

PREPARAÇÃO DE CARBONOS POROSOS POR MOLDAGEM SEQUENCIAL

Cristiane Martins Veloso

Departamento de Tecnologia Rural e Animal, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Praça Primavera, 40, 45700-000 Itapetinga - BA, Brasil

Maria do Carmo Rangel*

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40170-280 Salvador - BA, Brasil

Recebido em 1/5/08; aceito em 30/3/09; publicado na web em 26/8/09

PREPARATION OF POROUS CARBON BY SEQUENTIAL TEMPLATING. Porous carbons have received great attention because of their potential use as adsorbents, sensors, catalytic supports and others. Among the available methods for preparing these solids, the sequential templating emerges as an efficient way to tail carbon materials, with large specific surface areas, high porosity, controlled narrow pore size distribution and different functional groups. The template process is based on the infiltration of carbon precursors into the pores of inorganic frameworks. This work reviews the most important variables involved in the sequential template process to prepare micro, meso and macroporous carbon with tailored properties as well as their applications.

Keywords: porous carbon; template process; applications.

INTRODUÇÃO

Durante muitos anos os materiais tradicionais de carbono, tais como os carvões ativos, foram largamente utilizados em processos de adsorção e como suportes catalíticos.¹⁻⁴ Entretanto, somente após a descoberta dos fulerenos em 1985 por Kroto e Smalley,⁵ e dos nanotubos em 1991 por Iijima,⁶ a comunidade científica voltou a estudar extensivamente esses materiais, enfocando os carbonos porosos nanoestruturados, os nanotubos e as nanofibras de carbono. Esses sólidos apresentam extraordinária resistência mecânica e térmica, além de elevada condutividade elétrica, tornando-os potencialmente atrativos para diversas aplicações.^{7,8} Entre elas, destaca-se o seu uso como suporte e como catalisadores,⁹⁻¹² além de aplicações em células a combustível, eletroquímica e em processos de adsorção.¹³⁻¹⁵ O controle da estrutura desses materiais levou ao desenvolvimento de carbonos porosos nanoestruturados com tamanho de poros variando desde microporos e mesoporos até macroporos,¹⁶ através de diversos métodos, entre os quais se destaca o método da moldagem sequencial, normalmente utilizado para preparar materiais de carbono ordenados, permitindo o controle preciso da porosidade.¹⁷

Muitos tipos de carbonos porosos são conhecidos por exibir estrutura periódica de poros, que resulta do empilhamento uniforme das estruturas grafíticas e do arranjo periódico dos átomos dentro de suas estruturas.¹ Os fulerenos e os nanotubos de paredes simples (SWNTs, *Single-Wall Nanotubes*) apresentam estruturas periódicas com espaços acessíveis a moléculas de adsorvatos. Entretanto, essa estrutura é mantida por interações fracas de van der Waals e, então, esses materiais não podem ser considerados como sistemas com porosidade ordenada permanente.^{18,19}

A utilização de materiais mesoporosos ordenados como moldes abriu novas oportunidades para a síntese de materiais de carbono com estruturas periódicas ordenadas, representadas por CMK-n (n=1-9), *Carbon Mesostructured from Kaist*. Em particular, o uso da MCM-48 permitiu a obtenção do primeiro carbono poroso possuindo uma estrutura periódica de célula unitária, com tamanho de alguns nanômetros, chamado CMK-1. Esse material, também denominado CMO-1 (carbono mesoporoso ordenado), apresenta alta área superfi-

cial específica, arranjo uniforme de mesoporos tridimensionais, com diâmetro de 30 Å, além de microporos. Além do carbono CMO-1, foram obtidos outros carbonos microporosos, mesoporosos e macroporosos ordenados, utilizando-se principalmente a moldagem sequencial em presença de um molde adequado, também chamado método do molde (*template*). A distribuição do tamanho e topologia dos poros nesses materiais, com composições similares, pode ser bem diferente dependendo basicamente do método de síntese utilizado. A presença de microporos é essencial para a adsorção de pequenas moléculas gasosas no carbono ativo; porém, quando os adsorvatos são polímeros, corantes ou vitaminas, somente os mesoporos permitem a adsorção de tais moléculas.²⁰

ASPECTOS GERAIS DO MÉTODO DE MOLDAGEM SEQUENCIAL NA OBTENÇÃO DE CARBONOS POROSOS

Nos últimos anos, a variedade de técnicas de síntese de materiais de carbono tem aumentado de modo significativo, como consequência do interesse crescente por esses materiais.^{4,11,12,20,21} Entre os diferentes métodos de síntese, o mais utilizado é o processo de moldagem, que pode gerar uma grande variedade de estruturas porosas com uma larga distribuição de tamanho de poros e morfologias bem definidas e controladas na produção em larga escala, assim como várias funcionalidades químicas para atender às diferentes aplicações.²⁰ Nesse processo, o sólido é formado ao redor da molécula do molde (*template*), geralmente zeólitas e sílicas meso e macroporosas, através de uma ligação física entre o molde e o precursor de carbono (hidrocarbonetos, açúcares e outros). As cinco etapas básicas envolvidas no processo de moldagem são:^{21,22} preparação do molde inorgânico; impregnação do molde com um precursor de carbono; polimerização do precursor; carbonização do material orgânico e, remoção do molde inorgânico. Essas etapas são ilustradas na Figura 1. Várias modificações podem ser realizadas em cada uma das etapas; por exemplo, o molde inorgânico pode ser removido com ácido fluorídrico, ácido clorídrico ou hidróxido de sódio (depende do molde utilizado). A etapa de impregnação, também chamada infiltração, envolve a introdução do precursor de carbono na estrutura porosa do molde (ou matriz) e pode ser realizada por duas rotas distintas: a rota gasosa e a líquida.²²⁻²⁵ Por sua vez, a carbonização pode ocorrer em diferentes

*e-mail: mcarmov@ufba.br

temperaturas, na faixa de 700-1000 °C.²² O controle dessas variáveis permite a obtenção de materiais de carbono com propriedades químicas e texturais pré-determinadas, para diferentes aplicações.

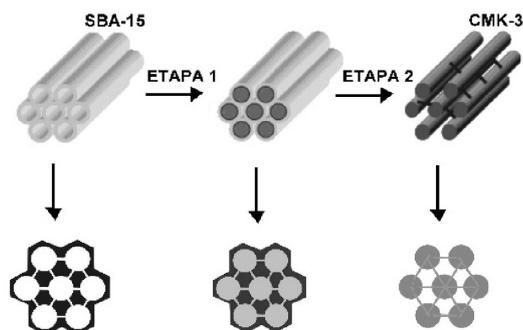


Figura 1. Método de moldagem empregada na obtenção do carvão mesoporoso ordenado (CMK-3) a partir da sílica mesoestruturada SBA-15. Etapa 1: impregnação; etapa 2: carbonização. Adaptado da ref. 26

A rota gasosa é um método derivado do processo de deposição química a vapor (CVD, *Chemical Vapour Deposition*), no qual o substrato é exposto a um ou mais precursores, que reagem e/ou se decompõem na sua superfície, produzindo o depósito desejado. Nessa rota, são utilizados hidrocarbonetos voláteis (etileno, propileno, benzeno e outros) como precursores de carbono. A degradação térmica é realizada na superfície quente do molde (substrato) resultando em uma deposição pirolítica do carbono; frequentemente, são formados subprodutos voláteis (principalmente hidrogênio). Na etapa final do processo, o molde é extraído por um agente químico adequado, geralmente ácido fluorídrico, ácido clorídrico ou hidróxido de sódio.²²

Na rota líquida, os poros do molde são preenchidos com um precursor no estado líquido, um polímero (resina fenólica e outros) ou pré-polímero (álcool furfúrico, pirrol, sacarose e outros), que se polimeriza nos poros com a ajuda de um catalisador. A sacarose é mais frequentemente utilizada devido ao seu baixo custo e pela possibilidade de se obter carbonos porosos com ordenamento estrutural e propriedades texturais satisfatórias. Em seguida, o composto molde-precursor é carbonizado. Por último, o molde é removido, como na rota anterior.²²⁻²⁵

O material de carbono formado por esse processo resulta em uma réplica inversa do molde (o esqueleto do molde inorgânico corresponderá à porosidade do material). Esse processo de replicação não somente define a porosidade do material como também a morfologia e o tamanho das partículas. Nesse sentido, a escolha do material inorgânico utilizado como molde determinará as seguintes características do material obtido:²⁶ o tamanho de poro, que estará condicionado às características do esqueleto do molde (espessura da parede); a morfologia, podendo ser sintetizados materiais porosos com grande variedade de morfologias (esferas, cápsulas, cilindros, tubos, biomorfologias e outros) e, o tamanho de partícula, sendo obtidos materiais de carbono porosos com tamanho muito uniforme, desde 100 nm até vários microns.

A rota de síntese também influencia nas propriedades do material obtido. Diversos estudos realizados,^{27,28} utilizando a MCM-48 como molde, mostraram que a réplica de carbono mantém a simetria da sílica porosa (grupo espacial Ia3d) quando sintetizada pela rota gasosa; por outro lado, observou-se uma diminuição da simetria (grupo espacial I4₁/a) quando se utilizou uma solução de sacarose. Foram, também, observadas variações nos parâmetros de célula, na distribuição do tamanho de poros, no volume total de poros e na composição, que não puderam ser somente atribuídas à natureza do precursor de carbono, mas que também poderiam estar relacionadas a modificações sofridas

pelo molde de sílica, durante o processo de impregnação. Parmentier e colaboradores²⁹ mostraram que, além da temperatura, outros parâmetros influenciam nas mudanças do molde de sílica, tais como a mudança da natureza química do precursor de carbono durante o processo de infiltração e a tensão na rede, causada pela presença do precursor na estrutura porosa. Para estudar esses efeitos, eles realizaram experimentos em que a sílica porosa MCM-48 foi impregnada com o precursor do carbono pelas duas rotas, gasosa e líquida. Em seguida, o material foi oxidado para a remoção do carbono e a sílica foi caracterizada por difração de raios X, adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos a partir da caracterização da sílica mesoporosa, submetida a tratamentos térmicos similares. Eles concluíram que a estabilidade do molde depende não somente do processo de infiltração, mas também do conteúdo de carbono retido na rede. A moldagem em fase líquida, utilizando sacarose como precursor, altera a estrutura da sílica devido à aplicação de altas tensões de contração na rede dos poros do molde e pela liberação de vapor de água, que hidrolisa as paredes da sílica. Por outro lado, no processo de deposição química de vapor (CVD, *Chemical Vapour Deposition*) a contração é desprezível e nenhuma água é liberada. Esses fatores fazem com que os carbonos obtidos pelos dois processos apresentem características texturais distintas como, por exemplo, a geração de microporosidade no caso do processo líquido. Dessa forma, a rota gasosa parece mais vantajosa para obter materiais mais reprodutíveis e com propriedades pré-determinadas, enquanto a rota líquida tem se mostrado como mais trabalhosa e demorada.

Um outro fator que deve ser levado em consideração, durante a síntese de carbonos nanoestruturados, é a concentração de precursor. Este parâmetro pode ser utilizado como uma ferramenta para controlar a estrutura de poros e outras propriedades texturais do carbono poroso. Este efeito foi estudado por Vinu e colaboradores,³⁰ que prepararam carbonos porosos CMK-3-x com diferentes razões mássicas entre a sacarose e a sílica SBA-15 (x=0,8-5,0) e avaliaram a influência dessa razão sobre a estrutura mesoporosa, a morfologia da superfície e os parâmetros texturais, tais como área superficial específica, volume de poros e distribuição de tamanho de poros. Eles observaram, por análise de raios X, que ocorre uma tensão significativa nos mesoporos do molde quando a quantidade de precursor (sacarose) adsorvida nas paredes dos poros é elevada; essa tensão é reduzida pela relaxação da estrutura do carbono após a remoção da sílica levando, então, a modificações nos parâmetros de célula do mesmo em relação àqueles do molde. Foi observado, também, que a área superficial específica aumentou com a diminuição da razão sacarose/sílica, enquanto o volume de poros dos materiais aumentou de 0,57 para 1,31 cm³/g com a diminuição da razão de 5,0 para 1,25 e, em seguida, diminuiu para 1,23 cm³/g. Esse comportamento pode ser explicado da seguinte forma: quando a razão sacarose/sílica diminui de 5 para 1,25, mais espaços vazios permanecem nos canais mesoporosos do molde da sílica, levando a uma réplica de carbono com um alto volume de poro e elevada área superficial específica. Ao se reduzir ainda mais a quantidade de sacarose que preenche os poros (razão 0,8), o preenchimento incompleto leva a um colapso da estrutura mesoporosa que pode ser claramente evidenciada pelo padrão de raios X. Os resultados das análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e microscopia eletrônica de varredura de campo de emissão de alta resolução mostraram uma estrutura de poros altamente ordenada com uma razão de 1,25, quando comparados aos outros materiais preparados nesse estudo. Observou-se, também, que ao se utilizar uma quantidade elevada de sacarose ocorria o bloqueio dos poros, devido à sua deposição na superfície externa do molde. Dessa forma, pode-se concluir que o controle da quantidade de precursor infiltrado nos poros do molde leva à obtenção de carbonos porosos com ordenamento estrutural e propriedades texturais adequadas às diferentes aplicações.

PREPARAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono (NTC), materiais nanoestruturados cilíndricos com diâmetros da ordem de poucos nanômetros e comprimentos da ordem de microns, em 1991 por Iijima,⁶ houve um aumento do interesse dos pesquisadores pelas novas rotas de síntese e aplicações desses materiais. Isso se deve principalmente às suas excelentes propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e mecânicas.

Os nanotubos apresentam propriedades especiais devido à combinação de sua dimensionalidade, estrutura e topologia. Eles são formados a partir de uma camada de grafite (grafeno) que se enrola, produzindo cilindros perfeitos, em arranjo hexagonal e com ligações covalentes C-C. A força motriz necessária à formação de nanoestruturas fechadas de carbono é atribuída à instabilidade da grafite em dimensões de poucos nanômetros, provocada pela alta energia das ligações insatisfeitas (*dangling bonds*) em átomos periféricos.⁸ Logo, a eliminação destas ligações seria alcançada com o fechamento da estrutura. Em virtude de suas excepcionais propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e mecânicas, esse material de carbono possui várias possibilidades de aplicação no campo da nanotecnologia. Eles têm sido utilizados como fontes de elétrons para monitores de tela plana, pontas (*tips*) para microscópio de sonda, estocagem de gás, suporte de catalisadores e na obtenção de membranas para filtração molecular e resistores quânticos, entre outras aplicações.³¹

Os nanotubos podem ser classificados em duas categorias: nanotubos de parede simples (SWNTs, *Single-Wall Nanotubes*), que são constituídos por apenas uma camada cilíndrica de grafite (Figura 2a) e nanotubos de paredes múltiplas (MWNT, *Multi-Walls Nanotubes*), constituídos por vários cilindros concêntricos (Figura 2b), sendo os primeiros de maior interesse na pesquisa. Os nanotubos de carbono podem ser sintetizados com extremidades fechadas ou abertas.

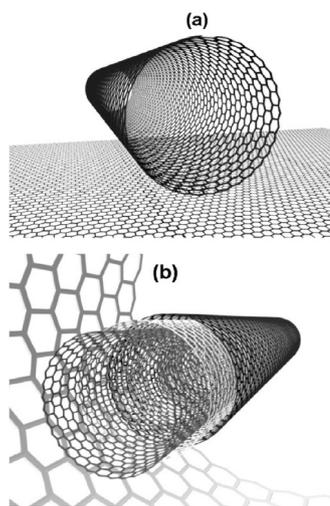


Figura 2. Nanotubo de parede simples (a) e de paredes múltiplas (b)

Os nanotubos de carbono podem ser preparados por uma grande variedade de técnicas, tais como decomposição de hidrocarbonetos, descarga por arco, ablação por laser e decomposição química catalítica a vapor (CCVD). As técnicas de descarga por arco e ablação por laser são baseadas na condensação de átomos de carbono gerados pela sublimação de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente grafite de alta pureza. A temperatura de evaporação utilizada em tais técnicas aproxima-se da temperatura de fusão da grafite (3000 a 4000 °C). A técnica de CCVD baseia-se na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono, geralmente

um hidrocarboneto, sobre um catalisador metálico. A decomposição é realizada, geralmente, em temperaturas inferiores a 1000 °C.⁸ As duas primeiras técnicas proporcionam a formação de nanotubos de carbono de parede única com boa qualidade, porém envolvem custos mais elevados que as técnicas de decomposição de hidrocarbonetos e aquelas de deposição química catalítica a vapor. Além dessa vantagem, esses últimos métodos possibilitam um maior controle das variáveis de síntese quando comparadas aos demais.

O método da moldagem sequencial também pode ser utilizado para obter nanotubos de carbono. Che e colaboradores sintetizaram nanotubos de carbono e nanofibras utilizando uma membrana de óxido de alumínio como molde, com e sem catalisador de níquel e usando etileno e pireno como precursores de carbono.³²⁻³⁴ Nesse processo, a deposição do precursor permitiu a formação de nanotubos de carbono dentro dos poros da membrana e um filme fino na sua superfície (Figura 3). As características mais importantes dos nanotubos obtidos por esse processo são: o nanotubo apresenta o mesmo diâmetro externo dos poros da membrana e, como esse é facilmente controlado, pode-se obter nanotubos com diferentes diâmetros; os nanotubos formam um conjunto altamente alinhado, o que é uma vantagem sobre a orientação randômica dos nanotubos obtidos pelo método da descarga de arco e outros métodos e, os nanotubos são uniformes e ocios nas extremidades, podendo ser preenchidos por outros materiais. Entre essas características, a possibilidade de obtenção de nanotubos de carbono orientados e com extremidades abertas constitui uma vantagem especialmente importante, em relação aos demais métodos.

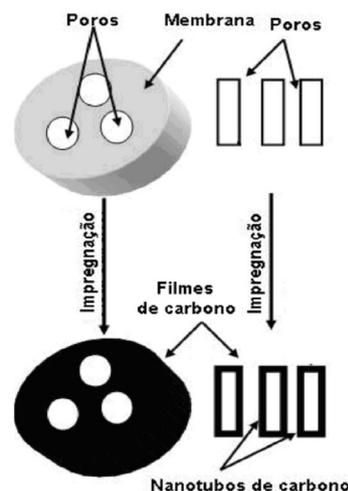


Figura 3. Esquema da síntese de nanotubos utilizando uma membrana de óxido de alumínio. Adaptado da ref. 32

PREPARAÇÃO DE CARBONOS MICROPOROSOS

Essa classe de materiais porosos de carbono tem sido preparada a partir de vários precursores de carbono, tais como álcool furfurílico, acrilonitrila, acetato de vinil e pireno, utilizando, como moldes, zeólitas L, X, Y, ZSM-5, mordenita e beta, além de argilas como a betonita e silicalita MFI. Neste caso, são utilizadas as duas rotas de síntese separadamente ou em conjunto (impregnação em fase líquida e infiltração química de vapor). A polimerização do precursor é realizada através do aquecimento e a dissolução do molde é conduzida com ácido fluorídrico (40%) seguida por ácido clorídrico (37%), na maioria dos casos.²⁰

Devido às suas estruturas formadas por poros e cavidades (caonais), as zeólitas podem ser utilizadas como molde na preparação

de carbonos porosos, embora os sólidos obtidos percam a ordem estrutural do molde devido ao bloqueio dos poros e limitações espaciais nos microporos. Se os espaços existentes nas zeólitas (cavidades e poros) são preenchidos com carbono e então se extrai a estrutura zeolítica, pode-se esperar a formação de um carbono poroso, cuja estrutura reflete a porosidade do molde original.²⁰ O molde zeolítico exerce efeitos topológicos importantes na estrutura e nas propriedades da réplica. As zeólitas com estruturas tridimensionais são adequadas como molde, enquanto aquelas com estruturas unidimensionais não o são. Johnson e colaboradores³⁵ prepararam resinas fenol/formaldeído em zeólitas Y, β e L e, em seguida, pirolizaram esse material, obtendo peneiras moleculares de carbono. A pirólise do composto zeólita/resina e a subsequente dissolução produziu réplicas com alta área superficial específica e estruturas porosas diferentes. As zeólitas Y e β levaram a réplicas microporosas, enquanto a zeólita L levou a um material denso. Essa diferença pode ser explicada levando-se em consideração a topologia dos canais das zeólitas, esquematizada na Figura 4. Nas zeólitas Y e β os canais estão interconectados, formando uma estrutura tridimensional, na qual a remoção do molde leva a um sólido poroso tridimensional; entretanto, na zeólita L a interconexão dos canais consiste de pequenas cavidades que são inacessíveis ao monômero que compõe o polímero. Efetivamente, a zeólita L tem uma estrutura de canais unidimensionais, levando a uma réplica formada por um conjunto de tubos. A peneira molecular de carbono produzida utilizando zeólitas tridimensionais apresentou área superficial específica mais alta que o molde original e aquela obtida com a zeólita L mostrou um valor aproximadamente igual à metade daquele da zeólita (Tabela 1).³⁵

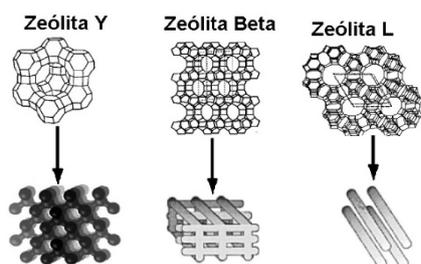


Figura 4. Carbonos microporosos obtidos através da utilização de diferentes zeólitas, empregadas como molde. Adaptado da ref. 35

Tabela 1. Propriedades do molde zeolítico e do carbono microporoso. Adaptado da ref. 35

Molde	Sg, zeólita (m ² g ⁻¹)	Material de carbono	Sg, carbono (m ² g ⁻¹)	Volume do poro do carbono (m ³ g ⁻¹)
Zeólita Y	488	C-Y	1580	0,83
Zeólita β	475	C-beta	641	0,33
Zeólita L	205	C-L	121	0,10

As técnicas empregadas na etapa de impregnação influenciam na regularidade estrutural e nas características químicas do carbono poroso formado. O método de deposição química de vapor leva à formação de carbonos que herdaram a regularidade estrutural dos moldes zeolíticos, mas o grau da transferência de regularidade depende fortemente do tipo de zeólita.²⁰

Visando estudar a influência do molde e do precursor sobre a estrutura do carbono microporoso, Zhao e colaboradores^{20,36,37} sin-

teizaram carbonos porosos utilizando, como molde, a zeólita Y em diferentes formas (NH₄Y, NaY e HY) e impregnando-as pela rota líquida. Usando a zeólita NH₄Y como molde e álcool furfurílico como precursor de carbono, obtiveram carbonos microporosos com áreas superficiais específicas superiores a 3680 m² g⁻¹ e volumes de poros superiores a 2,0 cm³ g⁻¹. Foram formados grupos funcionais contendo nitrogênio durante a carbonização, pois os cátions de amônio participaram da reação de formação do carbono permitindo, assim, a dopagem da matriz de carbono com nitrogênio. Nesse processo, ocorreu um encolhimento da estrutura do carbono em relação à estrutura do molde. No caso em que se utilizou a zeólita Y na forma sódica como molde, e sacarose como precursor de carbono, observou-se que a estrutura de poro e a morfologia do carbono variaram com a razão molde/sacarose. Com uma razão de aproximadamente 1:2, a morfologia das partículas de carbono assemelhou-se àquela do molde. Usando a zeólita HY, e álcool furfurílico como precursor, foram obtidos carbonos microporosos ordenados com alta área superficial específica. Ao se utilizar a deposição química de vapor de benzeno sobre a zeólita HY, foram obtidos carbonos microporosos com ordenamento a longa distância, com regularidade estrutural de 1,4 nm, aproximando-se bastante da regularidade do molde. O uso dessa técnica promoveu o aumento da infiltração dos precursores de carbono e levou à formação de uma carcaça de carbono grafitico na superfície externa das partículas de carbono criando, assim, uma estrutura porosa de carbono com núcleo amorfo e carcaça grafitica. Sem o uso da técnica de deposição, não foi formada essa carcaça. O tempo de deposição também influenciou na formação da carcaça grafitica; quando maior o tempo empregado, maior foi a sua espessura.

Uma réplica bastante similar da zeólita Y foi obtida por Ma e colaboradores,³⁸ quando a deposição química de propileno foi conduzida após a impregnação com álcool furfurílico. A área superficial específica do carbono obtido foi de 3600 m² g⁻¹ e o volume de poros foi de 1,5 cm³ g⁻¹. O difratograma de raios X mostrou que o material obtido possuía regularidade estrutural com periodicidade de cerca de 1,4 nm, correspondente ao plano (111) da zeólita Y. A infiltração de carbono nos canais das zeólitas usando as duas técnicas (impregnação e deposição química de vapor), que produziram o carbono com ordenamento a grandes distâncias no caso da zeólita Y, não funcionou com as zeólitas β , ZSM-5 e mordenita. Para produzir carbonos porosos com regularidade, o molde zeolítico deve possuir canais de grande largura (> 0,6 -0,7 nm) e, ao mesmo tempo, tridimensionais.³⁹

PREPARAÇÃO DE CARBONOS MESOPOROSOS

Os carbonos mesoporosos ordenados (CMO's) são de grande interesse científico e tecnológico na preparação de novos catalisadores com seletividade de forma, adsorventes, sensores, materiais para eletrodos ou como molde na cristalização de zeólitas mesoporosas ou de óxidos mesoporosos de metais de transição no espaço confinado de seus mesoporos.^{13,40,41} A preparação desses materiais, por moldagem sequencial, tem sido extensivamente estudada nos últimos anos. Os precursores de carbono são os mesmos utilizados na obtenção de carbonos microporosos, assim como outros de custo mais baixo, tais como pinche e sacarose. Os moldes mais utilizados são as peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM, SBA e MSU, mas se emprega também gel de sílica e nanopartículas de sílica. A polimerização do precursor é realizada geralmente por processos de aquecimento e, no caso de utilização de sacarose, emprega-se ácido sulfúrico como catalisador. Após a carbonização do material orgânico, em temperaturas elevadas sob atmosfera inerte, seguida da dissolução do molde de sílica, obtém-se o carbono poroso.²²

O CMO-1, denominado também de CMK-1 (*Carbon Mesoporous structure from Kaist*), foi o primeiro carbono mesoporoso obtido e

sua preparação foi descrita por Ryoo e colaboradores.²³ Usando uma sílica mesoporosa altamente ordenada e sacarose como precursor de carbono, foram obtidos materiais com áreas superficiais específicas extremamente altas ($> 1520 \text{ m}^2/\text{g}$), elevado volume de poros ($> 1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$) e quimicamente ativos, apresentando alta estabilidade mecânica e térmica e elevada condutividade térmica. Na sua preparação, a amostra de sílica mesoporosa MCM-48, com estrutura cúbica e com sistema de poros tridimensionais, foi impregnada com sacarose em presença de ácido sulfúrico como catalisador. Após a eliminação da estrutura de sílica por dissolução numa solução aquosa de hidróxido de sódio, eles obtiveram uma peneira molecular de carbono apresentando um arranjo uniforme de mesoporos tridimensionais com diâmetro em torno de 30 Å. Porém, a réplica de carbono obtida a partir da MCM-48 não manteve a simetria estrutural do molde de sílica, sofrendo uma transformação de simetria do grupo espacial Ia3d da MCM-48 para o grupo espacial I4₁32 do carbono CMK-1. Essa mudança foi atribuída à tensão gerada na estrutura carbonácea pela contração de volume do material orgânico durante a pirólise, resultando numa estrutura carbonácea tensionada. Durante a remoção da sílica, ocorreu a transformação estrutural para minimizar essa tensão. Por outro lado, Wallau e colaboradores⁴² sintetizaram o carbono mesoporoso CMO-1 utilizando o método de Ryoo com pequenas modificações e não observaram nenhuma evidência de transformação de grupo espacial. Isso foi atribuído à tensão mais baixa da estrutura carbonácea. Enquanto Ryoo e colaboradores²³ impregnaram a MCM-48 calcinada com sacarose, Wallau e colaboradores⁴² usaram uma MCM-48 não calcinada, levando à incorporação de uma menor quantidade de material orgânico. Ao se empregar essa metodologia, o último grupo obteve um material com uma estrutura de carbono menos tensionada e/ou mais defeituosa com poros muito maiores que aqueles onde a sacarose foi ocluída.⁴²

A remoção do surfactante pode ser realizada por dois métodos distintos: calcinação e extração por solvente. A calcinação gera uma contração na estrutura do molde levando a um sólido mais tensionado e, consequentemente, com um menor grau de ordenamento, o que não ocorre com a extração por solvente. Esse fenômeno foi estudado por Guo e Zhao,⁴³ que obtiveram carbonos mesoporosos a partir de dois moldes diferentes de sílica mesoporosa, SBA-16-CAL e SBA-16-EX. A diferença entre esses dois moldes é o fato de que, no primeiro, o material foi calcinado e, no segundo, empregou-se a extração por solvente. Os resultados obtidos, através da caracterização com difração de raios X em baixo ângulo (Figura 5), comprovaram a formação de carbono com ordenamento cúbico (C-SBA-16-EX), réplica negativa da SBA-16. Por outro lado, não pode ser observado nenhum pico definido no caso do carbono obtido a partir da SBA-16-CAL (C-SBA-16-CAL). As propriedades texturais dos moldes e das correspondentes réplicas estão apresentadas na Tabela 2. O fato do molde SBA-16-EX levar a um carbono mais ordenado se deve a dois fatos. O primeiro é o tamanho de entrada do poro: o da SBA-16-EX é 0,18 nm maior que o da SBA-16-CAL. Essa diferença favorece a infiltração da sacarose (precursor de carbono), nas cavidades esféricas da sílica. O outro fator é a hidrofiliabilidade da superfície interna das cavidades mesoporosas. Foi observado que a SBA-16-EX apresenta maior densidade de grupos silanol superficiais que a amostra calcinada.⁴⁴ Como a sacarose é fortemente hidrofílica, suas moléculas podem se aproximar das cavidades da SBA-16-EX mais facilmente.

Como no caso dos carbonos microporosos, a estrutura do molde utilizado deve ser outro fator a se considerar durante a síntese do carbono mesoporoso. A sílica mesoporosa MCM-41 possui microporos não conectados e, então, ao ser utilizada como molde ela leva à formação de tubos de carbono não ligados entre si, ou seja, não estruturados e não ordenados.²³ Essa estrutura ordenada é alcançada ao se utilizar a SBA-15, que também possui mesoporos paralelos em sua estrutura, porém eles estão conectados por um conjunto de microporos. Neste

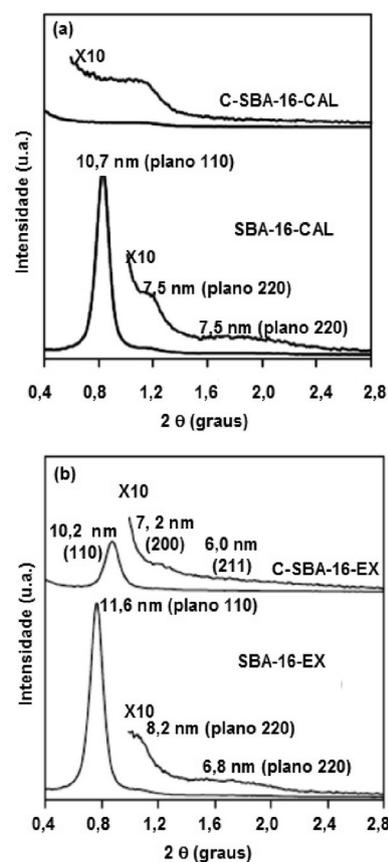


Figura 5. Curvas de espalhamento de raios X em baixo ângulo de carbonos mesoporosos obtidos com a SBA-16 empregando: (a) calcinação (C-SBA-16-CAL) e (b) extração do solvente (C-SBA-16-EX). Adaptado da ref. 43

Tabela 2. Propriedades texturais das sílicas SBA-16 e das respectivas réplicas. Adaptado da ref. 43

Amostra	Sg ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)		
			V _{Total}	V _{Microporo}	V _{Mesoporo}
SBA-16-EX	685	7,91	0,46	0,16	0,30
SBA-16-CAL	620	7,73	0,42	0,16	0,26
C-SBA-16-EX	994	4,59	0,72	0,14	0,58
C-SBA-16-CAL	668	-	0,44	0,35	0,09

caso o material obtido, chamado CMK-3 ou CMO-3, apresenta uma organização hexagonal com tubos de carbono paralelos (Figura 1).

Um último fator que deve ser considerado na síntese de carbonos mesoporosos pelo processo de moldagem é a rota de impregnação. Os processos de síntese em que essa técnica é empregada, com precursor em fase líquida seguida de polimerização, são demorados por envolverem repetidas infiltrações e polimerizações para se obter carbonos com estrutura ordenada. Além disso, durante a polimerização e pirólise do precursor na etapa de carbonização a altas temperaturas, frequentemente ocorre a liberação de grandes quantidades de moléculas pequenas, como água, que podem destruir a estrutura porosa do molde causando, assim, um efeito negativo na formação da estrutura altamente ordenada do carbono. O método da deposição química de vapor tem apresentado vantagens em relação ao de impregnação em fase líquida, principalmente no que se refere ao maior grau de infiltração de poro, controle da quantidade de

carbono pirolítico depositado nos poros do molde e possibilidade de formação de paredes de poros grafíticas, além de evitar a formação de microporosidade adicional.²⁰ Os carbonos mesoporosos, obtidos pelo método de deposição química, apresentam um ordenamento estrutural com distribuição estreita de tamanho de poros e estrutura grafítica, como nos carbonos microporosos.⁴⁵

PREPARAÇÃO DE CARBONOS MACROPOROSOS

Na síntese desses materiais, os precursores de carbono são os mesmos utilizados na obtenção dos materiais meso e microporosos.²³ O processo de síntese influencia na localização da meso/macroporosidade, que pode estar na superfície ou em toda a partícula. A rota de impregnação e o tipo do precursor, novamente, irão influenciar no ordenamento estrutural do carbono obtido.²⁰

A moldagem de cristais coloidais, na forma de nanopartículas esféricas, tem sido empregada extensivamente na fabricação de novos carbonos macroporosos tridimensionais. Diversos estudos mostraram que, utilizando materiais macroporosos tridimensionais de sílica (*inverse silica opal*) ou esferas de sílica como moldes, é possível obter vários tipos de carbonos nanoestruturados.^{45,46} O processo consiste das seguintes etapas, como mostrado na Figura 6: as esferas de poliestireno monodispersas (PS) são sintetizadas dentro de cristais coloidais, usando um método de deposição com fluxo vertical controlado; os espaços entre as esferas de PS são preenchidos com um sol de sílica; após hidrólise e condensação do sol de sílica, as esferas de PS são removidas por calcinação em ar, a 500 °C por 5 h, produzindo o molde de sílica macroporosa tridimensional; realiza-se a polimerização do precursor de carbono no interior do molde após a impregnação com o precursor líquido de carbono, sacarose e/ou álcool furfúrico e, a carbonização do precursor de carbono, seguida de remoção do molde macroporoso de sílica, leva à produção de materiais de carbono com morfologias e estruturas de poros diferentes, tais como, esferas ocas sem janelas abertas, semelhantes a nozes com células separadas, com janelas abertas e cápsulas de carbono (Figura 7).

Uma das maneiras de se controlar a morfologia do carbono macroporoso foi descrita por Yu e colaboradores.⁴⁷ Eles alteraram a localização dos sítios ácidos e obtiveram réplicas de carbonos porosos, com morfologias diferentes, ao se induzir diferentes

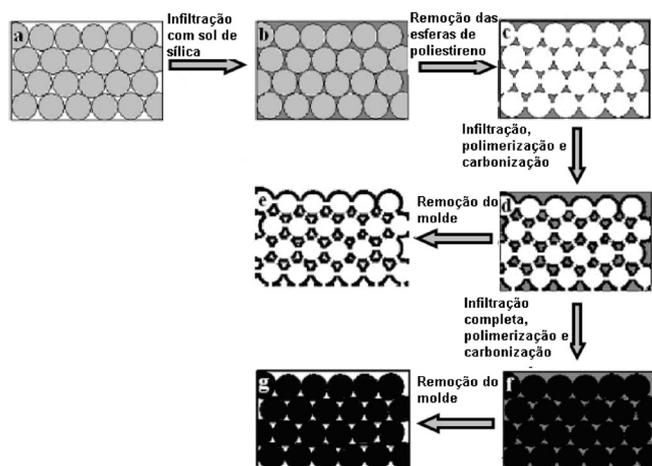


Figura 6. Etapas envolvidas na preparação de carbonos macroporosos; (a) conjunto de esferas de poliestireno monodispersas (PS); (b) compósito PS-sílica; (c) sílica macroporosa; (d) carbono cobrindo a sílica macroporosa; (e) carbono macroporoso 3D; (f) compósito sílica-carbono com infiltração completa; (g) conjunto de esferas de carbono oca. Adaptado da ref. 45

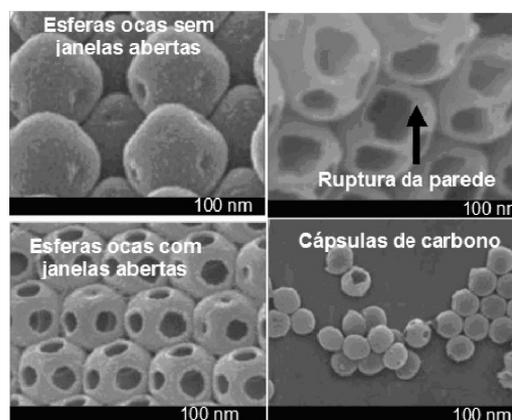


Figura 7. Imagens obtidas por microscopia de varredura de emissão de campo. Adaptado da ref. 46

processos de polimerização do precursor de carbono (fenol e formaldeído) no molde de cristal coloidal. Essa alteração levou a um controle sobre os sítios onde se iniciariam as reações de condensação catalíticas, a partir do mesmo precursor. Nesse processo, incorporou-se o alumínio em algumas nanopartículas de sílica monodispersas para gerar sítios catalíticos ácidos fortes. Após as etapas de dispersão e secagem, o conjunto de partículas foi sinterizado com o objetivo de se obter, no final do processo, uma conectividade entre as partículas de carbono. As partículas de sílica com alumínio apresentaram sítios ácidos na superfície, enquanto as partículas puras necessitaram de ácido sulfúrico para catalisar a polimerização do precursor. Por isso, foi necessário acrescentar ácido sulfúrico na solução precursora de carbono (fenol com formaldeído), que foi adicionada aos espaços vazios do molde de sílica coloidal (sem alumínio). Após a carbonização e dissolução do molde com ácido fluorídrico, foram obtidos sólidos com alterações morfológicas em sua estrutura. O carbono, obtido a partir da sílica com alumínio, apresentou a forma de uma cápsula com núcleo oco, diâmetro igual a aproximadamente 200 nm e espessura da parede de 20 nm, que foram tridimensionalmente interconectados através de pontos de contatos similares a pequenos orifícios. No caso em que o catalisador ácido foi misturado aos precursores, a polimerização ocorreu em todos os espaços infiltrados entre as partículas, formando carbonos nanoporosos com estrutura ordenada e completo preenchimento dos espaços ao redor das partículas. Os dois processos podem ser visualizados na Figura 8.

A deposição química de vapor também é empregada na obtenção de carbono macroporoso. Nesse processo o benzeno, por exemplo, é depositado na superfície interna de uma sílica macroporosa tridimensional, obtendo-se um carbono macroporoso ordenado, com

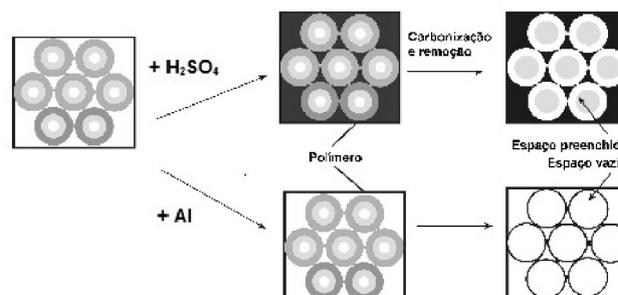


Figura 8. Esquema da síntese de carbonos macroporosos com diferença na morfologia. Adaptado da ref. 47

estrutura de poros tridimensionais interconectados e com parede de poro grafitica.⁴⁸ Os resultados obtidos, através da caracterização desse material com a técnica de difração de raios X, mostraram um pico em torno de 25°, que é atribuído à difração do plano (002) do carbono grafitico, com uma cristalinidade relativamente alta. Resultados análogos foram obtidos utilizando os mesmos precursores e molde, porém em temperaturas de carbonização diferentes.⁴⁸ Observou-se que a temperatura influencia no grau de cristalinidade do carbono grafitico formado e que o ordenamento aumenta com esse parâmetro. Esses resultados mostraram que a deposição química de vapor, baseada em um mecanismo de moldagem superficial, é uma técnica apropriada para se fabricar carbonos macroporosos tridimensionais, com espessura de parede de poros controlável e com grau de cristalinidade grafitica ajustável.⁴⁸

APLICAÇÕES DOS CARBONOS POROSOS OBTIDOS POR MOLDAGEM SEQUENCIAL

Os carbonos porosos obtidos através da técnica da moldagem sequencial têm sido apontados como materiais promissores para uso como suporte de catalisadores, materiais de eletrodos, adsorventes, materiais ópticos e moldes para fabricação de nanoestruturas.^{9,10,13-15,49-54} Em todas essas aplicações, a porosidade ordenada dos materiais de carbono é a propriedade mais importante, tornando esses sólidos especialmente adequados a cada emprego, uma vez que as propriedades estruturais são específicas e adaptáveis às exigências do processo em que serão utilizados. Os materiais de carbono clássicos (carvões ativos) não possuem essa característica, apresentando uma faixa larga de tamanho de poros, geralmente menores que 2 nm, podendo chegar a mesoporos, porém sempre com distribuição de tamanho bastante ampla, em geral na região de micro e mesoporos.²⁶ A razão pela qual a estrutura porosa dos carvões ativos não é ordenada reside no fato de que os métodos tradicionais de ativação (ativação química e ativação física) não permitem um controle adequado das propriedades estruturais do material. Dessa forma os carbonos porosos nanoestruturados, além de apresentarem elevada área superficial específica como os materiais de carbono convencionais, possuem poros com tamanho uniforme, estrutura porosa ordenada com poros interconectados, parede de poros grafiticas, propriedades de superfície adaptáveis e elevada estabilidade térmica e mecânica,^{9,10} mostrando-se adequados a diferentes aplicações.

Nos carbonos nanoestruturados, os poros ou canais comportam-se como reatores individuais em nanoescala e as reações químicas ocorrem preferencialmente dentro dos poros e os reagentes e produtos possuem difusão limitada em seu interior. Esse fenômeno sugere claramente um método de produzir materiais em nanoescala. Isso também significa que carbonos nanoestruturados podem ser usados para suportar pequenos aglomerados (*clusters*) metálicos para aplicações catalíticas e eletrocatalíticas.⁵¹ Neste caso, uma das características mais desejáveis é a alta dispersão metálica, que leva a um controle, por exemplo, da seletividade do catalisador uma vez que, com a diminuição do tamanho do aglomerado, ocorrem mudanças na seletividade. Espécies metálicas tais como manganês, ferro, cobre, cobalto, platina ou níquel podem ser incorporadas nesses materiais devido à sua estrutura porosa e às suas propriedades físicas e químicas.⁵⁵ A incorporação do metal na matriz de carbono pode ser realizada por dois processos: adição dos íons do metal durante a síntese do carbono e, incorporação pós-síntese do metal na estrutura porosa. A pirólise e carbonização simultânea são particularmente atrativas, pois permitem que o material esteja incorporado no produto final, que é o carbono poroso funcionalizado. Além disso, tem-se uma redução no número de etapas de preparação do catalisador diminuindo-se, assim, o seu custo de preparação. Outra vantagem desse método é o

controle sobre a localização das partículas metálicas. Foram obtidos,⁵⁶ por exemplo, materiais baseados em carbono em que as partículas de óxido de níquel ficaram encapsuladas nas paredes do carbono, não bloqueando assim os poros do carbono que mantiveram alta área superficial específica e estrutura mesoporosa ordenada; neste caso, foi empregada a técnica de adição de íons metálicos durante o processo de síntese do carbono. Observou-se também que, ao se aumentar o conteúdo de óxido de níquel, ocorria uma diminuição na área superficial específica e no volume de poros, porém não ocorria o bloqueio dos mesoporos. Outros autores,⁵⁵ utilizando a técnica de impregnação úmida e calcinação, sintetizaram materiais baseados em carbono mesoporos CMK-3 contendo óxidos de metais de transição, que se formaram dentro da estrutura de poros do carbono. Eles obtiveram sólidos com alta dispersão metálica e partículas metálicas com tamanho controlado pelo diâmetro médio de poro do suporte. Em trabalho anterior,⁵⁷ esses autores já haviam obtido materiais baseados em carbono mesoporoso CMK-1 com nanopartículas de óxido de ferro III, que se formaram dentro da estrutura porosa do carbono. Eles empregaram ciclos de impregnação úmida, secagem e calcinação e concluíram que, ao se aumentar o teor de metal na estrutura, se observa uma perda no ordenamento estrutural do material.

Em um estudo comparativo, Joo e colaboradores⁵¹ prepararam catalisadores de platina suportados em carbonos nanoestruturados e em carbonos convencionais, utilizando a técnica de impregnação úmida, sem nenhuma funcionalização superficial. Eles obtiveram sistemas com elevado grau de dispersão metálica, quando empregaram carbonos nanoestruturados e observaram que o tamanho do aglomerado metálico aumentava com a porcentagem de metal impregnado, porém o grau de aumento era mais baixo que nos carbonos tradicionais. Mesmo com uma porcentagem de 50% em peso de platina, os aglomerados apresentaram uma distribuição estreita de tamanho de partícula (2,5 nm). Por outro lado, com suportes tradicionais de carbonos porosos, como carbono negro, carvão ativo e fibras de carbono ativadas, submetidos à mesma técnica de impregnação com o mesmo percentual de platina, a distribuição de diâmetro foi de 30 nm.

Além da capacidade de suportar pequenos aglomerados metálicos, os carbonos nanoestruturados possuem elevada área superficial específica (alta capacidade de armazenar energia) e porosidade acessível (elevada potência, pois mais elétrons são armazenados, gerando altas densidades de corrente), formada por poros relativamente grandes, o que permite sua aplicação em eletrodos de supercapacitores e como catalisadores em células a combustível. Os carbonos porosos nanoestruturados com capacidade de suportar aglomerados de platina, com dispersão elevada e uniforme e estrutura grafitica, podem levar a excelentes resultados quando utilizados em células a combustível conduzindo também a uma economia no processo, pois podem permitir uma atividade catalítica máxima com um mínimo conteúdo de platina, de custo elevado.^{14,45,47,48,51,52,54} Um exemplo desses sistemas é constituído pelos carbonos microporosos e mesoporosos utilizados como suporte em catalisadores de células a combustível direta de metanol.^{45,52} Nos dois casos estudados, foi utilizado um catalisador de platina comercial, para efeito de comparação. Os carbonos microporosos foram obtidos por impregnação úmida da zeólita HY (molde) com álcool furfurílico (precursor), seguida de deposição química de vapor de benzeno. Os materiais mesoporosos foram preparados através da deposição química de vapor de benzeno nos poros da sílica mesoporosa SBA-15. Em ambos os casos, empregou-se o método da redução com boro-hidreto de sódio. A atividade específica do catalisador do carbono microporoso foi cerca de 60% mais alta que a do sistema comercial. Esse resultado pode estar associado à estrutura núcleo/carcaça do carbono. A carcaça grafitica oferece uma alta condutividade eletrônica, uma boa interação com as nanopartículas de platina e uma distribuição adequada de tamanho de partícula na superfície do suporte.^{53,54} O aumento da atividade

pode ser explicado também pelo fato de que a estrutura microporosa ordenada do carbono, com sua elevada área superficial específica, facilita o transporte do metanol e dos produtos da reação, comparada com a distribuição aleatória dos poros do carbono comercial. Resultados similares foram obtidos com o catalisador de platina suportada em carbono mesoporoso.⁴⁵ Novamente, a facilidade de transporte das moléculas de metanol e dos reagentes contribuiu para a alta atividade específica desses catalisadores.

Outro campo promissor para a utilização de carbonos porosos, obtidos pelo processo de moldagem, é o da adsorção, pois esses materiais apresentam elevada área superficial específica e estrutura ordenada de poros, propriedades fundamentais para um bom desempenho nos processos de adsorção. As propriedades químicas superficiais, inerentes aos carvões, também exercem papel importante nesses processos. Su e colaboradores, por exemplo,¹⁵ mostraram que a adsorção de fenol em materiais baseados em carbono, obtidos pelo método de moldagem, depende da estrutura de poros e dos grupos de oxigênio presentes na superfície do material. Em carbonos porosos com química de superfície similares, a capacidade de adsorção aumentou com a área superficial e o volume de microporos; a remoção dos grupos oxigenados da superfície, através do tratamento térmico, facilitou a adsorção do fenol. Em baixas concentrações de fenol, a química de superfície é o fator que mais influencia no processo.

Os materiais nanoestruturados baseados em carbono mostram-se particularmente atrativos na remediação do meio ambiente.⁵⁶ O aspecto mais relevante desses materiais, do ponto de vista de reações catalíticas em fase líquida, é a elevada área superficial específica, que reduz significativamente os problemas de transferência de massa e permite a obtenção de materiais com altos desempenhos catalíticos, quando comparados aos suportes de catalisadores tradicionais. Além dessas propriedades, esses materiais combinam as vantagens inerentes do carvão ativo que são a resistência ao meio ácido e básico, a química de superfície e a fácil recuperação do metal resultando em um baixo impacto ambiental.⁵⁸

CONCLUSÕES

Os materiais baseados em carbono constituem uma opção atrativa para diversas aplicações, incluindo adsorventes, sensores, suportes catalíticos e catalisadores. Entre eles, os carbonos mesoporosos ordenados são de grande interesse científico e tecnológico na obtenção de novos catalisadores, com características pré-determinadas. A moldagem sequencial tem se mostrado como o método mais adequado para preparar materiais com elevada área superficial específica, estrutura porosa ordenada e morfologia bem definida, mesmo quando conduzido em larga escala.

Entre as diversas rotas de preparação, o método da deposição química do precursor de carbono, em fase vapor, permite um melhor controle da estrutura do carbono poroso em relação ao tamanho de poros, grafitação e morfologia, tornando-o bastante atrativo, quando comparado ao método de impregnação em fase líquida. No caso de carbonos microporosos, o método de deposição a vapor permite que seja mantida a regularidade estrutural dos moldes, enquanto na obtenção dos carbonos mesoporosos ordenados ele conduz a um maior controle da quantidade de carbono pirolítico, depositado nos poros do molde e possibilita a formação de paredes de poros grafiticas, além de evitar a formação de uma microporosidade indesejável. No caso dos carbonos macroporosos, o método é especialmente adequado para se obter materiais com espessura de parede de poros controlável e grau de cristalinidade grafitica ajustável.

Diversos precursores de carbono podem ser empregados na preparação dos carbonos microporosos, mesoporosos e macroporosos, tais como álcool furfúrico, acrilonitrila, acetato de vinil, pireno; no caso

dos carbonos mesoporosos podem ser também empregados materiais de custo mais baixo como pinche e sacarose. Com relação aos moldes, podem ser empregadas zeólitas (L, X, Y, ZSM-5, mordenita, beta), argilas (betonita, silicalita MFI) para obter carbonos microporosos, peneiras moleculares mesoporosas (família MCM, SBA, MSU) para preparar carbonos mesoporosos e nanopartículas esféricas (sílica, poliestireno) para obter carbonos macroporosos. Todos esses materiais são de custo elevado, o que constitui uma desvantagem do método de moldagem sequencial e um entrave para a produção em larga escala. Dessa forma, há o desafio científico e tecnológico pelo desenvolvimento de métodos que utilizem materiais de baixo custo ou, preferencialmente, resíduos de processos industriais e da agricultura. No caso dos moldes, a sacarose se mostra promissora como um precursor de carbono, enquanto as zeólitas exauridas, oriundas de processos industriais catalíticos ou de adsorção, podem constituir uma alternativa de moldes mais econômica. O uso de xerogéis, que são moldes de baixo custo, também é um caminho, porém as pesquisas devem ser direcionadas no sentido de melhorar as propriedades texturais dos carbonos obtidos a partir desse molde.

Outro desafio científico é alcançar o controle das variáveis de preparação, de modo a tornar o método reprodutível e adequado a uma produção em larga escala. Essas variáveis incluem natureza e características morfológicas do molde, natureza e concentração do precursor do carbono e natureza do agente de remoção do molde inorgânico, responsáveis pelas características finais da réplica de carbono.

No caso das aplicações eletrocatalíticas, são requeridos materiais porosos com elevada área superficial específica e com poros relativamente grandes. Os carbonos nanoestruturados, obtidos pelo processo da moldagem sequencial, refinam essas características e, por isso, apresentam-se como opção atrativa para essas aplicações. Neste caso, é preciso aumentar a condutividade elétrica dos carbonos nanoestruturados, o que pode ser alcançado com a utilização de precursores de carbono grafitizantes; porém, novamente, deve-se procurar precursores de custo mais baixo e condições de tratamentos térmicos mais amenas, a fim de se reduzir os custos na preparação. Além disso, esses materiais apresentam superfícies com grupos funcionais que, juntamente com suas propriedades texturais, os tornam candidatos a suportes catalíticos, catalisadores e materiais adsorventes. Além disso, esses materiais permitem a obtenção de catalisadores com elevada dispersão metálica, aumentando o seu desempenho.

Os estudos relacionados à utilização desses materiais no campo eletrocatalítico estão bem avançados, porém em outras áreas em que os carvões ativos já são largamente utilizados, como processos oxidativos avançados e adsorção, esses estudos ainda são incipientes e se apresentam como um campo promissor para o desenvolvimento de pesquisas no sentido de desenvolver materiais de elevado desempenho, envolvendo um baixo custo.

REFERÊNCIAS

1. Bansal, C. R.; Donnet, J. -B.; Stoeckli, F.; *Active Carbon*, Marcel Dekker: New York, 1988.
2. Auer, E.; Freund, J.; Pietsch, J.; Tacke, T.; *Appl.Catal.*, A **1998**, *173*, 259.
3. Stuber, F.; Font, J.; Fortuny, A.; Bengoa, C.; Eftaxias, A.; Fabregat, A.; *Top. Catal.* **2005**, *33*, 3.
4. Rangel, M. C.; Britto, J. M.; Oliveira, S. B.; Rabelo, D.; *Catal. Today* **2008**, *33-35*, 582.
5. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brian, C. O.; Curl, R. F.; Smalley, R. E.; *Nature* **1985**, *318*, 162.
6. Iijima, S.; *Nature (London, U. K.)* **1991**, *354*, 56.
7. Terrones, M.; Kunag Hsu, W.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. W.; *Topics Curr. Chem.* **1999**, *199*, 189.

8. Ayajan, P. M.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1787.
9. Steingerwalt, E. S.; Deluga, G. A.; Lukehart, C. M.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 760.
10. Pham-Huu, C.; Keller, N.; Ledoux, M. J.; *J. Catal.* **2001**, *200*, 400.
11. Rangel, M. C.; Oliveira, S. B.; Barbosa, D. P.; Monteiro, A. P. M.; Rabelo, D.; *Catal. Today* **2008**, *33-35*, 92.
12. Oliveira, S. B.; Rabelo, D.; Rangel, M. C.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *156*, 609.
13. Sevilla, M.; Álvarez, S.; Centeno, T. A.; Fuertes, A. B.; Stoeckli, F.; *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 3207.
14. Cao, Y.; Cao, J.; Zheng, M.; Liu, J.; Ji, G.; *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 792.
15. Su, F.; Lv, L.; Hui, T. M.; Zhao, X. S.; *Carbon* **2005**, *43*, 1156.
16. Su, F.; Zhao, X. S.; Lv, L.; Zhou, Z.; *Carbon* **2004**, *42*, 2821.
17. Xing, L.; Huang, J.; Wu, S.; Song, K.; Xu, H.; Wang, Z.; Kan, Q.; *Carbon* **2007**, *45*, 220.
18. Heiney, P. A.; *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, *53*, 1333.
19. Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E.; *Science* **1996**, *273*, 483.
20. Zhao, X. S.; Su, F.; Yan, Q.; Guo, W.; Bao, X. Y.; Lv, L.; Zhou, Z.; *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 637.
21. Lu, A. -H.; Thuysuz, H.; Schuth, F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *111*, 117.
22. <http://www.incar.csic.es/qmateriales/porosos/>, acessada em Fevereiro 2009.
23. Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743.
24. Parmentier, J.; Patarin, J.; Dentzer, J.; Vix-Guterl, C.; *Ceram. Int.* **2002**, *28*, 1.
25. Lee, J.; Yoon, S.; Hyeon, T.; Oh, S. M.; Kim, K. B.; *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **1999**, *21*, 2177.
26. <http://www.oviedo.es/personales/carbon/nanomoldeo/nanomoldeo.htm>, acessada em Fevereiro 2008.
27. Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S.; Tsubakiyama, T.; Terasaki, O.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 150.
28. Kaneda, M.; Tsubakiyama, T.; Carlsson A.; Sakamoto, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; Joo, H.; Ryoo, R.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1256.
29. Parmentier, J.; Saadhallah, S.; Reda, M.; Gibot, P.; Roux, M.; VidaL, L.; Vix-Guterl, C.; Patarin, J.; *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 139.
30. Vinu, A.; Srinivasu, P.; Takashi, M.; Mori, T.; Balasubramanian, V. V.; Ariga, K.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100*, 20.
31. Bae, J. C.; Yoon, Y. J.; Lee, J. J.; Song, K. M.; Baisk, H. K.; *Carbon* **2002**, *40*, 2905.
32. <http://www.oviedo.es/personales/carbon/nanomoldeo/nanomoldeo.htm>, acessada em Fevereiro 2009.
33. Che, G.; Lakshmi, B. B.; Martin, C. R.; Fisher, E. R.; Ruoff, R. S.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 260.
34. Kyotani, T.; Tsai, L. -F.; Tomita, A.; *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2109.
35. Johnson, S. A.; Brigham, E. S.; Ollivier, P. J.; Mallouk, T. E.; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2448.
36. Su, F.; Zhao, X. S.; *Int. J. Nanosci.* **2005**, *4*, 261.
37. Su, F.; Lv, L.; Zhao, X. S.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *156*, 557.
38. Ma, Z.; Kyotani, T.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Tomita, A.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4413.
39. Kyotani, T.; Ma, Z.; Tomita, A.; *Carbon* **2003**, *41*, 1451.
40. Schimidt, I.; Madsen, C.; Jacobsen, C. J. H.; *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2279.
41. Schwickardi, M.; Jojann, T.; Schmidt, W.; Schuth, F.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3913.
42. Wallau, M.; Dimitrov, L.; Urquita-González, E. A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *156*, 535.
43. Guo, W.; Su, F.; Zhao, X. S.; *Carbon* **2005**, *43*, 2423.
44. Zhao, X. S.; Lu, G. Q.; Whittaker, A. K.; Zhu, H. Y.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6525.
45. Su, F.; Zeng, J.; Bao, X.; Yu, Y.; Lee, J. Y.; Zhao, X. S.; *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3960.
46. Zhao, X. S.; Zhou, Z.; Chong, A. S. M.; Bao, X. Y.; Gu C.; Su, F.; Lv, L.; Guo, W.; Yan, Q.; *Mater. Sci. Technol.* **2005**, *212*, 20.
47. Yu, J., -S.; Kang, S.; Yoon, S. B.; Chai, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9382.
48. Su, F.; Zhao, X. S.; Wang, Y.; Zeng, J.; Zhou, Z.; Lee, J. Y.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20200.
49. Veloso, C. M.; Rangel, M. C.; Urquieta-González, E. A.; Silva, C. R.; *Anais do IV Congresso Brasileiro de Carbono*, Gramado, Brasil, 2007.
50. Dubey, A.; Mishra, G. G.; Sachdev, D.; *Appl. Catal., A* **2008**, *338*, 20.
51. Joo, S. H.; Choi, S. J.; Oh, I.; Kwak, J.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Ryoo, R.; *Nature* **2001**, *412*, 169.
52. Su, F.; Zeng, J.; Yu, Y.; Lv, L.; Lee, J. Y.; Zhao, X. S.; *Carbon* **2005**, *43*, 2366.
53. Chan, K. -Y.; Ding, J.; Ren, J.; Cheng, S.; Tsang, K. Y.; *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 505.
54. Zhang, Y.; Toebes, M. L.; van der Eerden, A.; O'Grady, W. E.; Jong, K. P.; Koningsberger, D. C.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18509.
55. Huwe, H.; Fröba, M.; *Carbon* **2007**, *45*, 304.
56. Navrotsky, A.; *J. Nanopart. Res.* **2000**, *2*, 321.
57. Huwe, H.; Fröba, M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *60*, 151.
58. Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P.; *Appl. Catal., A* **2003**, *253*, 337.