais à estrutura de carbono poroso (de 512 para $34 \text{ m}^2/\text{g}$). Por DRX, o tamanho médio das partículas de Pt para o plano (220) foi de 2-3 nm. O mesmo valor também foi verificado pelas imagens de MET. Quando foi feito o teste catalítico, o carbono poroso apresentou uma atividade muito melhor que aquele proveniente de Vulcan XC-72 e melhor que o E-TEK em cerca de 15%. Os melhores resultados do carbono poroso são atribuídos a sua maior área específica e a interconexão entre seus poros. Os testes para uma amostra com poros isolados ou parcialmente interconectados, apresentaram baixa atividade catalítica.

LEE *et al.* (2003b) sintetizaram carbonos mesoporosos a partir de Ludox HS-40, seguindo o procedimento de HAN *et al.* (2000), e os utilizaram como suporte para deposição de Co e Mo para reações de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno (DBT) e do 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT). Foram preparados catalisadores com Co e Mo

em três diferentes suportes. A Tabela 2.16 mostra o código utilizado para os suportes utilizados.

Tabela 2.16: Suportes e respectivos códigos dos materiais sintetizados por LEE *et al.* (2003b).

Amostra	Código
Carbono mesoporoso	nC
γ -Al ₂ O ₃	A
Carbono ativo	aC

As amostras foram impregnadas ao ponto úmido com uma solução de (NH₄)₁₂Mo₇O₂₄ e Co(NO₃)₂, secas a 383 K por 12 h e calcinadas a 723 K por 4 h. A calcinação foi feita sob fluxo de ar para a γ - Al₂O₃ e sob fluxo de N₂ para as amostras de carbono. Os catalisadores foram preparados com 17% MoO₃ e 4% CoO.

Os resultados das análises de fisissorção de N₂ antes e depois da impregnação do Co e Mo. são mostrados na Tabela 2.17.

Tabela 2.17: Resultados de fisissorção de N₂ para os materiais sintetizados por LEE *et al.* (2003b).

Catalisador	S _{BET} (m ² /g)		S _{BJH} (m ² /g)		D poro (nm)		V (cm ³ /g)	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
CoMo(A)	208	156	252	177	9,5	11,2	0,49	0,44
CoMo(aC)	1121	591	188	140	2,1	2,1	0,59	0,31
CoMo(nC)	782	561	781	559	10,7	10,8	2,09	1,51

As reações de hidrodessulfurização foram realizadas a 593 K, sob pressão de H₂ de 4,0 MPa. Para o DBT, as atividades foram comparadas em relação à conversão do catalisador suportado em alumina (A). O catalisador suportado em aC foi 1,36 vezes maior e em nC 1,55 maior que em alumina. Na reação com DMDBT, os produtos foram o metilciclohexiltolueno e o dimetilbifenil, sendo o primeiro em maior quantidade, e maior conversão foi obtida para o catalisador suportado em carbono mesoporoso.

O número de sítios ativos foi determinado por quimissorção com NO e o cálculo do TOF mostrou resultados praticamente iguais para as reações do DBT e do DMDBT para os catalisadores suportados em A e nC, enquanto em aC a atividade por sítio (TOF) para DMDBT foi menor. Os autores atribuíram os resultados ao maior volume da molécula do 4,6 DMDBT ($226,3 \text{ \AA}^3$) em relação ao DBT ($189,06 \text{ \AA}^3$), pois o diâmetro médio dos poros do aC é cerca de 20% do diâmetro médio do nC. Portanto, uma limitação difusional.

CHAI *et al.* (2004) sintetizaram estruturas de carbono com mesoporosidade controlada, a partir de partículas de sílica esféricas e não porosas e da polimerização entre o formol e o formaldeído. Para a produção de sílica esférica (com tamanho de partículas entre 15-1.000 nm), foi seguido o procedimento de OSSEO-ASARE *et al.* (1990) e STOBER *et al.* (1968) e para a síntese dos carbonos foi seguido o trabalho de YOON *et al.* (2002). O catalisador de Pt-Ru foi preparado pelo método de redução do borohidreto, dado por CHAN *et al.* (1998). Primeiramente, $2 \cdot 10^{-3}$ mols de H_2PtCl_6 e RuCl_3 foram dissolvidos em 250 mL de água, diluídos e agitados até atingir a concentração de 2,0 mM de metal. Então, à solução foi adicionado NaOH 20%, gota a gota, até atingir pH 8. Essa solução era então adicionada ao carbono poroso sintetizado e a uma amostra de carbono poroso comercial. A mistura era então agitada por 2 h e mantida em repouso por uma noite. Por fim, o catalisador era filtrado com água deionizada e seco em estufa a vácuo, a 353 K.

Na caracterização por MEV verificou-se o bom ordenamento dos poros, sendo bem mais ordenados aqueles que partiram de esferas de silício com diâmetro superior a 50 nm. As imagens de MET dos catalisadores, ou seja, da estrutura já impregnada com metal, mostraram que esta ainda mantém seu ordenamento, embora diminuído Além

disso, observou-se pontos escuros correspondendo às partículas metálicas com diâmetro entre 2-3 nm. A Figura 2.40 mostra uma micrografia por MEV do material de carbono.

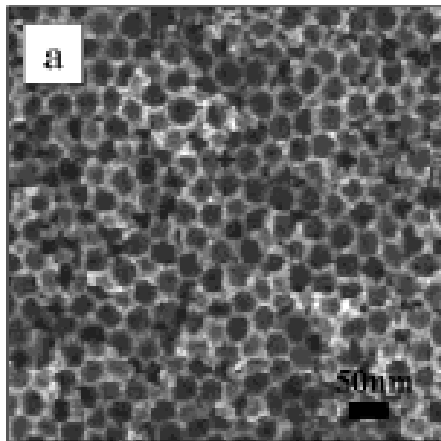


Figura 2.40: Micrografia de MEV do material de carbono, antes da impregnação do metal, da amostra preparada com partículas de SiO_2 até 25 nm (CHAI *et al.*, 2004).

As isotermas de N_2 foram do tipo IV para os materiais de carbono sintetizados com partículas de sílica com diâmetro inferior a 70 nm e do tipo II para carbonos sintetizados com partículas de sílica com diâmetro superior a 70 nm, o que é comum para macroporos. Os materiais apresentaram maiores áreas diminuindo-se o tamanho da partícula de sílica, assim como o volume dos poros. Quanto ao material impregnado com metal, verificou-se que ocorreu uma diminuição do diâmetro médio dos poros, da área e do volume específico de poros. A existência de microporos, que chegou a contabilizar 62% da área total, segundo os autores, é decorrente da etapa de carbonização.

Com as análises de DRX, verificou-se a formação de uma liga Pt-Ru com tamanho da partícula entre 2-3 nm, o que está em concordância com as micrografias de MET.

Foram feitos testes de voltametria cíclica e de oxidação do metanol em células combustíveis, comparando-se o material sintetizado e do catalisador comercial. Os

resultados mostraram um melhor desempenho do material sintetizado. A explicação para tal fato seria a interconexão dos poros, que facilita a difusão dos reagentes, o que não estaria ocorrendo no catalisador comercial.

L. ZHOU *et al.* (2005) sintetizaram estruturas do tipo CMK-3, utilizando-se de sucrose e SBA-15, com razão C/Si igual a 1,25. A mistura sucrose/SBA-15 foi calcinada a temperatura de 1173 K, sob a taxa de 5 K/min. Para a remoção do silicato, utilizou-se uma solução 1 M de NaOH em 50% de etanol em água, a 373 K. Em seguida, o material foi filtrado, lavado com etanol e seco a 393 K.

Pelas imagens de MET, verificou-se a formação de *nanorods*, como era de se esperar para uma CMK-3. Por fisissorção de N₂, valores de área de 1098 m²/g e volume de 1,30 cm³/g, com distribuição do diâmetro de poros unimodal, centrada em 3,8 nm. Este valor está de acordo com os resultados obtidos por MET.

O material foi testado como adsorvente para H₂, a 273 K, revelando valores menores que 5% da capacidade máxima a 10 MPa (utilizando-se o aparato mencionado em L. ZHOU *et al.*, 2003). Ou seja, não é viável para ser usado na estocagem de H₂. Comparando-se a capacidade na adsorção de CO₂, CH₄, O₂ e N₂, o material mostrou um melhor resultado na adsorção do CO₂ (Figura 2.41).

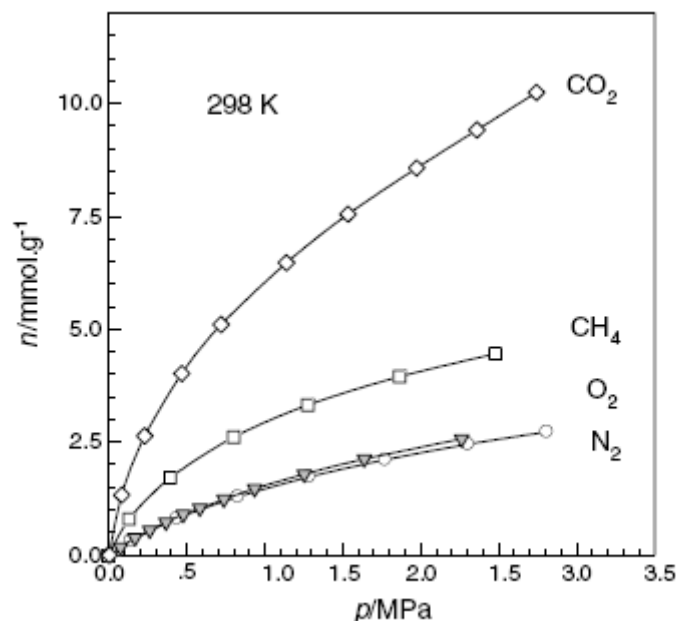


Figura 2.41: Isothermas de adsorção para N₂, O₂, CH₄ e CO₂, a 298 K, sob o material de carbono sintetizado por L. ZHOU *et al.* (2005).

CAO *et al.* (2007) sintetizaram amostras de CMK-3 com NiO na estrutura. Para isso utilizaram a SBA-15 e infiltraram solução de sucrose e acetato de níquel na seguinte proporção: 1 g de SBA-15 dissolvida em uma solução contendo 1,0 g de sucrose: 0,25 g de NiAc: 0,02 mL H₂SO₄ 10 M: 5 g H₂O. Essa mistura foi seca a 373 K por 6 h e a 433 K por mais 6 h. Após este tempo, realizou-se, então, uma segunda adição: 0,64 g sucrose: 0,16 g NiAc: 0,01 mL H₂SO₄ 10 M: 5 g H₂O e depois a mistura foi carbonizada a 1073 K e suspensa em ácido fluorídrico para a remoção do silicato, seguido de lavagem e secagem. O esquema da síntese pode ser acompanhado na Figura 2.42.

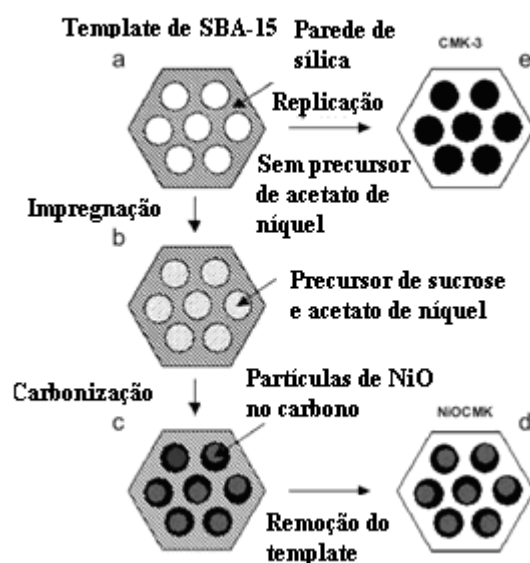


Figura 2.42: Esquema das rotas de síntese para (a)→(d) NiOCMK e (a)→(e) CMK-3 (CAO *et al.*, 2007).

Análises por DRX mostraram que os picos característicos da SBA-15 perdem um pouco da intensidade quando se tem NiO na estrutura. Os cristais de NiO foram do tipo cúbico de face centrada. Além disso, foi detectado um fraco pico em $\sim 20^\circ$ (2θ), sendo considerado referente à uma pequena quantidade da fase gráfica cristalina *stacked*. Os autores não observaram Ni metálico na estrutura o que pode ter sido causado por uma possível passivação do NiO pelo carbono.

Análise de fisissorção de N_2 revelou que os poros da NiO/CMK-3 são menores que aqueles da SBA-15, porém apresentam maior área e volume específico total que a SBA-15. Os perfis das isotermas e da distribuição do tamanho de poros podem ser acompanhados na Figura 2.43. Por imagens de MET foi verificado dois tamanhos de partículas de NiO.

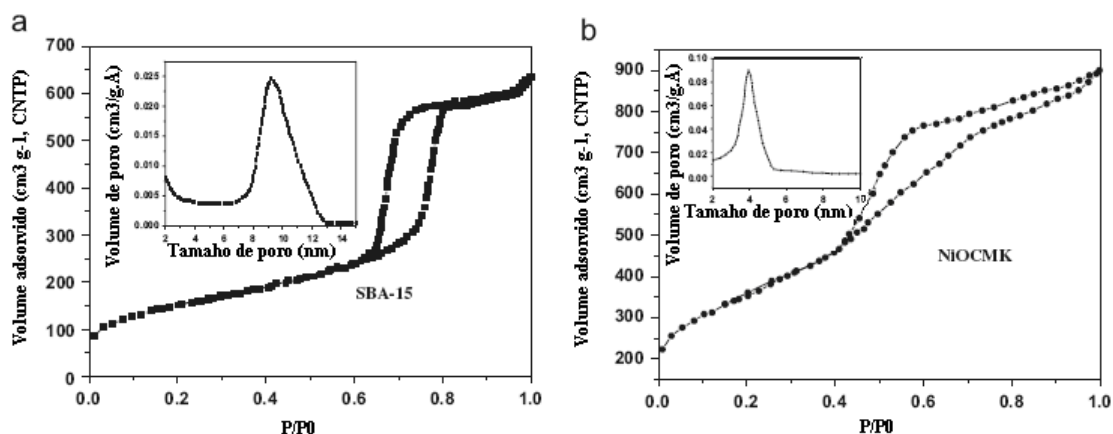


Figura 2.43: Resultado da análise de fisissorção de N_2 para (a) amostra de SBA-15 e (b) NiO em CMK-3 (NIOCMK) (CAO *et al.*, 2007).

L. LI *et al.* (2007) sintetizaram suportes de carbono do tipo CMK-3, seguindo o método proposto por RYOO *et al.* (2001b), a partir de SBA-15, para suportar Ru e empregar em reação de decomposição do NH_3 , para a produção de H_2 , minimizando a formação de CO. Preparado o suporte de carbono, o mesmo foi tratado com soluções ácidas ou básicas (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 (todas 5M) ou $LiOH$, $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$ (todas 2M)), de modo a aumentar a concentração de grupamentos oxigenados. Após o tratamento, as amostras foram secas a 373 K/12 h e calcinadas a 773 K/2 h, sob atmosfera de Ar. Para a preparação do catalisador de Ru, foi feita a impregnação ao ponto úmido utilizando-se $RuCl_3 \cdot xH_2O$ e a impregnação foi ao ponto úmido. Foi utilizado 1 g de carbono, agitado por 12 h na solução de $RuCl_3$ e seco a 373 K/12 h. A amostra foi tratada a 773 K/2 h, sob fluxo de Ar e reduzida com H_2 a 773 K. Após o tratamento com HCl , H_2SO_4 ou H_3PO_4 , as amostras não foram lavadas, de modo a melhorar a atividade do Ru suportado. Segundo os autores, o tratamento com HCl diminuiu a acidez da amostra, devido à remoção dos grupos carboxila e lactona, e aumenta a quantidade grupos fenólicos e carboxílicos. Porém, ácidos oxigenados aumentou o número dos grupos ácido carboxílico e lactona.

Análises de DRX revelaram que a estrutura da CMK-3 ainda mantém ordenamento mesmo após a impregnação do Ru. Por XPS foi possível identificar os grupamentos superficiais tais como carboxilas, hidroxilas e carbonilas. As análises de fisissorção de N₂ para as amostras de CMK-3 após tratamento ácido ou básico mostraram uma diminuição na área específica, sendo mais pronunciada quando no tratamento com bases, indicando a formação de partículas do metal bloqueando os canais. Para as amostras de CMK-3 impregnadas com 5, 10 ou 15 % de Ru, observou-se maior área específica para aquela amostra de menor teor. Esses resultados são mostrados na Tabela 2.18.

Tabela 2.18: Resultados de fisissorção de N₂ para as amostras de carbono sintetizadas por L. LI *et al.* (2007).

Catalisador	S _{BET} (m ² /g)	V (cm ³ /g)	D _{poro} (nm)
CMK-3	1424,0	1,277	3,6
5% Ru/CMK-3	1555,0	1,568	3,7
10% Ru/CMK-3	1060,0	1,167	3,7
15% Ru/CMK-3	866,3	0,720	3,1
5% Ru-SO ₄ /CMK-3	894,9	0,743	3,1
5% Ru-PO ₄ /CMK-3	983,6	0,806	3,3
5% Ru-Cl/CMK-3	765,9	0,623	3,1
5% Ru-Li/CMK-3	444,9	0,535	4,2
5% Ru-Na/CMK-3	187,3	0,183	4,0
5% Ru-K/CMK-3	470,6	0,547	4,5
5% Ru-Ca/CMK-3	452,3	0,542	4,2

Por DRX verificou-se também que uma maior intensidade do pico referente ao Ru na amostra preparada com 15%. Já para as amostras tratadas com ácido ou base, todas com 5% de Ru, os resultados da análise de SAXRD foram semelhantes, mudando apenas na intensidade do pico. Isso indica uma distribuição do tamanho de poros similar entre as amostras.

Imagens de MET da amostra 5% Ru/CMK-3 mostra o metal bem disperso na superfície, apresentando tamanho de partícula do Ru entre 2 e 4 nm. Por quimissorção

de H₂, verifica-se maiores valores na dispersão para aquelas amostras previamente tratadas com bases. Mas esse resultado é contraditório com aqueles de área. Porém, deve-se levar em consideração que as bases são de metais alcalinos que certamente ficam na estrutura na forma de óxido (verificado pela perda de área), servindo de sítio para a quimissorção de H₂. Ou seja, contabilizando H₂.

Análises de XPS para as amostras suportadas com Ru revelam que nem todo Ru³⁺ é reduzido a Ru⁰. Parte está como RuO₂ ou ainda como RuCl₃. Verifica-se que a razão Ru⁰/Ru^{δ+} é mais elevada para as amostras tratadas com ácidos do que para aquelas tratadas com bases, porém menores que para as amostras preparadas sem tratamento, ou seja, maior razão Ru⁰/Ru^{δ+} segue a ordem: sem tratamento > ácido > base.

Verifica-se praticamente a mesma conversão de NH₃ para as amostras tratadas com ácido, porém, observa-se um expressivo aumento de conversão quando se utiliza bases, exceto para LiOH. O melhor resultado foi obtido para a amostra tratada com KOH, o que está em concordância com os resultados de YIN *et al.* (2004), que também verificaram que o tratamento com álcalis melhora a atividade do Ru na decomposição do NH₃.

Foi feito um estudo de modo a investigar as atividades dos materiais tratados com ácidos. Verifica-se que as amostras podem ser ordenadas em relação à dispersão como: Ru/CMK-3 > Ru-PO₄/CMK-3 > Ru-SO₄/CMK-3 > Ru-Cl/CMK-3, e em relação à atividade como: Ru-Cl/CMK-3 > Ru-SO₄/CMK-3 > Ru-PO₄/CMK-3 > Ru/CMK-3. Portanto, a atividade é diretamente proporcional ao tamanho da partícula de Ru. Essa conclusão está de acordo com os resultados de CHENG & YANG (1993), os quais afirmam que pequenas partículas que não têm o tamanho suficiente para catalisar a quebra da ligação N-H (etapa limitante) e formar o H₂. Esses resultados são mostrados na Tabela 2.19.

Tabela 2.19: Resultados para os tamanhos de partícula e a conversão do NH₃ e produção de H₂ das amostras de carbono sintetizadas por L. LI *et al.* (2007).

Catalisador	Tamanho partícula Ru (nm)	Dispersão (%)	Conversão NH ₃ (%)	Razão H ₂ (mmol/min g _{cat})
5% Ru/CMK-3	2,4	53,4	22,7	7,0
10% Ru/CMK-3	2,6	50,7	37,4	11,5
15% Ru/CMK-3	3,2	41,1	35,6	10,9
5% Ru-Cl/CMK-3	3,0	44,6	33,9	10,4
5% Ru-SO ₄ /CMK-3	2,7	48,7	15,2	4,7
5% Ru- PO ₄ /CMK-3	2,6	50,8	50,8	15,6
5% Ru-Li/CMK-3	2,3	57,1	78,9	24,2
5% Ru-K/CMK-3	1,8	72,3	48,5	14,9

Quanto a melhor atividade dos álcalis em comparação aos ácidos, é difícil fazer afirmações pelo fato desses também poderem catalisar a reação. Contudo, é feita uma discussão sobre esses metais alcalinos melhorarem a condutividade elétrica da CMK-3 que é amorfa. Isso fica bastante evidente quando se compara com um outro material, CNTs, de muito menor área, cerca de 100 m²/g, porém, bom condutor elétrico e muito maior atividade para essa reação.

DELANEY *et al.*, 2008, estudaram a adsorção de CO₂ em carbonos mesoporosos. Esses carbonos tiveram sua capacidade aumentada devido a aaminação de sua superfície. Este processo de adsorção é conhecido como Adsorção por Balanço Elétrico (em inglês, *Electrical Swing Adsorption* - ESA). O processo baseia-se na passagem de corrente elétrica no material promovendo uma dessorção rápida e uniforme das moléculas previamente adsorvidas.

Para a preparação dos carbonos, foi utilizado uma SBA-15 obtendo-se uma estrutura do tipo CMK-3. Para a funcionalização, a amostra foi hidrogenada, passando-se um fluxo de H₂ a 643 K. Em seguida, as amostras foram imersas em H₂SO₄ e HAc entre 273-282 K, adicionando-se HNO₃ gota a gota. Passadas 24 h, a amostra foi filtrada e seca a 383 K, sob fluxo de N₂.

A capacidade de adsorção do material foi avaliada em um termoanalisador. Primeiramente foi passado Ar a 393 K e, em seguida, resfriando a 293 K. Então, foi passado um fluxo contendo 90% CO₂ e 10% Ar, sendo verificada a capacidade de adsorção pelo aumento de massa, registrado pelo termoanalisador. Para avaliar a capacidade de adsorção do material quando úmido, o fluxo de CO₂ e Ar era passado previamente em um saturador contendo água a 283 K. A Tabela 2.20 mostra os resultados de fisissorção de N₂ e a adsorção de CO₂ por termogravimetria.

Tabela 2.20: Resultados de fisissorção de N₂ e capacidade de adsorção de CO₂ das amostras de carbono sintetizadas por DELANEY *et al.* (2008).

Amostra	S (m ² /g)	V (mL/g)	D _{BH} (Å)	Ads _{CO2} % massa (seco)	Ads _{CO2} % massa (úmido)
CMK-3	1014	0,84	37,1	5,7	5,0
CMK-3-p	777	0,86	34,5	6,1	-
CMK-3-H ₂	1068	0,88	37,4	7,4	-
CMK-3-NO ₂	770	0,51	34,8	4,7	-
CMK-3-NH ₂	978	0,62	34,9	9,4	7,6
CMK-3-NH ₂ -p	730	0,61	33,9	9,0	-

p-amostra peletizada.

Esses resultados mostram que a peletização provocou uma diminuição da área, porém, sem afetar o volume total de poros. A capacidade de adsorção de CO₂ praticamente dobra quando se compara as amostras antes e depois da aminação. Verifica-se também que houve uma diminuição da capacidade de adsorção na amostra nitrada (CMK-3-NO₂), que certamente foi causada pela formação de grupamentos ácidos. Sobre a adsorção de CO₂ úmido, verifica-se uma diminuição da capacidade de adsorção, contudo, chegou a 85% da capacidade quando se trabalha com o gás seco.

Outra observação é feita com os *pelets* da amostra antes e depois da aminação onde se verifica que houve uma melhora nas propriedades de ligação do pó, levando à formação de um monolito de carbono mais robusto.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese dos Materiais de Carbono

3.1.1. Materiais utilizados na síntese dos materiais de carbono

Para a obtenção dos materiais de carbono foram utilizados os seguintes materiais:

SiO₂ – Sílica amorfa pirolisada, Aerosil 200 e Aerosil 50 (Degussa, 99,90%);

Sucrose (Sigma-Aldrich, 99,90%);

Ácido Sulfúrico (Vetec, 98%);

Ácido Fluorídrico (Vetec, solução aquosa a 48% m/m);

Água deionizada;

Hélio (AGA, 99,9%);

3.1.2. Procedimento experimental para a síntese dos materiais de carbono

A metodologia para a síntese seguiu o procedimento utilizado por YU *et al.* (2001) é resumida esquematicamente na Figura 3.1:

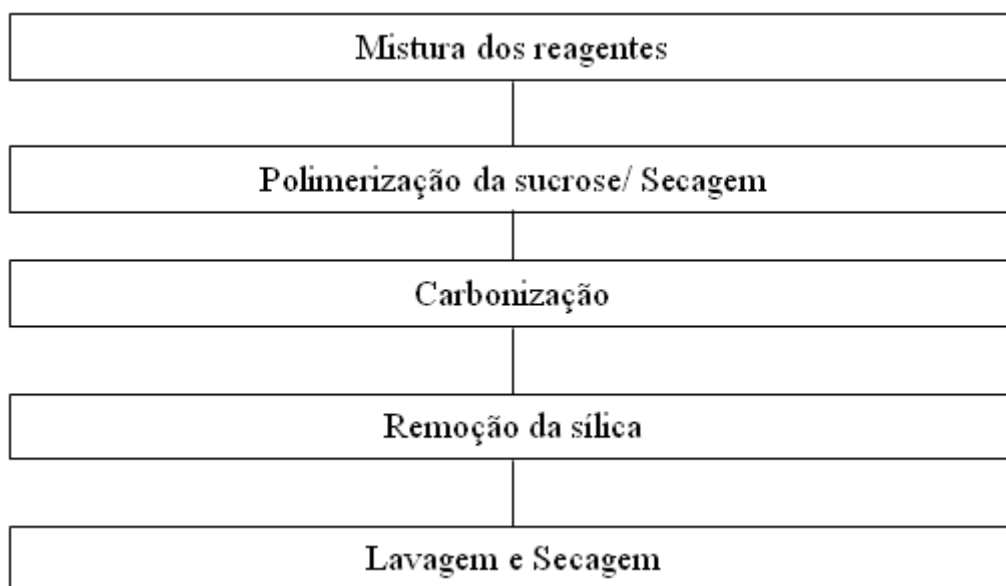


Figura 3.1: Esquema das etapas da síntese dos carbonos porosos.

Primeiramente, em um becher, eram adicionados os seguintes materiais, nesta ordem: a água, o ácido sulfúrico e a sucrose. Após a completa dissolução da sucrose, essa solução era adicionada à sílica que já havia sido depositada no balão do rota-evaporador. O balão contendo todos os reagentes era então levado para rotação no rota-evaporador, à temperatura ambiente. Após o período de mistura entre os reagentes e ainda sob rotação, o balão era aquecido no próprio banho de silicone existente no aparelho. Esse aquecimento tinha duração de 2 h e 30 min, a uma temperatura de 100° C, verificado por um termômetro de mercúrio no banho. O aquecimento tinha por objetivo iniciar a polimerização da sucrose, catalisada pelo ácido sulfúrico. Em seguida, mantendo-se o aquecimento e a rotação, era ligado o vácuo, permanecendo por 2 h e 30 min a 650 mmHg absoluta, verificado por um manômetro de Bourdon existente na linha de vácuo. O vácuo servia para dar continuidade à reação, já que a retirada da água formada desloca o equilíbrio da reação favorecendo a polimerização. Após esse período, o material permanecia por 18 h em aquecimento a 100° C, de modo a continuar a secagem. Essa secagem também poderia ter sido realizada em estufa, porém, pelo fato do material exalar um odor forte, foi preferido o sistema ligado à ventilação, pois estes

vapores poderiam contaminar outra amostra que estivesse na estufa. Após a secagem, o material era pulverizado, utilizando-se grau e pistilo.

A etapa seguinte foi a carbonização. Nessa etapa utilizou-se um tubo de quartzo em forma de U, onde era colocado um leito de lã de quartzo e adicionado o material seco. O tubo era alimentado com He, a vazão tal que a razão massa/vazão volumétrica fosse de $0,12 \text{ g}_{\text{material}}/(\text{mL}/\text{min})_{\text{He}}$, medido na saída do reator. O calcinador foi aquecido a uma taxa de $3^\circ \text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente até 850°C , permanecendo por 3 h nesta temperatura. Após o término da carbonização, o reator era deixado resfriar por cerca de 16 h, sob corrente de He.

A etapa seguinte foi a remoção da sílica, que ocorreu utilizando-se uma solução aquosa de ácido fluorídrico na concentração comercial de 48 % (m/m). Foi calculada a quantidade estequiométrica de ácido fluorídrico necessária para a remoção de toda a sílica, levando-se em conta a reação:



O material carbonizado foi depositado em um becher de TEFLON e o ácido fluorídrico foi adicionado lentamente. A mistura permaneceu sob agitação magnética por 12 h e 30 min. Após esse tempo, o material foi lavado com água deionizada a 90°C e filtrado, utilizando-se bomba de vácuo e papel de filtro (com poros de $8 \mu\text{m}$), continuando-se a lavagem até que o pH do efluente atingisse o valor de 7. O pH era medido utilizando-se fita medidora universal (MERCK).

As razões mássicas sucrose/sílica estudadas no desenvolvimento desta dissertação bem como os valores das proporções mássicas utilizados nas diversas sínteses são listadas a seguir:

- **Razão mássica sucrose/sílica igual a 2/1:**

2,0 g de sucrose : 1,0 g de sílica : 0,2 g de H_2SO_4 : 10,0 g de água

- **Razão mássica sucrose/sílica igual a 1/1:**

1,0 g de sucrose : 1,0 g de sílica : 0,2 g de H_2SO_4 : 10,0 g de água

- **Razão mássica sucrose/sílica igual a 0,5/1:**

0,5 g de sucrose : 1,0 g de sílica : 0,2 g de H_2SO_4 : 10,0 g de água

- **Além dessas sínteses, houve também a amostra preparada sem sílica, a saber:**

2,0 g de sucrose : 0,2 g de H_2SO_4 : 10,0 g de água

Esta amostra também foi tratada com ácido fluorídrico, sendo utilizado 7,0 mL de ácido para um total de 1,68 g de material carbonizado.

A Figura 3.2 mostra o esquema da síntese dos carbonos porosos.

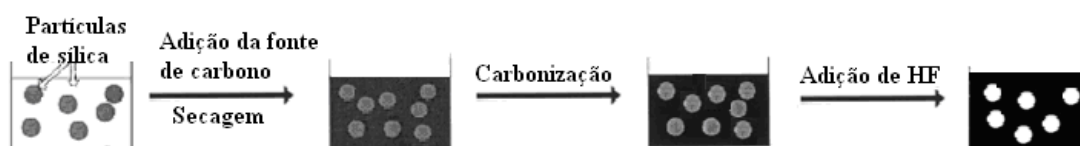


Figura 3.2: Esquema da síntese dos carbonos porosos.

Durante a preparação dos materiais de carbono foram estudadas as seguintes variáveis:

- Razão mássica sucrose/sílica: 2/1, 1/1 e 0,5/1. Além dessas, também foi preparada uma amostra somente com sucrose, ou seja, sem sílica;
- Tempo de agitação dos reagentes: Variou-se o tempo de agitação entre os reagentes, tendo sido estudados os tempos de 1, 12,5 e 24 h;
- Quantidade de ácido fluorídrico utilizada na remoção da sílica: tendo sido calculada a quantidade estequiométrica para a remoção completa da sílica (eq. 3.1), utilizou-se valores 2, 4 ou 6 vezes superiores;

- Concentração do ácido fluorídrico utilizado para a remoção da sílica: em quase todas as amostras foi utilizada uma solução aquosa de ácido fluorídrico na concentração comercial de 48% (m/m). Somente em uma amostra foi utilizada uma solução de ácido fluorídrico a 12%, obtida por diluição da solução comercial.
- Tamanho da partícula de SiO₂: Aerosil 200 e Aerosil 50;
- Temperatura da reação de remoção do SiO₂ pelo ácido fluorídrico: Foi preparado um banho que manteve a temperatura do becher entre -5 e 5° C. Além dessa, as demais amostras foram preparadas sem esse controle da temperatura;

3.1.3. Código para a identificação das amostras de carbono

Para a identificação das diversas amostras sintetizadas, utilizou-se um código do tipo:

$$x/y; t; C; q$$

onde,

x/y é a razão mássica sucrose (x)/sílica (y);

t é o tempo de agitação dos reagentes no rota-evaporador;

C é a % m/m do ácido fluorídrico utilizado na reação de remoção do SiO₂;

q é a quantidade de ácido fluorídrico utilizado em relação à estequiometria de remoção do SiO₂;

A Tabela 3.1, apresenta as amostras sintetizadas, utilizando-se sílica Aerosil 200, e as respectivas siglas que a identificam.

Tabela 3.1: Identificação das amostras sintetizadas utilizando-se sílica Aerosil 200.

Código de identificação	Razão mássica sucrose/sílica	Tempo de agitação (h)	Concentração do ácido fluorídrico (% m/m)	Quantidade estequiométrica de ácido fluorídrico
2/1; 1; 48; 4	2/1	1	48	4
2/1; 12,5; 48; 4	2/1	12,5	48	4
2/1; 24; 48; 4	2/1	24	48	4
2/1; 1; 48; 2	2/1	1	48	2
2/1; 1; 48; 6	2/1	1	48	6
2/1; 1; 12; 2	2/1	1	12	2
1/1; 1; 48; 2	1/1	1	48	2
0,5/1; 1; 48; 2	0,5/1	1	48	2

As amostras listadas na Tabela 3.1 foram as principais deste trabalho. Além dessas, foram preparadas algumas outras que possuem identificação diferenciadas, relacionadas a seguir:

- Controle na temperatura de remoção da sílica: Foi preparada uma amostra na qual o becher de TEFLON foicolocado em um banho, de modo a manter a temperatura baixa. Para isso, inicialmente, o becher contendo o ácido fluorídrico e um outro becher contendo a mistura sílica/sucrose carbonizada ficaram no banho por 30 min. Esse banho era mantido a -5°C , utilizando-se gelo e sal grosso. A sílica utilizada foi a Aerosil 200. A Tabela 3.2 mostra o código para a identificação dessa amostra.

Tabela 3.2: Identificação das amostras sintetizadas com diferentes temperaturas para a remoção da sílica.

Código de identificação	Razão mássica sucrose/sílica	Tempo de agitação (h)	Concentração do ácido fluorídrico (% m/m)	Quantidade estequiométrica	Temperatura da remoção da sílica ($^{\circ}\text{C}$)
0,5/1; 1; 48; 2	0,5/1	1	48	2	Ambiente
0,5/1; 1; 48; 2; (-5)	0,5/1	1	48	2	-5

Vale ressaltar que também foi preparada uma amostra sem utilizar a sílica, seguindo o procedimento como em uma síntese típica. Essa amostra foi denominada **Sucrose**.

- Variação na sílica Aerosil utilizada: Sílica Aerosil 50 (diâmetro de partícula de 55 nm) e Sílica Aerosil 200 (diâmetro de partícula de 12 nm).

Tabela 3.3: Identificação das amostras utilizando-se sílica Aerosil 50 e 200.

Código de identificação	Sílica Aerosil	Razão mássica sucrose/sílica	Tempo de agitação (h)	Concentração do ácido fluorídrico (% m/m)	Quantidade estequiométrica
(50); 1/1; 1; 48; 2	50	1/1	1	48	2
1/1; 1; 48; 2	200	1/1	1	48	2

3.2. Funcionalização

3.2.1. Materiais utilizados na funcionalização dos carbonos

Após a síntese dos materiais de carbono, foi feita a funcionalização da superfície de algumas amostras, sendo os reagentes empregados listados a seguir:

Peróxido de Hidrogênio (VETEC, 30% V/V);

Água deionizada.

3.2.2. Procedimento experimental para a funcionalização das amostras de carbono

Para a funcionalização dos materiais, a proporção entre os reagentes seguiu o trabalho de PRADO-BURGUETE *et al.* (1989), o qual utilizou 50 mL de H₂O₂ para

cada grama de material de carbono. O material de carbono foi depositado em um balão de fundo chato sendo, em seguida, adicionado o H₂O₂. A suspensão permaneceu sob agitação magnética por 48 h ou 96 h, a temperatura ambiente. Após esse tempo, o material foi filtrado utilizando-se bomba de vácuo e papel de filtro (com poros de 8 µm). Utilizou-se cerca de 40 mL de água deionizada à temperatura ambiente, o suficiente para desprender o material que ainda estava presente no balão. Em seguida, o material foi colocado em estufa para secagem a 100° C, onde permaneceu por cerca de 24 h.

3.2.3. Código para a identificação dos carbonos funcionalizados

A codificação das amostras seguiu o mesmo padrão para a identificação dos carbonos, sendo adicionado um campo referente ao tempo de funcionalização. A lista das amostras funcionalizadas encontra-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Identificação das amostras de carbono funcionalizadas.

Código de identificação	Amostra de carbono	Tempo de funcionalização (h)
2/1; 1; 48; 2; (48)	2/1; 1; 48; 2	48
2/1; 1; 48; 2; (96)	2/1; 1; 48; 2	96
1/1; 1; 48; 2; (96)	1/1; 1; 48; 2	96

3.3. Caracterização

3.3.1. Fluorescência de raios-X (FRX)

A técnica de FRX foi utilizada com o objetivo de verificar a existência de Si ou F residuais no carbono sintetizado.

A avaliação dos materiais foi feita em um espectrofotômetro de fluorescência de raios-X da Rigaku, modelo RIX 3100, com teto de Ródio (4 Kw).

Para a análise, o material era previamente misturado a H_3BO_3 , seguido de prensagem, de modo a se obter uma pastilha. A diluição do material em H_3BO_3 foi feita na proporção de 0,1 g de material para 0,6 g de H_3BO_3 .

3.3.2. Termogravimetria

De modo a constatar a extensão da remoção da sílica por tratamento com ácido fluorídrico foi feita a análise térmica dos materiais.

A análise foi feita em um aparelho Rigaku, modelo Thermo plus TG 8120. Foi feita análise simultânea de TG/DTA. A análise foi da temperatura ambiente até 800° C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob corrente de uma mistura N_2/O_2 , com vazão total de 78 mL/min ($Q_{N_2}= 70$ mL/min e $Q_{O_2}= 8$ mL/min).

3.3.3. Fisissorção de N_2

A textura dos diversos materiais foi investigada empregando-se a fisissorção de N_2 utilizando-se o equipamento ASAP 2020-MICROMERITICS. O método consiste em

fisissorver N₂ sobre o material à temperatura de 77 K, que é a temperatura de condensação do N₂ e, através dos métodos BET, BJH e t-plot (este último, ajustado para valores entre 3-9 Å), calcular os valores de área e volume específico de poros do material. Os valores de área e volume de poros foram calculadas utilizando-se o ramo de adsorção das isotermas e o volume total de poros calculados de P/P₀ igual a 0,97.

Em uma análise típica, cerca de 0,2 g do material a ser estudado era pré-tratado a 300° C por 12 h sob vácuo de modo a remover água ou impurezas fisissorvidas na sua superfície.

3.3.4. Espectroscopia no infra-vermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Utilizou-se a técnica de FTIR para identificar os grupamentos funcionais presentes na superfície do material, tendo-se empregado um analisador SPECTRUM 100 da Perkin-Elmer, com resolução de 4 cm⁻¹, detector DTGS e 100 varreduras. A análise foi feita com correção automática para CO₂ e H₂O.

Para a análise, cerca de 1 mg da amostra era misturada com 300 mg de KBr, seguido de prensagem, de modo a obter uma pastilha. O KBr foi utilizado como diluente tendo sido previamente seco em estufa a 100° C.

3.3.5. Decomposição à temperatura programada (TPD)

De modo a avaliar a funcionalização do material de carbono, foi feita a análise de TPD nos materiais sintetizados. A análise consistia, em uma primeira etapa, em pré-tratar o material em um tubo em U, de quartzo, aquecendo-o a 110 °C, por 50 min, sob

taxa de 5° C/min, sob corrente de He (50 mL/min). Terminado o pré-tratamento, o material era aquecido a uma taxa de 20° C/min, até 1000° C, ainda sob correntes de He (50 mL/min). Os gases efluentes do reator eram analisados continuamente em um espectômetro de massas.

Foi utilizada uma unidade multipropósito existente no laboratório de análises do Núcleo de Catálise, acoplada a um espectômetro de massas quadrupolo, Balzers, modelo QMS 422.

Os cálculos referentes à quantificação foram realizados através do *software* Origin 8. Para a quantificação de CO e CO₂, foram empregados os fatores de calibração previamente determinados que, multiplicados pelos picos, conduziram à obtenção do número de micromols.

3.3.6. Redução à temperatura programada (TPR)

De modo a avaliar a resistência do material em atmosfera redutora, que comumente é utilizada ou na ativação de óxidos metálicos ou durante a reação, foi feita a análise de redução à temperatura programada. Antes da análise, o material foi pré-tratada a 110° C, por 50 min, sob taxa de 5° C/min, sob corrente de N₂ (50 mL/min). Terminado o pré-tratamento, o material era aquecido a 1000° C, a 10 °C/min, permanecendo por mais 1 h a 1000° C, sob corrente de uma mistura 10% (V/V) H₂/He (60 mL/min). Os gases efluentes do reator eram analisados continuamente em um espectômetro de massas.

Foi utilizada uma unidade multipropósito existente no laboratório de análises do Núcleo de Catálise, acoplada a um espectômetro de massas quadrupolo, Balzers, modelo QMS 422.

Os cálculos referentes à quantificação foram realizados através do *software* Origin 8. Para a quantificação de CH₄ (através do íon m/z=15) foi empregado um fator de calibração previamente determinado que, multiplicado pelo pico, conduziu à obtenção do número de micromols.

3.3.7. Espectroscopia Raman

De modo a avaliar a extensão da grafitação do material, os materiais foram estudados por espectroscopia Raman. Para isso, utilizou-se um aparelho modelo LabRAM HR-UV, da Jobin-Yvon, laser de He-Ne ($\lambda= 632$ nm) e Ar ($\lambda=514$ nm), resolução de $1 \mu\text{m}^3$ e detector CCD (T=-70 °C), microscópio OLYMPUS, modelo BX 41, com objetivas de 10, 50 e 100 x.

3.3.8. Difratometria de raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X utilizando um difratômetro Rigaku Miniflex, usando radiação Cu K α . Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2-90° (2 θ), com resolução 0,02° e contagem de tempo de 2s para cada ponto.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos na caracterização dos materiais de carbono sintetizados. Os resultados serão apresentados em duas partes, a saber: *i*) A síntese dos materiais mesoporosos de carbono e *ii*) Sua funcionalização. Na primeira etapa procurou-se determinar as melhores condições experimentais dentre as estudadas para se obter um material mesoporoso com elevada área específica para, na segunda etapa, proceder à sua funcionalização.

Conforme será apresentado, já nas primeiras sínteses, foram obtidos materiais com elevados valores de área e volume específicos de poros, além da elevada fração de mesoporos, definida pela razão entre os valores de área específica de poros obtidos pelo método BJH (S_{BJH}) e pelo método BET (S_{BET}), $S_{\text{BJH}}/S_{\text{BET}}$. Assim, nas sínteses seguintes, foram feitas variações em alguns parâmetros com o intuito de maximizar a mesoporosidade.

A etapa seguinte foi a de funcionalização dos materiais sintetizados. A funcionalização é de especial interesse, já que o aumento do número de grupamentos superficiais específicos possibilita a ancoragem de um maior número de óxidos metálicos ou moléculas, criando assim um maior número de sítios para a utilização do material como suporte de catalisadores.

4.1. Determinação das Melhores Condições de Síntese dos Carbonos Mesoporosos

Para a determinação das condições objetivando a síntese de um material com elevada mesoporosidade, primeiramente foram feitas variações nos seguintes parâmetros de síntese: tempo de mistura entre os reagentes, excesso estequiométrico de ácido fluorídrico utilizado na remoção da sílica e concentração da solução de ácido fluorídrico. Nesse estudo, a razão mássica sucrose/sílica foi fixada em 2/1, tendo-se empregado a sílica Aerosil 200. A estratégia adotada consistiu em empregar no estudo da variação do parâmetro seguinte, o melhor parâmetro obtido no estudo da etapa anterior, descartando-se a conjugação das variáveis que não interessavam, fazendo-se com que as variações fossem tipo um afunilamento dos resultados.

4.1.1. Influência do tempo de mistura entre os reagentes

A influência do tempo de mistura (1; 12,5 e 24 h) sobre as propriedades texturais do material de carbono é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Influência do tempo de mistura entre os reagentes.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	S_{Micro} (m ² /g)	S_{BJH} (m ² /g)	V_{total} poros (cm ³ /g)	V_{Micro} (cm ³ /g)	V_{BJH} (cm ³ /g)	S_{BJH}/S_{BET}
2/1; 1 ; 48; 4	907	299	578	1,37	0,14	1,26	0,64
2/1; 12,5 ; 48; 4	896	273	590	1,37	0,13	1,28	0,66
2/1; 24 ; 48; 4	909	289	587	1,36	0,13	1,23	0,65

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.1, verifica-se que o tempo de agitação entre os reagentes não influenciou nas propriedades texturais das amostras. Na Tabela 4.2 pode-se observar que a comparação entre o material obtido neste trabalho e os obtidos por SILVA *et al.* (2006), revela que neste caso se obteve um material com maiores valores de área específica e de mesoporosidade.

Tabela 4.2: Comparação entre as propriedades texturais do material obtido neste trabalho e as do obtido por SILVA *et al.* (2006).

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{Micro} (m^2/g)	S_{BJH} (m^2/g)	V_{total} poros (cm^3/g)	V_{Micro} (cm^3/g)	V_{BJH} (cm^3/g)	S_{BJH}/S_{BET}
2/1; 1; 48; 4	907	299	578	1,37	0,14	1,26	0,64
SILVA <i>et al.</i>	369	220	148	0,38	0,15	0,24	0,40

Na Figura 4.1 encontram-se as distribuições de diâmetro de poros dos materiais obtidos por variação do tempo de mistura entre os reagentes.

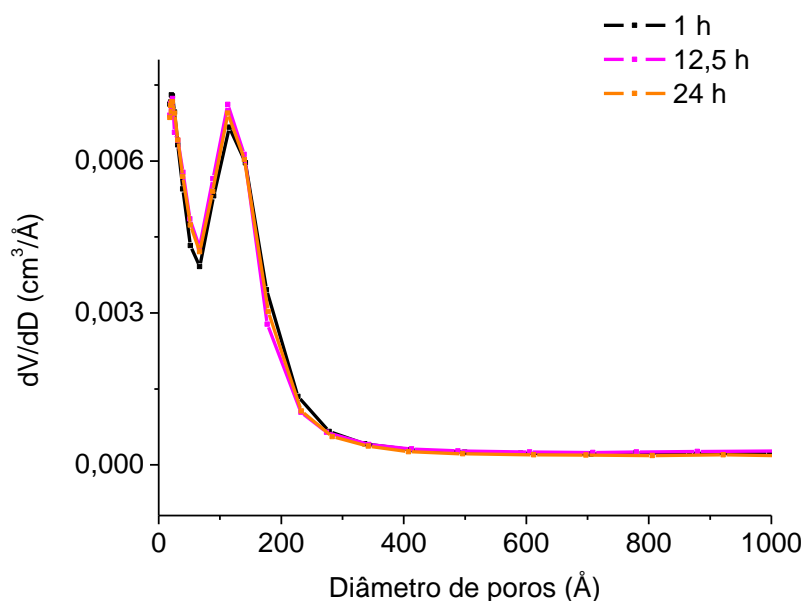


Figura 4.1: Distribuição do diâmetro dos poros das amostras variando-se o tempo de mistura entre os reagentes.

Não são verificadas mudanças na distribuição de diâmetro dos poros com a variação do tempo de mistura dos reagentes. Isso então poderia ser entendido da seguinte forma: já no tempo de mistura de 1 h, conseguiu-se uma distribuição das partículas de sílica na solução de sucrose que se manteve inalterada, sem a ocorrência de aglomeração ou quebra das partículas. Caso algum destes fatos tivesse ocorrido, além das mudanças nos valores de área e volume de poros, seria verificada uma mudança na distribuição do diâmetro dos poros, o que não foi observado.

Os resultados da análise de termogravimetria para as amostras apresentadas na Tabela 4.1 podem ser vistos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Porcentagem de resíduo na análise de TG das amostras sintetizadas, variando-se o tempo de agitação dos reagentes.

Amostra	Resíduo (%)
2/1; 1 ; 48; 4	1,3
2/1; 12,5 ; 48; 4	3,1
2/1; 24 ; 48; 4	2,7

Admitindo-se que o material formado a partir da sucrose seja totalmente oxidado durante a análise de TGA, a análise dos valores da Tabela 4.3 permite concluir que o método utilizado foi eficiente na remoção da sílica. No entanto, nos trabalhos de JUN *et al.* (2000a), LEE *et al.* (2002) e KIM & PINNAVAIA (2001) foram necessários que o tratamento com ácido fluorídrico fosse realizado duas vezes para a completa remoção do silicato. Logo, os resultados da Tabela 4.3 indicam que o material preparado neste trabalho apresenta vantagens frente a alguns da literatura. A Figura 4.2 mostra o perfil

da análise de TG da amostra 2/1; 12,5; 48; 4, sendo que para as demais amostras foram obtidos resultados semelhantes.

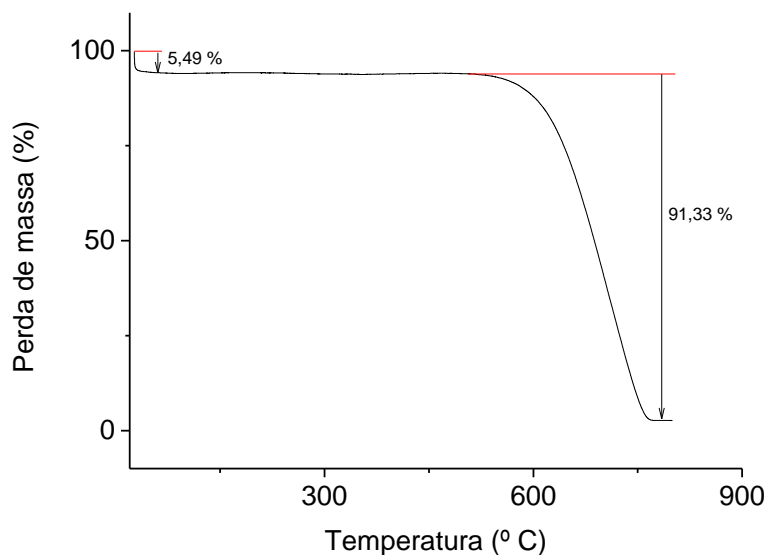


Figura 4.2: Perfil da análise de TG para a amostra 2/1; 12,5; 48; 4.

Verifica-se no termograma apresentado na Figura 4.2 uma perda de massa inicial, referente possivelmente à dessorção de água (W. LI *et al.*, 2007a), chegando a um platô em torno de 51° C que se manteve constante até uma temperatura em torno de 530° C, ou seja, sem que haja perda de massa. Nessa temperatura se inicia uma acentuada perda de massa referente à queima do material, sendo o máximo de queima observado por DTG (não apresentado) à temperatura de 695° C. Este perfil se repetiu para todas as amostras de carbono sintetizadas.

É necessário destacar que os resultados da Tabela 4.3 deveriam ser mais próximos, uma vez que não houveram variações no procedimento de remoção da sílica. Para verificar a variação nos valores do resíduo de SiO₂, foi repetida a análise de TG de uma das amostras da Tabela 4.3, escolhida aleatoriamente, sendo o resultado obtido apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Duplicata da análise de TG

Amostra	Resíduo (%)
2/1; 24; 48; 4	2,7
	0

O resultado apresentado na Tabela 4.4 mostra que para baixos valores de resíduo o erro experimental é grande, o que pode explicar os diferentes valores da Tabela 4.3.

Ao se constatar que a remoção da sílica foi praticamente completa, pode-se dizer que a sua remoção ocorre quando a mistura (SiO_2 + Sucrose) apresenta um sistema poroso que permita a difusão do ácido fluorídrico até alcançar as partículas de sílica (ZAKHIDOV *et al.*,1998). Assim, caso alguma partícula de sílica ficasse totalmente encapsulada pelo carbono, então as moléculas de ácido fluorídrico não a atingiriam e, deste modo, não haveria remoção. Logo, de acordo com os resultados de termogravimetria, pode-se dizer que para uma quase completa remoção da sílica, já que a massa residual foi baixa, os poros que permitem o acesso aos vários espaços onde estão as partículas de SiO_2 possuem interconexão. Porém, ainda não se pode afirmar se esta conexão, ou seja, se esta abertura é formada por micro ou mesoporos, uma vez que os resultados de fisissorção de N_2 mostram que também há microporos.

Desde que as propriedades texturais não sofreram influência do tempo de mistura entre os reagentes, escolheu-se o tempo de 1 h, que permitiria, nas sínteses seguintes, uma diminuição do tempo total de síntese.

4.1.2. Influência do excesso teórico de ácido fluorídrico utilizado na remoção da sílica

Assim como a investigação do tempo de mistura dos reagentes, estudou-se o efeito da variação da quantidade estequiométrica do ácido fluorídrico utilizado na remoção da sílica sobre as propriedades texturais do carbono. Para isso, utilizou-se 2, 4 ou 6 vezes a quantidade teórica de ácido fluorídrico necessária para a solubilização completa da sílica, e empregando-se o tempo de agitação de 1 h. Os resultados podem ser observados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Influência da quantidade de ácido fluorídrico sobre a textura do material.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	S_{Micro} (m ² /g)	S_{BJH} (m ² /g)	V_{total} poros (cm ³ /g)	V_{Micro} (cm ³ /g)	V_{BJH} (cm ³ /g)	S_{BJH}/S_{BET}
2/1; 1; 48; 2	935	286	617	1,44	0,13	1,33	0,66
2/1; 1; 48; 4	907	299	578	1,37	0,14	1,26	0,64
2/1; 1; 48; 6	919	275	608	1,37	0,12	1,25	0,66

Os resultados mostram que a variação na quantidade de ácido fluorídrico não causou mudanças significativas nas propriedades texturais do material, pois os valores obtidos foram praticamente iguais.

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados da análise térmica das amostras sintetizadas, variando-se a quantidade estequiométrica de ácido fluorídrico.

Tabela 4.6: Porcentagem de resíduo na análise de TG, variando-se a quantidade estequiométrica de ácido fluorídrico.

Amostra	Resíduo (%)
2/1; 1; 48; 2	1,02
2/1; 1; 48; 4	1,33
2/1; 1; 48; 6	1,32

Com os resultados de termogravimetria apresentados, verifica-se que mesmo para uma quantidade excessiva de ácido fluorídrico igual a 6 vezes a estequiometria, não se obteve um valor menor de resíduo, ou seja, de fato há uma porcentagem mínima de SiO_2 que não é possível de ser removida. Ao mesmo tempo, verifica-se que utilizando-se uma menor quantidade de ácido fluorídrico, como 2 vezes, além da porcentagem de massa residual ter sido praticamente a mesma, não houve modificação das propriedades texturais (Tabela 4.5). Logo, pode-se dizer que a não remoção de cerca de 1% de resíduo não é devido à quantidade de ácido fluorídrico empregada. Deste modo, para a síntese das demais amostras será adotado, para a remoção do SiO_2 , 2 vezes a quantidade teórica, de modo a não haver gasto desnecessário de reagente.

4.1.3. Influência da concentração do ácido fluorídrico

De modo a verificar a influência da concentração da solução do ácido fluorídrico sobre a textura do material, empregou-se uma concentração inferior à que foi empregada nas sínteses anteriores, isto é, 12% m/m ao invés de 48% m/m. Assim, de modo a verificar esse efeito, foi preparada uma amostra empregando-se o tempo de

agitação de 1 h, 2 vezes a quantidade molar estequiométrica de ácido fluorídrico necessária para a completa remoção da sílica, na concentração de 12 % m/m de ácido fluorídrico. Os resultados de caracterização textural para essa amostra e o comparativo, ou seja, utilizando-se a concentração de 48%, são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Influência da variação da concentração de ácido fluorídrico sobre a textura do material.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	S_{Micro} (m ² /g)	S_{BJH} (m ² /g)	V_{total} poros (cm ³ /g)	V_{Micro} (cm ³ /g)	V_{BJH} (cm ³ /g)	S_{BJH}/S_{BET}
2/1; 1; 12 ; 2	919	278	608	1,39	0,13	1,28	0,66
2/1; 1; 48 ; 2	935	286	617	1,44	0,13	1,33	0,66

Os resultados mostram que a variação da concentração de ácido fluorídrico não conduziu a alterações significativas nos valores de área e volume de poros.

Uma etapa importante na síntese dos materiais de carbono é a etapa de filtração. Nessa etapa foi utilizada água quente a 90° C e feito o acompanhamento do pH do efluente, de modo a se fazer um controle da quantidade mínima de água necessária para a remoção do ácido fluorídrico, já que a presença do íon F⁻ no material final é indesejável. O pH foi medido por papel indicador e a lavagem era interrompida quando a coloração da fita molhada com o efluente de lavagem se igualava ao da água quente.

A quantificação dos íons F⁻ presentes no material final foi feita por fluorescência de raios X, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Composição química dos carbonos sintetizados empregando-se diferentes concentrações de ácido fluorídrico na remoção do SiO₂.

Amostra	% C	% F	% SiO ₂	% SO ₃
2/1; 1; 48 ; 2	99,91	-	0,056	0,028
2/1; 1; 12 ; 2	99,91	-	0,041	0,045

Conforme pode ser visto, a diluição do ácido fluorídrico não causou nenhuma diferença expressiva, visto que a remoção da sílica foi praticamente completa. Além disso, a quantidade de flúor nas amostras está abaixo do limite de detecção do aparelho que, de acordo com o técnico responsável pelo equipamento, para esta amostra, o limite mínimo de detecção do íon F⁻ foi em torno de 1%. Isto indica que a lavagem com água deionizada a 90° C e o acompanhamento do pH da água de lavagem se mostraram bastante eficientes.

Outra informação interessante é a quantidade de água utilizada na filtração. Seja utilizando-se a solução a 12 ou 48% m/m ácido fluorídrico, a quantidade de água foi a mesma. Ao todo foram utilizados 5 L de água a 90° C para a filtração e lavagem de cada amostra (cerca de 1 g).

Com base nesses resultados, utilizar a solução de ácido fluorídrico concentrada ou diluída para a remoção do SiO₂ não provoca mudanças na textura do material, na quantidade de resíduo final e na concentração de íons F⁻ no material final. Logo, não se faz necessária a diluição do ácido fluorídrico, evitando assim um gasto adicional de água com a diluição (o que corresponde a 3 vezes o volume da solução de HF a 48% em água).

Portanto, com base nos resultados apresentados, verifica-se que o tempo de agitação entre os reagentes de 1 h, utilizando 2 vezes a quantidade estequiométrica de ácido fluorídrico necessária para a remoção do SiO₂ e a concentração comercial,

48% m/m, são as melhores condições, dentre as estudadas. Assim, as demais amostras utilizaram estas condições nas suas sínteses.

Na Figura 4.3 é apresentada a evolução dos difratogramas de raios-X em função das etapas da síntese, além da sílica e da sucrose carbonizada.

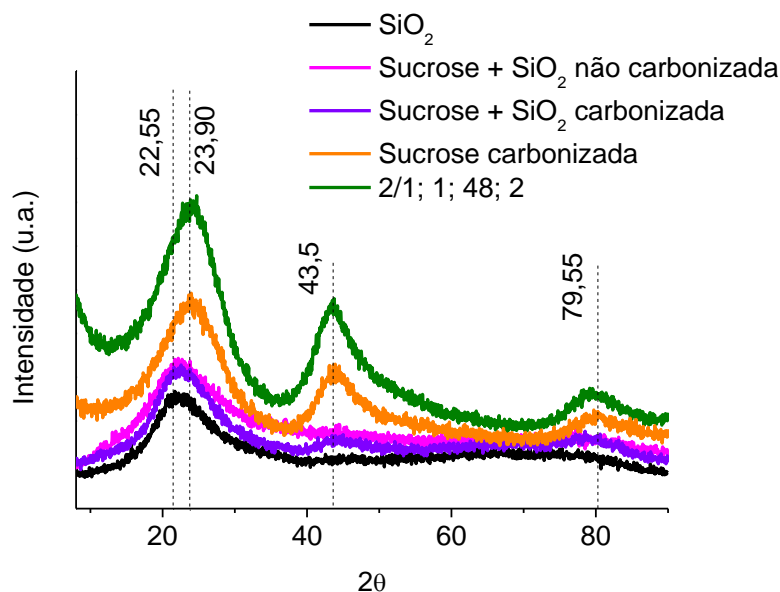


Figura 4.3: Difratogramas de raios-X para as amostras em diferentes etapas da síntese.

Observa-se que o difratograma do material mesoporoso de carbono, nas melhores condições de síntese (2/1; 1; 48; 2), e o difratograma da sucrose carbonizada se assemelham. Ao mesmo tempo, verifica-se semelhança nos difratogramas da sílica Aerosil 200 e da sucrose + SiO_2 antes e depois da carbonização, apresentando o primeiro pico no mesmo ângulo ($2\theta = 22,55^\circ$). Quando é removida a sílica, há um deslocamento do primeiro pico para ($2\theta = 23,90^\circ$) que é a mesma posição do primeiro pico da amostra de sucrose carbonizada.

Os resultados de DRX também mostram que o difratograma do carbono sintetizado apresenta picos nas mesmas posições de um material de grafite. Ao mesmo tempo verifica-se que os picos são alargados, o que indica um alto grau de desordem do

material sintetizado, ou um pequeno diâmetro das partículas. Essa desordem pode ser explicada pelo pico em $23,90^\circ$ (2θ) que é o pico referente ao plano (002), característico do grafite. Em um grafite esse pico é estreito e intenso, indicando que as folhas de grafeno, das quais o grafite é constituído, estão separadas por uma distância que se repete continuamente. Logo, o pico largo indica uma irregularidade na arrumação dessas folhas de grafeno.

A Figura 4.4 mostra o resultado de espectroscopia Raman da amostra de carbono analisada por DRX (2/1; 1; 48; 2). Essa análise comumente é utilizada em materiais de carbono na investigação do grau de grafitação do material.

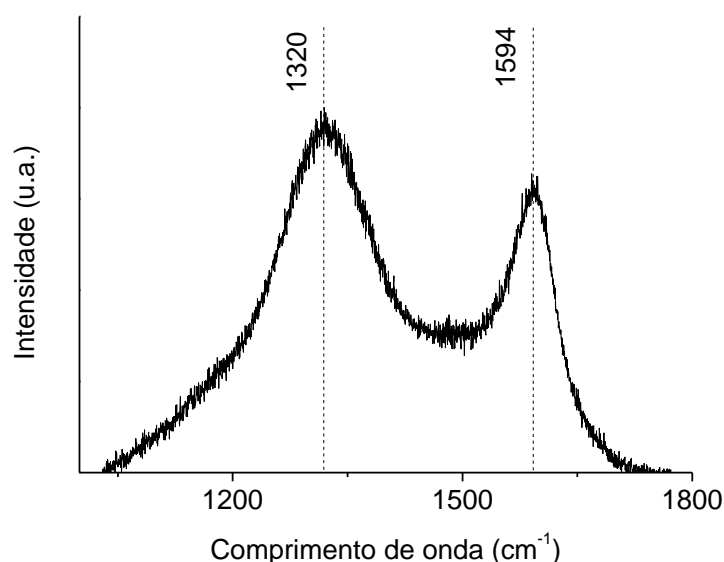


Figura 4.4: Espectroscopia Raman da amostra 2/1; 1; 48; 2.

O resultado de espectroscopia Raman mostra a presença de duas bandas, em 1320 e 1594 cm^{-1} . A banda em torno de 1580 cm^{-1} é chamada de banda G (DUMONT *et al.*, 2002) e está associada ao ordenamento da estrutura, sendo sempre observada em materiais de carbono (MALDONADO-HÓLDAR *et al.*, 2000). O plano G é similar ao interplano característico do estiramento sp^2 C-C do carbono grafite, indicando que o material pode ter alguma estrutura grafitada. Já a banda em 1320 cm^{-1} , chamada banda D, está associada a defeitos na microestrutura de carbono, produzidos por imperfeições

ou perda da simetria hexagonal na estrutura de carbono. A banda D não é observada em cristais de grafite. Além disso, essa banda D pode ser mais pronunciada com o aumento do espaçamento d do plano 002.

MALDONADO-HÓLDAR *et al.* (2000) propuseram que o grau de grafitação do material de carbono é dado pela seguinte equação:

$$g^{35} = (0,344 - d_{002})/0,0086 \quad \text{Eq. 4.1}$$

sendo g^{35} denominado parâmetro do grau de grafitação.

Para o cristal de grafite, d_{002} é igual a 0,3376 nm, o que resultaria em g^{35} igual a 0,74. Para o material de carbono sintetizado (2/1; 1; 48; 2) d_{002} foi igual a 0,3659 nm, correspondendo a g^{35} de -2,55. O valor negativo indica que o material apresenta baixo grau de grafitação. Assim, de acordo com o valor de g^{35} , da presença da banda D na espectroscopia Raman (Figura 4.4) e do largo pico de DRX referente ao plano (002) (Figura 4.3), o material de carbono sintetizado apresenta desordem em sua microestrutura.

4.1.4. Variação na razão mássica sucrose/sílica

Conforme apresentado nos itens anteriores, as condições de síntese que conduziram à obtenção do material com as melhores propriedades texturais foram o tempo de 1 h, utilizando 2 vezes a quantidade de ácido fluorídrico estequiométrica necessária para a remoção do SiO_2 e a concentração comercial de ácido fluorídrico, 48% m/m. Assim, na síntese das demais amostras estas condições foram empregadas.

De modo a verificar o efeito da razão mássica sucrose/sílica sobre as propriedades texturais dos materiais sintetizados com a sílica Aerosil 200, foram estudadas três razões: 2/1, 1/1 e 0,5/1. Os resultados de fisissorção de N₂ são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Influência da razão mássica sucrose/sílica sobre as propriedades texturais do material.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	S _{Micro} (m ² /g)	S _{BJH} (m ² /g)	V _{total} poros (cm ³ /g)	V _{Micro} (cm ³ /g)	V _{BJH} (cm ³ /g)	S _{BJH} /S _{BET}
2/1 ; 1; 48; 2	935	286	617	1,44	0,13	1,33	0,66
1/1 ; 1; 48; 2	1092	284	793	2,41	0,12	2,29	0,73
0,5/1 ; 1; 48; 2	1206	281	1072	3,63	0,12	3,90	0,89

Os resultados mostram que diminuindo a quantidade de sucrose na mistura obtém-se um material com maior área específica total, com aumentos expressivos na área e volume de mesoporos. Convém notar que os resultados para área microporosa (S_{Micro}) foram os mesmos.

Sobre a microporosidade, a qual se manteve com o mesmo valor, independente da razão mássica sucrose/sílica, vale lembrar que a única variável que também se manteve inalterada foi a quantidade de sílica. Na Tabela 4.11 será mostrado o valor de área específica para a sucrose carbonizada, ou seja, sem sílica. O valor encontrado foi menor que 10 m²/g. Estes dois fatos são fortes indicativos de que os microporos são oriundos da sílica.

Na Figura 4.5 encontram-se as isotermas de fisissorção de N₂ dos materiais sintetizados com diferentes razões mássicas sucrose/sílica.

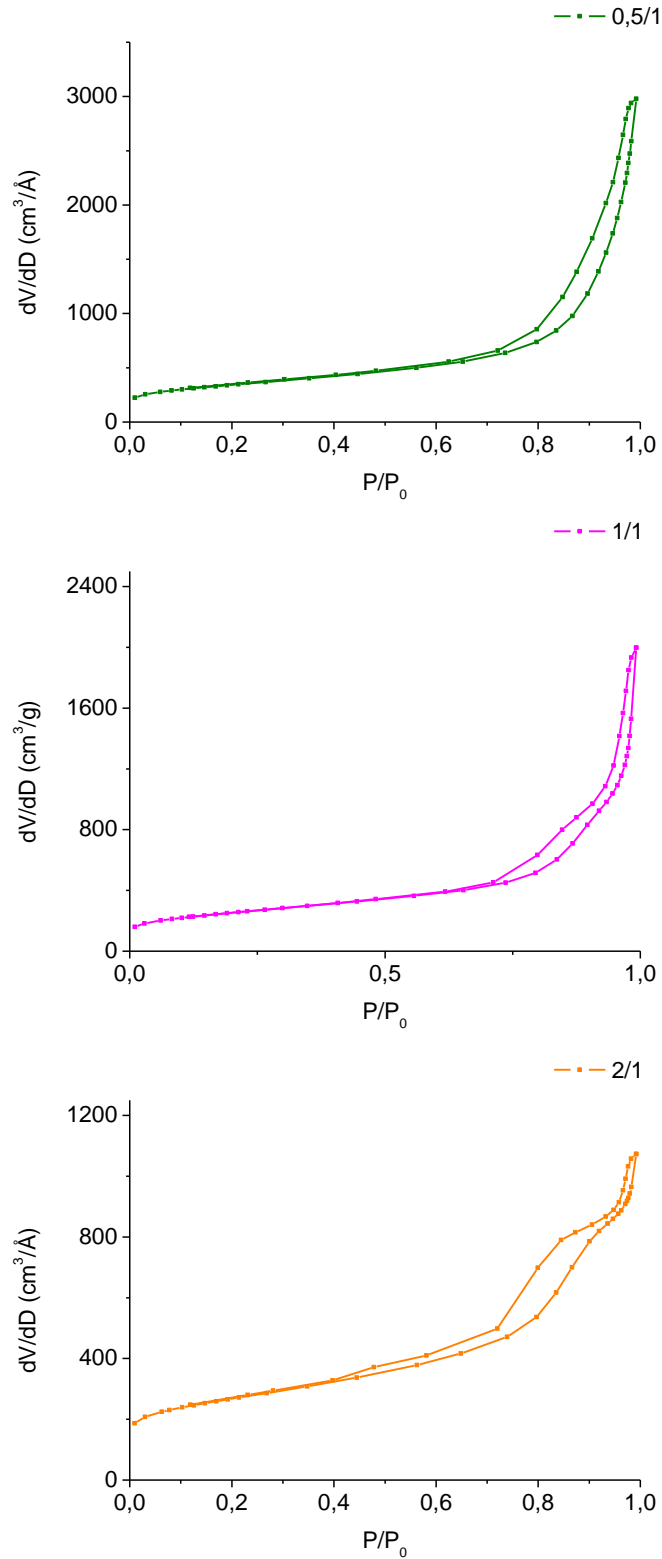


Figura 4.5: Isothermas de fisissorção das amostras variando-se a razão mássica sucrose/sílica.

Observando as isotermas e de acordo com a classificação de SING *et al.* (1985) e KRUK & JORENIEC (2001), os tipos de isotermas que apresentam histerese são as isotermas dos tipos IV e V, sendo que as do tipo V não apresentam um platô para baixos valores de P/P_0 . Logo, as isotermas apresentadas na Tabela 4.5 são do tipo IV, características de materiais que possuem mesoporos. Agora, há que se identificar qual o tipo de histerese existente nas três isotermas.

Ao todo existem 4 tipos de histerese denominadas H1, H2, H3 e H4. As dos tipos H1 e H2 apresentam um platô em elevados valores de P/P_0 e, nos tipos H3 e H4 isso não ocorre. Além disso, segundo a classificação, a histerese do tipo H3 caracteriza-se por estar associada a isotermas assintóticas a valores de P/P_0 elevados, como acontece nas isotermas apresentadas na Tabela 4.5. Assim, pode-se concluir que as histereses são do tipo H3.

Os diversos tipos de histerese podem estar correlacionados com a geometria dos poros do material. De acordo com a classificação, materiais apresentando isotermas do tipo IV com histerese H3 possuem poros do tipo fenda.

A Figura 4.6 apresenta a distribuição do diâmetro dos poros para os materiais sintetizados com diferentes razões mássicas sucrose/sílica.

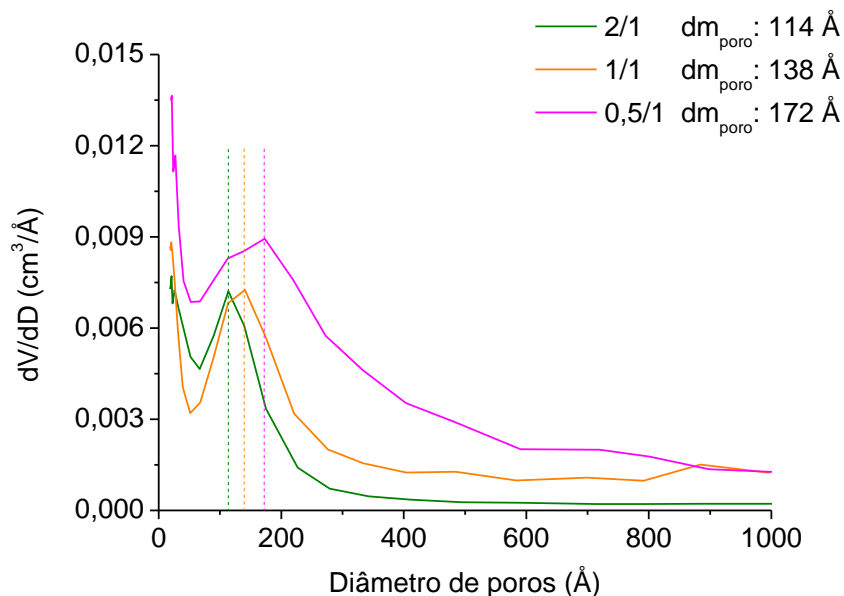


Figura 4.6: Distribuição do diâmetro de poros dos materiais sintetizados variando-se a razão mássica sacarose/sílica. A distribuição de poros foi calculada empregando-se o ramo de adsorção da isoterma.

Observa-se que a distribuição de diâmetro médio de poros é unimodal já que apresenta um único máximo centrado em valores próximos ao valor do diâmetro médio das partículas de sílica utilizada (Aerosil 200) que é 120 Å (SILVA *et al.* (2006)). Esse resultado indica que o material teve sua síntese controlada, já que o resultado final mostra que a maioria dos poros apresenta um valor de diâmetro médio próximo ao da matriz utilizada na síntese. Esses resultados podem ser comparados com os resultados obtidos por W. LI *et al.* (2007b), os quais utilizaram sílica Aerosil 200. Eles reportaram uma área superior (1460 m²/g), contudo, não informaram os demais parâmetros texturais relevantes. Além disso, conforme pôde ser visto no Cap. 2, Figura 2.33, o carbono sintetizado por esses autores apresentou uma distribuição de poros mais larga do que o obtido neste trabalho.

4.1.5. Reprodutibilidade da síntese dos materiais de carbono

A reprodutibilidade da metodologia adotada nesta síntese foi determinada por comparação do rendimento obtido em diversas sínteses. Comumente o rendimento em cada síntese foi cerca de 1 g de carbono. Assim foram preparados vários lotes de 1 g e, ao final, foram todos misturados. Ao todo, obteve-se 10 g de material e desta foi tomado uma pequena porção para a análise. A seguir, na Tabela 4.10 apresenta-se o resultado da análise de fisissorção para as amostras sintetizadas nas mesmas condições.

Tabela 4.10: Reprodutibilidade da síntese dos materiais de carbono

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{Micro} (m^2/g)	S_{BJH} (m^2/g)	V_{total} poros (cm^3/g)	V_{Micro} (cm^3/g)	V_{BJH} (cm^3/g)	S_{BJH}/S_{BET}
1/1; 1; 48; 2	1092	284	793	2,41	0,12	2,29	0,73
Amostra do lote de 10 g para verificar a reprodutibilidade	1082	322	755	2,27	0,14	2,37	0,70

Este resultado mostra que o procedimento adotado é reprodutível e a síntese não é afetada por pequenas variações nas condições, tais como a temperatura ambiente e a velocidade de agitação do rota-evaporador contendo os reagentes.

4.1.6. Efeito da sílica e da sua remoção sobre a textura do material de carbono

Conforme exposto anteriormente, verificou-se a formação de materiais de carbono que apresentaram elevados valores de área e volume específicos totais, e com alta fração de mesoporos. Contudo, verificou-se em todas as amostras uma fração de

microporos, nas quais o valor da área microporosa se manteve praticamente inalterado, independente das modificações que ocorreram na síntese. Então, na tentativa de encontrar uma possível causa para essa microporosidade foram analisadas algumas amostras intermediárias à síntese. Os resultados das análises texturais são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Análise textural do material nas diferentes etapas da síntese

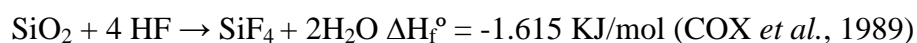
Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{Micro} (m^2/g)	S_{BJH} (m^2/g)	V_{total} poros (cm^3/g)	V_{Micro} (cm^3/g)	V_{BJH} (cm^3/g)	S_{BJH}/S_{BET}
Sucrose carbonizada e tratada com ácido fluorídrico	< 10	-	-	-	-	-	-
1/1; 1 ; Sem ácido fluorídrico	194	53	135	0,59	0,02	0,57	0,70
1/1; 1; 48; 2	1092	284	793	2,41	0,12	2,29	0,73

O resultado referente à fisissorção de N_2 para a sucrose carbonizada e tratada com ácido fluorídrico apresentou um valor abaixo do limite de detecção do equipamento ($S < 10 m^2/g$). Com esse resultado, verifica-se que somente a sucrose carbonizada não possui micro ou mesoporos.

O resultado apresentado na Tabela 4.11 para a amostra sem a etapa de extração da sílica (1/1; 1; Sem ácido fluorídrico) mostra que mistura sucrose/sílica (1/1) carbonizada apresenta um valor de área de $194 m^2/g$. Quando o material é tratado com ácido fluorídrico para a remoção da sílica, os valores de área e volume aumentam consideravelmente. Assim, verifica-se que não somente ocorre a formação dos

mesoporos quando se utiliza o ácido fluorídrico mas também a formação dos microporos.

Como já foi apresentado anteriormente, a variação na concentração do ácido fluorídrico não causou mudanças nas propriedades texturais do material. Entretanto é importante mencionar um fato observado durante os procedimentos de extração da sílica com ácido fluorídrico: quando da adição do ácido ao material carbonizado, observou-se um forte aquecimento do becher devido à exotermicidade da reação entre o SiO₂ e o ácido fluorídrico.



Assim, de modo a verificar se essa elevação da temperatura causou alguma modificação textural, foi preparada uma amostra na qual durante a remoção do SiO₂ pelo ácido fluorídrico o becher contendo a suspensão foi acondicionado em um banho, mantido a temperatura entre -5 e 5° C. Os resultados da análise textural dessa amostra e a comparação com aquela na qual a temperatura não foi controlada são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Influência da temperatura de remoção da sílica sobre as propriedades texturais do material.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	S _{Micro} (m ² /g)	S _{BJH} (m ² /g)	V _{total} poros (cm ³ /g)	V _{Micro} (cm ³ /g)	V _{BJH} (cm ³ /g)	S _{BJH} /S _{BET}
0,5/1; 1; 48; 2	1206	281	1072	3,63	0,12	3,90	0,89
0,5/1; 1; 48; 2; (-5)	1219	222	1168	4,02	0,10	4,39	0,96

De acordo com os resultados verifica-se que o controle da temperatura não alterou a área específica total, porém, observa-se que houve uma redução de 21% no valor da área de microporos. Isto indica que o abaixamento da temperatura durante a remoção da sílica pelo ácido fluorídrico modificou o material, tornando-o menos microporoso. Esse é um interessante resultado, já que na literatura não é discutido o efeito da extração da sílica sobre a microporosidade presente nos materiais de carbono.

A explicação para tal fato pode ser a seguinte: com o aquecimento provocado pela remoção da sílica, o oxigênio que se encontra na superfície do material poderia reagir com o material de carbono criando a microporosidade observada. Entretanto não se pode descartar a possibilidade de que a microporosidade seja criada pela difusão do SiF_4 do interior para o exterior das partículas de carbono.

As Figura 4.7 e Figura 4.8 apresentam os comparativos das isotermas e da distribuição dos poros dos materiais sintetizados com e sem controle de temperatura durante a remoção de SiO_2 , respectivamente.

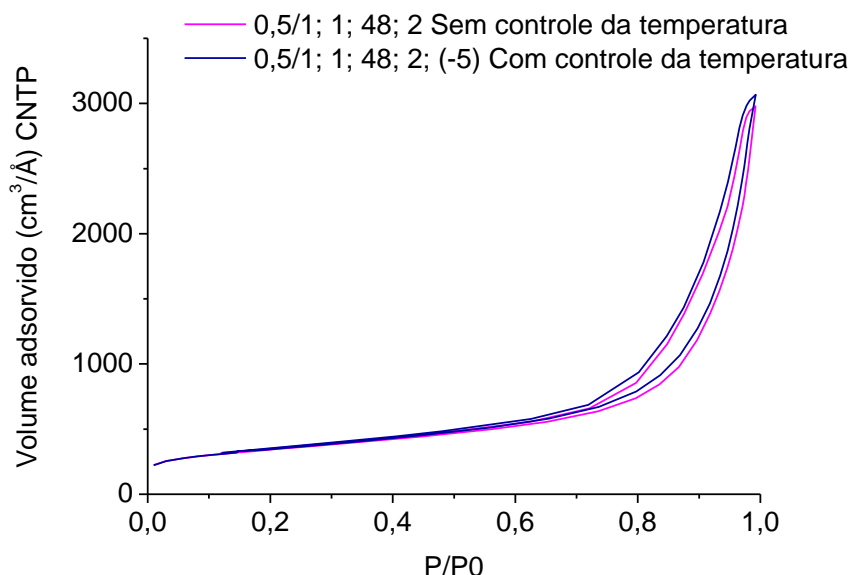


Figura 4.7: Comparação das isotermas de fisissorção das amostras sintetizadas com e sem controle de temperatura na etapa de remoção da sílica pelo ácido fluorídrico (0,5/1; 1; 48; 2; (-5) e 0,5/1; 1; 48; 2).

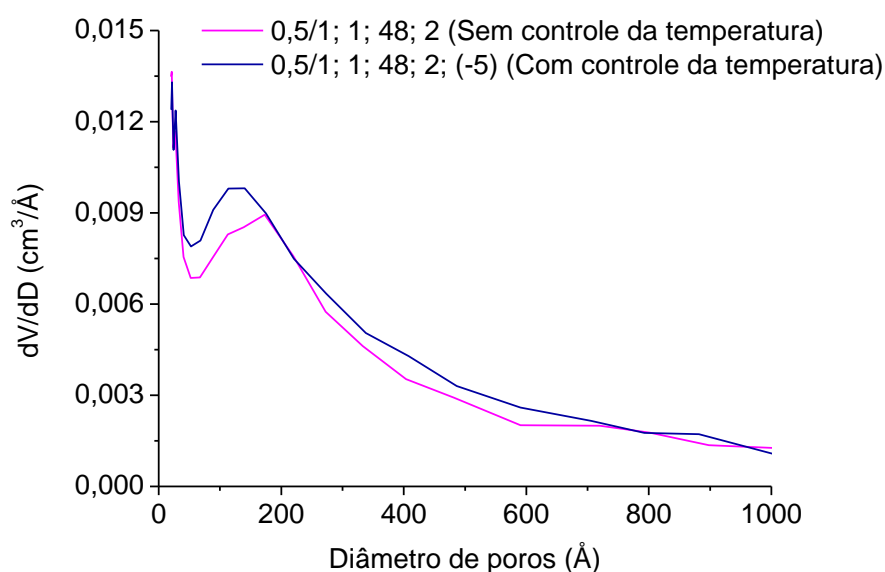


Figura 4.8: Distribuição do diâmetro de poros das amostras sintetizadas com e sem controle da temperatura na etapa de remoção da sílica pelo ácido fluorídrico (0,5/1; 1; 48; 2 e 0,5/1; 1; 48; 2; (-5)).

Como pode ser visto, as isotermas são praticamente idênticas, mas ocorre uma ligeira mudança na distribuição do diâmetro dos poros. Assim, conseguiu-se obter um material com maior fração mesoporosa (Tabela 4.12), sem que ocorresse perda do controle da distribuição do diâmetro médio dos poros.

4.1.7. Variação do tamanho de partícula da sílica não porosa empregada como “*template*”

De acordo com o que foi exposto até o momento, a síntese dos materiais de carbono mesoporosos se mostrou bem sucedida, já que com o procedimento empregado foi possível obter um material com elevada área específica e alta fração de mesoporos, o que indica, juntamente com a distribuição dos diâmetro dos poros, centrada em 120 Å, uma síntese controlada. Assim, foi avaliada a influência do tamanho da partícula de SiO₂ sobre a textura do material formado, empregando-se a sílica Aerosil 50. Desde que

a Aerosil 50 apresenta uma menor área específica que a Aerosil 200, as partículas da Aerosil 50 são maiores. Com isso, o objetivo foi investigar o efeito dos diferentes tamanhos da partícula de sílica sobre as propriedades texturais dos carbonos sintetizados, com o intuito de se obter materiais com diferentes aberturas de poros. Os resultados da análise textural são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Resultado de fisissorção de N₂ para o material de carbono obtido a partir de Aerosil 50.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	S _{Micro} (m ² /g)	S _{BJH} (m ² /g)	V _{total} poros (cm ³ /g)	V _{Micro} (cm ³ /g)	V _{BJH} (cm ³ /g)	S _{BJH} /S _{BET}
(50); 1/1; 1; 48; 2	891	400	447	1,22	0,18	1,6	0,51
1/1; 1; 48; 2	1092	284	793	2,41	0,12	2,29	0,73

O resultado mostra que o material obtido com Aerosil 50 também alcançou alto valor de área específica, porém a fração da área mesoporosa foi inferior à do material obtido nas mesmas condições de síntese a partir de Aerosil 200 (Tabela 4.10). Além disso, verifica-se um volume total dos poros significativamente inferior, cerca da metade do obtido com a sílica de menor tamanho de partícula. A Figura 4.9 mostra a isoterma da amostra de carbono sintetizada com Aerosil 50.

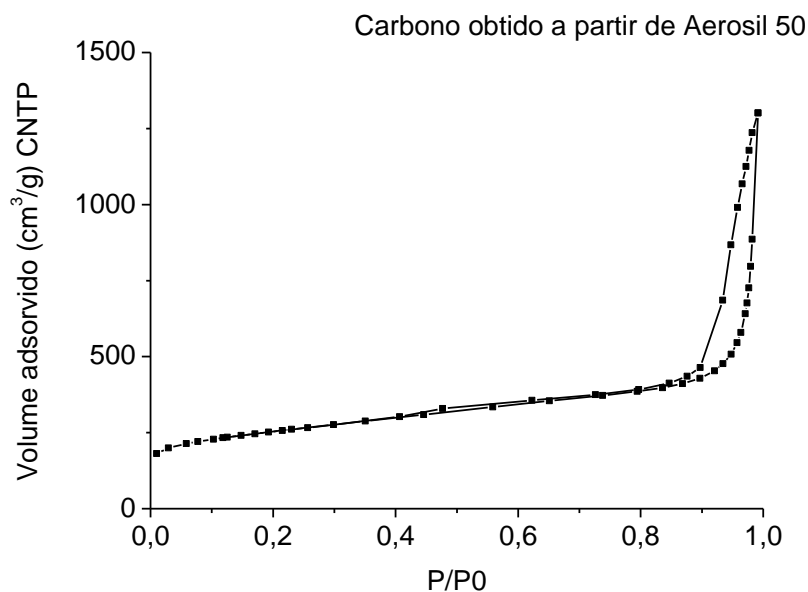


Figura 4.9: Isoterma de fisissorção de N₂ para o material obtido a partir de Aerosil 50.

Analisando-se a Figura 4.9, verifica-se que o perfil da isoterma permanece o mesmo, tipo IV com histerese do tipo H3. Quanto à distribuição do diâmetro médio dos poros (não apresentada), verifica-se que não ocorreu como o esperado pois a distribuição não apresentou um máximo. Logo, a modificação na fonte de sílica não conduziu à obtenção de um material com propriedades adequadas já que apresentou uma alta fração de microporos.

4.2. Funcionalização dos Materiais de Carbono

A etapa seguinte à síntese dos carbonos mesoporosos foi a funcionalização destes materiais. Sabe-se da literatura que uma maior quantidade de grupamentos superficiais, nos mais diferentes materiais, é importante para o ancoramento de moléculas ou óxidos de interesse. Portanto, de modo a obter um material com maior número de grupamentos superficiais, o material de carbono foi tratado com H₂O₂, como

indicado por PRADO-BURGUETE *et al.* (1989). Assim, o efeito do tempo de exposição ao H₂O₂ foi avaliado visando uma maior formação de grupamentos superficiais.

De modo a investigar o resultado da funcionalização, foram utilizadas três técnicas: espectroscopia no infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR), decomposição à temperatura programada (TPD) e fisissorção de N₂.

A primeira técnica utilizada foi a espectroscopia no IV de modo a verificar a formação dos grupamentos funcionais gerados com o tratamento oxidativo e o efeito do tempo de tratamento na quantidade desses grupamentos superficiais. Em seguida, a técnica de TPD permitiu quantificar, de modo indireto, a extensão da funcionalização, através da quantificação das moléculas de CO e CO₂ dessorvidas. Por fim, para verificar o efeito da funcionalização sobre as propriedades texturais foi utilizado a fisissorção de N₂.

4.2.1. Análise de materiais de carbono por FTIR antes e depois do tratamento oxidativo

Os espectros no FTIR da sílica empregada como “*template*” e das amostras de carbono obtidas antes e após a funcionalização são apresentados nas Figura 4.10 a Figura 4.13.

A Figura 4.10 revela que os espectros de infra-vermelho da sílica e da amostra sucrose/sílica carbonizada antes de ser tratada com ácido fluorídrico apresentam poucas diferenças entre si. De acordo com XIAO *et al.* (2008), bandas em 1100 e 800 cm⁻¹ estão associadas à vibração simétrica (ν_s) e não simétrica (ν_{as}) da ligação Si-O-Si, respectivamente. As bandas em 1630 e 3420 cm⁻¹ estão associadas à vibração do grupo

H-O-H e ao estiramento vibracional não simétrico do grupo O-H, respectivamente. Assim, caso houvesse muita água fisissorvida no material, certamente a banda em 1630 cm^{-1} seria bastante intensa, o que não é observado. Logo, esse resultado indica que a banda em 3420 cm^{-1} é referente aos grupamentos hidroxila presentes na sílica. Além disso, de acordo com KARANDICAR *et al.* (2007), a banda em 450 cm^{-1} está relacionada ao estiramento simétrico Si-O-Si de materiais de sílica. Também se verifica que as barras de comparativo ao lado do gráfico mostram que as bandas da amostra de sílica são proporcionalmente mais intensas. A diminuição da intensidade na amostra sucrose/sílica carbonizada seria devido ao recobrimento da sílica pela sucrose carbonizada, uma vez que na amostra carbonizada se tem uma menor quantidade de sílica em relação à amostra de sílica pura.

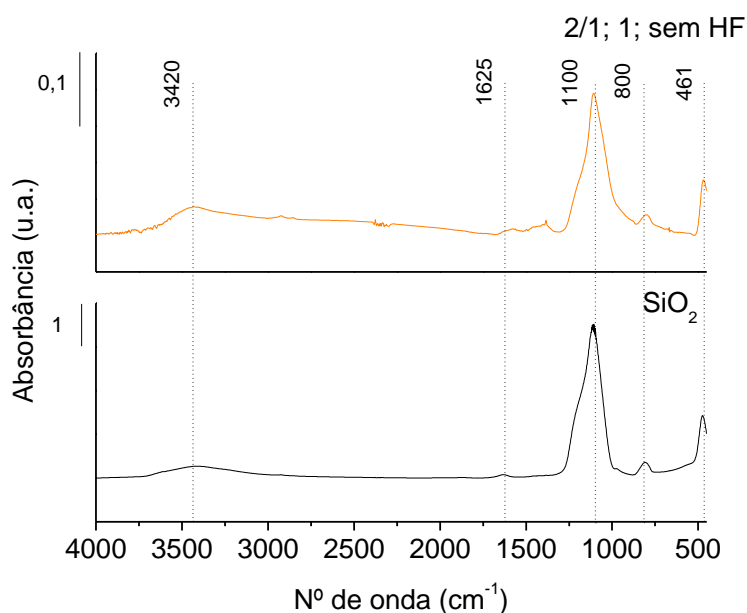


Figura 4.10: Espectros de FTIR da SiO_2 e da amostra sucrose/sílica carbonizada (2/1; 1; sem ácido fluorídrico).

Certamente a diferença mais marcante que pode ser observada na Figura 4.11 é o alargamento da banda localizada em 1100 cm^{-1} , na amostra tratada com ácido fluorídrico. Como já foi dito anteriormente, essa banda é atribuída às ligações do

grupamento Si-O-Si. A banda em 1100 cm^{-1} apresentada é larga o suficiente para englobar até mesmo a banda em 450 cm^{-1} , específica para Si-Si. Assim, somente por análise do espectro de IV não se pode afirmar que na amostra 2/1; 1; 48; 2 não há sílica, sendo necessário analisar-se os resultados de FRX (Tabela 4.8) que indicam a presença de uma quantidade mínima de sílica nessa amostra. Além disso, a banda se tornou larga o suficiente para englobar as bandas das espécies que, de acordo com FIGUEIREDO *et al.*, 1999, podem ser atribuída a anidridos carboxílicos (980-1300), lactonas (1160-1370; 1675-1790) e ácidos carboxílicos (1120-1200; 3665-1760).

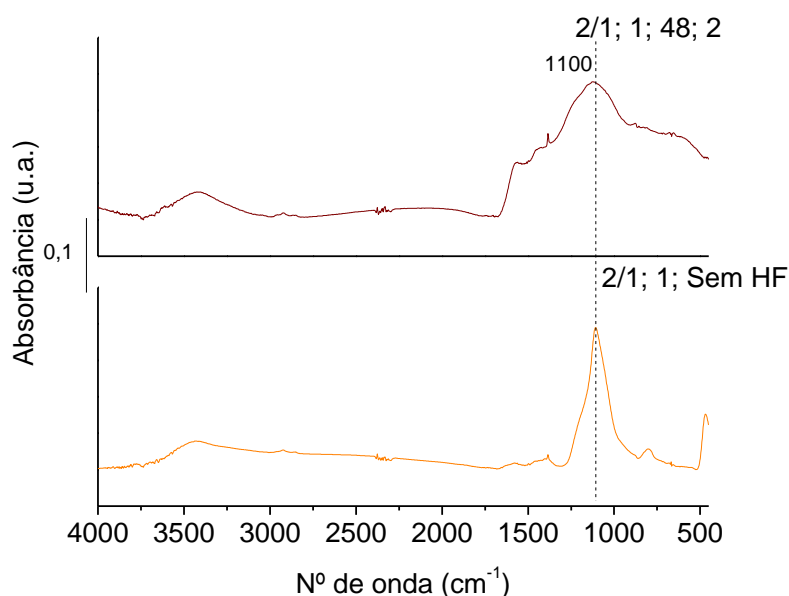


Figura 4.11: Espectros de FTIR do material de carbono antes e após a remoção da sílica por tratamento com ácido fluorídrico.

A Figura 4.12 apresenta os espectros no IV das amostras funcionalizadas com H_2O_2 . É verificado que antes mesmo do tratamento oxidativo o material já apresentava grupamentos superficiais pois apresenta uma banda em 3400 cm^{-1} , referente às ligações do grupamento $-\text{OH}$ e 1585 cm^{-1} . Pode-se observar que a exposição do material ao H_2O_2 provocou a intensificação das bandas em 1585 e 3420 cm^{-1} , além do surgimento de uma banda em 1725 cm^{-1} . De acordo com PRADO-BURGUETE *et al.* (1989), a banda em 1718 cm^{-1} pode ser atribuída a grupamentos carboxílicos ou à lactonas,

enquanto que bandas em 1670-1570 e 1500-1340 cm^{-1} podem ser atribuídas aos grupamentos ácidos. Assim, de acordo com os espectros, pode-se afirmar que o tratamento oxidativo utilizando H_2O_2 foi eficiente, pois foi verificada a intensificação das bandas referentes aos grupamentos oxigenados, indicando a formação desses grupamentos na superfície do material. Além disso, verifica-se que o tempo de exposição de 96 h promove uma maior intensificação da banda em 3420 cm^{-1} , atribuído aos grupamentos hidroxila o que pode indicar que a banda em 1718 cm^{-1} seja referente às carboxilas.

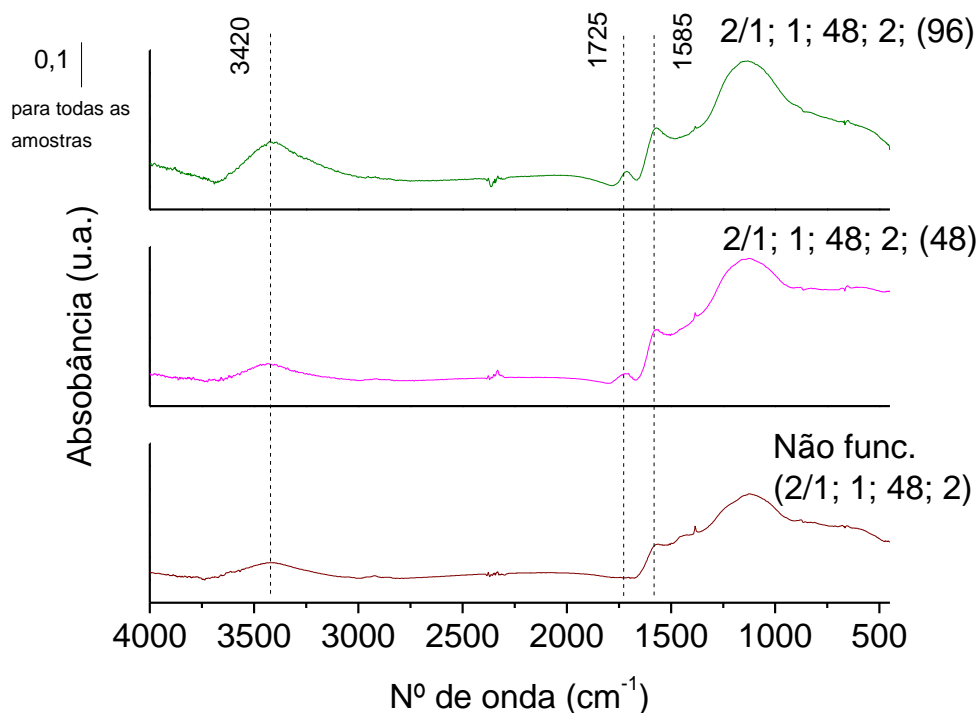


Figura 4.12: Espectros de FTIR para a amostras de carbono (2/1; 1; 48; 2) funcionalizadas com H_2O_2 , por diferentes tempos, e a amostra não funcionalizada.

De acordo com os resultados para a amostra preparada com razão mássica sucrose/sílica igual a 2/1, verifica-se que o tratamento do material por 96 h mostrou ser mais eficiente na formação dos grupos oxigenados. Por esse motivo foi feita a funcionalização por 96 h na amostra de carbono com razão mássica sucrose/sílica igual

a 1/1 empregando o mesmo tempo de tratamento, sendo o resultado de espectroscopia no IV apresentado na Figura 4.13.

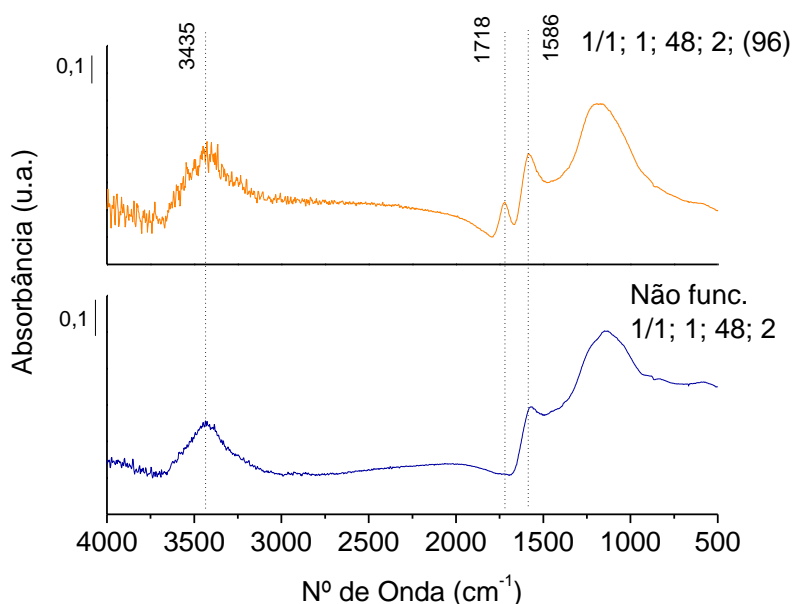


Figura 4.13: Comparação dos espectros de FTIR para a amostras de carbono 1/1; 1; 48; 2 não funcionalizada e funcionalizada com H₂O₂ por 96 h.

Da mesma forma que para a amostra 2/1, na amostra 1/1 verifica-se a formação da banda em 1718 cm⁻¹, após o tratamento oxidativo. Assim, o método oxidativo utilizando H₂O₂ de modo a promover a formação de grupamentos oxigenados na superfície do material se mostrou eficiente, pois ocorreu a intensificação das bandas referentes às ligações dos grupamentos oxigenados, identificados por ácidos carboxílicos ou lactonas.

Deve-se ainda ressaltar que o tratamento oxidativo pode conduzir à formação de espécies na superfície ou *bulk*. Contudo, o que se observa com as análises de FTIR é que maiores tempos de exposição conduziram a picos mais intensos. Sabendo-se que o IV consegue penetrar cerca de 4 nm a partir da superfície do material. Logo, os resultados indicam que uma grande maioria, senão todos os grupamentos formados, estão na superfície. No trabalho de FIGUEIREDO *et al.* (1999) é informado que

tratamentos oxidativos em meios aquosos conduzem à formação dos grupamentos na superfície do material.

A Figura 4.14 apresenta o perfil da análise de TG para a amostra 2/1 funcionalizada com H_2O_2 por 48 h.

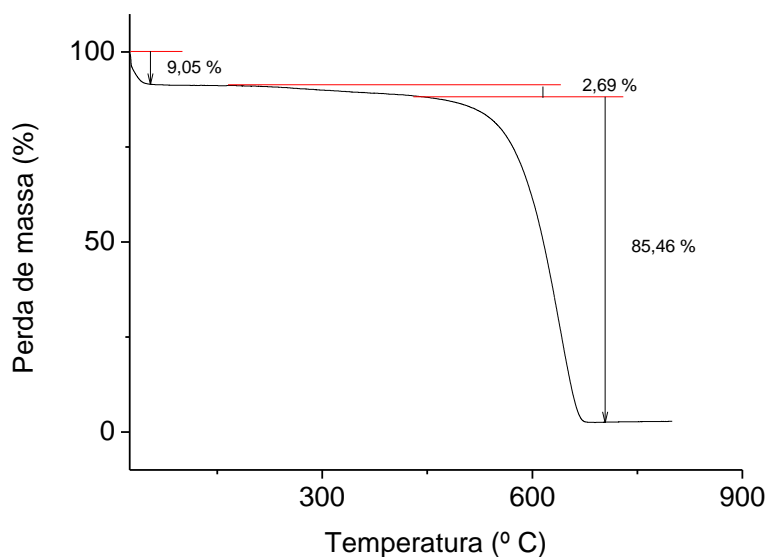


Figura 4.14: Perfil da análise de TG para a amostra 2/1; 1; 48; 2; (48).

Quando se compara o perfil de perda de massa da amostra funcionalizada com o obtido para uma amostra não funcionalizada (Figura 4.2) observa-se que a segunda não apresenta perdas de massa entre as temperaturas de dessorção da água e início da queima do material, $530^{\circ}C$; já para a amostra submetida ao tratamento oxidativo verifica-se uma perda adicional de 2,69 % que, de acordo com W. LI *et al.* (2007a), pode estar associada à decomposição dos grupamentos oxigenados formados. Além disso, verifica-se uma redução na temperatura inicial de combustão do carbono, $475^{\circ}C$, ocorrendo o máximo de queima, observado por DTG (não apresentado), à temperatura de $635^{\circ}C$. Isto indica que a funcionalização deixou o material mais suscetível à queima, o que já era esperado devido a uma maior quantidade de oxigênio presente no material após a funcionalização.

4.2.2. Decomposição dos grupamentos oxigenados e efeito da funcionalização nas propriedades texturais do carbono

De acordo com PRADO-BURGUETE *et al.* (1989), é possível quantificar os grupamentos superficiais presentes no material de carbono, de modo indireto, aquecendo o material em atmosfera inerte, a taxa constante, e acompanhar por espectroscopia de massas os sinais referentes ao monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂). A formação dessas moléculas é diretamente proporcional aos grupamentos oxigenados presentes na amostra.

Os perfis de TPD para a amostra de carbono 2/1 exposta por 48 h ao H₂O₂ e a amostra não funcionalizada são apresentados na Figura 4.15.

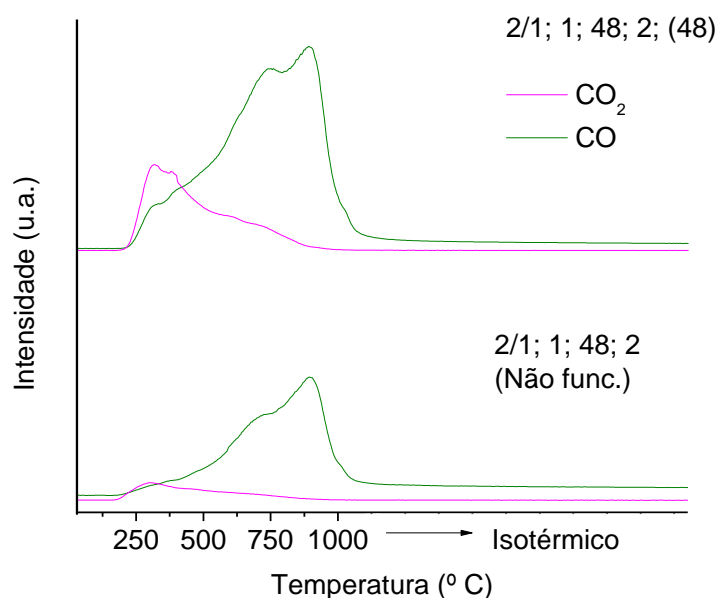


Figura 4.15: Perfis de TPD das amostras de carbono 2/1 não funcionalizada e funcionalizada com H₂O₂ por 48 h.

Verifica-se a formação de CO e CO₂ sendo que esta foi maior para o material funcionalizado. Esse resultado confirma os de FTIR que haviam mostrado a presença de bandas relativas a carboxilas antes da funcionalização, e que esta conduziu à sua

intensificação. De fato, observando-se os espectros de FTIR (Figuras 4.12 e 4.13), verifica-se que a banda em 1585 cm^{-1} sempre se mostra mais intensa que a banda em 1725 cm^{-1} . Logo, por analogia, com os resultados de TPD apresentados nas Tabelas 4.14 e 4.15, que a banda em 1585 cm^{-1} é referente à espécies que se decompõem em CO e a banda em 1725 cm^{-1} , referente à espécies que se decompõem em CO_2 .

No espectro de TPD da Tabela 4.15, verifica-se que os sinais referentes ao CO_2 ocorrem a temperaturas entre 250°C e 875°C . O mesmo apresenta um máximo em 320°C e um ombro em 380°C . No espectro de CO, a decomposição das espécies é verificada a partir de 250°C , se estendendo até 1000°C e apresenta dois máximos, em 730°C e 880°C , com ombros em 320°C e 380°C . Deve-se especial atenção a esses dois ombros pois os mesmos também são comuns ao CO_2 , sendo mais intensos.

FIGUEIREDO *et al.*, 1999, fez uma revisão na qual mostra diferentes espécies oxigenadas e suas respectivas temperaturas de decomposição, além das respectivas bandas de FTIR. Assim, para o CO_2 , de acordo com este autor, a espécie anidrido se decompõe em CO e CO_2 a temperaturas entre 600 e 623°C , além de 350°C e 400°C . Estas últimas dão a explicação para a formação de CO e CO_2 na mesma temperatura de 320 e 380°C . Para a explicação dos picos de CO_2 mais intensos que os picos de CO nesta faixa de temperatura, é informado que a espécie carboxílico (ácido carboxílico) se decompõe somente em CO_2 na faixa entre 100°C e 400°C . A decomposição do CO_2 que se estende até cerca de 875°C pode ser atribuída à lactonas, que se decompõem somente em CO_2 , na faixa entre 190°C e 623°C .

Quanto ao CO, duas espécies se decompõem a temperaturas altas, carbonil e quinona (700 a 980° C). O ombro em 730° C pode ainda ser atribuído a fenol.

Na Tabela 4.14 são apresentados os valores das quantidades do CO e CO₂ formados no TPD.

Tabela 4.14: Quantidades de CO e CO₂ formados durante análise de TPD, da amostra 2/1; 1; 48; 2 antes e após a funcionalização por 48 e 96 h.

<i>Amostra</i>	<i>CO₂</i> (<i>μmol/g</i>)	<i>CO</i> (<i>μmol/g</i>)	<i>CO+CO₂</i> (<i>μmol/g</i>)	<i>CO/Total</i> (%)	<i>CO/CO_{não func.}</i>
2/1; 1; 48; 2 (Não func.)	236	1250	1487	84	1
2/1; 1; 48; 2; (48)	1147	2511	3658	69	2,0
2/1; 1; 48; 2; (96)	1234	2907	4142	70	2,3

Esses resultados mostram que ocorre uma formação preferencial do CO. Além disso, comparando os valores da coluna *CO/TOTAL*, verifica-se que ocorreu um decréscimo quando foi feita a funcionalização do material devido à intensificação da formação de CO₂, concluindo-se que o tratamento com H₂O₂ favorece a formação de grupamentos que, quando se decompõem, geram CO₂. Na Tabela 4.15 é mostrado o resultado da quantificação do TPD para as amostras 1/1.

Tabela 4.15: Quantificação de CO e CO₂ referente à amostra 1/1; 1; 48; 2 antes e após a funcionalização.

<i>Amostra</i>	<i>CO₂</i> (<i>μmol/g</i>)	<i>CO</i> (<i>μmol/g</i>)	<i>CO+CO₂</i> (<i>μmol/g</i>)	<i>CO/Total</i> (%)	<i>CO/CO_{não func.}</i>
1/1; 1; 48; 2 (Não func.)	217	1349	1566	86	1
1/1; 1; 48; 2; (96)	1591	4041	5632	72	3,0

Os resultados de TPD do carbono sintetizado com razão mássica sucrose/sílica igual a 1/1 mostram que o material segue a mesma tendência apresentada para o carbono sintetizado com razão mássica sucrose/sílica 2/1, ou seja, ocorre uma redução na fração de CO referente ao material funcionalizado (86 para 72%), porém, prevalecendo a decomposição de CO em relação ao CO₂.

Comparando-se os resultados para as amostras 2/1 e 1/1 funcionalizadas por 96 h, verifica-se que ocorre uma maior formação de CO e CO₂ para a amostra 1/1. Dentre os resultados apresentados, uma diferença entre as amostras é a área específica (Tabela 4.9). Logo, uma possível explicação para esse resultado seria que a amostra 1/1 (1092 m²/g) por possuir uma maior área específica do que a amostra 2/1 (935 m²/g), apresenta maior superfície para a funcionalização.

De modo a investigar a ocorrência ou não de mudanças nas propriedades texturais causadas pelo tratamento oxidativo, os materiais foram analisados por fisissorção de N₂. A Tabela 4.16 mostra os resultados da análise textural para a amostra 2/1 funcionalizada e sem o tratamento com H₂O₂.

Tabela 4.16: Análise textural do material de carbono 2/1 funcionalizado com H₂O₂ e sua referência não funcionalizada.

Tempo de exposição ao H ₂ O ₂	S _{BET} (m ² /g)	S _{Micro} (m ² /g)	S _{BJH} (m ² /g)	V _{total} poros (cm ³ /g)	V _{Micro} (cm ³ /g)	V _{BJH} (cm ³ /g)	S _{BJH} /S _{BET}
2/1; 1; 48; 2 (não func.)	935	286	617	1,44	0,13	1,33	0,66
2/1; 1; 48; 2; 96	863	255	573	1,38	0,12	1,27	0,66

Os resultados apresentados mostram que houve uma pequena redução na área específica do carbono funcionalizado (redução de 8%), como já havia sido relatada por LU *et al.* (2005), porém na extensão verificada por PRADO-BURGUETE *et al.* (1989).

Apesar da redução na área específica, a fração mesoporosa foi mantida. Logo, o carbono sintetizado apresenta uma boa resistência ao tratamento oxidativo com H₂O₂.

Os resultados de análise textural obtidos para o carbono 1/1, tratado e não tratado com H₂O₂ são apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17: Análise textural do material de carbono 1/1 funcionalizado com H₂O₂.

Tempo de exposição ao H ₂ O ₂	S _{BET} (m ² /g)	S _{Micro} (m ² /g)	S _{BJH} (m ² /g)	V _{total} poros (cm ³ /g)	V _{Micro} (cm ³ /g)	V _{BJH} (cm ³ /g)	S _{BJH} /S _{BET}
1/1; 1; 48; 2 (não func.)	1092	284	793	2,41	0,12	2,29	0,73
1/1; 1; 48; 2; (96)	810	176	722	2,11	0,07	2,04	0,89

Os resultados mostram uma redução da área BET de aproximadamente 26% para a amostra funcionalizada, sendo que essa variação foi causada, em grande parte, pela redução da área microporosa o que, conseqüentemente, favoreceu o aumento da fração mesoporosa (de 0,73 para 0,89). LU *et al.* (2005) relataram sobre a reatividade do material mesoporoso de carbono, similar a este, e chegaram à conclusão, depois de verificarem que o material é resistente a ácidos e bases (RYOO *et al.*, 2001a), que sua reatividade somente poderia ser devido a sua própria estrutura. Na estrutura ocorre a formação de ligações insaturadas as quais são muito reativas. Logo, sendo verificado que a maior perda se deu na área microporosa, é possível que essas ligações se situem principalmente nos microporos. Contudo uma explicação para a maior redução na área específica ter ocorrido na amostra 1/1 funcionalizada, em comparação com a amostra 2/1 funcionalizada, possivelmente seria que uma maior área específica faz com que os átomos da superfície do material fiquem mais expostos, tornando-se mais reativos.

Com os resultados apresentados, é interessante verificar a concentração dos grupamentos oxigenados na superfície do material. Isso pode ser feito relacionando-se diretamente as desorções de CO e CO₂ por área dos materiais de carbono funcionalizados, conforme é mostrado na Tabela 4.18.

Tabela 4.18: Comparativo da funcionalização por 96 h das amostras 1/1 e 2/1.

<i>Amostra</i>	S_{BET} (m^2/g)	CO_2 ($\mu mol/g$)	$[CO_2]$ ($\mu molCO/m^2$)	CO ($\mu mol/g$)	$[CO]$ ($\mu molCO_2/m^2$)	$CO+CO_2$ ($\mu mol/g$)	$[CO+CO_2]$ ($\mu mol/m^2$)
2/1	863	1234	1,42	2907	3,37	4142	4,80
1/1	810	1591	1,96	4041	4,99	5632	6,96

39% de aumento

48% de aumento

45% de aumento

Os resultados mostram uma maior concentração de grupamentos oxigenados para o carbono 1/1. É provável que essa maior extensão da funcionalização tenha se dado nos mesoporos, já que a mostra 1/1 possui maior fração mesoporosa (0,66 x 0,73, Tabela 4.9). Assim, a funcionalização trouxe efeitos benéficos à textura do carbono, pois reduziu sua área microporosa, aumentando assim a fração de mesoporos (Tabela 4.17).

4.2.3. Resistência dos carbonos ao tratamento de redução

Uma das possíveis aplicações do carbono mesoporoso é como suporte de catalisadores. Nestes caso, torna-se importante estudar a sua resistência em atmosferas redutoras, o que neste trabalho, foi feito empregando-se Redução à Temperatura Programada (TPR).

A Figura 4.16 mostra os perfis de formação de H₂O (íons m/z=18 e m/z=17) e CH₄ (íon m/z=16) obtidos durante o TPR da amostra 1/1; 1; 48; 2, antes da funcionalização.

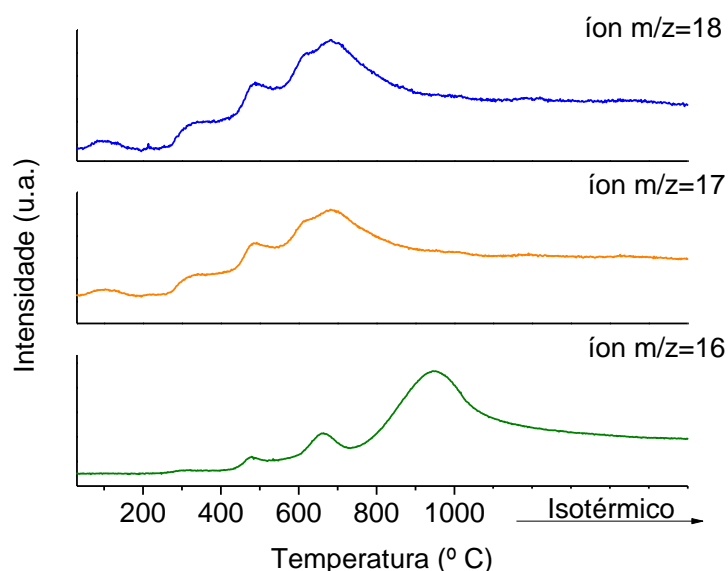


Figura 4.16: Perfis de formação de H₂O (íons m/z=18 e m/z=17) e CH₄ (íon m/z=16) obtidos durante o TPR da amostra 1/1; 1; 48; 2.

Observa-se que os sinais referentes aos íons 18 e 17 atribuídos à água, ocorrem na mesma faixa de temperatura, sendo o primeiro mais intenso que o segundo. O íon m/z=16 é também referente à fragmentação da água, porém, como é mostrado, não segue os perfis dos íons massa 18 e 17, podendo portanto, ser atribuído ao metano. Assim, de modo a se ter certeza de que o sinal do íon m/z=16 pode, de fato, ser atribuído ao metano, apresenta-se na Figura 4.17 os perfis dos fragmentos m/z=16, m/z=15 e m/z=14, referentes ao metano.

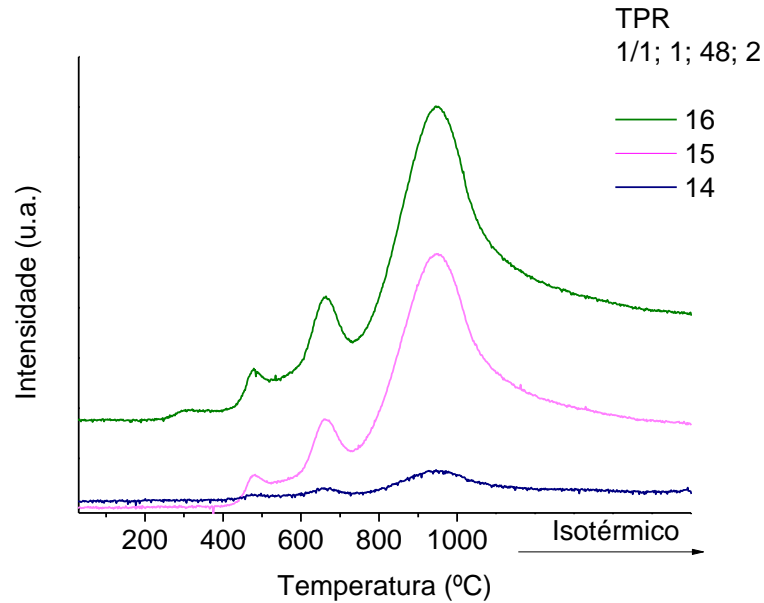


Figura 4.17: TPR acompanhado por espectroscopia de massas da amostra 1/1; 1; 48; 2.

Verifica-se que a temperatura na qual inicia a formação de metano é em torno de 400° C. Esse é um importante resultado pois a temperatura utilizada na redução do óxido deve ser menor que a temperatura de formação de metano, de modo a evitar a decomposição do material de carbono. Contudo, cabe informar que a diminuição na massa de carbono após a secagem e redução, até o final da análise, foi cerca de 16%.

Na Tabela 4.19 são mostrados os valores das quantidades do metano obtido por TPR da amostra 1/1; 1; 48; 2, antes e depois da funcionalização por 96 h. Esta medida foi realizada utilizando-se o perfil referente à massa 15, já que a massa 16, além de ser o sinal principal do metano, tem uma contribuição do fragmento da água.

Tabela 4.19: Quantidade do metano ($m/e=15$) evoluído durante a análise de TPR.

Amostra	CH ₄ ($\mu\text{mol/g}$)
1/1; 1; 48; 2	183
1/1; 1; 48; 2; (96)	302

Este resultado mostra que no carbono funcionalizado ocorreu uma maior formação de metano que no carbono não funcionalizado. De fato, no carbono funcionalizado, tem-se mais grupamentos superficiais suscetíveis à reagirem com H₂. A seguir, na Figura 4.18, é mostrado o perfil de TPR da amostra 1/1 antes e depois da funcionalização.

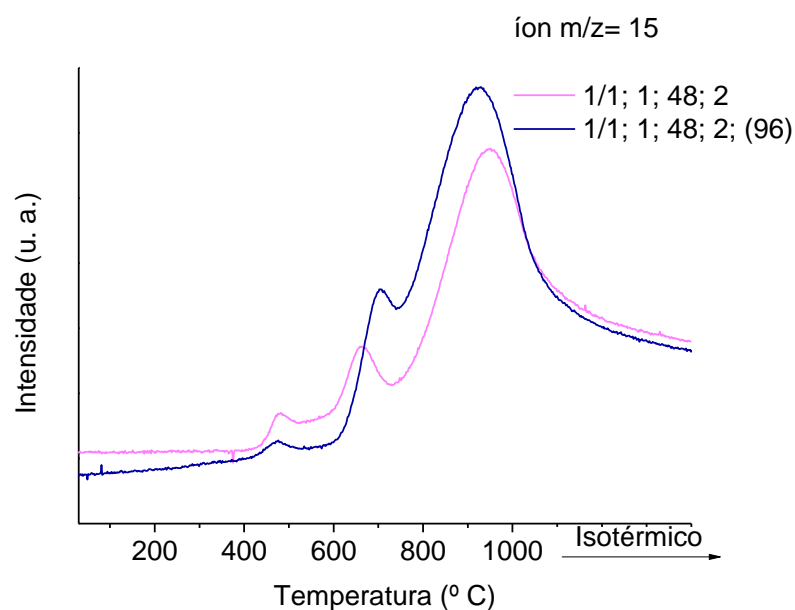


Figura 4.18: Perfis de TPR do íon $m/z=15$ da amostra 1/1; 1; 48; 2 antes e após a funcionalização por 96 h.

Verifica-se que a temperatura em que se inicia a formação do metano não foi alterada com a funcionalização, permanecendo em torno de 400°C. Além disto, as amostras apresentaram os máximos dos picos em praticamente posições iguais.

Contudo, verifica-se que a taxa de formação de metano é bastante baixa até a temperatura de 600° C , em comparação com o terceiro pico, que se inicia em 750° C uma elevada taxa de formação de metano. Logo, na redução dos metais, tais como H_2PtCl_6 (RYOO *et al.*, 2001b) deve-se utilizar preferencialmente uma temperatura até 400° C, podendo, caso haja necessidade, estender até 600° C.

5. CONCLUSÕES

5.1. Conclusões

As variáveis analisadas na síntese dos carbonos mesoporosos, o tempo de agitação entre os reagentes, a quantidade e a concentração do ácido fluorídrico, não influenciaram nas propriedades texturais do material de carbono obtido utilizando-se sílica Aerosil 200 como molde. Assim, o tempo de agitação de 1 h, utilizando-se duas vezes a quantidade de ácido fluorídrico para a remoção da sílica, na concentração de 48% são condições que permitem obter um material com alta área e volume específicos de mesoporos.

Com o controle da temperatura na etapa de remoção da sílica pelo ácido fluorídrico, verificou-se que mantendo a temperatura do banho em cerca de -5°C foi possível obter um material com uma menor fração de área microporosa. O aquecimento provocado pela reação entre a sílica e o ácido fluorídrico é um dos fatores responsáveis pela formação dos microporos.

A diminuição da quantidade de sucrose na razão mássica sucrose/sílica possibilitou a obtenção de materiais com maiores valores de área e volume específico de poros, além de uma maior fração mesoporosa. Isto pode ser devido à formação de um material com paredes mais finas, o que conduz a uma maior área e volume específicos. O melhor resultado obtido foi para a razão mássica sucrose/sílica igual a 0,5/1, obtendo-se valores de área específica e fração mesoporosa iguais a $1206\text{ m}^2/\text{g}$ e 0,89, respectivamente.

O carbono sintetizado empregando-se a sílica Aerosil 50 apresentou resultados inferiores quando comparados aos do carbono sintetizado com Aerosil 200. Com a Aerosil 50 obteve-se também um material de alta área específica, porém, cerca de 20% menor e a fração mesoporosa foi significativamente reduzida. Estes resultados podem ser atribuídos ao tamanho da partícula de sílica, que foi a única variação ocorrida nas duas sínteses.

A variação no tempo de mistura entre o carbono e o H_2O_2 mostrou que maiores tempos de funcionalização aumentam a formação de grupamentos superficiais, o que foi revelado por bandas de IV de maior intensidade, além de uma maior quantidade formada de CO e CO_2 durante o tratamento em temperatura programada com He.

As propriedades texturais do carbono funcionalizado apresentaram poucas modificações, em comparação com aquele em que não foi feita a funcionalização, como a diminuição dos valores de área e volume específico dos microporos. Também foi verificado que no material funcionalizado a temperatura em que ocorre o início da queima do carbono é menor que no material não funcionalizado. De fato, um material que possui mais oxigênio superficial entrará em combustão com maior facilidade.

Quanto à resistência do carbono ao H_2 , não foram observadas variações significativas quanto a temperatura de início da formação de CH_4 , que foi cerca de $440^\circ C$. Contudo, a sua taxa de formação foi insignificante até $600^\circ C$. A partir desta temperatura foi verificado um expressivo aumento na taxa de formação do metano. Além disso, verifica-se que ocorre um aumento na formação de metano, de cerca de 60% na amostra funcionalizada, em comparação com aquela não funcionalizada.

5.2. Sugestões

Avaliar o efeito de variações na razão massa/vazão volumétrica de He durante a carbonização nas propriedades texturais dos carbonos sintetizados. Como uma informação adicional, foram preparadas algumas amostras nas quais não se tinha um controle desta variável. Isto conduziu à obtenção de materiais com diferentes valores de área e volume de poros (por exemplo para uma amostra 1/1; 1; 48; 2, obteve-se um material de $695 \text{ m}^2/\text{g}$ de S_{BET} e $1,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ de V_{poros} , tendo 0,55 de fração de mesoporos).

Outro ponto interessante é a temperatura de remoção da sílica. Como foi verificado, manter baixa a temperatura do sistema faz com que seja obtido um material com menor fração de microporos.

Ainda sobre a etapa de remoção da sílica, alguns autores utilizam NaOH ao invés de ácido fluorídrico. Desta forma seria interessante verificar se este, sem controle de temperatura, promove a obtenção de materiais com menor fração de microporos. Também seria interessante avaliar a influência do F^- residual na atividade catalítica pois, dependendo do sistema, mesmo uma quantidade próxima a 1% de F^- pode ter efeitos na atividade catalítica.

De modo a complementar as análises referentes à funcionalização do material, a análise de FTIR de amostras fazendo-se o aquecimento nas mesmas condições utilizadas na análise de TPD mas nas temperaturas específicas dos máximos mostrados na análise de TPD. Por exemplo, uma amostra aquecida até 300°C , mostraria a diminuição da intensidade de alguns dos picos mostrados na análise de FTIR, confirmando assim, a remoção de grupamentos específicos a determinadas temperaturas. Além disso, uma análise de XPS daria maiores informações sobre a

funcionalização *bulk* no material, já que o mesmo consegue verificar até 15 nm a partir da superfície.

Agora, tendo-se o material, seria interessante utilizá-lo como suporte de um catalisador. Poderia-se adicionar Cr e utilizá-lo em reação modelo de desidrogenação. E, utilizando-o como catalisador, investigar a influência da grafitação na atividade catalítica do material.

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BÖHME, K.; EINICKE, W.-D.; KLEPEL, O., 2005, “Templated Synthesis of Mesoporous Carbon From Sucrose-The Way From the Silica Pore Filling to the Carbon Material”, *Carbon*, v.43, pp. 1918-1925.

BROEKHOFF, J. C. P.; BOER, J. H., 1968, “Studies on Pore Systems in Catalysts: XI. Pore Distribution Calculations From the Adsorption Branch of a Nitrogen Adsorption Isotherm in the Case of “Ink-Bottle’ Type pores”, *Journal of Catalysis*, v.10, pp. 153-165.

CAO, Y.; CAO, J.; ZHENG, M. *et al.*, 2007, “Synthesis, Characterization, And Electrochemical Properties Of Ordered Mesoporous Carbons Containing Nickel Oxide Nanoparticles Using Sucrose And Nickel Acetate In a Silica Template”, *Journal of Solid State Chemistry*, v.180, pp. 792-798.

CHAI, G. S.; YOON, S. B.; YU, J.-S. *et al.*, 2004, “Ordered Porous Carbons With Tunable Pore Sizes As Catalyst Supports In Direct Methanol Fuel Cell”, *Journal of Physics and Chemistry B*, v.108, pp. 7074-7079.

CHAN, B. C.; REDDINGTON, E.; SAPIENZA, A. *et al.*, 1998, “Fuel Cells-Clean Energy for Today’s World”, *Journal of Physics and Chemistry B*, v.89, pp 1-10.

CHEN S. G.; YANG R. T., 1993, “The Active Surface Species in Alkali-Catalyzed Carbon Gasification: Phenolate (C-O-M) Groups Vs Clusters (Particles)”, *Journal of Catalysis*, v.141, pp. 102-113.

COX, J. D.; WAGMAN, D. D.; MEDVEDEV, V. A. Key Values for Thermodynamics. Hemisphere, New York, 1989. Disponível em: <http://cccbdb.nist.gov/default.htm>. Acesso em: 25 jul. 2009, 11:30:30.

DELANEY S; KNOWLES G; CHAFFEE A., “Electrically Regenerable Mesoporous Carbons for CO₂ Capture”, *School of Chemistry*.

Degussa AG, Catálogo, Aerosil- Purogene Kieselsuren.

DARMSTADT, H.; ROY, C.; KALIAGUINE, S. *et al.*, 2002, “Surface Chemistry of Ordered Mesoporous Carbons”, *Carbon*, v. 40, pp. 2673-2683.

DUMONT, M.; CHOLLON G. M.; DOURGES, A. *et al.*, 2002, “Chemical, Microstructure and Thermal Analyses of a Naphthalene-Derived Mesophase Pith”, *Carbon*, v. 40, pp. 1475-1486.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. L., 1999, “Modification of the Surface chemistry of Activated Carbons”, *Carbon*, v. 37, pp. 1379-1389.

- FUERTES, A. B.; NEVSKAIA, D. M., 2003a, "Control of Mesoporous Structure of Carbons Synthesised Using a Mesostructured Silica as Template", *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 62, pp. 177-190.
- FUERTES, A. B.; NEVSKAIA, D. M., 2003b, "Template Synthesis of Mesoporous Carbons From Mesostructured Silica by Vapor Deposition Polymerization", *Journal of Material Chemistry*, v. 13, pp. 1843-1846.
- FUERTES, A. B.; ALVAREZ, S., 2004, "Graphitic Mesoporous Carbons Synthesised Through Mesostructured Silica Templates", *Carbon*, v. 42, pp. 3049-3055.
- HAN, S.; HYEON, T., 1999a, "Novel Silica-Sol Mediated Synthesis of High Surface Area Porous Carbons", *Carbon*, v. 3, pp. 1645-1647.
- HAN, S.; HYEON, T., 1999b, "Simple Silica-Particle Template Synthesis of Mesoporous Carbons", *Chemical Communications*, pp. 1955-1956.
- HAN, S.; SOHN, K.; HYEON, T., 2000, "Fabrication of New Nanoporous Carbons Through Silica Templates and their Application to the Adsorption of Bulky Dyes", *Chemical Materials*, v. 12, pp. 3337-3341.
- HAN, S.; KIM, M.; HYEON, T., 2003a, "Direct Fabrication of Mesoporous Carbons Using in-situ Polymerized Silica Gel Networks as a Template", *Carbon*, v. 41, pp. 1525-1532.

- HAN, S.; LEE, K. T.; OH, S. M.; HYEON, T., 2003b, "The Effect of Silica Template Structure on the Pore Structure of Mesoporous Carbons", *Carbon*, v. 41, pp. 1049-1056.
- JOO, S. H.; CHOI, S. J. *et al.*, 2001, "Ordered Nanoporous Arrays of Carbon Supporting High Dispersion of Platinum Nanoparticles", *Nature*, v. 412, pp. 169-172.
- JUN, S.; JOO, S. H.; RYOO, R. *et al.*, 2000, "Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure", *Journal of American Society*, v. 122, pp. 10712-10713.
- KANG, S. K.; YU, J-S.; KRUK, M. *et al.*, 2002, "Synthesis of an Ordered Macroporous Carbon with 62 nm Spherical Pores that Exhibit Unique Gas adsorption Properties", *Chemical Communications*, pp. 1670-1671.
- KARANDIKAR, P.; PATIL, K. R.; MITRA, A. *et al.*, 2007, "Synthesis and Characterization of Mesoporous Through Inexpensive Mesoporous Silica as Template", *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 98, pp. 189-199.
- KIM, J. M. & STUCKY, G. D., 2000, "Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Silica Materials Using Sodium Silicate and Amphiphilic Block Copolymers", *Chemical Communications*, pp. 1159-1160.

- KIM, J. Y.; LEE, S. J.; YU *et al.*, 2000, “Post-Synthetic Incorporation of Ga into Mesoporous Siliceous MCM-41”, *Bulletin of the Korean Society*, v. 21, pp. 544-546.
- KIM, S.-S.; PINNAVAIA, T. J., 2001, “A Low Cost Route to Hexagonal Mesostructured Carbon Molecular Sieves”, *Chemical Communications*, pp. 2418-2419.
- KRUK, M.; JARONIEC, M.; KO, C. H. *et al.*, 2000, “Characterization of the Porous Structure of SBA-15”, *Chemical Materials*, v. 12, pp. 1961-1968.
- KRUK, M.; JARENIEC, M., 2001, “Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials”, *Chemical Materials*, v. 13, pp. 3169-3183.
- LAZÁRO, M. J. ; CAVILLO, L.; BORDEJE, E. G.; *et al.*, 2007, “Funcionalization of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized with SBA-15 Silica as Template”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 103, pp. 158-165.
- LEE, J.; YOON, S.; HYEON, T. *et al.*, 1999, “Synthesis of a New Mesoporous Carbon and its Application to Electrochemical Double-Layer Capacitors”, *Chemical Communications*, pp. 2177-2178.
- LEE, J.; YOON, S.; OH, S. M. *et al.*, 2000, “Development of a New Mesoporous Carbon Using an HMS Aluminosilicate Template”, *Advanced Materials*, v. 12, pp. 359-362.

- LEE, J.-S.; JOO, S. H.; RYOO, R., 2002, "Synthesis of Mesoporous Silica of Controlled Pore Wall Thickness and their Replication to Ordered Nanoporous Carbons with Various Pore Diameters", *Journal of American Chemical Society*, v. 124, pp. 1156-1157.
- LEE, J.; KIM, J.; HYEON, T., 2003a, "A Facile Synthesis of Bimodal Mesoporous Silica and its Replication for Bimodal Mesoporous Carbon", *Chemical Communications*, pp. 1138-1139.
- LEE, J.; HAN, S.; KIM, H. *et al.*, 2003b, "Performance of CoMoS Catalysts Supported on Nanoporous Carbon in the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene", *Catalysis Today*, v. 86, pp. 141-149.
- LI, L.; ZHU, Z. H.; LU, G. Q. *et al.*, 2007, "Catalytic Ammonia Decomposition Over CMK-3 Supported Ru Catalysts: Effects of Surface Treatments of Supports", *Carbon*, v. 45, pp. 11-20.
- LI, W.; CHEN, D.; LI, Z. *et al.*, 2007a, "Nitrogen Enriched Mesoporous Carbon Spheres Obtained by a Facile Method and its Application for Electrochemical Capacitor", *Electrochemistry Communications*, v. 9, pp. 569-573.
- LI, W.; CHEN, D.; LI, Z. *et al.*, 2007b, "Nitrogen-Containing Carbon Spheres with Very Large Uniform Mesopores: The Superior Electrode Materials for EDLC in Organic Electrolyte", *Carbon*, v. 45, pp. 1757-1763.

- LI, Z.; JARONIEC, M., 2001, "Colloidal Imprinting: A Novel Approach to the Synthesis of Mesoporous Carbons", *Journal of American Chemical Society*, v. 123, pp. 9208-9209.
- LU, A-H; LI, W-C; MURATOVA, N. *et al.*, 2005, "Evidence for C-C Bond Cleavage by H₂O₂ in a Mesoporous CMK-5 Type Carbon at Room Temperature", *Chemical Communications*, pp. 5184-5186.
- MALDONADO-HÓLDAR, F. J.; MORENO-CASTILLA, C.; RIVERA UTRILLA, J. *et al.*, 2000, "Catalytic Graphitization of Carbons Aerogels by Transition Metals", *Langmuir*, v. 16, pp. 4367-4373.
- MENÉNDEZ, J. A.; PHILLIPS, J.; XIA, B. *et al.*, 1996, "On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties", *Langmuir*, v. 12, pp. 4404-4410.
- OSSEO ASARE, K.; ARRIAGADA, F. J., 1990, "Preparation of SiO₂ Nanoparticles in a Non-Ionic Reverse Micellar System", *Colloids and Surface*, v. 50, pp. 321-339.
- PANG, J.; HU, Q.; WU, Z. *et al.*, 2004, "Direct Synthesis of Unimodal and Bimodal Nanoporous Carbon", *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 74, pp. 73-78.

PATRICK, J. W., 1995, Porosity in Carbons, New York, Halsted Press.

PRADO-BURGUETE, C.; LINARES-SOLANO, A.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.
et al., 1989, “The Effect of Oxygen Surface Groups of the Support on
Platinum Dispersion in Pt/Carbon Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 115, pp.
98-106.

45. QUAGLIANO, J. V., VALLARINO, L.M.; 1979, Química, 3 ed., Rio de
Janeiro, Guanabara Dois.

RYOO, R.; JUN, S.; KIM, J. M. *et al.*, 1997, “Generalised Route to the Preparation
of Mesoporous Metallosilicated Via Post-Synthetic Metal Implantation”,
Chemical Communications, pp. 2225-2226.

RYOO, R.; JOO, S. H.; JUN, S., 1999, “Synthesis of Highly Ordered Carbon
Molecular Sieves Via Template-Mediated Structural Transformation”,
Journal of Physics and Chemistry B, v. 103, pp. 7743-7746.

RYOO, R.; JOO, S. H.; JUN, S. *et al.*, 2001a, *Study of Surface Science Catalysts*,
v. 135, pp. 1121.

RYOO, R.; JOO S. H.; KRUK M. *et al.*, 2001b, “Ordered Mesoporous Carbons”,
Advanced Materials, v. 13, pp. 677-681.

- SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H., 1993, “Análise da Textura de Materiais Cerâmicos a Partir das Isotermas de Adsorção de Gases”, *Cerâmica*, v. 39, pp. 11-16.
- SHI, Z.-G.; FENG, Y.-Q.; XU, L. *et al.*, 2004, “A Template Method to Control the Shape and Porosity of Carbon Materials”, *Carbon*, v. 42, pp. 1677-1682.
- SILVA, C. R.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A., 2006, “Mesoporous Carbons Prepared by Nano-Casting with Meso- or Non-Porous Silica Nanoparticles”, *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 17, pp. 1170-1180.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W. *et al.*, 1985, “Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems, International Union of Pure and Applied Chemistry”, *Pure Applied Chemistry*, v. 57, pp. 603-619.
- STOBER, W.; FINK A.; BOHN, E., 1968, *Colloid Internacional Science*, v. 26, 62.
- SUNG, I. K.; YOON, S. B.; YU, J. S. *et al.*, 2002, “Fabrication of Macroporous SiC From Templated Preceramic Polymers”, *Chemical Communications*, pp. 1480-1481.
- XIAO, Q.-G.; TAO, X.; ZOU, H.-K. *et al.*, 2008, “Comparative Study of Solid Silica Nanoparticles and Hollow Silica Nanoparticles for the Immobilization of Lysozyme”, *Chemical Engineering Journal*, v. 137, pp. 38-44.

- YANG, H.; SHI, Q.; LIU, X. *et al.*, 2002, "Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon Monoliths with Bicontinuous Cubic Pore Structure of Ia3d Symmetry", *Chemical Communications*, pp. 2842-2843.
- YIN S. F.; ZHANG Q. H.; XU, B. Q. *et al.*, 2004, "Investigation on the Catalysis of Cox-Free Hydrogen Generation From Ammonia", *Journal of Catalysis*, v. 224, pp. 384-396.
- YOON, S. B.; KIM, J. Y.; YU, J. S., 2002, "A Direct Template Synthesis of Nanoporous Carbons with High Mechanical Stability Using As-Synthesized MCM-48 Hosts", *Chemical Communications*, pp. 1536- 1537.
- YOON, S. B.; CHAI, G. S.; KANG, S. K. *et al.*, 2005, "Graphitized Pitch-Based Carbons with Ordered Nanopores Synthesized by Using Colloidal Crystals as Templates", *Journal of American Chemical Society*, v. 127, pp. 4188-4189.
- YU, J.-S.; YOON, S. B.; CHAI, G. S., 2001, "Ordered Uniform Porous Carbon by Carbonization of Sugars", *Carbon*, v. 39, pp. 1442-1446.
- YU, J.-S.; KANG, S. K.; YOON, S. B. *et al.*, 2002, "Fabrication of Ordered Uniform Porous Carbon Networks and their Application to a Catalyst", *Journal of American Chemical Society*, v. 124, pp. 9382-9383.

ZAKHIDOV, A. A.; BAUGHMAN; R. H., IQBAL, Z. I. *et al.*, 1998, “Carbon Structures with Three-Dimensional Periodicity at Optical Wavelengths”, *Science*, v. 282, pp. 897-901.

ZHANG, W.-H.; SHI, J.-L.; L.-Z. WANG *et al.*, 2000, “Preparation and Characterization of ZnO Clusters Inside Mesoporous Silica”, *Chemistry of Materials*, v. 12, pp. 1408-1413.

ZHANG, W.-H.; LIANG, C.; SUN, H. *et al.*, 2002, “Synthesis of Ordered Mesoporous Carbons Composed Nanotubes Via Catalytic Chemical Vapor Deposition”, *Advanced Materials*, v. 14, pp. 1776-1778.

ZHOU, L.; BAI, S. P.; SU, W.; YANG, J.; ZHOU, Y. P., 2003, *Langmuir*. V. 19, pp. 2683.

ZHOU, LI; XIU WU LIU; LI, J. *et al.*, 2005, “Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon Molecular Sieve and its Adsorption Capacity for H₂, N₂, O₂, CH₄ and CO₂”, *Chemical Physics Letters*, v. 413, pp. 6-9.