

**João Manuel Valente Nabaís**



---

**PREPARAÇÃO E MODIFICAÇÃO**  
**DE FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS**  
**A PARTIR DE FIBRAS TÊXTEIS ACRÍLICAS**

---



**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**2001**

---

**PREPARAÇÃO E MODIFICAÇÃO  
DE FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS  
A PARTIR DE FIBRAS TÊXTEIS ACRÍLICAS**

---

TESE DE DOUTORAMENTO REALIZADA NO LABORATÓRIO DO  
GRUPO DE QUÍMICA DE SUPERFÍCIES E APRESENTADA À  
UNIVERSIDADE DE ÉVORA

---

*JOÃO MANUEL VALENTE NABAIS*

---

*SUPERVISOR: PROFESSOR DOUTOR PETER JOSEPH MICHAEL  
CARROTT*



122 629

UNIVERSIDADE DE ÉVORA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

2001



## ERRATA

### PREPARAÇÃO E MODIFICAÇÃO DE FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS A PARTIR DE FIBRAS TÊXTEIS ACRÍLICAS

Página	Onde se lê	Deve-se ler
ii, 51, 57, 58, 61, 64, 209(tabela 3.18)	fluxo	caudal
16	eminas	aminas
17	anódicamente	anodicamente
46	$V=81.8178 \times 10^3 \text{cm}^3$	$V=81.8178 \text{cm}^3$
110, 111 (fig. 3.24 a 3.27)	$\log(n_{\text{ads}})$ e $\log^2(p^0/p)$	$\ln(n_{\text{ads}})$ e $\ln^2(p^0/p)$
113	decidimos só efectuar	decidimos efectuar
145	na página 140 e caracterizada	na página 141 e caracterizada
154	grau de queima explica o decréscimo	grau de queima é explicado pelo decréscimo
173	concluir que a tempo	concluir que o tempo
181, 183 (fig. 3.62a)	F1-36	F1-37
191	valor constante de $10.8 \pm 0.2$	valor constante de $10.76 \pm 0.22$
193	mostradas nas figuras 3.59 e 3.67	mostrada na figura 3.67
204	estes resu ltados com o	estes resultados com o
212	indicados na tabela 3.120	indicados na tabela 3.20
215	para separar misturas destes destes gases	para separar misturas destes gases
221	restantes tempos da tabela 3.20	restantes tempos da tabela 3.23
224	o facto de das amostras	o facto de as amostras

Aos meus Pais  
À Cristina  
À minha filhota Inês

ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO.

## AGRADECIMENTOS

É minha honra e privilégio agradecer a colaboração de todos os que de alguma forma, directa ou indirecta, contribuíram para a execução do trabalho agora apresentado, nomeadamente:

Aos Professores Doutores Peter Carrott e Manuela Carrott por terem tido a coragem, vontade e conhecimentos para criar um laboratório com as condições necessárias para o desenvolvimento do trabalho experimental.

Ao Professor Doutor Peter Carrott pelo apoio, ensinamentos, colaboração na interpretação dos resultados e por me ter dado a liberdade de optar e tomar decisões.

À Universidade de Évora e ao Departamento de Química, nas pessoas do Senhor Reitor e do Presidente do Conselho do Departamento de Química, o facto de ter tido a oportunidade de desenvolver o trabalho experimental nas suas instalações.

À FISIFE, Fibras Sintéticas de Portugal S.A., pela cedência dos precursores e ao Eng.º André Marques pela disponibilidade mostrada para esclarecer algumas dúvidas.

Ao Instituto Nacional del Carbón, INCAR (Oviedo, Espanha), na pessoa do seu Director, Dr. Jesús Pajares Somoano, pela possibilidade de realizar parte do trabalho experimental nos seus laboratórios e aos Dr. Juan Tascón, Dr. Diego Álvarez, Dra Amélia Alonso e Dr Fabian García pela ajuda disponibilizada no decorrer da estadia no INCAR.

Ao Dr. Angel Menéndez, INCAR, pela colaboração no tratamento térmico das amostras em microondas e pela interessante discussão dos resultados.

A todos os colegas do Grupo de Química de Superfícies, António Candeias, Cristina Galacho, Isabel Cansado e Paulo Mourão pela boa disposição, camaradagem, apoio e incentivo que sempre disponibilizaram.

À minha esposa Cristina e filha Inês pelo apoio, compreensão, encorajamento e pela felicidade que é viver em harmonia.

Aos meus pais que sempre me souberam aconselhar, acarinhar e amar.

ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO.

## RESUMO

Neste trabalho foram produzidas fibras de carbono activadas a partir de três fibras acrílicas comerciais, cedidas por FISiPE-Fibras Sintéticas de Portugal, com perfil em forma de feijão que permanece após a activação, tal como foi visível por microscopia electrónica de varrimento. O processo de produção tem início por uma estabilização dos precursores a 300°C durante duas horas seguido da carbonização a 800°C durante 1 hora, ambas executadas sob fluxo de azoto, e por fim a activação com dióxido de carbono a 800 e 900°C durante tempos variados por forma a obter amostras com graus de queima entre 10 e 90%.

As propriedades texturais foram determinadas por adsorção de azoto a 77K e análise das isotérmicas pelos métodos  $\alpha_s$ , Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Dubinin-Radushkevich (DR). Desta análise podemos concluir que todas as fibras de carbono activadas produzidas são microporosas com áreas aparentes BET entre 330 e 1535m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, volumes microporosos totais entre 0.16 e 0.73cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> e poros com larguras médias entre 0.735 e 1.723nm. Podemos também verificar que à medida que o grau de queima aumenta ocorre um incremento do volume microporoso e da largura média dos poros. As fibras produzidas apresentam características porosas mais interessantes do que as produzidas a partir de piche, kevlar e nomex.

As características químicas dos materiais foram analisadas por determinação do ponto de carga zero (pcz), composição elementar e espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR). Podemos afirmar que todas as fibras de carbono activadas são de natureza básica, com ponto de carga zero entre 8 e 10, com uma notável retenção de azoto na sua constituição (>4%(m/m)) e onde podemos indentificar a formação de alguns grupos funcionais tais como aminas, amidas, lactonas, pironas, nitro, carbonilos e hidroxilos (livre e em fenol).

Amostras seleccionadas foram modificadas por tratamento térmico com microondas. Os resultados mostram que este tratamento, por um lado, afecta a porosidade das



fibras de carbono activadas provocando uma redução do volume microporoso e largura média dos poros e, por outro lado, provou ser um excelente método para modificação da química superficial, com a rápida obtenção de amostras com pcz próximo de 11. Estudos de reoxidação ao ar das amostras tratadas revelaram uma estabilidade considerável nos valores de pcz e composição elementar o que indica que este método produz amostras capazes de resistir ao envelhecimento.

A fibra F1-53 foi modificada através da deposição de carbono por pirólise de benzeno com a obtenção de materiais em que a largura média de poros e o volume microporoso sofrem um decréscimo (diminuição de  $V_s$  em 47 e 59% e de  $V_0$  em 40 e 52% respectivamente para deposição a 800 e 900°C). A deposição ocorreu segundo um regime cuja cinética é controlada pela reactividade do benzeno com a consequente deposição de carbono nas paredes dos poros. A 900°C são obtidos resultados mais interessantes, tendo em vista o incremento da capacidade de peneiro molecular, na medida em que, por exemplo, surge histerese a baixas pressões na amostra F1-53d912.

A parte final deste trabalho diz respeito ao estudo da cinética de adsorção a 25°C de vários gases de importância comercial, nomeadamente  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ , tendo em vista as separações  $O_2/N_2$  e  $CO_2/CH_4$ . Das amostras testadas verificamos para a primeira separação um efeito de peneiro molecular na fibra de carbono activada de menor largura média de poro, F1-8-22. O tratamento térmico em microondas produz resultados pouco satisfatórios pois reduz não só a largura dos poros como também o volume poroso e por conseguinte a capacidade máxima de adsorção. Como excepção podemos apontar a fibra F1-0m15 onde se obtém o resultado interessante de só ocorrer adsorção de  $CO_2$ . Melhores desempenhos são conseguidos através da deposição de carbono por pirólise de benzeno, nomeadamente na separação  $CO_2/CH_4$  e com a deposição realizada a 900°C com fluxo de azoto de  $120\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ , ou seja, na amostra F1-53d912.

## ABSTRACT

Activated carbon fibres were produced using three textile acrylic fibres from FISIFE-Fibras Sintéticas de Portugal, with a kidney bean cross section which is maintained after the activation, as seen by scanning electron microscopy. The carbon materials were produced by stabilisation of the precursors at 300°C during 2 hours followed by carbonisation at 800°C during 1 hour, both under a constant nitrogen flow. The fibres were then activated with carbon dioxide at 800 and 900°C and kept at the final temperature for the appropriate time in order to obtain burn-offs within the range 10-90%.

The structural properties were determined by nitrogen adsorption at 77K and the isotherms analysed by  $\alpha_s$ , Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Dubinin-Radushkevich (DR) methods. The analysis showed that the fibres produced are microporous with apparent BET areas between 330 and 1535m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, total micropore volumes within the range 0.16-0.73cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> and pore widths between 0.735 and 1.723nm. As the burn-off increases the total micropore volumes and pore widths also increase. The results show that the properties of the activated carbon fibres produced in this work have more interesting porosity characteristics than those produced from non-textile polyacrylonitrile, kevlar and nomex.

The chemical properties of these materials were analysed by Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental composition and point of zero charge (pzc). All the fibres have basic properties with pzc between 8-10 and contain a significant amount of nitrogen (>4%). The surface functional groups identified were amines, amides, lactones, pyrones, nitro, carbonyls and hydroxyls (free OH and phenol).

Selected samples were modified by thermal treatment using a microwave device. The results show that the treatment affects the porosity of the activated carbon fibres, causing a reduction in micropore volume and micropore size. More important, the results also show that the microwave treatment is a very effective and easy method

for modifying the surface chemistry of the materials with a rapid obtention of very basic samples, with pzc approximately equal to 11. After storage in closed flasks for five months, without any precautions to prevent reoxidation, the samples were analysed and showed pzc's and elemental compositions analogous to the as prepared materials, indicating that these samples are stable and do not suffer any significant ageing process.

Carbon vapour deposition by benzene pyrolysis (CVD<sub>b</sub>) at 800 and 900°C reduces the pore widths and the micropore volumes ( $V_s$  in 47 and 59% and  $V_0$  in 40 and 52% respectively for the deposition at 800 and 900°C), showing that during this treatment the carbon is deposited mainly on the pore walls. The best results for the improvement of molecular sieving properties for gas separation were obtained for the deposition at 900°C.

The final section of this work deals with studies of the kinetics of adsorption at 25°C of various gases of commercial importance, namely O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. The sample F1-8-22 showed a molecular sieving effect for the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. The microwave thermal treatment did not produce good results in improving the ability for molecular sieving because the maximum adsorption capacity decreases after the treatment. The only exception is the sample F1-0m15 which showed a selective adsorption behaviour for CO<sub>2</sub>. Better performances were achieved by CVD<sub>b</sub>, mainly for the separation CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and with the sample F1-53d912.

## RESUMEN

En este trabajo fueron producidas fibras de carbono activadas a partir de tres fibras acrílicas comerciales cedidas por FISIFE-Fibras Sintéticas de Portugal con perfil en forma de riñón que permanece después de la activación, tal como fue visible por microscopia electrónica de barrido. El proceso de producción tiene inicio con una estabilización de los precursores a 300°C durante dos horas, seguido de la carbonización a 800°C durante una hora, ambas ejecutadas bajo flujo de azoto y por fin la activación con dióxido de carbono a 800 y 900°C durante tiempos variados de forma a obtener muestras con porcentajes de quemado entre 10 y 90%.

Las propiedades texturales fueron determinadas por adsorción de azoto a 77K y análisis de las isotérmicas por los métodos  $\alpha_s$ , Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Dubinin-Radushkevich (DR). De esta análisis pudimos concluir que todas las fibras de carbono activadas producidas son microporosas con áreas aparentes BET entre 330 y 1535m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, volúmenes microporosos totales entre 0.16 y 0.73cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> y poros con anchuras medias entre 0.735 y 1.723nm. Podemos también verificar que a medida que el porcentaje de quemado aumenta ocurre un aumento del volumen microporoso y de la anchura media del poro. Las fibras producidas presentan características porosas más interesantes que las producidas a partir de piche, kevlar y nomex.

Las características químicas de los materiales fueron analizadas por determinación del punto de carga cero (pcz), composición elemental y espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR). Podemos afirmar que todas las fibras de carbono activadas son de naturaleza básica, con punto de carga cero entre 8 y 10, con una notable retención de azoto en su constitución (>4%) siendo formados algunos grupos funcionales en su superficie talen como aminas, amidas, lactonas, pironas, nitro, carbonilos y hidroxilos (libre y en fenol).

Muestras seleccionadas fueron modificadas por tratamiento térmico con microondas. Los resultados muestran que este tratamiento, por un lado, afecta la porosidad de las fibras de carbono activadas provocando una reducción del volumen microporoso y anchura media del poro y, por otro lado, probó ser un excelente método para la modificación de la química superficial, con la rápida obtención de muestras con pcz próximo de 11. Estudios de reoxidación al aire de las muestras tratadas revelaran estabilidad considerable en los valores de pcz y composición elemental lo que indica que este método produce muestras capaces de resistir al envejecimiento.

La fibra F1-53 fue modificada a través de deposición de carbono por pirólisis por benceno con la obtención de materiales con menor anchura media de poros y con menor volumen microporoso (disminución de  $V_s$  en 47 e 59% y de  $V_0$  en 40 e 52% respectivamente para la deposición a 800 e 900°C). La deposición ocurrió según un régimen cuya cinética es controlada por la reactividad del benceno con la consecuente deposición de carbono en las paredes de los poros. A 900°C son obtenidos resultados más interesantes, teniendo en cuenta el incremento de la capacidad de tamiz molecular de las fibras de carbono activadas, en la medida en que por ejemplo surge histéresis a bajas presiones en la muestra F1-53d912.

La parte final de este trabajo se refiere al estudio de la cinética de adsorción de varios gases de importancia comercial, nombradamente  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ , a 25°C teniendo en cuenta las separaciones  $O_2/N_2$  e  $CO_2/CH_4$ . De las muestras testadas observamos para la primera separación un efecto de tamiz molecular en la fibra de carbono activada de menor anchura media de poro, F1-8-22. El tratamiento térmico en microondas produce resultados poco satisfactorios ya que reduce no sólo la anchura de los poros como también el volumen poroso y por consiguiente la capacidad máxima de adsorción. Como excepción, podemos apuntar la fibra F1-0m15 donde se obtiene el resultado interesante de que sólo ocurre adsorción de  $CO_2$ . Mejores desempeños son conseguidos a través de la deposición de carbono por pirólisis de benceno, nombradamente en la separación  $CO_2/CH_4$  y con la deposición realizada a 900°C con flujo de azoto de  $120\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ , o sea en la muestra F1-53d912.

## RÉSUMÉ

Dans le cadre de ce travail des fibres de carbone activées ont été produites en partant des fibres acryliques commerciales qui ont été dispensées par FISIFE–Fibras Sintéticas de Portugal, avec profil en forme de rein qui est préservé après activation, tel qu'a été visible par spectroscopie de balayage. Le processus de la production commence par une stabilisation des précurseurs à 300°C pendant deux heures suivi de la carbonisation à 800°C pendant une heure, les deux étapes réalisées sous un flux d'azote, finalement l'activation avec le dioxyde de carbone à 800 et 900°C pendant des périodes de temps variés de telle façon qu'on obtient des preuves avec des degrés de brûlement entre 10 et 90%.

Les propriétés texturales ont été déterminées par l'adsorption de l'azote à 77K et par analyse des isothermes au moyen des méthodes de  $\alpha_s$ , Brunauer-Emmett-Teller (BET) et Dubinin-Radushkevich (DR). En se basant sur cette analyse, il est possible conclure que toutes les fibres de carbone sont microporeuses avec des aires apparentes BET entre 330 et 1535 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, volumes microporeux totaux entre 0.16 et 0.7 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> et des pores avec des largeur moyenne entre 0.735 et 1.723nm. On peut aussi vérifier que quand le degré de brûlement augmente il y aussi lieu à un accroissement du volume microporeux et du largeur moyenne du pore. Les fibres produites présentent des caractéristiques poreuses plus intéressantes que celles produites à partir du goudron, *Kevlar* et *nomex*.

Les caractéristiques chimiques des matériaux ont été analysés par détermination du point de zéro charge (pcz), analyse élémentaire et spectroscopie d'infrarouge avec des transformés de Fourier (FTIR). On peut affirmer que toutes les fibres de carbone activés ont un caractère basique, avec des points de zéro charges entre 8 et 10, avec une grande rétention de l'azote dans sa constitution (>4%) avec la formation de quelques groupes fonctionnels à la superficie tels que amines, amides, lactones, pironnes, nitro, carbonyles et hydroxyde ( libre et sous la forme de phénol).



Des fibres de carbone activés sélectionnés ont été modifiées par des traitements thermiques avec des micro-ondes. Les résultats montrent que ce traitement, d'un coté affecte la porosité des matériaux en provoquant une réduction du volume microporeux et largeur moyenne du pore et de l'autre coté a prouvé être un excellent moyen pour la modification de la chimie superficielle, avec une rapide obtention d'échantillons avec  $pcz$  proche de 11. Des études de reoxydation à l'air des échantillons traités ont révélé une bonne stabilité pour les valeurs de  $pcz$  et composition élémentaire ce qu'indique que cette méthode produit des échantillons capables de résister au vieillissement.

La fibre F1-53 a été modifiée par déposition de carbone par pirólise de benzène (CVD<sub>b</sub>) avec une obtention de matériaux avec une plus petite largeur moyenne des pores et avec un plus petit volume microporeux (diminution de  $V_s$  de 47 et 59% et  $V_0$  de 40 et 52% respectivement pour la déposition à 800 et 900°C). La déposition a eu lieu selon un régime de cinétique qui est contrôlée par la réactivité du benzène avec la conséquente déposition du carbone sur les parois des pores. À 900°C les résultats obtenus sont plus intéressants en ce qui concerne l'incrément de la capacité de tamis moléculaire des fibres de carbone activées, dans la mesure, en ce que par exemple il a lieu à la présence d'hystérésis à des basses pressions pour l'échantillon F1-53d912.

La partie finale de ce travail concerne l'étude de la cinétique d'adsorption de plusieurs gazes d'importance commerciale, plus précisément le  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $CH_4$  à 25°C en visant la séparation  $O_2/N_2$  et  $CO_2/CH_4$ . Pour les échantillons testés, on a vérifié pour la première séparation un effet de tamis moléculaire pour la fibre de carbone activée avec la largeur de pore la plus étroite, F1-8-22. Le traitement thermique avec des micro-ondes produit des résultats peu satisfaisants, puis-ce qu'il réduit la largeur des pores mais aussi du volume microporeux et comme conséquence la capacité maximale de l'adsorption. L'exception a été obtenue avec la fibre F1-0m15, où le résultat est intéressant parce qu'elle adsorbe seulement le  $CO_2$ . Des meilleurs accomplissements sont obtenus par CVD<sub>b</sub>, plus précisément pour la séparation du  $CO_2/CH_4$  et avec la déposition effectuée à 900°C avec un flux d'azote de  $120\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ , ce soit pour l'échantillon F1-53d912.

---

---

## ÍNDICE GERAL

---

---

Agradecimentos	
Resumo / Abstract / Resumen / Résumé	i
Índices	
Índice geral	ix
Índice de figuras	xi
Índice de tabelas	xvii
Glossário	xix
Lista de abreviaturas	xx
Designação das amostras	xxi

---

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
----------------------	----------

---

<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>43</b>
------------------------------	-----------

2.1. Equipamento, reagentes e gases	45
2.2. Procedimento experimental	48
2.2.1. Técnicas Instrumentais e Métodos Analíticos	48
2.2.1.1. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier	48
2.2.1.2. Difracção de raios X	50
2.2.1.3. Microscopia electrónica de varrimento	51
2.2.1.4. Análise termogravimétrica dos precursores	51
2.2.1.5. Análise do teor em cinzas, humidade e matéria volátil	51
2.2.1.6. Análise elementar	52
2.2.1.7. Adsorção de azoto a 77K	53
2.2.1.8. Determinação do ponto de carga zero	54
2.2.2. Produção de fibras de carbono activadas	55
2.2.2.1. Precursores utilizados	55
2.2.2.2. Estabilização, carbonização e activação	56
2.2.2.3. Estudo da evolução da estrutura química do precursor à fibra carbonizada	60

2.2.3. Modificação de fibras de carbono activadas	61
2.2.3.1. Tratamento térmico em forno microondas	61
2.2.3.2. Tratamento térmico em forno convencional	64
2.2.3.3. Deposição de carbono por pirólise de benzeno	64
2.2.4. Estudos cinéticos de adsorção de vários gases	65
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>67</b>
3.1. Estudo da evolução da estrutura química do precursor à fibra carbonizada	69
3.2. Produção e caracterização das fibras de carbono activadas	96
3.2.1. Estudos de degradação térmica dos precursores por termogravimetria	96
3.2.2. Produção	97
3.2.3. Caracterização	103
3.2.3.1. Caracterização da estrutura porosa	103
3.2.3.2. Caracterização química	122
3.2.3.3. Caracterização da estrutura microcristalina por difracção de raios X	152
3.2.3.4. Caracterização da estrutura física por microscopia electrónica de varrimento	159
3.3. Modificação de fibras de carbono activadas	165
3.3.1. Tratamento térmico em forno microondas e forno convencional	165
3.3.1.1. Estudos prévios em amostras de carvões activados comerciais e nas fibras carbonizadas	166
3.3.1.2. Tratamento térmico de amostras seleccionadas de fibras de carbono activadas	180
3.3.2. Deposição de carbono por pirólise de benzeno	209
3.4. Estudos cinéticos de adsorção de vários gases	215
<b>4. CONCLUSÕES</b>	<b>233</b>
<b>5. PROPOSTAS PARA TRABALHO FUTURO</b>	<b>243</b>
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>247</b>

<b>ANEXOS</b>	<b>271</b>
<b>Anexo A1 – Estudo da evolução da estrutura química do precursor à fibra carbonizada – espectros FTIR e atribuições das respectivas bandas de absorção</b>	<b>273</b>
<b>Anexo A2 – Espectros FTIR obtidos nas amostras de fibras de carbono activadas</b>	<b>281</b>
<b>Anexo A3 – Espectros FTIR obtidos nas fibras carbonizadas e no estudo prévio do tratamento térmico com microondas</b>	<b>287</b>
<b>Anexo A4 – Cinéticas de adsorção de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> a 25°C para as fibras de carbono activadas</b>	<b>293</b>

---



---

## ÍNDICE DE FIGURAS

---



---

<b>Fig. 1.1 – Diagrama ilustrativo da classificação das fibras de carbono activadas dentro dos materiais de carbono.</b>	<b>4</b>
<b>Fig. 1.2 – Representação esquemática da estrutura porosa para as fibras de carbono activadas e para os carvões activados.</b>	<b>6</b>
<b>Fig. 1.3 – Representação das reacções de desidrogenação e ciclização para o poliacrilonitrilo.</b>	<b>12</b>
<b>Fig. 1.4 – Esquema da produção de fibras de carbono activadas.</b>	<b>15</b>
<b>Fig. 1.5 – Representação esquemática dos mecanismos de deposição de carbono por pirólise de benzeno.</b>	<b>21</b>
<b>Fig. 1.6 – Microestrutura das fibras de carbono de alto módulo produzidas a partir de poliacrilonitrilo.</b>	<b>26</b>
<b>Fig. 1.7 – Desenho esquemático das estruturas microcristalinas das fibras de carbono activadas.</b>	<b>27</b>
<b>Figura 1.8 – Representação esquemática da química superficial mais comum nas fibras de carbono activadas produzidas a partir de poliacrilonitrilo e dos copolímeros mais vulgares.</b>	<b>28</b>
<b>Fig. 1.9 – Classificação das isotérmicas de adsorção de acordo com as recomendações da IUPAC.</b>	<b>31</b>
<b>Fig. 2.1 – Perfil das fibras acrílicas utilizadas como precursores.</b>	<b>56</b>
<b>Fig. 2.2 – Representação da instalação utilizada para a produção das fibras de carbono activadas.</b>	<b>57</b>
<b>Fig. 2.3 – Representação das condições de produção das fibras de carbono activadas.</b>	<b>58</b>

<b>Fig. 2.4</b> – Amostras retiradas para estudar a evolução química da estrutura desde o precursor até à fibra carbonizada.	61
<b>Fig. 2.5</b> – Diagrama do aparelho de microondas utilizado.	62
<b>Fig. 2.6</b> – Estudos realizados para a optimização das condições de operação do tratamento térmico em microondas e para o estudo da reoxidação das amostras tratadas.	63
<b>Fig. 2.7</b> – Diagrama da instalação utilizada para efectuar a deposição de carbono por pirólise de benzeno.	66
<b>Fig. 2.8</b> – Diagrama da instalação manual de análise volumétrica utilizada para realizar os estudos cinéticos de adsorção.	66
<b>Fig. 3.1</b> – Composição elementar das amostras recolhidas ao longo do processo de estabilização e carbonização representada pelas relações atómicas.	72
<b>Fig. 3.2</b> – Espectros de FTIR obtidos nas amostras recolhidas ao longo do processo de estabilização e carbonização de F1.	75
<b>Fig. 3.3</b> – Espectros de FTIR obtidos nas amostras recolhidas ao longo do processo de estabilização e carbonização de F2.	76
<b>Fig. 3.4</b> – Espectros de FTIR obtidos nas amostras recolhidas ao longo do processo de estabilização e carbonização de F1N.	77
<b>Fig. 3.5</b> – Evolução da intensidade relativa das bandas características de acrilonitrilo e acetato de vinilo.	79
<b>Fig. 3.6</b> – Alteração do número de onda para o qual ocorre a banda relativa ao grupo nitrilo ( $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ ).	80
<b>Fig. 3.7</b> – Esquema químico da degradação de poliacrilonitrilo/acetato de vinilo a 200°C sob pressão reduzida.	83
<b>Fig. 3.8</b> – Perda do grupo cetona por formação de ligações cruzadas.	86
<b>Fig. 3.9</b> – Evolução proposta para a estrutura química da fibra F1N durante a estabilização e carbonização.	91
<b>Fig. 3.10</b> – Evolução proposta para a estrutura química da fibra F1 durante a estabilização e carbonização.	92-93
<b>Fig. 3.11</b> – Evolução proposta para a estrutura química da fibra F2 durante a estabilização e carbonização.	94-95
<b>Fig. 3.12</b> – Análise termogravimétrica dos precursores.	96
<b>Fig. 3.13</b> – Grau de queima em função do tempo de activação.	98
<b>Fig. 3.14</b> – Fotografias da fibra F1.	102
<b>Fig. 3.15</b> – Fotografia da fibra de carbono activada F1-53.	102
<b>Fig. 3.16</b> – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K das fibras de carbono activadas obtidas por activação da fibra F1 a 900°C.	104
<b>Fig. 3.17</b> - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K das fibras de carbono activadas obtidas por activação da fibra F1 a 800°C.	105
<b>Fig. 3.18</b> - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K das fibras de carbono activadas obtidas por activação da fibra F1N.	105

<b>Fig. 3.19</b> - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K das fibras de carbono activadas obtidas por activação da fibra F2.	106
<b>Fig. 3.20</b> – Representação gráfica das curvas $\alpha_s$ para a fibra F1 activada a 900°C.	108
<b>Fig. 3.21</b> – Representação gráfica das curvas $\alpha_s$ para a fibra F1 activada a 800°C.	108
<b>Fig. 3.22</b> – Representação gráfica das curvas $\alpha_s$ para a fibra F1N.	109
<b>Fig. 3.23</b> – Representação gráfica das curvas $\alpha_s$ para a fibra F2.	109
<b>Fig. 3.24</b> – Representação gráfica das curvas DR para a fibra F1 activada a 900°C.	110
<b>Fig. 3.25</b> – Representação gráfica das curvas DR para a fibra F1 activada a 800°C.	110
<b>Fig. 3.26</b> – Representação gráfica das curvas DR para a fibra F1N.	111
<b>Fig. 3.27</b> – Representação gráfica das curvas DR para a fibra F2.	111
<b>Fig. 3.28</b> – Variação de $V_s$ em função do grau de queima.	114
<b>Fig. 3.29</b> – Variação de $V_0$ em função do grau de queima.	115
<b>Fig. 3.30</b> – Representação gráfica da relação entre $V_0$ e $V_s$ .	115
<b>Fig. 3.31</b> – Variação de $L_0$ em função do grau de queima.	116
<b>Fig. 3.32</b> – Variação de $S_{BET}$ em função do grau de queima.	116
<b>Fig. 3.33</b> – Representação esquemática da evolução da funcionalidade de azoto com o grau de queima.	125
<b>Fig. 3.34</b> – Relação atómica N/C para as fibras de carbono activadas.	126
<b>Fig. 3.35</b> – Relação atómica H/C para as fibras de carbono activadas.	127
<b>Fig. 3.36</b> – Relação atómica O/C para as fibras de carbono activadas.	127
<b>Fig. 3.37</b> – Evolução dos valores de pcz em função do grau de queima.	128
<b>Fig. 3.38</b> - Representação esquemática da adsorção de ácidos pelos grupos pirona e electrões $\pi$ deslocalizados dos anéis aromáticos.	130
<b>Fig. 3.39</b> – Basicidade relativa dos grupos pirona.	130
<b>Fig. 3.40</b> – Representação da razão entre o pcz e a quantidade de oxigénio em função da quantidade de oxigénio das amostras.	133
<b>Fig. 3.41</b> – Representação da relação atómica N/C em função do pcz para as fibras de carbono activadas.	135
<b>Fig. 3.42</b> - Representação do pcz em função da densidade de anéis aromáticos para as fibras de carbono activadas.	135
<b>Fig. 3.43</b> – Espectros FTIR das fibras de carbono activadas obtidas a partir de F1.	148
<b>Fig. 3.44</b> – Espectros FTIR das fibras de carbono activadas obtidas a partir de F1-8.	149
<b>Fig. 3.45</b> – Espectros FTIR das fibras de carbono activadas obtidas a partir de F1N.	150
<b>Fig. 3.46</b> – Espectros FTIR das fibras de carbono activadas obtidas a partir de F2.	151
<b>Fig. 3.47</b> – Difractogramas representativos das amostras analisadas.	152
<b>Fig. 3.48</b> – Variação dos valores $L_a$ e $L_c$ em função do grau de queima.	155
<b>Fig. 3.49</b> – Representação gráfica da altura média das microcristalites ( $L_c$ ) em função da largura média dos poros ( $L_0$ ).	158



<b>Fig. 3.50</b> – Representação esquemática da evolução da dimensão dos poros.	159
<b>Fig. 3.51</b> – Imagem obtida por SEM para a fibra F2 utilizada como precursor.	160
<b>Fig. 3.52</b> – Imagem obtida por SEM para a fibra carbonizada F2-0.	161
<b>Fig. 3.53</b> – Imagem obtida por SEM para a fibra de carbono activada F1-53.	161
<b>Fig. 3.54</b> – Imagem obtida por SEM para a fibra de carbono activada F1N-61.	162
<b>Fig. 3.55</b> – Imagem obtida por SEM para a fibra de carbono activada F2-48.	162
<b>Fig. 3.56</b> – Encolhimento das fibras ao longo do processo de activação.	164
<b>Fig. 3.57</b> - Relações atómicas O/C, H/C e N/C registadas ao longo do tempo de tratamento térmico em microondas.	168
<b>Fig. 3.58</b> – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K para NS51 antes e após o tratamento térmico em microondas durante 15 minutos.	174
<b>Fig. 3.59</b> – Evolução do pcz com o tempo de armazenamento.	175
<b>Fig. 3.60</b> – Relações atómicas O/C, H/C e N/C registadas ao longo do tempo de armazenamento das amostras tratadas termicamente em microondas durante 15 minutos.	178
<b>Fig. 3.61</b> – Relações atómicas O/C, H/C e N/C registadas ao longo do tempo de armazenamento das amostras tratadas termicamente em microondas durante 5 e 30 minutos.	179
<b>Fig. 3.62</b> – Evolução da temperatura das amostras dentro do forno de microondas ao longo do tratamento térmico.	183
<b>Fig. 3.63</b> – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K determinadas nas fibras de carbono activadas obtidas a partir da fibra F1 antes e após o tratamento térmico em microondas.	184
<b>Fig. 3.64</b> – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K determinadas nas fibras de carbono activadas obtidas a partir da fibra F1N antes e após o tratamento térmico em microondas.	185
<b>Fig. 3.65</b> – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K determinadas nas fibras de carbono activadas obtidas a partir da fibra F2 antes e após o tratamento térmico em microondas.	185
<b>Fig. 3.66</b> – Relações atómicas determinadas nas fibras de carbono activadas antes e após o tratamento térmico em microondas.	192
<b>Fig. 3.67</b> – Ponto de carga zero das fibras de carbono activadas antes e após o tratamento térmico em microondas.	192
<b>Fig. 3.68</b> – Espectro FTIR da amostra F1-37 antes e após o tratamento térmico em microondas.	197
<b>Fig. 3.69</b> – Espectro FTIR da amostra F1-53 antes e após o tratamento térmico em microondas.	197
<b>Fig. 3.70</b> – Espectro FTIR da amostra F1-76 antes e após o tratamento térmico em microondas.	198
<b>Fig. 3.71</b> – Espectro FTIR da amostra F2-26 antes e após o tratamento térmico em microondas.	198

<b>Fig. 3.72</b> – Espectro FTIR da amostra F2-48 antes e após o tratamento térmico em microondas.	199
<b>Fig. 3.73</b> – Espectro FTIR da amostra F2-74 antes e após o tratamento térmico em microondas.	199
<b>Fig. 3.74</b> – Espectro FTIR da amostra F1N-12 antes e após o tratamento térmico em microondas.	200
<b>Fig. 3.75</b> – Espectro FTIR da amostra F1N-36 antes e após o tratamento térmico em microondas.	200
<b>Fig. 3.76</b> – Espectro FTIR da amostra F1N-74 antes e após o tratamento térmico em microondas.	201
<b>Fig. 3.77</b> – Espectro FTIR da amostra F1-37fc comparado com as amostras F1-37 e F1-37m15.	207
<b>Fig. 3.78</b> – Espectro FTIR da amostra F1-76fc comparado com as amostras F1-76 e F1-76m15.	207
<b>Fig. 3.79</b> – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K na amostra F1-53 antes e após CVDb.	210
<b>Fig. 3.80</b> – Espectros FTIR da amostra F1-53 antes e após CVDb.	214
<b>Fig. 3.81</b> – Cinéticas de adsorção de O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> a 25°C na amostra F1-53.	223
<b>Fig. 3.82</b> – Cinéticas de adsorção de O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> a 25°C na amostra F1-8-22.	223
<b>Fig. 3.83</b> – Cinéticas de adsorção a 25°C de O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> nas amostras F1-0, F1N-0 e F2-0.	226
<b>Fig. 3.84</b> – Cinéticas de adsorção a 25°C de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> nas amostras F1-0, F1N-0 e F2-0.	226
<b>Fig. 3.85</b> – Cinéticas de adsorção a 25°C de O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> nas amostras F1-0m15, F1N-0m15 e F2-0m15.	228
<b>Fig. 3.86</b> – Cinéticas de adsorção a 25°C de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> nas amostras F1-0m15, F1N-0m15 e F2-0m15.	228
<b>Fig. 3.87</b> – Cinéticas de adsorção de O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> a 25°C na amostra F1-53d86.	231
<b>Fig. 3.88</b> – Cinéticas de adsorção de O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> a 25°C na amostra F1-53d912.	232
<b>Fig. A1.1</b> – Espectros FTIR obtidos para as fibras utilizadas como precursores.	273
<b>Fig. A1.2</b> – Espectros FTIR obtidos no ponto de recolha B.	273
<b>Fig. A1.3</b> – Espectros FTIR obtidos no ponto de recolha C.	274
<b>Fig. A1.4</b> – Espectros FTIR obtidos no ponto de recolha D.	274
<b>Fig. A1.5</b> – Espectros FTIR obtidos no ponto de recolha E.	275
<b>Fig. A1.6</b> – Espectros FTIR obtidos no ponto de recolha F.	275
<b>Fig. A1.7</b> – Espectros FTIR obtidos no ponto de recolha G.	276
<b>Fig. A2.1</b> – Espectros FTIR das amostras F1-8-10, F1-8-11 e F1-8-22	281
<b>Fig. A2.2</b> – Espectros FTIR das amostras F1-8-32, F1-8-50 e F1-8-52	281

<b>Fig. A2.3</b> – Espectros FTIR das amostras F1-8-61 e F1-8-77	282
<b>Fig. A2.4</b> – Espectros FTIR das amostras F1-14, F1-23 e F1-37	282
<b>Fig. A2.5</b> – Espectros FTIR das amostras F1-40, F1-53 e F1-64	283
<b>Fig. A2.6</b> – Espectros FTIR das amostras F1-76 e F1-90	283
<b>Fig. A2.7</b> – Espectros FTIR das amostras F1N-12, F1N-25 e F1N-36	284
<b>Fig. A2.8</b> – Espectros FTIR das amostras F1N-40, F1N-51 e F1N-61	284
<b>Fig. A2.9</b> – Espectro FTIR da amostra F1N-85	285
<b>Fig. A2.10</b> – Espectros FTIR das amostras F2-12, F2-26 e F2-30	285
<b>Fig. A2.11</b> – Espectros FTIR das amostras F2-41, F2-48 e F2-66	286
<b>Fig. A2.12</b> – Espectros FTIR das amostras F2-74 e F2-94	286
<b>Fig. A3.1</b> – Espectro FTIR da amostra F1-0.	287
<b>Fig. A3.2</b> – Espectros FTIR das amostras F1-0m5, F1-0m15 e F1-0m30.	287
<b>Fig. A3.3</b> – Espectro FTIR da amostra F2-0.	288
<b>Fig. A3.4</b> – Espectros FTIR das amostras F2-0m5, F2-0m15 e F2-0m30.	288
<b>Fig. A3.5</b> – Espectro FTIR da amostra F1N-0.	289
<b>Fig. A3.6</b> – Espectros FTIR das amostras F1N-0m5, F1N-0m15 e F1N-0m30.	289
<b>Fig. A3.7</b> – Espectros FTIR para Nazo antes e após o tratamento térmico em microondas.	290
<b>Fig. A3.8</b> – Espectros FTIR para Nsxp antes e após o tratamento térmico em microondas.	290
<b>Fig. A3.9</b> – Espectros FTIR para NS51 antes e após o tratamento térmico em microondas.	291
<b>Fig. A4.1</b> – Cinéticas de adsorção de O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> a 25°C na amostra F1-37.	293
<b>Fig. A4.2</b> – Cinéticas de adsorção de O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> a 25°C na amostra F1-76.	293
<b>Fig. A4.3</b> – Cinéticas de adsorção de O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> a 25°C na amostra F2-26.	294
<b>Fig. A4.4</b> – Cinéticas de adsorção de O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> a 25°C na amostra F2-48.	294
<b>Fig. A4.5</b> – Cinéticas de adsorção de O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> a 25°C na amostra F2-74.	295
<b>Fig. A4.6</b> – Cinéticas de adsorção de O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> a 25°C na amostra F1N-12.	295
<b>Fig. A4.7</b> – Cinéticas de adsorção de O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> a 25°C na amostra F1N-36.	296
<b>Fig. A4.8</b> – Cinéticas de adsorção de O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> a 25°C na amostra F1N-61.	296
<b>Fig. A4.9</b> – Cinéticas de adsorção de O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> a 25°C na amostra F1-8-11.	297

---

---

## ÍNDICE DE TABELAS

---

---

<b>Tabela 1.1</b> – Desenvolvimento histórico das fibras de carbono.	7
<b>Tabela 1.2</b> – Impregnantes utilizados para melhorar a adsorção química de vários vapores.	18
<b>Tabela 1.3</b> – Resultados obtidos por difracção de raios X em fibras de carbono e em fibras de carbono activadas.	26
<b>Tabela 2.1</b> – Exemplo do esquema utilizado na análise da composição elementar.	53
<b>Tabela 2.2</b> - Condições de operação para o traçado de isotérmicas de adsorção de azoto a 77K.	54
<b>Tabela 2.3</b> – Características dos precursores utilizados.	55
<b>Tabela 2.4</b> – Condições de Activação e designação das amostras.	59
<b>Tabela 3.1</b> – Composição elementar das fibras originais e estimativa da sua constituição.	71
<b>Tabela 3.2</b> – Teor em humidade, cinzas e matéria volátil para nove amostras seleccionadas.	101
<b>Tabela 3.3</b> – Teor em cinzas indicado para as aplicações dos carvões activados da Norit.	101
<b>Tabela 3.4</b> – Caracterização textural das fibras de carbono activadas e fibras carbonizadas.	112
<b>Tabela 3.5</b> – Composição elementar e ponto de carga zero (pcz) das amostras de fibras de carbono activadas, precursores e fibras carbonizadas.	124
<b>Tabela 3.6</b> - Grupos funcionais identificados nas amostras de fibras de carbono activadas obtidas a partir da fibra F1.	138
<b>Tabela 3.7</b> - Grupos funcionais identificados nas amostras obtidas a partir da fibra F1 por activação com dióxido de carbono a 800°C.	140
<b>Tabela 3.8</b> - Grupos funcionais identificados nas amostras de fibras de carbono activadas obtidas a partir da fibra F1N.	143
<b>Tabela 3.9</b> – Bandas identificadas por FTIR relativas a grupos amina presentes nas amostras de fibras de carbono activadas produzidas a partir da fibra F2.	146
<b>Tabela 3.10</b> - Grupos funcionais identificados nas amostras de fibras de carbono activadas obtidas a partir da fibra F2.	147
<b>Tabela 3.11</b> – Resultados da caracterização por difracção de raios X.	153
<b>Tabela 3.12</b> – Resultados da composição elementar e ponto de carga zero das amostras de carvões activados e fibras carbonizadas antes e após o tratamento térmico com microondas.	167
<b>Tabela 3.13</b> – Características texturais das amostras de fibras de carbono activadas antes e após o tratamento térmico em microondas.	188
<b>Tabela 3.14</b> – Resultados obtidos por difracção de raios X antes e após o tratamento térmico em microondas das fibras de carbono activadas.	189

<b>Tabela 3.15</b> – Composição elementar das amostras de fibras de carbono activadas antes e após o tratamento térmico em microondas e rendimento do processo.	191
<b>Tabela 3.16</b> – Principais alterações verificadas nos espectros FTIR após o tratamento com 15 minutos em microondas.	203
<b>Tabela 3.17</b> – Caracterização química e textural das amostras tratadas termicamente em forno convencional.	204
<b>Tabela 3.18</b> – Designação das amostras obtidas por CVDb em F1-53.	209
<b>Tabela 3.19</b> – Características texturais das amostras de fibras de carbono activadas antes e após CVDb.	210
<b>Tabela 3.20</b> – Composição elementar e relações atómicas das amostras de fibras de carbono activadas antes e após CVDb.	212
<b>Tabela 3.21</b> – Diâmetro cinético, temperatura de ebulição e temperatura crítica dos gases estudados.	218
<b>Tabela 3.22</b> – Quantidades adsorvidas (volume de gás (PTN) por grama de amostra) de azoto, oxigénio, dióxido de carbono e metano após 30, 100, 200 e 400s.	219
<b>Tabela 3.23</b> – Selectividade na separação oxigénio/azoto e dióxido de carbono/metano após 30, 100, 200 e 400s.	220
<b>Tabela A1.1</b> – Atribuição das bandas presentes nos espectros das figuras A1.1 a A1.7.	277
<b>Tabela A1.2</b> – Resumo da compilação das atribuições efectuadas na bibliografia consultada para fibras de carbono activadas a partir de poliacrilonitrilo e vários copolímeros.	279

---

## GLOSSÁRIO

---

### PARÂMETROS DRX

- $\lambda$  - Comprimento de onda.  
 $\theta_{002}$  - Ângulo de Bragg entre o feixe incidente e o plano (002).  
 $\beta_L$  - Largura da banda a meia altura.  
 $d_{002}$  - Espaçamento interplanar.  
 $K$  - Parâmetro de Scherrer.  
 $L_a$  - Largura média das microcristalites.  
 $L_c$  - Altura média das microcristalites.  
 $N_p$  - Número médio de folhas aromáticas por microcristalite.

### FTIR

- $\delta$  - Vibração de deformação.  
 $\nu$  - Vibração de elongação.  
 $\gamma$  - Vibração de flexão fora do plano.  
 $\pi$  - Vibração de flexão no plano.  
 $\rho_r$  - Vibração de balanço.  
 $\rho_w$  - Vibração de ondulação.

### POROSIDADE

- $\beta$  - Coeficiente de afinidade do adsorvido.  
 $\rho$  - Densidade do adsorvido.  
 $a_m$  - Área da molécula de adsorvato na monocamada completa.  
 $B$  - Constante estrutural (método DR).  
 $C$  - Constante BET.  
 $E_0$  - Energia característica.  
 $L$  - Número de Avogadro.  
 $L_0$  - Largura média dos poros (método DR).  
 $n_{ads}$  - Quantidade adsorvida.  
 $n_m$  - Capacidade da monocamada.  
 $n_{mic}$  - Capacidade dos microporos.  
 $p$  - Pressão de equilíbrio.  
 $p^0$  - Pressão de saturação do adsorvido à temperatura de trabalho.  
 $p/p^0$  - Pressão relativa.  
 $R$  - Constante dos gases perfeitos.  
 $S_{BET}$  - Área aparente BET.  
 $S_{ext}$  - Área externa (método  $\alpha_s$ ).  
 $T$  - Temperatura.  
 $V_0$  - Volume de microporos (método DR).  
 $V_s$  - Volume de microporos (método  $\alpha_s$ ).



---

---

## LISTA DE ABREVIATURAS

---

---

<sup>13</sup>CNMR – Ressonância magnética nuclear de carbono 13.  
AE – Análise da composição elementar.  
AFM – Microscopia de força atômica.  
BET – Brunauer-Emmett-Teller.  
BJH – Barrett-Joyner-Halenda.  
CVD – Deposição química da fase vapor.  
CVD<sub>b</sub> – CVD por pirólise de benzeno.  
DA – Dubinin-Astakhov.  
DFT – Teoria do funcional da densidade.  
DR – Dubinin-Radushkevich.  
DRS – Dubinin-Radushkevich-Stoeckli.  
DRX – Difracção de raios X.  
DS – Dubinin-Stoeckli.  
DSC – Calorimetria diferencial de varrimento.  
DTA – Análise térmica diferencial.  
FTIR – Espectroscopia de infravermelho com Transformadas de Fourier por absorção/transmissão.  
HK – Horvath-Kawazoe.  
HRTEM - Microscopia electrónica de transmissão de alta resolução.  
IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada.  
pcz – Ponto de carga zero.  
pie – Ponto isoeléctrico.  
POR – Estudo da porosidade.  
PSA – Adsorção com varrimento de pressão.  
SAXS – Dispersão de raios X de pequenos ângulos de incidência.  
SEM – Microscopia electrónica de varrimento.  
STM – Microscopia de varrimento de efeito de túnel.  
TEM – Microscopia electrónica de transmissão.  
TEPA – Tetraetilenopentamina.  
THF – Tetrahidrofurano.  
TPD – Desadsorção térmica programada.  
TVFM – Teoria do preenchimento volumico de microporos.  
XANES – Espectroscopia de absorção de raios X próxima da borda de absorção.  
XPS – Espectroscopia fotoelectrónica de raios X.

---



---

## DESIGNAÇÃO DAS AMOSTRAS

---



---

F1, F1N, F2 – Fibras acrílicas têxteis comerciais utilizadas como precursores.

### Amostras de fibras de carbono activadas:

Precursor	Temperatura de activação / °C	Tempo de activação / horas	Grau de Queima / % (m/m)	Designação da amostra
FA1	900	0	0	F1-0
		0.5	14	F1-14
		1	23	F1-23
		2	37	F1-37
		3	40	F1-40
		5	53	F1-53
		8	64	F1-64
		9	76	F1-76
		12	90	F1-90
	800	1	10	F1-8-10
		2	11	F1-8-11
		5	22	F1-8-22
		9	32	F1-8-32
		14	50	F1-8-50
		18	52	F1-8-52
		25	61	F1-8-61
		36	77	F1-8-77
FA1N	900	0	0	F1N-0
		1	12	F1N-12
		1.5	25	F1N-25
		2	36	F1N-36
		3	40	F1N-40
		5	51	F1N-51
		7	61	F1N-61
		9	85	F1N-85
FA2	900	0	0	F2-0
		1	12	F2-12
		2	26	F2-26
		2.5	30	F2-30
		3	41	F2-41
		5	48	F2-48
		7	66	F2-66
		8	74	F2-74
		9	94	F2-94

**$F_{\chi-\theta m\Omega}$**  – Amostras tratadas termicamente em microondas.  $\chi$ =precursor utilizado (1, 1N ou 2),  $\theta$ =grau de queima da amostra,  $\Omega$ =tempo de tratamento em microondas. Exemplo: F1-37m15=amostra F1-37 tratada 15 minutos em microondas.

**$F_{\chi-\theta m\Omega r\zeta}$**  - Estudo da reoxidação ao ar das amostras tratadas termicamente em microondas.  $\zeta$ =tempo de armazenamento, em meses, após o tratamento em microondas. Exemplo: F1-37m15r3=amostra F1-37 tratada 15 minutos em microondas analisada após 3 meses de armazenamento em frasco fechado sob atmosfera ambiente.

**Amostras obtidas após deposição de carbono por pirólise de benzeno:**

Condições CVD		Designação da amostra
Temperatura /°C	Fluxo de azoto /cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	
800	60	<b>F1-53d86</b>
800	120	<b>F1-53d812</b>
900	120	<b>F1-53d912</b>

**Nazo** - Carvão activado comercial Norit Azo.

**NS51** - Carvão activado comercial Norit S51.

**Nsxp** - Carvão activado comercial Norit Sx+.

ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO.

ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO.



ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO.

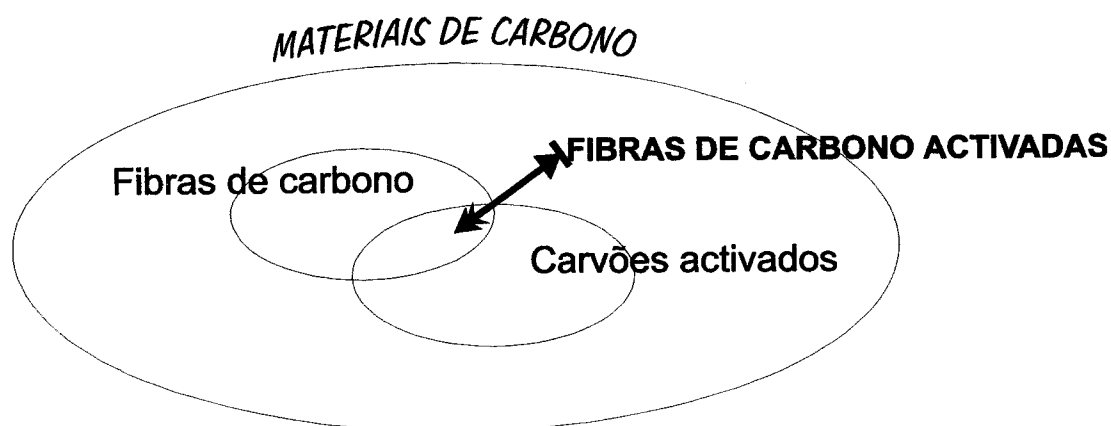
## 1 – INTRODUÇÃO

As fibras de carbono são sólidos de morfologia fibrosa, geralmente de estrutura não grafitica, obtidas por carbonização de fibras orgânicas naturais, sintéticas ou procedentes de precursores orgânicos [1] e compostas por filamentos de variadas dimensões. Consoante os parâmetros sujeitos a análise assim as fibras de carbono podem ter várias classificações [1]. Por exemplo, a classificação das fibras de carbono comerciais é efectuada de acordo com as suas aplicações e implica as seguintes classes [2]:

- i) fibras de carbono de altas prestações;
- ii) fibras de carbono de baixas prestações (ou de uso geral);
- iii) fibras de carbono activadas.

Apesar de terem a mesma origem existe uma clara separação entre fibras de carbono e fibras de carbono activadas na medida em que os processos de produção, tal como as suas maiores aplicações, são totalmente divergentes. As fibras de carbono são bastante importantes devido às suas propriedades físicas, nomeadamente mecânicas, e por isso encontram aplicações, quer isoladas quer na forma de compósitos, em inúmeros campos como, por exemplo, nas indústrias aeronáutica, automóvel, química e na produção de equipamentos desportivos (que pode ir desde raquetes de ténis até tacos de golfe passando por bicicletas e pranchas de surf), cirúrgicos e áudio [3,4]. Por outro lado, o interesse das fibras de carbono activadas está centrado na estrutura porosa e química que permite, como iremos mostrar mais adiante, ter aplicações na área da adsorção e catálise. Com base na classificação dos materiais de carbono recomendada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [1] podemos dizer que as fibras de carbono activadas estão na fronteira entre carvões activados e fibras de carbono, tal como se ilustra na figura 1.1. De notar que este trabalho está centrado em fibras de carbono activadas e, portanto, iremos cingir-nos às mesmas daqui em diante.





**Fig. 1.1** – Diagrama ilustrativo da classificação das fibras de carbono activadas dentro dos materiais de carbono (adaptado de [5])

As fibras de carbono activadas são materiais de carbono relativamente recentes que nos últimos anos têm tido um crescente interesse por parte da comunidade científica. Estes materiais podem ser produzidos na forma de fio (ou filamento), em pó ou granular com morfologia fibrosa e elevadas áreas superficiais apresentando poros estreitos e muito uniformes [6], regra geral em forma de fenda [7-11], cuja dimensão pode ser controlada pela escolha do precursor, ajuste das condições de produção ou por modificação do produto final. Este controlo pode ser exercido não só na estrutura porosa como também na química superficial dos materiais. A grande maioria das fibras de carbono activadas produzidas são essencialmente microporosas<sup>1</sup>. Contudo, através da impregnação do precursor antes da activação com determinados reagentes, tais como fosfatos e ácido bórico [12], oxo-complexos de metais de transição [13, 21-23], cobalto [24] ou cloreto de ferro (III) [25] podemos

---

<sup>1</sup> A IUPAC [14, 15] define a porosidade em relação ao diâmetro dos poros cilíndricos, ou à distância entre as paredes do poro em poros tipo fenda, da seguinte forma: <2nm → microporos, 2-50nm → mesoporos, >50nm → macroporos. Apesar da IUPAC não efectuar esta recomendação têm surgido na literatura referências a uma subdivisão dos microporos baseada nos diferentes mecanismos de preenchimento de microporos, descritos mais adiante. Assim surgiram as subdivisões em ultramicroporos (<0.7nm) e supermicroporos (>0.7nm) [10, 11, 16-18] ou em microporos primários (<0.8nm) e secundários (>0.8nm) [19, 20]

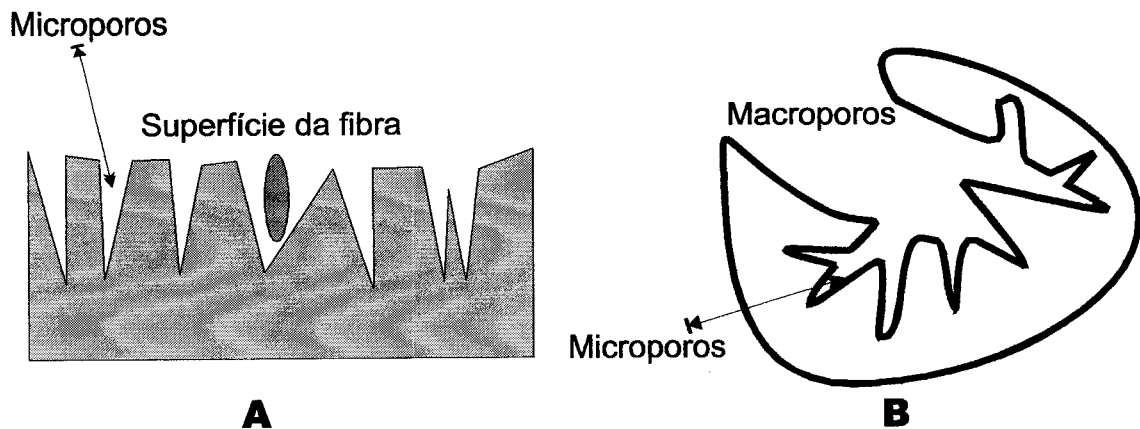
obter diferentes tipos de mesoporosidade. Podem também ser obtidos mesoporos por inclusão de negros de fumo no polímero de partida [26] ou por carbonização do precursor dentro de um agente estruturante como por exemplo zeólito Y [27] ou materiais de sílica, tal como AIMCM48 [28].

As fibras de carbono activadas são materiais com propriedades únicas devido aos poros estarem localizados na superfície exterior da fibra de fina espessura. A sua utilização apresenta várias vantagens em relação ao uso de carvões activados em pó ou granulares [3, 5, 29-36]:

- i) áreas superficiais e volumes porosos elevados;
- ii) podem ser consolidadas numa vasta gama de formas como por exemplo fibras, feltros, filtros, membranas e monólitos, o que lhe confere uma elevada versatilidade;
- iii) devido a possuírem baixa resistência hidrodinâmica podem ser utilizadas no tratamento de altos fluxos de gases, o que permite uma maior flexibilidade e simplificação na sua utilização como adsorvente em processos de controlo da contaminação ambiental, para além disso as suas boas propriedades mecânicas permitem operar também na presença de esforços mecânicos;
- iv) a sua utilização em catálise é também bastante favorável devido à extensa dispersão de sítios catalíticos e à rápida difusão dos reagentes até esses sítios e subsequente remoção dos produtos da reacção;
- v) apresentam capacidades de adsorção e velocidades de adsorção/desadsorção mais elevadas (por vezes cerca de 100 vezes maior) do que para os carvões activados. A cinética mais favorável evidenciada pelas fibras de carbono activadas deve-se à sua estrutura fibrosa e ao facto de serem microporosas com a ausência de macroporos, e em certa medida mesoporos, o que permite um contacto mais eficaz entre o adsorvido e a superfície do adsorvente. Tal como se ilustra na figura 1.2 a estrutura porosa apresenta diferenças nos dois casos. Enquanto que nos carvões activados a porosidade começa por apresentar macroporos que depois se ramificam em poros mais estreitos no interior

do sólido, no caso das fibras de carbono activadas os microporos abrem-se directamente para o exterior permitindo ao adsorptivo chegar directamente aos sítios de adsorção. Pelo contrário, no caso dos carvões activados ele tem que passar primeiro pelos macroporos e mesoporos o que constitui uma resistência adicional à difusão, a qual é usualmente o passo limitante da velocidade de adsorção por parte destes materiais.

Apesar destas vantagens, e embora o seu uso tenha sofrido um incremento nos últimos anos, as fibras de carbono activadas são ainda hoje menos utilizadas do que os carvões activados, principalmente devido ao seu preço mais elevado. No início da sua produção as fibras de carbono activadas eram 10 a 100 vezes mais caras do que os carvões activados, diferença essa que tem vindo a diminuir mormente devido ao facto de a produção de fibras de carbono activadas mais baratas ter sido encarada há alguns anos como um desafio, o qual tem vindo progressivamente a ser ganho [37].



**Fig. 1.2** – Representação esquemática da estrutura porosa para as fibras de carbono activadas (A) e para os carvões activados (B).

**História da produção de fibras de carbono activadas**

O primeiro material de carbono na forma de fibra a ser produzido foi um filamento incandescente para lâmpadas por Edison e Swan em 1879. A primeira patente registada sobre fibras de carbono activadas apareceu em 1962 por W.F. Abbot (US patent 3,053,775), tal como se mostra na tabela 1.1. Estes materiais tiveram importantes desenvolvimentos na década de 70 onde a investigação começou por centros industriais e militares e depois se estendeu a estudos académicos

**Tabela 1.1** – Desenvolvimento histórico das fibras de carbono activadas [adaptado de 29 com contribuições de 5, 38, 39].

Ano	Fibras de carbono	Fibras de carbono activadas
1959	Produção industrial usando viscose como matéria prima	
1961	Publicação por Shindo do primeiro estudo extensivo sobre carbonização e grafitização de poliacrilonitrilo	
1962	Utilização de poliacrilonitrilo como precursor	
1962	Publicação da primeira patente	
1967	Desenvolvimentos significativos nos processos de estabilização das fibras feitas a partir de poliacrilonitrilo efectuados por Johnson	
1968	Utilização de resinas fenólicas como precursores (Economy, Carborundum Co.)	
1972	Utilização de precursores fenólicos (Arons & McNair)	
1972	Primeira patente de tecidos de carbono activados por Bailey e Maggs (British Patent 1301101)	
1975	Produção industrial utilizando como precursor viscose (Toyobo Co.)	
1976	Produção industrial a partir de poliacrilonitrilo (Toho Beslon Co.)	
1976	Utilização de resinas fenólicas como precursores (Nippon Kynol Inc.)	
1977	Produção de equipamento para recuperação de solvente utilizando fibras de carbono activadas (Toyobo Co.)	
1988	Utilização de piche como precursor (Osaka Gas Co.)	

No que diz respeito às publicações sobre fibras de carbono activadas de acordo com Mays [5] no período de 1981 até 1997 este número aumentou quase linearmente desde cerca de 2-3 nos primeiros anos até cerca de 50 nos últimos anos o que demonstra o crescente interesse neste tipo de materiais. Para além destas publicações existem outros conhecimentos cujo acesso nos está vedado ou limitado como por exemplo a investigação efectuada em centros industriais e militares, que por razões óbvias é confidencial, e as publicações em Japonês, Chinês e Coreano. Por exemplo, foi por nós efectuada uma pesquisa na base de dados "*Chemical Abstracts*" da *American Chemical Society* com as palavras "*Activated Carbon Fiber(s)*" entre 1992 e 1996 e de todos os documentos encontrados 42% são publicações em inglês, 42% nas restantes línguas atrás citadas e 16% são patentes.

### ***Aplicações das fibras de carbono activadas***

---

As fibras de carbono activadas podem ser utilizadas em inúmeras aplicações tal como o demonstra as publicações que têm surgido nos últimos anos. De destacar as aplicações como eléctrodos polarizáveis em condensadores eléctricos [28, 40, 41] aplicações ambientais [42-45] como por exemplo adsorção de SO<sub>x</sub> [46-52], NO<sub>x</sub> [53-56], sulfureto de hidrogénio [57, 58], hidrocarbonetos [34, 59], chumbo (II) [60, 61], ferro (III) [62], cobre (II) [61], níquel (II) [61] e nitratos [63]. Interessante são também os trabalhos publicados acerca da utilização das fibras de carbono activadas com propriedades antibacterianas [24, 64-68] e catalíticas [45, 69-75]. Merece também um destaque especial a produção de peneiros moleculares usados para separação de gases [6, 76-81] e armazenamento de metano [82-84] onde as fibras de carbono activadas apresentam algumas vantagens sobre os zeólitos como por exemplo maior selectividade, maior hidrofobicidade, maior resistência a meios ácidos e básicos e maior estabilidade térmica [85].

---

***Produção de fibras de carbono activadas***

---

Os precursores utilizados para a produção de fibras de carbono activadas incluem materiais fibrosos poliméricos sintéticos e naturais tais como materiais celulósicos (viscose, rayon) [19, 43, 47, 60, 63, 67, 86-90], hulha [9, 44], resinas fenólicas [24, 40, 48, 59, 64, 65, 91-93], resinas de vinilpiridina [94], piche [45, 50, 54, 55, 66, 68, 95-100], poliimidas [80, 81, 101, 102], poliarilamidas (Kevlar, Nomex) [31, 92, 103-105] e poliacrilonitrilo [11, 16, 20, 31, 41, 46, 51-53, 69, 70, 72-75, 92, 103-121]. O processo de produção pode ser dividido em três fases: estabilização da estrutura do polímero/carbonização sob fluxo de gás inerte/activação física sob um fluxo de gás oxidante (ou activação química utilizando processos semelhantes aos usados para a produção de carvões activados). Embora os processos envolvidos na produção das fibras de carbono activadas sejam semelhantes para todos os precursores atrás citados, as reacções químicas envolvidas nestes processos, por via da natureza química desigual dos precursores, são muito diferentes e, portanto, originam também materiais de diferentes características. Dos precursores utilizados para este fim temos especial interesse na utilização de poliacrilonitrilo, na medida em que o precursor utilizado neste trabalho é uma fibra acrílica<sup>2</sup>.

O poliacrilonitrilo não é utilizado isoladamente como precursor pois as reacções envolvidas na sua estabilização e carbonização são extremamente exotérmicas [113, 114, 118, 122-127]. Para serem produzidas fibras de carbono com boas características físicas, porosas e químicas estas reacções devem ser controladas por forma a assegurar que não exista libertação súbita de calor que poderia causar perda de massa excessiva, quebra da cadeia do polímero ou até fusão e queima da fibra. Este controlo é efectuado através da adição de um copolímero. De referir que nas fibras acrílicas têxteis comerciais usadas como precursor no presente trabalho é efectuada, na produção fabril do polímero que vai dar origem à fibra têxtil, a inclusão do monómero acetato de vinilo. Esta inclusão tem como função produzir polímeros

---

<sup>2</sup> Fibras acrílicas são definidas [128] como fibras que contêm pelo menos 85% de poliacrilonitrilo.

mais facilmente manuseáveis e um incremento das qualidades das fibras têxteis finais [129-131].

A presença do copolímero tem uma grande importância pois permite não só baixar a energia libertada nestas reacções como também actuar como catalisador aumentando a sua velocidade [119, 122]. Kakida e Tashiro [123, 124] provaram que a presença do copolímero ácido metilacrílico permite baixar a temperatura inicial das reacções envolvidas na estabilização da estrutura acelerando a desidrogenação e ciclização da mesma. O efeito do copolímero é dependente da sua natureza química e concentração. Por exemplo, Sivy e Coleman [132-135] estudaram por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier a degradação térmica a 200 °C sob pressão reduzida ( $5 \times 10^{-2}$  torr) do homopolímero poliacrilonitrilo e de vários copolímeros tendo concluído que a velocidade de degradação varia na seguinte ordem: poliacrilonitrilo < poliacrilonitrilo/acetato de vinilo < poliacrilonitrilo/acrilamida ~ poliacrilonitrilo/ácido metilacrílico. Num outro estudo [136] utilizaram o precursor poliacrilonitrilo/acrilamida para provar que esta velocidade aumenta com o aumento da concentração de copolímero até atingir um valor limite.

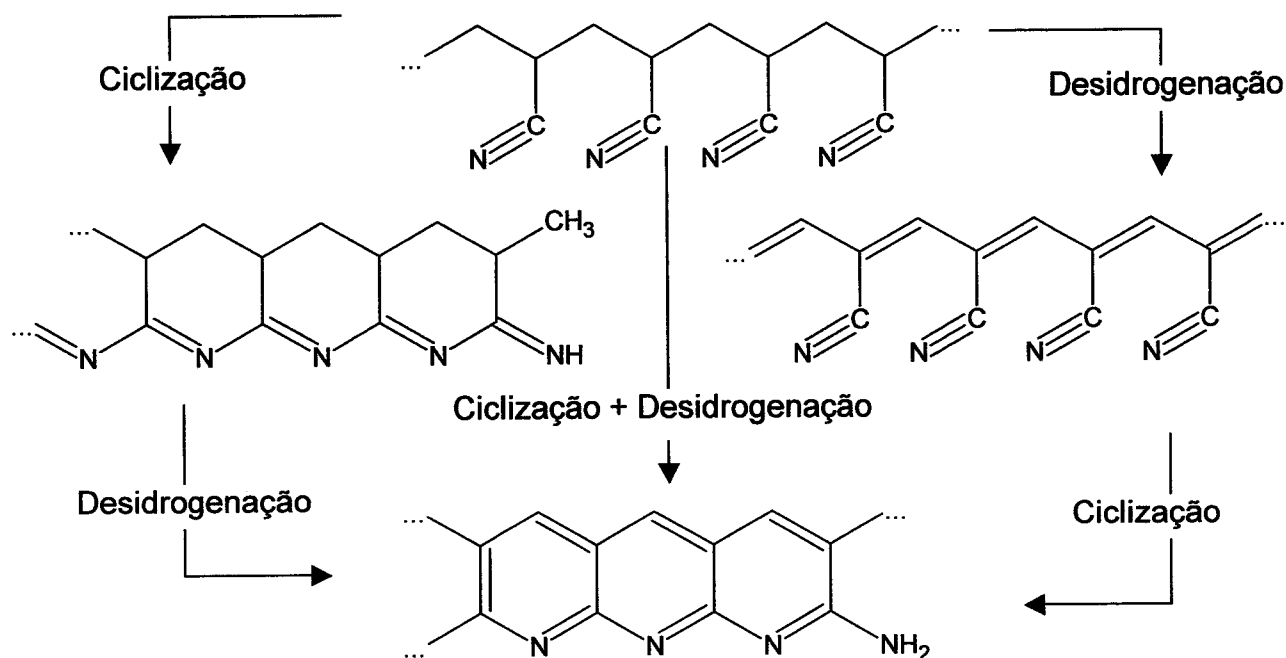
Desde a década de 50 até aos nossos dias têm sido publicados vários estudos sobre as reacções envolvidas na estabilização de precursores acrílicos, nomeadamente na produção de fibras de carbono. Contudo, os mecanismos que foram sendo propostos ao longo dos anos não tiveram o consenso da comunidade científica causando mesmo alguma controvérsia [114]. Nos últimos anos, com o evoluir das técnicas de análise, têm surgido mais evidências que levam a um maior consenso em torno da conclusão de que a reacção predominante no processo de estabilização é a ciclização acompanhada de uma reacção de desidrogenação (figura 1.3), sendo ainda discutível se estes processos ocorrem via reacções inter ou intramoleculares [114]. Em 1991 Bashir [112] publicou um artigo de revisão sobre a estabilização de poliacrilonitrilo e em 1997 Gribanov e Sazanov [137] um artigo de revisão mais geral sobre a carbonização de polímeros. Nestes artigos é evidente

que as interpretações que surgiram para as reacções que ocorrem na estabilização podem ser divididas em quatro grupos:

- i) polimerização intramolecular do grupo nitrilo com a formação de estruturas cíclicas contendo  $C=N$ ;
- ii) reacção intermolecular do grupo nitrilo formando ligações transversais;
- iii) formação de ligações cruzadas através de grupos azometino;
- iv) eliminação de hidrogénio levando à formação de estruturas conjugadas  $C=C$  na cadeia polimérica, as quais entram em reacções seguintes.

A estabilização tem como objectivo essencial a modificação da estrutura química do precursor convertendo as suas fibras, de características termoplásticas, em compostos não termoplásticos capazes de suportar as altas temperaturas da carbonização e activação sem perder a sua forma física nem se decompor [5]. Isto consegue-se através da conversão da estrutura aberta do polímero de partida numa estrutura cíclica fechada que por intermédio das reacções de desidrogenação e ciclização (esquematizadas na figura 1.3) passa por uma mudança de cor de branco até negro passando por amarelo e castanho. Estas reacções, como já se fez referência, são exotérmicas ( $\Delta H = -242,67$  kJ/mol e  $-58$  kJ/mol, respectivamente para o caso do poliacrilonitrilo) e, por isso, para além dos fenómenos de encolhimento da fibra e transferência de massa está também em jogo na estabilização uma transferência de calor [38]. O calor gerado durante a estabilização pode provocar danos nas fibras provocando a sua quebra pois o poliacrilonitrilo é mau condutor de calor. Assim, é necessário utilizar velocidades de aquecimento lentas, da ordem de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  [5, 38], por forma a evitar o sobre-aquecimento das fibras. De notar que na figura 1.3 só está representado o uso de poliacrilonitrilo como precursor, de relembrar que estas reacções dependem do precursor utilizado, nomeadamente do copolímero, do ambiente do processo e das condições de operação do mesmo. No capítulo três serão apresentados mais detalhes dos esquemas químicos que presidem à formação das fibras de carbono activadas.





**Fig. 1.3** – Representação das reacções de desidrogenação e ciclização para o poliacrilonitrilo<sup>3</sup>.

As fibras podem ser estabilizadas por tratamento térmico a 200–350°C sob fluxo de um gás oxidante (oxigénio, ar), daqui para a frente designada de *estabilização oxidativa*, [113-116, 118-120, 126, 127, 138-140] ou sob um fluxo de um gás inerte (azoto, argon), mencionada como *estabilização não oxidativa*, [37, 111, 113, 114, 117-120, 126, 141]. Para além destes dois tipos de estabilização foram também tentados outros gases tais como amoníaco [120] e a estabilização através de bombardeamento com um feixe de electrões [142].

Na comparação destes dois processos, nomeadamente no que diz respeito aos parâmetros calor gerado, energia de activação, temperatura de início e fim e mecanismo reaccional deve-se ter em consideração que eles dependem em larga medida da estrutura física e química do precursor [118, 122]. Contudo, de um modo geral, podemos dizer que quando se comparam os resultados obtidos com

<sup>3</sup> Na presença de oxigénio, externo ou interno, ele pode incorporar as estruturas em vários pontos dependendo do precursor e método utilizado.

estabilização oxidativa e não oxidativa, efectuadas sob as mesmas condições, podemos observar que apesar de as características apresentadas pelas fibras estabilizadas serem semelhantes nos dois casos os mecanismos para a sua obtenção são diferentes. No caso da estabilização não oxidativa a reacção de desidrogenação tem início mais cedo, do que para a estabilização oxidativa, mas é mais lenta e precisa de uma temperatura maior (270-300°C) para estar completa [113, 126, 137]. Fitzer e Müller [119] utilizaram a análise térmica diferencial e a espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier para estudar a cinética da estabilização oxidativa e não oxidativa de fibras compostas por poliacrilonitrilo e poliacrilonitrilo/acrilato de metilo. Estes autores concluíram que a ciclização é uma reacção de primeira ordem com uma energia de activação de 30 kcal/mol quando se utiliza um fluxo de azoto e 34 kcal/mol para a estabilização oxidativa sob ar. A energia de activação sofre um decréscimo para 25 kcal/mol quando está presente o copolímero. Concluíram também que o oxigénio tem duas funções antagónicas no decurso do processo, por um lado é um iniciador da formação de centros activos para a ciclização e por outro lado inibe a subsequente ciclização destes centros devido ao aumento da energia de activação.

Beltz e Gustafson [122] estudaram o efeito da composição do polímero, temperatura e atmosfera utilizada na estabilização de poliacrilonitrilo e poliacrilonitrilo/ácido itacónico, nomeadamente qual a influência destes factores na velocidade de ciclização. Este estudo foi efectuado em filmes de polímero e utilizando a espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier por forma a poder seguir as reacções presentes. Estes autores concluíram que quando a ciclização ocorre sob fluxo de azoto o polímero apresenta um período de indução seguido de um período de aceleração. À medida que a temperatura aumenta o período de indução é mais curto o que leva a uma reacção mais rápida. A adição de ácido itacónico também reduz o período de indução. Quando a ciclização é efectuada na presença de oxigénio a ciclização do poliacrilonitrilo é retardada, o que significa que o oxigénio tem um efeito inibidor neste tipo de reacção que pode ser originado pelo possível bloqueamento dos intermediários (radicais livres), não permitindo assim que a reacção, tal como seria necessário, se propague. Com a presença de copolímero

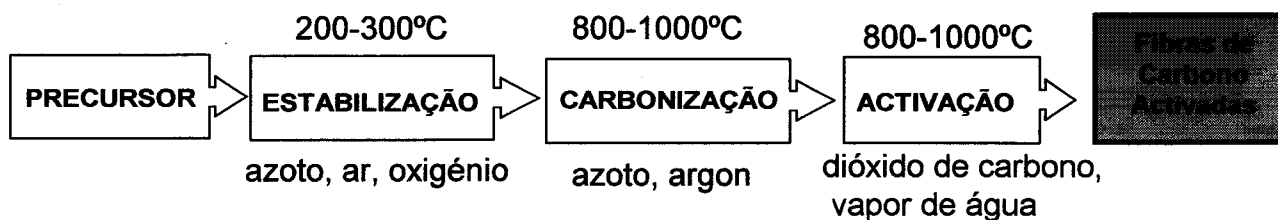
verifica-se que esta diferença é minimizada de tal forma que para a percentagem em ácido itacónico de 3% a ciclização sob azoto ocorre com a mesma velocidade do que sob oxigénio. A presença do copolímero vai provocar o surgimento de um mecanismo diferente para a ciclização em que a iniciação da reacção ocorre por um mecanismo iónico, insensível à presença de oxigénio, no qual tomam parte os grupos ácidos do copolímero. Os autores também concluem que a presença do copolímero produz fibras mais uniformes, sem gradientes de ciclização ou porosidade.

A carbonização tem como função aromatizar extensivamente a estrutura originando um produto com uma estrutura porosa submicroscópica pouco desenvolvida e onde na maioria dos casos os poros estão tapados por resíduos da própria carbonização. A carbonização é realizada sob um fluxo de um gás inerte, tal como argon [25, 100] ou azoto [13, 19, 21-23, 37, 87, 88, 103, 104, 111, 143-146], a temperaturas que vão desde os 800 [111, 145] até aos 1000°C [25, 111, 145] com taxas de aquecimento de 5 [87, 88] e 10°C/min [37, 104] e com tempos variados.

A activação vai selectivamente remover estes resíduos gerando uma estrutura porosa bastante desenvolvida e formando grupos funcionais à superfície das fibras de carbono activadas. Com o aumento do tempo de activação vai aumentar também o grau de queima o que leva à obtenção de áreas superficiais maiores com aumento do volume poroso e alargamento dos microporos [11, 19, 84]. Uma das técnicas mais comuns é a utilização de dióxido de carbono [13, 21, 22, 84, 87, 88, 90, 100, 111, 145-147] ou vapor de água [9, 11, 37, 100, 103, 104, 143, 148, 149] a temperaturas entre os 800 [146, 148] e os 1000°C [100, 148], de notar que a temperatura mais comum é 900°C [90, 100, 104, 143-145]. Embora seja referido na literatura que pode também ser usada a activação química [4, 5, 149], por exemplo utilizando hidróxido de potássio [11], ácido fosfórico [150, 151] ou cloreto de zinco [152], ela é muito pouco utilizada pois apresenta algumas desvantagens tais como o preço mais alto e o facto de serem produzidas fibras de carbono activadas com teor em cinzas mais elevado o que limita as possíveis aplicações para os materiais.

Como vantagens a activação química apresenta maior rendimento e química superficial mais rica [4].

O método e o grau de activação influênciam as propriedades das fibras de carbono resultantes, por exemplo a activação de piche por dióxido de carbono causa expansão das fibras deformando a sua superfície exterior [100]. Pelo contrário a activação com vapor de água provoca uma diminuição do diâmetro das fibras [84, 153], distribuição mais larga de tamanho de poros e volumes porosos menores do que o dióxido de carbono [30]. Ryu e colaboradores [11] efectuaram a produção de fibras de carbono activadas a partir de poliacrilonitrilo utilizando três processos de activação com hidróxido de potássio, ar e vapor de água, tendo concluído que a activação com hidróxido de potássio apresentava área superficial e volume de poros mais elevados à custa de apresentar poros maiores (cerca de 30% dos poros estão na zona dos mesoporos) sendo a activação com ar a que apresentava menores volumes porosos e áreas superficiais. As activações com ar e vapor de água produziam materiais essencialmente microporosos.



**Fig. 1.4** – Esquema da produção de fibras de carbono activadas.

### ***Modificação das fibras de carbono activadas***

As propriedades adsorptivas das fibras de carbono activadas são directamente influenciadas não só pela estrutura porosa como também pela sua estrutura química que engloba a acidez, polaridade e natureza dos grupos funcionais presentes. Estas propriedades são dependentes em primeira instância do precursor e das condições de produção utilizadas. Contudo, podem ser modificadas através de tratamentos

posteriores à sua produção por forma a melhorarem as suas qualidades tendo em vista uma aplicação específica. Da leitura dos trabalhos publicados acerca deste assunto podemos dizer que estes tratamentos podem ser agrupados em cinco categorias:

- i) estudos realizados com o objectivo de controlar a dimensão da entrada do poro. Por exemplo para melhorar a capacidade de peneiro molecular em separações gasosas pode-se efectuar a deposição de carbono por pirólise de hidrocarbonetos voláteis através de um processo designado por CVD (deposição química da fase vapor). Neste método os hidrocarbonetos mais utilizados são isobutileno [154], ciclohexano [155], metano [156-158], benzeno [155, 159-163], acetileno [161] e propileno [164, 165]. Para além destes são também utilizados outros compostos tais como a piridina e o tiofeno [166]. Podemos também alargar controladamente a dimensão dos poros por tratamentos térmicos [6, 52, 167-169] ou por reactivação sob dióxido de carbono [45] por forma a maximizar as aplicações na despoluição de águas;
- ii) tratamentos químicos efectuados com o objectivo de modificar e/ou introduzir grupos funcionais nas fibras de carbono por forma a melhorar a adesão entre estas e as matrizes na formação de compósitos. Na utilização de resinas epoxídicas como matriz foram estudadas modificações através do tratamento com plasma de oxigénio e de isobutileno [170], oxidação com ácido nítrico seguida de reacção com 1-cloro-2,3-epoxipropano [171], introdução de grupos amino através da oxidação com ácido nítrico seguida de reacção com tetraetilenopentamina (TEPA) [172, 173], introdução de grupos eminas através da reacção com uma solução concentrada de 2-aminoantraquinona, (dimetilamino)metil-ferroceno, didecilamina, e 1,6-diaminohexano usando o tetrahidrofurano (THF) como solvente [174]. No uso de resinas fenólicas foram estudadas as modificações com oxidação ao ar seguida de tratamento térmico [175];
- iii) tratamentos executados com o objectivo de aumentar a basicidade dos materiais através da remoção de grupos ácidos por tratamento térmico em

fornos eléctricos convencionais [40, 51, 121] ou em fornos de microondas [176-179] ou por reacção com  $\text{NH}_3$  [49, 98];

- iv) acidificação dos materiais por oxidação das fibras de carbono activadas com ar [180], ácido nítrico [181, 182], mistura ácido nítrico/sulfúrico [52], plasma de oxigénio [75] e permanganato de potássio [183];
- v) tratamentos efectuados com o objectivo de melhorar as suas capacidades de adsorção para aplicações específicas. Por exemplo foi utilizada a irradiação de fibras de carbono activadas com raios- $\gamma$ , emitidos por  $^{60}\text{Co}$ , para melhorar a adsorção de ouro e cianetos [184] (de notar que este tipo de irradiação pode servir também para tentar controlar a porosidade dos materiais [185]). Para aumentar a capacidade de adsorção de  $\text{Cr(VI)}$  as fibras de carbono activadas foram electrooxidadas anódicamente para serem criados grupos funcionais oxigenados ácidos [186]. Para aumentar a capacidade de adsorção de  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$  são introduzidos grupos azotados básicos por reacção das fibras de carbono activadas com amónia [49, 98]. Impregnação e/ou intercalação ou deposição de alguns compostos, por exemplo as fibras de carbono activadas podem ser fluoradas através de reacção com fluoreto de hidrogénio [187, 188], impregnação com prata para melhorar as propriedades antibacterianas [65, 67, 68], dispersão de cobre para aumentar a adsorção de  $\text{NO}$  [55], deposição de paládio através de impregnação com  $\text{Pd(NO}_3)_2$  e posterior redução de  $\text{Pd}^{2+}$  a  $\text{Pd}^0$  na superfície da fibra de carbono activada por forma a preparar catalisadores [74] e impregnação com carbonato de potássio por forma a melhorar a capacidade de adsorção de sulfureto de hidrogénio [57]. Osmond [30] refere que a presença de impregnantes permite, por adsorção química, a remoção de vários contaminantes, tal como se mostra na tabela 1.2.

De todos estes estudos merecem uma referência especial os tratamentos térmicos, nomeadamente o uso de microondas nos materiais de carbono, e o processo de CVD, na medida em que foram as duas metodologias adoptadas no decorrer deste trabalho para efectuar a modificação dos materiais produzidos.

**Tabela 1.2** – Impregnantes utilizados para melhorar a adsorção química de vários vapores.

Contaminante	Impregnante
Cloro	Aminas
Hidreto de arsénio	Nitrato de prata
Fosfina	Sais de cobre
Iodo radioactivo	Hidróxido/iodeto de potássio
Cianeto de hidrogénio	Sais de cobre

---

***Deposição química da fase vapor***

---

Os materiais de carbono com propriedades de peneiro molecular tornaram-se, por via das vantagens já apontadas sobre os zeólitos, uma importante classe de adsorventes na separação de gases. Sobre estes materiais bastante investigação tem sido efectuada com o objectivo último de estabelecer metodologias que permitam moldar de tal maneira a estrutura porosa que seja possível satisfazer qualquer tipo de necessidade. Por forma a incrementar as propriedades de peneiro molecular é frequente, como atrás já se referiu, o recurso a várias técnicas que permitem controlar a estrutura porosa dos materiais, nomeadamente à deposição de carbono por pirólise de benzeno.

Os materiais de carbono com microporos estreitos de tamanho uniforme têm aparentemente um maior potencial para, através de processos de CVD, melhorar a sua selectividade na separação de gases. Por exemplo Verma [165] provou, através da utilização de vários processos de CVD, que os materiais com poros menores que 0.5nm melhoravam mais a sua selectividade para a separação O<sub>2</sub>/Ar do que os restantes materiais estudados. Em virtude de as fibras de carbono activadas apresentarem estas características porosas em que os poros se abrem directamente para o exterior (figura 1.2) leva-nos a afirmar que, de um modo geral, são favoráveis a tal modificação.

A deposição de carbono consegue-se através da decomposição térmica dos gases utilizados como precursores na superfície quente dos materiais de carbono. Este processo é controlado pela concentração do precursor, temperatura e tempo de deposição, sendo também dependente da natureza química dos grupos superficiais dos materiais bem como da sua estrutura porosa [154, 156, 159]. Esta dependência é bastante importante tal como o prova o trabalho de Vyas e colaboradores [158, 161] que ao tentarem utilizar o processo de CVD de acetileno e benzeno, já testado noutro tipo de materiais, em compósitos de hulha verificaram que a selectividade dos materiais para a separação de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  piorava. Em princípio, através da fixação dos restantes factores é viável encontrar para cada sistema uma temperatura óptima para a realização de CVD [155, 189-191].

Baseado na reactividade do gás precursor e na sua difusão nos poros dos materiais é possível identificar três regimes cinéticos para a deposição de carbono por CVD [155, 159, 191]:

- i) regime a temperaturas baixas em que a deposição é controlada pela reactividade do precursor e em que a difusão através dos poros é bastante rápida com a formação de um depósito uniforme de carbono nas paredes dos poros (esquema I da figura 1.5);
- ii) a temperaturas mais altas a reactividade aumenta e passa a existir uma forte limitação na difusão dentro dos poros, o precursor não consegue atingir o interior dos poros e a deposição vai ocorrer principalmente nas entradas dos poros (esquema III da figura 1.5);
- iii) a temperaturas elevadas a cinética da deposição é controlada pela transferência de massa (difusão externa) e a deposição vai acontecer na superfície externa das partículas bloqueando os poros (esquema II da figura 1.5).

De acordo com Freitas e Figueiredo [191] para serem obtidos bons resultados devem ser utilizados critérios bem definidos por forma a que a deposição ocorra segundo um regime cinético favorável, controlado pela difusão do precursor no



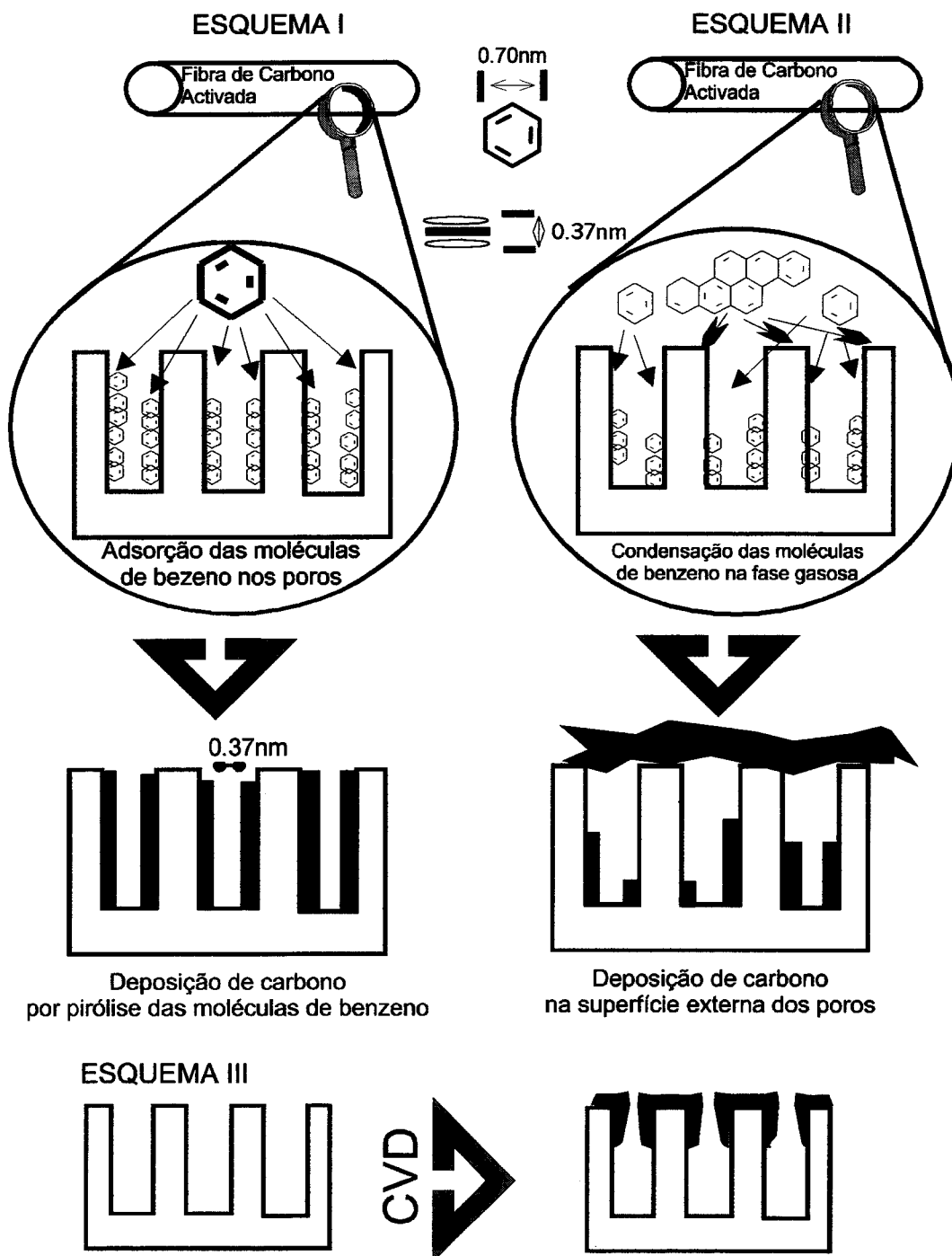
interior dos poros, e que permita diminuir controladamente a abertura dos poros e manter quase inalterada a capacidade de adsorção (esquema III da figura 1.5).

Por outro lado, Kawabushi e colaboradores [155, 159] utilizaram a técnica de CVD de benzeno em fibras de carbono activadas obtidas a partir de poliacrilonitrilo e concluíram que os melhores resultados na separação  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  são obtidos quando a deposição se processa uniformemente nas paredes dos poros na medida em que a largura média dos poros será determinada pela dimensão da molécula do gás precursor utilizado. Estes autores propuseram os esquemas I e II da figura 1.5 para explicar os mecanismos de deposição verificados. No esquema I as moléculas de benzeno são primeiro adsorvidas nos poros e depois carbonizadas no seu interior resultando uma diminuição no tamanho do poro sem que ocorra deposição de carbono na superfície externa. Se a deposição ocorrer durante tempo suficiente irá parar espontaneamente quando o tamanho do poro estiver reduzido à espessura da molécula de benzeno (0.37nm). No esquema II existe uma decomposição térmica do benzeno na fase gasosa com a formação de estruturas aromáticas maiores que não conseguem entrar nos poros e se depositam na superfície externa tapando os poros e assim diminuindo a capacidade de adsorção e a selectividade. Estes autores afirmam que a deposição de carbono na abertura dos poros (esquema III) é difícil de controlar e pode levar à formação de heterogeneidade na estrutura porosa com a obtenção de poros com diferentes tamanhos.

### ***Uso de microondas em materiais de carbono***

---

Podemos obter materiais de carbono com características básicas, baixo conteúdo em oxigénio, carácter hidrofóbico e resistentes ao envelhecimento efectuando um tratamento térmico a altas temperaturas ( $>800^\circ\text{C}$ ) sob fluxo de um gás inerte ou redutor (por exemplo, azoto e hidrogénio) num forno eléctrico horizontal ou vertical [40, 51, 121, 168, 169]. Nos últimos anos surgiu um novo método, proposto por Menéndez [176, 177], para efectuar este tratamento através do uso de um forno microondas. A transformação de fibras em materiais de carácter básico maior pode



**Fig. 1.5** – Representação esquemática dos mecanismos de deposição de carbono por pirólise de benzeno.

ser de grande importância em várias aplicações, como por exemplo na produção de máscaras e roupas de protecção pessoal na guerra química pois os agentes agressores geralmente utilizados têm características ácidas [39].

O uso de tecnologia baseada em microondas apresenta como maior vantagem, em relação ao uso de fornos eléctricos convencionais, uma drástica redução do tempo de tratamento e por inerência uma redução no consumo de energia e de gases. A sua utilização apresenta também as vantagens de os aparelhos a utilizar serem, regra geral, de tamanho mais reduzido [178] e a obtenção de maior homogeneidade nos tratamentos, que é uma consequência de a temperatura ao longo da extensão da amostra apresentar maior uniformidade [176]. A título de exemplo cita-se o trabalho de Bradshaw e colaboradores [192] na regeneração de carvões activados utilizados na indústria mineira para a recuperação de ouro. Estes autores efectuaram uma comparação dos custos anuais envolvidos no processo convencional, que envolve a utilização de um forno rotativo, com os custos do processo usando um forno microondas. Concluíram que para uma capacidade de 120kg/h o processo convencional custa 88\$(US)/ton enquanto que com o processo com microondas os custos são reduzidos a 70\$(US)/ton.

Estas vantagens têm origem no modo diferente como o calor é gerado e a amostra aquecida. Enquanto que nos fornos eléctricos a fonte de calor está situada no exterior do porta amostra, o qual é aquecido por condução ou convecção, utilizando respectivamente uma resistência ou uma chama, no caso do uso de microondas o calor é gerado no interior da própria partícula por acção da radiação electromagnética<sup>4</sup> utilizada e a sua transformação em calor. Em termos simplificados, sem entrar em grandes detalhes físicos e matemáticos, podemos dizer que o aquecimento por acção de microondas ocorre de acordo com os processos a seguir descritos [193-198].

---

<sup>4</sup> No caso das microondas radiação com frequência entre 300MHz e 300GHz. De referir que os aparelhos comerciais usam radiação de 2450MHz

Os materiais no que diz respeito à sua interacção com a radiação na zona das microondas podem ser agrupados em três categorias:

- i) condutores, os que reflectem as microondas e, portanto, não aquecem por esta via;
- ii) isoladores, são os materiais transparentes às microondas, geralmente utilizados para suportar o material a aquecer;
- iii) dieléctricos, os que absorvem radiação na frequência das microondas sendo facilmente aquecidos.

Os materiais de carbono encontram-se na última categoria absorvendo a radiação através do chamado efeito de Maxwell-Wagner que se traduz numa polarização de cargas no espaço em materiais que contêm electrões livres cuja deslocação é limitada pelas fronteiras da partícula (neste caso os electrões  $\pi$  deslocalizados da estrutura aromática).

A radiação ao ser absorvida causa movimento molecular por migração das espécies iónicas e/ou rotação das espécies dipolares. O aquecimento depende em grande medida do factor de dissipação, o qual é a razão entre a perda dieléctrica, ou factor de perda, e a constante dieléctrica do material (equação 1.1 e 1.2). O factor de perda representa a quantidade de energia que é perdida no material por ser dissipada como calor. Assim, um material com factor de perda grande será facilmente aquecido por intermédio de microondas.

Com o objectivo de explicar os vários mecanismos de aquecimento a constante dieléctrica dos sistemas reais,  $\epsilon^*$ , toma a forma complexa da equação 1.1:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1.1)$$

onde,  $\epsilon'$  é a constante dieléctrica e  $\epsilon''$  é o factor de perda. O factor de dissipação,  $D$ , toma a forma da equação 1.2.

$$D=\epsilon''/\epsilon'$$

(1.2)

A extensão do aquecimento da amostra depende da fracção da energia fornecida que é transformada em calor, a qual é influenciada pela quantidade, tamanho, e forma das partículas do material, da sua constante dieléctrica, da frequência da radiação utilizada, do conteúdo em humidade e da natureza do material de carbono (dimensão das microcristalites, composição química, etc.) [193, 196].

Apesar destas vantagens o uso de microondas em materiais de carbono tem sido muito pouco utilizado. Dos poucos estudos publicados são de realçar os trabalhos publicados acerca da regeneração de materiais de carbono utilizados na recuperação de ouro [192, 194], na remoção de compostos orgânicos voláteis [199] ou na remoção de NO<sub>x</sub> [193, 195, 198, 200, 201]. Também surgiram alguns trabalhos sobre a produção de carvões activados a partir de resíduos de palmeiras utilizadas para a produção de óleo [197] e de antracite [202] e sobre a produção de compósitos de piche com resinas fenólicas [203]. Mais recentemente foi publicado um estudo acerca da destruição, induzida por microondas, de NO e SO<sub>2</sub> sobre um leito de carvão activado por forma a remover e destruir estes poluentes com a produção de azoto, enxofre e dióxido de carbono [204]. De notar que, até à data, sobre a aplicação de microondas a fibras de carbono activadas só existe uma única publicação [179]. Todas as restantes utilizam outros materiais de carbono tais como carvões activados [176, 177, 192, 193, 195, 198-201] ou fulerenos [178].

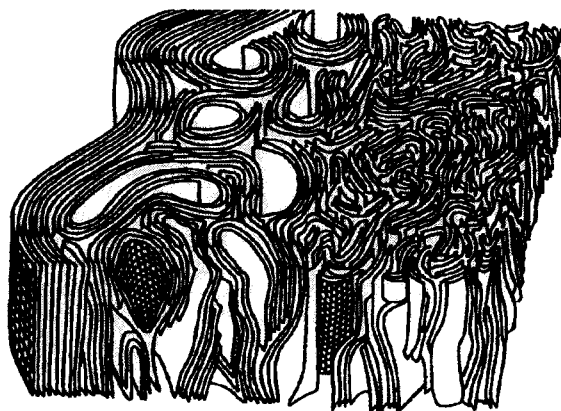
## Estrutura física

É conhecido que as fibras de carbono activadas têm uma estrutura do tipo turboestrática<sup>5</sup> originada pela libertação, durante o seu processo de produção, de pequenas moléculas tais como  $H_2O$ ,  $HCN$ ,  $NH_3$ ,  $N_2$ ,  $CO$  e  $CO_2$ . No desenvolvimento desta estrutura os átomos de azoto e grupos funcionais presentes desempenham um papel importante pois contribuem para o desenvolvimento de defeitos locais e para o desordenamento da estrutura.

De notar que sobre a estrutura física das fibras de carbono activadas não foram ainda publicados estudos sistemáticos que permitam apresentar um diagrama desta estrutura. Contudo, para as fibras de carbono estes estudos existem e podemos, a título de exemplo, apresentar a estrutura das fibras de carbono de alto módulo produzidas a partir de poliacrilonitrilo (figura 1.6) proposta em 1987 por Johnson e citado por Edie [206] e Oberlin [207]. Nesta figura pode-se ver que o modelo proposto tem duas partes distintas. Por um lado, a zona próxima da extremidade da fibra que apresenta uma ordenação bastante grande das folhas aromáticas e, por outro lado, o interior da fibra mais desordenado e com mais espaços livres que constituem a estrutura porosa dos materiais. Desta forma, considera-se que as paredes dos poros são constituídas por camadas aromáticas (conjuntos de folhas aromáticas) que a nível microscópico podem ser consideradas estruturas microcristalinas de organização semelhante à grafite, designadas por microcristalites (figura 1.7).

---

<sup>5</sup> Em 1942 Biscoe e Warren, citados por Bourrat [205], introduziram o conceito de ordem turboestrática como sendo constituída por grupos turboestráticos compostos por folhas aromáticas aproximadamente paralelas e equidistantes entre si mas com orientação no espaço ao acaso em relação à estrutura normal da grafite (ABAB).

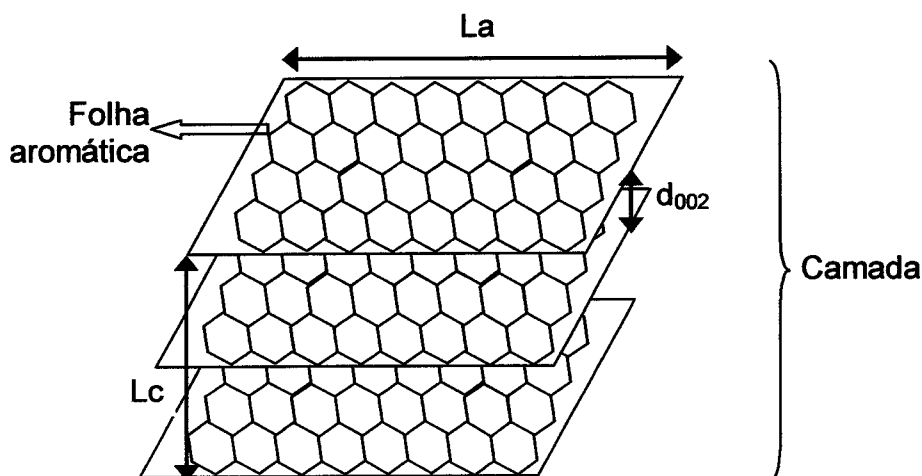


**Fig. 1.6** – Microestrutura das fibras de carbono de alto módulo produzidas a partir de poliacrilonitrilo (adaptado de [206]).

A estrutura das fibras de carbono activadas é certamente mais desordenada que a apresentada na figura 1.6 pois estes materiais passam por um processo de activação ao invés das fibras de carbono que sofrem grafitação a altas temperaturas. Assim, é de esperar que as fibras de carbono activadas tenham maior quantidade de espaços ou interstícios entre as camadas aromáticas (isto é, que apresentem volumes porosos bastante mais elevados) e que estas camadas também sejam menores, tal como o mostram estudos de difracção de raios X efectuados nestes dois tipos de materiais (tabela 1.3). De salientar que a natureza turboestrática das fibras de carbono activadas é caracterizada por apresentar desordem nos espaços intra e inter-microcristalites [208].

**Tabela 1.3** – Resultados obtidos por difracção de raios X em fibras de carbono e em fibras de carbono activadas.

	Fibras de carbono [205, 209]	Fibras de carbono activadas [20, 31, 105, 210, 211]
$d_{002}$ /nm	0.337-0.340	0.350-0.372
$L_a$ /nm	Até 18	Até 2
$L_c$ /nm	Até 12	Até 6

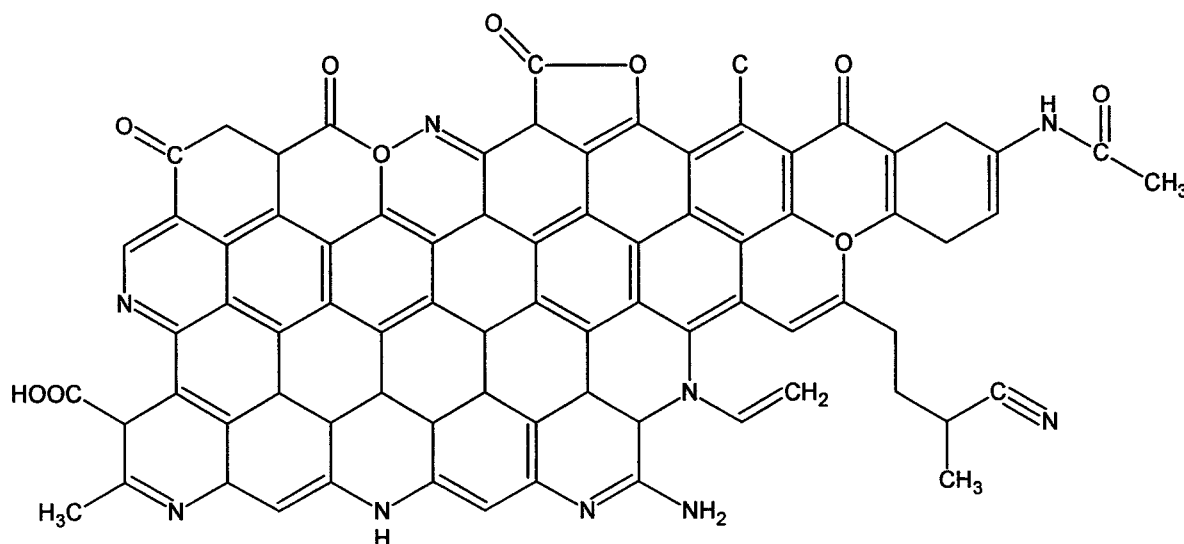


**Fig. 1.7** – Desenho esquemático das estruturas microcristalinas das fibras de carbono activadas.  $d_{002}$ ,  $L_c$  e  $L_a$  parâmetros determinados por difracção de raios X descritos mais adiante.

### **Estrutura química**

A natureza química das fibras de carbono activadas é originada pela presença de grupos funcionais na sua superfície e é bastante importante em inúmeras aplicações destes materiais, tal como foi já salientado ao longo deste capítulo. Os grupos funcionais que normalmente estão presentes nas fibras de carbono activadas produzidas a partir de poliacrilonitrilo estão esquematizados na figura 1.8 [3, 56]. Contudo, é de realçar que esta figura apenas pretende ser uma representação esquemática dos grupos mais frequentes e não um levantamento exaustivo de todos os grupos já identificados, na medida em que cada material é um caso isolado pois os grupos são formados consoante o precursor e o processo de produção utilizados. A discussão detalhada da química superficial dos materiais produzidos neste trabalho será apresentada no capítulo três.





**Figura 1.8** – Representação esquemática da química superficial mais comum nas fibras de carbono activadas produzidas a partir de poliacrilonitrilo e dos copolímeros mais vulgares.

### ***Métodos de caracterização química e textural***

---

Ao longo dos tempos têm sido utilizadas várias metodologias e técnicas experimentais para estudar as propriedades e a estrutura porosa e química das fibras de carbono activadas. Assim, na determinação da natureza química têm sido utilizadas, para além de várias técnicas analíticas tais como análise elementar [20, 49, 182, 183], titulações ácido-base [98, 152, 212-217] e titulações mássicas [179, 218-223], técnicas espectroscópicas tais como espectroscopia Raman [224-226], espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS) [66, 68, 86, 152, 215, 227-232] e espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier por absorção/transmissão (FTIR) [118, 119, 138, 214, 233-242] e também outro tipo de técnicas tais como voltametria cíclica [108, 243-245], análise termogravimétrica [152, 215], desadsorção a temperatura programada (TPD) [127, 235, 246-248] e cromatografia gasosa [183, 230, 249]

De entre todas as técnicas espectroscópicas a mais usada é sem dúvida a espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier. Neste campo destacam-se os estudos publicados em carvões activados por Gómez Serrano [250-254] e os publicados sobre fibras de carbono activadas e estudos da degradação térmica de poliacrilonitrilo com vários copolímeros de Zawadski [255-257], Sivy e Coleman [132-135] e Kakida e Tashiro [123-127]. Estas publicações, conjuntamente com as citadas no parágrafo anterior, serviram de base à identificação dos grupos funcionais presentes nos materiais estudados neste trabalho através das atribuições das bandas de absorção presentes nos espectros. Esta questão será discutida pormenorizadamente no capítulo 3.

A caracterização da porosidade destes materiais é usualmente efectuada através da análise de isotérmicas de adsorção de vários adsorptivos, realizadas a temperaturas inferiores à sua temperatura crítica, por vários métodos tais como Brunauer-Emmett-Teller (BET) [8, 11, 16, 17, 20, 24, 31, 64, 90, 104, 105, 148, 258-264],  $\alpha_s$  [9, 11, 19, 20, 31, 104, 105, 258, 260-262, 265-267], método t [64, 258], Dubinin-Radushkevich (DR) [7, 8, 16, 17, 19, 20, 24, 31, 91, 105, 258-261, 264-266, 268-272], Dubinin-Astakhov (DA) [11, 16, 268, 270, 271], Dubinin-Stoeckli (DS) [8, 99, 270, 273], Stoeckli [89], Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [24], Horvath-Kawazoe (HK) [11, 16, 24, 64, 258, 270], teoria do funcional da densidade (DFT) [9, 11, 16, 17, 99, 273-275] e processos de simulação computacional utilizando os métodos de Monte Carlo e dinâmica molecular [267, 273, 176-279]. Alguns dos métodos atrás citados serão a seguir brevemente discutidos, nomeadamente os usados no presente trabalho (BET, DR e  $\alpha_s$ ) e em particular a sua aplicação ao estudo da microporosidade, uma vez que os materiais produzidos são todos microporosos.

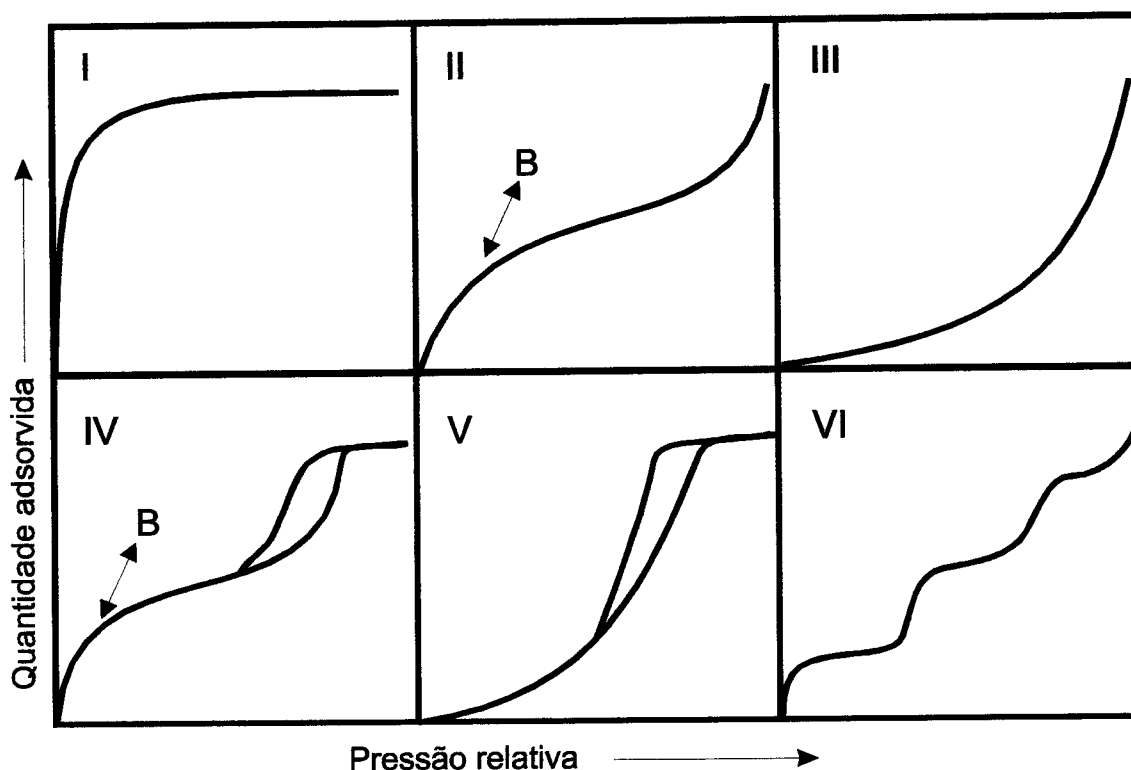
O adsorptivo padrão para a caracterização de sólidos porosos recomendado pela IUPAC [15] é o azoto a 77K. Esta recomendação é internacionalmente aceite pela comunidade científica, tal como o prova o facto de a esmagadora maioria dos trabalhos publicados sobre a caracterização porosa de materiais de carbono utilizar este gás.

Para além destes métodos, ditos clássicos, têm sido utilizadas, como complemento dos estudos de adsorção atrás citados, técnicas microscópicas. Destas devemos realçar a microscopia electrónica de varrimento (SEM) [16, 153, 280, 281], a microscopia electrónica de transmissão (TEM) [12, 24, 280], a microscopia de força atómica (AFM) [233, 281], a microscopia electrónica de transmissão de alta resolução (HRTEM) [282-284], a microscopia de varrimento de efeito de túnel (STM) [91, 285]. De notar também a aplicação da técnica de dispersão de raios X de pequenos ângulos de incidência (SAXS) [286]. Destes estudos realçamos o trabalho de Huttepain e Oberlin [282] que recorrendo a HRTEM conseguiram provar que os microporos das fibras de carbono activadas, e não só, são efectivamente em forma de fenda.

O primeiro passo a ser dado para a caracterização da porosidade de determinado material é a observação da forma da isotérmica de adsorção [14] por forma a identificar que tipo de sólido temos e que tipo de processo(s) de adsorção está(ão) presente(s). De acordo com a IUPAC [14, 15] as isotérmicas podem ser classificadas de acordo com a sua forma em vários grupos (figura 1.9). Os materiais apenas microporosos apresentam isotérmicas do tipo I sendo o processo de adsorção governado pelo preenchimento dos microporos (parte inicial da isotérmica), estes materiais são também caracterizados por apresentarem áreas externas pequenas (relacionado com o baixo declive da zona de patamar).

A caracterização da porosidade não é uma tarefa fácil, sendo por vezes até bastante complexa, pois logo à partida não existe nenhum método que consiga, só por si, fornecer informação completa acerca da porosidade dos materiais. Cada método fornece informações específicas, limitadas e complementares que dependem, entre outros factores, do princípio envolvido e da natureza do gás utilizado.

A determinação da área superficial é tradicionalmente efectuada recorrendo ao método BET. Embora seja hoje reconhecido que esta teoria é baseada num modelo



**Fig. 1.9** – Classificação das isotérmicas de adsorção de acordo com as recomendações da IUPAC.

bastante simplificado<sup>6</sup> de aplicabilidade em muitos casos questionável, esta teoria tem uma importância histórica tremenda de tal forma que ao longo dos últimos 60 anos tem sido utilizada por quase todos os investigadores. O valor da área superficial assim determinada é um parâmetro importante na comparação entre vários materiais e na especificação de patentes [18, 270]. A equação BET, na sua forma linear, está escrita na equação (1.3).

<sup>6</sup> Pressupostos da teoria BET: i) considera a superfície energeticamente homogênea; ii) a multicamada tem uma espessura infinita a  $p/p^0=1$ ; iii) a partir da 2ª camada a energia de adsorção tem o mesmo valor da energia de liquefação do adsorvato, iv) não existem interações adsorvato-adsorvato.

$$\frac{p}{n_{ads}(p^o - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)}{n_m C} \frac{p}{p^o} \quad (1.3)$$

Onde,  $p$  é a pressão de equilíbrio,  $p^o$  a pressão de saturação do adsorvido à temperatura de trabalho,  $n_{ads}$  a quantidade adsorvida,  $C$  é uma constante relacionada com a energia de adsorção e  $n_m$  a capacidade da monocamada.

A aplicação desta equação requer uma relação linear entre  $\frac{p}{n_{ads}(p^o - p)}$  e  $\frac{p}{p^o}$ , que na maioria dos casos se limita a uma pequena parte da isotérmica confinada a  $p/p^o$  menor que 0.30 [14, 15, 18, 287]. A área superficial específica,  $S_{BET}$  ( $m^2g^{-1}$ ), é determinada através da equação (1.4).

$$S_{BET} = n_m L a_m \quad (1.4)$$

Onde,  $L$  é o número de Avogadro,  $a_m$  a área da molécula do adsorvato na monocamada completa. O valor de  $a_m$  mais usual para azoto a 77K é  $0.162nm^2$  [14, 15]. Contudo, deve-se ter em atenção que um valor sempre constante de  $a_m$  para todos os sistemas é altamente improvável na medida em que este valor está dependente do empacotamento das moléculas de azoto na superfície, que é influenciado pelas interações adsorvente-adsorvato [14, 15, 263].

Mesmo nos casos em que a aplicação desta equação origine uma zona linear não quer dizer que a teoria se aplique. Convém não esquecer que a teoria BET não considera o preenchimento dos microporos e, portanto, neste caso não pode ser utilizada com um grau de certeza elevado conduzindo geralmente à obtenção de valores superiores aos reais [11, 274]. Este método é válido no tratamento de isotérmicas do tipo II e IV [18] desde que o valor de  $C$  não seja muito alto nem muito baixo (geralmente entre 50 e 150) e que a zona linear inclua o ponto B. Nos materiais microporosos o termo área superficial não tem grande significado físico [14, 288] e, portanto, a IUPAC recomenda que se utilize o termo área superficial aparente indicando o método, o adsorvido e a temperatura utilizados [14, 15]. Nestas

condições a quantificação do volume poroso fornece uma descrição mais apropriada da estrutura porosa dos materiais.

O mecanismo de preenchimento dos microporos depende do raio do poro, da dimensão molecular e da forma do poro [18, 289]. O preenchimento dos poros mais estreitos (menor ou igual a duas vezes a dimensão da molécula do adsorvato), designado por preenchimento primário [18], ocorre a valores de  $p/p^0$  baixos (até cerca de 0.01) e está associado a interações adsorvente-adsorvato com a entrada de moléculas individuais de adsorvato nos poros. Este processo é caracterizado por um potencial de adsorção acrescido devido à proximidade das paredes dos poros [272] o que pode resultar numa distorção das isotérmicas de adsorção nesta zona de pressões relativas [16]. Por outro lado o preenchimento dos poros mais largos (2 a 5 vezes a dimensão da molécula do adsorvato), designado por processo secundário [18, 289], ocorre através de um processo cooperativo a valores de  $p/p^0$  mais elevados e implica interações entre moléculas de adsorvato.

A adsorção em sólidos microporosos pode ser descrita pela Teoria do Preenchimento Volúmico de Microporos (TVFM) proposta por Dubinin [290] sendo a microporosidade caracterizada pelo uso da equação DR, que na sua forma linear pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\log(n_{ads}) = \log(n_{mic}) - \left[ 2.303 \left( \frac{RT}{E_0 \beta} \right)^2 \right] \log^2 \left( \frac{p^0}{p} \right) \quad (1.5)$$

onde,  $n_{mic}$  é a capacidade dos microporos,  $\beta$  o coeficiente de afinidade do adsorvato (0.34 para azoto [16]),  $E_0$  a energia característica,  $R$  a constante dos gases ideais e  $T$  a temperatura.

Este método dá uma boa descrição dos materiais na ausência de efeitos de peneiro molecular [8, 291] e quando a distribuição dos poros é confinada aos microporos [277]. A equação DR será aplicável se a representação gráfica de  $\log(n_{ads})$  em

função de  $\log^2\left(\frac{p^o}{p}\right)$  for linear. De facto esta equação foi aplicada a vários materiais de carbono tendo-se verificado linearidade numa gama limitada de pressões relativas. A partir da ordenada na origem da recta traçada na zona linear do gráfico pode-se determinar o volume microporoso,  $V_0$  ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ), utilizando para tal uma metodologia análoga à apresentada na equação (1.7) para o método  $\alpha_s$ , a seguir descrito. A partir do declive é possível determinar a largura média dos microporos,  $L_o$  (nm), através da relação ilustrada na equação (1.6) proposta por Stoeckli e colaboradores [268] onde se utiliza  $E_0$  em  $\text{kJmol}^{-1}$ .

$$L_o = \frac{10.8}{E_o - 11.4} \quad (1.6)$$

Com base no estudo de materiais com distribuições mais amplas de microporos Dubinin [290] propôs também a utilização da equação DR desdobrada em dois termos por forma a que cada parcela traduza uma determinada gama de tamanho de microporos diferenciando os microporos primários e secundários. Posteriormente Stoeckli [292], com o objectivo de obter uma distribuição de poros, propôs uma generalização desta equação definindo a isotérmica de adsorção como um somatório das contribuições dos vários tipos de poros. Neste caso foi utilizada para a distribuição de poros uma função do tipo gaussiano no que diz respeito à constante estrutural (B) da teoria DR que está relacionada com a energia característica de acordo com a expressão  $B=5.304(R/E_0)^2$ . Esta generalização é normalmente conhecida pela equação Dubinin- Radushkevich -Stoeckli (DRS). A mesma generalização pode ser feita utilizando a equação Dubinin-Astakhov (DA), obtendo deste modo uma distribuição gaussiana do tamanho de poros com base na energia característica [293]. Stoeckli para além da função do tipo gaussiano utilizou também distribuições assimétricas [293].

A análise das isotérmicas de adsorção pode também ser realizada recorrendo ao método  $\alpha_s$ , proposto por Gregg e Sing [294]. Neste método [18, 294] esta isotérmica é comparada com uma isotérmica, dita de referência, traçada nas mesmas

condições num sólido padrão não poroso de química superficial semelhante ao sólido em análise. A selecção apropriada do material de referência [258, 289] é de extrema importância pois nela reside a chave do sucesso da aplicação do método  $\alpha_s$ . A isotérmica de referência é colocada numa forma reduzida representando a quantidade  $\alpha_s$  vs  $p/p^0$ , em que  $\alpha_s$  traduz a adsorção numa forma reduzida obtida da divisão da quantidade adsorvida pela quantidade adsorvida à pressão relativa de 0.4

$$\alpha_s = \frac{n_{ads(ref)}}{n_{ads(ref)p/p^0=0.4}} \quad [18].$$

De seguida efectua-se o traçado do gráfico  $\alpha_s$  onde se

representa a quantidade adsorvida pela amostra em função do valor correspondente de  $\alpha_s$  lido na isotérmica de referência à mesma pressão relativa. Esta representação deve ser linear, pelo menos numa gama limitada de valores de  $\alpha_s$ , sendo a ordenada na origem igual à capacidade dos microporos,  $n_{mic}$ . Considerando que a densidade do adsorvato nos poros é igual à do adsorvativo no estado líquido podemos determinar o volume microporoso,  $V_s$  ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ), através da relação (1.7).

$$V_s = n_{mic} M / \rho \quad (1.7)$$

Onde,  $M$  é a massa molar do adsorvativo e  $\rho$  a densidade do adsorvato (para azoto a 77K  $0.808\text{gcm}^{-3}$  [18])

Considerando que  $\frac{S_{ext}}{S_{ref}} = \frac{\frac{n_{ads(amostra)} - n_{mic}}{n_{ads(ref)p/p^0=0.4}}}{\frac{n_{ads(ref)}}{n_{ads(ref)p/p^0=0.4}}}$  podemos determinar a área externa da

amostra,  $S_{ext}$  ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ), a partir da área da referência,  $S_{ref}$ , e do declive da recta,

$$d_{\alpha_s} = \frac{\frac{n_{ads(amostra)} - n_{mic}}{n_{ads(ref)}}}{\frac{n_{ads(ref)p/p^0=0.4}}{n_{ads(ref)p/p^0=0.4}}}, \text{ através da relação (1.8).}$$



$$S_{ext} = d_{\alpha S} \times \left( \frac{S_{ref}}{n_{ads(ref) p / p^o = 0.4}} \right) \quad (1.8)$$

Existem trabalhos publicados [31, 108] que da observação de duas zonas lineares nas curvas  $\alpha_S$  sugerem que a primeira (para  $\alpha_S < 1$ ) está ligada aos microporos estreitos e que a segunda ao volume microporoso total (para  $\alpha_S > 1$ ).

Os volumes microporosos determinados pelos métodos  $\alpha_S$  e DR dão valores semelhantes se o gráfico DR apresentar linearidade até pressões relativas de 0.05 [289]. Quando esta linearidade está limitada até valores de pressão relativa de 0.005 e o gráfico  $\alpha_S$  apresenta para valores de  $\alpha_S$  baixos e elevados duas zonas lineares distintas, o volume obtido pelo método DR será menor do que pelo método  $\alpha_S$ . Neste caso o método DR só tem aplicação na zona de preenchimento dos microporos primários e o método  $\alpha_S$  numa zona mais vasta de pressões relativas, isto é, nestas condições o método DR só consegue quantificar os microporos primários e o método  $\alpha_S$  os microporos primários e secundários [272] e ,portanto, no caso de só existirem microporos primários o valor de  $V_0$  é aproximadamente igual a  $V_S$ , no caso de existirem também microporos secundários  $V_S$  será maior do que  $V_0$ .

Alguns autores sugerem que as moléculas de azoto a 77K não conseguem penetrar nalguns dos microporos primários devido à fraca difusão apresentada nestas condições que leva a um bloqueamento dos microporos mais estreitos por adsorção de moléculas de azoto à entrada destes poros [8, 276]. Na tentativa de caracterizar este tipo de porosidade foram utilizados outros adsortivos nomeadamente dióxido de carbono a 273 e 298K [7, 8, 105, 153, 271, 295]. Apesar das moléculas de azoto e dióxido de carbono não serem muito diferentes no tamanho (diâmetro cinético para azoto e dióxido de carbono 0.364 e 0.330nm, respectivamente) a adsorção destes dois gases é muito diferente pois o azoto é realizado a 77K e o dióxido de carbono a temperaturas muito mais elevadas, tendo assim mais facilidade de entrar nos poros com um tempo de equilíbrio mais rápido [271], pois possui uma maior energia cinética e difusividade [7, 295, 296] que lhe permite penetrar nos poros mais

estreitos. Devido à elevada pressão de saturação (63.4bar a 298K) as isotérmicas de adsorção de dióxido de carbono só se conseguem realizar até pressões relativas baixas, cerca de 0.02 [18], enquanto que o azoto consegue ser utilizado em toda a gama de pressões relativas. Para tentar colmatar esta falha Linares-Solano e colaboradores [7, 295] utilizaram a adsorção de dióxido de carbono a altas pressões, até 4MPa, por forma a conseguirem abranger uma gama maior de pressões relativas (conseguiram atingir fugacidades relativas de 0.76).

Em princípio com o dióxido de carbono só se consegue avaliar os microporos primários, pois os microporos secundários são preenchidos a pressões relativas mais elevadas que podem cair fora dos limites de execução das isotérmicas de adsorção deste adsorativo [7, 8, 271, 295, 296] ou apresentar gráficos DR com zonas lineares muito limitadas que originam erros maiores na determinação dos volumes microporosos [271]. Esta situação ocorre geralmente para amostras com graus de queima mais elevados pois nestas condições existe um alargamento da dimensão dos poros originando uma distribuição do tamanho dos poros mais ampla.

A utilização de azoto e dióxido de carbono para quantificar os dois tipos de microporos reveste-se de alguma controvérsia derivada de os resultados experimentais, em relação à aplicação da equação DR, serem por vezes incoerentes com a regra, apresentada atrás, que a azoto quantifica os microporos secundários e o dióxido de carbono os microporos primários [153, 271], tanto mais que de acordo com Parra e colaboradores [296] a utilização de dióxido de carbono pode ser dificultada pela presença de grupos funcionais à superfície dos materiais de carbono, na medida em que o dióxido de carbono pode interagir com estes grupos bloqueando os poros e não permitindo uma correcta quantificação do volume poroso.

Para além do azoto e dióxido de carbono foi também aplicado com algum êxito como adsorativo o hélio. A sua utilização baseia-se no facto de possuir a molécula monoatómica esférica mais pequena que se conhece apresentando também fracas interações com a superfície dos sólidos. Assim, a adsorção de hélio a 4.2K foi

utilizada para tentar incrementar a caracterização da microporosidade dos materiais, em especial a ultramicroporosidade [10, 297]. Contudo, o uso generalizado deste gás apresenta uma grande limitação experimental devido à grande dificuldade de trabalhar a 4.2K [18] e também pelo facto de terem que ser considerados os aspectos quânticos do movimento atómico. Kaneko e colaboradores [10] referem que na região de pressões relativas mais elevadas a adsorção de hélio introduz erros na determinação da porosidade devido à sua elevada condutividade térmica.

Deve-se ter em consideração que gases diferentes possuem moléculas que diferem entre si no tamanho, forma e polaridade, o que leva a que cada uma delas forneça a sua própria perspectiva da porosidade dos materiais, isto é como as moléculas são diferentes vão também interagir de modo diferente com a superfície dos materiais e portanto as diferenças encontradas podem não ser só devidas à porosidade mas também a interacções químicas diferenciadas [276].

### ***Caracterização da estrutura microcristalina***

---

No estudo da estrutura física e microcristalina são normalmente usadas as técnicas de microscopia electrónica de varrimento [45, 173, 175, 180, 184, 281, 298], microscopia de varrimento de efeito de túnel [91], microscopia electrónica de transmissão (TEM) [66, 68, 299] e difracção de raios X (DRX) [31, 144, 210, 229, 300-304].

Em virtude de as fibras de carbono activadas apresentarem localmente alguma ordenação, traduzida pela presença das microcristalites (ver figura 1.6 e 1.7) quando analisadas por difracção de raios X apresentam duas bandas de aspecto Gaussiano características deste tipo de materiais e correspondentes aos planos (002),  $2\theta \sim 25^\circ$ , e (100) e (101),  $2\theta \sim 42^\circ$  [300]. As bandas correspondentes aos planos (100) e (101) encontram-se sobrepostas originando uma única banda no difractograma que geralmente se designa como (10) [210].

É possível determinar o espaçamento interplanar,  $d_{002}$  (nm), que indica o espaçamento médio entre as folhas aromáticas dentro de uma camada (figura 1.7, página 27), por aplicação directa da lei de Bragg à banda (002) que se traduz pela equação 1.9 [205, 305, 306].

$$\lambda = 2d_{002}\sin(\theta_{002}) \quad (1.9)$$

Onde,  $\theta_{002}$  é o ângulo de Bragg entre o feixe e o plano (002) e  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios X utilizados.

Pode também obter-se uma estimativa do tamanho médio das microcristalites mediante a aplicação da equação empírica de Debye-Scherrer (equação 1.10) [210, 306].

$$L_{hkl} = k\lambda / \beta_L \cos\theta_{hkl} \quad (1.10)$$

Onde,  $L_{hkl}$  é tamanho médio dos microcristais,  $k$  o parâmetro de Scherrer (constante dependente da geometria dos microcristais) e  $\beta_L$  o alargamento do pico devido ao tamanho dos microcristais.

Por forma a ser calculada uma estimativa do tamanho das microcristalites podem ser determinados os parâmetros  $L_c$  e  $L_a$  (nm), que correspondem respectivamente à altura e largura destas estruturas, tal como está ilustrado na figura 1.7. Para o cálculo de  $L_c$  e  $L_a$  particulariza-se a equação 1.9 para os planos (002) e (10) mediante as equações de Warren, equações 1.11 e 1.12 [306], tomando respectivamente o parâmetro de Scherrer os valores de 0.90 e 1.84:

Da análise destas equações pode-se observar que o alargamento das bandas obtidas no difractograma está inversamente relacionado com o número médio de folhas aromáticas presentes em cada camada.

$$L_c = (0.90\lambda / \beta_L \cos\theta_{002}) \quad (1.11)$$

$$L_a = (1.84\lambda / \beta_L \cos\theta_{10}) \quad (1.12)$$

Onde,  $\beta_L$  é a largura do pico a meia altura<sup>7</sup>.

De notar que, apesar de estes parâmetros fornecerem uma estimativa bastante aproximada, o tamanho real das microcristalites não é exactamente igual a  $L_a$  e  $L_c$  devido a interferências provocadas por defeitos ou desordenamentos dentro da camada aromática que leva a que as folhas aromáticas não estejam todas exactamente paralelas entre si [207]. Este facto provoca uma interferência no feixe de raios X e por conseguinte origina valores ligeiramente diferentes dos reais. No entanto os valores  $L_a$  e  $L_c$  constituem instrumentos valiosos no estudo comparativo de várias amostras, desde que determinados da mesma forma.

## **Objectivos do trabalho**

---

Este trabalho tem como objectivos estudar a produção e modificação de fibras de carbono activadas utilizando como precursores fibras têxteis acrílicas comerciais, tendo em vista a obtenção de materiais com características químicas definidas e controladas e propriedades de peneiro molecular para separação de gases. As modificações efectuadas na estrutura porosa e química dos materiais foram realizadas através de deposição de carbono por pirólise de benzeno e tratamento térmico em forno convencional e microondas. Os materiais foram caracterizados ao nível da sua estrutura física, porosa e química e também na sua possível aplicação como peneiros moleculares para separação de gases.

---

<sup>7</sup> O valor a utilizar deve ser o resultado da correcção do erro instrumental em relação ao alargamento das bandas,  $\beta_L = (B^2 - b^2)^{1/2}$ , B-largura experimental, b-largura determinada para uma substância padrão bem conhecida e bem cristalizada.

Os resultados apresentados na produção de fibras de carbono activadas foram obtidos por estabilização/carbonização sob azoto e activação com dióxido de carbono de fibras têxteis acrílicas comerciais, cedidas pela FISIFE-Fibras Sintéticas de Portugal (Barreiro), obtidas como resultado de uma copolimerização entre acrilonitrilo (~90%) e acetato de vinilo (~10%). Da composição das fibras também fazem parte outros aditivos e agentes branqueadores.

A escolha deste precursor teve como base o seguinte conjunto de factores:

- i) é um produto da indústria portuguesa, o que permite fortalecer a relação Universidade-Indústria, tantas vezes esquecida;
- ii) quando comparado com outros precursores este material apresenta baixo custo. Tal facto é de vital importância pois, como se referiu no início deste capítulo, um dos desafios a ser vencido é precisamente a produção de fibras de carbono activadas de menor custo para assim ser possível ampliar as suas aplicações;
- iii) as expectativas em relação ao produto final, na medida em que é conhecido que as fibras de poliacrilonitrilo são excelentes precursores para a produção de fibras de carbono e fibras de carbono activadas e que a utilização de outras fibras têxteis, nomeadamente materiais celulósicos (viscose, rayon), originam fibras de carbono activadas de excelentes características [60, 86].

A selecção criteriosa do referido precursor revelou-se de extrema importância dado que os estudos posteriormente desenvolvidos permitem à FISIFE ampliar os seus horizontes industriais.

O poliacrilonitrilo é actualmente o principal precursor para a produção de fibras de carbono de alto módulo o que se traduz na existência de numerosas publicações acerca desta matéria. Pelo contrário, no que concerne à utilização de fibras têxteis comerciais, como precursores de fibras de carbono activadas, praticamente não existem trabalhos publicados [20, 120], o que revela o carácter inovador deste trabalho. Saliente-se que a utilização das referidas fibras, com características físicas e químicas únicas, torna-as diferentes dos restantes materiais referenciados na

literatura, onde na maior parte dos casos são utilizados compostos modelo [307-310] ou de estrutura mais simples [113-115, 117, 311, 363], quer na estrutura do precursor quer no modo como essa estrutura evolui até chegar à fibra de carbono activada. Outro aspecto inovador foi a utilização de microondas na modificação dos materiais.

A utilização de fibras acrílicas como precursor é bastante interessante devido à elevada percentagem de azoto dos produtos finais, o que permite o seu uso privilegiado em várias aplicações em adsorção e catálise (por exemplo adsorção de  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , mercaptanos, vapores ácidos, etc.[29, 311, 363]). Este tipo de materiais tem também sido utilizado como peneiro molecular para separação e armazenamento de gases devido à uniformidade da estrutura microporosa e à versatilidade dos materiais, tal como já foi referido neste capítulo.



## 2

## PARTE EXPERIMENTAL



ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO.

## 2 – PARTE EXPERIMENTAL

No decorrer do trabalho experimental foi necessário instalar, colocar a funcionar e otimizar o espectrómetro de infravermelho com transformadas de Fourier, o analisador elementar, o aparelho automatizado de análise volumétrica, o analisador termogravimétrico e o forno horizontal com a respectiva instalação de gases.

### 2.1 – EQUIPAMENTO, REAGENTES E GASES

#### ◆ Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier

- ◆ Espectrómetro de infravermelho com transformadas de Fourier da Perkin Elmer modelo Paragon1000PC a funcionar com programa informático Spectrum v.1.10B.
- ◆ Empastilhador da Specac com 13mm de diâmetro.
- ◆ Prensa hidráulica da Specac, pressão máxima 15 toneladas.
- ◆ Balança Sartorius modelo BP211D ( $\pm 0.01\text{mg}$ ).
- ◆ Brometo de potássio para FTIR da Aldrich (grau de pureza >99%)

#### ◆ Análise elementar

- ◆ Analisador elementar da Eurovector modelo EuroEA (CHNS+O).
- ◆ Microbalança Sartorius modelo M2P ( $\pm 0.001\text{mg}$ ).
- ◆ Cápsulas de prata 3.5x5mm (para análise de oxigénio).
- ◆ Cápsulas de tungsténio 3.5x5mm (para análise de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre).
- ◆ Sulfanilamida utilizada como referência para a análise de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre (composição: 41.84% em carbono, 4.68% em hidrogénio, 16.27% em azoto, 18.62% em enxofre e 18.58% em oxigénio).
- ◆ Ciclohexanona-2,4-dinitro fenil hidrazona utilizada como referência para a análise de oxigénio (composição: 51.79% em carbono, 5.07% em hidrogénio, 20.14% em azoto e 23.00% em oxigénio).
- ◆ Hélio 4.6 da Linde (pureza 99.996%)
- ◆ Oxigénio 4.5 da Linde (pureza 99.995%)

◆ **Difracção de raios X**

- ◆ Difractómetro de pós Siemens modelo D5000 equipado com detector PSD e a utilizar como fonte de radiação um ânodo de cobre ( $K\alpha=0.15406\text{nm}$ ).

◆ **Microscopia electrónica de varrimento**

- ◆ Microcópico electrónico de varrimento Zeiss modelo DSM-942.

◆ **Análise termogravimétrica**

- ◆ Analisador termogravimétrico da Rheometric Scientific modelo TG1500+.
- ◆ Azoto N50 da Air Liquide (pureza 99.9990%)

◆ **Adsorção de azoto a 77K**

- ◆ Aparelho automatizado de análise volumétrica CE Instruments modelo Sorptomatic 1990 a funcionar com programa informático Sorptomatic1990 v.1.00.
- ◆ Azoto N50 da Air Liquide (pureza 99.9990%)
- ◆ Hélio 5.0 da Linde (pureza 99.9990%)

◆ **Estudo da cinética de adsorção de vários gases a 25°C**

- ◆ Instalação manual de análise volumétrica com volumes calibrados ( $V=81.8178 \times 10^3 \text{ cm}^3$ ) (ver secção 2.2.4).
- ◆ Sensor de pressão Barocel da Edwards modelo 570 (precisão  $\pm 0.05\%$  da leitura) com manómetro electrónico da Edwards modelo 1174.
- ◆ Sensor de pressão Pirani da Edwards modelo PRE10K (para pressões até  $10^{-3}$  mbar).
- ◆ Sensor de Pressão Penning da Edwards modelo CP25EK (para pressões entre  $10^{-2}$  a  $10^{-7}$  mbar).
- ◆ Banho termostatzado da Grant modelo LTD20G ( $-30^\circ\text{C}$  a  $+100^\circ\text{C} \pm 0.02^\circ\text{C}$ ).
- ◆ Sistema de vácuo composto por uma rotatória de dois estágios modelo E2M5 e uma difusora modelo EO2 da Edwards.
- ◆ Azoto C50 da Gasin (pureza 99.9990%)
- ◆ Hélio N55 da Air Liquide (pureza 99.9995%)
- ◆ Metano 4.5 da Linde (pureza 99.995%)
- ◆ Dióxido de carbono 4.5 da Linde (pureza 99.995%)

♦ Oxigénio N45 da Air Liquide (pureza 99.995%)

♦ **Tratamento térmico com o uso de microondas**

♦ Sistema de microondas multimodo com potência constante de 1000 W e frequência de 2450MHz (ver secção 2.2.3.1).

♦ Pirómetro óptico Minolta/Land modelo Cyclops 52.

♦ Azoto N50 da Air Liquide (pureza 99.9990%)

♦ **Análise do teor em cinzas, humidade e matéria volátil**

♦ Termobalança Leco modelo TGA-601.

♦ **Produção de fibras de carbono activadas**

♦ Forno horizontal da Termolab tipo TH (elemento de aquecimento: fio Kanthal APM, temperatura máxima 1350°C) com controlador de temperatura Eurotherm modelo 904 e tubo cerâmico de 100cm de tamanho. Comprimento da zona quente 20cm.

♦ Azoto N50 da Air Liquide (pureza 99.9990%)

♦ Dióxido de carbono C50L da Linde (pureza 99.9990%)

♦ **Uso geral**

♦ Balança analítica Mettler modelo Toledo AG245 ( $\pm 0.1$ mg)

♦ Estufa WTB-Binder ( $\pm 3^\circ\text{C}$ )

♦ Banho termostatzado com agitação Grant modelo SS40-D

♦ Microelectrodo de pH da Crison (diâmetro 3mm, volume de amostra  $>50\mu\text{L}$ ).

♦ Medidor de pH Crison modelo 2002 com compensador de temperatura ( $\pm 0.01/\text{pH}$ )

♦ Nitrato de sódio p.a. da Riedel-de-Haën,  $>99.5\%$  puro

♦ Benzeno p.a. da Fluka,  $>99.5\%$  puro

♦ Forno eléctrico convencional fabricado no nosso laboratório associado a um controlador de temperatura Eurotherm modelo 2116.

## **2.2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### **2.2.1 – Técnicas Instrumentais e Métodos Analíticos**

#### **2.2.1.1 – Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier**

A espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier foi realizada no modo absorção/transmissão através da análise das amostras preparadas em discos obtidos por diluição com brometo de potássio. A preparação das amostras foi efectuada pesando a quantidade de amostra e brometo de potássio necessárias para obter a proporção desejada e massa total por disco de 0.1700g. Esta mistura é de seguida triturada num almofariz de ágata até ficar homogénea e transferida para o empastilhador o qual é introduzido na prensa hidráulica. São aplicadas 10 toneladas durante 3 minutos por forma a obter um disco homogéneo. Estes discos são secos na estufa a 110°C durante 3 horas e arrefecidos até à temperatura ambiente num exsicador. Os espectros foram traçados utilizando como condições de operação uma resolução de  $8\text{cm}^{-1}$ , velocidade de varrimento de  $0.3\text{cm}^{-1}/\text{seg}$  e 100 varrimentos por cada amostra.

No início de cada série de espectros é traçado o espectro do fundo utilizando um disco de brometo de potássio que sofre o mesmo tratamento que os discos das amostras. Este fundo é automaticamente subtraído pelo programa de controlo do aparelho aos espectros das amostras.

O programa de controlo do aparelho, Spectrum v1.10B, tem também como funções traçar o espectro, realizar operações de melhoramento nos espectros e marcar as bandas de absorção/transmissão. Os espectros são melhorados efectuando uma normalização da linha de base e uma suavização do mesmo.

Com o objectivo de estabelecer quais as melhores condições de operação para o traçado dos espectros deste tipo de materiais foram realizados alguns testes preliminares a fim de otimizar o número de varrimentos, resolução, tempo de

secagem na estufa, verificar se seria conveniente efectuar a purga do compartimento da amostra com um gás inerte e determinar a melhor proporção amostra:KBr. A fim de estabelecer um ponto de partida foi efectuado um levantamento bibliográfico das condições mais utilizadas neste tipo de materiais [125, 126, 132-134, 236, 240-242, 255, 312, 313]. Foram utilizadas três amostras de diferentes origens (duas fibras de carbono activadas e um carvão activado comercial, Norit) por forma a estudar as condições a utilizar através da realização dos seguintes ensaios:

número de varrimentos – 50, 100, 200 e 300;

tempo de secagem – 2, 3 e 17 horas;

resolução – 2, 4, 8 e 16  $\text{cm}^{-1}$ ;

purga do compartimento da amostra com fluxo contínuo de azoto;

melhor proporção amostra:KBr.

As condições de operação descritas no início desta secção são o resultado das conclusões extraídas destes ensaios obtidas através da análise da qualidade dos espectros obtidos face ao tempo e ao consumo de gás (no caso da purga) envolvidos na sua realização. A purga do compartimento da amostra merece uma referência especial. Quando se utiliza esta purga os espectros apresentam a vantagem de não se verificar a ocorrência de bandas devido ao dióxido de carbono atmosférico, que no caso de não se efectuar a purga por vezes aparecem como resultado de o aparelho não estar numa sala climatizada de ambiente controlado e estar sujeito a variações bruscas no ambiente circundante. Contudo, decidiu-se não efectuar esta purga pois isso envolve custos adicionais que não se justificavam pois as bandas devido a este gás são perfeitamente identificáveis e ocorrem numa zona onde não existe sobreposição com bandas das amostras.

Para estudar a melhor proporção amostra:KBr partiu-se do valor 1:500 e testaram-se proporções menores e maiores (de 1:200 a 1:1000), para chegar à conclusão que, de facto, nos carvões activados da Norit esta é a melhor proporção enquanto que para as amostras de fibras de carbono activadas obtidas no decorrer deste trabalho a melhor proporção é 1:450. De realçar que os discos têm sempre massa total

constante e igual a 0.1700g, isto por forma a que tenham sempre aproximadamente a mesma espessura.

Com o objectivo de testar a reprodutibilidade e repetibilidade<sup>1</sup> do traçado dos espectros foram levados a cabo em várias réplicas os seguintes ensaios:

- i) repetibilidade - no mesmo dia (dia 1) foram traçados vários espectros da mesma amostra utilizando o mesmo disco (disco 1) e discos diferentes preparados com a mesma proporção de amostra:KBr;
- ii) reprodutibilidade – em dias diferentes (dias 2 a 5) foram traçados espectros da mesma amostra utilizando o disco 1 e discos preparados nos dias 2 a 5 com a mesma proporção amostra:KBr.

Os resultados mostraram óptima reprodutibilidade e repetibilidade.

### 2.2.1.2 – Difracção de raios X

Os difractogramas foram obtidos no Instituto Nacional del Carbón em Oviedo (Espanha). As amostras após serem trituradas num almofariz de ágata são colocadas no porta amostras por forma a que a superfície fique o mais regular e horizontal possível. Os difractogramas foram obtidos utilizando como fonte de raios X um ânodo de cobre ( $\lambda=0.15406\text{nm}$ ) entre ângulos de  $6.000^\circ$  e  $55.005^\circ$  com um incremento angular de  $0.015^\circ$  e um tempo de incremento 3.0 segundos. As condições de operação do aparelho e a análise dos dados obtidos são estabelecidas e efectuada através do programa informático DIFFRAC AT v.3.30 da Siemens.

---

<sup>1</sup> Os termos reprodutibilidade e repetibilidade embora sejam por vezes usados de um modo indiscriminado têm de facto significados diferentes [314], o primeiro está relacionado com a precisão e implica repetir a mesma experiência em dias e horas diferentes por forma a verificar se os resultados são afectados por erros ao acaso {por exemplo condições laboratoriais (temperatura, humidade, etc...) diferentes}. Pelo contrário a repetibilidade está relacionada com existência de erros sistemáticos e pode ser avaliada pela repetição de ensaios no mesmo dia. Os ensaios efectuados denominam-se réplicas.

### **2.2.1.3 – Microscopia electrónica de varrimento**

A Microscopia electrónica de varrimento foi realizada no Instituto Nacional del Carbón em Oviedo (Espanha). As amostras foram trituradas num almofariz de ágata até à obtenção de um pó, seguidamente foram colocadas no porta-amostras do microscópio e recobertas com ouro. As imagens foram obtidas utilizando o modo de obtenção de imagem através de electrões secundários (*“secondary electron imaging mode”*).

### **2.2.1.4 – Análise termogravimétrica dos precursores**

A análise termogravimétrica dos precursores foi executada colocando cerca de 10mg de amostra no porta-amostras da termobalança e aquecendo até 1300°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/min sob fluxo de azoto 20cm<sup>3</sup>/min. A massa inicial e a sua evolução com o aumento da temperatura é determinada directamente pela termobalança.

### **2.2.1.5 – Análise do teor em cinzas, humidade e matéria volátil**

A análise do teor em cinzas, humidade e matéria volátil das amostras foi efectuada no Instituto Nacional del Carbón em Oviedo (Espanha) utilizando uma termobalança Leco TGA-601. Foram colocadas na termobalança 100-200mg de amostra, a qual é aquecida sob fluxo de azoto até 105°C e depois até 900°C para se determinar respectivamente o teor em humidade e matéria volátil. O conteúdo em cinzas é determinado através da combustão da amostra ao ar a 800°C.



### 2.2.1.6 – Análise elementar

A análise da composição elementar foi realizada através da pesagem de aproximadamente 2 a 6mg de amostra, com uma precisão de 0.001mg. A amostra é colocada numa pequena cápsula de tungsténio ou de prata respectivamente para a análise de carbono, hidrogénio, azoto, enxofre (CHNS) e oxigénio (O) a qual é fechada e inserida no amostrador automático do aparelho. A análise de cada amostra é efectuada em triplicado (ver tabela 2.1) tendo-se utilizado o critério de rejeição baseado na distribuição t de Student [315, 316]<sup>2</sup>. Em cada série de determinações é utilizada uma substância referência (sulfanilamida para a determinação de (CHNS) e ciclohexanona-2,4-dinitro fenil hidrazona para a determinação de (O)), que serve como padrão para o cálculo das quantidades dos elementos nas amostras, e um branco constituído por uma cápsula vazia. O programa de controlo do aparelho, Callidus v.2E2, efectua também a aquisição de dados e a integração das bandas cromatográficas por forma a produzir um relatório com os resultados das quantidades de cada elemento. Para cada elemento a área do branco é automaticamente deduzida na referência e nas amostras.

Esta análise é efectuada por combustão dinâmica da amostra a 1040°C, na presença de oxigénio e do gás de arraste (hélio) seguida de análise cromatográfica a 60°C dos gases produzidos utilizando uma coluna empacotada e um detector de condutividade térmica. Para efectuar a análise de (CHNS) e de (O) são utilizadas colunas cromatográficas e tubos de combustão distintos, sendo necessário trocar estes dois componentes sempre que se pretende permutar o tipo de análise.

---

<sup>2</sup> O critério de rejeição teve como base  $|X - X_m| > 4.30s$ , onde X-valor a analisar,  $X_m$ -média aritmética dos valores, s-desvio padrão dos valores não discrepantes. Em virtude de termos três determinações o parâmetro t de Student para um grau de confiança de 95% toma o valor de 4.30.

**Tabela 2.1 – Exemplo do esquema utilizado na análise da composição elementar.**

Posição no amostrador	Tipo de análise	Posição no amostrador	Tipo de análise
1	By pass	8	Amostra 1
2	By pass	9	By pass
3	Branco	10	Amostra 2
4	Referência	11	Amostra 2
5	By pass	12	Amostra 2
6	Amostra 1	13	By pass
7	Amostra 1	...	...

### 2.2.1.7 – Adsorção de azoto a 77K

A adsorção de azoto a 77K foi efectuada num aparelho volumétrico automatizado após desgaseificar cerca de 0.2g de amostra, pesada com uma precisão de 0.1mg, a 380°C durante 2 horas até um vazio residual de  $5 \times 10^{-6}$  mbar. As condições de operação para o traçado das isotérmicas de adsorção (tabela 2.2) são introduzidas utilizando o programa Sorptomatic1990 v.1.00, o qual é também utilizado para produzir a isotérmica de adsorção em ficheiros de formato \*.199 e \*.txt. O volume “morto” é determinado após a isotérmica de adsorção de azoto no mesmo sistema por adsorção de hélio a 77K. Os resultados obtidos referem-se à massa final da amostra desgaseificada.

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K foram analisadas segund os métodos  $\alpha_s$ , Dubinin-Radushkevich (DR) e Brunauer-Emmett-Teller (BET) por forma a caracterizar a porosidade dos materiais.

**Tabela 2.2** - Condições de operação para o traçado de isotérmicas de adsorção de azoto a 77K.

	1º segmento	2º segmento	3º segmento	Desadsorção
Nº de pontos	-1	25	30	15
Desvio permitido	0.02	0.05	0.05	0.1
Tempo de equilíbrio /min	2	2	2	2
Região de $p/p^0$	0.02	0.2	Saturação	-

Pressão de admissão inicial de gás      150mbar

**Nota:** Na tabela a designação “-1” significa que o aparelho em cada admissão introduz sempre uma quantidade igual de gás até ao fim do segmento em causa, esta quantidade é igual à pressão de admissão inicial de gás. Para o caso de ter um número definido de número de pontos no segmento o aparelho, com base nos pontos anteriores, determina qual a pressão que será necessário introduzir por forma a realizar o número de pontos definidos.

#### 2.2.1.8 – Determinação do ponto de carga zero

O ponto de carga zero foi determinado através do método das titulações mássicas proposto por Noh e Schwarz [219] e adaptado por Carrott e colaboradores [218]. Num erlenmeyer de 100mL coloca-se 0.3g de amostra e 5.0mL de solução aquosa de nitrato de sódio 0.10M. A suspensão é introduzida num banho termostatizado com agitação a 25°C durante 48 horas. Após este período as suspensões são filtradas por papel de filtro Whatman #1 e o pH determinado no filtrado. Por cada série de determinações é colocado em agitação um erlenmeyer só com nitrato de sódio, o qual sofre o mesmo tratamento que as suspensões, por forma a servir como branco. Notou-se que em todas as determinações efectuadas o pH dos brancos utilizados era igual ( $\pm 0.3/pH$ ) antes e após a agitação.

## 2.2.2 – Produção de fibras de carbono activadas

### 2.2.2.1 – Precursores utilizados

Os precursores utilizados para a produção das fibras de carbono activadas foram fibras têxteis comerciais cedidas pela FISIFE - Fibras Sintéticas de Portugal, S.A.. De acordo com o fabricante estas fibras são produzidas a partir dos monómeros acrilonitrilo (cerca de 90%) e acetato de vinilo (cerca de 10%) e apresentam as características constantes na tabela 2.3. De realçar que estes precursores foram recolhidos na fábrica da FISIFE (Barreiro, Portugal) à saída do processo de fabrico da fibra. Assim, apresentam-se com um aspecto heterogéneo, contendo zonas mais e menos densas. Estas fibras têm um perfil em forma de feijão, tal como se pode observar na figura 2.1, perfil este que se mantém mesmo após a obtenção das fibras de carbono activadas (ver secção 3.2.3.4).

**Tabela 2.3 – Características dos precursores utilizados.**

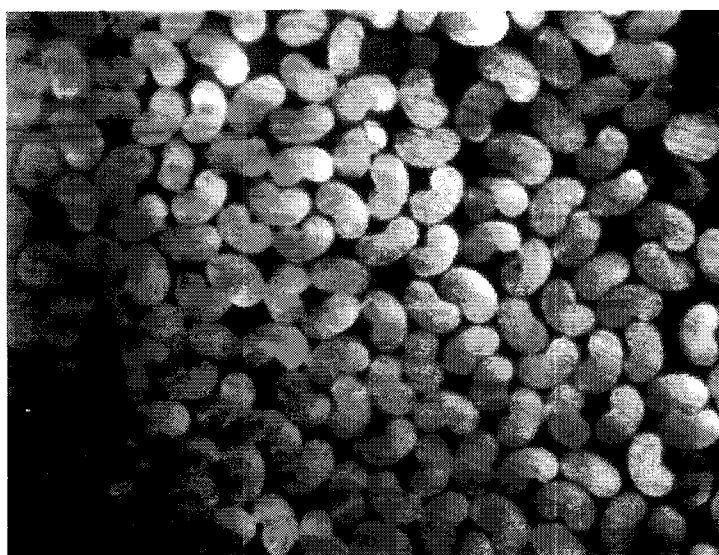
Precursor	Aspecto	Características	Observações
F1 e F1N	Brilhante	Filamentos de comprimentos variados (aproximadamente entre 76 e 127mm) com 3.3 dtex <sup>3</sup> .	Contém alguns aditivos em baixa percentagem
		Filamentos com cerca de 60mm de comprimento com 3.3 dtex.	Contém aditivos nomeadamente quantidades vestigiais de dióxido de titânio como agente branqueador.
F2	Mate		

Estas fibras foram recolhidas em alturas diferentes, F1 e F2 em 1995 e F1N em 1999. Neste intervalo de tempo a FISIFE alterou o processo de fabrico das fibras acrílicas, o que significa que embora as fibras F1 e F1N tenham as mesmas características e composição podem ser consideradas fibras diferentes no sentido

<sup>3</sup> 3.3 dtex= 3.3g/10000m de fibra, é proporcional à espessura da fibra.

que levam à obtenção de fibras de carbono activadas com características distintas, tal como é possível observar no capítulo três.

Esta mudança de tecnologia de produção explica as diferenças encontradas nas fibras de carbono activadas obtidas com estas duas fibras. Watt [317] verificou que fibras de carbono obtidas a partir de fibras acrílicas em que o precursor era igual mas o processo de fabrico ligeiramente diferente tinham características físicas diferentes, por exemplo o aumento do estiramento durante o processo de "*spinning*" leva a um aumento do modulo de Young das fibras de carbono produzidas.



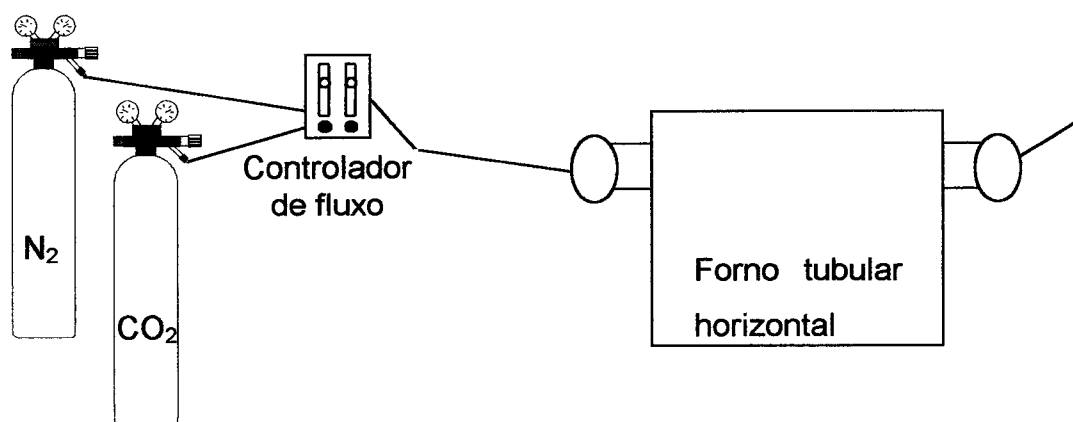
**Fig. 2.1** – Perfil das fibras acrílicas utilizadas como precursores. Fotografia obtida por microscópio óptico com ampliação de 200x e cedida por FISIFE.

### **2.2.2.2 – Estabilização, carbonização e activação**

Para a produção das fibras de carbono activadas foi utilizado um forno tubular da Termolab com um tubo de cerâmica de 1m de comprimento e 60mm de diâmetro acoplado a uma instalação de gases, composta por um sistema de transporte dos gases e um controlador de fluxo (figura 2.2). Inicialmente determinou-se a temperatura interna do forno por forma a se conhecer a posição e comprimento da

zona quente de temperatura constante (neste caso esta zona tem cerca de 20cm). O medidor de fluxo da instalação foi também calibrado para os gases a utilizar recorrendo a um fluxímetro de bolha de sabão.

Cerca de 12g de precursor são colocados numa barquinha de aço com as extremidades perfuradas (por forma a facilitar a passagem do gás pela amostra) e esta barquinha colocada no centro da zona quente de temperatura constante. As fibras de carbono activadas são produzidas efectuando uma estabilização a 300°C durante 2 horas sob um fluxo constante de azoto 85cm<sup>3</sup>/min, partindo da temperatura ambiente e efectuando uma taxa de aquecimento de 1 °C/min. As fibras são em seguida carbonizadas aquecendo 5°C/min até 800°C e mantendo esta temperatura durante 1 hora sob fluxo constante de azoto 85cm<sup>3</sup>/min. O rendimento da carbonização<sup>4</sup> situou-se em todas as fibras em 50-52%, sendo estes valores obtidos em ensaios efectuados só com a carbonização das amostras. A activação foi efectuada através da subida da temperatura a uma taxa de 15°C/min até 900°C após o que se permutou o gás para dióxido de carbono 85cm<sup>3</sup>/min. Esta temperatura é

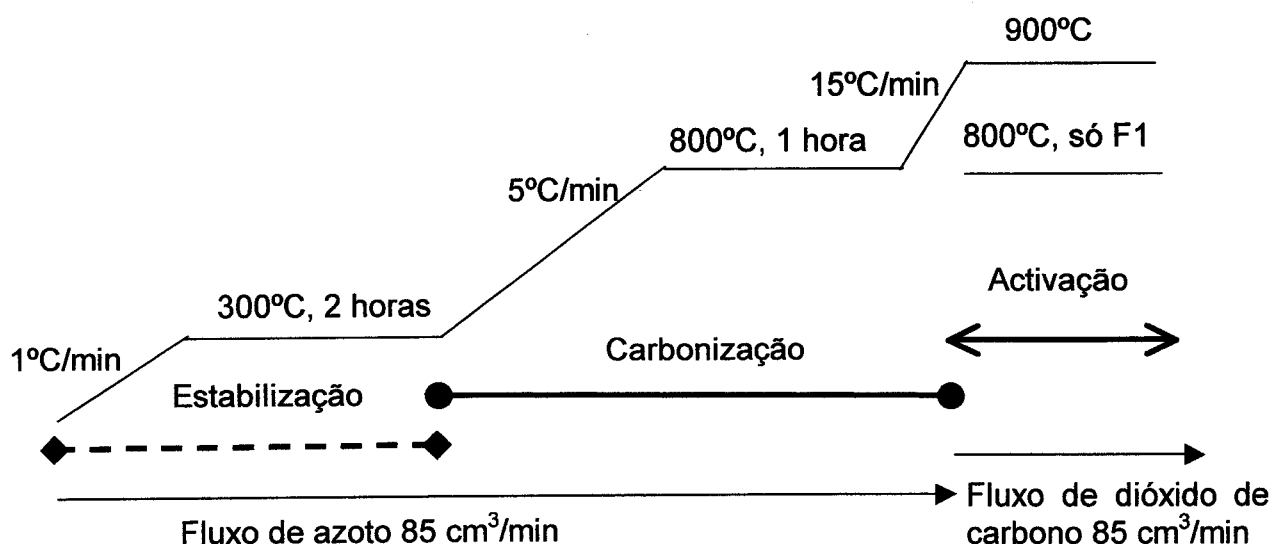


**Fig. 2.2** – Representação da instalação utilizada para a produção das fibras de carbono activadas.

<sup>4</sup> Rendimento de carbonização( $\eta_{car}$ )=( $m_f/m_i$ )x100,  $m_f$ -massa após a carbonização,  $m_i$ -massa antes da carbonização.

mantida durante o tempo apropriado para obter graus de queima<sup>5</sup> entre 10 e 90% (indicados na designação das amostras). No final da activação permuta-se novamente o fluxo gasoso para azoto 85cm<sup>3</sup>/min e deixa-se arrefecer até 50°C sendo então as amostras retiradas do forno e guardadas em frascos selados à temperatura e atmosfera ambiente. Para o precursor F1 foi também efectuada a activação a 800°C nos moldes atrás descritos. As condições usadas e as correspondentes designações das amostras estão indicadas na tabela 2.4.

A caracterização da estrutura porosa das amostras de fibras de carbono activadas foi efectuada através do traçado de isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, as quais são analisadas segundo os métodos  $\alpha_s$ , DR e BET. A caracterização química foi efectuada através da determinação da composição elementar, do ponto de carga zero e por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier. Em nove amostras foi ainda analisada a sua estrutura física utilizando a difracção de raios X e



**Fig. 2.3** – Representação das condições de produção das fibras de carbono activadas.

<sup>5</sup> Grau de queima= $((m_c-m_a)/m_c) \times 100$ ,  $m_a$ -massa após a activação,  $m_c$ -massa do produto carbonizado calculada a partir da massa de precursor e do rendimento da carbonização, para cada fibra considera-se que o rendimento da carbonização é sempre constante em todos os ensaios.

**Tabela 2.4 – Condições de activação e designação das amostras**

Precursor	Temperatura de activação / °C	Tempo de activação / horas	Grau de Queima / % (m/m)	Designação da amostra
FA1	900	0	0	F1-0
		0.5	14	F1-14
		1	23	F1-23
		2	37	F1-37
		3	40	F1-40
		5	53	F1-53
		8	64	F1-64
		9	76	F1-76
		12	90	F1-90
	800	1	10	F1-8-10
		2	11	F1-8-11
		5	22	F1-8-22
		9	32	F1-8-32
		14	50	F1-8-50
		18	52	F1-8-52
		25	61	F1-8-61
		36	77	F1-8-77
FA1N	900	0	0	F1N-0
		1	12	F1N-12
		1.5	25	F1N-25
		2	36	F1N-36
		3	40	F1N-40
		5	51	F1N-51
		7	61	F1N-61
		9	85	F1N-85
FA2	900	0	0	F2-0
		1	12	F2-12
		2	26	F2-26
		2.5	30	F2-30
		3	41	F2-41
		5	48	F2-48
		7	66	F2-66
		8	74	F2-74
		9	94	F2-94

a microscopia electrónica de varrimento e estudada a cinética de adsorção de vários gases. Os precursores foram sujeitos a análise elementar, espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier e análise termogravimétrica.



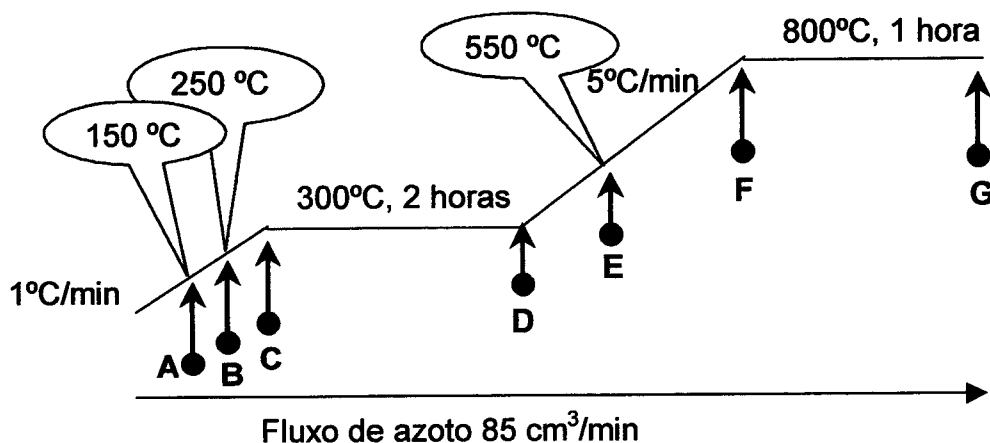
As condições de produção das fibras de carbono activadas, nomeadamente as condições a utilizar na estabilização, foram estabelecidas com base na pesquisa bibliográfica realizada (ver introdução) e na realização de alguns ensaios preliminares. Um destes ensaios consistiu em produzir uma amostra carbonizada sem estabilização, tendo-se verificado que o produto final apresentava um aspecto duro e de características porosas e químicas sem interesse. Tal como está descrito na introdução a estabilização pode ser realizada por via oxidativa ou não-oxidativa. No nosso caso, optámos por realizar a estabilização com azoto pois, para além de os resultados serem semelhantes à estabilização oxidativa, as instalações de que dispomos para produção de materiais de carbono estão optimizadas para funcionar com azoto, dióxido de carbono e vapor de água. Desta forma este procedimento foi adoptado por ser o mais fácil, rápido e barato.

A temperatura usada na estabilização foi apoiada nos estudos de termogravimetria levados a cabo nos precursores. Estes estudos mostraram que nestas condições a perda de massa a 300 °C era de aproximadamente 5% (ver secção 3.2.1).

### **2.2.2.3 - Estudo da evolução da estrutura química do precursor à fibra carbonizada**

Com o objectivo de estudar a evolução da estrutura química desde o precursor até à fibra carbonizada foram retiradas amostras em vários pontos do processo de produção (figura 2.4) efectuando um ensaio para cada ponto. Após a amostra ter atingido a temperatura pretendida foi puxada para a zona fria do forno por forma a ter um arrefecimento rápido sob atmosfera controlada. Nestas amostras foi determinada a composição elementar e a química superficial por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier.

Este estudo completa-se com os resultados obtidos com as várias fibras de carbono activadas obtidas a diferentes graus de queima.

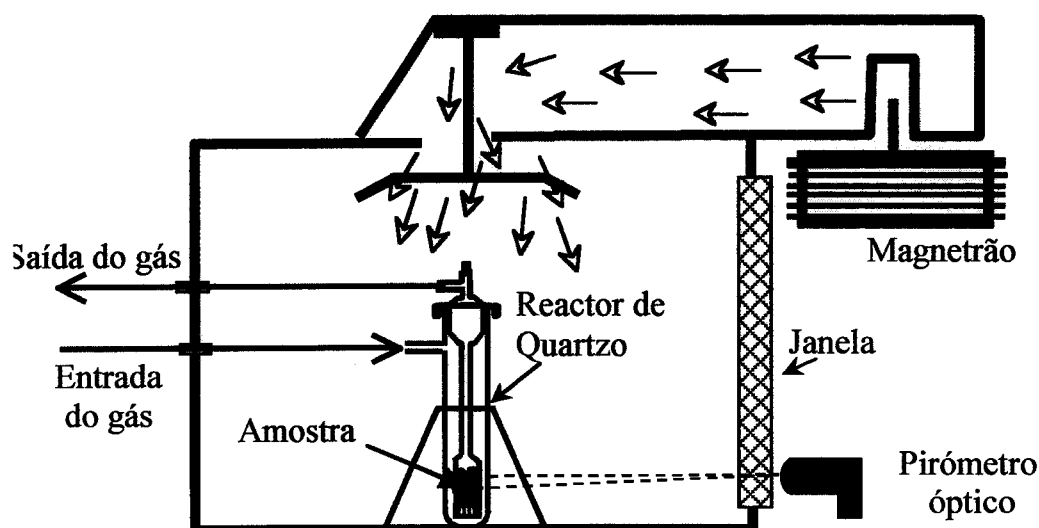


**Fig. 2.4** – Amostras retiradas para estudar a evolução química da estrutura desde o precursor até à fibra carbonizada. A recolha no ponto A só foi efectuada na F1N.

## 2.2.3 – Modificação de fibras de carbono activadas

### 2.2.3.1 – Tratamento térmico em forno microondas

Os tratamentos térmicos através da utilização de microondas foram realizados no Instituto Nacional del Carbón (Oviedo, Espanha). Estes tratamentos foram executados num sistema de microondas multimodo com uma potência constante de 1000W e uma frequência de 2450MHz (ver figura 2.5). Com o objectivo de garantir uma atmosfera inerte dentro da cavidade do aparelho de microondas faz-se passar um fluxo de azoto 100cm³/min uma hora antes do tratamento, durante o mesmo e no período de arrefecimento. A temperatura da amostra é determinada por um pirómetro óptico de infravermelho, cuja leitura directa é correspondente à superfície externa do reactor de quartzo. Podemos considerar que a temperatura da amostra é cerca de 100°C mais elevada que este valor.



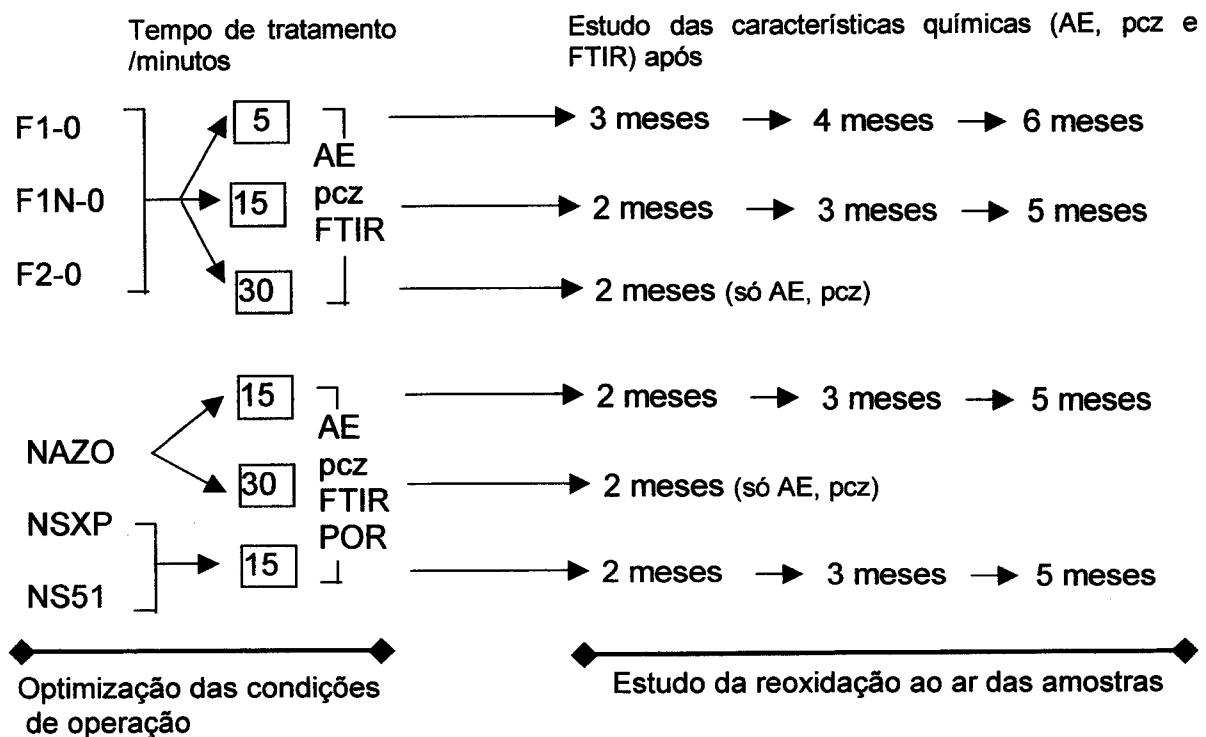
**Fig. 2.5** – Diagrama do aparelho de microondas utilizado (adaptado de 177)

As amostras são primeiro trituradas num almofariz de ágata até um tamanho inferior a 1mm. Os tratamentos são efectuados sempre na mesma massa de amostra (~2g) pesando-se a amostra antes ( $m_o$ ) e depois ( $m_f$ ) do tratamento por forma a ser calculado o rendimento do processo  $\{(m_f/m_o) \cdot 100\}$ . Após os tratamentos as amostras são guardadas 28 dias em frascos selados e depois analisadas no que concerne às suas propriedades químicas e estrutura porosa.

Com o objectivo de otimizar as condições de operação, neste caso o tempo a que as amostras estão sujeitas ao tratamento térmico e também estudar a reoxidação das amostras ao ar com o tempo de armazenagem foram realizados estudos nas amostras carbonizadas dos três precursores (F1-0, F1N-0 e F2-0) e também em três amostras de carvões activados da NORIT: Norit AZO (Nazo), Norit S51 (NS51) e Norit SX+ (Nsxp) de acordo com o esquema ilustrado na figura 2.6. O tempo de tratamento, em minutos, está incluído na designação das amostras a utilizar (por exemplo F1-0m15 significa 15 minutos de tratamento em microondas da amostra F1-0).

Após esta optimização foram seleccionadas 9 amostras de fibras de carbono activadas (F1N-12, F1N-36, F1N-61, F2-26, F2-48, F2-74, F1-37, F1-53 e F1-76) para serem submetidas a 15 minutos de tratamento térmico em microondas,

seguindo-se a evolução da temperatura da amostra ao longo do tratamento. Estas amostras foram caracterizadas de forma a conhecer a sua estrutura porosa e química, respectivamente através da realização de isotérmicas adsorção de azoto a 77K e análise elementar, determinação do ponto de carga zero e espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier



**Fig. 2.6** – Estudos realizados para a otimização das condições de operação do tratamento térmico em microondas e para o estudo da reoxidação das amostras tratadas (AE-análise elementar, pcz-ponto de carga zero, FTIR-espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier por absorção/transmissão, POR-estudo da porosidade através da adsorção de azoto a 77K e análise das isotérmicas).

### **2.2.3.2 – Tratamento térmico em forno convencional**

Os tratamentos térmicos foram realizados nas mesmas instalações utilizadas para a produção das fibras de carbono activadas (ver secção 2.2.2.2). O tratamento foi efectuado a 1000°C durante 2 horas com uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de azoto 85 cm<sup>3</sup>/min. No período de arrefecimento as amostras permanecem no forno sob fluxo de azoto, sendo retiradas quando atingem 50°C. Este tipo de tratamento foi realizado em duas amostras F1-37 e F1-76.

### **2.2.3.3 – Deposição de carbono por pirólise de benzeno**

As condições de deposição usadas foram baseadas em estudos anteriormente realizados nas mesmas instalações e utilizando como suporte fibras de carbono activadas produzidas a partir de poliéster de características próximas às fibras de carbono activadas por nós utilizadas [318].

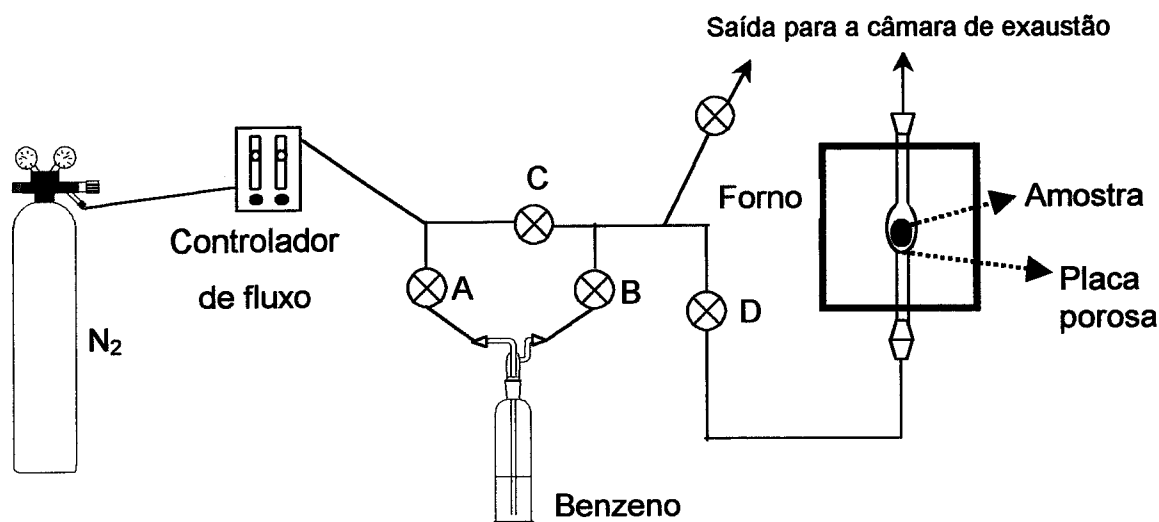
Os estudos de deposição de carbono por pirólise de benzeno foram efectuados num forno eléctrico convencional utilizando a montagem ilustrada na figura 2.7. Foram realizados ensaios de deposição na amostra F1-53 com 10 minutos cada a 800°C com fluxo de azoto de 60cm<sup>3</sup>/min e 120cm<sup>3</sup>/min e a 900°C com fluxo de azoto de 120cm<sup>3</sup>/min. A temperatura máxima atinge-se com uma taxa de aquecimento de 4°C/min.

Inicialmente faz-se passar azoto pelo recipiente que contém o benzeno por forma a saturar o vapor de benzeno e a purgar a instalação e o recipiente. De seguida o recipiente com o benzeno é isolado e procede-se ao aquecimento da amostra realizado sob fluxo de azoto com um caudal igual ao utilizado no decorrer da deposição. Após se atingir a temperatura de deposição faz-se passar o fluxo de azoto pelo recipiente que contém o benzeno de modo a que este seja conduzido até à amostra. Esta operação traduz-se na abertura das torneiras A e B e no fecho da torneira C (ver figura 2.7). Após o tempo de deposição pretendido volta-se a isolar o

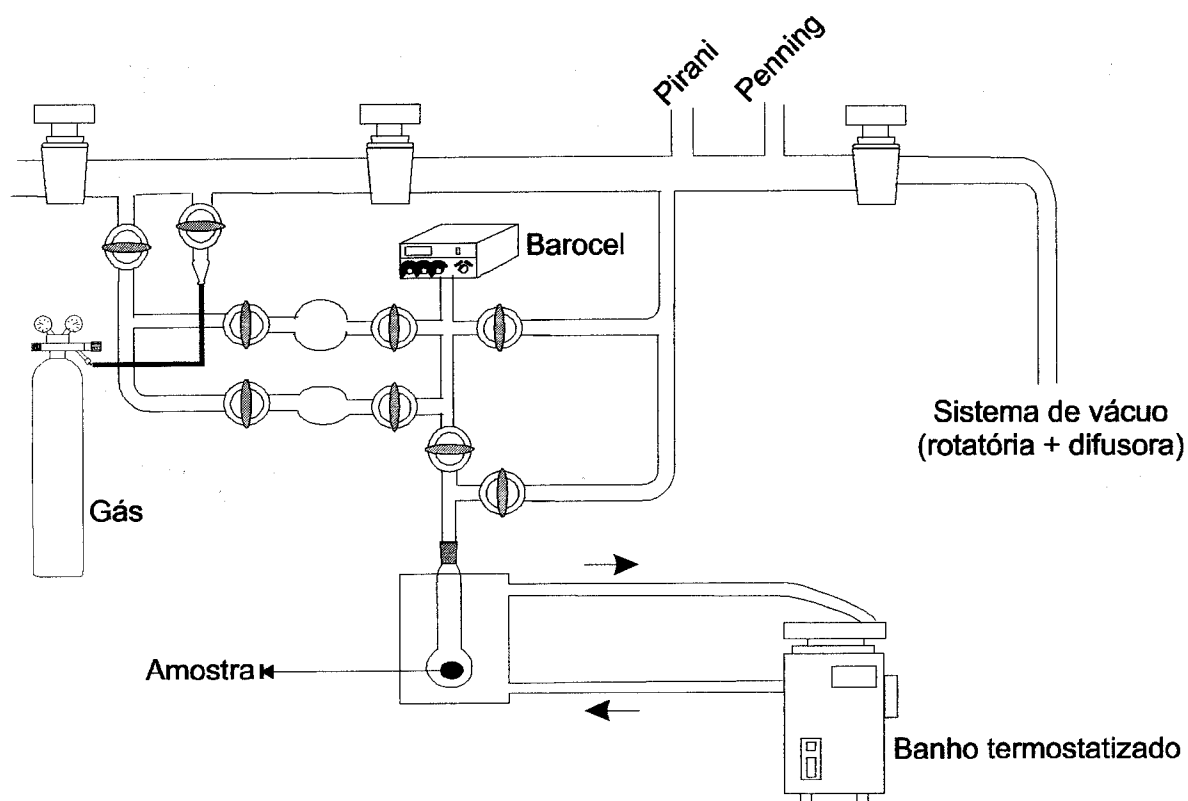
receptiente com benzeno e deixa-se a amostra arrefecer até cerca de 50°C sob fluxo de azoto.

#### **2.2.4 – Estudos cinéticos de adsorção de vários gases**

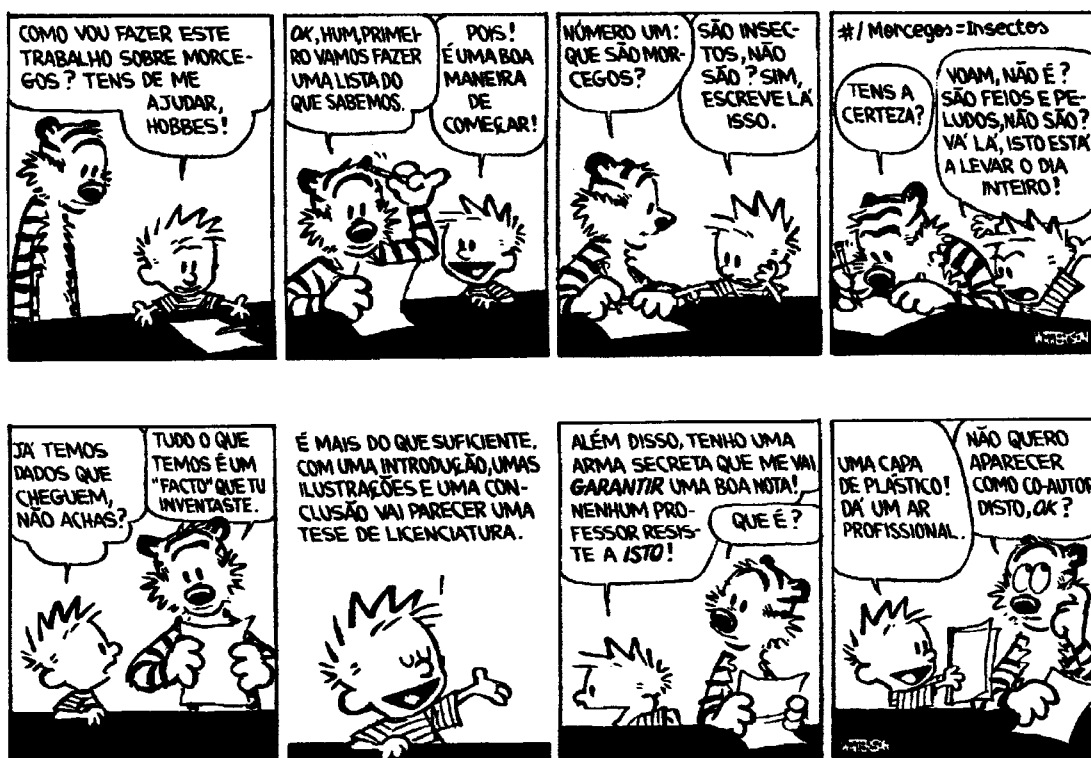
Com o objectivo de estudar as propriedades de peneiro molecular das amostras foram realizados estudos da cinética de adsorção a 25°C dos seguintes gases: azoto, oxigénio, metano e dióxido de carbono. Para este estudo foi utilizada uma instalação manual volumétrica (ver figura 2.8) composta por um sistema de vácuo, sensores de pressão, instalação em vidro e volumes calibrados ( $V=81.8178\text{cm}^3$ ). As amostras são desgaseificadas a 300°C durante 1 hora com uma taxa de aquecimento de 3°C/min até uma pressão de  $4 \times 10^{-4}$  mbar. Após a amostra estar desgaseificada é colocada a 25°C durante 1 hora antes de iniciar os estudos de adsorção. Após ser atingido o equilíbrio térmico é efectuada a admissão de uma pressão constante de gás ( $955.4 \pm 0.2$  mbar) seguindo-se a evolução da pressão ao longo do tempo de adsorção fazendo leituras de 5 em 5 segundos até aos 5 minutos e de 30 em 30 segundos até aos 15 minutos. A pressão é lida directamente na unidade de leitura do sensor de pressão Barocel. Entre o estudo de adsorção de dois gases a amostra é desgaseificada a 150°C durante 1 hora com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.



**Fig. 2.7** – Diagrama da instalação utilizada para efectuar a deposição de carbono por pirólise de benzeno



**Fig. 2.8** – Diagrama da instalação manual de análise volumétrica utilizada para realizar os estudos cinéticos de adsorção.





ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO.

### 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 - ESTUDO DA EVOLUÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO PRECURSOR À FIBRA CARBONIZADA

Com o objectivo de determinar um possível caminho para as transformações termoquímicas que ocorrem desde o precursor até à fibra carbonizada foi efectuada a recolha de várias amostras ao longo do processo de estabilização e carbonização as quais foram analisadas por FTIR e composição elementar. Este procedimento já foi descrito na secção 2.2.2.3., sendo contudo de relembrar aqui a designação adoptada para cada ponto de recolha: A $\Rightarrow$ 150°C (só F1N), B $\Rightarrow$ 250°C, C $\Rightarrow$ 300°C (início da estabilização), D $\Rightarrow$ 300°C 2horas (fim da estabilização), E $\Rightarrow$ 550°C, F $\Rightarrow$ 800°C (início da carbonização), G $\Rightarrow$ 800°C 1hora (fim da carbonização).

A formulação de tendências gerais na química da produção de materiais de carbono a partir de polímeros é limitada quer pela falta de estudos sistemáticos quer pela dificuldade, ou mesmo impossibilidade, em comparar resultados de diferentes experiências [137]. Desta forma, torna-se necessário efectuar este estudo para os precursores utilizados, tanto mais que estes são fibras acrílicas têxteis comerciais com características próprias e únicas. Pretendemos também efectuar este estudo nas condições reais utilizadas para a produção das fibras de carbono activadas, isto é, utilizando o mesmo forno tubular e fluxo de azoto. De realçar que provavelmente estas condições são únicas e não comparáveis com as referenciadas nos artigos publicados sobre esta matéria.

No decurso desta secção serão efectuadas algumas comparações com estudos já publicados sobre a degradação térmica deste tipo de materiais poliméricos. Contudo, esta comparação só pode ser efectuada em termos muito genéricos e com algumas precauções por forma a precaver as diferenças de procedimentos. Geralmente os trabalhos já publicados limitam-se ao estudo do processo de estabilização, em condições experimentais bastante diferentes das nossas e com materiais mais simples. Por exemplo Sivy e Coleman publicaram nos anos 80 uma

série de artigos [132-135] sobre a degradação de poliacrilonitrilo e vários copolímeros na forma de filme sob pressão reduzida a 200 °C.

Com base na composição elementar das fibras originais (tabela 3.1) e assumindo que todo o azoto provém do monómero acrilonitrilo e todo o oxigénio do comonómero acetato de vinilo podemos, a partir da relação (3.1), efectuar uma estimativa da constituição das fibras (tabela 3.1). Esta estimativa só pode ser encarada como uma aproximação pois não considera os aditivos presentes nas fibras, nomeadamente o dióxido de titânio presente na F2. Podemos também dizer que a aproximação será mais fidedigna no caso de F1 e menos nos casos F1N e F2 pois, com base nos dados da tabela 3.1, podemos verificar que a soma das percentagens obtidas para cada elemento são F1-99.992%, F1N-97.354% e F2-97.957%. Estas diferenças podem ser explicadas com base nos diferentes aditivos presentes nas amostras uma vez que os aditivos são, regra geral, compostos inorgânicos não detectados pelo método de análise elementar utilizado. Ainda assim podemos dizer que esta estimativa é consistente com os espectros FTIR obtidos nas fibras originais (anexo A1, figura A1.1) pois estes espectros mostram para cada fibra bandas iguais de intensidade idêntica.

$$AN = \frac{(53/14)x\%N}{(53/14)x\%N + (86/32)x\%O} \times 100 \quad (3.1)$$
$$AV = \frac{(86/32)x\%O}{(53/14)x\%N + (86/32)x\%O} \times 100$$

Onde, AN e AV são respectivamente as percentagens de acrilonitrilo e acetato de vinilo na fibra original, 53 e 86 as massas molares de acrilonitrilo e acetato de vinilo, 14 e 32 as massas correspondentes à quantidade de azoto e oxigénio presente em uma mole de monómeros, %N e %O as percentagens mássicas de azoto e oxigénio determinadas por análise elementar das fibras.

Com o objectivo de realçar as alterações da estrutura química podemos representar os resultados da composição elementar através das relações atómicas referidas ao

**Tabela 3.1** – Composição elementar das fibras originais e estimativa da sua constituição.

Fibra	Composição elementar / %(m/m)				Estimativa da constituição das fibras
	C	H	N	O	
F1	64.213	5.910	26.323	3.546	91.3%AN + 8.7%AV
F1N	64.646	5.473	22.923	4.312	88.2%AN + 11.8%AV
F2	64.573	5.771	23.359	4.254	88.5%AN + 11.5%AV

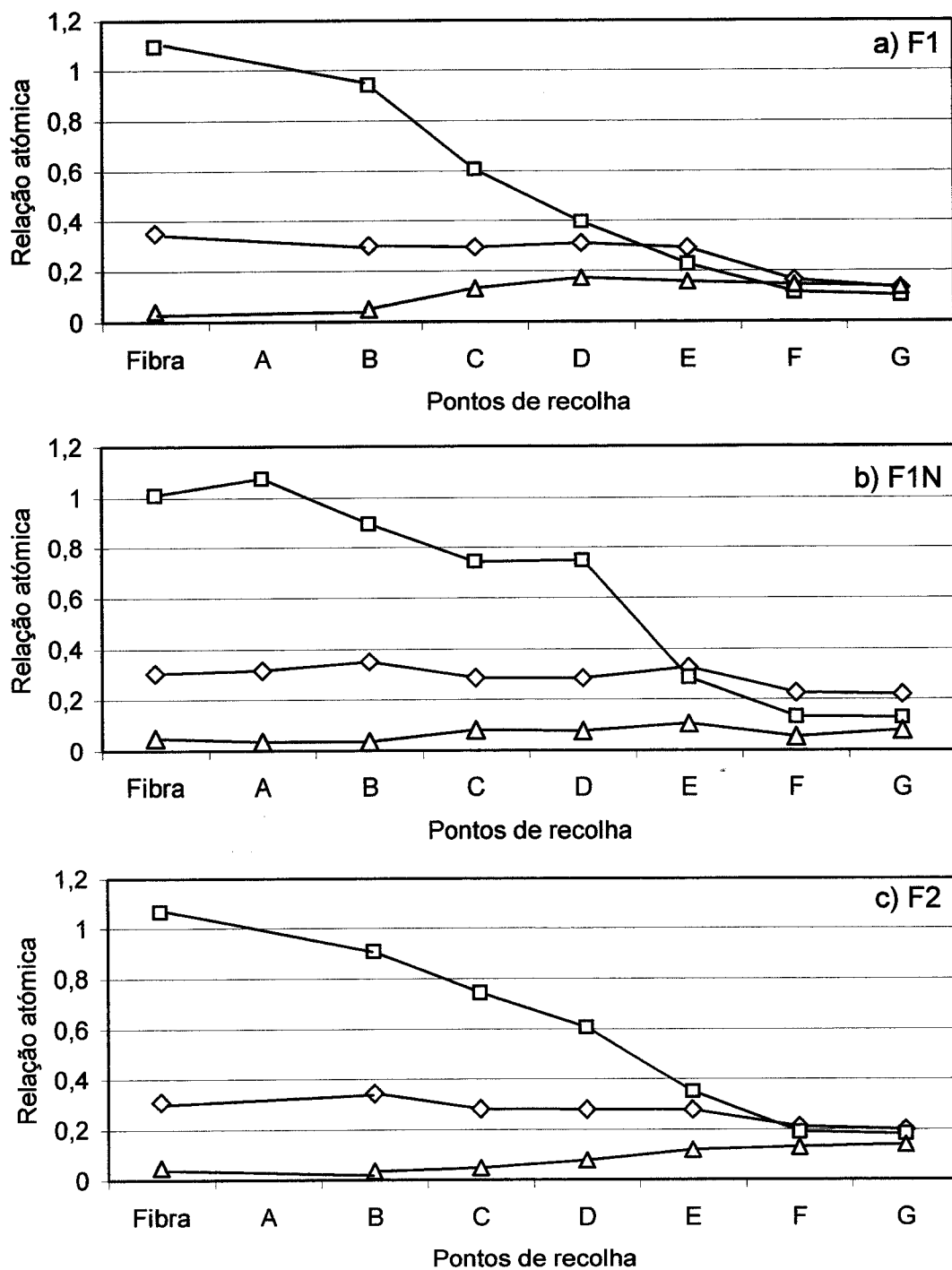
carbono (figura 3.1), isto é número de átomos de hidrogénio, azoto e oxigénio por cada átomo de carbono, determinadas através da relação 3.2.

$$\frac{Y}{C} = \frac{\frac{\%Y}{M_{m(Y)}}}{\frac{\%C}{M_{m(C)}}} \quad (3.2)$$

Onde, Y/C é a relação atómica do elemento Y, %Y e %C as percentagens mássicas de Y e carbono determinadas por análise elementar e  $M_{m(Y)}$  e  $M_{m(C)}$  as massas molares de Y e carbono.

De notar que a relação atómica H/C está relacionada com os processos de ciclização e desidrogenação. Quando ocorre ciclização da estrutura a quantidade de hidrogénio por átomo de carbono aumenta enquanto que na desidrogenação esta quantidade irá diminuir. Quando os processos ocorrem em simultâneo a tendência mostrada será o reflexo destas duas contribuições.

O oxigénio presente nas amostras tem origem no precursor (mais concretamente no monómero acetato de vinilo) e no facto de o ambiente dentro do forno tubular poder conter algum oxigénio do ar, pois não podemos garantir que a atmosfera dentro do forno seja constituída integralmente por azoto.



**Fig. 3.1** – Composição elementar das amostras recolhidas ao longo do processo de estabilização e carbonização representada pelas relações atômicas. a)F1, b)F1N, c)F2. □-H/C, ◇-N/C, △-O/C.

Como se pode observar na figura 3.1 a quantidade de azoto praticamente não sofre alteração ao longo da estabilização diminuindo ligeiramente durante a carbonização, o que significa que quase todo o azoto permanece na estrutura química após a estabilização e que na carbonização ele diminui ligeiramente devido à volatilização de alguns grupos contendo azoto, por exemplo HCN. Em relação ao oxigénio, a tendência mostrada é de um aumento progressivo ao longo do processo nas fibras F1 e F2 e de um aumento menos acentuado para a fibra F1N. Esta evolução implica a formação de novos grupos contendo oxigénio. A relação atómica relativa ao hidrogénio será abordada mais tarde.

Os espectros FTIR obtidos nas várias amostras e a sua interpretação podem ser observados no anexo A1, respectivamente figuras A1.1 a A1.7 e tabela A1.1. A evolução dos espectros obtidos para cada fibra ao longo do processo de estabilização e carbonização está representada nas figuras 3.2, 3.3 e 3.4. A interpretação foi efectuada de acordo com os dados compilados na bibliografia e resumidos na tabela A1.2 do mesmo anexo. Sempre que justificável foi também utilizada a base de dados “*Spectroscopy Tools*” da Potsdam University (Alemanha) disponível *em linha* na Internet ([www.chem.uni-postdam.de/tools/index.html](http://www.chem.uni-postdam.de/tools/index.html)).

Os vários modos de vibração dos grupos funcionais serão ao longo do texto representados pelas abreviaturas mais usuais a seguir apresentadas [312, 319]:

- elongação (“*stretching*”) -  $\nu$
- deformação (“*deformation*”) -  $\delta$
- vibração de balanço (“*rocking*”) -  $\rho_r$
- vibração de ondulação (“*wagging*”) -  $\rho_w$
- vibração de flexão (“*bending*”) no plano -  $\pi$
- vibração de flexão (“*bending*”) fora do plano -  $\gamma$

Apesar de as fibras originais apresentarem aproximadamente a mesma composição vão ter, em alguns pontos do processo de estabilização e carbonização, evoluções ligeiramente diferentes originando também estruturas químicas finais com algumas diferenças. É também visível que a 150°C a fibra F1N não apresenta sinais de degradação extensa (as bandas de absorção são idênticas, mas de menor

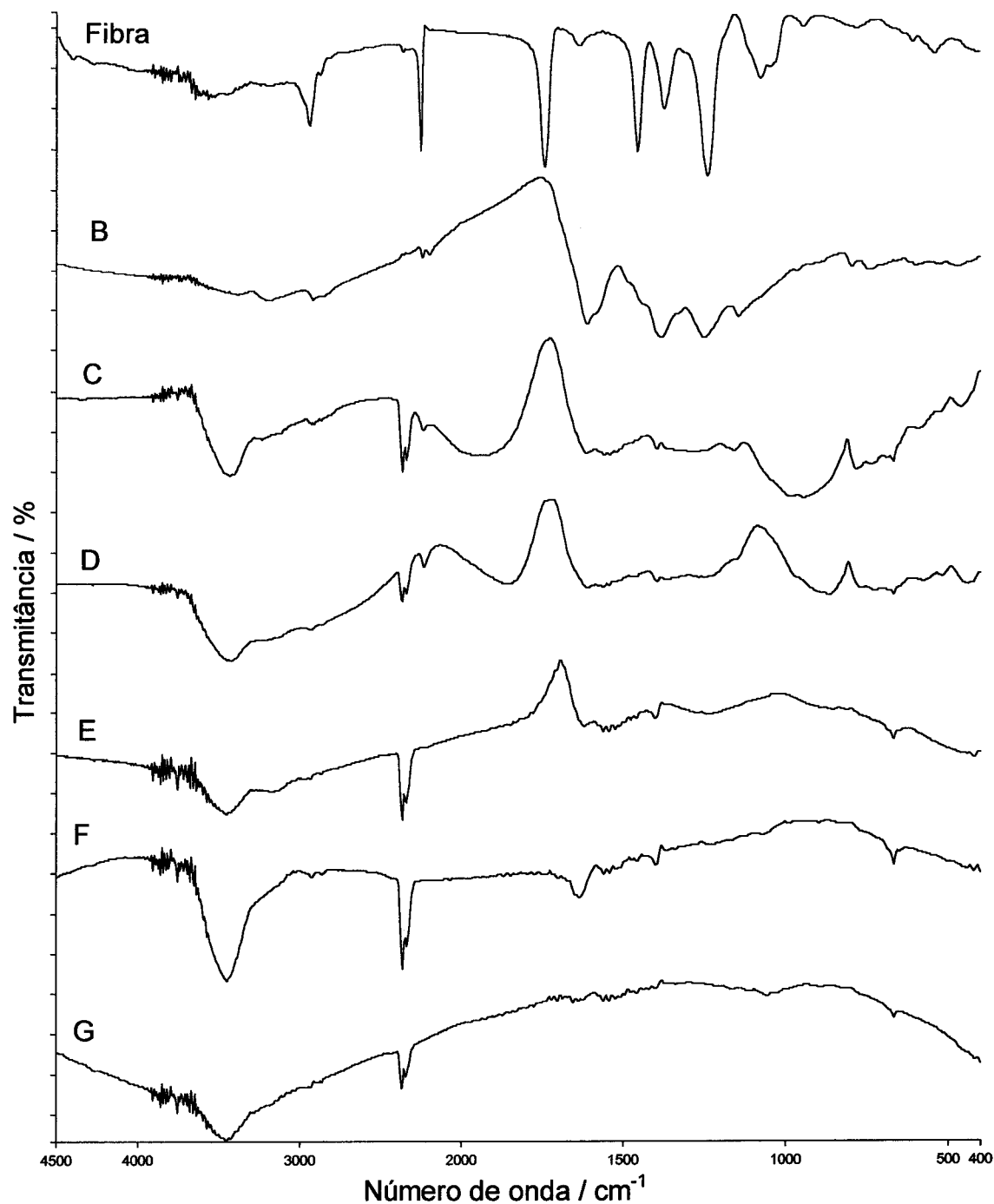
intensidade, às observadas para a fibra original). Os sinais de degradação e consequente modificação da estrutura do precursor surgem a 250°C com a diminuição da intensidade e do número de onda a que ocorrem as bandas atribuídas ao grupo nitrilo, ( $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  de 2245 para 2236 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{CH}_2$  simétrica e  $\rho_r\text{CH}_2$  de 2941 para 2925 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{CH}_2$  assimétrica de 2871 para 2866 $\text{cm}^{-1}$ ) tal como o surgimento das bandas a 1612 e 1580 $\text{cm}^{-1}$  atribuídas a produtos resultantes da degradação, tais como ligações C=C e C=N. De notar também o surgimento a 250°C de nitrilos insaturados caracterizados por uma segunda banda de absorção na zona de  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ , mais concretamente a 2194 $\text{cm}^{-1}$ .

A análise das reacções envolvidas na degradação térmica das fibras originais, nomeadamente as reacções de ciclização e desidrogenação, foi efectuada com base nas informações recolhidas nas figuras 3.5 e 3.6. Na figura 3.5 está representada a intensidade relativa<sup>1</sup> das bandas de absorção características de acrilonitrilo e de acetato de vinilo em função do ponto de recolha da amostra. As bandas a 2941 $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}_2$ ,  $\rho_r\text{CH}_2$ ) e a 2245 $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ ) (acrilonitrilo) são utilizadas respectivamente como indicadores das reacções de desidrogenação e de ciclização [119]. A desidrogenação implica a perda de  $\text{CH}_2$  da cadeia polimérica o que se traduz na diminuição da intensidade da respectiva banda de absorção. Por outro lado a ciclização implica a perda do grupo nitrilo e por conseguinte a diminuição da intensidade da banda a 2245 $\text{cm}^{-1}$ . Se a banda a 2941 $\text{cm}^{-1}$  diminuir de intensidade mais depressa do que a banda a 2245 $\text{cm}^{-1}$  significa que a desidrogenação é mais rápida do que a ciclização e vice-versa [123-127]. Contudo, e apesar da qualidade destas informações devemos ter a noção de que estes gráficos só fornecem uma ilustração da tendência das reacções e não uma descrição pormenorizada das mesmas [320]. Neste gráfico foi também utilizada a banda 1372 $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ ) por forma a monitorizar o acetato de vinilo. Neste caso, para as fibras F1 e F2 no ponto B foi utilizada a intensidade da banda que surge a cerca de 1381 $\text{cm}^{-1}$  pois podemos considerar que o grupo acetato, com o decorrer do processo, vai interagir com outros grupos que entretanto vão sendo formados e assim modificar

---

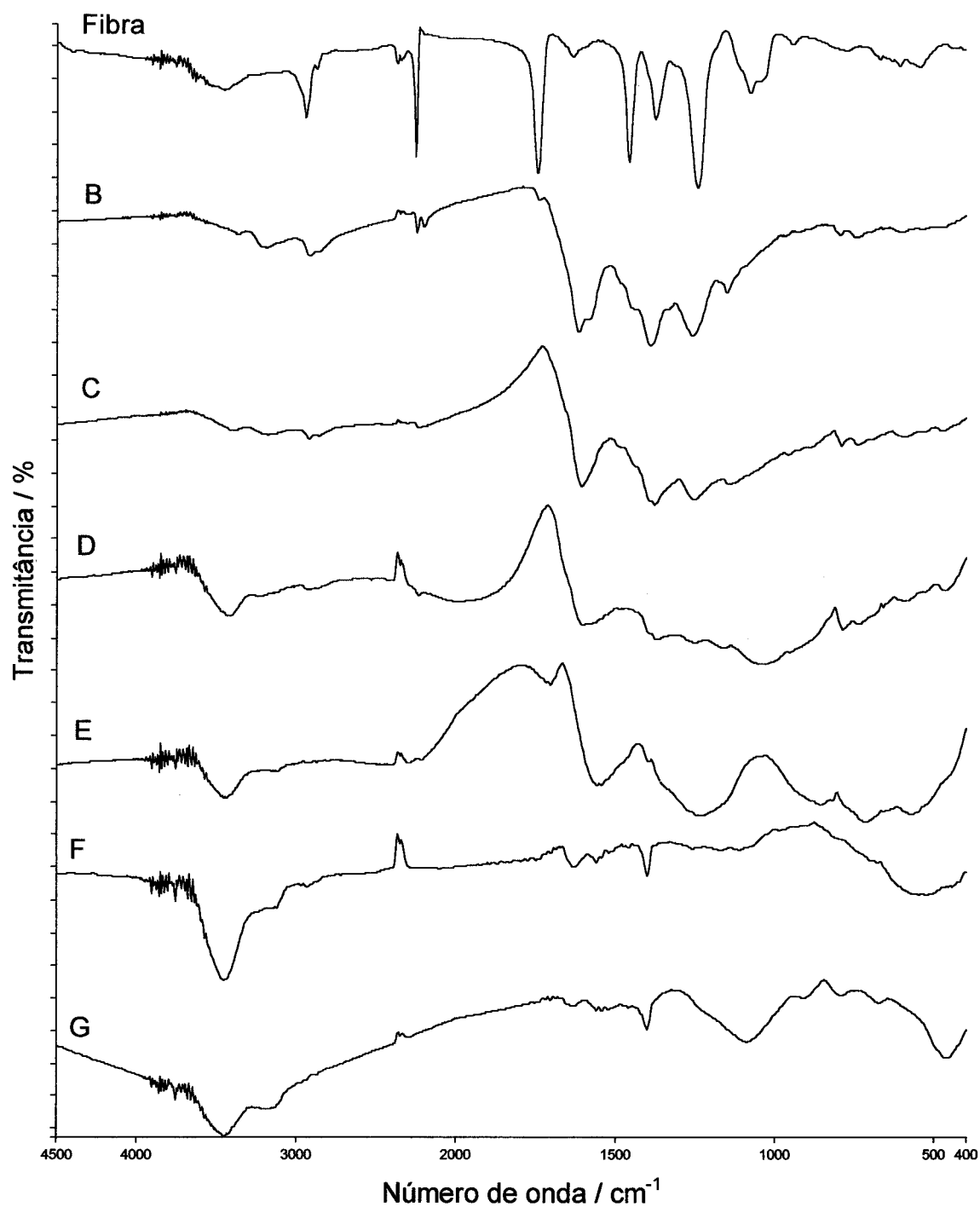
<sup>1</sup> Intensidade relativa=Intensidade da banda de absorção/Intensidade dessa banda na fibra original.

o número de onda para o qual ocorre. Contudo, esta aproximação pode conter um erro na medida em que a banda a  $1381\text{cm}^{-1}$  pode também ser originada pelos grupos entretanto formados, nomeadamente aminas secundárias.

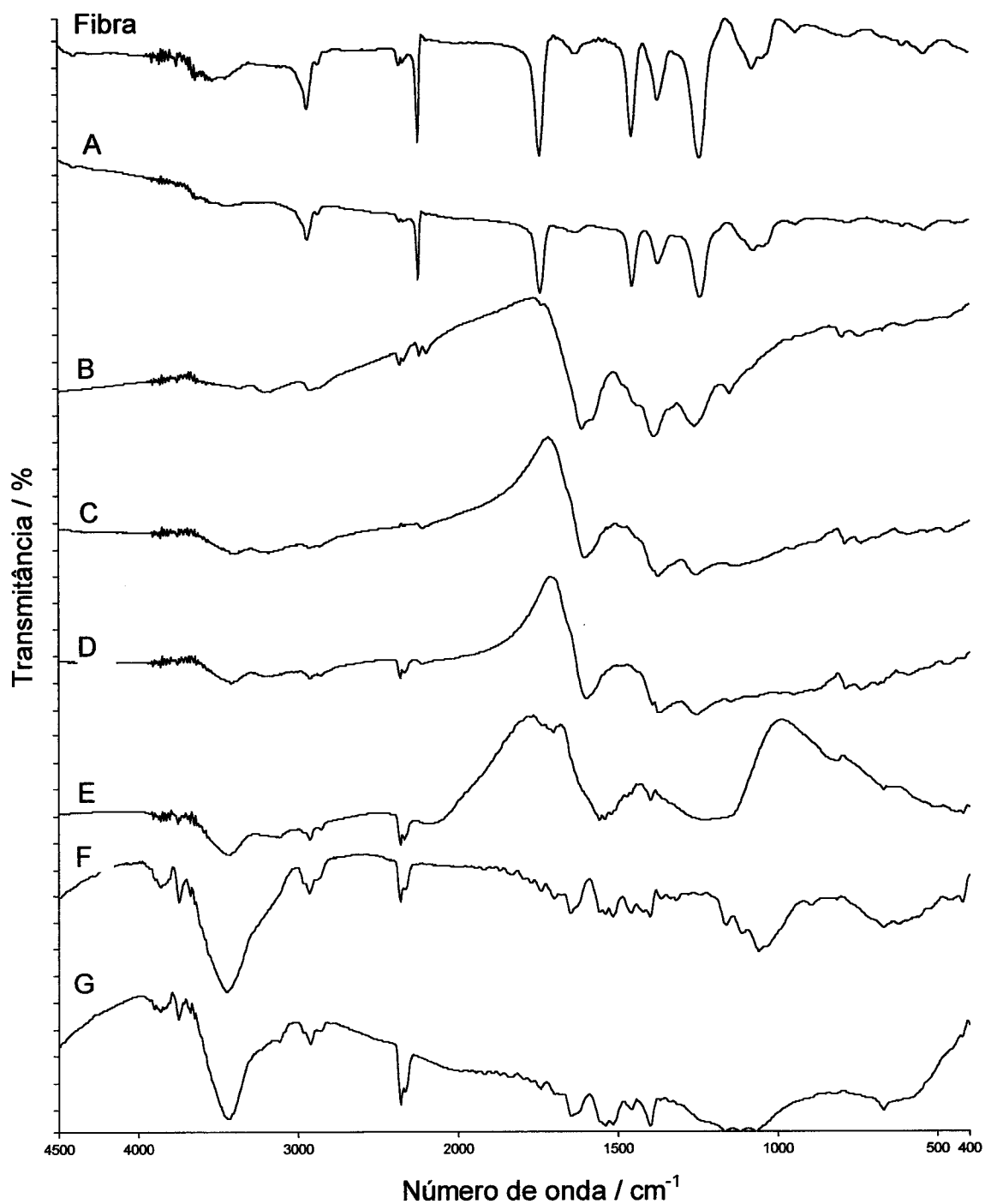


**Fig. 3.2** – Espectros de FTIR obtidos nas amostras recolhidas ao longo do processo de estabilização e carbonização de F1.





**Fig. 3.3** – Espectros de FTIR obtidos nas amostras recolhidas ao longo do processo de estabilização e carbonização de F2.



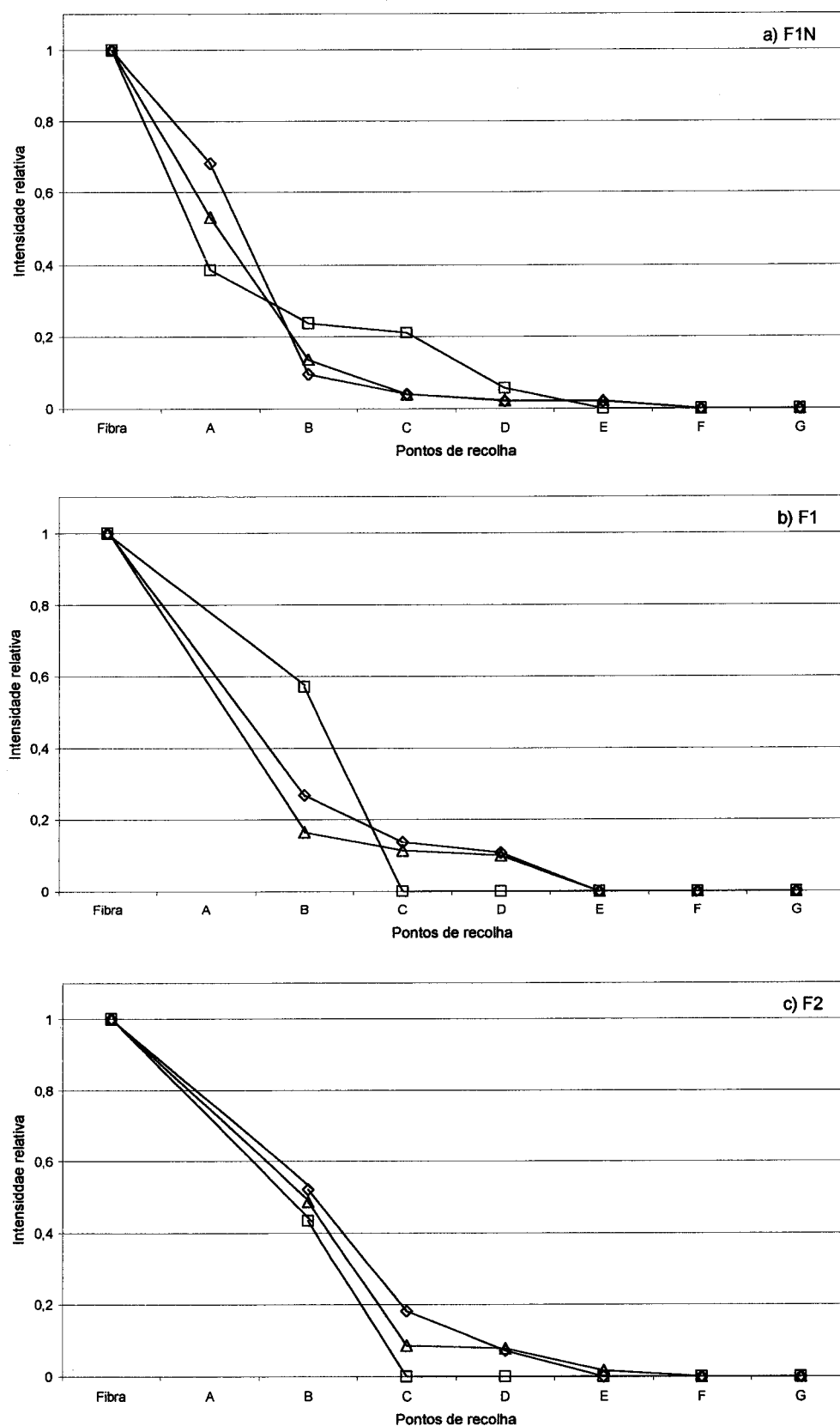
**Fig. 3.4** – Espectros de FTIR obtidos nas amostras recolhidas ao longo do processo de estabilização e carbonização de F1N.

A medição da intensidade das bandas de absorção é efectuada pelo programa de controlo do FTIR após a correcção da linha de base dos espectros. Esta medição pode ter alguma incerteza inerente ao próprio processo utilizado, mesmo após a correcção executada. Assim, podemos afirmar que estes resultados mostram claramente qual a evolução das reacções no decorrer do processo de estabilização e carbonização apesar de serem considerados como aproximações da realidade.

A figura 3.5 mostra que existe uma diminuição brusca de intensidade das bandas até 250°C (B) a que corresponde uma degradação intensa do precursor. Após este ponto a degradação continua a níveis mais moderados.

Para F1N podemos verificar que a 150°C (A) existe maior ciclização do que desidrogenação, pois a banda  $2245\text{cm}^{-1}$  diminui mais de intensidade do que a banda a  $2941\text{cm}^{-1}$ . Após 250°C a ciclização e desidrogenação ocorrem em simultâneo e a velocidades similares. A este respeito as fibras F1 e F2 apresentam evoluções semelhantes à fibra F1N. De notar ainda que para a fibra F2, no ponto B, as bandas relativas ao acrilonitrilo apresentam aproximadamente o dobro da intensidade relativa do que a mostrada para as restantes fibras o que significa uma menor velocidade das reacções de ciclização e desidrogenação para F2.

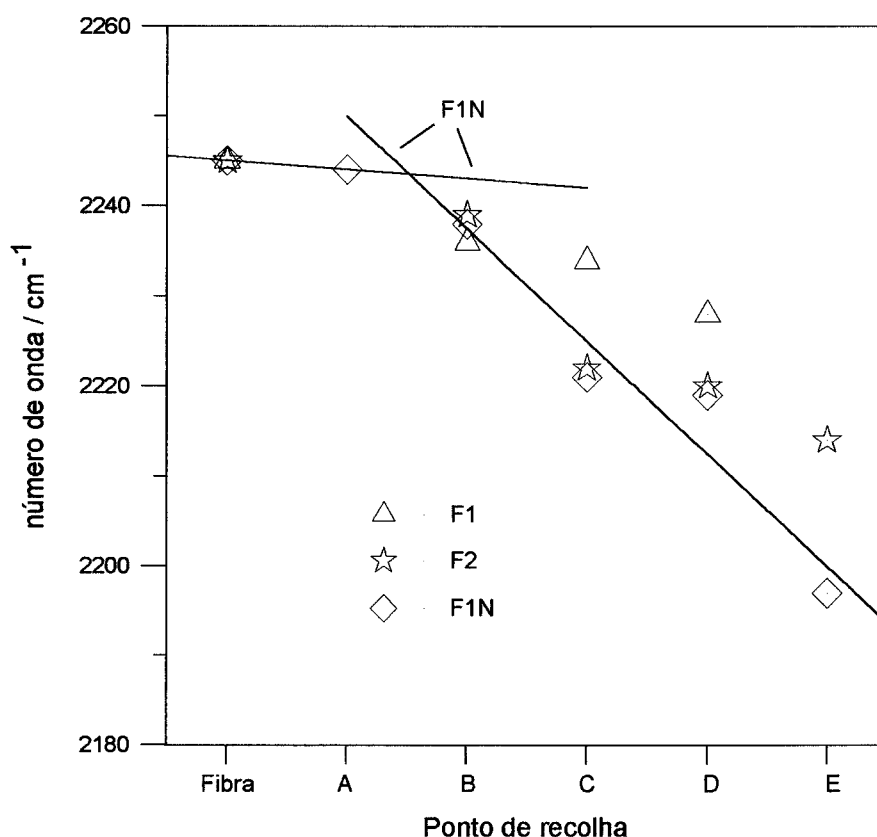
Em relação à banda situada a  $1372\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao acetato de vinilo, de registar desde o início do processo uma diminuição acentuada da sua intensidade relativa com a rápida anulação da banda. Este facto indica que o acetato de vinilo vai participar nas reacções iniciais esgotando-se rapidamente nos casos das fibras F1 e F2. Para a fibra F1N podemos observar a presença da banda a  $1372\text{cm}^{-1}$  até ao final da estabilização enquanto que nas fibras F1 e F2 esta banda só está presente até 250°C.



**Fig. 3.5** – Evolução da intensidade relativa das bandas características de acrilonitrilo e acetato de vinilo. a)F1N, b)F1, c)F2.  $\diamond$ -2941 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta$ -2245 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\square$ -1372 $\text{cm}^{-1}$

Na figura 3.6 está representado o número de onda para o qual ocorre a banda correspondente a  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  ao longo da estabilização e carbonização. Esta representação fornece informações relativas à reacção de desidrogenação na medida em que, quando ocorre desidrogenação da estrutura, existe um enfraquecimento da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  por acção da formação de ligações duplas na cadeia polimérica (ver Introdução figura 1.3), o qual origina que a respectiva banda de absorção ocorra a números de onda mais baixos.

As informações retiradas da figura 3.6 têm um grau de certeza mais elevado do que para a figura 3.5 na medida em que neste caso não existe a incerteza associada à medição da intensidade das bandas.



**Fig. 3.6** – Alteração do número de onda correspondente à banda relativa ao grupo nitrilo ( $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ ).

As conclusões a extrair da figura 3.6 são coerentes com as apresentadas para a figura 3.5 e vão no sentido de mostrar que para F1N até 150°C a desidrogenação é reduzida, indicado pelo facto de o número de onda da banda atribuída a  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  apenas sofrer pequenas alterações. A desidrogenação vai ocorrer a partir dos 250°C sendo aparentemente mais rápida para F1N e F2 do que para F1. De chamar a atenção para o ponto marcado para F1N a 550°C (E) que corresponde a uma total insaturação do grupo nitrilo (o que é consistente com a presença de benzonitrilo). Pode também ser observado na figura 3.5 que para F1 a ciclização é total, a que corresponde o desaparecimento desta banda, a 550°C enquanto que para as fibras F1N e F2 ocorre a 800°C. Estes resultados são consistentes com os publicados por Fitzer e Müller [119].

Em resumo, podemos dizer que para F1N até 150°C (A) a desidrogenação ocorreu comparativamente em extensão reduzida ocorrendo nesta fase maior ciclização da estrutura. Após 250°C coexistem ciclização e desidrogenação. Estes resultados são coerentes com a composição elementar ilustrada na figura 3.1 onde se vê que a quantidade de hidrogénio por átomo de carbono aumenta até 150°C para depois diminuir. Estes resultados estão também de acordo com o encontrado por Sivy e Coleman [132, 134] e Kakida e Tashiro [123-126]. Estes autores utilizaram poliacrilonitrilo e vários copolímeros como precursores e concluíram que sob azoto a 230°C ocorre ciclização mas pouca desidrogenação, o que se traduz na não conjugação total da estrutura e na presença de tautomerismo imina-enamina.

O facto de a 150°C todas as bandas apresentarem em relação ao espectro da fibra original F1N menores intensidades significa que os grupos presentes no precursor estão a sofrer modificações. Contudo, ainda não é possível identificar no espectro sinais de degradação desta estrutura talvez porque as estruturas cíclicas entretanto formadas são em quantidade reduzida e, portanto, não detectadas no espectro.

Coleman e Sivy [132] referem que para serem produzidas fibras de carbono de qualidade superior é necessário na fase inicial a ciclização ser maximizada e a desidrogenação minimizada, o que de facto acontece com os nossos materiais, e

que também vai justificar o facto de as nossas fibras de carbono activadas apresentarem excelentes propriedades físicas de consistência e dureza.

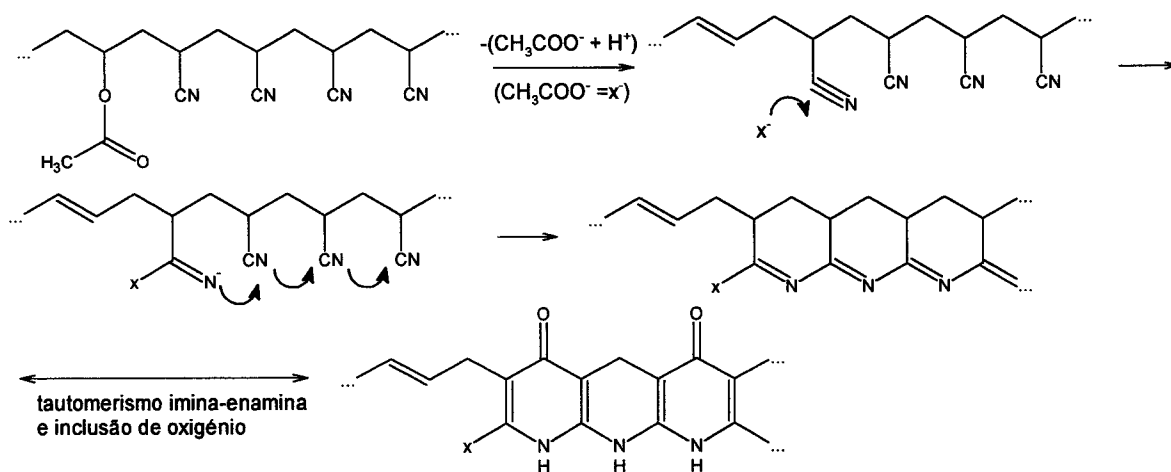
Durante a estabilização de poliacrilonitrilo e vários copolímeros a 230°C Kakida e Tashiro [124-127] identificaram por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) uma etapa de iniciação e outra de propagação. Ao estudarem detalhadamente cada uma destas etapas por FTIR concluíram que no início do processo se formam estruturas cíclicas parcialmente aromatizadas seguidas da completa aromatização da estrutura por ciclização e desidrogenação. Também concluem que o evoluir das reacções depende da natureza do copolímero presente, pois será ele que na iniciação vai reagir com um nitrilo adjacente. Na iniciação a desidrogenação, é regra geral, lenta e depois bastante rápida (efeito de aceleração pelo copolímero). As reacções de desidrogenação e de ciclização são individualmente aceleradas de modo diferente consoante o copolímero utilizado.

De acordo com Coleman e Sivy [132, 134] a reacção de ciclização, esquematizada na figura 3.7, envolve um período de iniciação por um anião, que pode ter origem em impurezas ou produtos da degradação, o qual executa um ataque nucleófilo a um grupo nitrilo adjacente formando inicialmente uma imina que se pode rearranjar para formar um grupo imida, a ciclização do resto da cadeia ocorre por via de um mecanismo iónico e tautomerismo imina-enamina, sendo também possível a formação de várias estruturas devido ao possível rearranjo dos grupos lábeis. No caso particular do trabalho por nós realizado o anião será o acetato que é libertado da cadeia polimérica por acção do calor.

Com base nas informações fornecidas pelos espectros FTIR que nos dão conhecimento de que grupos vão sendo formados ao longo do processo e como vão evoluir, respectivamente através das bandas presentes e da evolução da sua intensidade, bem como da informação fornecida pela composição elementar das amostras, serão propostas, ao longo da estabilização e carbonização, estruturas químicas para cada fibra (figuras 3.9, 3.10, 3.11, páginas 91 a 95).

Estas estruturas apenas pretendem ilustrar os vários grupos que se vão formando na evolução da estrutura química dos materiais. De acordo com Zawadzki e colaboradores [255] os mecanismos de carbonização são imensamente complexos e talvez nunca será possível saber em detalhe a química de todas as reacções que ocorrem neste processo.

Só com base nas informações de que dispomos é impossível saber mais sobre o evoluir das reacções químicas. Apesar de a técnica FTIR ser considerada excelente para efectuar este tipo de estudo [132] necessita, por forma a ter maiores garantias e a saber mais detalhes, de ser complementada com outras técnicas, tais como XPS e  $^{13}\text{C}$ NMR. Da mesma forma também seria interessante possuir dados da cinéticas das reacções utilizando por exemplo DSC ou análise térmica diferencial (DTA).



**Fig. 3.7** – Esquema químico da degradação de poliacrilonitrilo/acetato de vinilo a 200°C sob pressão reduzida [adaptado de 132].

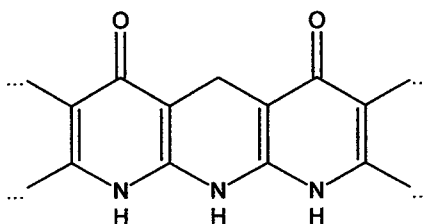


As fibras originais são compostas maioritariamente por acrilonitrilo e acetato de vinilo tal como é mostrado claramente nos espectros (figura A1.1, anexo A1) onde são observadas bandas bastante intensas características destes dois monómeros, nomeadamente para o acrilonitrilo as bandas a 2941, 2874, 2245, 1455 e 1240 $\text{cm}^{-1}$  atribuídas respectivamente aos seguintes modos vibracionais  $\nu\text{CH}_2$  simétrica+ $\rho_r\text{CH}_2$ ,  $\nu\text{CH}_2$  assimétrica,  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\pi\text{CH}_2$  e  $\rho_w\text{-CH}_2+\rho_w\text{-CH}$  e para o acetato de vinilo as bandas a 1741, 1628 e 1372 $\text{cm}^{-1}$  atribuídas a  $\nu\text{C=O}$ ,  $\nu\text{C=C}$  e  $-\text{O-CO-CH}_3$ .

De referir ainda a presença de OH, indicada pela presença de várias bandas na região 3450-3950 $\text{cm}^{-1}$  e das bandas a 1075 e 1044 $\text{cm}^{-1}$ , e de CH alifático da cadeia polimérica associado às bandas 4404 e 4290 $\text{cm}^{-1}$ .

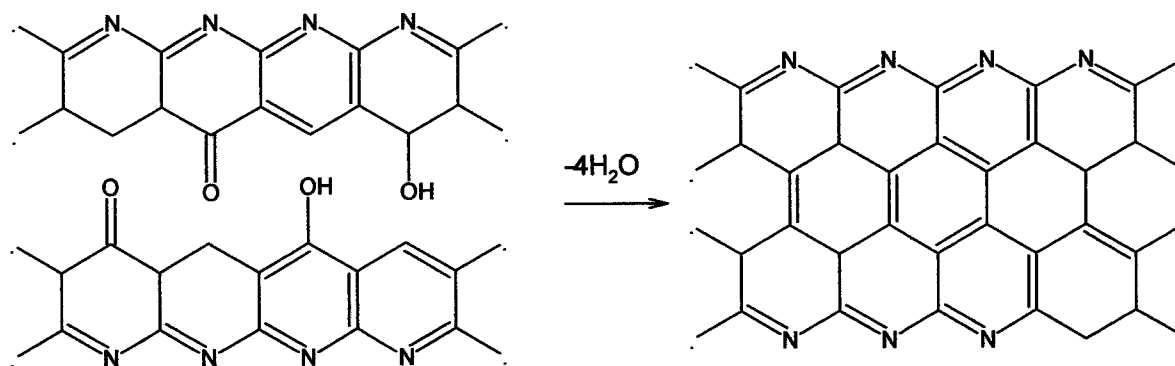
Para a fibra F1N a evolução dos espectros FTIR começa por, a 150°C (A), mostrar alguns sinais de degradação da estrutura. Apesar de as bandas apresentadas serem aproximadamente as mesmas que a fibra original, a intensidade é menor o que leva a crer que a estrutura está preparada para se modificar (ver figura 3.4). A 250°C (B) registam-se já sinais claros da degradação térmica do precursor, na medida em que as bandas características de acrilonitrilo e acetato de vinilo ou desapareceram ou diminuíram de intensidade e mudaram de número de onda para o qual ocorrem. Assim, a banda devida a  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  passou de 2245 para 2236 $\text{cm}^{-1}$  o que significa, tal como já se referiu, um enfraquecimento da ligação por acção da formação de duplas ligações na cadeia polimérica, ideia reforçada pelo surgimento da banda a 2194 $\text{cm}^{-1}$  característica da presença de nitrilo em sítios insaturados nomeadamente, em  $\beta$ -iminonitrilos ou  $\beta$ -aminonitrilos. De igual forma as bandas a 2941 e 2874 $\text{cm}^{-1}$  passaram para 2919 e 2855 $\text{cm}^{-1}$ . De referir que na estrutura química ainda existe algum nitrilo e acetato de vinilo, pois as bandas referentes a  $\nu\text{C=O}$  e  $-\text{O-CO-CH}_3$  continuam presentes embora a números de onda diferentes, sinal de que este grupo possui outro tipo de interacções com os grupos vizinhos. De notar também que o CH alifático da cadeia polimérica desaparece. Como consequência da degradação térmica do precursor formam-se novas estruturas químicas nomeadamente anéis aromáticos com azoto na cadeia carbonatada indicada pela presença das bandas 1612 e 1575 $\text{cm}^{-1}$  atribuídas a  $\nu\text{C=N}$ ,  $\nu\text{C=C}$  e  $\delta\text{NH}$  em anéis aromáticos e  $-\text{C=N-C-}$  e

ao surgimento da banda a  $793$  e  $740\text{cm}^{-1}$  relativas a  $\gamma$  C-H em  $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$  e  $\rho_w = \text{CH}$  em anéis não saturados de 6 átomos contendo azoto e a  $\gamma\text{CH}$  em anéis aromáticos. Como consequência podemos concluir que nesta fase são formadas iminas, também indicadas pela presença da banda a  $3183\text{cm}^{-1}$ . Paralelamente são também formadas aminas aromáticas e alifáticas primárias e secundárias indicadas pelo surgimento das bandas a  $3382$ ,  $1145$ ,  $1252$ ,  $667$ ,  $466\text{cm}^{-1}$  (ver tabela A1.1 anexo A1). Sivy e Coleman [132-135] atribuem à presença simultânea das bandas  $1610$  e  $1580\text{cm}^{-1}$  a formação da estrutura, abaixo indicada, a qual envolve também a banda a  $1732\text{cm}^{-1}$  relativa a  $\nu\text{C}=\text{O}$ .



No decorrer da estabilização não se registam alterações significativas em relação às estruturas formadas a  $250^\circ\text{C}$ , sendo só de registar a continuação da diminuição da intensidade e número de onda para o qual aparece a banda relativa a  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  (neste caso não se regista a presença de  $\beta$ -iminonitrilos ou  $\beta$ -aminonitrilos) e que as bandas a  $1610$  e  $1580\text{cm}^{-1}$  vão originar uma única banda a cerca de  $1600\text{cm}^{-1}$ , o que é característico deste tipo de degradação sob azoto [126] e que implica a transformação da estrutura anterior. De notar que as bandas a aproximadamente  $1600\text{cm}^{-1}$  são regra geral atribuídas ao somatório de várias contribuições, nomeadamente dos modos vibracionais  $\nu\text{C}-\text{C}$ ,  $\nu\text{C}=\text{N}$ ,  $\nu\text{NH}$ ,  $\nu\text{C}=\text{C}$  e  $\delta\text{NH}$ . A presença de OH merece também destaque pois continuamos a ter várias bandas na região  $3450-3950\text{cm}^{-1}$ , zona característica deste tipo de grupo, isto apesar de as bandas a  $1075$  e  $1044\text{cm}^{-1}$  desaparecerem do espectro.

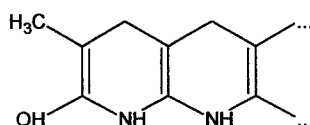
O ombro observado nos espectros entre  $250$  e  $550^\circ\text{C}$  foi também detectado por outros autores [236] tendo sido atribuído a cetonas conjugadas que a temperaturas elevadas são destruídas por acção da formação de ligações cruzadas (figura 3.8).



**Fig. 3.8** – Perda do grupo cetona por formação de ligações cruzadas [adaptado de 236]

A 550°C regista-se o total desaparecimento das bandas associadas ao acetato de vinilo e ainda a presença de pequena quantidade de nitrilos insaturados nomeadamente em  $\beta$ -iminonitrilos ou  $\beta$ -aminonitrilos. De notar a transformação das iminas, presentes até 300°C, através do tautomerismo imina-enamina, também detectado por outros autores [126, 132, 134]. De registar o surgimento de lactonas, imidas e amidas indicado, respectivamente, pelas bandas: 1773 e 1734 $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ) e 1225 $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-O}$ ); 1734 $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ) e 814 $\text{cm}^{-1}$  ( $\rho_{\text{w}}\text{NH}$ ); 1522 $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN} + \pi\text{NH}$ ) e 503 $\text{cm}^{-1}$  ( $\pi\text{N-C=O}$ ). As bandas a 1541 e 1558 $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a  $\pi\text{NH}$  e  $\nu\text{CN}$  em amida ou  $\pi\text{NH}$  em imida.

De realçar também a presença de carbonilos em estruturas cíclicas, 1701 $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ), e a presença de OH, referente às bandas na zona 3450-3950 $\text{cm}^{-1}$  e à 1225 $\text{cm}^{-1}$  que também pode ser atribuída à estrutura abaixo indicada.



As aminas continuam a marcar presença. Contudo, o número de onda das bandas associadas a este grupo sofrem alterações em relação ao já referenciado.

Os espectros obtidos nas amostras recolhidas durante a carbonização (F e G) são bastante semelhante entre si e apresentam algumas diferenças dos anteriores. Desde logo de notar o desaparecimento do ombro a cerca de  $1655\text{cm}^{-1}$  possivelmente devido à existência de condensação dos anéis aromáticos ilustrada na figura 3.8. A banda associada ao nitrilo que ainda estava presente ( $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ ) desaparece por completo (o que significa uma ciclização total da estrutura). De notar uma melhor definição das bandas na região  $3600\text{-}3900\text{cm}^{-1}$  zona geralmente atribuída a grupos OH e/ou  $\nu\text{C-H}$  aromático. Regista-se também a presença de aminas, lactonas, imidas e amidas devida à existência das bandas já referidas as quais, em alguns casos, ocorrem a números de onda diferentes e noutros sofrem um aumento de intensidade, como por exemplo as bandas associadas ao grupo carbonilo e aminas. De notar ainda a presença de duas bandas intensas a  $2928$  e  $2871\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}_2$  simétrica +  $\rho_r \text{CH}_2$  e  $\nu\text{CH}_2$  assimétrica) o que pode indicar que a estrutura não está toda aromatizada.

Para as fibras F1 e F2 a evolução verificada é em traços largos semelhante à descrita para a fibra F1N (ver figuras A1.1 a A1.7 anexo A1). Contudo, existem algumas diferenças que serão de seguida descritas.

A fibra F1 no decorrer da estabilização (pontos C e D) tem um comportamento diferente da fibra F1N. A  $300^\circ\text{C}$  pode ser identificada a presença de éter aromático e vinílico indicado pela presença das bandas a  $1277$  ( $\nu\text{C-O-C}$ ) e  $945\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CH}$  em  $\text{CH}_2=\text{CH-O-R}$ ). Contudo, no final da estabilização o grupo éter foi completamente transformado originando outros grupos agora identificados. Nesta fibra, ainda que em pequena quantidade, surgem mais cedo os grupos amida, imida e lactona do que no caso da fibra F1N, na medida em que a  $300^\circ\text{C}$  podem ser observadas as bandas a  $3233\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}$  em amida ou imida),  $1522$  e  $1541\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$  e  $\pi\text{NH}$  em amidas) e no final da estabilização podem também ser observadas algumas bandas devidas a grupo lactona,  $1848$  e  $1727\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ). Outra diferença é o desaparecimento a  $300^\circ\text{C}$  do acetato de vinilo indicada pela ausência das bandas a

1741, 1628 e  $1372\text{cm}^{-1}$  e o surgimento de uma banda larga a  $1942\text{cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu\text{C-H}$  (aromático, em piridina ou em  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ).

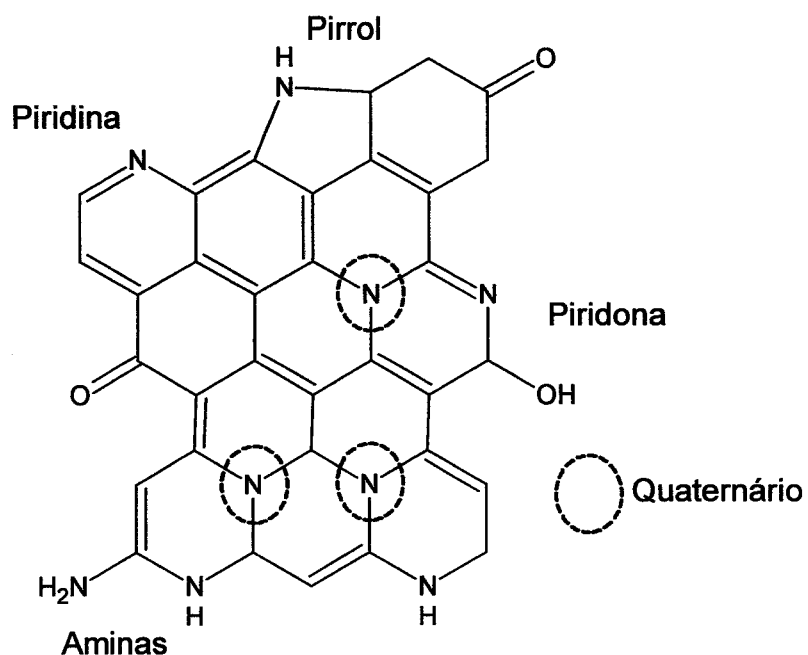
Nesta fibra, a estrutura final começa a formar-se mais cedo do que no caso da fibra F1N na medida em que por exemplo a banda relativa a  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  desaparece logo a  $550^\circ\text{C}$ . A esta temperatura o espectro é bastante similar ao apresentado pela fibra F1N só divergindo na questão já abordada e do facto de na fibra F1 não ser tão evidente a presença de lactonas, na medida em que não se registam bandas na zona de  $1770\text{-}1700\text{cm}^{-1}$ . Contudo existem carbonilos indicados pelas bandas a 1847 e  $1874\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{O}$  em várias estruturas). Pensamos que isto se deve à formação de lactonas em pequena quantidade que com a aromatização da estrutura vêem os seus modos vibracionais diminuírem de intensidade.

A  $800^\circ\text{C}$  a fibra F1 revela então claramente as bandas associadas a lactonas, contudo sempre de menor intensidade do que para F1N. De realçar que as imidas entretanto formadas vão durante a carbonização participar nas reacções de aromatização de forma a que as respectivas bandas de absorção ( $1734\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ) e  $814\text{cm}^{-1}$  ( $\rho_{\text{w}}\text{NH}$ )) não aparecem nos espectros F e G. Também diferente é a zona entre  $1030$  e  $1161\text{cm}^{-1}$  onde para F1 não se registam bandas de absorção (para F1N ocorrem algumas bandas referentes a vários modos vibracionais de diferentes aminas  $1161$  ( $\gamma\text{CN}$ ,  $\gamma\text{NH}$ ),  $1112$  ( $\nu\text{C-N}$ ),  $1058$  e  $1030\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-OH} + \nu\text{C-N}$ )) o que parece indicar que no caso de F1 existe menor quantidade de aminas do que em F1N. Este facto pode ser justificado por uma maior aromatização da estrutura e inclusão, por esta via, de azoto no interior das folhas aromáticas. No final da carbonização algumas destas bandas surgem novamente no espectro de F1 o que pode ser explicado com a queima do material de carbono expondo assim o azoto na forma de aminas, tal como foi publicado por Kapteijn e colaboradores [310] ao estudarem por XPS a mudança de funcionalidade de azoto ao longo de tratamento térmico de compostos modelo. Neste ponto, as maiores diferenças são na menor intensidade das bandas de absorção no caso de F1 e na ausência das bandas a  $2928$  e  $2871\text{cm}^{-1}$ .

Para a fibra F2 a evolução é idêntica à fibra F1N até 300°C, tal como se pode observar pelos espectros do anexo A.1. No final da estabilização as diferenças situam-se ao nível de uma banda larga a 1994cm<sup>-1</sup> atribuída a  $\nu$ C-H (aromático, em piridina ou em CH=C=CH), e ao surgimento de éter e éter vinílico indicado pelas bandas 1045 ( $\nu$ C-OH ou  $\nu$ C-O-C) e 949cm<sup>-1</sup> ( $\gamma$ CH em CH<sub>2</sub>=CH-O-R). A estrutura apresentada a 550°C e a 800°C é semelhante à descrita para a fibra F1N à excepção das bandas a 2926 e 2854cm<sup>-1</sup> totalmente ausentes na F2. A 800°C, tal como acontece com a fibra F1N, ocorre a perda total da banda correspondente a  $\nu$ C $\equiv$ N. Neste caso, vão ser formados benzonitrilos associados à presença da banda a 565cm<sup>-1</sup> ( $\delta$ C-CN). No final da carbonização a maior diferença é a presença de uma banda larga a 1089cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ C-N em C-N-C ou aminas) em substituição das bandas a 1236 ( $\nu$ C-O), 1163( $\gamma$ CN,  $\gamma$ NH), 1117( $\nu$ C-N) e 1068cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ C-OH +  $\nu$ C-N) presentes na fibra F1N e relativas à presença de aminas. Pensamos que esta banda larga será o somatório não resolvido de todas estas contribuições, sendo só de questionar a presença da estrutura apresentada na página 86. Neste caso o grupo OH poderá estar em estruturas deste tipo ou noutro tipo de estruturas.

As estruturas apresentadas para o final da carbonização tiveram em linha de conta não só a explicação anterior sobre a informação recolhida nos espectros FTIR como também a composição elementar determinada experimentalmente. Assim, a composição elementar da estrutura apresentada é a mais próxima possível da composição determinada experimentalmente.

A possibilidade da existência dos grupos com azoto esquematizados nas figuras 3.9 a 3.11 é também suportada pelos estudos publicados sobre a funcionalidade com azoto formada no decorrer da carbonização de compostos modelo por XPS [94, 214, 307, 308, 310] e por XANES [234]. Através destas técnicas foi identificada a presença de grupos piridina, pirrol, piridona e azoto quaternário, a seguir representados.



Estes estudos mostram também que o azoto está presente em grupos funcionais nas extremidades das folhas aromáticas ou, no caso de azoto quaternário, no interior das mesmas. No caso do poliacrilonitrilo com o aumento da temperatura regista-se uma diminuição dos grupos piridina e um aumento do azoto quaternário e em piridona [307, 308].

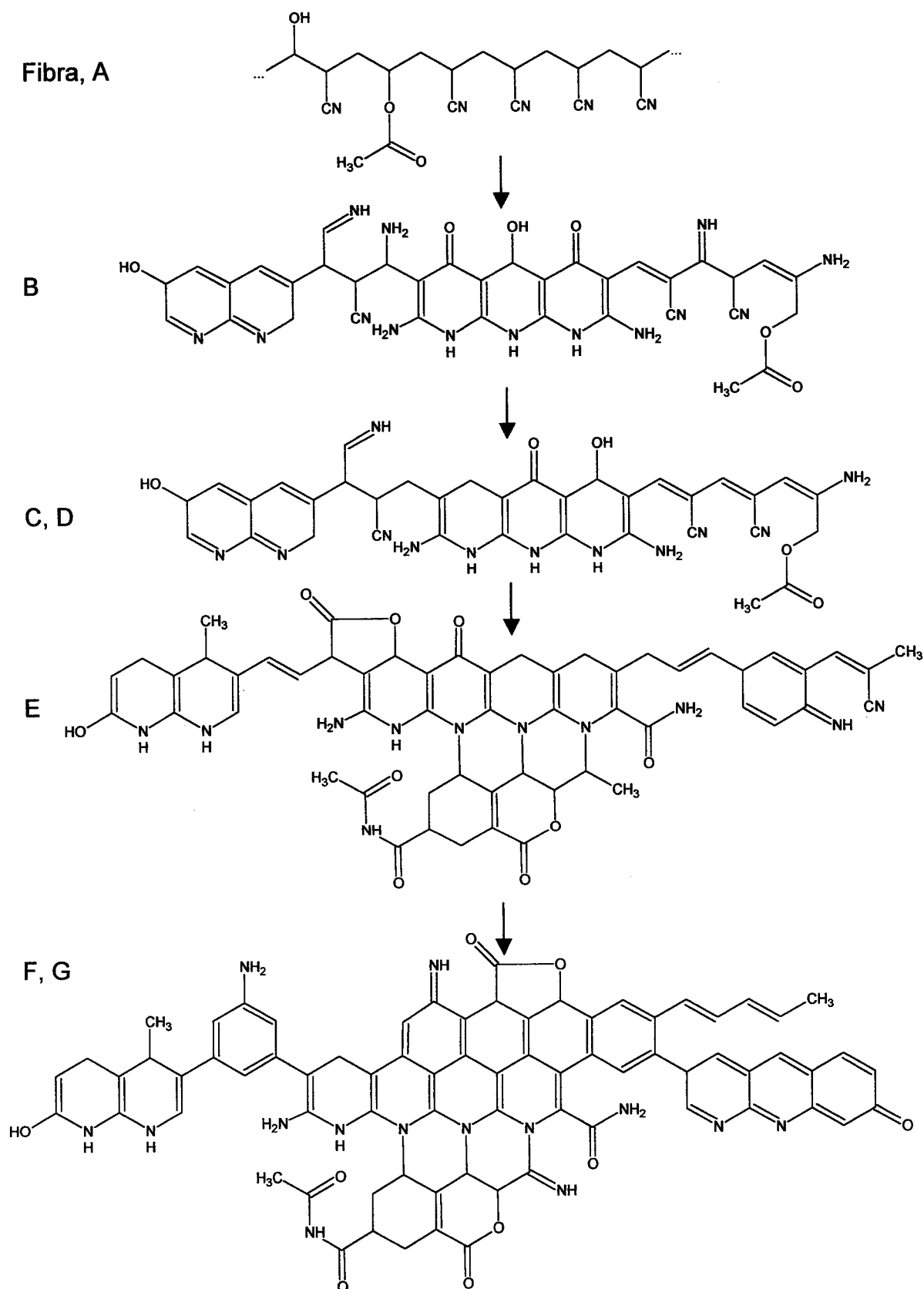
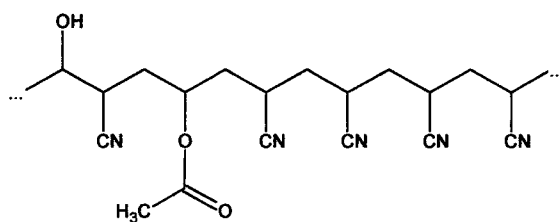


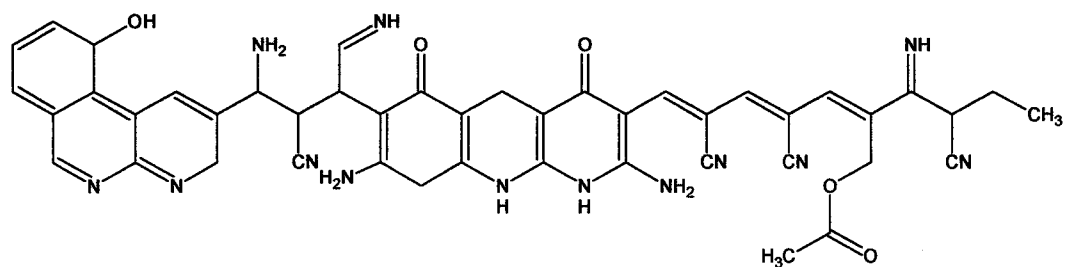
Fig. 3.9 – Evolução proposta para a estrutura química da fibra F1N durante a estabilização e carbonização.



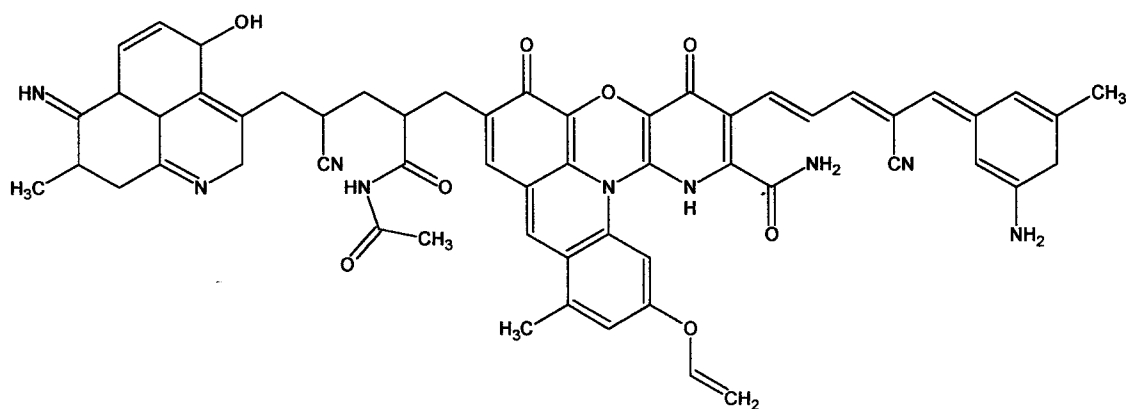
Fibra



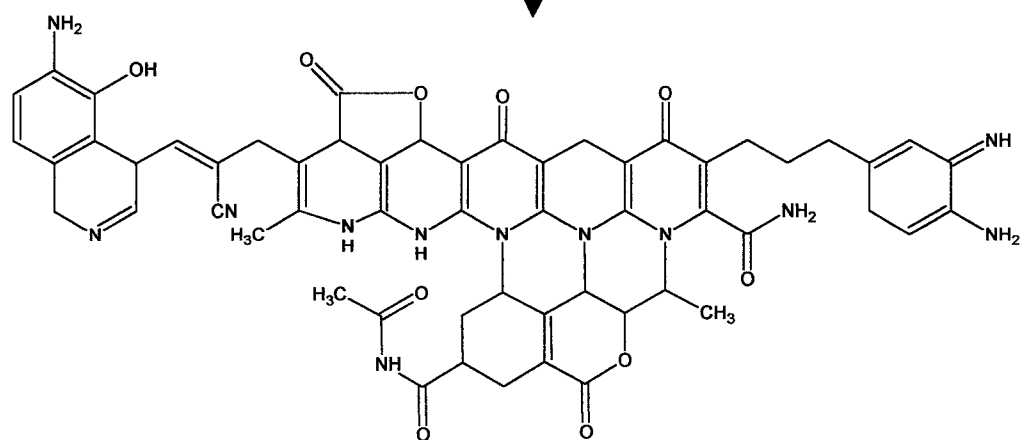
B

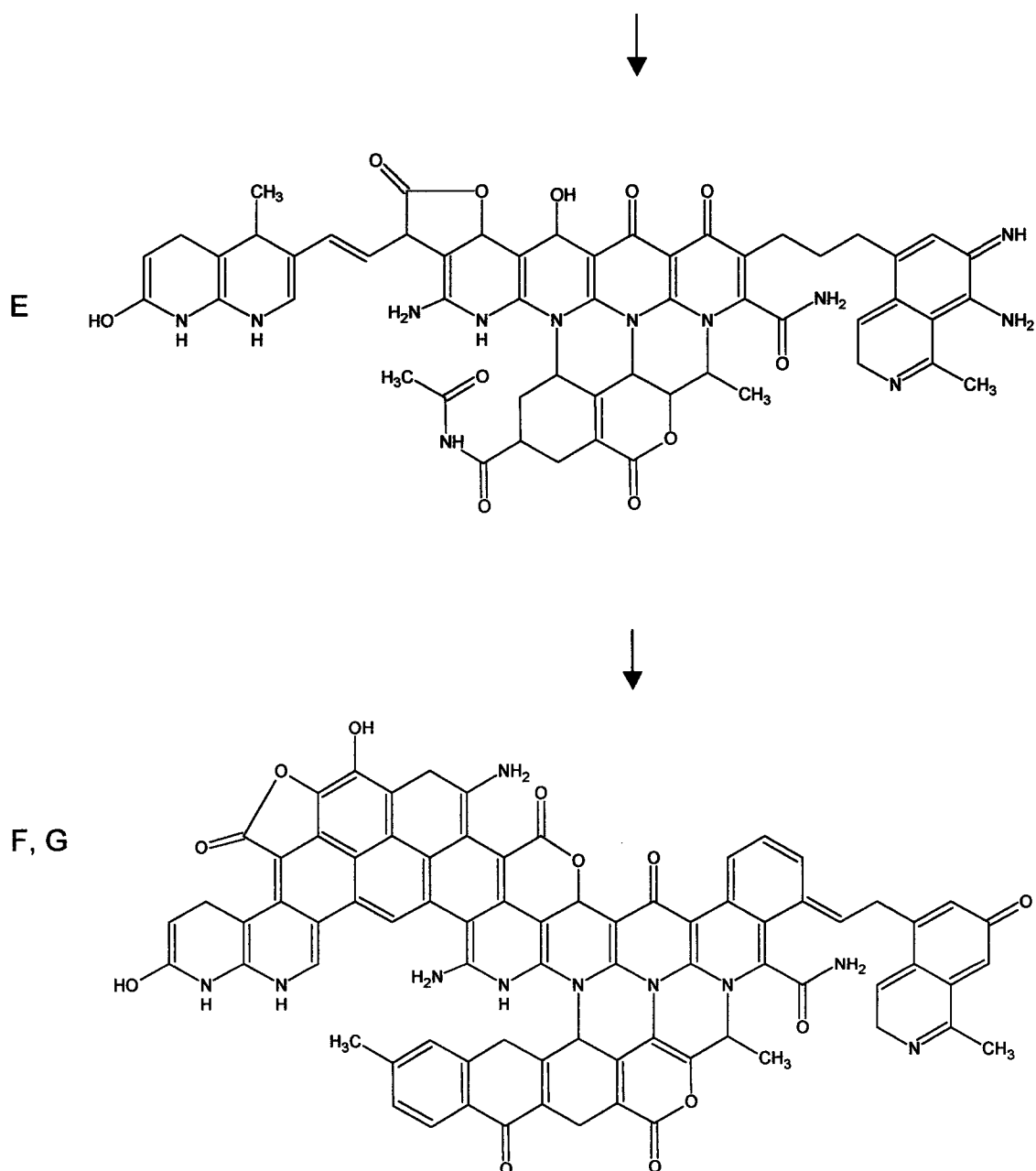


C



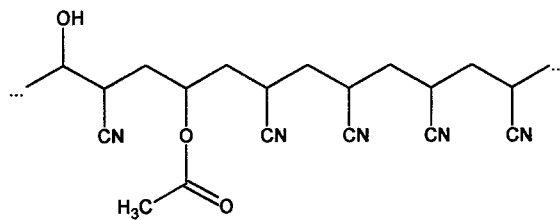
D



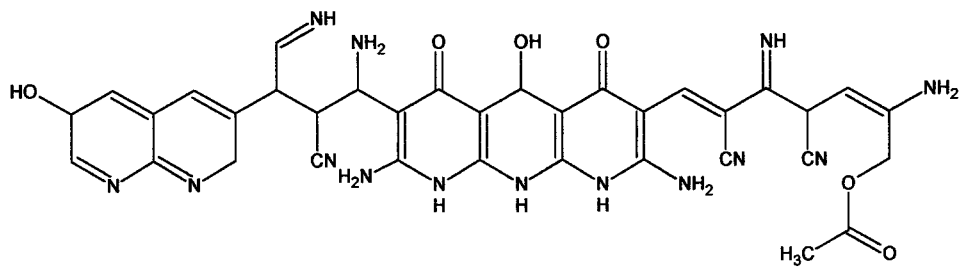


**Fig. 3.10** – Evolução proposta para a estrutura química da fibra F1 durante a estabilização e carbonização.

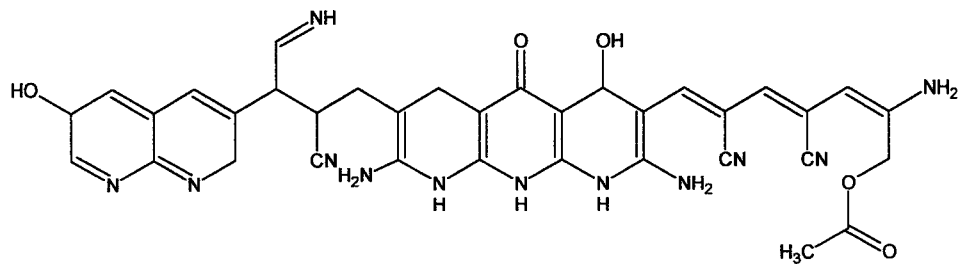
Fibra



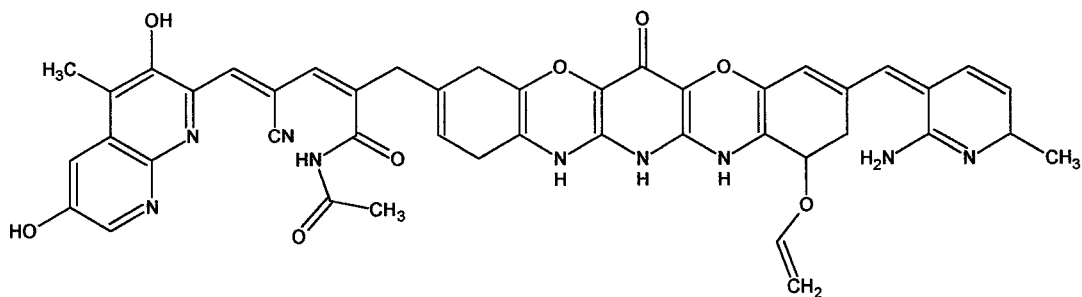
B

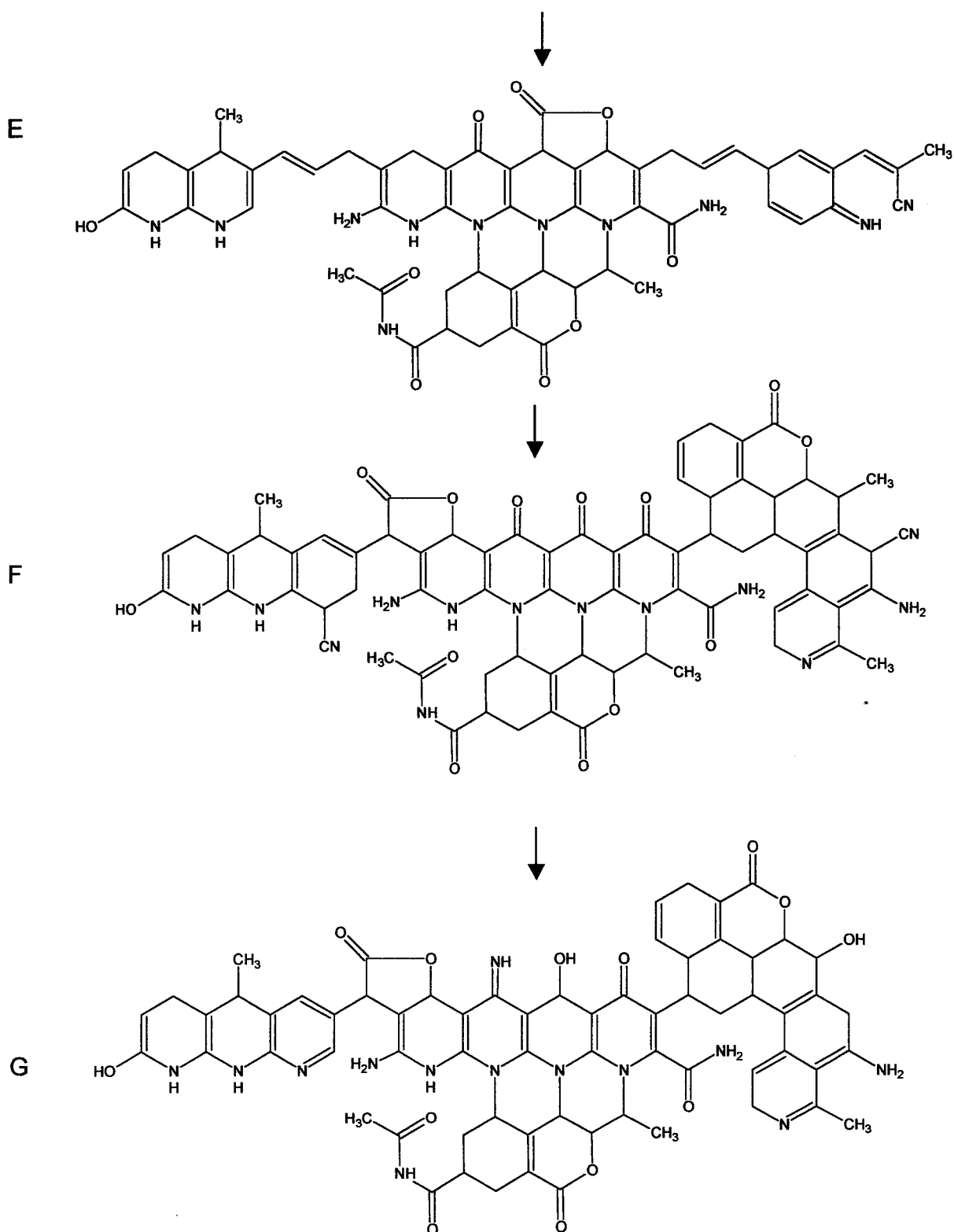


C



D





**Fig. 3.11** – Evolução proposta para a estrutura química da fibra F2 durante a estabilização e carbonização.

## 3.2 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS

### 3.2.1 - Estudos de degradação térmica dos precursores por termogravimetria

A análise termogravimétrica dos precursores serviu, como já foi referido na secção 2.2.2.2, para estabelecer a temperatura a utilizar na estabilização das fibras. Em relação às curvas das fibras F1, F1N e F2, representadas na figura 3.12, podemos ver que as três fibras têm comportamentos similares e que a perda de massa mais brusca e significativa ocorre a cerca de 330°C. Em virtude desta perda de massa estar relacionada com a degradação e decomposição do precursor podemos concluir que a estabilização deve ser executada a temperaturas inferiores a este valor.

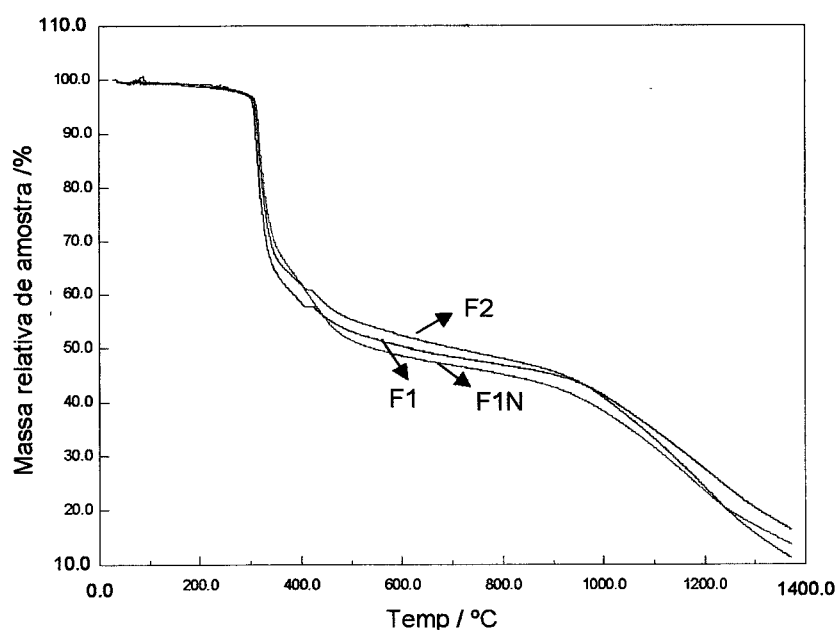


Fig. 3.12 – Análise termogravimétrica dos precursores.

### 3.2.2 - Produção

As fibras usadas como precursores apresentam rendimentos de carbonização com valores entre 50 e 52% (F1N e F2 50%, F1 52%) que são considerados bastante aceitáveis para uma possível aplicação industrial e comparáveis a outros estudos publicados [259]. Da representação gráfica do grau de queima em função do tempo de activação (figura 3.13) podemos observar para todos os casos a existência de relações lineares o que indica que a reactividade, traduzida pela velocidade de activação, segue uma reacção de ordem zero [21, 23, 92] cuja velocidade pode ser descrita pela aplicação da equação clássica de ordem zero [321]. A aplicação desta equação ao caso concreto da figura 3.13 é dada pela expressão 3.3.

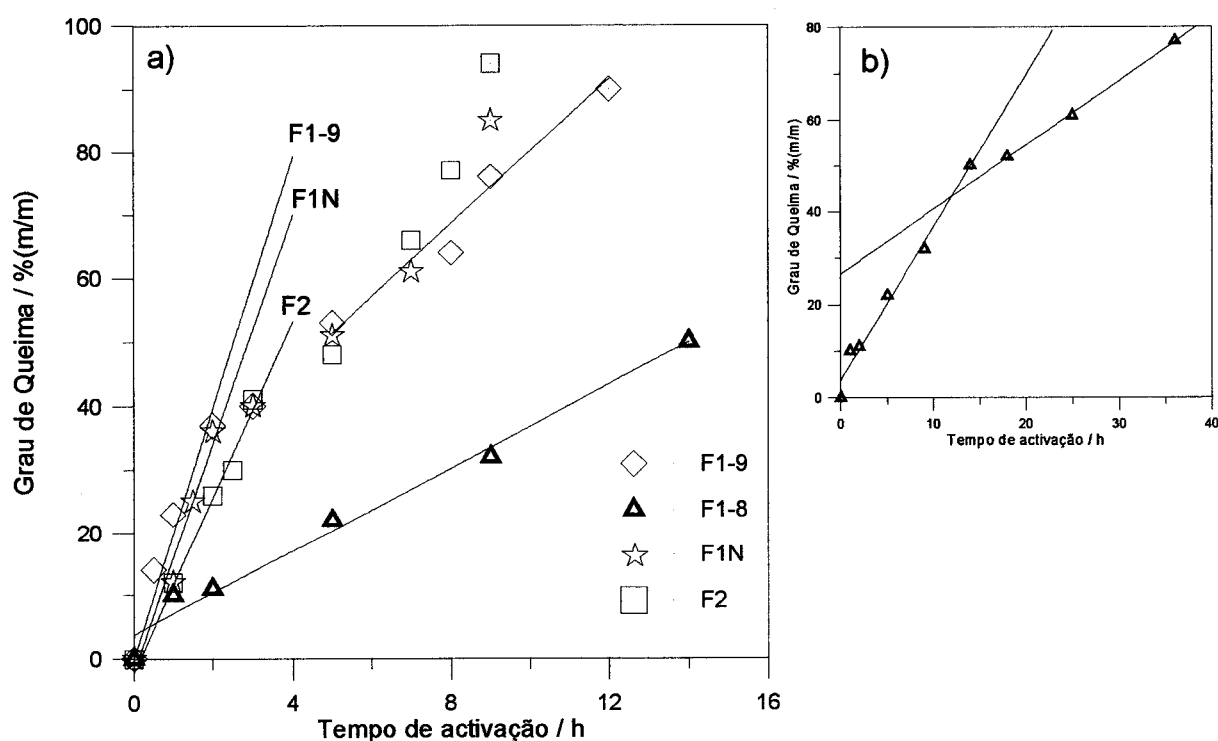
$$v = k_0 = \frac{d(\%GQ)}{dt} \quad (3.3)$$

Onde,  $v$  é a velocidade de activação,  $k_0$  é a constante específica da velocidade da reacção,  $\%GQ$  é o grau de queima ( $\%(m/m)$ ) e  $t$  é o tempo de activação (horas).

Na figura 3.13 a) para a activação a 800°C da fibra F1 só estão incluídos os resultados para graus de queima baixos podendo os dados completos serem observados na parte b) da mesma figura. Como seria de esperar a reactividade a 900°C é muito superior à observada a 800°C o que está de acordo com Rodríguez-Reinoso e colaboradores [87] que ao estudarem a activação de viscose a várias temperaturas com dióxido de carbono para a produção de tecidos de carbono activado concluíram que a reactividade da activação aumenta com o aumento da temperatura. De notar para cada caso a presença de duas regiões lineares que indica a existência de dois regimes de reactividade. Para a activação a 800°C estes regimes apresentam velocidades de activação, determinadas a partir do declive da região linear, de 3.7 e 1.2%h<sup>-1</sup> respectivamente para graus de queima inferiores e superiores a aproximadamente 50%. Para a activação a 900°C a separação dos dois regimes ocorre a cerca de 35%. Para graus de queima inferiores a este valor as três fibras apresentam respectivamente para F1, F1N e F2 as velocidades de 20.2, 17.1

e  $13.5\%h^{-1}$ . Para graus de queima superiores a 40% as fibras comportam-se de forma similar com a diminuição da velocidade de activação para  $5.5\%h^{-1}$ . O facto de para graus de queima mais elevados as fibras F1N e F2 apresentarem um desvio positivo à linearidade está de acordo com o encontrado por Freeman e Gimblett [21, 23] e pode significar um novo aumento da velocidade de activação.

A comparação destes resultados com outros publicados na literatura torna-se difícil na medida em que os ensaios são realizados em diferentes condições que podem passar por diferentes tipos de forno, fluxo gasoso, programa de temperatura ou quantidade de amostra inicial utilizada. Como cada um destes factores exerce uma determinada influência na reactividade dos materiais a comparação será tanto mais significativa quanto maior for a semelhança entre os métodos utilizados. Assim, e unicamente a título de exemplo, apresentamos alguns valores de reactividade publicados para activação em dióxido de carbono de Nomex a  $800^{\circ}\text{C}$  ( $0.5\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$  [31]) e a  $850^{\circ}\text{C}$  ( $0.7\text{-}1.2\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$  [31, 92]) e de Kevlar activado a  $850^{\circ}\text{C}$  ( $1.8\text{-}2.4\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$  [92]). Valores mais elevados foram obtidos para viscose



**Fig. 3.13** – Grau de queima em função do tempo de activação, a) activação a 800 e 900°C b) activação a 800°C.

impregnada com compostos de boro ou fosfatos e activada a 850°C, nomeadamente entre 5 e 15mg.min<sup>-1</sup> com a obtenção de um valor a 45mg.min<sup>-1</sup> a pH 12 [21, 23]. Na produção de tecidos de carbono activados a partir de viscose a 825°C foram obtidos valores entre 17.5 e 24.7%h<sup>-1</sup> [88].

Em termos gerais podemos afirmar que o mecanismo envolvido na activação das nossas amostras é semelhante ao descrito na bibliografia para outros materiais de carbono [19, 322, 323]. De uma forma simplificada este mecanismo tem início na carbonização com a formação de uma estrutura porosa que se encontra bloqueada por produtos da carbonização e carbono amorfo. Na primeira fase da activação, para graus de queima baixos, ocorre a queima do carbono amorfo devido à sua maior reactividade [324] enquanto que na segunda, para graus de queima mais altos, existe a gaseificação das extremidades e/ou defeitos das folhas aromáticas com eventual rearranjo das mesmas. Assim, em primeiro lugar vai ocorrer a abertura dos poros bloqueados e a seguir ser formada nova porosidade pela reacção das folhas aromáticas com o agente activador e pelo colapso da parede de poros contíguos que ocorre a graus de queima elevados e que se traduz num alargamento dos poros.

No nosso caso particular, sugerimos que no primeiro regime de activação ocorra a remoção de carbono desorganizado seguido da reorganização da estrutura microcristalina, também encontrada por Carrott e Freeman em tecidos de carbono activados [19]. Para graus de queima muito baixos esta reorganização está dificultada quer pela existência de ligações entre as microcristalites, através da presença de heteroátomos, quer pela interligação entre as folhas aromáticas. No caso da fibra F1 activada a 900°C este rearranjo tem lugar para graus de queima superiores a 40% e induz neste ponto uma mudança brusca de comportamento traduzida pela variação súbita de vários parâmetros tais como reactividade, tamanho das microcristalites e estrutura porosa, tal como será demonstrado nas secções 3.2.3.1 e 3.2.3.3. As fibras F1N e F2 apresentam comportamento similar à fibra F1, contudo com alterações menos bruscas destes parâmetros.



Para graus de queima superiores a aproximadamente 40% quase todo o carvão amorfo e/ou desorganizado já foi removido de forma a que a activação segue através do ataque às folhas aromáticas individuais da microcristalites. A velocidade de activação desta segunda fase é cerca de 3 a 4 vezes mais baixa do que a registada na primeira fase, sendo que no início as três fibras têm velocidades diferentes e no final apresentam um comportamento uniforme. Este facto é justificável devido à maior facilidade em remover o carbono amorfo do que remover parcial ou integralmente folhas aromáticas das microcristalites devido às velocidades de difusão dos reagentes e produtos da reacção serem diferentes para cada caso. O facto de na fase inicial as três fibras apresentarem velocidades diferenciadas parece indicar que para cada uma o carbono desorganizado apresenta diferentes formas e/ou quantidades.

Na tabela 3.2 estão os resultados da determinação do teor em humidade, cinzas e matéria volátil em nove amostras seleccionadas de fibras de carbono activadas e nos precursores. Para as fibras de carbono activadas o teor em humidade apresenta em algumas amostras valores relativamente altos (10-15%) o que parece indicar uma certa capacidade para estas amostras adsorverem água por exposição ao ar. A quantidade de matéria volátil é consequência da remoção dos grupos superficiais apresentando valores normais para este tipo de materiais. No que diz respeito ao teor em cinzas a fibra F2 apresenta valores superiores aos das fibras F1 e F1N devido à presença de dióxido de titânio nesta fibra. De referir que o dióxido de titânio quando aquecido a 800°C sob fluxo de azoto ainda apresenta cerca de 70% da massa inicial [325] e que no caso da fibra F2 as cinzas são brancas enquanto que nos restantes casos são pretas. Pensamos que o resultado da amostra F1-76 é anormalmente elevado e que se deve à inclusão de impurezas estranhas à amostra no decorrer do seu manuseamento. O teor em cinzas destas amostras é mais elevado do que o obtido em fibras de carbono activadas a partir de piche (0.3-0.5% [46, 66, 159]), menor do que o publicado para fibras de carbono activadas a partir de resinas fenólicas (5.5-8.3% [326]) e semelhante ao obtido na utilização de materiais celulósicos como precursor (0.4-1.6% [47]). As fibras F1 e F1N apresentam um baixo teor quando comparados com resultados publicados para a utilização de

poliacrilonitrilo como matéria prima (1.8-3.0 [69]). Ao nível das possíveis aplicações o teor em cinzas determinado não constitui entrave pois está abaixo do indicado pela Norit para os seus carvões activados [322] (tabela 3.3).

**Tabela 3.2** – Teor em humidade, cinzas e matéria volátil para nove amostras seleccionadas.

Amostra	Humidade / %(m/m)	Cinzas / %(m/m)	Matéria volátil / %(m/m)
F2	nd	0.6	nd
F2-26	12.8	2.7	7.0
F2-48	15.4	2.2	7.3
F2-74	4.3	2.5	14.0
F1N	nd	0.2	nd
F1N-12	10.0	0.7	9.1
F1N-36	15.4	0.8	11.6
F1N-61	10.1	1.1	10.1
F1	nd	0.2	nd
F1-37	8.5	0.7	13.8
F1-53	8.3	0.6	15.5
F1-76	7.7	2.7	13.9

nd-não determinado devido a dificuldades instrumentais para este tipo de amostras.

**Tabela 3.3** – Teor em cinzas indicado para as aplicações dos carvões activados da Norit.

Aplicação	Cinzas / %	Aplicação	Cinzas / %
Tratamento de águas	6	Indústria química	14
Indústria alimentar	6	Recuperação de solventes	5
Indústria farmacêutica	10	Tratamento de ar	5

Na figura 3.14 são apresentadas fotografias da fibra F1, na parte a) dentro da barquinha utilizada na produção das fibras de carbono activadas e na parte b) isoladamente. A figura 3.15 mostra uma fotografia da amostra de fibra de carbono activada F1-53 tal como sai da barquinha e após ter sido triturada em almofariz de ágata.

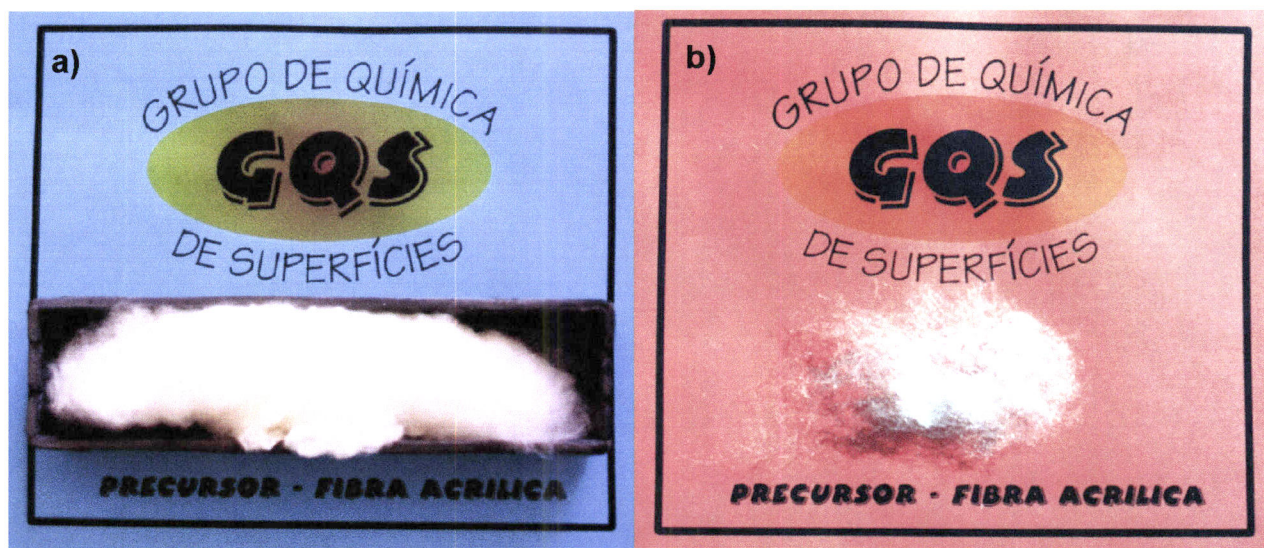


Fig. 3.14 – Fotografias da fibra F1.



Fig. 3.15 – Fotografia da fibra de carbono activada F1-53.

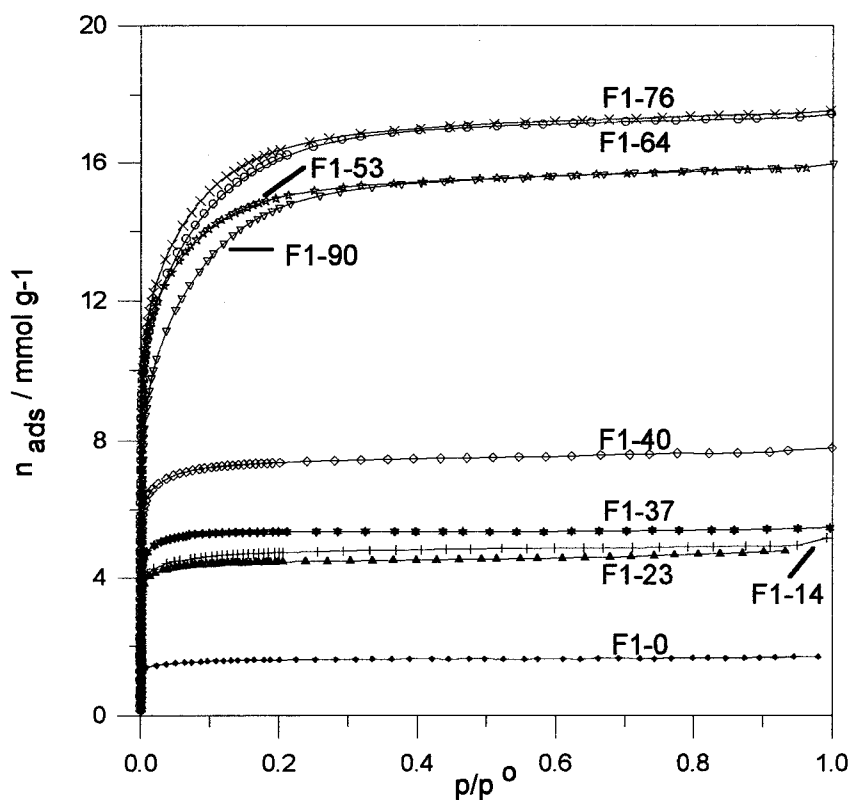
### 3.2.3 - Caracterização

#### 3.2.3.1 – Caracterização da estrutura porosa

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K determinadas nas fibras de carbono activadas produzidas neste trabalho são, segundo a classificação da IUPAC [14, 15], todas do tipo I com a presença de um patamar de baixo declive o que sugere estarmos na presença de materiais microporosos com áreas externas de valor reduzido. Estas isotérmicas são apresentadas nas figuras 3.16 a 3.19 onde, de acordo com a recomendação da IUPAC [14,15], se representa a quantidade adsorvida ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ) em função da pressão relativa. De notar que estas isotérmicas são totalmente reversíveis à excepção das amostras F1N-12 e F2-12 que apresentam alguma histerese para valores de pressão relativa baixos provocada pela presença de poros estreitos [31, 259] ou de constrições nas entradas dos poros [327]. Quando a dimensão dos poros é semelhante à da molécula do adsorvivo utilizado a entrada desta molécula nos poros é dificultada devido a efeitos estéricos. Nestas condições a adsorção e desadsorção são processos activados levando a que ocorram muito lentamente. À medida que a amostra é activada os poros sofrem um alargamento e são eliminadas as constrições das entradas dos poros de forma que este tipo de histerese está ausente em amostras com grau de queima superiores.

A capacidade máxima de adsorção, indicada pelo valor da quantidade adsorvida no patamar, de um modo geral aumenta com o aumento do grau de queima. Contudo, nas amostras com graus de queima mais elevados da fibra F1 existe um decréscimo desta capacidade causado pelo alargamento dos poros e perda de carvão. Este comportamento, apesar de não ser muito comum, foi também observado em fibras de carbono activadas a partir de Kevlar [303] e Nomex [104] e outros materiais de carbono microporosos [272].

Em todos os casos estudados podemos verificar que a curvatura das isotérmicas torna-se progressivamente menos acentuada à medida que aumenta o grau de queima fazendo com que a aproximação ao patamar se faça de um modo mais progressivo e gradual. Assim, para graus de queima baixos o patamar é atingido a pressões relativas inferiores a 0.05 enquanto que com o aumento do grau de queima o patamar terá início a pressões relativas maiores, cerca de 0.2 a 0.3, permanecendo sempre praticamente paralelo ao eixo das abcissas. Estes factos sugerem que à medida que a activação prossegue os poros vão sofrer um alargamento que todavia não vai além da gama estabelecida para os microporos. A indicação que as amostras de baixo grau de queima são constituídas essencialmente por microporos estreitos e as amostras mais activadas por microporos mais largos é também visível nas representações  $\alpha_S$  e DR a seguir descritas.



**Fig. 3.16** – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K das fibras de carbono activadas obtidas por activação da fibra F1 a 900°C.



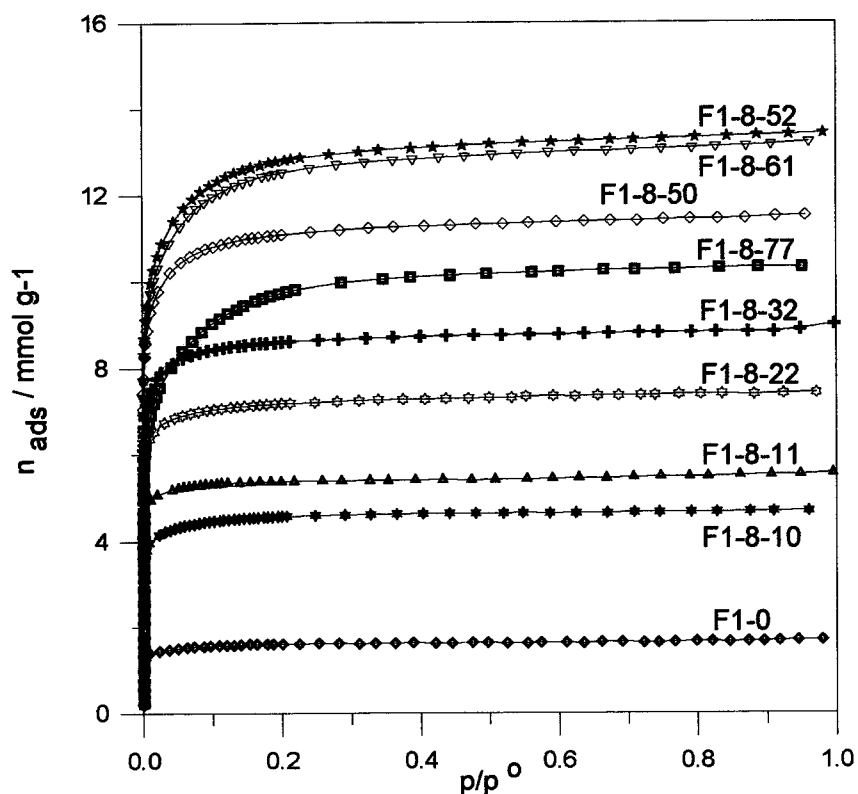


Fig. 3.17 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K das fibras de carbono activadas obtidas por activação da fibra F1 a 800°C.

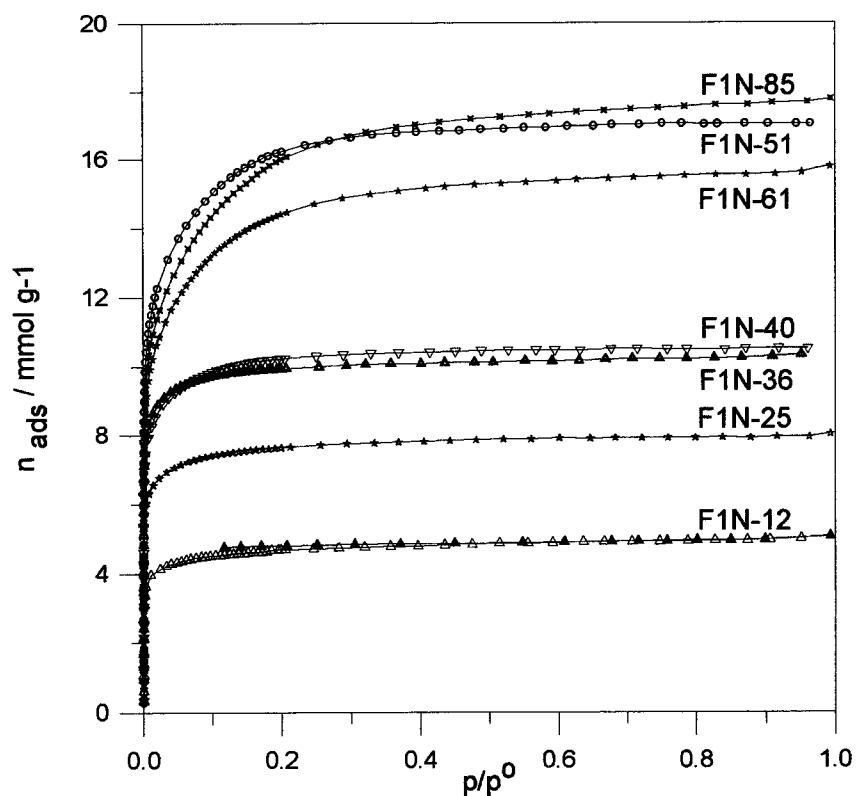
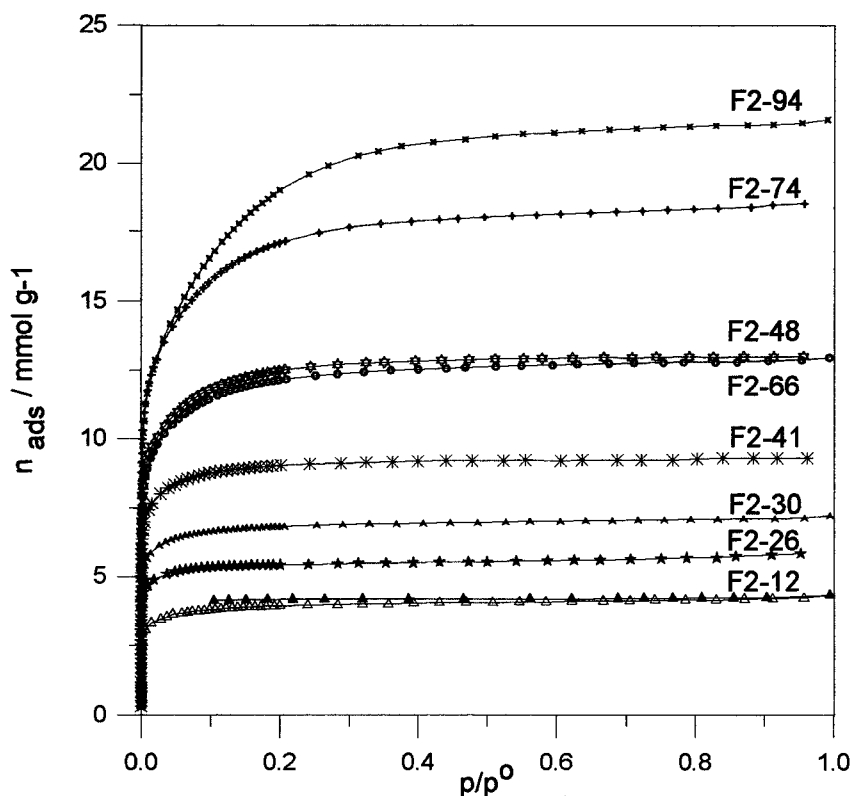


Fig. 3.18 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K das fibras de carbono activadas obtidas por activação da fibra F1N.



**Fig. 3.19** - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K das fibras de carbono activadas obtidas por activação da fibra F2.

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K foram analisadas através do método  $\alpha_S$  usando como isotérmica de referência os dados publicados por Carrott e colaboradores [328] e através da aplicação da equação DR e BET. Os resultados desta análise constam na tabela 3.4 e nas figuras 3.20 a 3.23 e 3.24 a 3.27 onde podem ser observadas as representações gráficas da aplicação dos métodos  $\alpha_S$  e DR, respectivamente.

Podemos observar que à medida que aumenta o grau de queima as representações  $\alpha_S$  apresentam zonas lineares cada vez mais limitadas, com o início da zona linear a ocorrer para valores de  $\alpha_S$  cada vez mais elevados. Este facto traduz-se numa distribuição de tamanho de poros mais ampla, tal como foi encontrado por Carrott [289] em vários materiais de carbono. O facto de, para graus de queima elevados, estas representações registarem a presença de duas zonas lineares (para valores

de  $\alpha_s$  inferiores e superiores a 1) está associado a um alargamento dos microporos com a formação de microporos primários e secundários. Por exemplo Rouquerol, Rouquerol e Sing [18] referem que a presença de uma primeira zona linear a valores de  $\alpha_s$  baixos está associada à presença de microporos mais largos e à adsorção em monocamada nas paredes dos poros. Após a monocamada estar completa o preenchimento destes poros segue por um processo cooperativo a pressões relativas maiores. Quando o preenchimento dos poros está completo, e desde que a condensação capilar esteja ausente, a representação  $\alpha_s$  torna-se linear, sendo este segmento utilizado para determinar  $V_s$  e  $S_{ext}$ . A ausência de duas zonas lineares significa que o sólido é composto por microporos estreitos preenchidos de acordo com o mecanismo primário de preenchimento de microporos.

As figuras 3.24 a 3.27 mostram que à medida que o grau de queima aumenta a aplicação da equação DR regista zonas lineares mais limitadas, este facto foi também observado noutros materiais de carbono [271] e indica uma distribuição de poros cada vez mais ampla. Para graus de queima elevados as representações DR mostram, por um lado, desvios negativos à linearidade a pressões relativas baixas (valores de  $\log^2(p^0/p)$  elevados) e, por outro lado, desvios positivos a pressões relativas altas. Os desvios negativos indicam a presença de poros estreitos [272] sendo provocados pelo facto de a energia cinética das moléculas ser insuficiente para entrarem nos poros mais estreitos tornando a velocidade de adsorção extremamente lenta. Por outro lado, os desvios positivos estão associados à formação de microporos mais largos. Assim, a presença simultânea de desvios negativos e positivos sugerem uma distribuição de poros mais ampla e heterogénea. As amostras com grau de queima baixo só apresentam desvios negativos.

Este comportamento foi também encontrado e discutido por Carrott e Freeman em tecidos de carbono activados a partir de viscose [19] sendo considerado como o resultado do alargamento e estreitamento simultâneo dos poros provocado pelo alargamento dos poros em função da queima de material que ocorre na activação e do estreitamento dos poros provocado pela reorganização das microcristalites e do encolhimento da fibra durante o tratamento térmico.



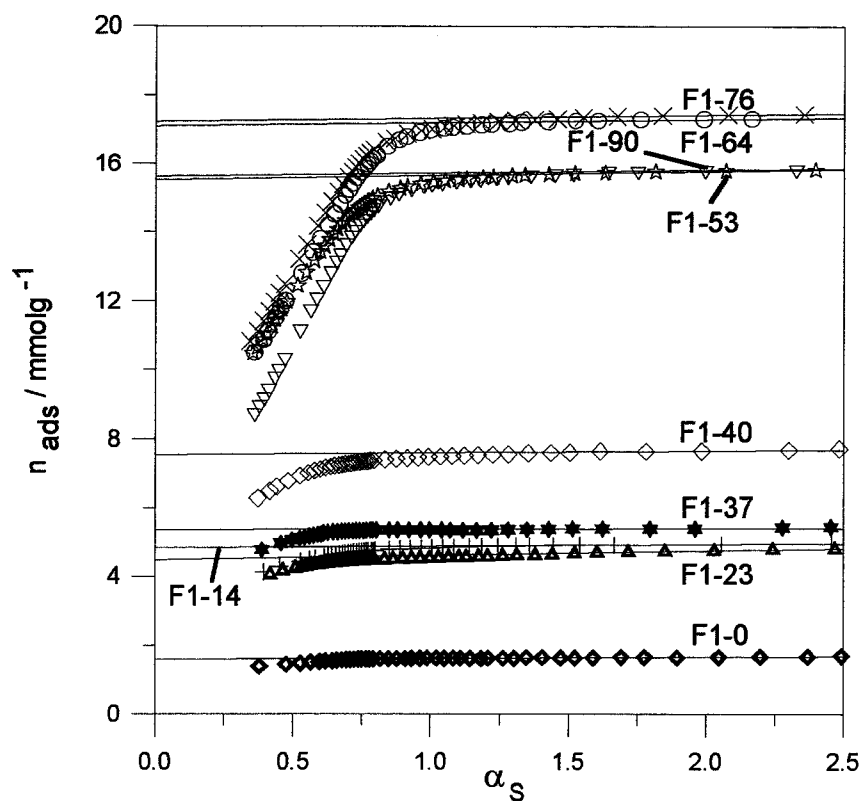


Fig. 3.20 – Representação gráfica das curvas  $\alpha_S$  para a fibra F1 activada a 900°C.

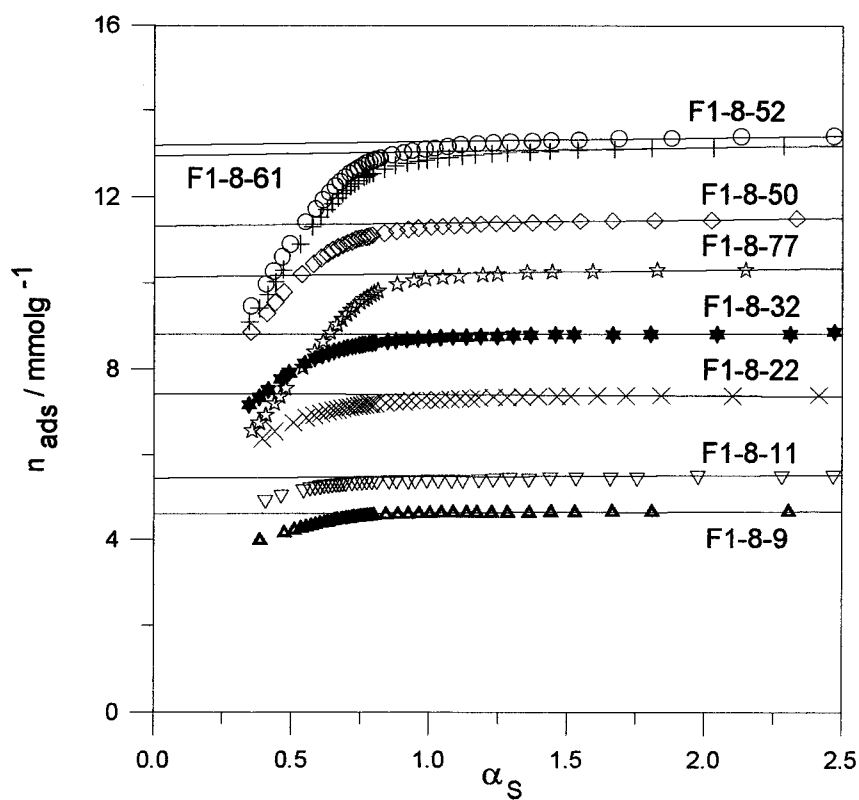


Fig. 3.21 – Representação gráfica das curvas  $\alpha_S$  para a fibra F1 activada a 800°C.

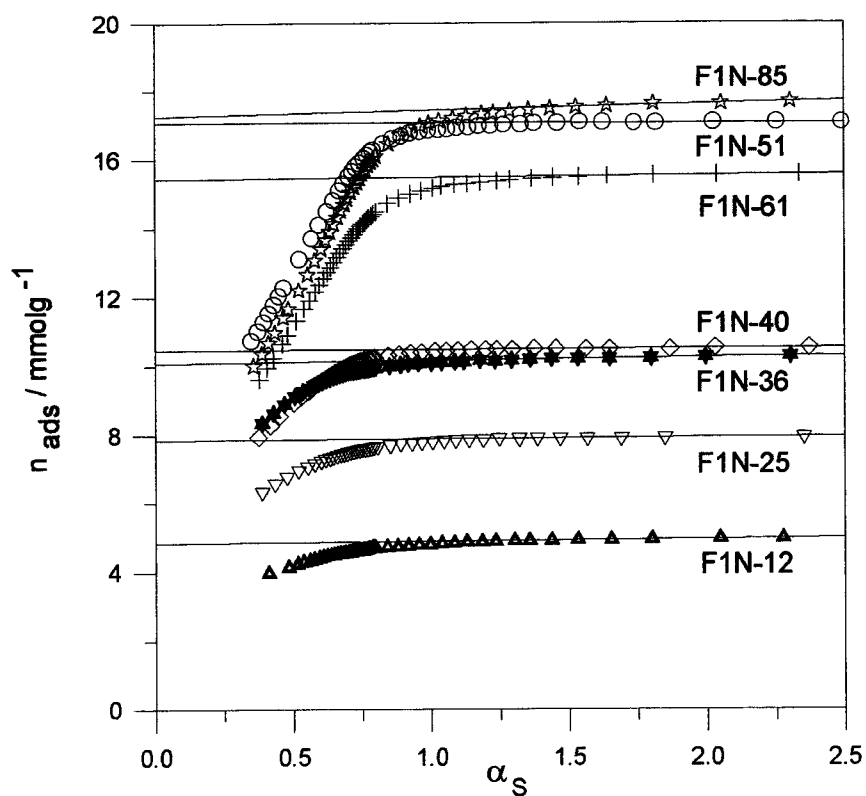


Fig. 3.22 – Representação gráfica das curvas  $\alpha_S$  para a fibra F1N.

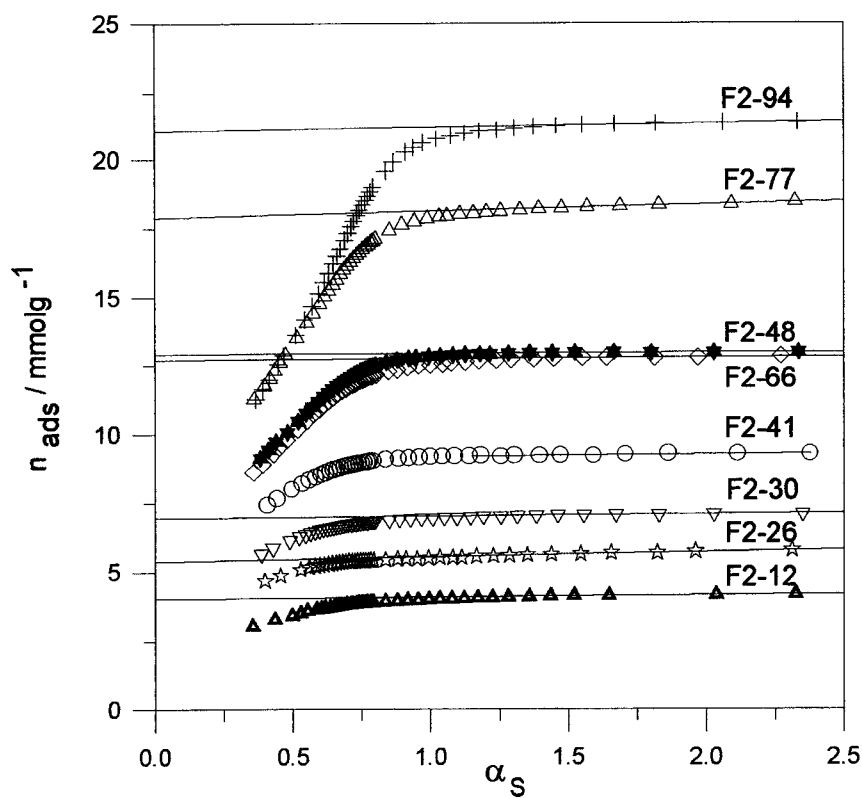


Fig. 3.23 – Representação gráfica das curvas  $\alpha_S$  para a fibra F2.

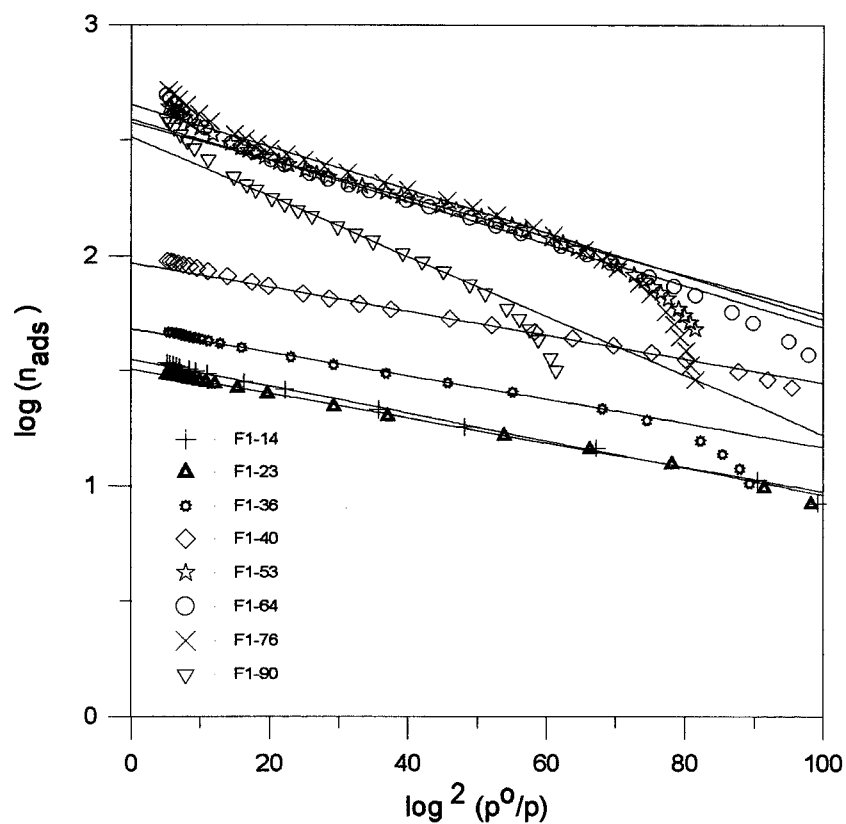


Fig. 3.24 – Representação gráfica das curvas DR para a fibra F1 activada a 900°C.

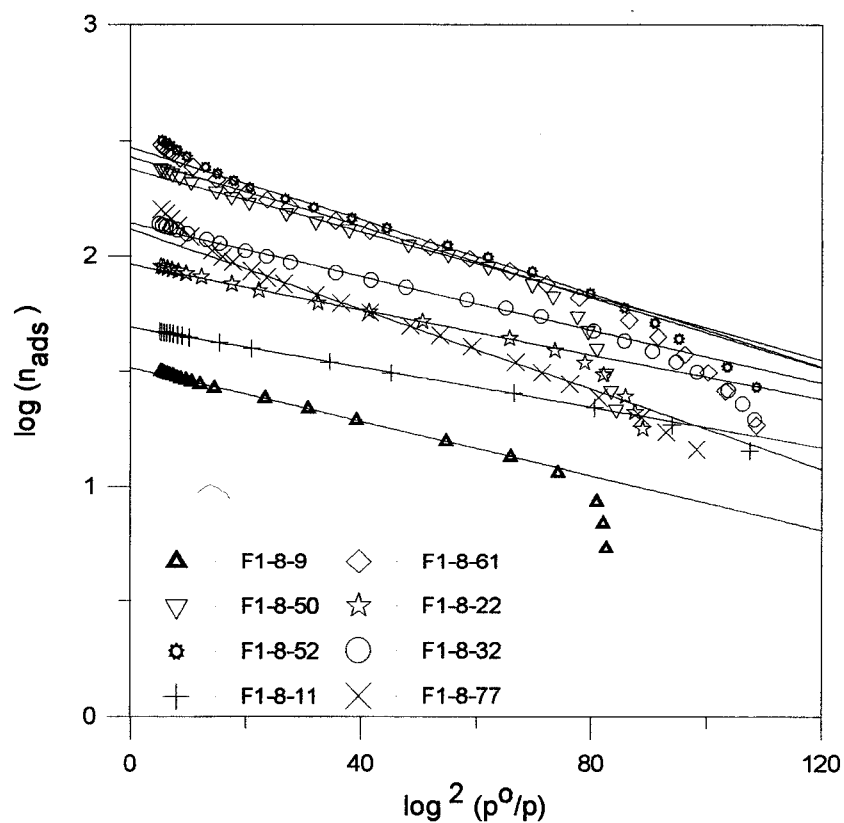


Fig. 3.25 – Representação gráfica das curvas DR para a fibra F1 activada a 800°C.

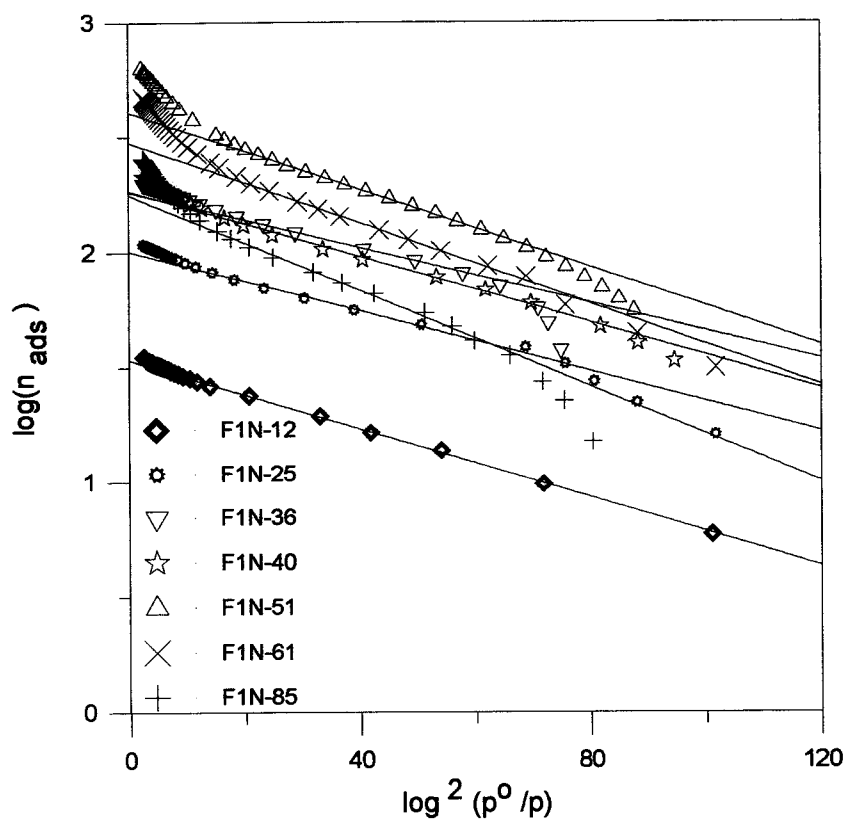


Fig. 3.26 – Representação gráfica das curvas DR para a fibra F1N.

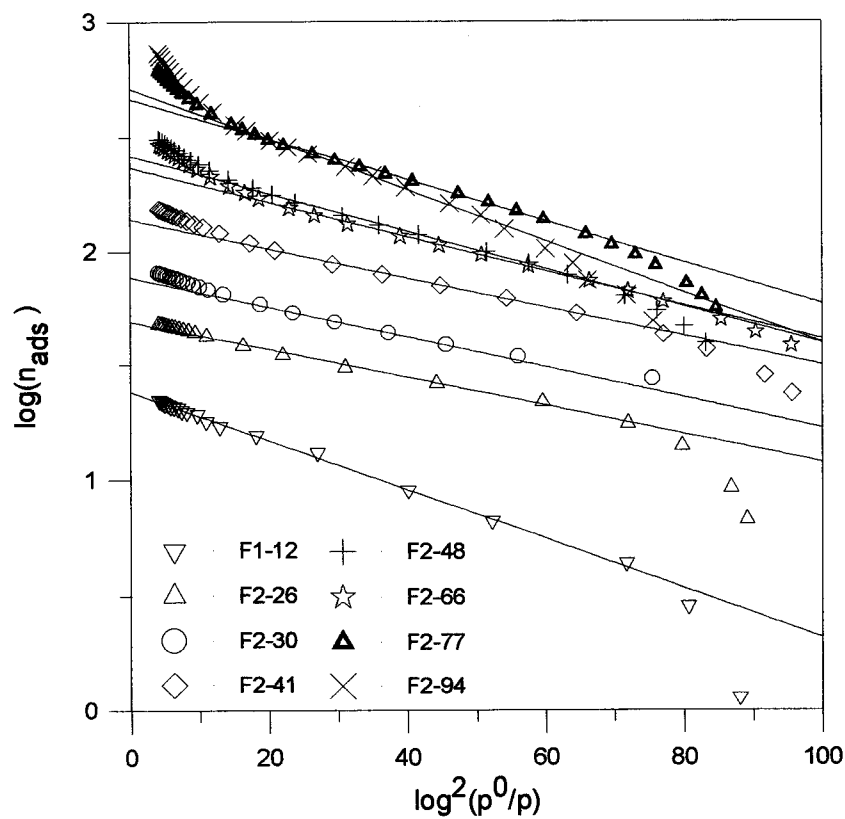


Fig. 3.27 – Representação gráfica das curvas DR para a fibra F2.

**Tabela 3.4** – Caracterização textural das fibras de carbono activadas e fibras carbonizadas.

Amostra	Método BET	Método $\alpha_s$		Método DR		
	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_s$ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$S_{\text{ext}}$ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_o$ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$E_o$ $\text{kJmol}^{-1}$	$L_o$ $\text{nm}$
F1-0	130	0.06	1.55	0.05	25.97	0.741
F1-14	393	0.17	3.29	0.16	24.81	0.806
F1-23	330	0.16	8.50	0.16	26.02	0.739
F1-37	390	0.18	6.12	0.19	26.10	0.735
F1-40	613	0.26	4.77	0.25	25.84	0.748
F1-53	1238	0.54	7.95	0.46	20.76	1.154
F1-64	1313	0.59	6.03	0.46	19.81	1.284
F1-76	1341	0.60	6.02	0.49	19.85	1.278
F1-90	1213	0.54	5.89	0.43	16.58	2.085
F1-8-10	371	0.16	1.81	0.16	24.75	0.809
F1-8-11	448	0.19	2.22	0.19	28.31	0.639
F1-8-22	555	0.26	1.60	0.25	26.84	0.700
F1-8-32	718	0.31	0.58	0.30	24.79	0.807
F1-8-50	912	0.39	5.23	0.38	22.54	0.969
F1-8-52	964	0.46	5.58	0.41	21.03	1.122
F1-8-61	985	0.45	7.36	0.39	21.70	1.049
F1-8-77	762	0.35	5.08	0.29	20.15	1.234
F1N-12	369	0.17	3.90	0.16	22.08	1.011
F1N-25	577	0.27	2.72	0.25	24.25	0.840
F1N-36	790	0.35	6.01	0.34	22.93	0.937
F1N-40	829	0.36	1.85	0.33	22.57	0.967
F1N-51	1284	0.59	1.26	0.47	20.57	1.178
F1N-61	1284	0.60	1.26	0.41	20.37	1.204
F1N-85	1269	0.60	11.46	0.45	19.44	1.343
F2-12	310	0.14	4.45	0.14	18.57	1.508
F2-26	433	0.19	10.83	0.19	24.05	0.854
F2-30	540	0.24	5.40	0.23	23.91	0.863
F2-41	719	0.32	3.58	0.30	23.44	0.897
F2-48	1013	0.45	0.67	0.39	20.69	1.163
F2-66	976	0.44	2.84	0.37	21.83	1.036
F2-74	1396	0.62	15.35	0.50	19.95	1.262
F2-94	1535	0.73	9.54	0.53	17.67	1.723

Os resultados confirmam que a área externa dos materiais é pequena com valores entre  $0.58$  e  $15.35\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Estes resultados também confirmam que o volume poroso de um modo geral aumenta com o grau de queima, com a excepção dos graus de queima elevados da fibra F1, onde se regista uma diminuição, e da fibra F1N, onde o volume poroso permanece constante (ver também figuras 3.28 e 3.29). Os valores de  $V_0$  e  $V_s$  são semelhantes para as amostras com grau de queima baixo. Contudo, para graus de queima superiores a 40-50%,  $V_s$  torna-se significativamente maior do que  $V_0$  o que é coerente com o alargamento dos poros para a região dos microporos secundários (figura 3.30). Este facto é também confirmado pela correspondente variação dos valores de  $L_0$  (figura 3.31) que em muitos casos varia de cerca de  $0.7\text{-}0.8\text{nm}$  para cerca de  $1.2\text{nm}$ . Desta forma podemos considerar que nas amostras com maior grau de queima é mais conveniente considerar o método  $\alpha_s$  para determinar o volume poroso total, na medida em que  $V_0$  dá um valor abaixo do real. Daley e colaboradores [91] sugerem que o facto de o tamanho do poro e a sua distribuição aumentar com o aumento do grau de queima indica que a activação ocorre em três fases: i) formação de microporos pequenos, ii) alargamento destes microporos, iii) formação de poros maiores (microporos secundários e mesoporos pequenos) por queima das paredes dos microporos.

Em relação ao desenvolvimento da porosidade da fibra F1 activada a  $800^\circ\text{C}$  podemos verificar que o volume poroso atinge, para um grau de queima ligeiramente superior a 50%, um máximo a aproximadamente  $0.46\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  seguido da diminuição deste valor para graus de queima mais elevados. Este máximo é cerca de 25% menor do que o conseguido na activação a  $900^\circ\text{C}$  da mesma fibra, isto apesar de a largura média dos poros não ser muito diferente. Quando comparamos os resultados da activação a estas duas temperaturas podemos verificar que para  $900^\circ\text{C}$  são obtidas fibras de carbono activadas com características porosas mais interessantes e com menor tempo de activação, o que se traduz numa economia de tempo e de consumo de energia e gás. Como consequência decidimos só efectuar a activação a  $800^\circ\text{C}$  apenas na fibra F1.

Apesar de para o mesmo grau de queima as três fibras apresentarem valores similares de volume microporoso e largura média dos poros existem diferenças bastante interessantes entre estas fibras. Os resultados mostram que o desenvolvimento da porosidade ao longo do processo não é constante, tal como pode ser observado nas figuras 3.28, 3.29 e 3.31 onde estão representados os valores de  $V_s$ ,  $V_0$  e  $L_0$  em função do grau de queima das amostras.

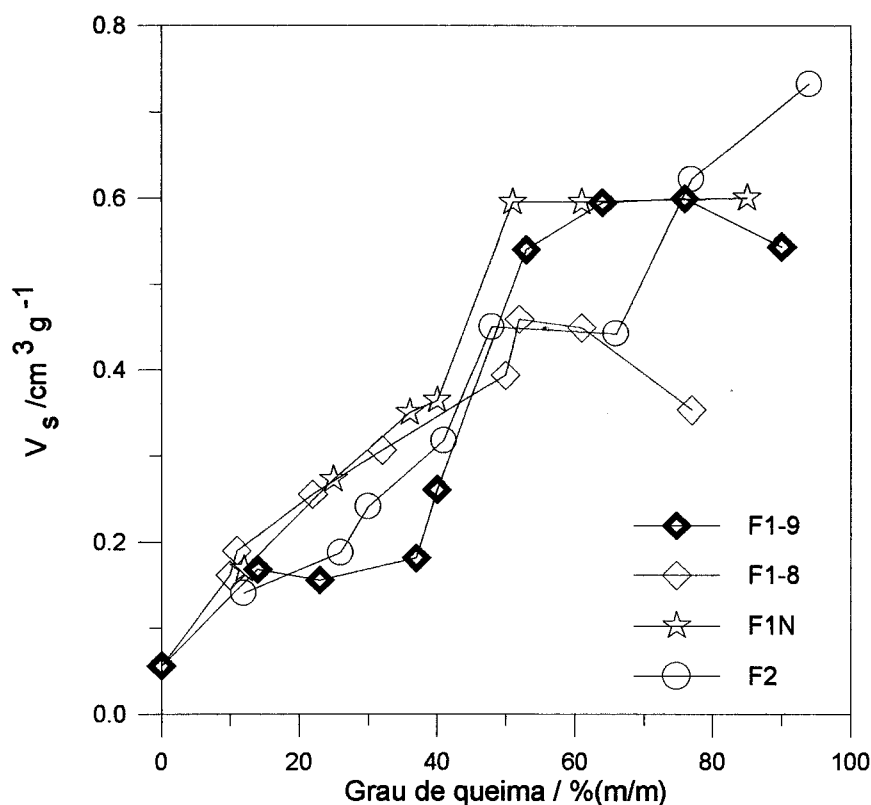


Fig. 3.28 – Variação de  $V_s$  em função do grau de queima.

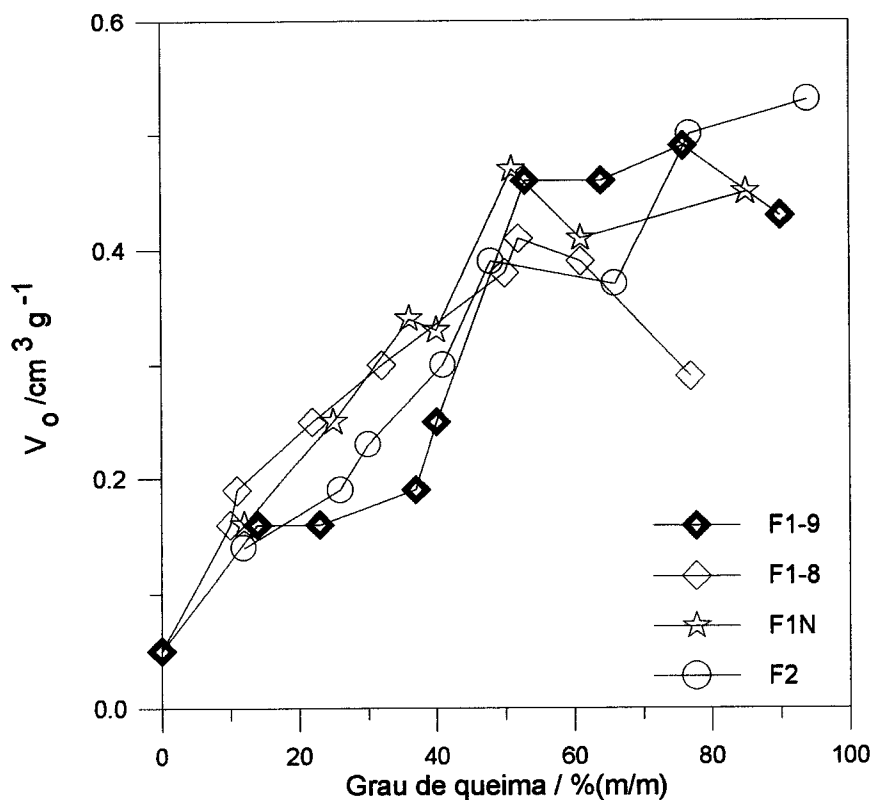


Fig. 3.29 – Variação de  $V_0$  em função do grau de queima.

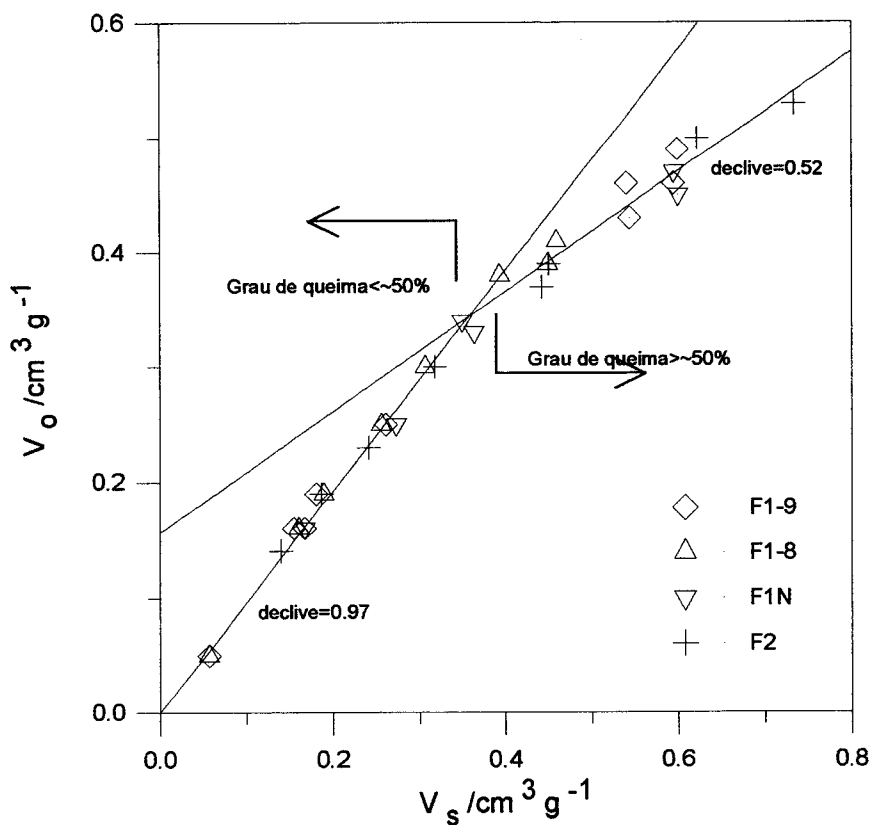


Fig. 3.30 – Representação gráfica da relação entre  $V_0$  e  $V_s$ .



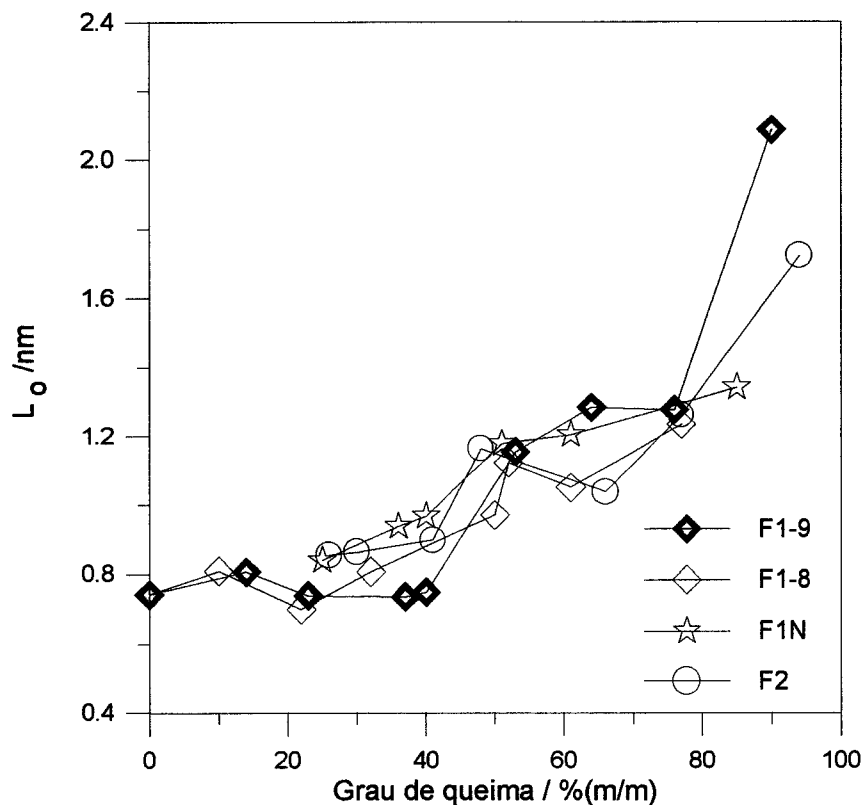


Fig. 3.31 – Variação de  $L_0$  em função do grau de queima.

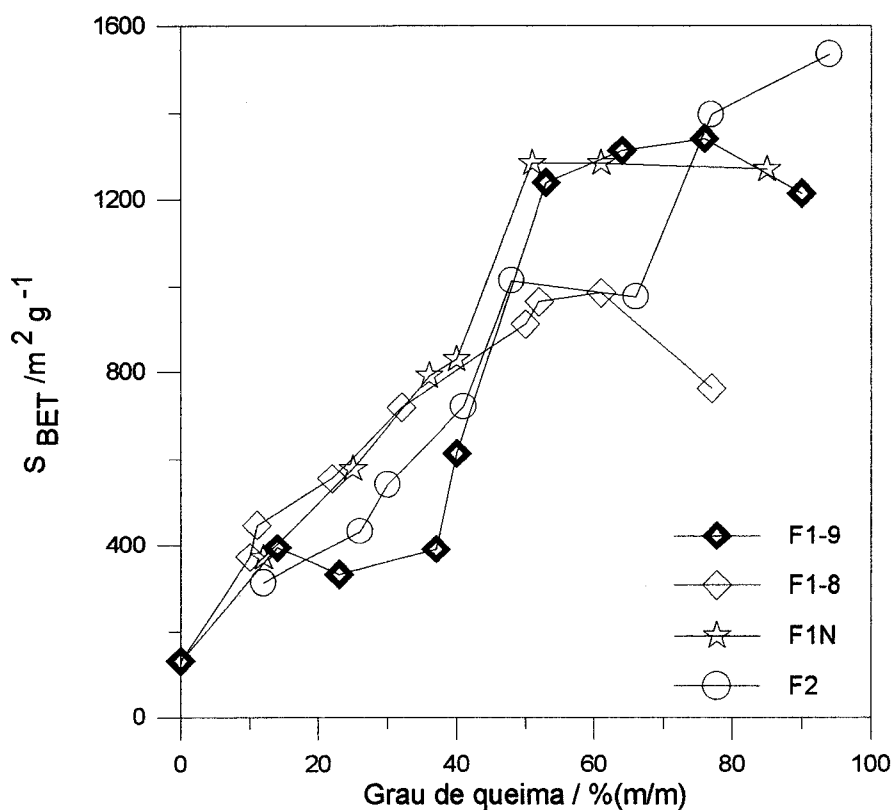


Fig. 3.32 – Variação de  $S_{BET}$  em função do grau de queima.

Considerando primeiro a fibra F1 e a figura 3.28 podemos afirmar que o volume microporoso é aproximadamente constante e igual a cerca de  $0,17\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  até grau de queima 40% após o que se regista um súbito incremento até  $0,55\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  para valores de graus de queima entre 40 e 53%, mostrando de seguida apenas uma ligeira variação. Estes resultados, que são bastante invulgares, sugerem que a graus de queima baixos a maior parte dos poros estão bloqueados e que a porosidade rapidamente se torna acessível para graus de queima superiores a cerca de 40%, provavelmente devido à remoção de constrições provocados por carbono desorganizado e à reorganização das microcristalites. Com base nos resultados obtidos por difracção de raios X (ver secção 3.2.3.3) é de acreditar que a reorganização neste caso tenha um peso importante.

As fibras F1N e F2 apresentam um comportamento semelhante à fibra F1, tendo a grau de queima 10% o mesmo volume poroso. Contudo, para estas fibras entre 10 e 40% o volume microporoso não permanece constante, mas apresenta um ligeiro incremento nos seus valores. Tal como no caso anterior também para estas fibras ocorre uma subida acentuada dos valores do volume poroso para graus de queima acima de 40%. Uma vez que este incremento não é tão pronunciado como no caso da fibra F1, podemos concluir que nas fibras F1N e F2 a porosidade está menos bloqueada. Para graus de queima mais elevados as três fibras têm volumes porosos similares, da ordem de  $\sim 0,60\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , sendo neste ponto a maior diferença o facto de a fibra F2 mostrar um incremento adicional para a amostra com grau de queima mais elevado.

A variação de  $V_0$  em função do grau de queima apresentada na figura 3.29 mostra a mesma evolução de  $V_s$  discutida no parágrafo anterior. Contudo, neste caso para os graus de queima mais elevados obtém-se um valor de  $\sim 0,46\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , valor este que é menor do que o encontrado em  $V_s$  e que indica a presença de microporos mais largos para os graus de queima maiores, tal como já foi referido.

A partir da figura 3.31 podemos concluir que também a largura média dos poros, apesar de o comportamento ser mais complexo, mostra a mesma tendência. Para a

fibra F1 a largura média dos poros é virtualmente constante a  $\sim 0.75\text{nm}$  até grau de queima 40% após o que subitamente passa para  $1.15\text{nm}$  a grau de queima 53%, permanece aproximadamente constante até grau de queima 70% e aumenta depois para  $2.09\text{nm}$  a grau de queima 90%. Para as fibras F1N e F2 a largura média dos poros é ligeiramente maior para graus de queima inferiores a 40% do que para a fibra F1, sendo quase idêntica entre graus de queima entre 50 e 80%. Isto significa que no segundo regime de activação não é só a velocidade de activação que é igual para as três fibras como também o é a largura média dos poros e os volumes porosos. Esta evolução é coerente com o modelo de activação já apresentado na medida em que a fibra F1 a baixos graus de queima apresenta constrições que desaparecem quando a activação atinge o grau de queima 40% deixando livres os poros, o que justifica o aumento da largura média dos poros. As fibras F1N e F2 em virtude de terem menos constrições apresentam larguras médias dos poros maiores com um ligeiro incremento a graus de queima entre 10 e 40%. Para os graus de queima maiores, entre 50 e 80%, a largura média dos poros é semelhante nos três casos pois toda a porosidade já se encontra aberta.

Nos valores apresentados para  $L_0$  na tabela 3.4 importa referir o caso das amostras F2-12 e F1N-12 onde o valor determinado é aparentemente superior ao esperado. Estes valores são justificados pela presença de histerese a baixas pressões que indica que, por um lado, a isotérmica não está em equilíbrio nesta região e, por outro, a existência de um possível efeito de peneiro molecular. Apesar desta distorção na isotérmica a representação DR apresenta uma gama linear aceitável e coerente com a adsorção reduzida a baixas pressões. A concomitante redução da quantidade adsorvida torna-se cada vez menos significativa à medida que a pressão aumenta o que leva a um aumento do declive da zona linear originando uma estimativa por excesso da largura média do poro. Desta forma e embora os valores sejam apresentados na tabela 3.4 não podem ser considerados reais estando ausentes no gráfico 3.31.

A evolução mostrada na figura 3.32 para a área aparente BET ( $\text{N}_2$ , 77K) é idêntica à descrita para  $V_s$  e, portanto, não vamos tecer mais considerações acerca desta

evolução. De referir novamente que os valores da área aparente BET não podem ser encarados como valores realistas para a área superficial uma vez que a equação BET não se aplica a este tipo de materiais, tal como já foi discutido na introdução. Assim, estes valores são meramente indicativos e têm utilidade na comparação com outros materiais. De notar que apesar da não aplicabilidade da equação a sua representação gráfica mostra linearidade bastante grande na gama de pressões relativas entre 0.05 e 0.15-0.20 o que está de acordo com as recomendações da IUPAC [14, 287] para os materiais de carbono e de acordo com a aplicação da equação BET a fibras de carbono comerciais feitas a partir de poliacrilonitrilo 0.04-0.4 [9].

Interessante é também o facto de só o produto carbonizado da fibra F1 apresentar alguma adsorção de azoto a 77K, o que parece indicar que neste caso a carbonização desenvolveu em maior extensão a estrutura porosa, que ainda se encontra parcialmente obstruída pelas constrições já mencionadas. De referir que no caso das amostras F2-0 e F1N-0 verificámos não haver adsorção mensurável de azoto a 77K.

Os valores obtidos na caracterização porosa dos nossos materiais são comparáveis aos valores referenciados na bibliografia para fibras de carbono activadas produzidas a partir de outros precursores activados com dióxido de carbono a temperaturas semelhantes à utilizada neste trabalho. De notar que esta comparação deve ser encarada de um modo qualitativo pois as diferentes fibras de carbono activadas são obtidas de diferentes modos, isto é com diferentes taxas de aquecimento, fluxo gasoso e quantidade de amostra. Assim, podemos afirmar que os volumes porosos obtidos nos nossos materiais são mais elevados do que os obtidos com Kevlar [103] e, a graus de queima 50-60%, com Nomex [31, 104, 105]. Para graus de queima baixos a largura média dos poros é cerca de 0.1nm mais baixa do que os encontrados com Nomex, enquanto que para graus de queima maiores os nossos valores são cerca de 0,1nm mais elevados. Nenhuma destas fibras possui características porosas melhores do que os tecidos de carbono activados obtidos a partir de viscose [19, 88] que podem apresentar volume porosos

superiores a  $1\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  e onde se pode controlar a largura média dos poros desde 0.5nm até à zona de mesoporos pequenos, dependendo das condições de produção. As fibras de carbono activadas a partir de piche [95, 153, 329] podem também apresentar volumes porosos maiores, contudo à custa de uma largura de poros também maior. A área superficial aparente BET das nossas fibras de carbono activadas é idêntica à apresentada pela fibra de carbono activada comercial de nome *Finegard* produzida pela Toho Rayon Co. a partir de poliacrilonitrilo [3] ( $500\text{-}1200\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ). Por outro lado, é menor do que a apresentada pelas fibras de carbono a partir de piche e semelhante às obtidas a partir de Nomex.

O desenvolvimento da porosidade mostrado pelas fibras de carbono activadas pode ser relacionado com as velocidades de activação das três fibras. Rodríguez-Reinoso e colaboradores [88] referem que a velocidade de activação depende dos seguintes factores:

- i) concentração de sítios activos na superfície do material;
- ii) estrutura microcristalina e organização do material;
- iii) presença de impurezas inorgânicas, que podem catalisar ou inibir a activação;
- iv) gás activante utilizado;
- v) velocidade de difusão do gás activante e dos produtos da carbonização.

Estes autores referem também que a presença de oxigénio induz uma maior velocidade de reacção com o dióxido de carbono e assim leva a um aumento da velocidade de activação.

O desenvolvimento da porosidade é coerente com os resultados apresentados para a velocidade de activação, nomeadamente a obtenção de dois regimes de activação, podendo mesmo ser considerado como um reflexo do mecanismo proposto. No primeiro regime a fibra F1 apresenta maior velocidade de activação e a fibra F2 a menor o que parece indicar desde logo que o dióxido de titânio, presente na fibra F2, actua como inibidor da activação. Estes resultados são também coerentes com a hipótese de que a fibra F1 para graus de queima baixos possui a porosidade mais bloqueada do que nas restantes fibras, o que pode significar que neste caso existe

maior quantidade de carbono desorganizado que pode, nestas circunstâncias, ser encarado como sítios activos. Sendo assim justificável que para a fibra F1 a velocidade de activação seja de facto maior. Esta justificação está de acordo com Tomlinson e colaboradores [92] que mostraram que quanto maior é a quantidade de defeitos presentes maior é a velocidade de activação com dióxido de carbono. As diferenças das velocidades de activação para este regime podem também ser explicadas com base na quantidade de oxigénio dos produtos carbonizados das fibras (F1-9.634, F1N-7.445, F2-6.926) factor importante pois a velocidade de activação é limitada pela reactividade do material carbonizado com o agente activador [322].

No segundo regime e uma vez que as três fibras apresentam organização semelhante, tal como foi determinado por difracção de raios X (ver secção 3.2.3.3), todas apresentam a mesma velocidade de activação. Este resultado é também coerente com o facto de nesta fase o desenvolvimento da porosidade ser semelhante para as três fibras.

### 3.2.3.2 - Caracterização química

Na tabela 3.5 são apresentados os valores da composição elementar e do ponto de carga zero (pcz) para as fibras de carbono activadas, precursores e fibras carbonizadas. De notar que no último caso os valores diferem ligeiramente dos utilizados na secção 3.1 em virtude de as amostras terem sido obtidas de modo diferente. No estudo da evolução da estrutura química do precursor à fibra carbonizada quando a amostra atingia pontos definidos no processo de estabilização e carbonização, era arrefecida rapidamente fora da zona quente do forno enquanto que no processo de produção das fibras de carbono activadas a amostra permanece na zona quente do forno sob fluxo de azoto até arrefecer. Assim, e por forma a poder comparar os resultados das amostras activadas com o produto carbonizado torna-se necessário obter a fibra carbonizada de forma semelhante, isto é deixando-a arrefecer lentamente na zona quente do forno.

Os valores obtidos para a composição elementar das fibras de carbono activadas são semelhantes aos publicados para este tipo de materiais [49, 51, 69, 111, 259, 330]. De destacar que a quantidade de azoto presente no final da activação é maior do que a obtida noutro tipo de precursores, tais como kevlar [303], piche [51, 69, 159, 160, 329, 331], celulose [47, 259] e resinas vinilpiridina [94]. Por outro lado, a quantidade de carbono é ligeiramente menor nas nossas amostras face aos restantes precursores. No que concerne à quantidade de oxigénio, é superior aos valores apresentados para a resina vinilpiridina e semelhante aos restantes materiais.

Como consequência da queima de material e formação de grupos funcionais, à medida que o grau de queima aumenta a percentagem de hidrogénio vai, de um modo geral ainda que com algumas oscilações, diminuir. Por outro lado, em relação à quantidade de carbono em função do grau de queima podemos observar que para graus de queima baixos se regista um incremento e que para amostras com grau de queima superior a cerca de 20% se atinge uma zona de patamar com a estabilização dos valores em  $82\% \pm 4$ . A tendência da quantidade de azoto presente

nas amostras ao longo da activação revela um decréscimo seguido de uma estabilização dos valores. Esta evolução foi também encontrada por Ho e colaboradores [111] e por Kapteijn e colaboradores [310]. Ho concluiu que ao longo da activação, e como a carbonização ocorreu a uma temperatura inferior à activação, vai existir a eliminação de azoto e a recondensação das estruturas aromáticas. Por seu lado, Kapteijn estudou a activação com dióxido de carbono de vários compostos modelo e concluiu que, independentemente do precursor, os materiais de carbono apresentavam o mesmo tipo de funcionalidade de azoto e que havia uma retenção de azoto nas amostras activadas, tendo avançado como explicação para a evolução o diagrama da figura 3.33 (página 125). Nesta figura é bem visível a fixação de azoto na estrutura dos materiais, a qual é motivada pelo facto de os grupos com azoto serem termicamente mais estáveis e, portanto, o carvão na vizinhança do azoto é removido com maior dificuldade quando comparado com a parte do carvão onde não está presente o azoto. Da observação desta figura podemos também concluir que com a queima de material vai existir a transformação dos grupos funcionais situados nas extremidades das folhas aromáticas com a sua reorganização permanente, nomeadamente os grupos azotados e os grupos pirona, e à exposição do azoto quaternário que anteriormente estava no seu interior. Outra conclusão importante deste estudo foi mostrar por XPS que com o decorrer da activação vai existir uma diminuição da quantidade de azoto quaternário e um aumento da quantidade relativa de azoto em grupos piridina, devido ao facto de o azoto situado no interior da estrutura terminar nas extremidades das folhas aromáticas.

A elevada quantidade de azoto detectada nas amostras pode ser considerada relevante para várias aplicações deste tipo de materiais. Por exemplo, a presença de grupos funcionais com azoto é fundamental quer na actividade catalítica das fibras de carbono activadas na redução de NO a azoto molecular [310], quer no incremento da capacidade de adsorção de aniões [214]. De modo semelhante a notável capacidade de adsorção de compostos orgânicos corados pelas fibras de carbono activadas, produzidas a partir de poliacrilonitrilo, pode ser relacionada com a presença de azoto [111].



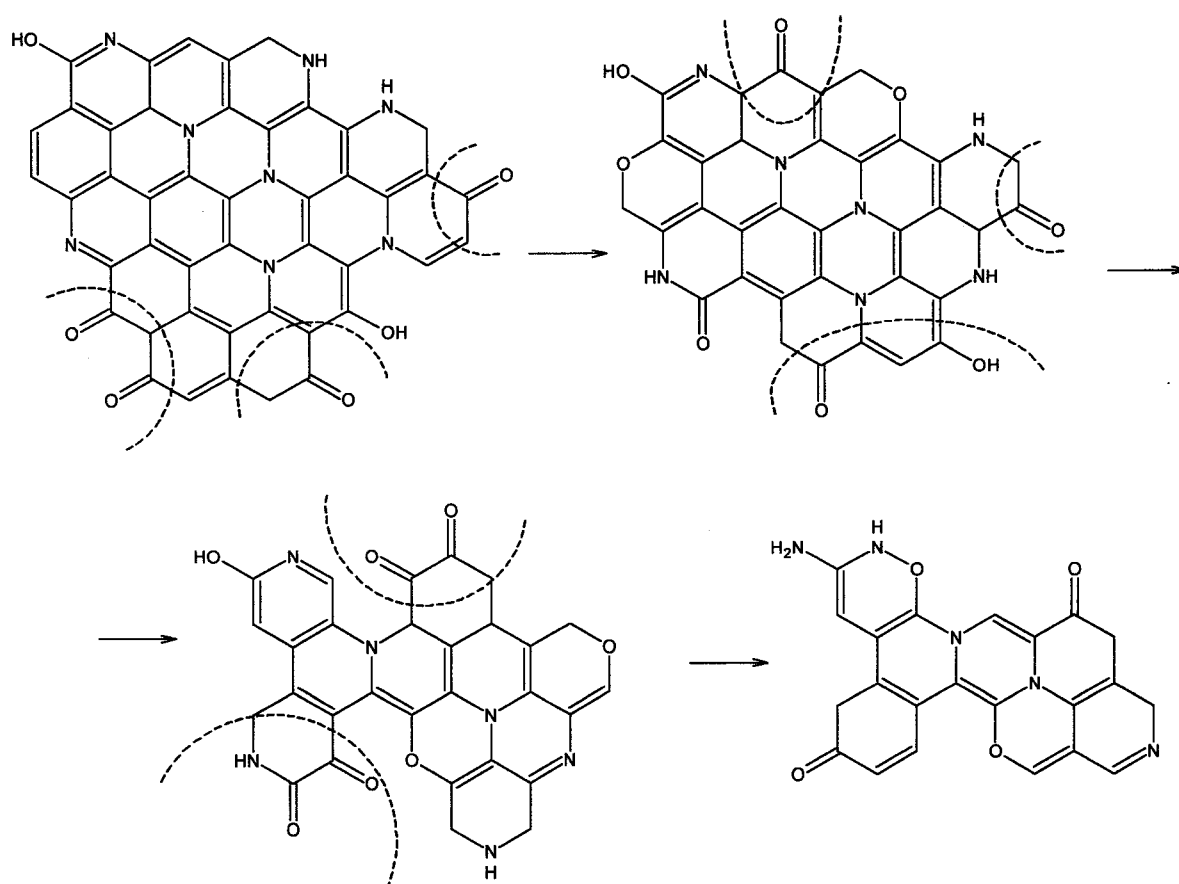
**Tabela 3.5** – Composição elementar e ponto de carga zero (pcz) das amostras de fibras de carbono activadas, precursores e fibras carbonizadas.

Amostra	Composição elementar				pcz
	N /(m/m)	C /(m/m)	H /(m/m)	O /(m/m)	
F1	26.323	64.213	5.910	3.546	-
F1-0	16.466	74.936	1.013	9.634	6.52
F1-14	9.676	78.376	0.773	10.537	7.47
F1-23	8.930	77.141	0.967	11.901	8.10
F1-37	8.440	80.954	0.600	11.544	8.35
F1-40	5.924	80.198	0.447	16.438	8.75
F1-53	5.614	82.175	0.465	12.974	8.71
F1-64	4.211	84.499	0.400	6.734	9.48
F1-76	4.169	80.039	0.297	7.724	9.50
F1-90	4.169	81.427	0.345	5.492	10.04
F1-8-10	11.006	72.697	1.250	13.151	7.28
F1-8-11	10.886	78.650	0.997	9.732	7.95
F1-8-22	9.181	84.201	0.889	8.120	8.18
F1-8-32	8.302	81.906	0.917	10.306	8.10
F1-8-50	7.412	80.860	0.970	11.538	8.35
F1-8-52	5.804	77.233	0.547	13.986	8.55
F1-8-61	5.358	79.367	0.656	10.600	8.68
F1-8-77	5.029	78.705	0.546	10.211	8.76
F1N	22.923	64.646	5.472	4.312	-
F1N-0	12.617	79.254	0.967	7.445	6.71
F1N-12	6.896	77.746	0.872	13.184	8.02
F1N-25	5.615	83.189	0.399	11.049	8.22
F1N-36	5.711	84.130	0.421	11.421	9.03
F1N-40	4.692	85.936	0.416	12.610	9.08
F1N-51	3.742	80.697	0.362	12.769	9.63
F1N-61	4.836	83.130	0.509	8.701	9.95
F1N-85	4.110	84.661	0.364	7.895	9.52

continuação da tabela 3.5

F2	23.359	64.573	5.771	4.264	-
F2-0	11.776	77.895	0.825	6.926	6.61
F2-12	7.306	77.750	0.462	11.340	8.71
F2-26	5.312	81.991	0.343	10.484	8.99
F2-30	6.034	82.533	0.382	7.852	9.07
F2-41	4.437	82.567	0.340	8.185	8.95
F2-48	3.970	82.312	0.346	9.242	9.03
F2-66	3.859	76.470	0.232	7.570	9.68
F2-74	3.953	76.094	0.251	11.148	9.79
F2-94	3.328	81.686	0.328	7.562	9.30

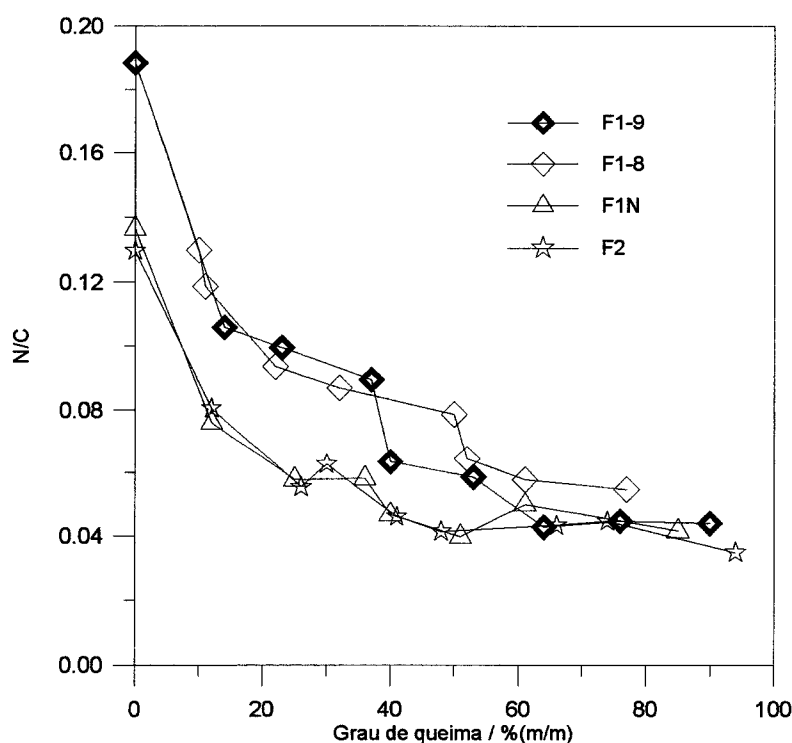
Na análise da composição elementar das amostras não foi detectada a presença de enxofre.



**Fig. 3.33** – Representação esquemática da evolução da funcionalidade de azoto com o grau de queima (adaptada de [310]). As linhas ponteadas indicam as partes perdidas por gaseificação para formar a estrutura seguinte.

No que diz respeito à evolução da quantidade de oxigénio das amostras ao longo da activação não é possível estabelecer uma tendência padrão na medida em que são observadas bastantes flutuações nos valores. Este facto pode significar que está a ocorrer simultaneamente a eliminação e a incorporação de oxigénio na estrutura do carvão, respectivamente, por queima de material e reacção com o dióxido de carbono, sendo a quantidade de oxigénio em cada amostra determinada pela predominância de um ou outro processo. De qualquer forma, podemos afirmar que globalmente após a activação a quantidade de oxigénio sofre um importante incremento. Resultados idênticos foram encontrados por Cuesta e colaboradores [303] na activação de kevlar com dióxido de carbono a 800°C. As flutuações encontradas sugerem que os grupos superficiais oxigenados também sofrem as mesmas oscilações e rearranjos, nomeadamente os grupos pirona e lactona que assim podem apresentar diferentes formas. Estes resultados são coerentes com o rearranjo das microcristalites já abordado na secção 3.2.2.

Nas figuras 3.34 a 3.36 podem ser observadas as relações atómicas H/C, N/C e O/C que de alguma forma podem ser mais esclarecedoras em relação à química superficial e sobre as quais iremos mais tarde tecer algumas considerações.



**Fig. 3.34** – Relação atômica N/C para as fibras de carbono activadas.

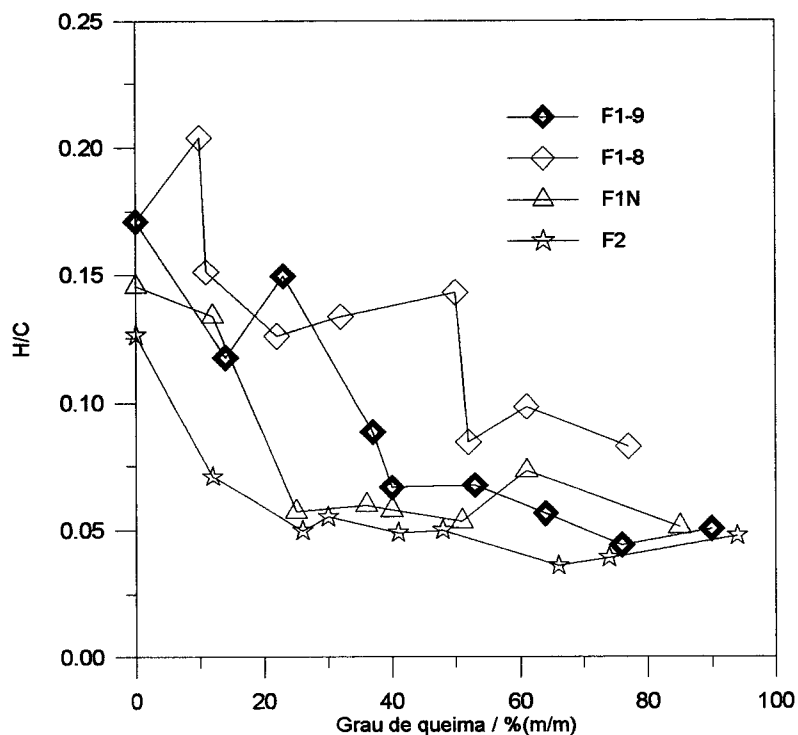


Fig. 3.35 – Relação atômica H/C para as fibras de carbono activadas.

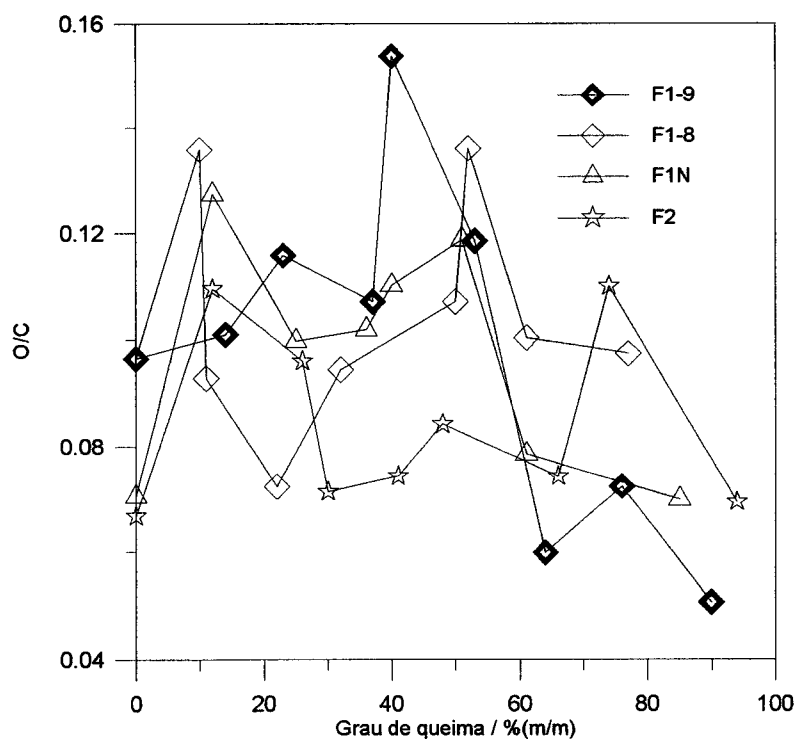


Fig. 3.36 – Relação atômica O/C para as fibras de carbono activadas.

Considerando os valores do ponto de carga zero como uma medida do carácter ácido/base dos materiais podemos concluir que as fibras de carbono activadas produzidas possuem propriedades básicas. A evolução destes valores em função do grau de queima (figura 3.37) mostra que, de um modo global, à medida que a activação prossegue vai existir um incremento dos valores de pcz, com excepção das amostras com maior grau de queima das fibras F1N e F2 em que se regista uma diminuição. Podemos também observar que para as fibras F1N e F1 activada a 900°C se regista um incremento monotónico dos valores enquanto que para as fibras F2 e F1 activada a 800°C após um incremento inicial regista-se a ocorrência de um quase patamar (com uma ligeira subida dos valores) e depois um novo aumento dos valores.

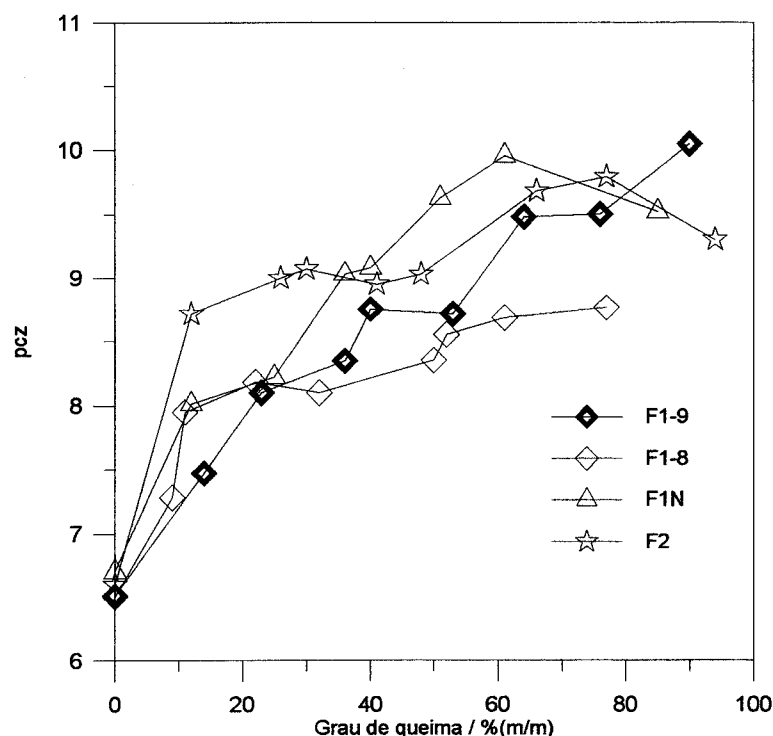
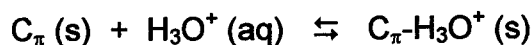
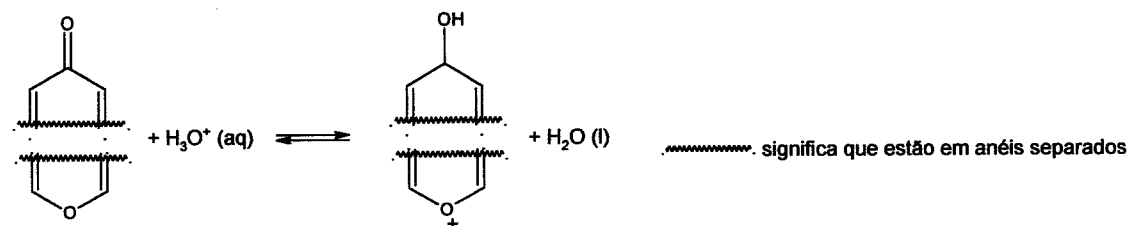


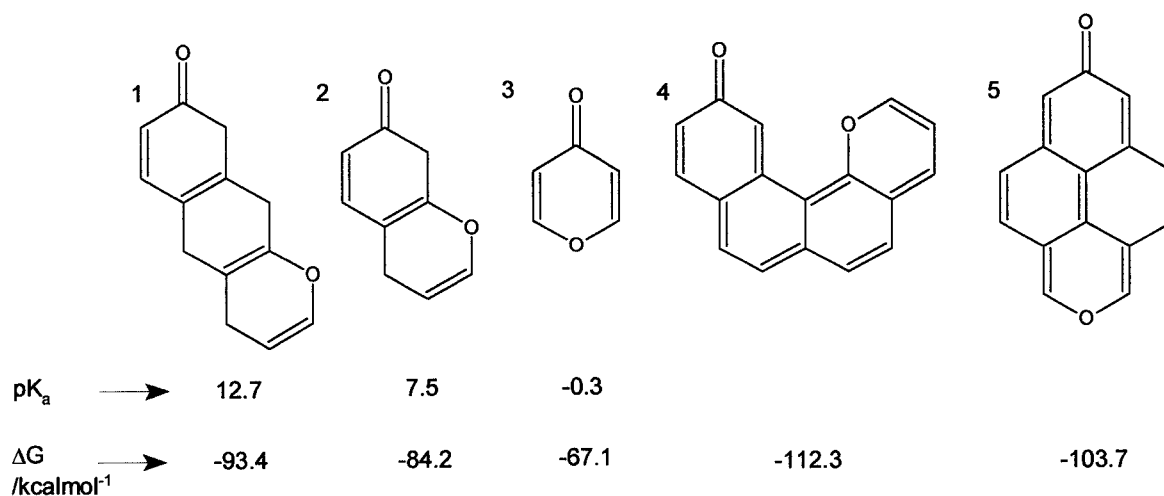
Fig. 3.37 – Evolução dos valores de pcz em função do grau de queima.

Os materiais de carbono são por natureza anfotéricos, com a coexistência na sua superfície de grupos funcionais ácidos e básicos, sendo o carácter ácido-base global determinado pelo balanço entre estes dois tipos de grupos e a carga média da superfície dependente do valor de pH da solução. Ao longo dos tempos têm sido propostas várias teorias sobre a adsorção de ácidos pelos materiais de carbono das quais destacamos os trabalhos pioneiros de Garten e Weiss [332, 333] que em 1957 postularam que o carácter básico era devido a grupos cromeno, sugerindo também a presença de grupos quinona. Contudo, nunca foram encontradas evidências experimentais da existência destes grupos de tal forma que em 1971 Boehm e Voll [334, 335] afastaram esta hipótese tendo avançado como justificação para as propriedades básicas a presença de grupos pirona formados por exposição ao ar de materiais aquecidos a cerca de 900°C e arrefecidos sob um gás inerte. Hoje em dia, é aceite que as propriedades básicas são devidas a grupos pirona, alguns grupos azotados e aos electrões  $\pi$  deslocizados dos anéis aromáticos que podem actuar como bases de Lewis [336-338]. A extensão da acção básica destes electrões está relacionada não só com o tamanho médio dos planos basais das microcristalites como também com a presença de grupos funcionais oxigenados nas folhas aromáticas na medida em que estes grupos provocam uma maior localização dos electrões  $\pi$  com a consequente diminuição da densidade electrónica e, portanto, uma menor capacidade para estabilizar a carga positiva envolvida na adsorção de ácidos. Montes-Morán e colaboradores [338] através de cálculos *ab initio* da interacção entre electrões  $\pi$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  mostraram que é razoável pensar na adsorção de ácidos tal como está ilustrado na figura 3.38 e que os electrões  $\pi$  têm de facto um peso importante na basicidade dos materiais tendo concluído também que a energia da ligação  $\text{C}\pi\text{-H}_3\text{O}^+$  é aumentada devido aos efeitos produzidos pelo contacto  $\pi\text{-}\pi$  e pelos anéis aromáticos condensados. Boehm [339] afirma que nos grupos pirona o oxigénio do tipo éter pode em alguns casos estar substituído por azoto, na medida em que o azoto também pode estabilizar a carga positiva por ressonância. Devido à natureza heterogénea dos materiais de carbono é razoável acreditar que numa só amostra possam simultaneamente exercer a sua influência vários mecanismos de basicidade.



**Fig. 3.38** - Representação esquemática da adsorção de ácidos pelos grupos pirona e electrões  $\pi$  deslocalizados dos anéis aromáticos.

Em relação aos grupos pirona, tal como está ilustrado na figura 3.38, foi concluído que o carbonilo e o grupo éter estavam em anéis separados e constituíam um único grupo básico. Menéndez e colaboradores [217, 340] estudaram por cálculos *ab initio* a basicidade de várias estruturas do tipo pirona tendo concluído que a posição relativa dos dois oxigénios influencia bastante o carácter básico deste tipo de grupo, tal como pode ser observado na figura 3.39, na medida em que a estabilização da carga por ressonância, determinada pela posição relativa do oxigénio do tipo éter, é um factor crucial no carácter básico dos grupos pirona. Nesta figura estão inscritos os valores determinados de  $pK_a$  [217] e da energia de interacção em fase gasosa dos grupos pirona com  $H_3O^+$  ( $\Delta G$ ) [340]. Estes autores concluíram que em fase aquosa as estruturas da figura 3.39 podiam ser ordenadas por ordem decrescente de basicidade  $4 > 5 > 1 > 2 > 3$ .



**Fig. 3.39** – Basicidade relativa dos grupos pirona (adaptado de [217] e [340])

A maior parte dos trabalhos publicados sobre as propriedades ácido/base dos materiais de carbono dizem respeito à procura e identificação de grupos superficiais oxigenados. Nos casos em que foi estudada a utilização de precursores com azoto [58, 310, 341] ou a introdução de azoto por tratamentos posteriores à activação [212, 342] só se limitam a identificar que grupos foram formados e qual a sua importância para a aplicação em estudo. Não foi possível encontrar publicações onde fosse efectuada a tentativa de relacionar a presença de grupos com azoto com o carácter ácido ou básicos dos materiais. Por exemplo, Kapteijn e colaboradores [310] afirmavam em 1999 que ainda não havia estudos sobre o desenvolvimento de grupos funcionais com azoto ao longo da activação.

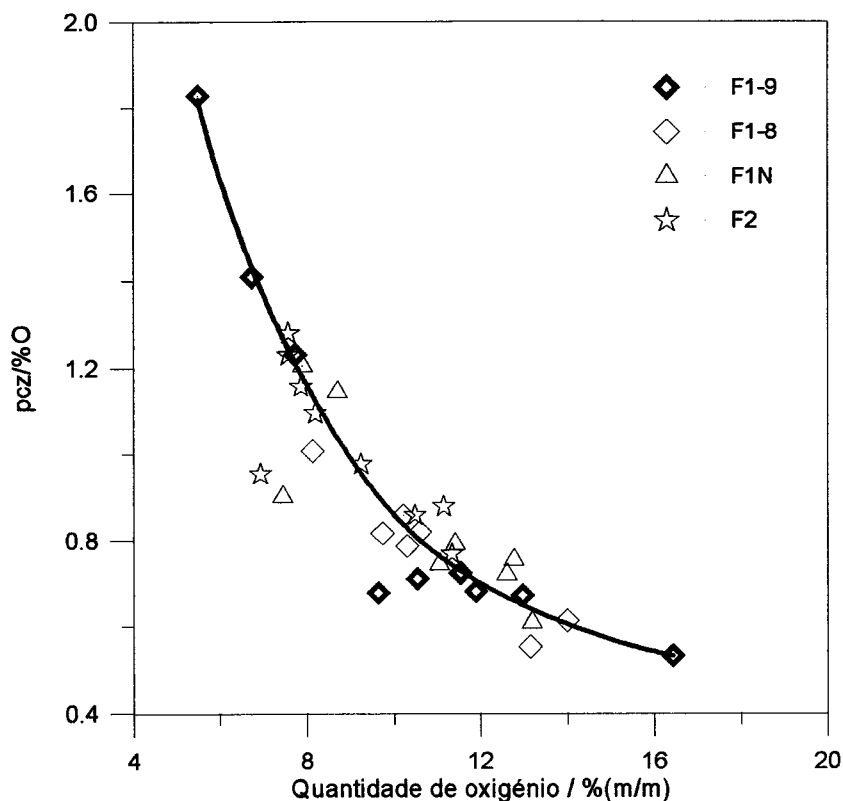
Com o objectivo de tentar explicar a basicidade dos materiais vamos tentar relacionar o pcz com as grandezas e elementos que podem de alguma forma justificar as propriedades básicas dos materiais, isto é, dimensão dos planos basais das microcristalites (dado pelo valor de  $L_a$  ou densidade de anéis benzénicos determinada tal como foi proposto por Leon y Leon e colaboradores [336]) que podem dar uma ideia da contribuição dos electrões  $\pi$  para a basicidade dos materiais, quantidade de azoto que dá uma ideia da importância dos grupos funcionais azotados ou quantidade de oxigénio que pode dar uma ideia do peso dos grupos pirona (se presentes) para o carácter ácido/base global das fibras de carbono activadas. Estas informações serão complementadas com os resultados obtidos por FTIR, nomeadamente a identificação dos grupos funcionais presentes em cada amostra.

Embora o pcz não tenha qualquer relação de proporcionalidade directa com a percentagem de oxigénio presente nas amostras, na medida em que a representação gráfica de pcz vs %O resulta numa mancha totalmente dispersa, podemos verificar que de um modo global ao longo da activação quer o pcz quer a percentagem de oxigénio aumentam, o que pode de alguma forma indicar que os grupos pirona contribuem de um modo global para o carácter básico dos materiais. Ao invés destes materiais Boehm num artigo de revisão datado de 1994 [339] mostra que nos negros de fumo o pH do carvão é directamente proporcional à



quantidade de oxigénio e, portanto, conclui que o carácter básico é devido aos grupos pirona. Como já foi referido existem vários factores que dificultam a análise da contribuição da quantidade de oxigénio dos materiais para a sua basicidade. Por exemplo, em virtude de o posicionamento diferente dos oxigénios do grupo pirona originar grupos com diferentes  $pK_a$  significa que duas amostras com a mesma quantidade de oxigénio podem apresentar valores de pcz diferentes. Leon y Leon e colaboradores [336] concluíram que a razão entre a quantidade de HCl adsorvida e a quantidade de oxigénio dos materiais podia dar uma indicação de qual o principal mecanismo responsável pelas características básicas dos materiais. Assim, segundo estes autores, razões elevadas só podem ser explicadas com base no mecanismo dos electrões  $\pi$  enquanto que razões mais pequenas (menores ou iguais a 1) podem ser explicadas com base na existência de grupos pirona.

De forma análoga se representarmos a razão entre o pcz e a quantidade de oxigénio em função da quantidade de oxigénio presente nas amostras (figura 3.40) podemos observar que à medida que a quantidade de oxigénio aumenta a razão  $pcz/\%O$  vai diminuir. Da análise desta figura podemos concluir que para as amostras com baixa percentagem de oxigénio o mecanismo mais importante está centrado nos electrões  $\pi$  enquanto que para amostras com percentagens elevadas de oxigénio os grupos pirona podem ter um papel importante a desempenhar. A mesma tendência foi publicada por Leon y Leon [336]. Contudo, é de acreditar que nas fibras de carbono activadas produzidas coexistam sempre os dois mecanismos na medida em que, por exemplo, no primeiro caso se apenas a acção dos electrões  $\pi$  fosse importante quando a percentagem de oxigénio aumentava o pcz devia diminuir pois maior quantidade de oxigénio implicaria maior localização dos electrões.



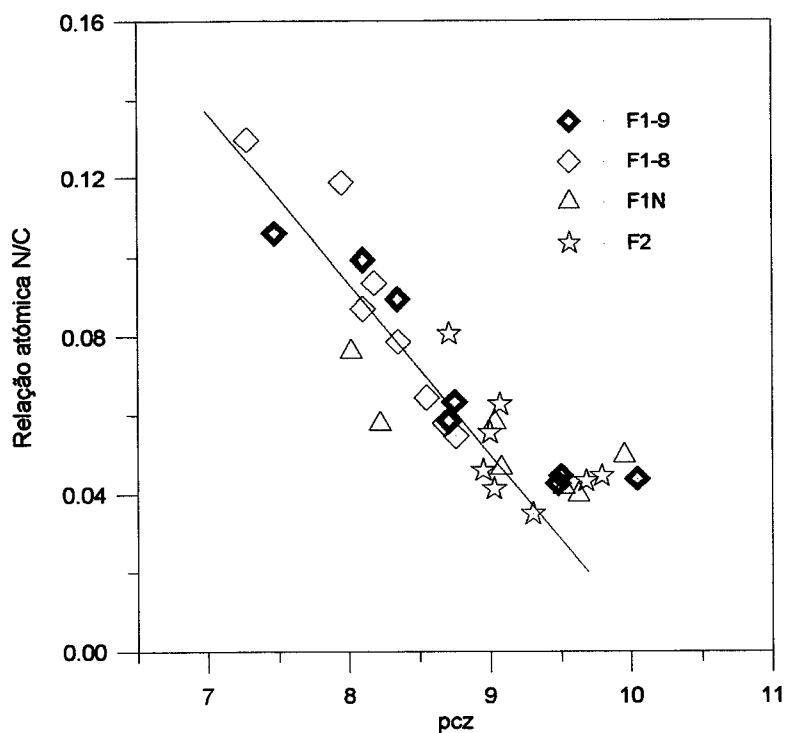
**Fig. 3.40** – Representação da razão entre o pcz e a quantidade de oxigênio em função da quantidade de oxigênio das amostras.

Com base na representação gráfica da relação atômica N/C em função do pcz (figura 3.41) podemos concluir que existe uma relação de proporcionalidade inversa entre pcz e a quantidade de azoto determinada, embora para valores elevados de pcz se verifique uma inversão da proporcionalidade. Assim, podemos concluir que de uma forma geral os grupos superficiais azotados identificados (aminas, amidas, nitro) não apresentam uma contribuição objectiva significativa para a basicidade global dos materiais, apesar de serem todos de natureza básica [337]. Contescu e colaboradores [343] provaram que para os materiais de carbono é pouco provável a existência de valores discretos para  $pK_a$  sendo em contrapartida possível a obtenção de uma distribuição gaussiana contínua da acidez/basicidade dos materiais com o máximo centrado num determinado valor de  $pK_a$ . Esta distribuição é baseada no facto de para um mesmo grupo funcional ser possível ao longo da superfície do

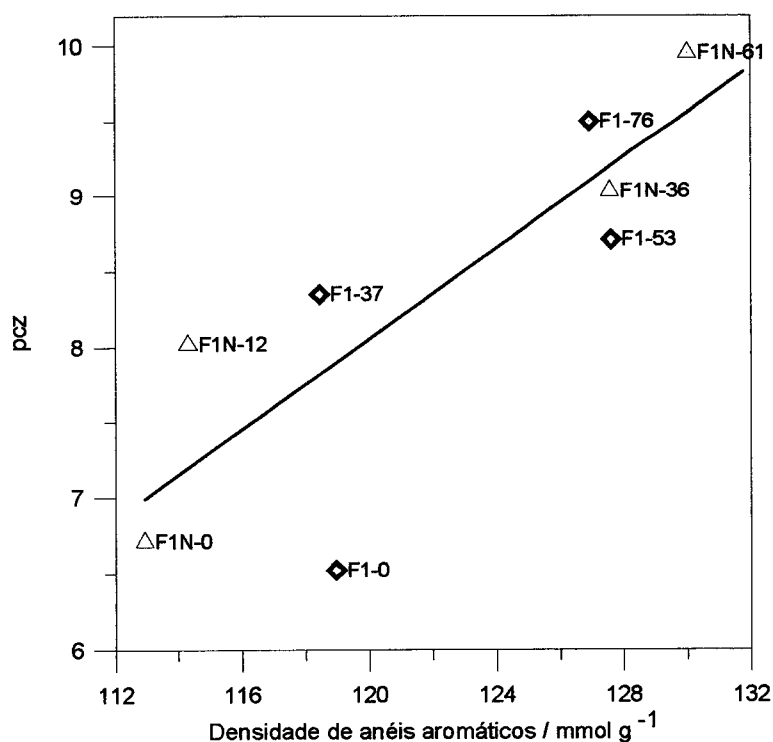
carvão ter proximidade com vários outros grupos com os quais pode estabelecer diferentes interacções.

No que diz respeito à contribuição dos electrões  $\pi$  dos planos basais pode em princípio ser analisada através dos dados de difracção de raios X, nomeadamente da dimensão dos planos basais, dado pelo valor de  $L_a$ , ou mais correctamente através da análise da densidade de anéis aromáticos dos materiais, determinada a partir dos dados de  $L_a$ ,  $L_c$  e  $d_{002}$  descrita em detalhe na referência bibliográfica [336]. De notar que os resultados obtidos por difracção de raios X agora parcialmente utilizados serão discutidos mais em pormenor na secção 3.2.3.3. Assim, podemos afirmar que este mecanismo contribui de um modo qualitativo para a basicidade dos materiais pois como podemos observar na figura 3.42 existe uma relação de proporcionalidade directa entre pcz e a densidade de anéis aromáticos. Contudo, deve ter-se também em atenção as conclusões apresentadas com base na figura 3.40 no que diz respeito ao mecanismo preponderante em função da quantidade de oxigénio das amostras. A figura 3.42 de facto não traduz só a contribuição dos electrões  $\pi$  como também dos grupos pirona na medida em que para estas amostras o pcz aumenta com o aumento da quantidade de oxigénio, sendo a razão pcz/%O praticamente igual a um.

Como conclusão podemos afirmar que à medida que o grau de queima aumenta o pcz das amostras também aumenta tal como a quantidade de oxigénio e a densidade de anéis nas folhas aromáticas. Por outro lado, com a evolução da activação podemos observar um decréscimo da quantidade de azoto presente nas amostras. Podemos também concluir que as propriedades ácido/base destes materiais são a tradução do resultado final de um entrelaçado de várias contribuições tornando-se difícil concluir acerca da origem exacta das características básicas das fibras de carbono activadas produzidas neste trabalho, sendo só possível estabelecer tendências gerais de comportamento.



**Fig. 3.41** – Representação da relação atômica N/C em função do pcz para as fibras de carbono activadas.



**Fig. 3.42** - Representação do pcz em função da densidade de anéis aromáticos para as fibras de carbono activadas.

As figuras 3.43 a 3.46 (páginas 148 a 151) mostram a evolução dos espectros FTIR ao longo da activação das diferentes fibras. Os espectros detalhados das fibras carbonizadas podem ser observados no anexo A3 enquanto que para as amostras de fibras de carbono activadas estes espectros constam no anexo A2.

Em relação aos resultados obtidos por FTIR para a fibra F1 activada a 900°C é visível na figura 3.43 a semelhança entre si dos espectros obtidos na medida em que de um modo geral apresentam as mesmas bandas de absorção ainda que com diferentes intensidades. Assim, e tomando como ponto de partida a amostra F1-14, é possível identificar a presença de amins aromáticas primárias, secundárias e terciárias através da presença das bandas a 3368-3430, 1405, 1163, 1112+1058, 727 e 472cm<sup>-1</sup> respectivamente atribuídas aos seguintes modos de vibração  $\nu\text{NH}_2$ ,  $\delta\text{CH}+\delta\text{NH}$ ,  $\gamma\text{CN}+\gamma\text{NH}$ ,  $\nu\text{CN}$ ,  $\rho_w\text{NH}$  e  $\pi\text{C-N-C}$ . Através das bandas a 1545+1525+1564 e 1657+1686cm<sup>-1</sup> originadas pelos modos de vibração  $\nu\text{CN}$  e  $\nu\text{C=O}+\delta\text{NH}$  é possível identificar a presença de amidas. De realçar a presença de várias bandas na zona característica do grupo carbonilo ( $\nu\text{C=O}$ ) e que correspondem a lactonas (1800, 1740 e 1777cm<sup>-1</sup>) e a carbonilo em estruturas cíclicas (1704cm<sup>-1</sup>) e em várias estruturas (1874, 1850 e 1832cm<sup>-1</sup>). É provável que algumas destas estruturas sejam grupos pirona, pois regista-se também uma banda de fraca intensidade referente a grupos éter a 1260cm<sup>-1</sup> ( $\nu\text{C-O}$ ).

Na amostra F1-23 aparecem sinais de grupos alifáticos (CH e CH<sub>2</sub>) pela presença de bandas a 4476 e 4297cm<sup>-1</sup> e pelo reforço da intensidade das bandas a 2939 e 2868cm<sup>-1</sup> ( $\nu\text{CH}_2$  simétrico e assimétrico respectivamente). As bandas relativas aos grupos amina sofrem algumas alterações como, por exemplo, o facto de as bandas a 727 e 1163cm<sup>-1</sup> estarem ausentes e surgir outra banda a 668cm<sup>-1</sup> atribuída a  $\nu\text{NH}+\rho_w\text{NH}$ . As bandas relativas às amins mostram intensidade bastante maior do que no caso anterior o que faz prever um incremento deste tipo de grupos tal como os grupos amida cujas bandas características também aumentam de intensidade. O facto de a banda a 1260cm<sup>-1</sup> também ter sofrido um ligeiro incremento pode indicar a existência de maior quantidade de grupos pirona. Na amostra F1-37 todas estas

bandas, à excepção da banda a  $1260\text{cm}^{-1}$ , sofreram uma diminuição de intensidade e do número de onda para a qual ocorrem o que pode indicar uma evolução do posicionamento dos vários grupos funcionais com a consequente modificação da energia das ligações. Aqui surge uma nova banda atribuída a  $\gamma$ -pirona ( $\nu\text{C}=\text{O}+\nu\text{C}=\text{C}$ ) e situada a  $1457\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros das amostras F1-40 e F1-53 são bastante semelhantes ao da amostra F1-37. No que diz respeito à amostra F1-64 podemos observar que, embora na generalidade as bandas permaneçam com a mesma intensidade que a amostra anterior, algumas bandas associadas a amins aumentam de intensidade, como por exemplo as bandas a  $3429, 1115$  e  $669\text{cm}^{-1}$ . A amostra F1-76 mostra um espectro com aspecto diferente dos restantes nomeadamente na zona característica do grupo carbonilo onde se regista uma diminuição significativa da intensidade das bandas de absorção. Pelo contrário, as bandas situadas a números de onda inferiores a  $1740\text{cm}^{-1}$  sofrem um incremento na sua intensidade ficando o espectro nesta zona ligeiramente mais simples, isto é, com menor número de bandas. Uma referência especial para a alteração da banda relativa a  $\nu\text{C}-\text{O}$  em éter que passou a ocorrer a  $1193\text{cm}^{-1}$  o que pode ser justificado pela formação de pironas com estrutura diferente das amostras com menor grau de queima.

Para a amostra mais activada, F1-90, o espectro ao nível das bandas presentes é também comparável aos anteriores. Contudo, de um modo geral, a intensidade das bandas diminui bastante face à amostra F1-76.

Ficam dúvidas se para a fibra F1 activada a  $900^\circ\text{C}$  existe a formação de grupos nitro, pois as bandas normalmente associadas a estes grupos,  $1344$  e  $1545\text{cm}^{-1}$ , podem também ficar a dever-se a  $\nu\text{CN}$ , respectivamente, em amina e amida. De notar também que não se regista a presença constante, uniforme e coerente destas bandas. Em contrapartida na activação a  $800^\circ\text{C}$  para as amostras com grau de queima maior ou igual a 32% regista-se a ocorrência, em todos os espectros, de duas bandas aos números de onda citados. Assim, a formação de grupos nitro é mais credível nas amostras activadas a  $800^\circ\text{C}$ . De referir ainda que a banda

associada a  $\nu\text{CH}$  aromático em piridina ( $1942\text{-}1994\text{cm}^{-1}$ ) está presente nos espectros das amostras activadas a  $900^\circ\text{C}$  e com grau de queima menor ou igual a 76%.

A zona entre aproximadamente  $3950$  e  $3500\text{cm}^{-1}$ , comum a todos os espectros da figura 3.32 à 3.35 com excepção da amostra F2-94, pode ser devida a vários grupos  $-\text{OH}$  (livre com ligações de hidrogénio e fenol) ou a grupos amida ( $\nu\text{NH}$ ).

Em resumo, podemos afirmar que os grupos formados por activação com dióxido de carbono a  $900^\circ\text{C}$  da fibra F1 são: aminas, amidas, fenol/OH livre, lactonas e também alguns grupos do tipo pirona. A tabela 3.6 resume os grupos funcionais identificados nas amostras de fibras de carbono activadas obtidas a partir da fibra F1 bem como as alterações verificadas ao longo da activação.

**Tabela 3.6** - Grupos funcionais identificados nas amostras de fibras de carbono activadas obtidas a partir da fibra F1.

	F1-14	F1-23	F1-37	F1-40	F1-53	F1-64	F1-76	F1-90
Aminas	✓	✓↑	✓↓	✓	✓	✓↑	✓	✓↓
Amidas	✓	✓↑	✓↓	✓	✓	✓	✓	✓↓
Pirona	✓	✓↑	✓	✓	✓	✓	✓	✓?
Lactona	✓	✓↑	✓	✓	✓	✓	✓↓	✓↓
Fenol/OH	✓↑	✓↑	✓	✓	✓	✓	✓↓	✓↓
Imidas	?	?	x	x	x	?	?	x
Nitro	x	x	x	x	x	x	x	?
C=O várias estruturas	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓↓	✓↓
C=O estruturas cíclicas	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓↓	✓↓

✓-presente x-ausente ?-duvidoso ↑-intensidade aumentada ↓-intensidade diminuída

A análise dos espectros da activação da fibra F1 a 800°C vai ser realizada por comparação com os resultados obtidos na activação a 900°C pois existem bastantes semelhanças entre os dois casos. Tal como no caso anterior também na activação a 800°C podemos verificar que de um modo geral as bandas de absorção se repetem ao longo da activação com a variação da sua intensidade relativa (figura 3.44). Se compararmos amostras com sensivelmente o mesmo grau de queima podemos verificar que existe grande concordância entre as amostras activadas a 900 e a 800°C. As maiores diferenças são a formação mais provável de grupos nitro, tal como já foi referido, e a ausência na activação a 800°C da banda a cerca de  $1260\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-O}$  em éter) para amostras com grau de queima superior a 20% o que se traduz na menor probabilidade da existência de grupos pirona embora possam existir alguns grupos  $\gamma$ -pirona devido à presença da banda a  $1459\text{cm}^{-1}$ . Note-se que esta banda pode estar mascarada por sobreposição de outras bandas ou por interacções do oxigénio do grupo éter com outros grupos vizinhos. Na amostra F1-8-32 as bandas na zona do carbonilo ocorrem a números de onda ligeiramente diferentes da activação a 900°C. Da mesma forma também na activação a 800°C é a amostra com grau de queima 77% que apresenta as bandas mais intensas, sendo que neste caso as bandas relativas ao grupo amida são mais intensas do que no caso da amostra F1-76.

Em conclusão podemos dizer que nas amostras activadas a 800°C se regista a formação de grupos nitro, aminas, amidas, fenol/OH livre e lactonas. A tabela 3.7 resume os principais grupos funcionais identificados e alterações verificadas ao longo da activação.

A fibra F1N, ao contrário da F1, mostra algumas diferenças nos espectros ao longo da activação tal como se pode observar na figura 3.45. Da análise qualitativa dos espectros obtidos podemos observar que o espectro da amostra F1N-40 é o que mais difere dos restantes a nível da intensidade das bandas de absorção.



**Tabela 3.7** - Grupos funcionais identificados nas amostras obtidas a partir da fibra F1 por activação com dióxido de carbono a 800°C.

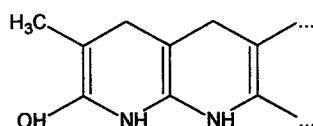
	F1-8-9	F1-8-11	F1-8-22	F1-8-32	F1-8-50	F1-8-61	F1-8-77
Aminas	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓↑
Amidas	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓↑
Pirona	✓	✓	?	?	?	?	?
Lactona	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓↑
Fenol/OH	✓↓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Imidas	x	x	x	?	?	x	x
Nitro	x	x	x	✓	✓	✓	✓
C=O várias estruturas	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
C=O estruturas cíclicas	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

✓-presente x-ausente ?-duvidoso ↑-intensidade aumentada ↓-intensidade diminuída

Na fibra F1N não se regista a formação de grupos nitro pois as bandas a 1545 e 1344cm<sup>-1</sup> estão ausentes. A presença de várias bandas na zona de 3600-3900cm<sup>-1</sup> relativa a grupos OH e νNH em amida e a presença de aminas caracterizadas pelas bandas a aproximadamente 3437 (νNH<sub>2</sub>), 1400 (δCH, δNH), 1340 (νCN) e 668cm<sup>-1</sup> (νNH, ρ<sub>w</sub>NH) é transversal a todas as amostras. Em virtude de o tipo, quantidade e envolvência das aminas poder ser diferente de amostra para amostra ocorrem, para além das bandas atrás referidas e que são comuns a todas elas, outras bandas também associadas a aminas, como por exemplo a banda a 1149cm<sup>-1</sup> (γCN, γNH) presente nas amostras F1N-12 e F1N-25, a banda a 440cm<sup>-1</sup> (πC-N-C) nas amostras F1N-12, F1N-25, F1N-40 e F1N-61 a banda a 1117cm<sup>-1</sup>(νCN) nas amostras F1N-25 e F1N-40 e as bandas a 1032 e 1060cm<sup>-1</sup> (νCN ou νC-OH) nas amostras F1N-12, F1N-40 e F1N-51. A formação sistemática de aminas é consistente com o diagrama da figura 3.33 pois o azoto que vai sendo colocado nas extremidades das folhas aromáticas pode formar este tipo de estruturas.

A presença de grupos pirona é possível nas amostras F1N-12, F1N-25, F1N-61 e F1N-85 pois nestes casos regista-se a ocorrência das bandas associadas a  $\nu\text{C-O-C}$  em éter ( $\sim 1276\text{cm}^{-1}$ ) e também a banda relativa a  $\nu\text{C=O}$  em várias estruturas ( $1830\text{-}1874\text{cm}^{-1}$ ). Nas restantes amostras não se registam a presença simultânea destas duas bandas o que pode indicar que os grupos pirona a existirem têm as suas bandas características mascarados, tal como atrás se fez referência.

Na amostra F1N-12 podemos inferir a formação de amidas traduzida pelo surgimento das bandas  $1527(\nu\text{CN})$  e  $505\text{cm}^{-1}$  ( $\pi\text{N-C=O}$ ), isto embora estejam ausentes bandas na zona  $1657\text{-}1686\text{cm}^{-1}$ , zona também característica de grupos amida ( $\nu\text{C=O}$ ,  $\delta\text{NH}$ ). De registar a presença da banda a  $1078\text{cm}^{-1}$  devida a  $\nu\text{C-OH}$  ou  $\text{C-O-C}$  (o que é consistente com a presença de grupos pirona) e a banda a  $1228\text{cm}^{-1}$  devido a  $\nu\text{C-O}$  em estruturas do tipo abaixo indicado e já referidas na secção 3.1



Nesta amostra, é de realçar também a fraca intensidade das bandas situadas na zona característica dos carbonilos, com a identificação nesta zona de lactonas ( $1804$  e  $1720\text{cm}^{-1}$ ) e a presença de uma banda forte a  $1642\text{cm}^{-1}$ , que não ocorre na fibra F1 e que na fibra F1N é comum a quase todas as amostras, devido às contribuições  $\nu\text{C-C}$ ,  $\nu\text{C=N}$ ,  $\nu\text{C=C}$  e  $\delta\text{NH}$ .

A amostra F1N-25 é bastante semelhante à amostra anterior sendo a maior diferença situada na zona entre  $1000$  e  $1200\text{cm}^{-1}$  onde neste caso ocorrem bandas com maior intensidade. De um modo geral, as bandas presentes nesta amostra sofrem alteração do número de onda para o qual ocorrem, por exemplo as bandas associadas aos carbonilos mudam de número de onda em relação a F1N-12, passando em média a situar-se a  $+7\text{cm}^{-1}$ . Assim, é possível identificar os mesmos grupos que na amostra anterior com a excepção da banda a  $1228\text{cm}^{-1}$  ausente em F1N-25. As mesmas conclusões podem ser formuladas para a amostra F1N-36 com a diferença que neste caso existem menos evidências da presença de lactonas na

medida em que na sua zona característica só aparecem bandas de muito fraca intensidade que nos leva a questionar a presença destes grupos.

Para a amostra F1N-40 o espectro mostra de um modo global bandas de fraca intensidade mas bastante similares à amostra F1-14 no que diz respeito ao seu posicionamento de forma que a análise deste espectro em termos da identificação dos grupos funcionais presentes será a mesma da já realizada para a amostra F1-14.

A amostra F1N-51 mostra um aspecto novo nas amostras activadas, já observado na secção 3.1, que é a presença de um ombro a cerca  $1700\text{cm}^{-1}$  atribuído à presença de cetonas conjugadas. Paralelamente ao surgimento deste ombro regista-se a ausência de bandas na zona dos carbonilos, facto que pode ser explicado ou pela ausência de alguns grupos, tais como lactona, originado pelo rearranjo dos grupos e pela queima das extremidades das folhas aromáticas (ver figura 3.33) ou pelo mascaramento destas bandas por sobreposição com este ombro. Nesta amostra a presença de grupos fenol é evidente não só pelas bandas a  $3600\text{-}3900\text{cm}^{-1}$  como também pelas bandas  $3306$  e  $3272\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$ ). É também possível identificar a presença de amidas ( $1559$ ,  $1521$ ,  $1543$  ( $\nu\text{CN}$ ,  $\gamma\text{NH}$ ) e  $504\text{cm}^{-1}$  ( $\pi\text{N-C=O}$ )) e de grupos éter ( $1184$  e  $1133\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-O}$ )) isolados ou em grupos pirona.

Na amostra F1N-61 reaparecem as bandas na zona dos carbonilos já referidas para outras amostras ( $1775$ ,  $1719$  (lactona)  $1702$  (estruturas cíclicas),  $1848$  e  $1831\text{cm}^{-1}$  (várias estruturas, pirona)) e desaparece o ombro a cerca de  $1700\text{cm}^{-1}$ . É também possível identificar a presença de amidas ( $1673$  ( $\nu\text{C=O}$ ,  $\delta\text{NH}$ ) e  $1543$ ,  $1524\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$ ,  $\gamma\text{NH}$ )). Nesta amostra voltamos a ter a banda associada à estrutura atrás apresentada ( $1230\text{cm}^{-1}$ ) e a banda relativa a  $\nu\text{C-OH}$  ou  $\text{C-O-C}$  a  $1074\text{cm}^{-1}$ . O espectro da amostra F1N-85 é idêntico ao da amostra F1N-61, apresentando contudo as bandas a  $1655$  ( $\nu\text{C=O}$  em amida) e  $1562\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$  em amida) que a anterior não apresentava.

A tabela 3.8 resume os grupos funcionais identificados nas amostras de fibras de carbono activadas obtidas a partir da fibra F1N.

Para a fibra F2 e numa primeira análise qualitativa à figura 3.46 podemos afirmar que as amostras F2-41 e F2-74 são as que apresentam bandas de menor intensidade comparativamente às restantes amostras e que a amostra F2-30 a que pelo contrário apresenta bandas mais definidas e de maior intensidade. De notar também o aspecto diferente do espectro da amostra F2-94 que apresenta uma quantidade de bandas mais limitada.

Em relação à presença de grupos do tipo pirona, de uma forma geral, podemos afirmar que não é possível com clareza identificar a presença destes grupos na medida em que a banda relativa a  $\nu\text{C-O}$  está ausente na maioria dos espectros. Ela está presente nas amostras F2-66 e F2-74 contudo nestes casos está ausente a

**Tabela 3.8** - Grupos funcionais identificados nas amostras de fibras de carbono activadas obtidas a partir da fibra F1N.

	F1N-12	F1N-25	F1N-36	F1N-40	F1N-51	F1N-61	F1N-85
Aminas	✓	✓	✓	✓↓	✓	✓	✓
Amidas	✓	✓	✓	✓↓	✓	✓	✓
Pirona	✓	✓	✓	✓↓	✓	✓	✓
Lactona	✓↓	✓	?	✓↓	x	✓	✓
Fenol/OH	✓	✓↓	✓	✓↑	✓	✓↑	✓
	✓	x	x	x	x	✓	✓
C=O várias estruturas	✓	✓	✓	✓↓	x	✓	✓
C=O estruturas cíclicas	✓	✓	?	✓↓	x	✓	✓
Cetonas conjugadas	x	x	x	x	✓	x	x

✓-presente x-ausente ?-duvidoso ↑-intensidade aumentada ↓-intensidade diminuída

correspondente banda na zona dos carbonilos ( $1830\text{-}1874\text{cm}^{-1}$ ). De notar que na amostra F2-12 podemos prever a existência de alguns grupos pirona pois coexistem as bandas  $1127$  e  $1276\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-O}$ ) e  $1702\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$  em estruturas cíclicas) e também a banda a  $1459\text{cm}^{-1}$  associada a  $\gamma$ -pirona.

Nas amostras de fibras de carbono activadas produzidas a partir da fibra F2 não se detectou a presença de grupos nitro.

De registar a presença de aminas (primárias, secundárias e terciárias) em todas as amostras devido à presença de várias bandas associadas a este tipo de grupo funcional. A este nível será nas amostras F2-30, F2-48 e F2-66 que a quantidade de aminas será maior pois apresentam maior intensidade para estas bandas. De notar que a banda situada a cerca de  $1400\text{cm}^{-1}$  sofre alteração para  $1382\text{cm}^{-1}$  na amostra F2-74 e desaparece na amostra F2-94 (única amostra em que esta banda não aparece). Em virtude de a descrição detalhada das bandas associadas a estes grupos já ter sido efectuada para as fibras anteriores, para a fibra F2 as bandas presentes em cada amostra são apresentadas, de uma forma resumida, na tabela 3.9.

Da mesma forma podemos também identificar algumas bandas relativas a grupos amida em todas as amostras, nomeadamente  $1684\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O} + \delta\text{NH}$ ) {F2-12, F2-30, F2-66},  $1563$ ,  $1548$  e  $1529\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-N} + \delta\text{NH}$ ) {F2-12, F2-26, F2-30, F2-41, F2-48, F2-74, F2-94},  $1638\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ) {F2-12, F2-26, F2-41 e F2-74},  $1303\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{NH}$  ou  $\nu\text{C-O}$  em lactona) {F2-12},  $510\text{cm}^{-1}$  ( $\pi\text{N-C=O}$ ) {F2-48, F2-66} e  $3341\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}$ ) {F2-74}. Entre chavetas estão inscritas as amostras nas quais estão presentes as respectivas bandas. De notar que na amostra F2-30 as bandas relativas a grupos amida apresentam intensidade superior a todas as outras amostras.

No que diz respeito ao tipo de carbonilos presentes podemos afirmar que é possível identificar, a partir da observação da zona do espectro correspondente a  $\nu\text{C=O}$ , grupos lactona para as amostras com grau de queima inferior a 48% devido à

presença das bandas a 1719, 1724 e 1781cm<sup>-1</sup>, carbonilos em estruturas cíclicas (1705cm<sup>-1</sup>) para as amostras com grau de queima 12, 26, 41, 48 e 66% e carbonilos em várias estruturas (1830, 1854, 1874cm<sup>-1</sup>) nas amostras F2-26, F2-30 e F2-41. De notar a total ausência destas bandas nas amostras F2-74 e F2-94 sendo que para as amostras F2-30 e F2-48 as bandas presentes são de fraca intensidade. Na amostra F2-48 e F2-94 regista-se, tal como na amostra F1N-51, a presença de um ombro a cerca de 1700cm<sup>-1</sup> que traduz a presença de carbonilos conjugados.

É também visível nos espectros das amostras F2-12, F2-26, F2-30, F2-48 e F2-74 a banda relativa à estrutura apresentada na página 140 e caracterizada pela banda de absorção situada a 1228-1238cm<sup>-1</sup> (νC-O). A presença de grupos fenol é reforçada pela presença da banda a 3305cm<sup>-1</sup> (νOH) nas amostras F2-26, F2-41, F2-48, F2-74 e F2-94. Uma das bandas características dos materiais de carbono e relativa às contribuições de νC-C, νC=C, νC=N e δNH é visível nas amostras F2-12, F2-26, F2-41 e F2-66 nestes casos entre 1585 e 1620cm<sup>-1</sup>.

De realçar ainda a presença na amostra F2-66 de uma banda muito larga centrada a 2006cm<sup>-1</sup> devida a ligações C=C=N- e o facto novo de nas amostras F2-48, F2-66 e F2-94 a zona situada a números de onda inferiores a 925cm<sup>-1</sup> ser diferente das restantes com maior número de bandas e de maior intensidade sendo na maioria atribuídas a vários modos de vibração da estrutura aromática dos materiais. Por último devemos também realçar o espectro da amostra F2-94 que indica a presença de menor quantidade de grupos funcionais, sendo possível neste caso identificar apenas bandas relativas a amins, amidas, grupos OH e devido à estrutura do anel aromático. Nesta amostra, ao contrário de todas as restantes, a zona situada entre 3600 e 3900cm<sup>-1</sup> apresenta bandas de muito fraca intensidade.

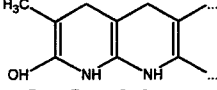
A tabela 3.10 resume os grupos funcionais identificados nas amostras de fibras de carbono activadas obtidas a partir da fibra F2.

**Tabela 3.9** – Bandas identificadas por FTIR relativas a grupos amina presentes nas amostras de fibras de carbono activadas produzidas a partir da fibra F2.

Número de onda para os modos de vibração das aminas / $\text{cm}^{-1}$									
	Primárias			Secundárias			Terciárias		
	$\nu\text{NH}_2$	$\nu\text{NH}$	$\delta\text{NH}_2$	$\nu\text{NH} + \rho_w\text{NH}$	$\delta\text{CH} + \delta\text{NH}$	$\pi\text{C-N-C}$	$\nu\text{CN}$	$\nu\text{CN}$	$\delta\text{CH} + \delta\text{NH}$ $\gamma\text{CN} + \gamma\text{NH}$
F2-12	3449			710	1400	491			1365
F2-26	3368			709	1407	470	1349	1115+1053	1383 1164
F2-30	3442			669	1405	448	1339		1148
F2-41	3369				1407	409		1114+1058	1165
F2-48	3434			668	1402	434			1140
F2-66	3434	682	885	707	1401		1339	1118+1063	1165
F2-74	3397			712	1382			1116+1061	1165
F2-94	3400			709				1120	

A presença de imidas nas amostras activadas é duvidosa na medida em que só se regista a ocorrência simultânea das bandas atribuídas a modos de vibração de imidas presentes na fibra carbonizada nas amostras F1-8-32 e F1-8-50. Nas amostras F1N-12, F1N-40, F1N-61, F1N-85, F1-14, F1-23, F1-64, F1-76 foram identificadas a presença de algumas dessas bandas o que nos leva a afirmar que nestas amostras existe a possibilidade da existência de imidas. Contudo, o facto de para algumas dessas bandas ser possível estabelecer outra atribuição aliado ao facto anterior leva-nos a questionar a sua presença nestas amostras. As bandas associadas a imidas são, 3200-3280 ( $\nu\text{NH}$ ), 1730-1740 ( $\nu\text{C=O}$ ), 1500-1510 ( $\pi\text{NH}$ ) e 730-740 ou 815-835 $\text{cm}^{-1}$  ( $\rho_w\text{NH}$ ).

**Tabela 3.10** - Grupos funcionais identificados nas amostras de fibras de carbono activadas obtidas a partir da fibra F2.

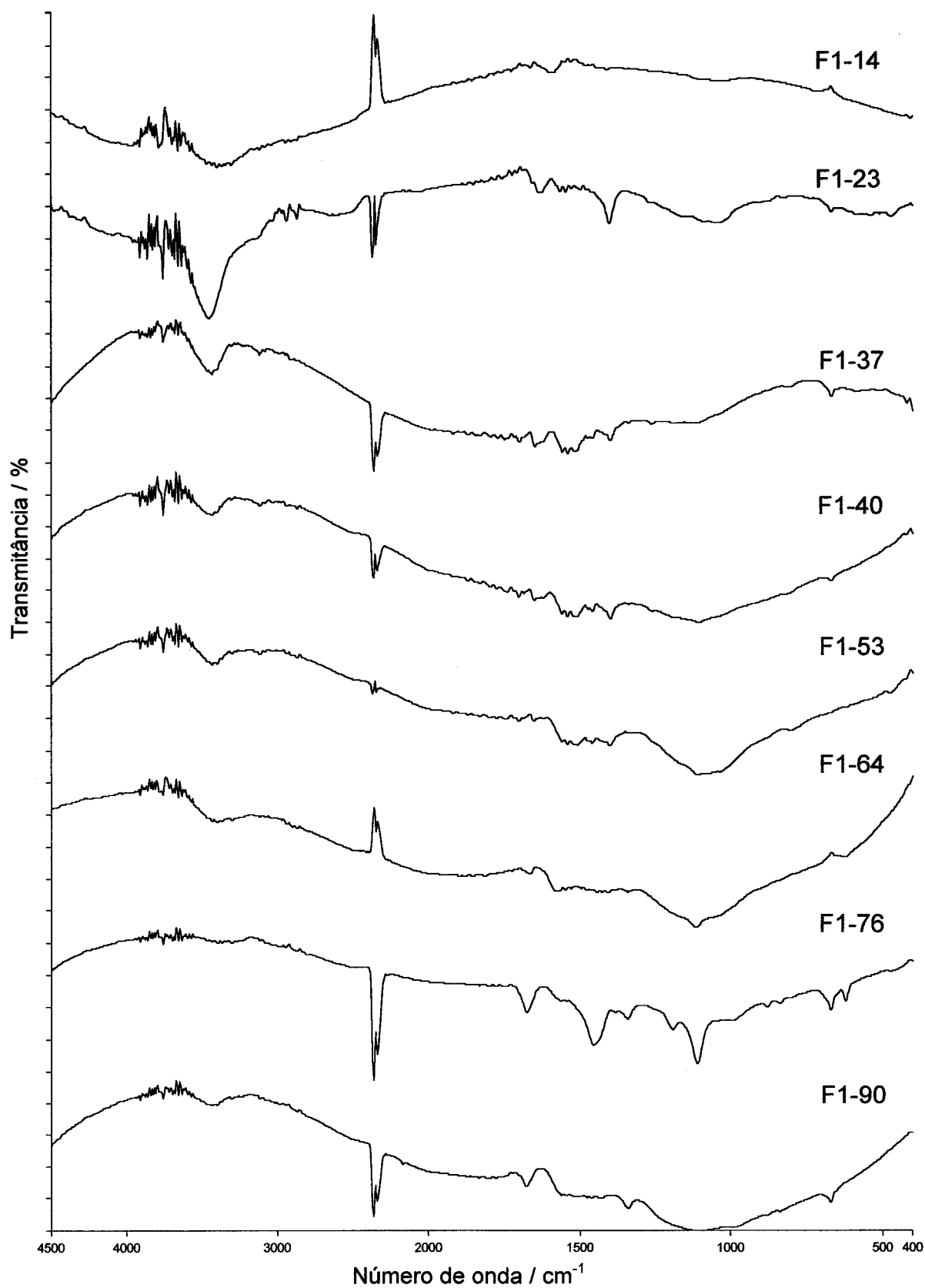
	F2-12	F2-26	F2-30	F2-41	F2-48	F2-66	F2-74	F2-94
Aminas	✓	✓	✓↑	✓	✓↑	✓↑	✓	✓↓
Amidas	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Pirona	✓	?	?	?	?	?	?	?
Lactona	✓	✓	✓↓	✓	✓↓	x	x	x
Fenol/OH	✓	✓↑	✓	✓↑	✓↑	✓	✓↑	✓
 C=O várias estruturas	✓	✓	✓	x	✓	x	✓	x
C=O várias estruturas	x	✓	✓↓	✓	x	x	x	x
C=O estruturas cíclicas	✓	✓	x	✓	✓	✓↓	x	x

✓-presente x-ausente ?-duvidoso ↑-intensidade aumentada ↓-intensidade diminuída

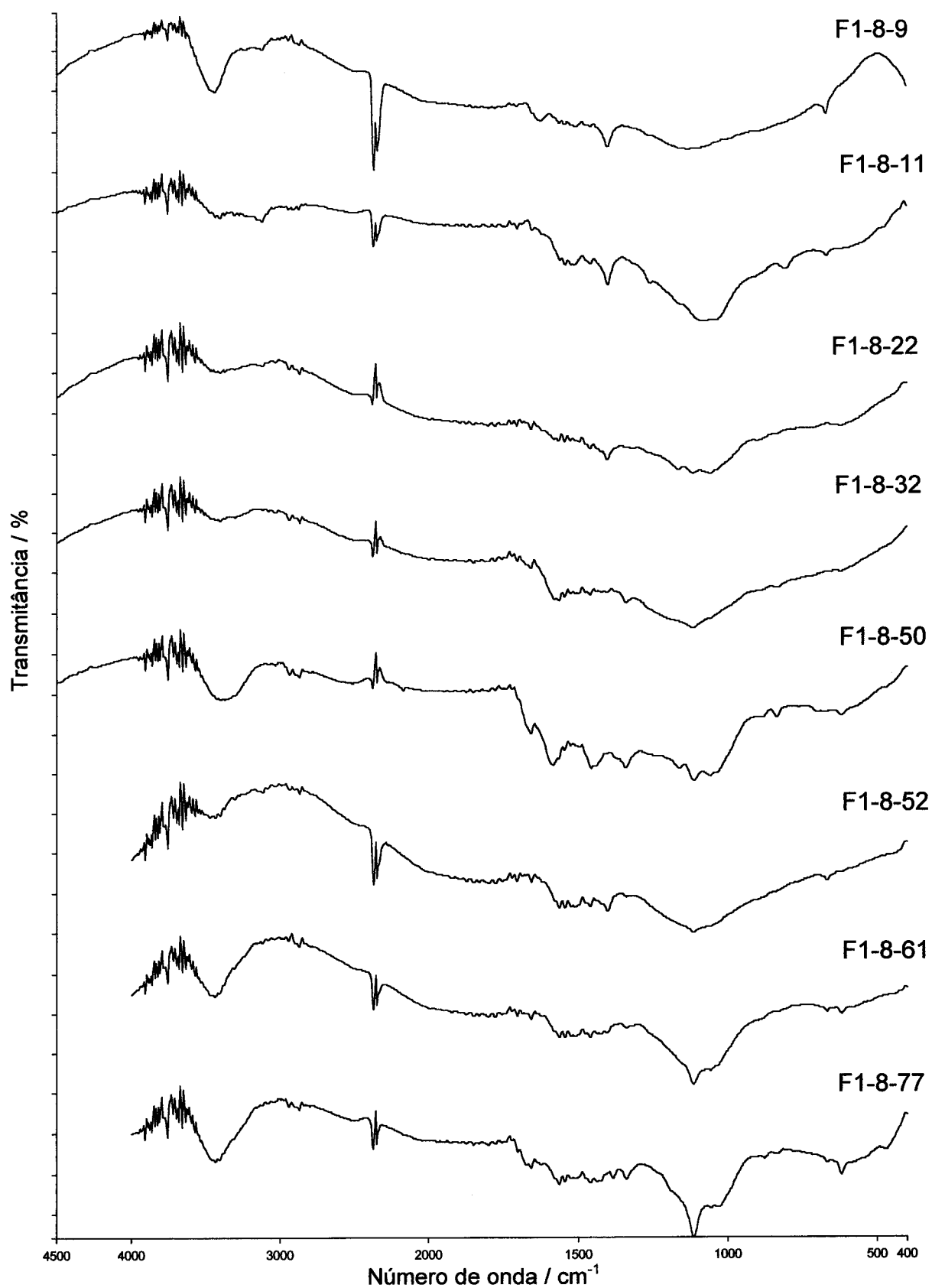
Digno de destaque é também o facto de a banda a cerca de  $1600\text{cm}^{-1}$ , banda característica dos materiais de carbono que é atribuída às contribuições de  $\nu\text{C}=\text{C}$  e  $\nu\text{C}-\text{C}$  do anel aromático e  $\nu\text{C}=\text{N}$  e  $\delta\text{NH}$  dos grupos azotados (por exemplo aminas), em algumas amostras apresentar fraca intensidade e ocorrer a números de onda inconstantes.

Como é bem visível da análise dos espectros não é possível estabelecer uma tendência geral na formação dos grupos funcionais, uma vez que os materiais devido à perda de grupos por queima de material e à exposição de novos heteroátomos ao ataque do dióxido de carbono sofrem uma reorganização e rearranjo permanente.





**Fig. 3.43** – Espectros FTIR das fibras de carbono activadas obtidas a partir de F1.



**Fig. 3.44** – Espectros FTIR das fibras de carbono activadas obtidas a partir de F1-8.

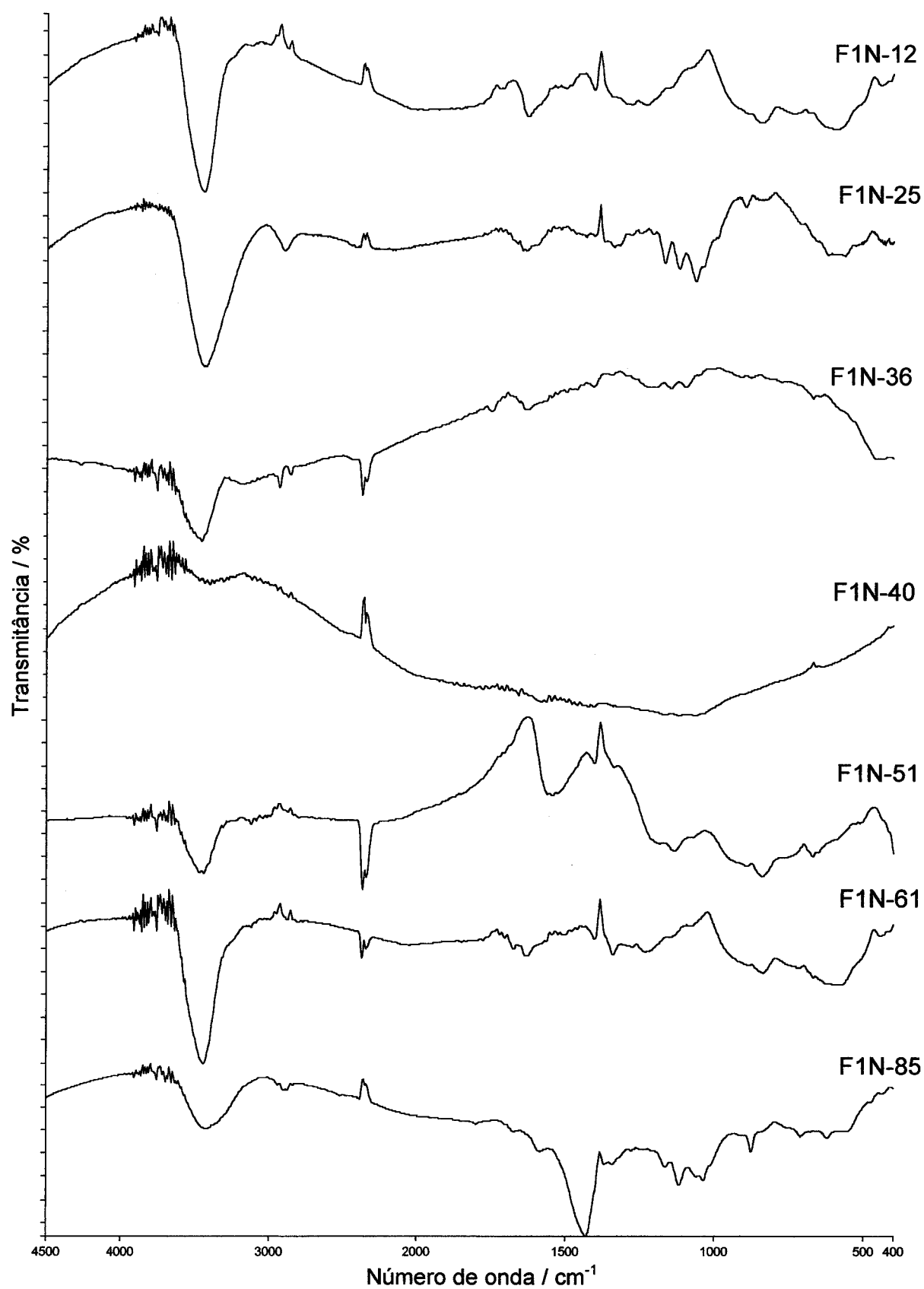


Fig. 3.45 – Espectros FTIR das fibras de carbono activadas obtidas a partir de F1N.

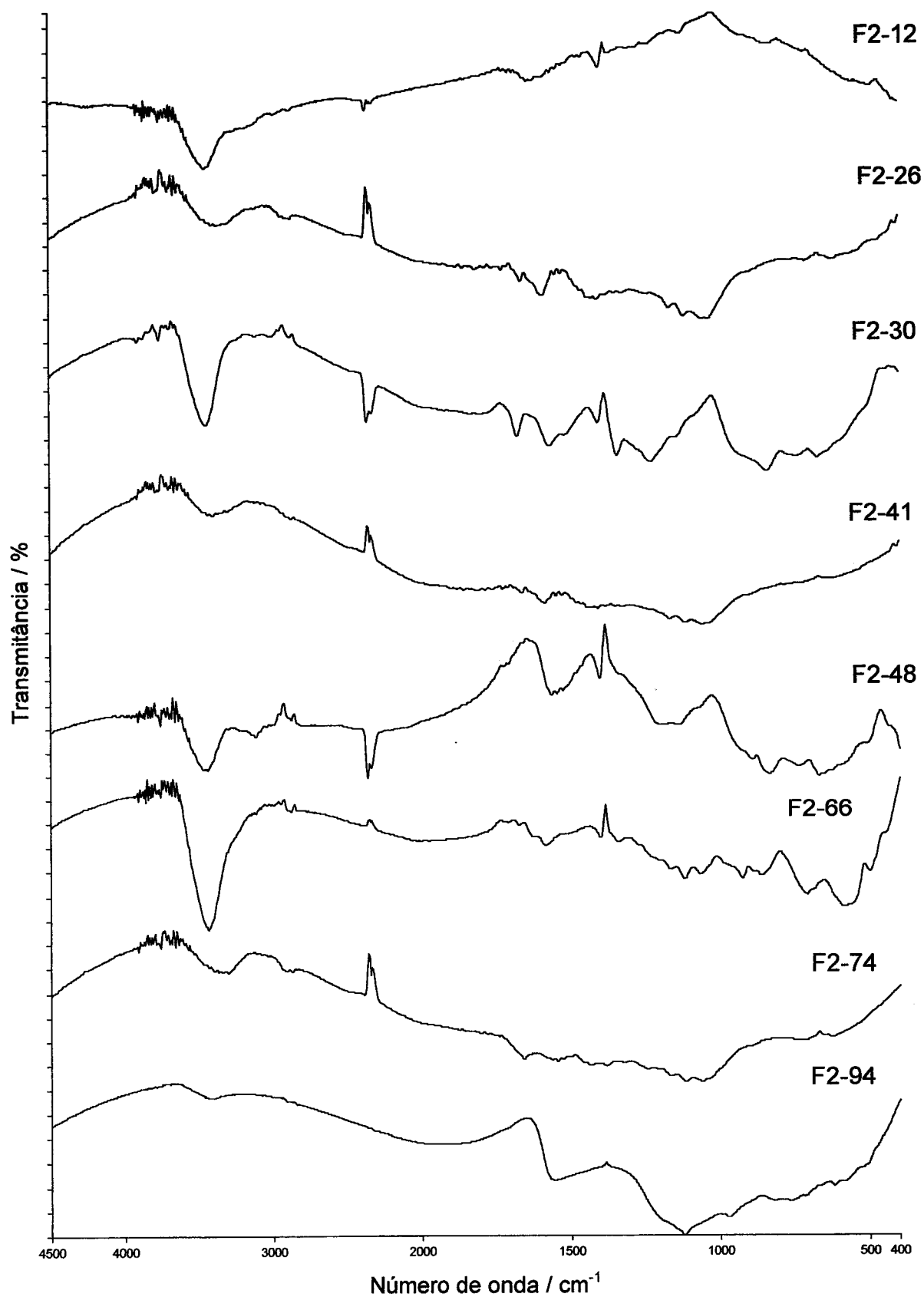


Fig. 3.46 – Espectros FTIR das fibras de carbono activadas obtidas a partir de F2.

### 3.2.3.3 – Caracterização da estrutura microcristalina por difracção de raios X

Na figura 3.47 são apresentados dois difractogramas representativos das amostras analisadas, nomeadamente F1-37 e F2-48. Em todos os difractogramas obtidos são observadas duas bandas largas características dos materiais de carbono relativas aos planos (002) e (10) situadas a aproximadamente 25 e 44°. A partir dos resultados obtidos para a fibra F2 é possível identificar a presença de dióxido de titânio nas correspondentes fibras de carbono activadas, o qual é, incluído no precursor como aditivo branqueador.

Os valores do espaçamento interplanar,  $d_{002}$ , da altura,  $L_c$ , e largura,  $L_a$ , das microcristalites inscritos na tabela 3.11 são, respectivamente determinados através da aplicação das equações (1.9), (1.11) e (1.12) apresentadas nas páginas 39 e 40 da Introdução e da medição efectuada pelo programa de controlo do difractómetro do valor de  $\theta$  do máximo da banda (002) e dos valores da largura a meia altura das bandas (002) e (10). De notar que no caso da fibra F2 um dos picos associados ao dióxido de titânio está sobreposto com o máximo da banda (002) o que implica que, por dificuldades instrumentais, neste caso não é possível determinar com rigor o valor de  $d_{002}$ .

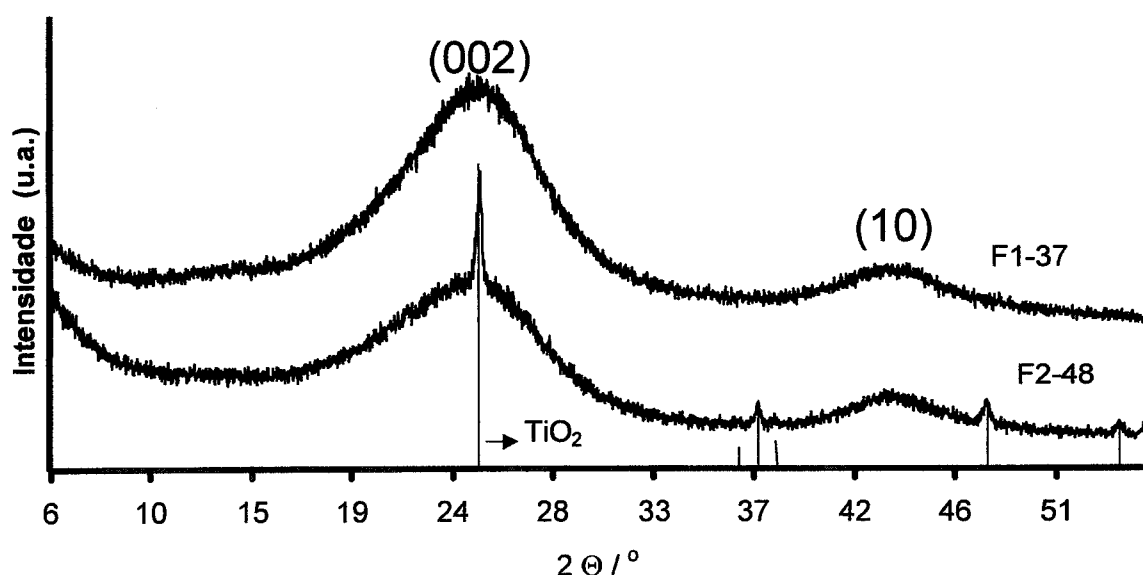


Fig. 3.47 – Difractogramas representativos das amostras analisadas. Na figura F1-37 e F2-48.

Em relação ao espaçamento interplanar podemos observar que com o aumento do grau de queima os valores se mantêm praticamente constantes, ainda que com um ligeiro incremento. Para as fibras F1 e F1N,  $d_{002}$  toma o valor de  $0.360 \pm 0.004 \text{ nm}$ . Embora não seja possível obter valores rigorosos para a fibra F2 é razoável assumir que os valores não diferem muito dos apresentados para as fibras F1 e F1N.

Podemos obter uma estimativa do número médio de folhas aromáticas presentes em cada camada ou microcristalite,  $N_p$ , através da razão entre o valor de  $L_c$  e o valor de  $d_{002}$  (tabela 3.11). Esta estimativa foi também determinada para a fibra F2 assumindo que o valor de  $d_{002}$  é sempre constante e igual a  $0.360 \text{ nm}$ . Os valores de  $L_c$ , tal como já foi referido na Introdução, só dão uma estimativa por defeito do valor real da dimensão das microcristalites de modo que também os valores obtidos para  $N_p$  apresentam um erro por defeito em relação ao número médio real.

**Tabela 3.11** – Resultados da caracterização por difracção de raios X.

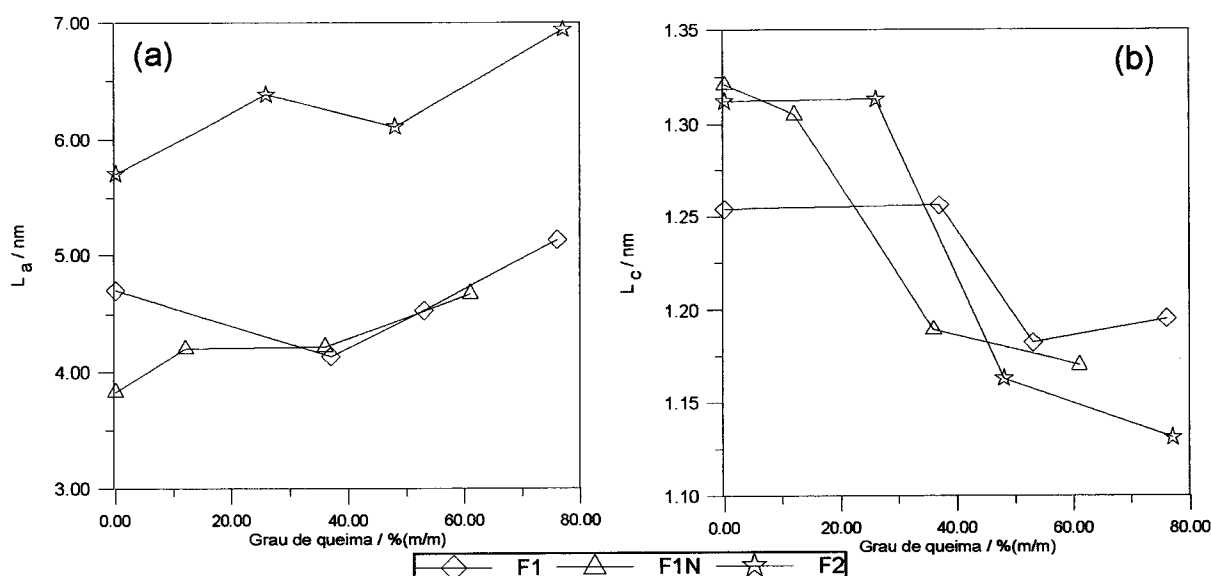
Amostra	$d_{002}$ /nm	$L_a$ /nm	$L_c$ /nm	$N_p$
F1-0	0.357	4.699	1.254	3.5
F1-37	0.356	4.135	1.256	3.5
F1-53	0.361	4.528	1.182	3.2
F1-76	0.363	5.129	1.195	3.2
F1N-0	0.357	3.831	1.321	3.7
F1N-12	0.357	4.199	1.305	3.6
F1N-36	0.363	4.218	1.189	3.3
F1N-61	0.364	4.670	1.170	3.2
F2-0	n.d.	5.702	1.312	3.6
F2-26	n.d.	6.385	1.313	3.6
F2-48	n.d.	6.113	1.163	3.2
F2-74	n.d.	6.936	1.131	3.1

n.d. = não determinado.

As variações dos valores de  $L_c$  e  $L_a$  em função do grau de queima das amostras é mostrada na figura 3.48. No que diz respeito aos valores de  $L_c$  podemos observar para todas as amostras uma descontinuidade em que, por um lado, os valores obtidos para as fibras carbonizadas e fibras de carbono activadas com menor grau de queima são semelhantes e, por outro lado, os valores obtidos para as duas amostras com maior grau de queima são significativamente menores do que os anteriores mas também similares entre si. Quando comparamos amostras com aproximadamente o mesmo grau de queima podemos verificar que a fibra F2 apresenta valores de  $L_c$  ligeiramente inferiores aos obtidos para a fibra F1N. Para graus de queima baixos a fibra F1 é a que apresenta os valores menores de  $L_c$ . Porém, em virtude de nesta fibra a variação não ser tão intensa como para as restantes, para graus de queima mais elevados os valores obtidos são similares aos da fibra F1N, sendo ambos ligeiramente superiores aos da fibra F2.

Em relação à estimativa da largura média das microcristalites,  $L_a$ , os valores determinados para a fibra F2 são sempre significativamente maiores do que os apresentados para as restantes fibras. A fibra F1N apresenta valores similares à fibra F1 para as amostras de fibras de carbono activadas, apesar de no caso da fibra carbonizada a fibra F1N possuir o menor valor de  $L_a$ . Em termos gerais os resultados indicam que a largura das microcristalites aumenta monotonamente com o aumento do grau de queima das amostras.

A diminuição do número médio de folhas aromáticas por camada com o aumento do grau de queima explica o decréscimo dos valores de  $L_c$  com a activação e o facto de o valor de  $d_{002}$  se manter aproximadamente constante. Quando o grau de queima toma valores superiores a aproximadamente 40% o número médio de folhas aromáticas diminui em cerca de 10 a 15%. Esta diminuição brusca de  $L_c$  e  $N_p$  é coerente com o modelo proposto, pois para amostras com grau de queima inferior a 40% está a ocorrer a queima de carvão amorfo e/ou desorganizado e, portanto, os valores obtidos nesta zona para cada amostra são semelhantes entre si. Para amostras com grau de queima superior a 40% a activação prossegue pelo ataque às



**Fig. 3.48** – Variação dos valores  $L_a$  (a) e  $L_c$  (b) em função do grau de queima

folhas aromáticas através da queima parcial ou total das mesmas com a consequente diminuição acentuada dos valores de  $L_c$  e  $N_p$  que se pode traduzir numa reorganização apreciável das microcristalites. De notar que na fibra F1N esta transição pode ocorrer para um grau de queima inferior a 40%, o que é coerente com a evolução da porosidade mostrada nas figuras 3.28 e 3.29.

O espaçamento interplanar obtido para as nossas amostras,  $\sim 0.360\text{nm}$ , está dentro dos limites dos valores geralmente encontrados para fibras de carbono activadas  $0.35\text{-}0.37\text{nm}$  [25, 92, 210, 211, 260, 300, 344]. Devido à natureza turboestrática e à pequena espessura das microcristalites presentes nos materiais de carbono todos os resultados publicados são maiores do que o valor  $0.335\text{nm}$  encontrado na grafite, na medida em que no primeiro caso existe uma redução na energia total das interações carbono-carbono. Os átomos de carbono de uma folha aromática possuem interações de natureza dispersiva com os átomos de carbono de folhas adjacentes. Contudo, nas fibras de carbono activadas a espessura das microcristalites é tipicamente composta por 3 a 8 folhas aromáticas, as quais são evidentemente insuficientes para manter um espaçamento  $d_{002}$  semelhante ao da grafite, porém quando a espessura das microcristalites aumenta para valores



superiores a 5nm podem ser obtidos espaçamentos próximos da grafite [25, 300]. Valores mais baixos do que os normalmente apresentados para os materiais de carbono têm também sido publicados para fibras de carbono obtidas a partir de piche, as quais são previsíveis de apresentar uma estrutura cristalina mais ordenada do que as fibras de carbono obtidas a partir de polímeros lineares [260, 265].

A estimativa da espessura das microcristalites obtida para as nossas amostras é comparável aos resultados publicados sobre fibras de carbono activadas obtidas a partir de poliacrilonitrilo, Nomex e viscose [25, 31, 210]. Piche e resinas fenólicas tendem a produzir materiais com valores menores [211, 260, 265, 301] enquanto que para a utilização de Kevlar como precursor foram publicados resultados duas vezes superiores aos por nós obtidos [303].

Ao contrário da evolução mostrada pelos valores de  $L_c$  determinados nas nossas amostras (figura 3.48), resultados obtidos em fibras de carbono activadas obtidas a partir de Nomex e Kevlar mostraram que no início da activação (entre a fibra carbonizada e a amostra com menor grau de queima) os valores sofriam um decréscimo e que depois tendiam a aumentar com o aumento do grau de queima [31, 303]. Nas fibras por nós obtidas por activação a 900°C verificamos uma transição particularmente significativa dos valores para as amostras com grau de queima superior a cerca de 40%. Outros autores concluíram que o valor de  $L_c$  também dependia de outros factores tais como condições de preparação das fibras e tratamentos térmicos posteriores à sua produção. Por exemplo, Kumar e colaboradores registaram uma diminuição de  $L_c$  com o aumento da temperatura de activação de viscose [210], enquanto que Blanco-López e colaboradores não encontraram mudanças significativas para Nomex [31]. Kaneko e colaboradores publicaram um considerável aumento de 0.8 para 4nm através do aquecimento de fibras de carbono activadas a partir de piche e celulose de 1473K para 3173K, enquanto que comparativamente poucas alterações foram observadas para temperatura abaixo de 2000K [302]. Morawski e colaboradores encontraram que a dopagem de poliacrilonitrilo com Fe(II) ou Fe(III) provocava um aumento considerável nos valores de  $L_c$  nas fibras de carbono activadas que passa de 1.4

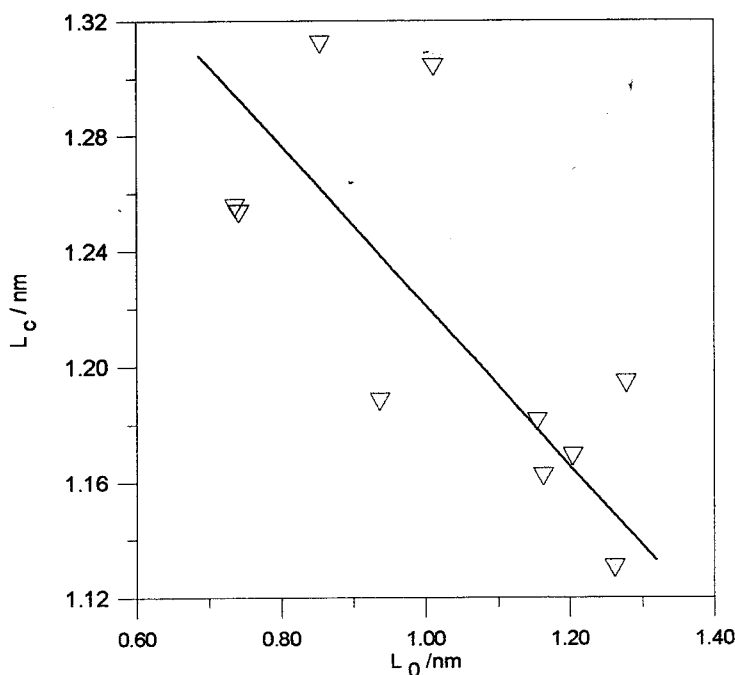
para 4-9nm [25]. A partir dos nossos resultados, nomeadamente dos obtidos para a fibra F2, é evidente que o dióxido de titânio não provoca o mesmo tipo de efeito na estrutura microcristalina dos materiais embora possa ser considerado o seu efeito no facto de a fibra F2 apresentar valores bastante superiores de  $L_a$  em relação às restantes fibras.

Em relação aos valores de  $L_a$  existe menor quantidade de resultados publicados devido à fraca intensidade e excessivo alargamento da banda (10) que, por vezes, torna difícil a determinação rigorosa da largura da banda a média altura. Contudo, resultados obtidos em fibras de carbono activadas a partir de Kevlar são similares aos nossos com aumento dos valores em função do grau de queima [303], enquanto que com Nomex apesar de terem sido observadas alterações não foi possível definir uma tendência [31]. Os valores absolutos de  $L_a$  são menores do que os publicados para Kevlar [303] mas muito maiores do que os publicados para piche [211, 260, 265]. Ishii e colaboradores e Kaneko e colaboradores reportaram valores para fibras de carbono a partir de celulose menores do que os nossos [211, 302] enquanto que Suzuki e Kaneko publicaram valores mais elevados [300]. Trabalhos publicados sobre a utilização de Nomex reportam valores intermédios entre os encontrados para F1 e F1N e F2.

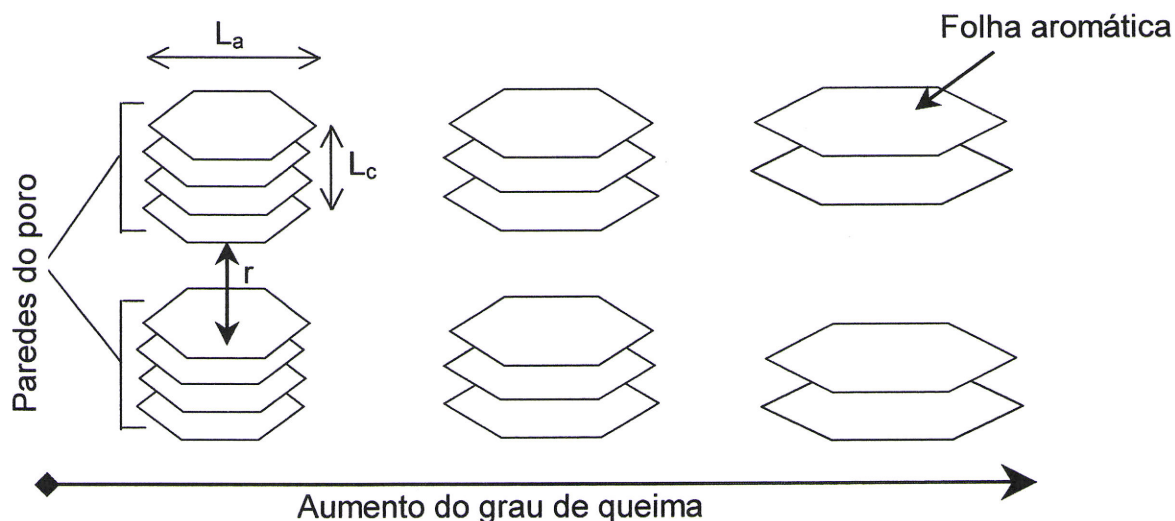
Em resumo, os resultados de difracção de raios X indicam que as fibras de carbono activadas produzidas são compostas por microcristalites turboestrática de tamanho similar ao encontrado para fibras de carbono activadas obtidas a partir de poliacrilonitrilo e Nomex, mas de tamanho menor, em particular em relação à sua altura, do que as microcristalites encontradas na utilização de Kevlar como precursor e de maiores dimensões do que as reportadas para fibras de carbono activadas a partir de piche, nomeadamente em relação à sua largura. Os resultados mostram também a ocorrência de uma mudança súbita da dimensão das microcristalites para amostras com grau de queima aproximadamente igual a 40%.

Na figura 3.49 está representada a relação entre a altura média das microcristalites e a largura média dos poros já determinada na secção 3.2.3.1. Da observação desta

figura podemos afirmar que, de um modo geral e apesar de alguma dispersão dos resultados, à medida que  $L_c$  diminui a largura média dos poros vai aumentar. Da mesma forma podemos obter relações semelhantes quando se comparam os valores do volume microporoso ou do número médio de folhas por camada, isto é o volume microporoso aumenta com a diminuição de  $L_c$  e a largura média dos poros sofre um incremento à medida que  $N_p$  diminui. Estas relações em conjunto com o facto de o número de folhas por camada diminuir com o aumento do grau de queima indicam que o alargamento dos poros, registado ao longo da activação, tem origem na diminuição do número de folhas das microcristalites que constituem as paredes dos poros, tal como se ilustra na figura 3.50.



**Fig. 3.49** – Representação gráfica da altura média das microcristalites ( $L_c$ ) em função da largura média dos poros ( $L_0$ ).



**Fig. 3.50** – Representação esquemática da evolução da dimensão dos poros.  $r$  – largura do poro.

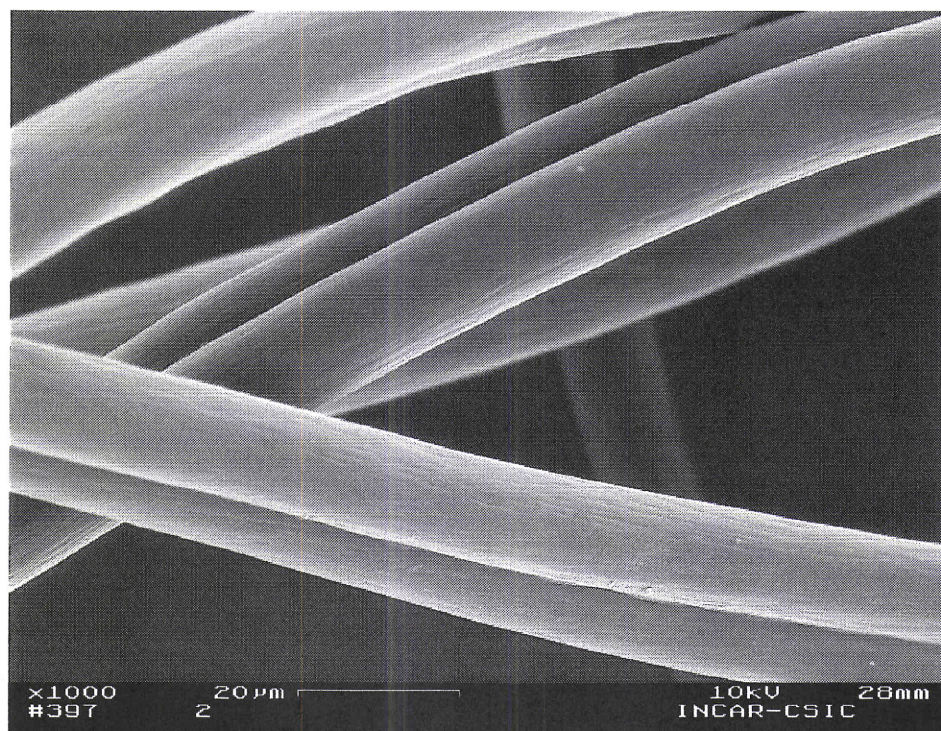
#### 3.2.3.4 – Caracterização da estrutura física por microscopia electrónica de varrimento

As imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) em 15 amostras seleccionadas mostraram que em relação às fibras carbonizadas a amostra F1N-0 é a morfologicamente mais heterogénea, sendo a F2-0 a mais homogénea. Este facto pode ser explicado pela constituição inicial dos precursores, pois as fibras F1 e F1N são compostas por filamentos de comprimentos variados e a fibra F2 por filamentos uniformes com 60mm de comprimento.

As fibras utilizadas como precursores são constituídas por filamentos com perfil em forma de feijão tal como pode ser observado nas figuras 2.1 (secção 2.2.2.1) e 3.52. Da análise das imagens obtidas podemos concluir que durante a activação é preservada a forma física dos precursores o que de facto indica que foram produzidas fibras de carbono activadas tal como a título de exemplo se ilustra nas figuras 3.52 e 3.53. Podemos também observar que a activação vai proceder-se em duas vertentes. Por um lado, tem lugar nas extremidades dos filamentos onde podem existir defeitos ou imperfeições que funcionam como centros activos para a

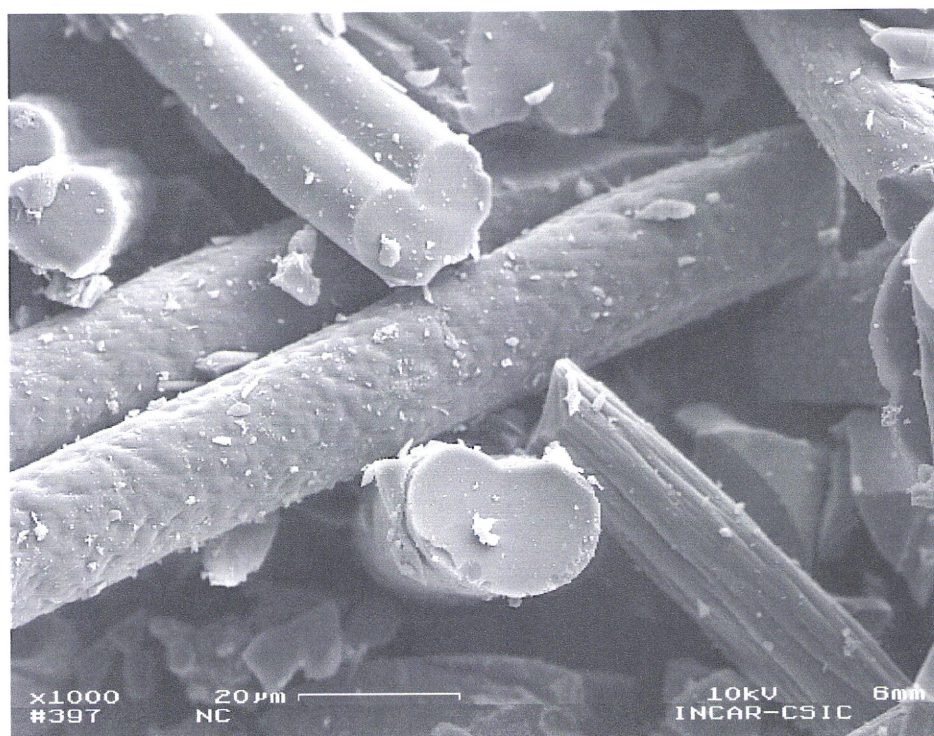


reacção com o dióxido de carbono (como por exemplo no caso da amostra F1-53 ilustrada na figura 3.53). Por outro lado, a activação também acontece na superfície externa das fibras tornando-se mais visível nas imagens obtidas nas amostras com maior grau de queima como por exemplo F1N-61 e F2-48 ilustradas nas figuras 3.54 e 3.55. Com excepção dos precursores é visível em todas as imagens a presença de partículas de dimensão sub-micrométrica na superfície das amostras. Para as fibras F1 e F1N estas partículas situam-se na superfície externa da fibra e podem ser provocadas ou por acção da trituração efectuada no decorrer da preparação da amostra para ser analisada por SEM e/ou por resíduos da activação. Na fibra F2, para além destas partículas também podemos registar a presença de outras situadas no interior da fibra, tal como podemos observar na figura 3.55 onde se ilustra um pormenor da amostra F2-48, o que sugere que as partículas situadas no interior da fibra são originadas pela presença de dióxido de titânio. Contudo, não foi possível comprovar esta hipótese na medida em que o aparelho utilizado não dispunha do equipamento necessário para realizar a análise da composição elementar da superfície da fibra.

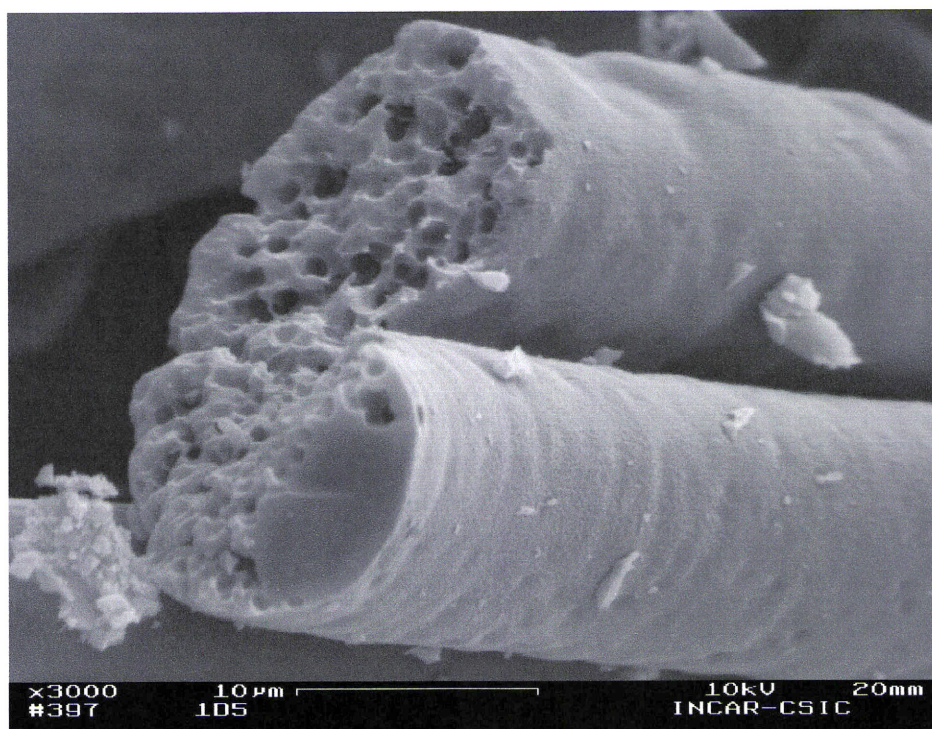


**Fig. 3.51** – Imagem obtida por SEM para a fibra F2 utilizada como precursor.



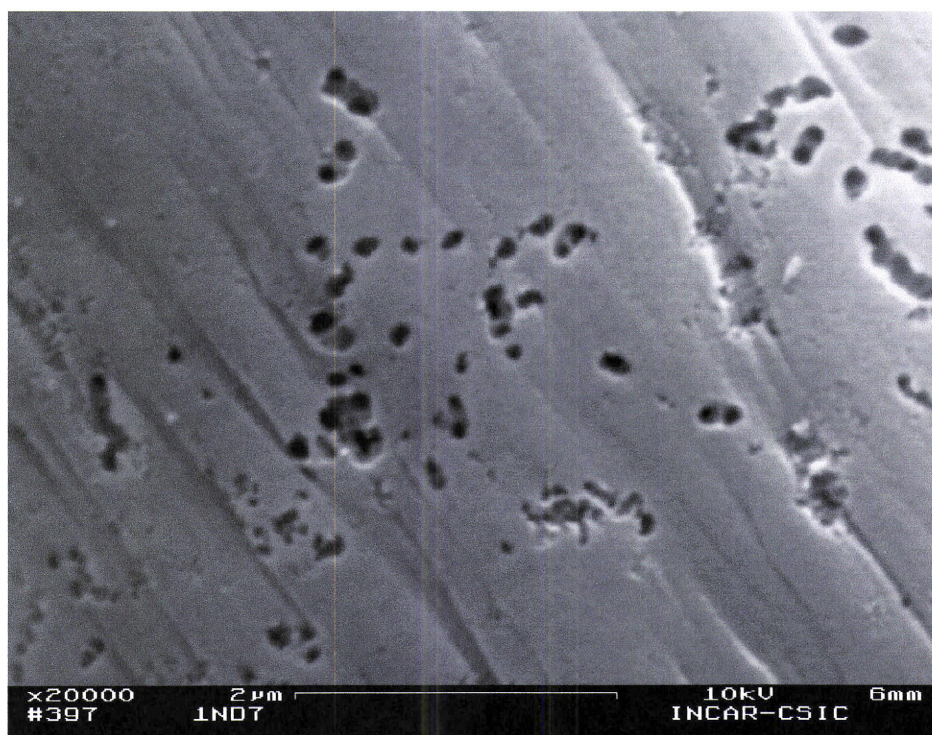


**Fig. 3.52** – Imagem obtida por SEM para a fibra carbonizada F2-0.

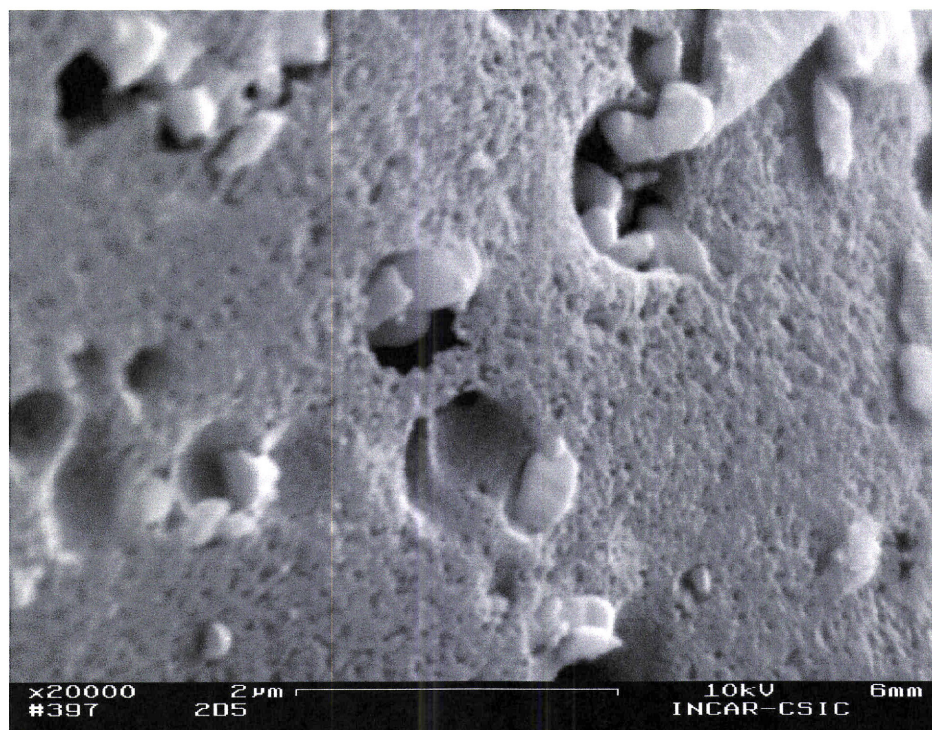


**Fig. 3.53** – Imagem obtida por SEM para a fibra de carbono ativada F1-53.





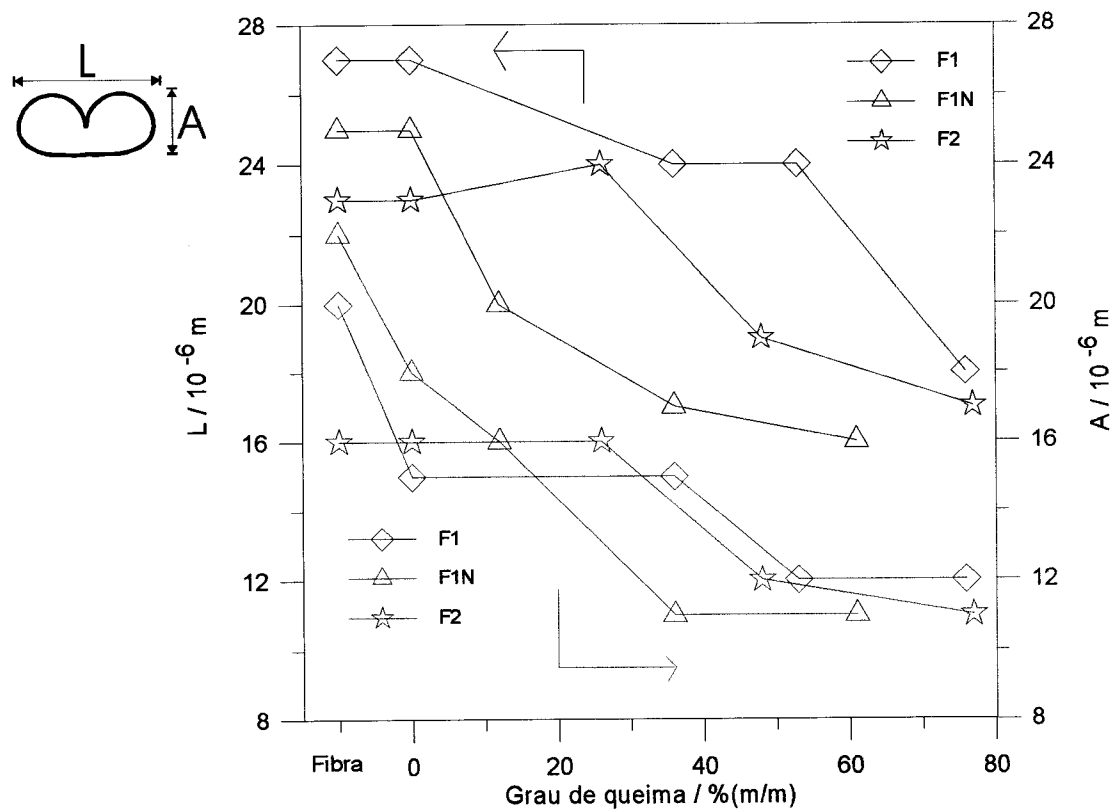
**Fig. 3.54** – Imagem obtida por SEM para a fibra de carbono ativada F1N-61.



**Fig. 3.55** – Imagem obtida por SEM para a fibra de carbono ativada F2-48.

Com base nas imagens obtidas é possível efectuar uma estimativa da dimensão do perfil das fibras ao longo da activação através da medição directa com uma régua. Esta estimativa pode conter erros associados não só ao próprio método utilizado como também de amostragem na medida em que estamos limitados às fibras que aparecem nas imagens e que podem não ser totalmente representativas da amostra. A dimensão estimada para o perfil dos precursores é de aproximadamente  $27 \times 20 \mu\text{m}$  para as fibras F1 e F1N e  $23 \times 16 \mu\text{m}$  para a fibra F2. Na figura 3.56 está representada a evolução das dimensões do perfil das amostras ao longo da activação. Da análise desta figura podemos afirmar que à medida que o grau de queima aumenta ocorre um encolhimento das fibras. A altura do perfil das fibras, A, diminui em cerca de 40-50% para as fibras F1 e F1N e em 30% para F2, enquanto que a sua largura, L, diminui aproximadamente 36% para F1 e F1N e 25% para a fibra F2. Podemos também verificar que na carbonização não se registam alterações significativas na largura do perfil das fibras ocorrendo para as fibras F1 e F1N uma diminuição da sua altura. De notar que a fibra F2 apresenta um comportamento diferenciado das restantes na medida em que para graus de queima baixos, ao contrário das restantes, quase não ocorre encolhimento. Para graus de queima mais elevados podemos verificar a existência de uma evolução idêntica para as três fibras. Estas observações são coerentes com as conclusões formuladas na secção 3.2.2 onde os resultados indicaram que no primeiro regime de activação a fibra F2 apresentava o menor valor de velocidade de activação, enquanto que no segundo regime, para graus de queima mais elevados, todas as fibras tinham velocidades de activação iguais. A percentagem de encolhimento verificada é semelhante à encontrada para fibras de carbono activadas a partir de piche [153]





**Fig. 3.56** – Encolhimento das fibras ao longo do processo de activação.

### **3.3 - MODIFICAÇÃO DE FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS**

#### **3.3.1 - Tratamento térmico em forno microondas e forno convencional**

A preparação de materiais de carbono com propriedades básicas e/ou hidrófobas é considerada de grande interesse em inúmeras aplicações. Por exemplo, a presença de grupos funcionais básicos é fundamental na adsorção de  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$  [49, 98] e de compostos fenólicos [345]. É conhecido que em alguns materiais a capacidade de adsorção diminui após longos períodos de armazenamento na presença de vapor de água. Este efeito de envelhecimento tem sido atribuído a uma gradual oxidação da superfície, tendo-se observado que os carvões básicos são muito mais resistentes a este efeito [169, 342].

A origem das características básicas dos materiais de carbono já foi discutida na secção 3.2.3.2, sendo de notar que um dos métodos mais utilizados para o incremento da basicidade destes materiais é a remoção dos grupos oxigenados ácidos, termicamente mais instáveis, por tratamento térmico a altas temperaturas sob um fluxo de gás inerte. Neste sentido, foi estudado o tratamento térmico com microondas, o qual apresenta um conjunto de vantagens sobre o forno convencional já abordadas na Introdução.

Em primeiro lugar foram efectuados alguns ensaios preliminares tendo em vista a optimização do tempo de tratamento em microondas e o estudo ao longo de vários meses da reoxidação ao ar das amostras. Estes ensaios foram realizados nas fibras carbonizadas e em amostras de carvões activados da Norit, nomeadamente Norit Azo, Norit SX+ e Norit S51 daqui em diante designados por Nazo, Nsxp e NS51. A utilização de carvões activados tem como objectivo comparar os resultados obtidos para as fibras com outro tipo de materiais de carbono, neste caso carvões activados comerciais mesoporosos.

Em todos os ensaios efectuados, as amostras foram analisadas 28 dias após o tratamento térmico por forma a ultrapassar possíveis atrasos no correio (de

relembrar que o tratamento em microondas foi realizado no Instituto Nacional del Carbón em Oviedo (Espanha)), e a garantir que todas elas estão nas mesmas condições de reoxidação ao ar no momento da sua análise, factor que como será referido mais à frente é de grande importância.

### **3.3.1.1 - Estudos prévios em amostras de carvões activados comerciais e nas fibras carbonizadas**

A tabela 3.12 mostra os resultados da composição elementar e ponto de carga zero das amostras de carvões activados e fibras carbonizadas antes e após o tratamento térmico com microondas. Podemos verificar que o pcz aumenta com o aumento do tempo de tratamento até atingir um máximo para 15 minutos, após o que se regista um decréscimo do seu valor para 30 minutos de tratamento. Com 15 minutos o pcz registou um incremento entre 1.65 e 2.95 para as fibras carbonizadas e entre 1.11 e 2.15 para os carvões Norit.

É também possível observar que em relação à composição elementar para tempos de tratamento inferiores a 15 minutos ocorre um incremento no conteúdo em carbono e uma redução global na quantidade de heteroátomos presentes nas amostras. Em particular, deve ser notada a diminuição do conteúdo em oxigénio que é particularmente significativa nas amostras de carvões Norit onde, após o tratamento, a percentagem em oxigénio é menor que 1.2% para todas as amostras. Para as fibras este conteúdo situou-se entre 1.5 e 3.0%. Os valores mais elevados obtidos com as fibras podem indicar que, pelo menos, parte do oxigénio está mais fortemente ligado à superfície, possivelmente dentro da estrutura das microcristalites, sendo termicamente mais estável. No que concerne à quantidade de azoto as amostras de carvões activados apenas contêm baixas percentagens, <0.4%, antes e após o tratamento. As fibras carbonizadas continham inicialmente quantidades relativamente elevadas de azoto que apesar da redução registada no tratamento térmico em microondas ainda apresentam no final percentagens

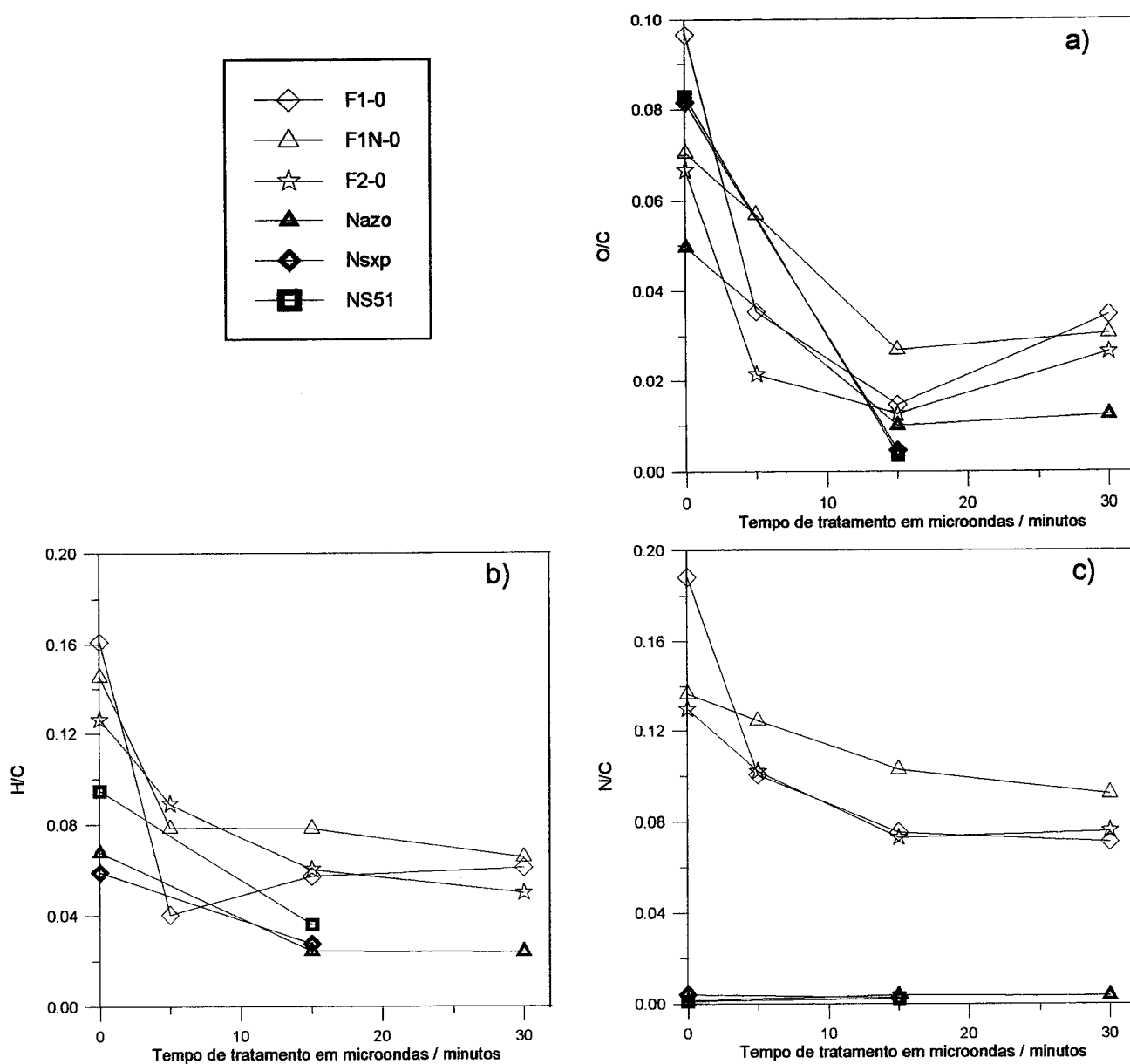
**Tabela 3.12** – Resultados da composição elementar e ponto de carga zero das amostras de carvões activados e fibras carbonizadas antes e após o tratamento térmico com microondas.

Amostra	N / % (m/m)	C / % (m/m)	H / % (m/m)	O / % (m/m)	pcz
F1-0	16.466	74.936	1.013	9.634	6.52
F1-0m5	9.869	84.182	0.284	3.961	7.68
F1-0m15	7.815	88.780	0.426	1.711	8.17
F1-0m30	6.907	83.093	0.425	3.836	7.62
F1N-0	12.617	79.254	0.967	7.445	6.71
F1N-0m5	11.523	79.397	0.524	6.014	7.62
F1N-0m15	10.139	84.591	0.556	3.026	9.66
F1N-0m30	9.102	84.616	0.465	3.444	8.37
F2-0	11.776	77.895	0.825	6.926	6.61
F2-0m5	10.064	84.359	0.632	2.403	7.43
F2-0m15	7.586	88.877	0.449	1.486	8.98
F2-0m30	7.747	87.391	0.364	3.064	8.04
Nazo	0.123	82.340	0.468	5.447	10.17
Nazom15	0.400	90.197	0.184	1.194	11.28
Nazom30	0.377	88.519	0.178	1.452	9.94
NS51	0.103	78.712	0.626	8.675	8.42
NS51m15	0.216	80.200	0.242	0.376	10.57
Nsxp	0.394	79.894	0.394	8.675	9.01
Nsxpm15	0.282	93.109	0.215	0.561	10.40

apreciáveis de azoto (7-10%). Para 30 minutos de tratamento o facto mais relevante é o incremento do conteúdo em oxigénio das amostras.

Em termos das relações atómicas determinadas para estas amostras (figura 3.57) podemos verificar que com o aumento do tempo de tratamento N/C sofre uma

diminuição progressiva enquanto que O/C diminui significativamente até 15 minutos de tratamento e aumenta para 30 minutos de tratamento.



**Fig. 3.57** - Relações atômicas O/C (a), H/C (b) e N/C (c) registadas ao longo do tempo de tratamento térmico em microondas.

Os espectros FTIR obtidos nas amostras antes e após os vários tratamentos podem ser observados no anexo A3 (figuras A3.1 a A3.9). Em virtude da interpretação exaustiva dos espectros das amostras não tratadas já ter sido efectuada na secção 3.2.3.2 vamos agora só fazer referência às diferenças e semelhanças entre os espectros obtidos para as fibras antes e após os tratamentos. Assim, com base nas figuras A3.1 e A3.2 é possível observar que na fibra F1 para 5 minutos de tratamento as maiores diferenças registam-se na zona característica do grupo carbonilo ( $1700-1870\text{cm}^{-1}$ ) onde desaparecem algumas bandas de absorção e outras diminuem de intensidade sendo contudo ainda visíveis bandas relativas a estruturas cíclicas ( $1695\text{cm}^{-1}$ ), lactonas ( $1787$  e  $1727\text{cm}^{-1}$ ) e a várias estruturas ( $1839\text{cm}^{-1}$ ). Outra diferença significativa é o desaparecimento das bandas na zona  $1030$  a  $1200\text{cm}^{-1}$ , onde no espectro da fibra F1-0 surgiam 3 bandas associadas a aminas, e o surgimento de uma nova banda a  $3131\text{cm}^{-1}$  e que indica a presença de grupos NH com ligações de hidrogénio. Assim, é de esperar que as aminas no caso de F1-0m5 sofram algumas modificações ou rearranjos.

No caso do tratamento de 15 minutos da fibra F1-0 para além de flutuações nas bandas relativas a aminas (voltam a surgir bandas na zona  $1030-1200\text{cm}^{-1}$  agora mais intensas do que em F1-0) e amidas podemos registar uma diminuição de intensidade das bandas associadas a lactonas e também na zona  $3600$  a  $3900\text{cm}^{-1}$  relativa a várias bandas devidas a grupos OH (livre ou fenol) e/ou grupos amida. Neste caso, é possível a existência de alguns grupos pirona pois surgem as bandas a  $1281\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída a grupos éter ( $\nu\text{C-O}$ ) e a  $1429\text{cm}^{-1}$  relativa a  $\nu\text{C=O}$  e  $\nu\text{C=C}$  em  $\gamma$ -pirona.

Para a amostra F1-0m30 o espectro é muito semelhante ao apresentado para a F1-0m5 no posicionamento das bandas e da intensidade das bandas relativas a  $\nu\text{C=O}$  em lactonas, estruturas cíclicas e várias estruturas (coerente com os valores do pcz). A zona a  $3600-3900\text{cm}^{-1}$  volta a aumentar de intensidade e os grupos pirona a desaparecer.

No caso da fibra F2-0 podemos observar nas figuras A3.3 a A3.4 que o espectro da amostra tratada com 5 minutos é parcialmente idêntico à fibra antes do tratamento, sendo de notar o facto de as bandas relativas a amins apresentarem bandas muito mais intensas. Para 15 minutos de tratamento podemos verificar que as bandas na zona  $3600\text{-}3900\text{cm}^{-1}$  diminuem drasticamente de intensidade enquanto que surgem bandas indicativas da presença de grupos pirona nomeadamente  $1279\text{cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu\text{C-O}$  e  $1427\text{+}1460\text{cm}^{-1}$  associadas a  $\nu\text{C=O}$  e  $\nu\text{C=C}$  em  $\gamma$ -pirona. A banda a  $1279\text{cm}^{-1}$  também está presente na amostra F2-0m30, mas com intensidade bastante menor. Nesta amostra podemos ainda concluir que as amins, embora presentes, sofrem algumas modificações pois as bandas na região  $1000\text{-}1200\text{cm}^{-1}$  desaparecem enquanto que as restantes bandas associadas a estes grupos continuam inalteradas. Podemos também verificar que a zona  $3600\text{-}3900\text{cm}^{-1}$  volta a aumentar de intensidade. De referir que nesta fibra que com o aumento do tempo de tratamento a banda a  $1627\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ , amida) aumenta progressivamente de intensidade.

A evolução mostrada para a fibra F1N-0 é semelhante às anteriores sendo que neste caso são visíveis menores alterações dos espectros relativos a 5 e 15 minutos de tratamento em microondas (figuras A3.5 e A3.6). O espectro da amostra F1N-0m5 revela que em relação à fibra carbonizada surge uma banda a  $1274\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-O}$ ) que indica a formação de grupos pirona, e de duas bandas a  $4275$  e  $4081\text{cm}^{-1}$  relativas a grupos alifáticos ( $\nu\text{CH}$ ) só presentes nesta amostra. De notar um enfraquecimento dos vários tipos de grupos carbonilos e do reforço da banda a  $1591\text{cm}^{-1}$  relativa às contribuições de vibrações do anel aromático e de NH ( $\nu\text{C-C}$ ,  $\nu\text{C=C}$ ,  $\nu\text{C=N}$  e  $\delta\text{NH}$ ). Para 15 minutos de tratamento é de registar um aumento da intensidade das bandas associadas a amins, carbonilos e ao grupo éter, o que leva a crer num aumento da concentração de pironas, também indicado pelo surgimento de duas novas bandas a  $1422$  e  $1461\text{cm}^{-1}$ . No caso de F1N-0m30, tal como nos casos das fibras anteriores, as bandas na região  $1000\text{-}1200\text{cm}^{-1}$  desaparecem. De notar que a banda atribuída ao grupo éter passa a ocorrer a  $1075\text{cm}^{-1}$  o que revela um rearranjo dos grupos pirona, indicado também pelo desaparecimento das bandas a  $1422$  e  $1461\text{cm}^{-1}$ .

No que concerne aos carvões activados Norit (figuras A3.7 a A3.9) podemos verificar que a constituição química é semelhante para as três amostras analisadas, sendo possível identificar grupos amina ( $412\text{cm}^{-1}$   $\pi\text{C-N-C}$ ,  $1060\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{CN}$ ,  $1411\text{cm}^{-1}$   $\delta\text{CH}+\delta\text{NH}$ ), amida ( $1513+1549\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{CN}$ ,  $1530\text{cm}^{-1}$   $\gamma\text{NH}$ ,  $1640\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{C=O}$ ), pirona ( $1218+1130\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{C-O}$  em éter,  $1427\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{C=O}$  e  $\nu\text{C=C}$  em  $\gamma$ -pirona associados a bandas na zona dos carbonilos), carbonilos  $\nu\text{C=O}$  (estruturas cíclicas  $1709+1691\text{cm}^{-1}$ , lactona  $1725+1763\text{cm}^{-1}$  e em várias estruturas  $1836-1877\text{cm}^{-1}$ ) e grupos OH livres e fenol (várias bandas na zona  $3600-3900\text{cm}^{-1}$ ). Algumas destas bandas sofrem ligeiras alterações no número de onda para o qual ocorrem em cada amostra.

O tratamento térmico em microondas realizado nos carvões activados provoca modificações mais drásticas nos grupos funcionais do que no caso das fibras carbonizadas, tal como pode ser observado nos respectivos espectros FTIR, e portanto podemos concluir que os grupos funcionais presentes nas fibras são termicamente mais estáveis do que no caso dos carvões activados. Para o carvão Nazo com 15 minutos de tratamento em microondas o espectro mostra uma diminuição significativa da quantidade e intensidade das bandas, face à amostra não tratada, sendo de notar a presença de algumas bandas relativas a pironas, aminas e amidas e o facto de a zona a  $3600-3900\text{cm}^{-1}$  diminuir drasticamente de intensidade. Para Nsxp e NS51 os espectros obtidos nas amostras tratadas com 15 minutos são semelhantes a Nazo, mas mostram maior número de bandas relativas a carbonilos e amidas. O tratamento com 30 minutos executado em Nazo resulta num incremento da intensidade das bandas situadas na zona a  $3600-3900\text{cm}^{-1}$  e na observação de maior número de bandas na região dos carbonilos.

Podemos concluir que, de uma forma global, os resultados indicam que o incremento das propriedades básicas das fibras se faz à custa da remoção e/ou diminuição de grupos OH e carbonilos, nomeadamente lactona, e pela introdução de grupos pirona. A evolução da relação atómica O/C e do pcz são coerentes com os resultados obtidos por FTIR e mostram também que para 30 minutos de tratamento existe uma acidificação das amostras, face aos resultados obtidos com 15 minutos



de tratamento, efectuada por uma maior fixação de oxigénio por reoxidação (O/C aumenta) nomeadamente com a formação de maior quantidade de grupos lactona e OH e por uma diminuição e/ou rearranjo de grupos pirona entretanto formados. O facto de a relação atómica N/C sofrer um decréscimo até 30 minutos de tratamento sugere mais uma vez que as características ácido/base dos materiais não são determinada pelos grupos azotados mas sim pelos electrões  $\pi$  deslocalizados em conjunto com os grupos funcionais com oxigénio, tornando-se claro que a maior fixação de oxigénio para 30 minutos de tratamento vai tender a localizar em maior extensão os electrões  $\pi$  e assim diminuir a sua capacidade básica.

Menéndez e colaboradores [176, 177, 346, 347] concluíram que durante o tratamento térmico ocorre a remoção de heteroátomos presentes em vários grupos funcionais deixando a superfície do material bastante reactiva para, por exposição ao ar após arrefecimento em atmosfera inerte, sofrer reoxidação nos dias seguintes à execução do tratamento. Esta reoxidação pode criar grupos ácidos ou básicos, sendo os primeiros criados em maior número quando o carvão inicial tem características ácidas. A temperaturas inferiores a 950°C a remoção de oxigénio leva a um aumento da proporção de sítios básicos residuais (grupos pirona e electrões  $\pi$  deslocalizados), termicamente mais estáveis. A temperaturas mais elevadas todos os grupos oxigenados foram removidos, sendo a basicidade resultante da acção dos electrões  $\pi$ .

Por outro lado Carrasco-Marín e colaboradores [348] encontraram que com o aumento da severidade do tratamento térmico aumentava a capacidade de regeneração das características iniciais na medida em que tratamento mais severos tendem a desadsorver bastantes grupos funcionais e a deixar a superfície bastante mais reactiva e capaz de reabsorver oxigénio por exposição ao ar.

A formação de grupos pirona tem sido relatada por vários autores [298, 339, 349, 350] através do tratamento térmico dos materiais a 800-900°C com a formação de sítios activos por decomposição de ácido carboxílico, lactona e fenol. Após o arrefecimento sob azoto a exposição ao ar provoca uma fixação de oxigénio sendo

obtidos grupos pirona por combinação dos grupos éter assim formados com os carbonilos remanescentes.

A evolução registada pelas nossas amostras ao longo do tratamento em microondas pode ser explicada com base nas conclusões dos estudos atrás referidos. Assim, o facto de com 30 minutos de tratamento o pcz diminuir em relação ao tratamento com 15 minutos é devido à maior modificação da superfície dos materiais que em virtude de sua maior reactividade consegue, por exposição ao ar, fixar oxigénio em maior quantidade e sob a forma de grupos funcionais diferentes dos formados na reoxidação das amostras tratadas com 5 e 15 minutos (facto confirmado pelos resultados obtidos por FTIR e pelo incremento de O/C). É também possível que no tratamento com 30 minutos aconteça uma maior reorganização das microcristalites o que levaria a uma alteração da basicidade dos materiais por alteração da densidade de anéis nos planos basais, não confirmada em virtude de não ter sido possível realizar os necessários estudos de difracção de raios X.

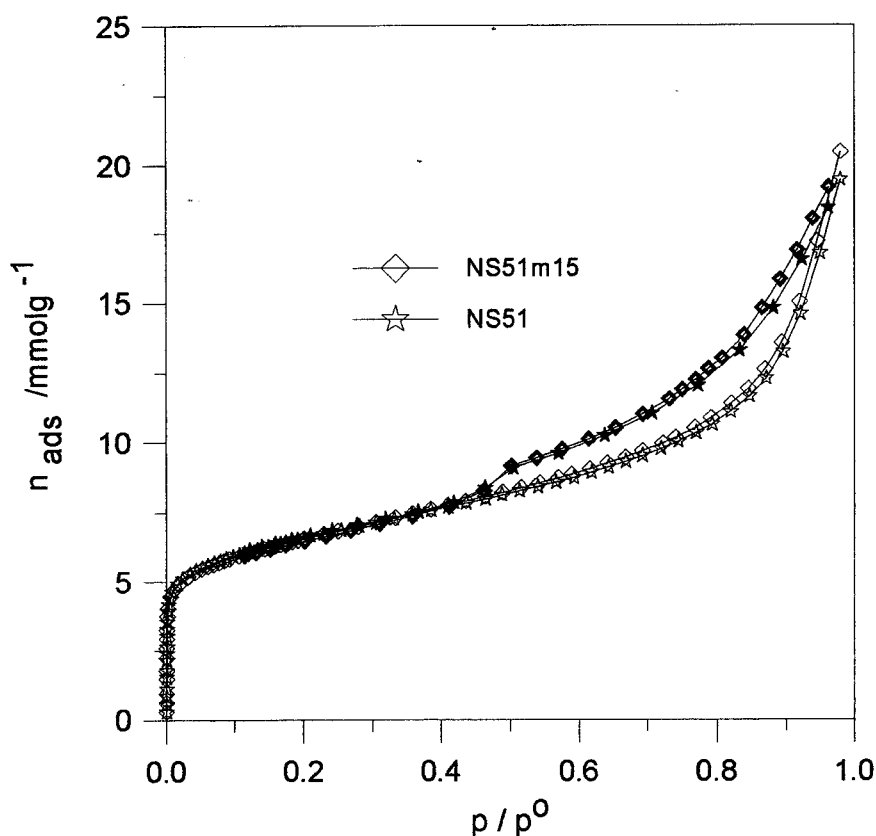
No caso de tratamentos com tempos menores a superfície não ficou tão reactiva de modo que o oxigénio fixado formou grupos ácidos, em menor proporção, e grupos básicos, ficando o oxigénio remanescente incluído em grupos funcionais básicos, termicamente mais estáveis.

Podemos também concluir que a tempo óptimo para realizar o tratamento térmico em microondas para as fibras é de 15 minutos.

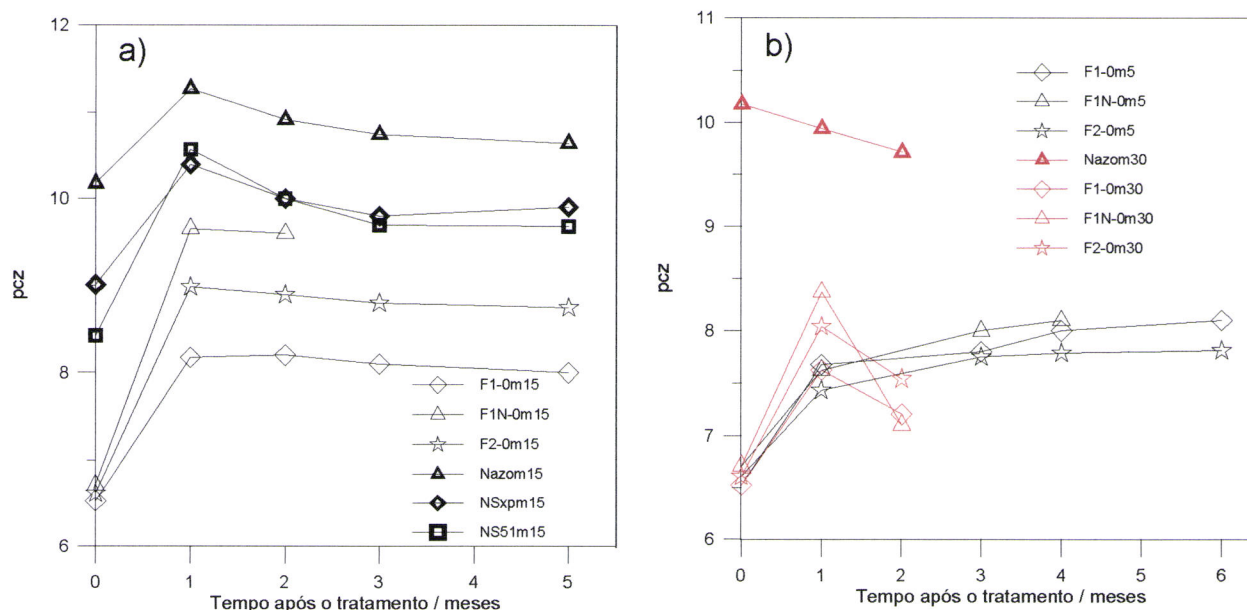
A figura 3.58 mostra as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para o carvão activado NS51, antes e após 15 minutos de tratamento. Da análise desta figura podemos observar que as duas isotérmicas são praticamente coincidentes e, portanto, podemos concluir que as características porosas não sofreram alterações significativas durante o tratamento térmico em microondas. Resultados similares foram obtidos para as restantes amostras de carvões activados e para os restantes tempos de tratamento. Estes resultados são concordantes com os publicados por Menéndez e colaboradores [177, 346] no estudo de carvões activados com

propriedades texturais semelhantes aos carvões Norit utilizados. De notar que estes carvões activados são mesoporosos enquanto que as fibras de carbono activadas tratadas e analisadas na próxima secção são exclusivamente microporosas.

De acordo com o esquema da figura 2.6 incluído na Parte Experimental foi levado a cabo, durante um período de armazenamento de vários meses, o estudo da reoxidação das amostras tratadas termicamente. Na figura 3.59 pode ser observada a evolução do pcz e nas figuras 3.60 e 3.61 a evolução das relações atómicas com o tempo de armazenagem. De referir que nestas figuras o tempo 0 (“zero”) indica os valores das amostras antes dos tratamentos. A designação das amostras deste estudo será efectuada indicando a seguir à normal designação das mesmas a letra “r” seguida do tempo, em meses, de armazenagem após o tratamento em microondas. Por exemplo, F1-0m15r3 indica a fibra F1 carbonizada tratada 15 minutos em microondas e analisada após 3 meses de armazenagem.



**Fig. 3.58** – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K para NS51 antes e após o tratamento térmico em microondas durante 15 minutos. Os símbolos abertos significam a adsorção e os fechados a desadsorção.



**Fig. 3.59** – Evolução do pcz com o tempo de armazenamento. a) 15 minutos de tratamento, b) 5 e 30 minutos de tratamento.

Para as amostras tratadas com 15 minutos é interessante notar os comportamentos diferentes dos carvões activados comerciais e das fibras carbonizadas. Enquanto que os carvões sofrem uma reoxidação no tempo mais prolongada, que só termina dois meses após o tratamento, as fibras apresentam valores estáveis logo desde a primeira análise o que pode ser justificado pelo facto de as amostras só serem analisadas 28 dias após os tratamentos e já terem completado a reoxidação. Menéndez e colaboradores [176, 177] estudaram durante 2 meses a reoxidação ao ar de amostras tratadas com microondas tendo concluído que a acidificação inicial das amostras terminava aproximadamente 10 dias após o tratamento apresentando o pcz de seguida um valor estável.

No caso das fibras tratadas com 5 minutos o pcz vai sofrer um ligeiro incremento ao longo do tempo de armazenamento o que pode ser explicado por um certo efeito de memória detectado por Carrasco-Marín e colaboradores [348] que ao estudarem o envelhecimento durante 2 anos de carvões activados oxidados com água oxigenada e tratados termicamente sob hélio a temperaturas até 1000°C concluíram que no

período de armazenamento as amostras tendiam a restaurar as características ácido/base do carvão original, antes do tratamento térmico. O mesmo tipo de efeito foi encontrado por Menéndez e colaboradores [177] no estudo de reoxidação de carvões activados tratados com microondas.

De notar ainda que para 30 minutos de tratamento as amostras com 2 meses de armazenamento mostram uma reoxidação apreciável tal como pode ser observado pela diminuição do valor de pcz. Este facto pode ser explicado pelos resultados já discutidos onde se mostrou que com 30 minutos de tratamento a superfície dos materiais fica mais reactiva.

As relações atómicas podem ser observadas nas figuras 3.60 e 3.61 (páginas 178 e 179) onde é visível que para todas as amostras tratadas com 5 e 15 minutos a relação N/C se mantém aproximadamente constante ao longo do estudo efectuado, com excepção da amostra F1-0m5r3 em que se regista um incremento. No caso do tratamento com 30 minutos ocorre um aumento desta relação. Para a relação atómica O/C as amostras tratadas com 5 minutos revelam uma ligeira diminuição ao longo do período de armazenamento enquanto que nas amostras tratadas com 15 minutos não há alterações significativas. Nas amostras tratadas com 30 minutos ocorre um aumento desta relação atómica o que é consistente com a evolução mostrada pelo pcz.

Em relação ao estudo por FTIR da reoxidação ao longo do tempo de armazenagem das fibras carbonizadas podemos afirmar que existem poucas diferenças entre os espectros das várias amostras. Assim, para o tratamento com 5 minutos em microondas para a fibra F1N após 3 meses são visíveis mais algumas bandas relacionadas com amidas, imidas e aminas ( $1561$  ( $\delta\text{NH}$ ,  $\nu\text{CN}$ ),  $1738$  ( $\nu\text{C=O}$ ) e  $1372\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}$ ,  $\delta\text{NH}$ ), respectivamente) e com 6 meses de armazenamento a única diferença para os restantes é a zona entre  $1100$  e  $1240\text{cm}^{-1}$  onde desaparecem algumas bandas relativas a grupos amina, nomeadamente  $1065$ ,  $1116$ ,  $1166$  e  $1233\text{cm}^{-1}$ . A fibra F1 comporta-se de modo bastante semelhante com a anterior sendo a única diferença as bandas novas que surgem com 3 meses de

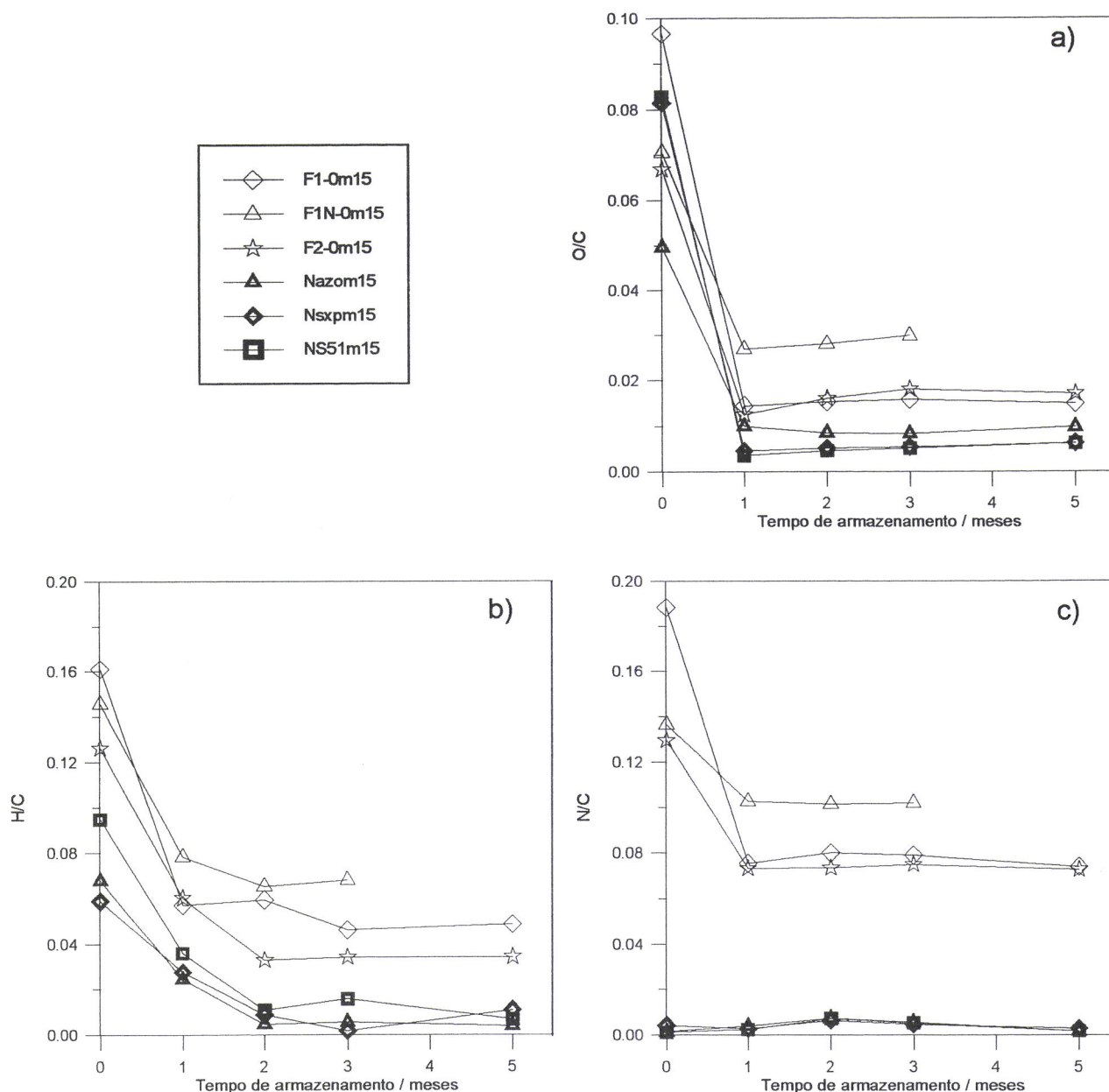


armazenamento que neste caso são 1559 e 1316cm<sup>-1</sup> atribuídas a amidas, 1510cm<sup>-1</sup> relativa a imida ( $\pi$ NH) e 1163, 1112, 1078 e 1035cm<sup>-1</sup> correspondentes a vários modos de vibração de aminas. A fibra F2 tem comportamento igual às anteriores sendo que para 3 meses de armazenamento surgem novas bandas a 1740 e 1516cm<sup>-1</sup> atribuídas a imidas ( $\nu$ C=O e  $\pi$ NH), 1552 e 1317cm<sup>-1</sup> relativas a amidas ( $\nu$ CN+ $\delta$ NH e  $\delta$ NH) e 1370cm<sup>-1</sup> ( $\delta$ CH+ $\delta$ NH em aminas). Estas bandas novas podem contribuir de alguma forma para o ligeiro aumento do pcz verificado.

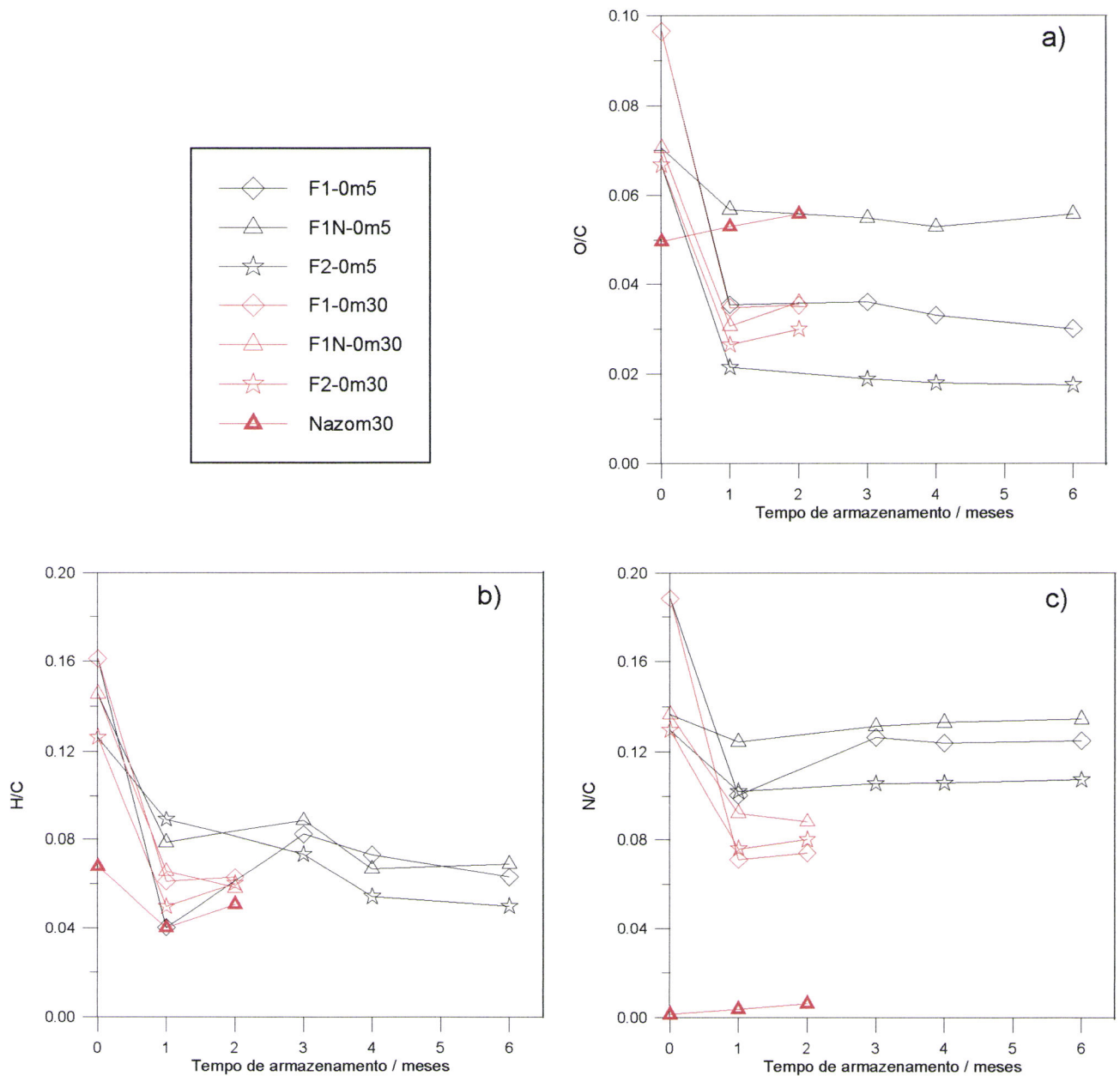
No que diz respeito às amostras tratadas com 15 minutos pode-se afirmar que ao longo do tempo de armazenagem não se registam alterações significativas nos espectros sendo só de registar o reposicionamento de algumas bandas relativas a aminas e no caso da fibra F1 após 5 meses de armazenamento o desaparecimento das bandas situadas entre 1030 e 1200cm<sup>-1</sup>.

No que diz respeito à reoxidação das amostras Norit podemos afirmar que após 2 meses de armazenamento das amostras tratadas com 15 minutos é visível em todos os espectros que a zona 3600-3900cm<sup>-1</sup> aumentou de intensidade, o que é coerente com os resultados de pcz na medida em que os grupos OH podem ser considerados ácidos [337]. Em acréscimo, no caso de Nazo, podemos verificar que surgem mais algumas bandas na zona dos carbonilos nomeadamente devidas a lactonas e estruturas cíclicas. Para tempos de armazenamento maiores não foram registadas alterações significativas. O que também é coerente com os resultados já apresentados.

De notar que as alterações observadas por FTIR podem ser consideradas pouco significativas sendo o resultado da reorganização de alguns grupos funcionais.



**Fig. 3.60** – Relações atômicas O/C (a), H/C (b) e N/C (c) registadas ao longo do tempo de armazenamento das amostras tratadas termicamente em microondas durante 15 minutos.



**Fig. 3.61** – Relações atômicas O/C (a), H/C (b) e N/C (c) registadas ao longo do tempo de armazenamento das amostras tratadas termicamente em microondas durante 5 e 30 minutos.



### 3.3.1.2 – Tratamento térmico de amostras seleccionadas de fibras de carbono activadas

A figura 3.62 (página 183) mostra a evolução da temperatura das amostras de fibras de carbono activadas durante o tratamento térmico em microondas. Podemos observar que o aquecimento das amostras é bastante rápido atingindo a temperatura de 800°C em menos de um minuto. A temperatura máxima obtida em cada amostra situou-se, na maioria dos casos, entre 900 e 1000°C que são, note-se, temperaturas maiores do que a temperatura usada no processo de carbonização e activação das fibras de carbono activadas testadas. De registar que as fibras F1N-12 e F2-26 só atingem como temperatura máxima valores ligeiramente acima e abaixo de 800°C, respectivamente. Contudo, a temperatura não é constante durante os 15 minutos do tratamento existindo no início um rápido aumento com a obtenção de um máximo cerca de 2 minutos após o início do tratamento seguido de uma diminuição da temperatura que, dependendo da amostra, se situa entre os 250°C, para F1N-61, e os 75°C, para F1-53, F1-76 e F2-74. Após esta descida a temperatura atinge um patamar mantendo-se estável a partir dos cinco minutos de tratamento até ao final da experiência.

Com base nos dados da tabela 3.15 (página 191) pode ser observado que o rendimento<sup>1</sup> dos tratamentos varia entre 81 e 89%. Estes resultados indicam que o rendimento aumenta ligeiramente com o aumento do grau de queima e que as amostras com maior rendimento (F2-74 e todas as F1) são também as que atingem e mantêm a temperatura mais elevada durante o tratamento. A capacidade de os materiais de carbono para absorverem energia por microondas depende de vários factores, já referidos na Introdução, nomeadamente tamanho das partículas, quantidade de carvão, conteúdo em humidade e natureza do carvão (composição química, ordenação/desordenação da estrutura microcristalina, etc.). Em virtude de, nas experiências realizadas, a quantidade de amostra e tamanho das partículas serem aproximadamente os mesmos para todos os casos e do conteúdo em

---

<sup>1</sup> Rendimento do processo=(massa final / massa inicial)\*100

humidade e natureza química da fibra não serem determinantes, tal como iremos à frente referir, podemos afirmar que as diferenças registadas entre cada amostra no que diz respeito às temperaturas e rendimentos registados são provavelmente consequência das diferentes microestruturas dos carvões.

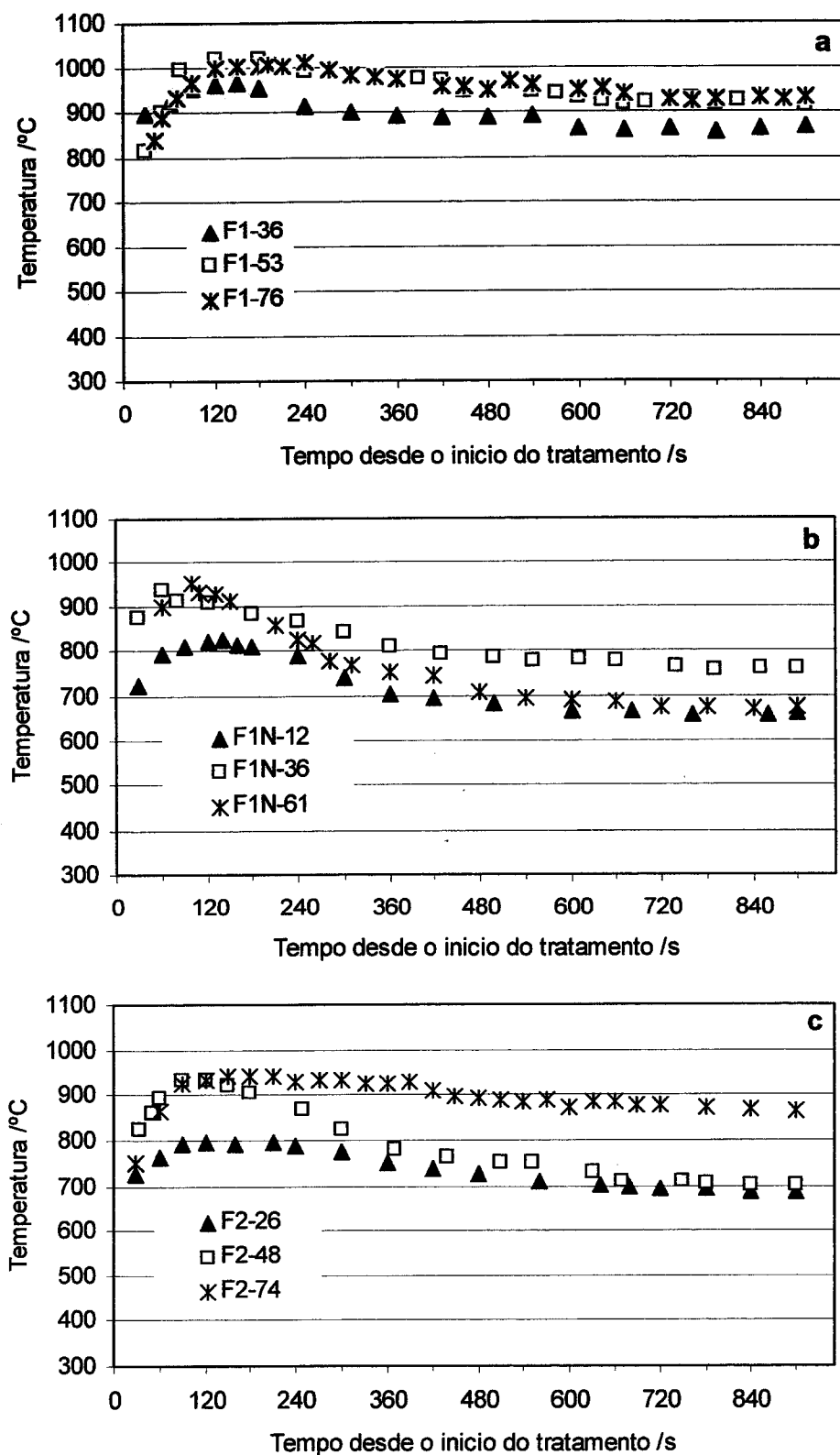
Os gráficos da figura 3.62 sugerem que quanto maior é o grau de activação, maior é a temperatura atingida e maior é também o rendimento obtido, o que parece indicar que amostras com estruturas mais organizadas conseguem absorver maior quantidade de energia por microondas. De notar que, dentro de cada fibra, as amostras com grau de queima superior a 40% atingem temperaturas máximas semelhantes o que pode indicar que a absorção de energia está ligada ao tipo de carbono presente. Nestes casos existe maior quantidade de carbono com hibridação  $sp^2$  enquanto que nas amostras com baixo grau de queima há maior proporção de carbono  $sp^3$ . É também interessante notar que as amostras preparadas a partir da fibra F1 atingem temperaturas maiores durante o período inicial de aquecimento e que estas temperaturas foram mais efectivamente mantidas durante o tratamento levando também a rendimentos superiores aos restantes. Os resultados de difracção de raios X mostraram (secção 3.2.3.3) que a microestrutura da fibra F1 é ligeiramente diferente das fibras F1N e F2 no que diz respeito ao valor de  $L_c$ . Neste sentido parece haver uma relação directa entre a densidade de anéis aromáticos determinada na secção 3.2.3.2 para as fibras F1 e F1N e a temperatura máxima atingida. As amostras de maior densidade de anéis atingem temperaturas máximas mais elevadas e amostras com valores semelhantes de densidade registam também valores idênticos para a temperatura máxima atingida. Os valores determinados na secção 3.2.3.2 para a densidade de anéis aromáticos são F1-36=118, F1-53=127, F1-76=127, F1N-12=114, F1N-36=127 e F1N-61=129  $\text{mmol g}^{-1}$ .

Do cruzamento dos dados da figura 3.62 com os obtidos e discutidos na secção 3.2.3.2 no que diz respeito à análise elementar, FTIR e pcz podemos concluir que aparentemente a temperatura máxima atingida pelos materiais não parece estar relacionada com a estrutura química dos materiais.

Com base nos resultados obtidos é possível avançar algumas hipóteses para explicar as diferenças encontradas. Contudo, é difícil estabelecer uma correlação firme entre a natureza das amostras e a absorção de energia por microondas, sendo necessário obter mais evidências experimentais para a confirmação das hipóteses avançadas, tanto mais que não existem trabalhos publicados acerca desta matéria. Os nossos resultados mostram que as temperaturas máximas mais elevadas são obtidas nas amostras com grau de queima mais elevado que são simultaneamente as que apresentam maior densidade de anéis aromáticos, maior quantidade de carbono com hibridação  $sp^2$  e estruturas mais organizadas.

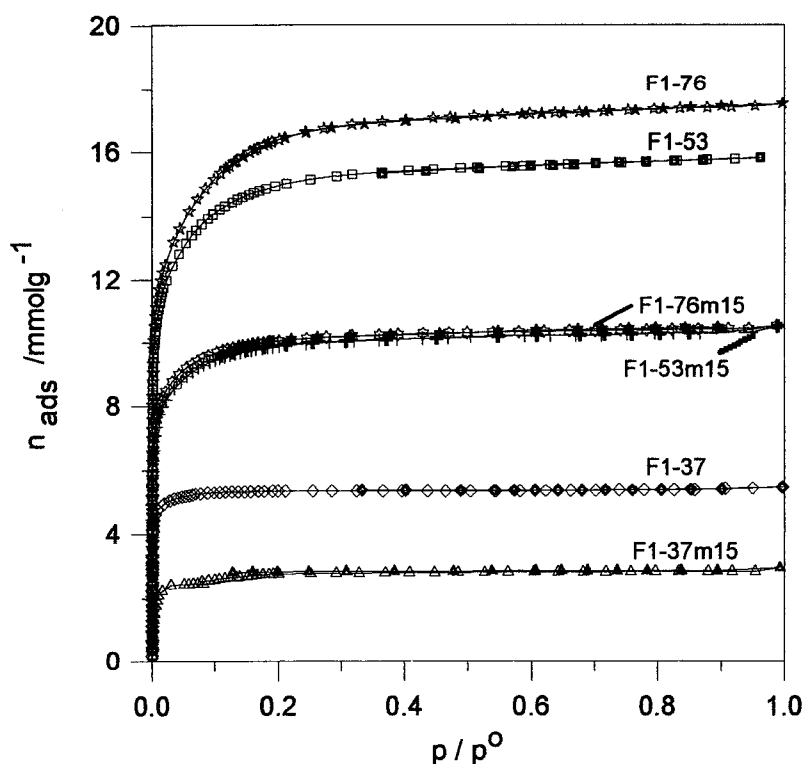
As isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K antes e após o tratamento térmico em microondas são mostradas nas figuras 3.63 a 3.65 onde os símbolos abertos significam a adsorção e os fechados a desadsorção. Os resultados da análise destas isotérmicas pelos métodos BET, DR e  $\alpha_s$  podem ser observados na tabela 3.13 (página 188).

Estes resultados mostram que, com excepção de F2-26, o volume microporoso e área aparente BET são significativamente reduzidos após o tratamento. É também evidente que na maioria dos casos a curvatura das isotérmicas se torna menos redonda após o tratamento, sugerindo uma diminuição da largura média dos poros que é confirmada pelos valores de  $L_0$ . Para a amostra F2-26 a isotérmica de adsorção de azoto e as características porosas não foram significativamente alteradas após o tratamento. Deve ser notado que esta foi a única amostra que não atingiu a temperatura de 800°C durante o tratamento. As maiores diferenças foram encontradas em amostras que mantêm a temperatura mais elevada no decorrer dos tratamentos, nomeadamente F2-74 e as três amostras da fibra F1. Nestas quatro amostras a largura média dos poros foi reduzida entre 0.18 e 0.35nm. Nas restantes amostras a variação foi menor do que 0.1nm.

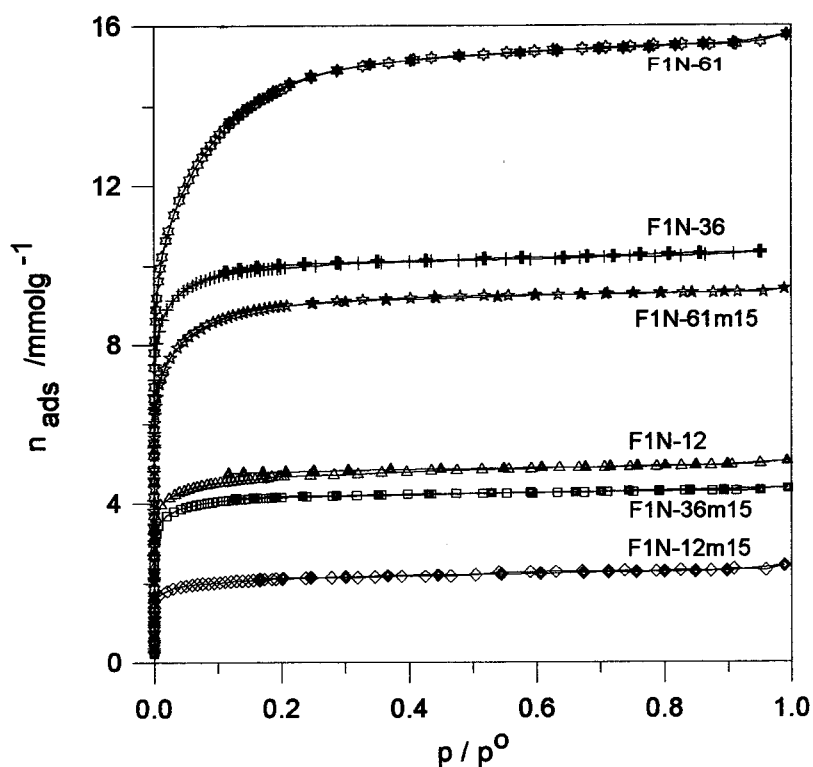


**Fig. 3.62** – Evolução da temperatura das amostras dentro do forno de microondas ao longo do tratamento térmico. a) fibra F1, b) fibra F1N e c) fibra F2.

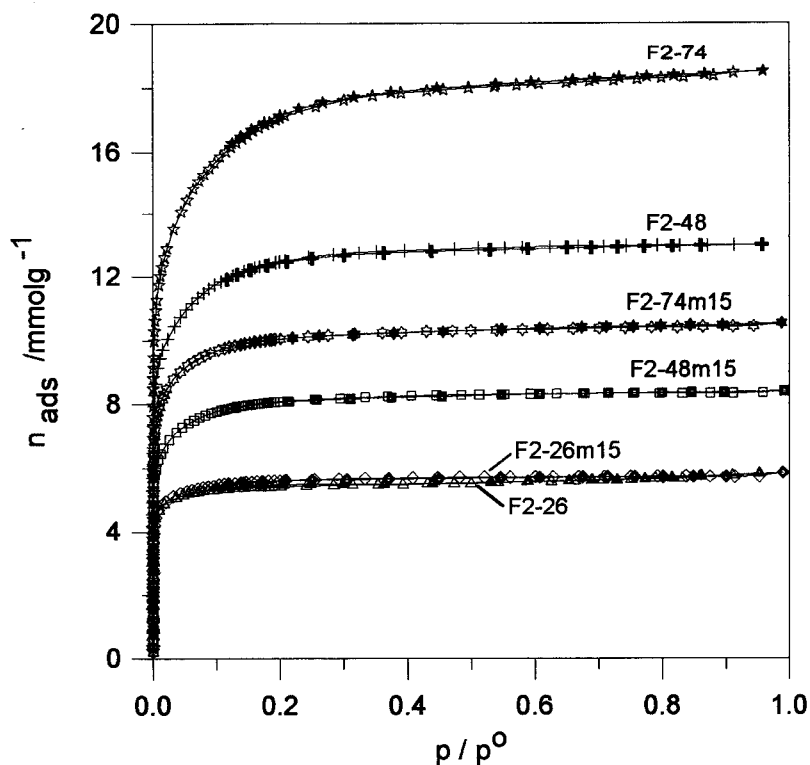
A comparação dos correspondentes valores de  $V_0$  e  $V_s$  mostra que todas as amostras com grau de queima inferior a 40% só contêm microporos primários antes e após o tratamento, enquanto que as amostras com grau de queima superior a 40% contêm microporos primários e secundários. Nestas amostras a diferença entre  $V_0$  e  $V_s$  é reduzida após o tratamento com microondas, especialmente no caso da amostra F1N-61m15, indicando um estreitamento generalizado dos poros e em particular dos poros mais largos tal como o provam as representações DR e  $\alpha_s$ . Após o tratamento, a zona linear a  $\alpha_s > 1$  das representações  $\alpha_s$  tornou-se mais extensa com início a valores de  $\alpha_s$  menores e com a respectiva diminuição da primeira zona linear a  $\alpha_s < 1$ . Nas representações DR foram verificadas alterações no mesmo sentido com o respectivo aumento da zona linear e a diminuição dos desvios positivos.



**Fig. 3.63** – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K determinadas nas fibras de carbono activadas obtidas a partir da fibra F1 antes e após o tratamento térmico em microondas.



**Fig. 3.64** – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K determinadas nas fibras de carbono activadas obtidas a partir da fibra F1N antes e após o tratamento térmico em microondas.



**Fig. 3.65** – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K determinadas nas fibras de carbono activadas obtidas a partir da fibra F2 antes e após o tratamento térmico em microondas.

Estes resultados são de alguma forma surpreendentes, pois as poucas publicações existentes sobre o tratamento térmico em microondas referem que o tratamento não altera significativamente as características porosas dos materiais [176, 177]. Contudo, é de realçar que estes trabalhos incidiram sobre carvões activados mesoporosos e que no nosso caso foram utilizadas fibras de carbono activadas microporosas com características bem diferentes dos anteriores. Esta diferença pode justificar os resultados obtidos tanto mais que na secção anterior foram mostrados os resultados obtidos por nós em carvões activados comerciais mesoporosos e que são coerentes com os publicados na bibliografia, tal como já foi referido.

Verma e Walker [168] e Verma [165] verificaram que o aquecimento a 850°C melhorava as características de carvões peneiros moleculares na separação O<sub>2</sub>/Ar por diminuição da largura dos poros ou pela libertação dos grupos funcionais com oxigénio, consoante o tipo de material de carbono e as condições do tratamento. Estes autores referem que o efeito do tratamento térmico na porosidade dos materiais depende do balanço entre os processos que tendem a aumentar e os que tendem a diminuir a largura média dos poros. No primeiro caso está a remoção de carbono intersticial situado entre as folhas aromáticas, ou nas aberturas dos poros, por gaseificação do material com a consequente emissão de CO e CO<sub>2</sub> e libertação dos grupos funcionais com oxigénio. Por outro lado, o aumento das constricções nas entradas dos poros é esperado devido ao encolhimento dos materiais, sendo também de esperar que a quebra de ligações entre folhas aromáticas pouco alinhadas, com o consequente rearranjo das microcristalites, vá diminuir o tamanho dos poros por aceleração do processo de sinterização. A queima de carvão desorganizado pode induzir o rearranjo da estrutura e levar ao encolhimento das partículas com a resultante redução da largura dos poros e perda de volume poroso.

Resultados semelhantes foram obtidos por Bradley e Rand [272] que ao estudarem o comportamento de diversos materiais de carbono referem que o tratamento realizado a temperaturas superiores a 1200°C causa o deslocamento progressivo das isotérmicas para valores de adsorção mais baixos. Este deslocamento

corresponde a perda de porosidade devido ao fecho das aberturas dos poros e/ou redução do espaço entre as camadas aromáticas.

Por outro lado Nguyen e Do [351] referem que existem várias técnicas para controlar a dimensão dos poros:

- i) encolhimento da entrada do poro por tratamento térmico;
- ii) carbonização dos materiais sob condições controladas;
- iii) CVD;
- iv) revestimento dos materiais com uma camada de um reagente apropriado antes da carbonização.

Desta forma, podemos também concluir que, no nosso caso, o tratamento térmico em microondas privilegiou os processos que levam à diminuição da largura dos poros nomeadamente por encolhimento dos materiais e rearranjo das microcristalites provocado pela quebra de ligações entre microcristalites pouco alinhadas. Esta conclusão é suportada pelos resultados obtidos por difracção de raios X, a seguir apresentados, mais concretamente pelo facto de o valor de  $N_p$  aumentar após o tratamento o que indica maior número médio de folhas aromáticas por camada.

Da comparação dos resultados obtidos por difracção de raios X antes e após o tratamento térmico em microondas (tabela 3.14) podemos afirmar que, com excepção da amostra F1N-12m15, o valor do espaçamento interplanar não sofre alterações permanecendo aproximadamente constante. No caso da amostra F1N-12m15 a diminuição verificada para o valor de  $d_{002}$  pode ser explicada pelo facto de esta ser a amostra com menor grau de queima e por conseguinte apresentar maior quantidade de carbono desorganizado o que pode originar um maior rearranjo, provocado pela gaseificação deste carbono, e um maior encolhimento das partículas.



**Tabela 3.13** – Características texturais das amostras de fibras de carbono activadas antes e após o tratamento térmico em microondas

Amostra	Método $\alpha_s$			Método DR		
	$S_{BET}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_s$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$S_{ext}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_o$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$E_o$ /kJmol <sup>-1</sup>	$L_o$ /nm
F1-37	390	0.18	6.12	0.19	26.1	0.735
F1-37m15	219	0.09	1.24	0.09	30.7	0.560
F1-53	1239	0.54	7.95	0.46	20.8	1.154
F1-53m15	768	0.36	2.02	0.30	23.8	0.872
F1-76	1341	0.60	6.02	0.49	19.9	1.278
F1-76m15	774	0.36	1.57	0.30	23.0	0.932
F1N-12	370	0.17	3.90	0.16	22.1	1.011
F1N-12m15	163	0.08	4.37	0.08	17.8	1.096
F1N-36	791	0.35	6.01	0.34	22.9	0.937
F1N-36m15	318	0.15	2.59	0.15	20.6	0.948
F1N-61	1284	0.60	1.26	0.41	20.4	1.204
F1N-61m15	730	0.32	4.00	0.30	20.7	1.158
F2-26	433	0.19	10.83	0.19	24.1	0.854
F2-26m15	453	0.20	1.13	0.19	23.6	0.882
F2-48	1014	0.45	0.67	0.39	20.7	1.163
F2-48m15	655	0.29	0.68	0.26	21.2	1.105
F2-74	1397	0.62	15.35	0.50	20.0	1.262
F2-74m15	772	0.36	3.66	0.31	23.2	0.918

No que diz respeito à estimativa do tamanho das microcristalites podemos observar que o valor de  $L_a$  na amostra F1N-61m15 não sofre alterações enquanto que para as restantes ocorrem pequenas oscilações dos valores com um aumento em F1-37m15 e uma diminuição em F1N-12m15 e F1N-36m15. Por outro lado  $L_c$  apresenta um incremento generalizado dos seus valores após o tratamento com excepção da amostra F1N-12m15 para a qual não ocorrem mudanças significativas.

**Tabela 3.14** – Resultados obtidos por difracção de raios X antes e após o tratamento térmico em microondas das fibras de carbono activadas.

Amostra	$d_{002}$ /nm		$L_a$ /nm		$L_c$ /nm		$N_p$	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
F1-37	0.356	0.361	4.135	4.645	1.256	1.272	3.5	3.6
F1N-12	0.357	0.329	4.199	3.285	1.305	1.278	3.6	3.8
F1N-36	0.363	0.363	4.218	3.766	1.189	1.284	3.3	3.5
F1N-61	0.364	0.363	4.670	4.630	1.170	1.249	3.2	3.4

O resultado mais relevante da tabela 3.14 é o aumento do valor de  $N_p$  registado para todas as amostras e que está directamente ligado às alterações na porosidade dos materiais, tal como já se fez referência na secção 3.2.3.3 mais concretamente na figura 3.50 onde se mostra uma relação de proporcionalidade inversa entre  $N_p$  e  $L_0$ , também verificada durante o tratamento térmico em microondas.

De um modo global e em jeito de conclusão podemos afirmar que o tratamento térmico em microondas altera as características microestruturais das fibras de carbono activadas sendo de realçar as variações nos valores de  $L_c$  e  $N_p$ . Estes resultados são coerentes com outros estudos publicados sobre tratamento térmico de materiais de carbono com temperaturas inferiores a 1100°C [211, 265, 347, 352]. As variações registadas, nomeadamente o incremento do valor de  $N_p$ , podem, em parte, explicar as alterações verificadas na porosidade.

A composição elementar das amostras de fibras de carbono activadas antes e após o tratamento bem como o rendimento obtido no processo estão inscritos na tabela 3.15. Na figura 3.66 podem ser encontrados os resultados da variação das relações atómicas H/C, N/C e O/C ocorridas com o tratamento térmico em microondas.

Os tratamentos em microondas resultam em pequenas oscilações da quantidade de azoto com uma diminuição em cinco das amostras (as três amostras da fibra F1, F1N-12m15 e F1N-61m15) e com um incremento nas restantes. O valor final

situou-se entre 3.4 e 7.4% o que pode ainda ser considerado relativamente elevado para os materiais de carbono. A relação atómica N/C segue o mesmo comportamento. Estes resultados sugerem a presença de azoto em diferentes estruturas com maior e menor resistência ao tratamento térmico. Assim, parte do azoto está fortemente ligado ao carvão nomeadamente incluído na própria estrutura aromática na forma de azoto quaternário, tal como já foi atrás referido, e a outra parte na forma de grupos funcionais que são removidos por tratamento térmico com maior facilidade. O facto de a quantidade de azoto não sofrer alterações significativas nas fibras de carbono activadas e de no caso das fibras carbonizadas, tratadas com o mesmo tempo em microondas, sofrer um decréscimo entre 20 e 50%, pode significar que o azoto no caso das fibras de carbono activadas está proporcionalmente mais localizado na estrutura aromática do que no caso das fibras carbonizadas.

Podemos também observar um aumento do teor em carbono e uma diminuição da quantidade de hidrogénio justificado pela queima de material e pela perda de grupos funcionais.

O resultado mais relevante para o nosso objectivo de obter materiais de maior basicidade é o facto, observável quer na tabela 3.15 quer na figura 3.66, de a quantidade de oxigénio diminuir drasticamente com o tratamento térmico em microondas. Na figura 3.66 é visível que para todas as amostras existe uma diminuição da relação atómica O/C o que significa que no decorrer do tratamento foram libertados grupos funcionais com oxigénio de tal forma que após o tratamento o oxigénio passou a recobrir uma área muito menor. De forma semelhante ao azoto também neste caso o oxigénio pode estar dentro da estrutura aromática ou ligado nas extremidades. Assim, podemos concluir que o tratamento remove heteroátomos ligados às extremidades das folhas aromáticas deixando quase intactos o azoto e oxigénio contidos dentro da própria estrutura microcristalina. Em virtude de os grupos funcionais superficiais serem principalmente de natureza ácida enquanto que o azoto e oxigénio presentes na estrutura aromática possuem características básicas resulta na obtenção de materiais de maior basicidade com o tratamento

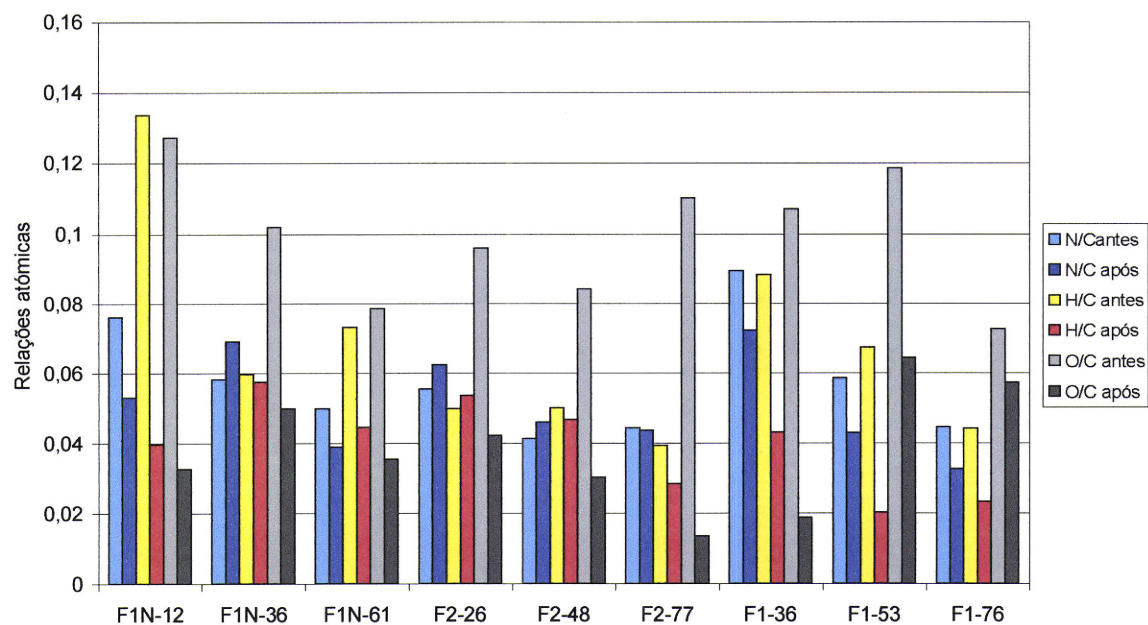
térmico em microondas, tal como fica provado pela observação dos resultados do pcz (figura 3.67), a seguir apresentados e discutidos.

**Tabela 3.15** – Composição elementar das amostras de fibras de carbono activadas antes e após o tratamento térmico em microondas e rendimento do processo.

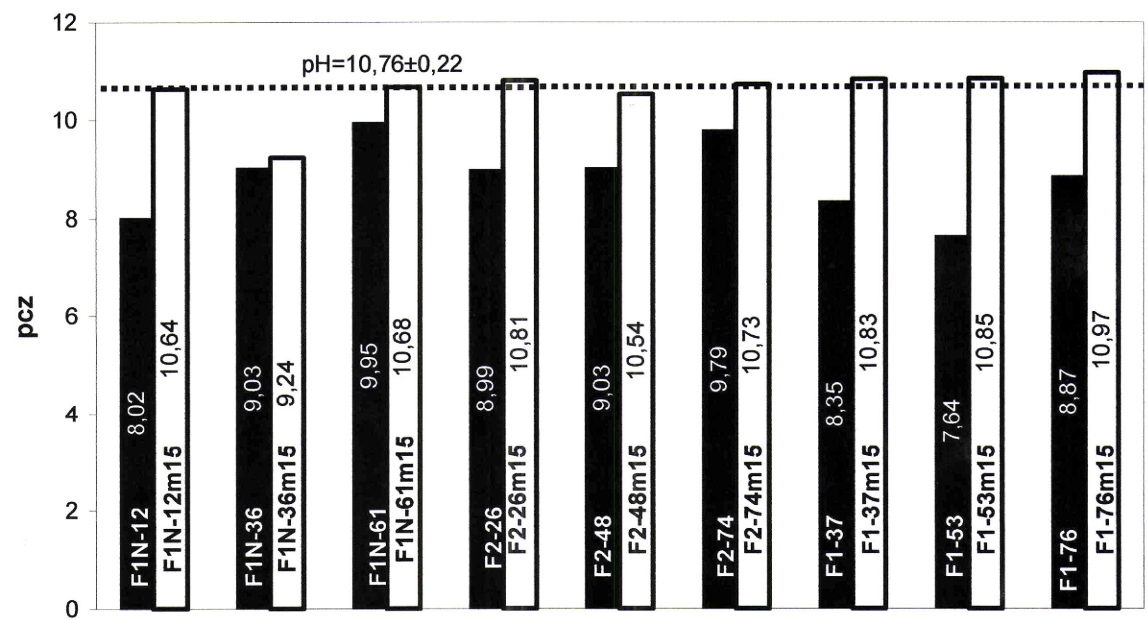
Amostra	N /(m/m)	C /(m/m)	H /(m/m)	O /(m/m)	Rendimento %
F1-37	8.440	80.954	0.600	11.544	
F1-37m15	7.365	87.612	0.317	2.205	85
F1-53	5.614	82.175	0.465	12.974	
F1-53m15	4.493	89.498	0.152	7.674	87
F1-76	4.169	80.039	0.297	7.724	
F1-76m15	3.444	90.050	0.176	6.878	89
F1N-12	6.896	77.746	0.872	13.184	
F1N-12m15	5.377	87.043	0.290	3.790	81
F1N-36	5.711	84.130	0.421	11.421	
F1N-36m15	6.832	84.948	0.410	5.640	81
F1N-61	4.836	83.130	0.509	8.701	
F1N-61m15	3.944	86.855	0.326	4.108	82
F2-26	5.312	81.991	0.343	10.484	
F2-26m15	6.223	85.413	0.385	4.814	82
F2-48	3.970	82.312	0.346	9.242	
F2-48m15	4.667	86.724	0.341	3.494	82
F2-74	3.953	76.094	0.251	11.148	
F2-74m15	4.523	88.482	0.212	1.593	86

Os valores de pcz indicados na figura 3.67 mostram que após o tratamento térmico em microondas houve um incremento do carácter básico das fibras de carbono activadas, tendo-se atingido para todos os casos, excepto um, o valor constante de  $10.8 \pm 0.2$ , independentemente do pcz das amostras não tratadas o que pode, de alguma forma, sugerir que o pcz final é uma função do tempo de tratamento e do tipo de materiais em estudo e não do pcz inicial dos mesmos. O facto de ser obtido o

mesmo valor para quase todas as amostras não pode ser associado a um possível efeito tampão, inerente ao método de determinação do pcz, na medida em que valores superiores a este pcz foram obtidos em diversos materiais na secção anterior.



**Fig. 3.66** – Relações atômicas determinadas nas fibras de carbono activadas antes e após o tratamento térmico em microondas.



**Fig. 3.67** – Ponto de carga zero das fibras de carbono activadas antes e após o tratamento térmico em microondas.



Carrott e colaboradores [218] apresentaram uma explicação detalhada dos principais factores que influenciam a ionização dos grupos ácidos e básicos presentes na superfície dos materiais de carbono e clarificaram o efeito da alteração da concentração dos grupos superficiais e respectivas constantes de ionização nos valores de ponto de carga zero e ponto isoeléctrico (pie). Considerando o caso de um carvão básico com um tipo de centro básico de constante de ionização  $k_b$  e um tipo de centro ácido com constante  $k_a$  concluíram que o pcz não depende da concentração absoluta de centros básicos mas sim do respectivo valor de  $pk_b$ . Para valores de pH dentro da gama aproximada de  $pk_b \pm 2$  os sítios básicos mudam de completamente ionizados para completamente não ionizados e o pcz irá ocorrer dentro desses limites. Na mesma gama de valores de pH os sítios ácidos irão, em geral, estar completamente ionizados e o pcz não irá então depender do valor de  $pk_a$ . Por outro lado, o valor exacto de pcz será dependente da concentração dos sítios ácidos e irá diminuir com o aumento da concentração dos sítios ácidos. Com base nestas observações é possível encontrar uma explicação plausível para os resultados mostrados nas figuras 3.59 e 3.67. No decorrer dos tratamentos em microondas a maioria dos grupos funcionais são removidos, sendo que a maior parte do azoto e oxigénio remanescente está incluído em grupos básicos dentro dos anéis aromáticos o que acrescido ao facto de na reoxidação subsequente aos tratamentos se formarem grupos pirona básicos (confirmados por FTIR) origina um aumento dos valores de pcz. Para além disto, apesar de a concentração absoluta dos grupos básicos poder variar de amostra para amostra, a natureza química é provavelmente a mesma e então o pcz tem o mesmo valor em cada caso, facto também confirmado por FTIR, tal como a seguir será descrito.

Em conjugação com estes factores deve também ser referida a importância da contribuição dos electrões  $\pi$  nomeadamente o facto de a relação atómica O/C diminuir após o tratamento. Como já se referiu, no decorrer dos tratamentos os grupos oxigenados ácidos vão ser destruídos permanecendo o oxigénio na forma termicamente mais estável, ou seja nos grupos oxigenados básicos. Na reoxidação por exposição ao ar são formados não só grupos básicos (como por exemplo pironas) como também alguns grupos ácidos. A concentração dos últimos tem um

valor significativamente menor no caso das amostras tratadas na medida em que a relação atómica O/C é também inferior o que favorece a acção básica dos electrões  $\pi$  devido à sua menor localização.

Os espectros FTIR das amostras de fibras de carbono activadas antes e após o tratamento térmico com microondas podem ser observados nas figuras 3.68 a 3.76. Todos os espectros obtidos após o tratamento revelam bastantes semelhanças entre si mostrando uniformidade em bastantes bandas as quais podem pontualmente divergir em intensidade e número de onda para o qual ocorrem. A análise a seguir apresentada vai centrar-se nas alterações verificadas nos espectros após o referido tratamento por comparação com os espectros das fibras de carbono activadas antes do tratamento, cuja descrição detalhada já foi realizada na secção 3.2.3.2.

No espectro da amostra F1-37m15 (figura 3.68) é visível que os grupos –OH sofrem um decréscimo indicado pela diminuição da intensidade das bandas na zona  $3600\text{--}3900\text{cm}^{-1}$  e pelo desaparecimento das bandas a  $3306$  e  $3271\text{cm}^{-1}$  (atribuídas a  $\nu\text{OH}$  em fenol). Da mesma forma pode também ser observada uma diminuição da intensidade das bandas situadas na região associada aos grupos carbonilo e das bandas atribuídas a grupos amida. Em relação aos grupos pirona já presentes na amostra F1-36 para além das já apresentadas nesta amostra surgem novas bandas relativas a  $\gamma$ -pirona ( $1453+1416\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{C=O}$   $\nu\text{C=C}$ ). As bandas a  $3436$  ( $\nu\text{NH}_2$ ),  $1074$  ( $\nu\text{CN}$ ) e  $1154\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CN}+\gamma\text{NH}$ ) relativas a vários modos de vibração de aminas aumentam bastante de intensidade e surge uma nova banda a  $470\text{cm}^{-1}$  ( $\pi\text{C-N-C}$ ).

A amostra F1-53m15 (figura 3.69) mostra um comportamento semelhante à anterior embora na zona dos carbonilos só seja visível a diminuição da banda a  $1699\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$  em estruturas cíclicas) e na região das aminas a par do aumento da banda a  $3449\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}_2$ ) ocorra uma nova banda a  $1164\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$ ).

A fibra F1-76m15 (figura 3.70) apresenta algumas modificações em sentido contrário ao mostrado nas amostras anteriores nomeadamente nos grupos carbonilo que



neste caso sofrem um incremento (aumento de intensidade das bandas) e nas bandas da região  $3600\text{-}3900\text{cm}^{-1}$  onde se regista uma diminuição do número de bandas presentes mas não na sua intensidade. Comparativamente às amostras anteriores também aqui ocorre o desaparecimento das bandas associadas ao grupo fenol, a subida da intensidade da banda atribuída a  $\nu\text{NH}_2$  e o surgimento das bandas a  $1065$  e  $1164\text{cm}^{-1}$ . Em relação aos grupos pirona os resultados mostram mais evidências da sua presença pois surgem as bandas a  $1419$  ( $\gamma$ -pirona) e  $1238\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-O}$  em éter).

Na figura 3.71 pode ser observado o espectro da amostra F2-26m15 sendo de notar a continuação praticamente inalterada da presença das bandas relativas aos grupos pirona, a diminuição da intensidade das bandas na região dos grupos carbonilo e o aumento da banda a  $3423\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}_2$ ). De registar ainda algumas alterações no posicionamento das bandas relativas aos grupos amida e a ligeira diminuição da intensidade das bandas situadas na zona  $3600\text{-}3900\text{cm}^{-1}$ .

Para a amostra F2-48m15 (figura 3.72) é de registar um aumento da intensidade das bandas associadas aos grupos carbonilos e pirona (surgem também bandas a  $1459$  ( $\gamma$ -pirona) e  $1223$  ( $\nu\text{C-O}$ )). As aminas sofrem algumas modificações que são traduzidas pelo desaparecimento das bandas situadas na zona  $500\text{-}830\text{cm}^{-1}$ , pela diminuição da intensidade da banda a  $1400\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CH}+\gamma\text{NH}$ ) e pelo surgimento da banda a  $1339\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$ ). Surgem também três novas bandas atribuídas a grupos amida,  $1509\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$ ),  $1675+1651\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-O}$ ,  $\delta\text{NH}$ ). A banda atribuída ao grupo fenol ( $3306\text{cm}^{-1}$ ) desaparece.

A amostra F2-74m15 apresenta um espectro (figura 3.73) com algumas alterações não observadas para as amostras anteriores, nomeadamente o incremento de algumas bandas relativas a vibrações da estrutura aromática ( $2857+2926$  ( $\nu\text{CH}_2$ ) e  $1587\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-C}$ ,  $\nu\text{C=N}$ ,  $\nu\text{C=C}$ ,  $\delta\text{NH}$ )). Nesta amostra pode também ser observado que as bandas relativas ao grupo fenol desaparecem enquanto que as bandas na região  $3600\text{-}3900\text{cm}^{-1}$  e as associadas aos grupos pirona aumentam de intensidade.



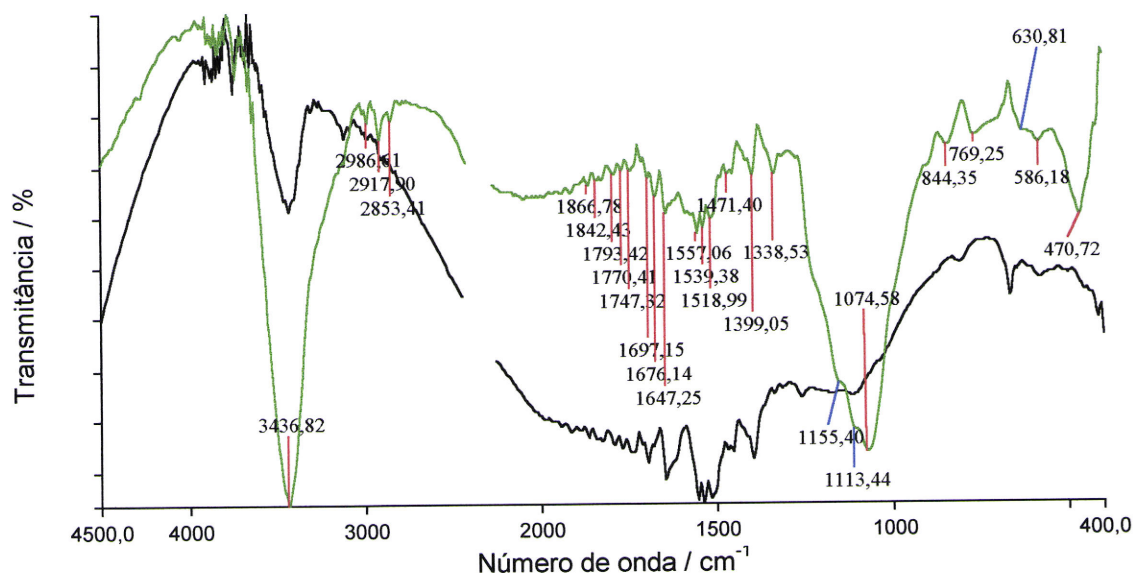
Existe também uma reestruturação dos grupos amina indicada pela ausência da banda a  $3116\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}$  com ligações de hidrogénio) e pelo considerável incremento da intensidade da banda a  $1405\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}$ ,  $\delta\text{NH}$ ).

Na fibra F1N-12m15 (figura 3.74) existe um reforço da intensidade das bandas relativas ao grupo  $-\text{OH}$  ( $3600\text{-}3900\text{cm}^{-1}$ ) e aos grupos pirona enquanto que a estrutura ilustrada na página 86 deixa de existir (ausência da banda a  $1228\text{cm}^{-1}$ ). De registar também alterações profundas nas bandas atribuídas aos grupos amina com a diminuição da intensidade da banda a  $3437\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}_2$ ), o desaparecimento das bandas a  $3318$  ( $\nu\text{NH}$  com ligações de hidrogénio),  $1527$  ( $\nu\text{CN}$ ) e  $733\text{cm}^{-1}$  ( $\rho_w\text{NH}$ ) e o surgimento das bandas a  $1385$  ( $\delta\text{CH}$ ,  $\delta\text{NH}$ ),  $1162$  ( $\gamma\text{CN}$ ,  $\gamma\text{NH}$ ) e  $1111+1058\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$ ).

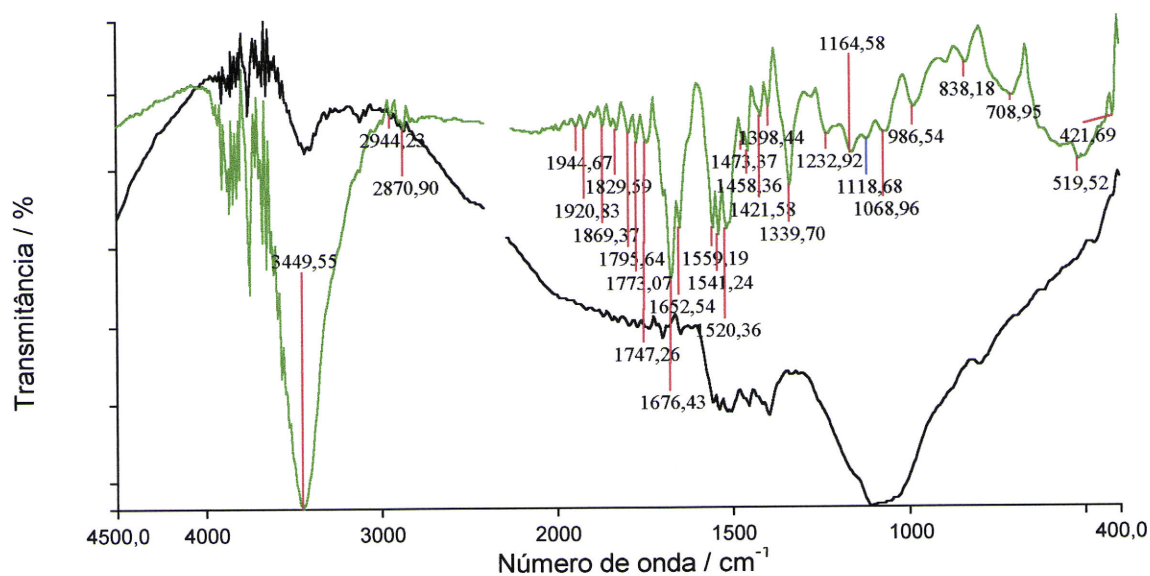
Para a amostra F1N-36m15 o espectro (figura 3.75) mostra bastantes semelhanças com a amostra F1N-36 sendo só de registar um aumento das bandas associadas a grupos pirona (surge a banda a  $1457\text{cm}^{-1}$ ) e aminas (novas bandas a  $1060$  ( $\nu\text{CN}$ ),  $1165$  ( $\gamma\text{CN}$ ,  $\gamma\text{NH}$ ) e  $1372\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}$ ,  $\delta\text{NH}$ ) e aumento de intensidade da banda a  $3424\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}_2$ )).

Da mesma forma também a amostra F1N-61m15 (figura 3.76) é bastante idêntica à amostra F1N-61 só diferindo num ligeiro aumento da intensidade das bandas relativas aos grupos carbonilo, pirona e amida e uma diminuição da banda situada a  $3435\text{cm}^{-1}$ .

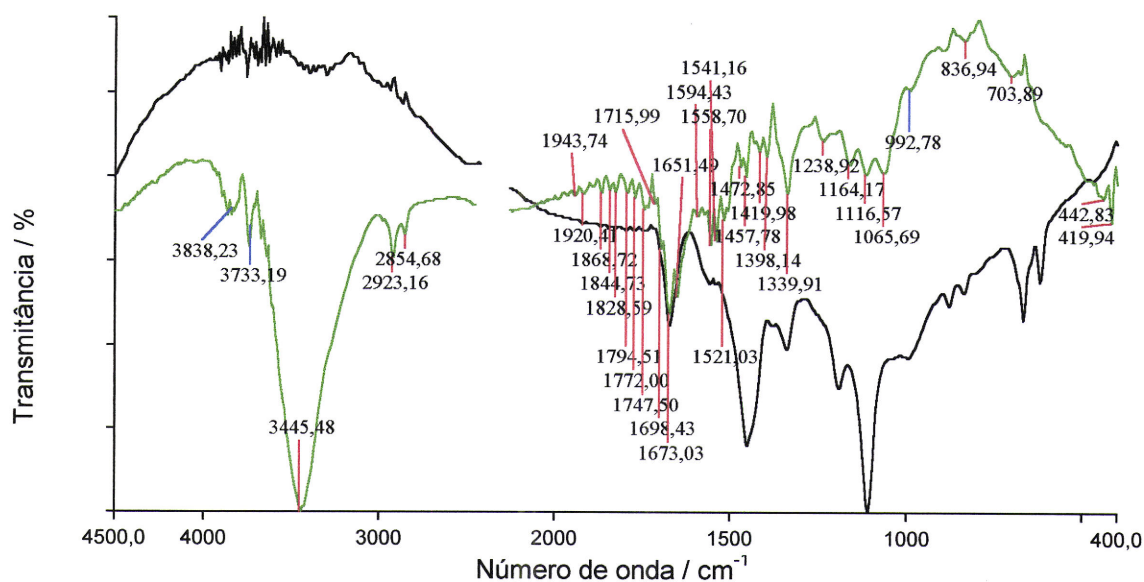
Nas figuras 3.68 a 3.76, a seguir apresentadas, os espectros a preto correspondem às amostras não tratadas e a verde às amostras após o tratamento térmico 15 minutos em microondas



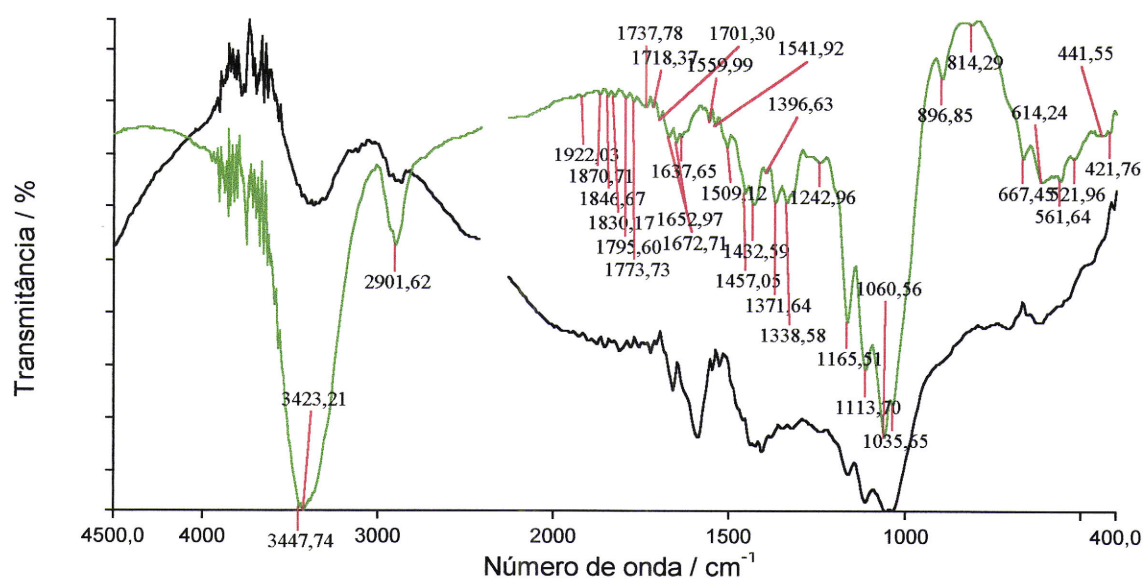
**Fig. 3.68** – Espectro FTIR da amostra F1-37 antes e após o tratamento térmico em microondas.



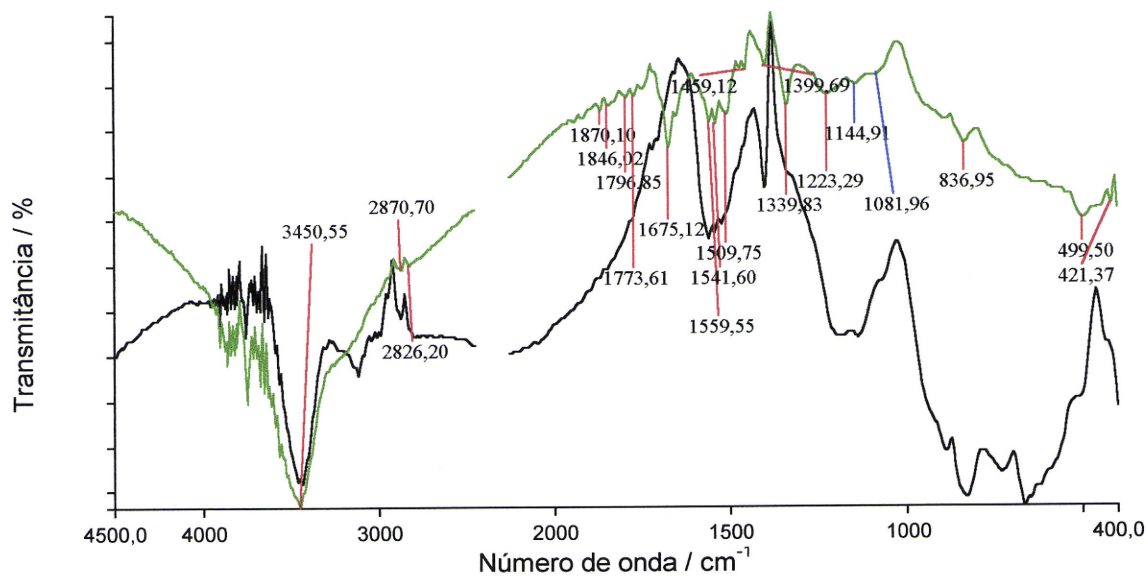
**Fig. 3.69** – Espectro FTIR da amostra F1-53 antes e após o tratamento térmico em microondas.



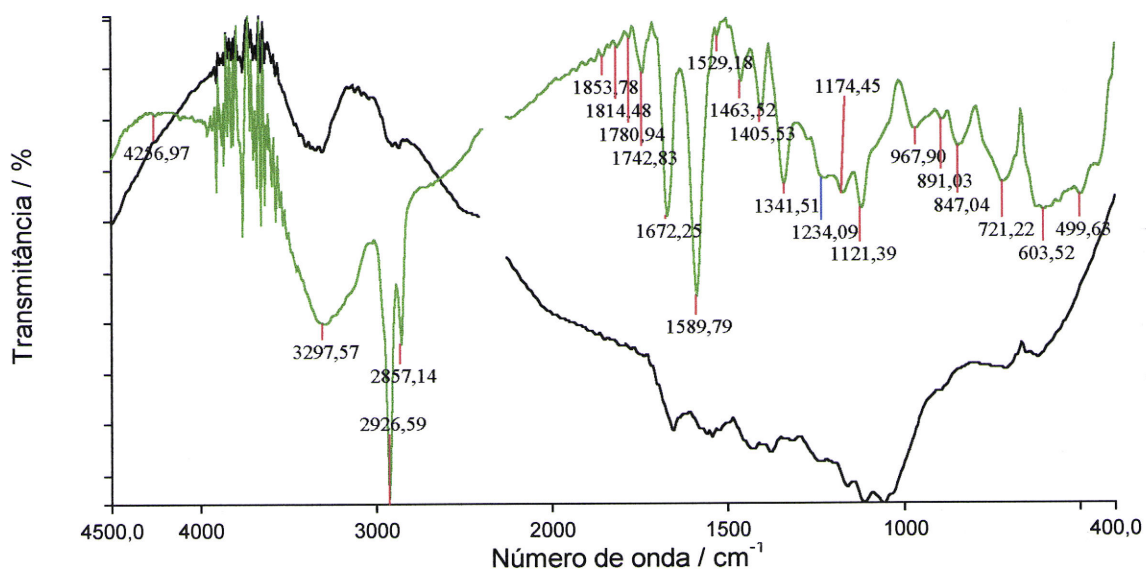
**Fig. 3.70** – Espectro FTIR da amostra F1-76 antes e após o tratamento térmico em microondas.



**Fig. 3.71** – Espectro FTIR da amostra F2-26 antes e após o tratamento térmico em microondas.

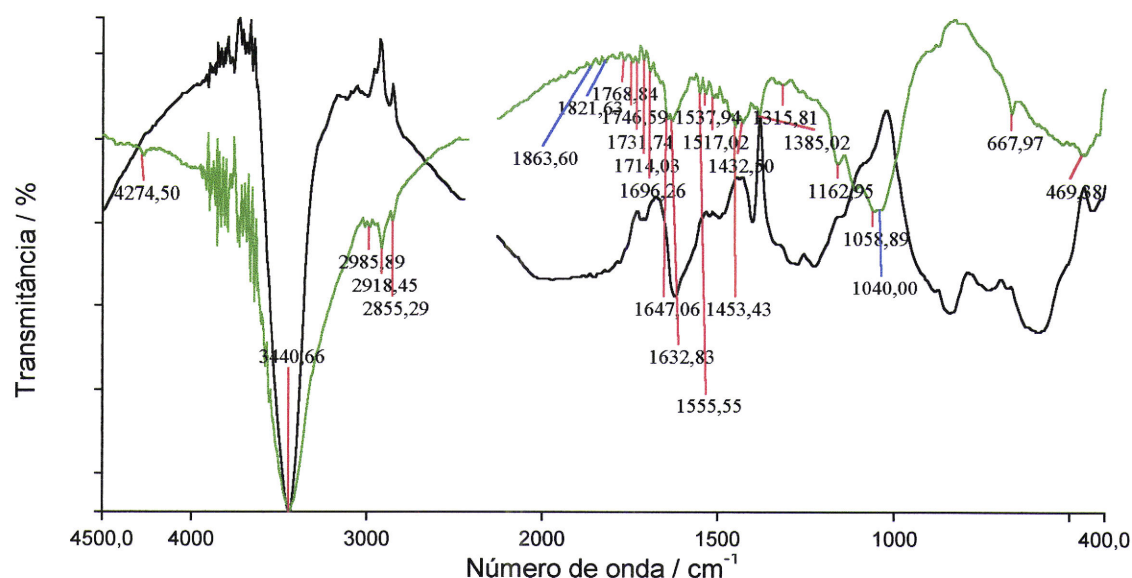


**Fig. 3.72** – Espectro FTIR da amostra F2-48 antes e após o tratamento térmico em microondas.

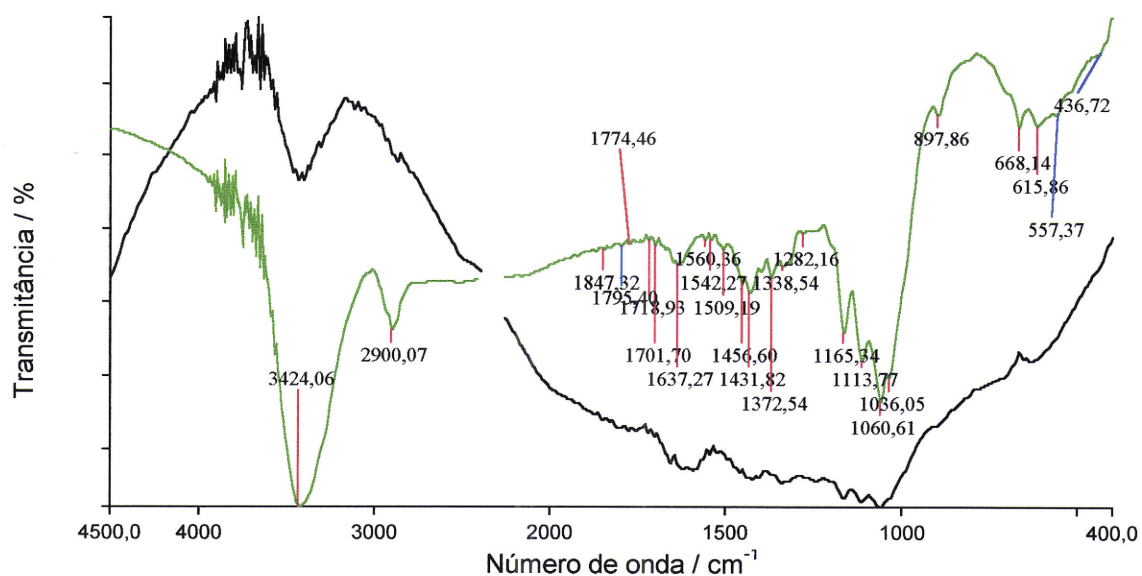


**Fig. 3.73** – Espectro FTIR da amostra F2-74 antes e após o tratamento térmico em microondas.

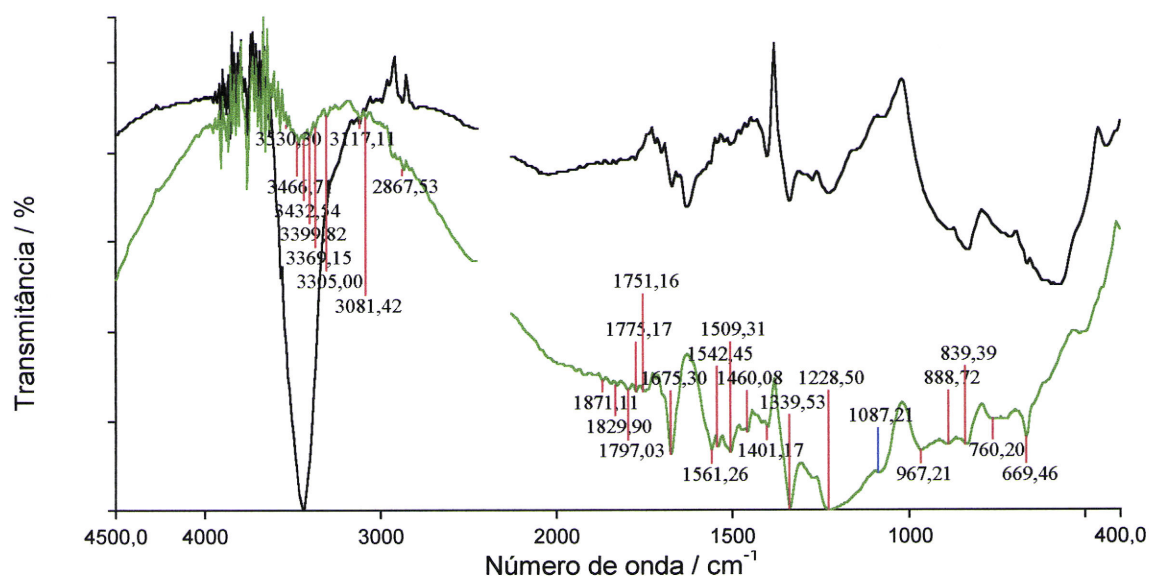




**Fig. 3.74** – Espectro FTIR da amostra F1N-12 antes e após o tratamento térmico em microondas.



**Fig. 3.75** – Espectro FTIR da amostra F1N-36 antes e após o tratamento térmico em microondas.



**Fig. 3.76** – Espectro FTIR da amostra F1N-74 antes e após o tratamento térmico em microondas.

De um modo geral, podemos afirmar que o tratamento em microondas provoca modificações nos grupos amina e/ou amida indicado pelo surgimento de novas bandas novas e o reposicionamento de outras. Estas modificações têm origem no facto de o azoto permanecer na estrutura, tal como foi verificado por análise elementar e, portanto, permitir que, por exposição ao ar, os grupos possam rearranjar-se originando as alterações verificadas. É também visível que o oxigénio fixado por reoxidação pode apresentar diversas formas com algumas alterações significativas ao nível dos carbonilos e grupos -OH. De notar também que o tratamento elimina os grupos fenol e provoca em quase todas as amostras um considerável incremento da banda atribuída a  $\nu\text{NH}_2$  em amins primárias, excepção feita às amostras F2-48m15, F2-74m15 e F1N-61m15. Em relação aos grupos pirona ficou provado que o tratamento térmico em microondas provoca um incremento deste tipo de grupo o que é coerente com outros trabalhos publicados sobre a sua formação já abordados na secção anterior.

A tabela 3.16 resume as alterações na estrutura química das amostras verificadas por FTIR após o tratamento em microondas. Nesta tabela é utilizada a seguinte simbologia: ↑ significa um aumento da intensidade das bandas de absorção, ↓ a sua diminuição, ↑↑ um aumento considerável, ↓↓ uma diminuição considerável, ↑̃ um ligeiro aumento, ↓̃ uma ligeira diminuição, ☒ e D o desaparecimento das bandas, S o surgimento de bandas, ~ significa que as correspondentes bandas não registam alterações significativas, M que as bandas sofreram modificações significativas e N que a questão não se aplica pois as bandas não estão presentes antes do tratamento. De notar que qualitativamente um aumento da intensidade de determinada banda de absorção corresponde a um aumento da quantidade do respectivo grupo funcional.

As informações recolhidas por FTIR são bastante importantes no sentido de complementar o conhecimento da estrutura química dos materiais tratados nomeadamente com a indicação de algumas tendências comportamentais. Contudo, convém não esquecer que esta análise é puramente qualitativa o que em alguns casos provoca uma aparente contradição com os resultados obtidos por análise elementar referente à quantidade de oxigénio presente. Por exemplo, na amostra F2-74m15 apesar de a quantidade de oxigénio diminuir, foi detectado um aumento da intensidade das bandas associadas a grupos com oxigénio (carbonilos, -OH e amida). Estas discrepâncias podem ser explicadas pelo facto de um mesmo grupo poder possuir diversas vizinhanças com as quais pode exercer diversas interacções o que pode levar a um mascaramento dos grupos.

Tabela 3.16 – Principais alterações verificadas nos espectros FTIR após o tratamento com 15 minutos em microondas.

Região 3600-3900cm <sup>-1</sup>	Fenol νOH 3398, 3304cm <sup>-1</sup>	Carbonilos νC=O	Aminas	Amidas	Pirona	Outras
F1-37m15	↓ ☒	↓	↑ S 470	↓	↑ S 1453, 1416	
F1-53m15	~ ☒	~ est. cíclicas ↓	↑ S 1164	↑	↑ S 1232	
F1-76m15	↓ ☒	↑	~ S 1065, 1164	↓	↑ S 1238, 1419	
F2-26m15	↓ ☒	↓	↑	~	~	
F2-48m15	~ ☒	↑	↓ M S 1339 D 500-830	↑ M S 1675, 1651, 1509	↑ S 1223, 1459	
F2-74m15	↑ ☒	↑	M D 3116	↑	↑	↑ vibrações da estrutura aromática
F1N-12m15	↑ N	~	M S 1385, 1162, 1115, 1058 D 3218, 1527, 733	~	↑	☒ estrutura pág. 86
F1N-36m15	~ N	~	↑ S 1372, 1165, 1060	~	↑ S 1457	
F1N-61m15	~ N	~	↓	↑	↑	



Por forma a comparar estes resultados com o tratamento térmico em forno convencional foram tratadas duas amostras (F1-37 e F1-76) a 1000°C durante 2 horas sob fluxo de azoto. As amostras assim tratadas são daqui em diante designadas por F1-37fc e F1-76fc. Os resultados da caracterização destas amostras são mostrados na tabela 3.17. De realçar que as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K traçadas nas amostras F1-37fc e F1-76fc são do tipo I estando os resultados da sua análise pelos métodos BET, DR e  $\alpha_s$  inscritos na referida tabela.

**Tabela 3.17** – Caracterização química e textural das amostras tratadas termicamente em forno convencional.

		Amostra F1-37			Amostra F1-76		
		F1-37	F1-37m15	F1-37fc	F1-76	F1-76m15	F1-76fc
pcz		8.35	10.83	8.55	8.87	10.97	9.07
Rendimento / %(m/m)		-	85	70	-	89	60
Análise elementar	%C / (m/m)	80.954	87.612	84.585	80.039	90.050	82.540
	%N / (m/m)	8.440	7.365	3.111	4.169	3.444	3.073
	%H / (m/m)	0.600	0.317	0.391	0.297	0.176	0.232
	%O / (m/m)	11.544	2.205	11.173	7.724	6.878	7.713
	N/C	8.94	7.21	3.15	4.46	3.28	3.19
Relações atómicas / 10 <sup>-2</sup>	H/C	8.83	4.31	5.51	4.42	2.33	3.35
	O/C	10.71	1.89	10.36	7.24	5.73	7.01
Porosidade	Método DR	V <sub>0</sub> / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0.19	0.09	0.36	0.49	0.40
		E <sub>0</sub> / kJmol <sup>-1</sup>	26.1	30.7	22.7	19.9	23.0
		L <sub>0</sub> / nm	0.735	0.560	0.952	1.278	0.932
	Método $\alpha_s$	V <sub>s</sub> / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0.18	0.09	0.44	0.60	0.36
		S <sub>ext</sub> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	6.12	1.24	3.25	6.02	1.57
		S <sub>BET</sub> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	390	219	925	774	1020

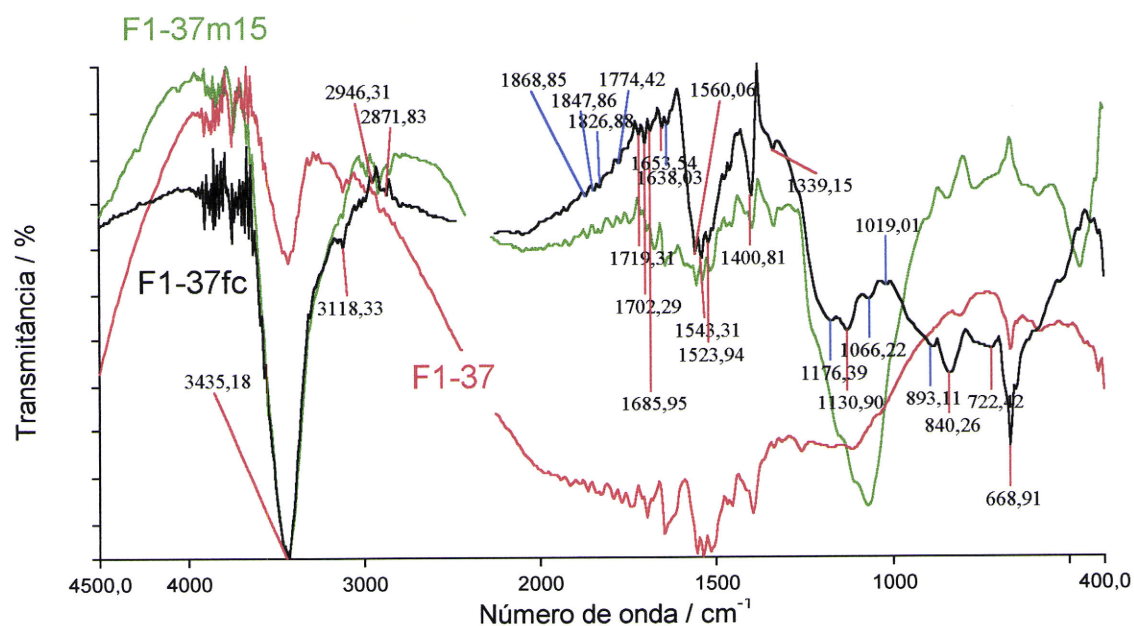
Da observação destes resultados é bem visível que os dois tipos de tratamento térmico originaram resultados significativamente diferentes. A partir dos valores de pcz podemos concluir que o tratamento em forno convencional é pouco eficaz na transformação da basicidade deste tipo de materiais o que é coerente com o facto de a relação O/C se manter aproximadamente constante e com as observações realizadas a partir dos espectros FTIR, a seguir apresentadas. De notar também uma diminuição significativa na relação atómica N/C, nomeadamente na amostra F1-37fc. Podemos ainda observar que o rendimento é bastante inferior ao registado no tratamento em microondas.

Em relação às características texturais o tratamento em forno convencional alterou a porosidade da amostra F1-37 no sentido inverso ao verificado para o tratamento em microondas. Assim, verificou-se um aumento do volume microporoso conseguido através de um alargamento dos poros confirmado pelo valor de  $L_0$  e pelo facto de  $V_0$  e  $V_s$  apresentarem valores mais afastados. No caso da amostra F1-76fc podemos observar uma ligeira diminuição do volume microporoso e da largura média dos poros verificada pelo valor obtido de  $L_0$  e pelo facto de  $V_s$  diminuir mais significativamente do que  $V_0$ . Após o tratamento em forno convencional vai existir uma aproximação dos dois valores,  $V_s$  e  $V_0$ , o que indica que os poros mais largos sofreram maior diminuição da sua largura média.

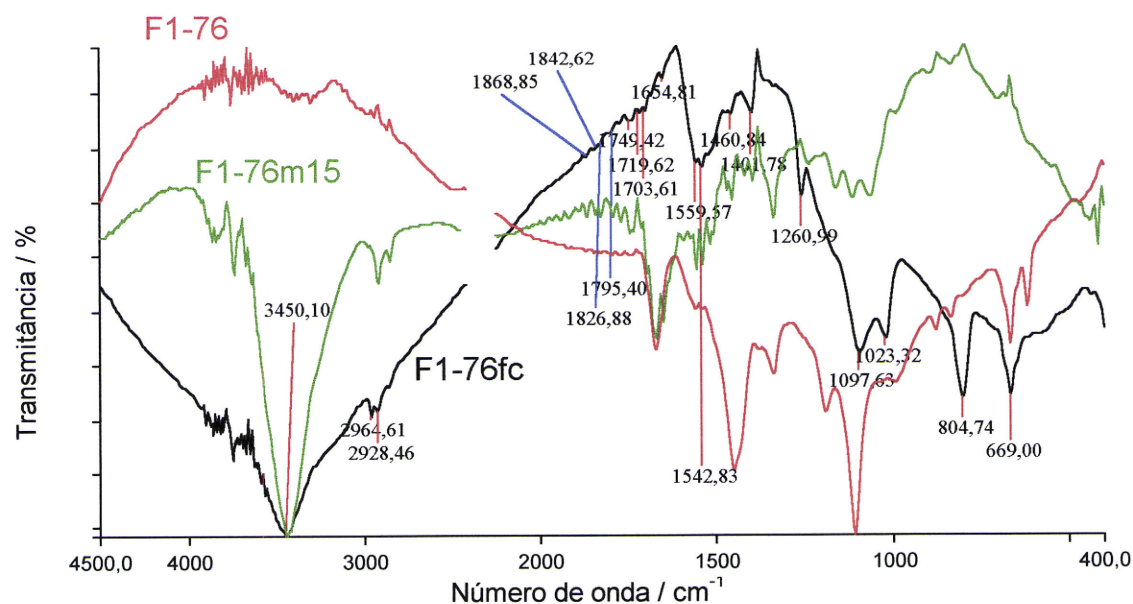
Os espectros FTIR obtidos para as amostras tratadas termicamente em forno convencional são comparados nas figuras 3.77 e 3.78 com os espectros traçados para as respectivas amostras não tratadas e tratadas termicamente em microondas. Na amostra F1-37fc é de registar que o espectro apresenta alterações menos significativas do que F1-37m15 em relação à amostra original. Assim, tal como no tratamento com microondas as bandas relativas ao grupo fenol ( $3306$ ,  $3271\text{cm}^{-1}$ ) desaparecem. A zona a  $3600\text{--}3900\text{cm}^{-1}$  permanece de uma forma global semelhante à amostra original ao contrário do que acontece com o tratamento em microondas onde estas bandas diminuíam de intensidade. Em relação aos grupos amina, é de referir que a banda atribuída a NH com ligações de hidrogénio está presente na amostra original e em F1-37fc, ao contrário de F1-37m15 em que ela está ausente.

No forno convencional a banda a  $3435\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}_2$ ) aumenta de intensidade em relação à amostra original mas fica aquém do incremento registado no tratamento com microondas. Em relação às bandas que no caso do tratamento em microondas aumentavam de intensidade ( $1074$  e  $1154\text{cm}^{-1}$ ) no caso do tratamento em forno convencional tal não acontece ficando as bandas bastante semelhantes à amostra original. A banda a  $668\text{cm}^{-1}$  em F1-37fc aumenta significativamente de intensidade o que é acompanhado pela alteração do número de onda para o qual ocorrem algumas bandas relativas a modos vibracionais dos grupos amina. Em relação aos grupos amida também aqui as bandas registadas após o tratamento térmico em forno convencional se assemelham às da amostra original enquanto que após o tratamento com microondas elas diminuíam de intensidade.

Por seu lado, a amostra F1-76fc mostra também um espectro com menos modificações em relação à amostra original do que a amostra F1-76m15. As bandas presentes na zona a  $3600\text{-}3900\text{cm}^{-1}$  vão, neste caso, diminuir um pouco de intensidade face às bandas do espectro da amostra F1-76, embora fiquem com valores aproximados, o que não acontece em F1-76m15 onde se regista uma diminuição acentuada da intensidade das bandas. O mesmo comportamento pode ser observado com as bandas situadas na região dos carbonilos, sendo que neste caso se regista um aumento da intensidade em F1-76m15. Em relação aos grupos amina podem ser verificadas algumas alterações quando comparados os resultados dos dois tratamentos com a amostra original. Assim, a banda a  $668\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}$ ,  $\rho_w\text{NH}$ ) ausente em F1-76m15 reaparece no caso do tratamento em forno convencional com sensivelmente o mesmo aspecto da banda da amostra F1-76. Na amostra F1-76fc surgem novas bandas a  $1367$  ( $\delta\text{CH}$ ,  $\delta\text{CN}$ ),  $1097$  ( $\nu\text{CN}$ ) e  $1023\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$  ou  $\nu\text{C-OH}$ ) estando ausentes as bandas a  $1164$  e  $1065\text{cm}^{-1}$  presentes na amostra F1-76m15 e  $1193$  e  $1116\text{cm}^{-1}$  presentes nas amostras F1-76 e F1-76m15. De notar que os grupos pirona apresentam provavelmente formas algo diferentes do que em F1-76 e F1-76m15 pois a banda atribuída a  $\nu\text{C-O}$  altera para  $1260\text{cm}^{-1}$  o número de onda para o qual ocorre.



**Fig. 3.77** – Espectro FTIR da amostra F1-37fc comparado com as amostras F1-37 e F1-37m15



**Fig. 3.78** – Espectro FTIR da amostra F1-76fc comparado com as amostras F1-76 e F1-76m15

Em resumo, a química superficial das amostras tratadas termicamente em forno convencional não é tão alterada como no caso do tratamento em microondas o que é coerente com os restantes resultados (pcz e composição elementar). Estes resultados podem ser explicados pela diferente reoxidação ao ar das fibras de carbono activadas tratadas por microondas e em forno convencional e pelo efeito de memória detectado por Carrasco-Marín e colaboradores [348] já referido na secção 3.3.1.1. Assim, pode-se colocar como hipótese que no caso do forno convencional os materiais saem do forno num estado mais reactivo sendo rapidamente reoxidados com a formação de sensivelmente os mesmos grupos superficiais da amostra original, tal como o indicado pelos valores de pcz, FTIR e análise elementar.

Os resultados mostram que o tratamento térmico em microondas é um método bastante eficaz para modificar a porosidade e em especial a química superficial das fibras de carbono activadas. Quando comparados os resultados com os obtidos num forno convencional verifica-se que são necessários períodos mais curtos de aquecimento para provocar maiores alterações. A alteração verificada da porosidade pode ser, em alguns casos, um método interessante para a produção de peneiros moleculares para separação de gases pois é conhecido que existem materiais em que pequenas alterações no tamanho dos poros, provocadas por exemplo por tratamento térmico com o encolhimento de uma gama particular de poros [165, 168], causam modificações significativas na difusão de determinados gases na estrutura microporosa.

Estes resultados são consistentes com outros estudos publicados na bibliografia, nomeadamente o estudo de Menéndez e colaboradores [176] onde se encontraram resultados idênticos aos nossos no que diz respeito às características químicas dos materiais mas divergentes em relação às características porosas, tal como já se fez referência. A queima de material responsável pelo alargamento dos poros no forno convencional foi também encontrada por Sato e colaboradores [265] no estudo de tratamento térmico durante 1 hora sob fluxo de argon a várias temperaturas de fibras de carbono activadas produzidas a partir de piche.



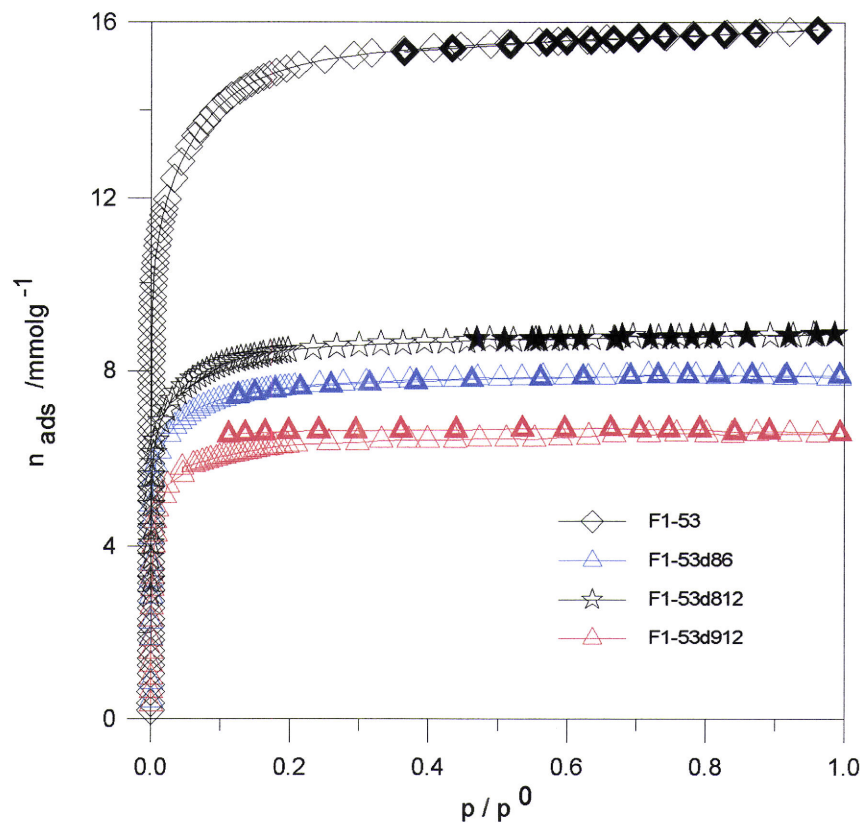
3.3.2 - Deposição de carbono por pirólise de benzeno

As amostras resultantes dos estudos de deposição de carbono por pirólise de benzeno, daqui em diante indicada por CVD<sub>b</sub>, tomam a designação apresentada na tabela 3.18.

A apreciação da estrutura porosa dos materiais foi realizada por análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K pelos métodos BET, DR e  $\alpha_s$  (tabela 3.19). Segundo a classificação da IUPAC [14, 15] todas as isotérmicas são do tipo I com a existência de um patamar de baixo declive que sugere a presença de materiais microporosos com áreas externas diminutas (figura 3.79). É também visível que a deposição de carbono diminuiu a largura média dos poros na medida em que a curvatura das isotérmicas se torna mais acentuada com a aproximação ao patamar a fazer-se de um modo menos gradual e progressivo tornando a isotérmica mais rectangular. Em virtude de a quantidade adsorvida na zona de patamar ser menor após CVD<sub>b</sub> podemos concluir que e a capacidade adsortiva dos materiais também sofreu um decréscimo. De realçar na amostra F1-53d912 a presença de histerese a baixas pressões que indica a existência de poros muito estreitos e de algum efeito de peneiro molecular. Na secção seguinte é demonstrado que de facto esta amostra possui adsorção selectiva para CO<sub>2</sub> face aos restantes gases estudados. A presença deste tipo de histerese causa uma estimativa por excesso dos valores de  $L_0$ , tal como já foi explicado na secção 3.2.3.1 página 118, e portanto não é possível calcular com rigor a largura média dos poros.

Tabela 3.18 – Designação das amostras obtidas por CVD<sub>b</sub> em F1-53.

Condições CVD		Designação da amostra
Temperatura /°C	Fluxo de azoto /cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	
800	60	F1-53d86
800	120	F1-53d812
900	120	F1-53d912



**Fig. 3.79** – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a 77K na amostra F1-53 antes e após CVDb.

**Tabela 3.19** – Características texturais das amostras de fibras de carbono activadas antes e após CVDb.

Amostra	Método $\alpha_s$			Método DR		
	$S_{BET}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_s$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$S_{ext}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_o$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$E_o$ /kJmol <sup>-1</sup>	$L_o$ /nm
F1-53	1239	0.54	7.95	0.46	20.8	1.154
F1-53d86	589	0.27	1.03	0.24	23.3	0.906
F1-53d812	652	0.30	3.92	0.28	21.3	1.089
F1-53d912	491	0.22	10.39	0.22	a)	a)

a) a presença de histerese a baixas pressões impossibilita a correcta determinação deste valor.

A deposição realizada a 800°C resultou numa diminuição de  $V_s$  e  $V_0$  respectivamente em cerca de 47 e 40% e numa aproximação entre os dois valores. Para a deposição a 900°C verificou-se nova descida dos valores, tendo em relação a F1-53  $V_s$  diminuído 59% e  $V_0$  52%, com o nivelamento dos dois parâmetros o que indica que de facto a amostra F1-53d912 só possui poros estreitos. O valor de  $L_0$  mostra que a deposição vai diminuir a largura média dos poros. Os resultados obtidos a 800°C deixam indicações de que os materiais obtidos são de características texturais semelhantes entre si e que a 900°C se obtém o melhor resultado, tendo em vista o incremento da capacidade de peneiro molecular das fibras de carbono activadas.

Estes resultados mostram que a deposição ocorreu segundo o regime cinético controlado pela reactividade do precursor (regime (i) abordado na página 19 da Introdução) em que as moléculas de benzeno foram adsorvidas e carbonizadas no interior dos poros. Esta adsorção é possível devido ao facto de a fibra de carbono activada inicial apresentar o valor de 1.154nm para a largura média dos poros. Resultados semelhantes foram obtidos por outros autores [155, 160, 166, 353].

Em virtude de só terem sido efectuados três ensaios não foi possível otimizar as condições de deposição por forma a que, a par da diminuição da largura média dos poros, a capacidade adsortiva dos materiais fosse mantida inalterada na maior extensão possível, isto é, não foi possível encontrar as condições para o regime cinético mais favorável e eficaz por forma a melhorar a separação dos gases estudados na secção seguinte. Não foram realizados mais ensaios na medida em que o processo de CVDb não faz parte dos objectivos principais do trabalho.

A análise da composição elementar realizada nestes materiais (tabela 3.20) mostra que a deposição, tal como seria de esperar, aumenta o teor em carbono, em especial na deposição a 900°C onde se regista um aumento de 12%. Interessante é também o facto de o teor em azoto sofrer uma ligeira diminuição e o facto de a quantidade em oxigénio diminuir cerca de 50% na amostra F1-53d912 enquanto que na deposição a 800°C só se verifica uma leve diminuição. De registar uma ligeira



redução da quantidade de hidrogénio nas deposições realizadas a 800°C ao contrário da deposição a 900°C onde se regista um aumento. Com base nos resultados da composição elementar e FTIR obtidos na amostra F1-53d912, onde se observaram as maiores alterações na porosidade dos materiais, podemos concluir que provavelmente a deposição de carbono ocorre maioritariamente junto dos grupos oxigenados. A quantidade final de azoto é semelhante em todas as amostras, o que parece indicar que o teor de azoto é independente das condições utilizadas nas deposições.

Os espectros FTIR das amostras após CVDb são mostrados na figura 3.80. Algumas das alterações observadas são similares às registadas no tratamento térmico em microondas, nomeadamente a diminuição da intensidade das bandas de absorção na região 3600-3900cm<sup>-1</sup> e na zona característica dos grupos carbonilo e a ausência de bandas associadas ao grupo fenol (3272, 3305cm<sup>-1</sup>) presentes em F1-53. Da mesma forma também a banda a 3435cm<sup>-1</sup> (νNH<sub>2</sub>) sofre um aumento considerável de intensidade, à excepção de F1-53d812. A diminuição das bandas atribuídas a grupos com oxigénio é coerente com os resultados obtidos na análise elementar indicados na tabela 3.120.

**Tabela 3.20** – Composição elementar e relações atómicas das amostras de fibras de carbono activadas antes e após CVDb.

Amostra	N /%(m/m)	C /%(m/m)	H /%(m/m)	O /%(m/m)	N/C /10 <sup>-2</sup>	H/C /10 <sup>-2</sup>	O/C /10 <sup>-2</sup>
F1-53	5.614	82.175	0.465	12.974	5.85	6.74	11.85
F1-53d86	4.287	83.896	0.352	12.480	4.38	4.99	11.16
F1-53d812	4.255	85.693	0.328	11.597	4.25	4.56	10.15
F1-53d912	4.381	91.963	0.662	6.535	4.08	8.57	5.33

De notar que as bandas associadas a grupos com oxigénio quando comparadas com os grupos azotados alteram em maior extensão o número de onda para o qual ocorrem. Assim, por exemplo a banda atribuída a  $\nu\text{C=O}$  em várias estruturas diminui em média  $15\text{cm}^{-1}$ , enquanto que a banda relativa a  $\nu\text{C=O}$  em lactonas chega a atingir um diferencial de 30 a  $47\text{cm}^{-1}$ . Por seu lado, as bandas associadas a  $\nu\text{C=O}$  em estruturas cíclicas desaparecem após CVDb. Pelo contrário, algumas bandas relativas a aminas registam um aumento do seu número de onda, que em valor absoluto é menor do que o caso anterior, verificando-se, por exemplo, que a banda situada a  $1400\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}$ ,  $\delta\text{NH}$ ) aumenta para  $1406\text{cm}^{-1}$ , enquanto que as bandas a  $1339$  e  $3432\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$  e  $\nu\text{NH}_2$ ) aumentam em média  $5\text{cm}^{-1}$ . Conjuntamente com as alterações verificadas nos grupos amina também se verificam modificações nos grupos amida.

Possivelmente as alterações verificadas são determinadas pelo facto de os grupos com oxigénio serem termicamente mais instáveis, tal como já se fez referência, o que faz com que se criem sítios activados para a deposição de carbono por CVDb. Convém também não esquecer que parte do azoto vai estar no interior da estrutura aromática e que os grupos oxigenados se formam preferencialmente nas extremidades das folhas aromáticas, nomeadamente junto às aberturas dos poros.

Na amostra F1-53d912 surgem algumas bandas novas a 4273, 3174, 1484, 1465 e  $1444\text{cm}^{-1}$  associadas a grupos CH e  $\text{CH}_2$  o que é coerente com facto de o teor em hidrogénio e carbono aumentar significativamente para esta amostra. As últimas duas bandas surgem também nas restantes amostras após CVDb.

Por fim, é de notar que os grupos pirona também estão ausentes nas amostras após a deposição de carbono por pirólise de benzeno.

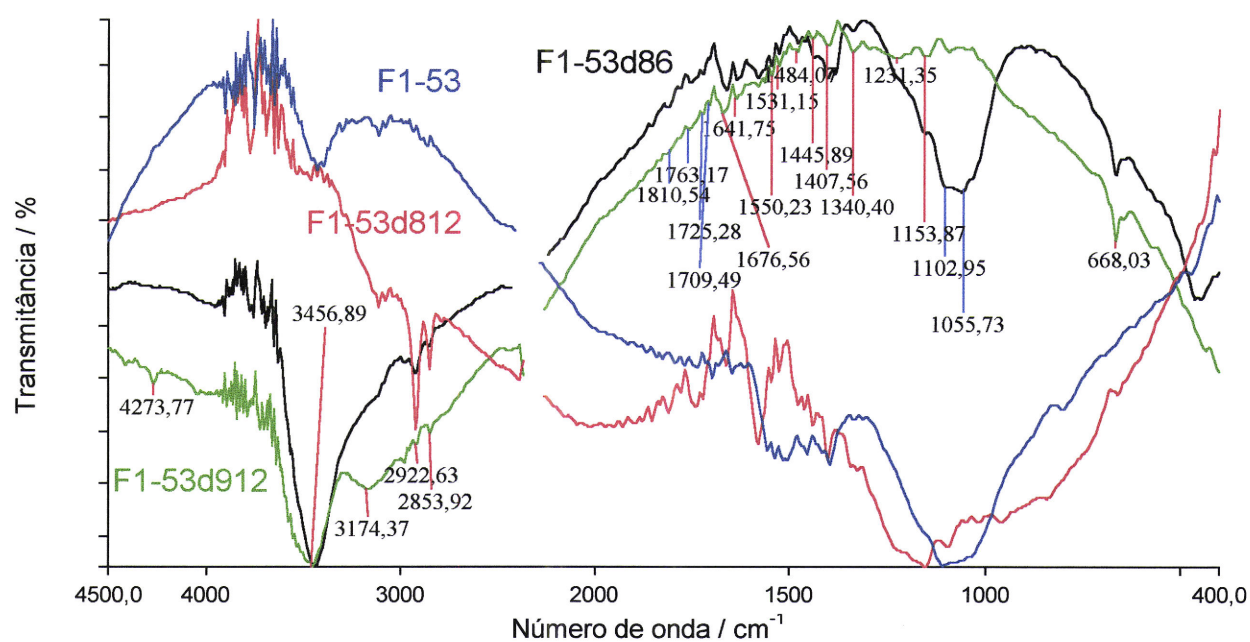


Fig. 3.80 – Espectros FTIR da amostra F1-53 antes e após CVDb.

### 3.4. ESTUDOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE VÁRIOS GASES

A cinética de adsorção de  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  foi testada em várias amostras por forma a avaliar a sua capacidade para separar misturas destes gases. Assim, foram testadas as nove amostras de fibras de carbono activadas anteriormente seleccionadas para realizar o tratamento térmico em microondas, as de menor largura média dos poros ( $L_0$ ), ou seja, as amostras F1-8-11 e F1-8-22 e as fibras carbonizadas. Das amostras tratadas termicamente com microondas foram testadas as fibras carbonizadas e a fibra F1-53 após tratamento durante 15 minutos em microondas. Por fim, foram também analisadas duas amostras resultantes da deposição de carbono por pirólise de benzeno.

A escolha destas amostras teve como principal critério a anterior manifestação de indícios de que podia existir algum efeito de peneiro molecular, como por exemplo o facto de surgir histerese a baixas pressões nas isotérmicas de adsorção de azoto a 77K ou o facto de nestas condições não ocorrer adsorção de azoto. As fibras de carbono activadas não modificadas foram testadas por forma a servirem de comparação para os resultados apresentados nas amostras após os tratamentos efectuados.

A avaliação das propriedades de peneiro molecular é feita através da análise das curvas da cinética de adsorção dos gases, nomeadamente por via da determinação da capacidade de os separar, isto é, da selectividade, e da capacidade máxima de adsorção de cada gás. Para um material ser considerado efectivo como peneiro molecular deve ter elevada selectividade e capacidade de adsorção. A selectividade alta indica que o material rapidamente discrimina os gases numa mistura, enquanto que uma elevada capacidade de adsorção significa que o material consegue adsorver grande volume de gás. Por razões económicas, para um material poder ser utilizado em aplicações de separações gasosas será necessário ter uma selectividade cinética maior do que 20 [6].

Neste trabalho foram testadas duas separações de interesse comercial:  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2/\text{N}_2$  [158]. A primeira é importante na recuperação de metano para ser utilizado como combustível como, por exemplo, na separação de metano do gás de fermentação por um processo de adsorção com varrimento de pressão (*“pressure swing adsorption”*) (PSA) [158]. Importante é também a sua aplicação no gás natural na medida em que algumas fontes apresentam um elevado teor em dióxido de carbono que é preciso remover antes do transporte e combustão do gás natural [167]. A segunda separação é bastante utilizada para, por processos de PSA, obter oxigénio e azoto de elevada pureza a partir do ar [354, 355].

As fibras de carbono activadas são bons materiais para serem utilizados em processos de PSA pois conseguem minimizar o tempo requerido para cada ciclo de pressurização/despressurização devido aos poros se abrirem directamente para o exterior o que favorece a velocidade de adsorção/desadsorção [160].

A adsorção preferencial de determinado gás nos materiais com propriedades de peneiro molecular é originada por fenómenos de equilíbrio e/ou cinéticos. Nos processos controlados por propriedades de equilíbrio a separação é provocada pelas diferentes forças de adsorção associadas a cada gás que se traduzem por diferentes afinidades dos materiais para determinados gases. Por exemplo, a separação  $\text{O}_2/\text{N}_2$  em zeólitos do tipo 5A ou 13X é baseada na maior afinidade do sólido para o azoto [356] sendo também sido encontrado por Burchell e colaboradores [344] o mesmo género de explicação para a separação de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  em carvões microporosos. Por outro lado, as separações determinadas por propriedades cinéticas são devidas às diferentes velocidades de difusão das moléculas gasosas nos microporos dos materiais. Embora as separações possam ser realizadas por qualquer um dos processos, no caso dos materiais de carbono com propriedades de peneiro molecular a separação cinética é a mais utilizada nos aparelhos de PSA. Neste caso são executados ciclos curtos que permitem separar os gases com base nas suas diferentes velocidades de adsorção, sendo a selectividade determinada pelas diferenças no tamanho e forma das moléculas dos gases. Para isto se verificar é necessário que os poros tenham dimensões



semelhantes às das moléculas a adsorver, na medida em que moléculas com diâmetro cinético menor do que a largura média dos poros rapidamente são adsorvidas, com a sua difusão para dentro dos poros, enquanto que a adsorção de moléculas maiores é consideravelmente reduzida ou excluída. Em virtude de a difusão de gases nos poros com constrições ser dependente do tamanho molecular do adsorvato, uma pequena alteração no tamanho das constrições pode traduzir-se numa mudança significativa da velocidade de difusão.

Se os gases apresentarem entre si temperaturas de ebulição e crítica semelhantes podemos também esperar valores similares para a adsorção no equilíbrio, desde que se utilizem as mesmas condições de temperatura e pressão. Nesta categoria podemos incluir o oxigénio e azoto ou árgon [168].

A separação  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  é baseada em processos cinéticos e de equilíbrio, isto é, a adsorção de dióxido de carbono é favorecida pelo equilíbrio e também pelo facto de possuir a molécula menor (ver tabela 3.21) e, por isso, ter velocidade de difusão maior em poros de dimensões apropriadas. Idealmente é desejável que os efeitos de equilíbrio e cinéticos se reforcem e criem sinergias por forma a alcançar a melhor separação possível.

Porém, Reid e colaboradores [354, 355] não concordam com a separação estanque entre estes dois processos na medida em que, por exemplo, a diferença de tamanho das moléculas de oxigénio e azoto é demasiado pequena (tabela 3.21) para tão grandes diferenças na cinética de adsorção serem explicadas só com base neste diferencial. Assim, estes autores tentaram esclarecer esta questão através da adsorção de vários gases nobres em materiais de carbono peneiros moleculares comerciais e concluíram que a cinética de adsorção é determinada por um conjunto de factores que incluem a interacção do adsorvato com a superfície do material, o tamanho relativo do adsorvato em relação ao tamanho dos poros do adsorvente, a heterogeneidade da superfície do carvão e as diferenças na acessibilidade das moléculas à estrutura porosa dos materiais.

**Tabela 3.21** – Diâmetro cinético ( $D_c$ ), temperatura de ebulição normal ( $T_{eb}$ ) e temperatura crítica ( $T_c$ ) dos gases estudados.

Gás	$T_{eb}$ /°C	$T_c$ /°C	$D_c$ /nm	Referências	
				$T_{eb}, T_c$	$D_c$
O <sub>2</sub>	-183	-118	0.346	165	154, 158, 161, 165, 353, 358
N <sub>2</sub>	-196	-147	0.364	165	154, 158, 161, 165, 353, 358
CH <sub>4</sub>	-161	-83	0.380	357	6, 155, 161, 166, 353
CO <sub>2</sub>	-	31	0.330	357	6, 155, 158, 160, 161, 166, 353

Os resultados obtidos nas experiências por nós realizadas serão apresentados pela representação da cinética de adsorção de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> obtidas a 25°C nas várias amostras testadas, a qual é efectuada através da quantidade adsorvida, em volume PTN (determinado a partir dos valores da pressão de gás adsorvido por aplicação da equação dos gases perfeitos) por grama de amostra, em função do tempo de contacto do gás com a amostra.

Com base nas curvas totais das cinéticas de adsorção, obtidas de acordo com o descrito no Procedimento experimental (secção 2.2.4), foi determinada a capacidade de adsorção após 30, 100, 200 e 400s de contacto dos gases com a amostra na medida em que, por um lado, as aplicações de separação de gases por PSA requerem ciclos curtos, normalmente até 5 minutos, e, por outro lado, é também interessante saber qual a capacidade máxima adsorvida depois da formação do patamar, verificado na quase totalidade das experiências feitas, tal como pode ser observado, por exemplo, nas figuras 3.81 e 3.82. Os resultados da capacidade de adsorção aos tempos referidos constam na tabela 3.22.

A tabela 3.23 resume os valores da selectividade cinética determinada para os tempos de contacto do gás com a amostra de 30, 100, 200 e 400s. O cálculo da selectividade cinética foi efectuada através da razão das quantidades adsorvidas por cada gás aos tempos referidos. De referir que, para este tipo de materiais, esta é a metodologia mais comum na literatura [155, 158-160, 165-168].

**Tabela 3.22** – Quantidades adsorvidas (volume de gás (PTN) por grama de amostra) de azoto, oxigénio, dióxido de carbono e metano após 30, 100, 200 e 400s.

Amostra	$V(N_2) / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$				$V(CO_2) / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$				$V(CH_4) / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$				$V(O_2) / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$			
	30s	100s	200s	400s	30s	100s	200s	400s	30s	100s	200s	400s	30s	100s	200s	400s
F1-0	1.92	2.39	2.76	3.06	19.96	24.91	27.27	29.25	3.54	4.41	4.97	5.57	2.34	2.84	3.10	3.24
F1-37	2.37	2.41	2.41	2.41	24.04	28.68	30.24	31.26	11.73	12.37	12.65	12.78	2.17	2.21	2.21	2.21
F1-53	8.42	8.57	8.73	8.89	42.42	47.72	48.71	49.07	17.99	18.56	18.77	18.77	8.02	8.18	8.33	8.49
F1-76	2.39	2.39	2.39	2.39	24.69	29.83	31.49	32.31	15.88	16.29	16.26	16.29	1.99	1.99	1.99	1.99
F2-0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.71	1.04	1.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.10	0.10	0.10
F2-26	4.54	4.72	4.74	4.74	31.12	35.49	36.44	36.67	13.07	14.02	14.25	14.27	3.99	4.07	4.12	4.12
F2-48	5.85	5.98	5.98	5.98	35.05	39.71	40.36	40.74	16.68	17.18	17.18	17.18	5.57	5.66	5.66	5.66
F2-74	4.96	5.03	5.03	5.03	27.78	32.26	33.28	33.51	15.44	16.11	16.11	16.11	4.89	5.16	5.32	5.32
F1N-0	0.00	0.12	0.15	0.15	1.28	2.76	4.13	5.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.19	0.19	0.19
F1N-12	4.44	4.70	4.95	5.21	36.05	40.07	40.83	41.43	12.09	13.07	13.63	14.22	5.21	5.56	5.71	5.71
F1N-36	5.74	5.74	5.74	5.74	33.22	38.04	38.99	39.44	10.69	12.85	13.91	14.76	6.11	7.11	7.22	7.22
F1N-61	5.89	6.03	6.24	6.31	27.54	30.85	31.46	31.91	17.79	18.24	18.24	18.24	5.86	6.07	6.17	6.20
F1-8-11	5.13	5.39	5.44	5.44	40.11	46.36	47.61	47.97	16.69	17.71	17.91	18.02	5.34	5.47	5.52	5.52
F1-8-22	0.29	0.44	0.44	0.44	37.42	43.33	44.89	45.39	15.19	16.46	16.75	17.01	4.71	4.79	4.79	4.79
F1-53d912	0.33	0.59	0.97	1.65	6.22	12.61	17.91	24.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.46	0.84	1.14
F1-53d86	4.42	4.54	4.54	4.54	26.67	31.13	32.37	32.62	13.18	14.05	14.14	14.14	3.78	3.89	4.02	4.02
F2-0m15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.68	1.41	2.04	3.00	0.07	0.11	0.22	0.45	0.23	0.28	0.31	0.31
F1-0m15	0.00	0.00	0.00	0.00	2.90	3.58	3.85	3.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F1N-0m15	0.00	0.00	0.00	0.00	3.73	7.46	9.76	12.34	0.00	0.00	0.00	0.00	1.14	1.53	1.82	2.29
F1-37m15	0.00	0.09	0.09	0.09	3.79	5.67	6.80	8.03	0.33	0.54	0.66	0.92	0.85	1.25	1.49	1.84



**Tabela 3.23** – Selectividade na separação oxigénio/azoto e dióxido de carbono/metano após 30, 100, 200 e 400s.

Amostra	V(O <sub>2</sub> )/V(N <sub>2</sub> )				V(CO <sub>2</sub> )/V(CH <sub>4</sub> )			
	30s	100s	200s	400s	30s	100s	200s	400s
F1-0	1.22	1.87	1.12	1.06	5.57	5.65	5.48	5.24
F1-37	0.92	0.92	0.92	0.92	2.04	2.32	2.39	2.44
F1-53	0.95	0.95	0.95	0.95	2.36	2.57	2.59	2.61
F1-76	0.83	0.83	0.83	0.83	1.55	1.83	1.93	1.98
F2-0	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞
F2-26	0.88	0.86	0.87	0.87	2.38	2.53	2.56	2.57
F2-48	0.95	0.95	0.95	0.95	2.10	2.31	2.35	2.37
F2-74	0.98	1.02	1.06	1.06	1.79	2.00	2.07	2.08
F1N-0	∞	1.62	1.29	1.29	∞	∞	∞	∞
F1N-12	1.17	1.18	1.15	1.09	2.98	3.06	2.99	2.91
F1N-36	1.06	1.23	1.26	1.25	3.10	2.96	2.80	2.67
F1N-61	0.99	1.00	0.99	0.98	1.54	1.69	1.72	1.75
F1-8-11	1.04	1.01	1.01	1.01	2.40	2.61	2.65	2.65
F1-8-22	16.00	10.87	10.87	10.87	2.46	2.63	2.68	2.66
F1-53d912	0.25	0.78	0.87	0.69	∞	∞	∞	∞
F1-53d86	0.85	0.85	0.88	0.88	2.02	2.21	2.29	2.31
F2-0m15	∞	∞	∞	∞	9.50	13.00	9.41	6.64
F1-0m15	a)	a)	a)	∞	∞	∞	∞	∞
F1N-0m15	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞
F1-37m15	∞	13.25	15.75	19.50	1.43	10.39	10.25	8.69

a) indeterminado

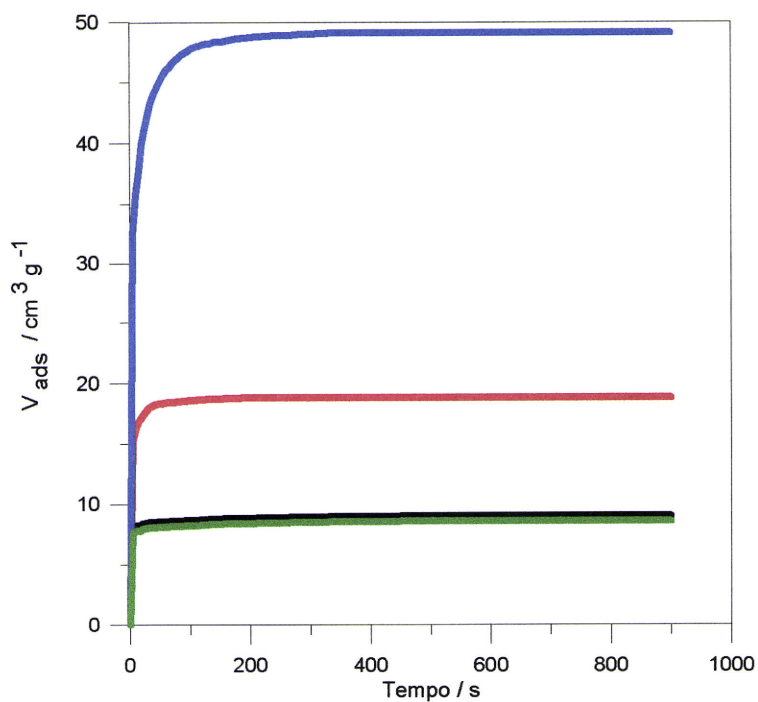
A análise dos resultados pode ser dividida em duas partes. Por um lado, temos as amostras de fibras de carbono activadas que não possuem qualquer efeito de peneiro molecular e, por outro lado, as fibras carbonizadas e as amostras modificadas onde em alguns casos podemos observar efeitos de peneiro molecular. Tal como é facilmente observável nos dados da tabela 3.23 relativos à selectividade.

As curvas das cinéticas de adsorção das fibras de carbono activadas podem ser observadas no anexo A4 sendo aqui mostrado apenas como exemplo a representação da amostra F1-53 (figura 3.81). Podemos verificar que estes materiais apresentam velocidades de adsorção bastante elevadas com a obtenção de um patamar a partir de cerca de 100s para CO<sub>2</sub> e 30s para os restantes gases. Com base nestas representações e nos resultados das tabelas 3.22 e 3.23 é visível que, de facto, estes materiais não possuem qualquer capacidade para separar os gases em estudo apresentando, respectivamente, os valores de selectividade nas separações O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de aproximadamente 1 e 2. De realçar a elevada capacidade de adsorção mostrada pela maior parte das amostras o que é inerente ao facto de o volume microporoso das amostras poder ser considerado elevado para este tipo de materiais (ver tabela 3.4, secção 3.2.3.1). Estes resultados podem ser justificados pelo facto de a largura média dos poros, avaliada pelo valor de  $L_0$  (ver tabela 3.4), permitir a livre entrada das moléculas dos gases estudados, tal como se pode verificar através da comparação dos diâmetros cinéticos dos gases, indicados na tabela 3.21, com os valores de  $L_0$ . Assim, os efeitos cinéticos que permitiriam efectuar a separação pelas velocidades de adsorção estão ausentes e, portanto, a adsorção é determinada por fenómenos de equilíbrio associados às características físico-químicas dos gases e à estrutura porosa e química dos materiais.

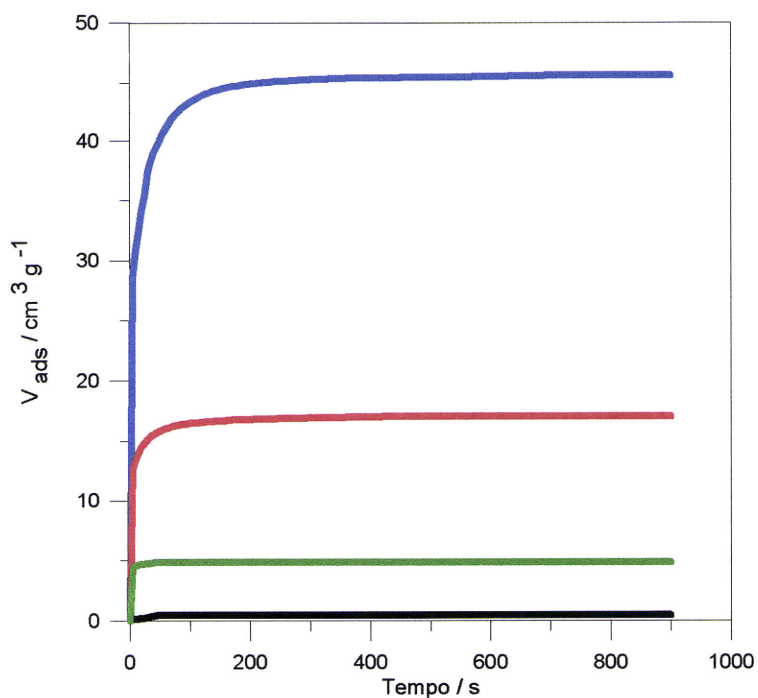
A única excepção é a amostra F1-8-22 (figura 3.82) que possui algum efeito de peneiro molecular na separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, pois tem uma selectividade cinética de 16.00 para o tempo de 30s e de 10.87 para os restantes tempos da tabela 3.20. É ainda de realçar que a selectividade máxima toma o valor 44.45 e é atingida logo após 5s de contacto. Estes valores devem-se a efeitos de equilíbrio de adsorção e não a efeitos cinéticos pois, como já se disse, o valor de  $L_0$  não permite, em princípio, a separação

de oxigénio e azoto pelo efeito cinético. Esta amostra, a par da selectividade já referenciada, possui uma capacidade de adsorção de oxigénio de  $4.45\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  para o tempo de 5s ao qual se atinge a selectividade máxima e de  $4.79\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  quando se atinge o patamar na cinética de adsorção (ver tabela 3.22). Estes valores podem ser considerados aceitáveis para uma possível aplicação na separação destes gases, na medida em que são similares aos encontrados em outros estudos já publicados [85, 158, 168, 353]. O facto de o azoto ter dificuldade em ser adsorvido, e que leva à selectividade já abordada, pode ser devido a vários factores tais como impedimentos estéricos ou interacções do quadropólo do azoto com os grupos funcionais localizados nas entradas dos poros. Esta amostra pode ter também uma maior afinidade pelo oxigénio devido à sua estrutura química apresentar menor quantidade de grupos oxigenados (ver secção 3.2.3.2) e, portanto, ser mais receptiva a este gás.

Nas fibras de carbono activadas podemos observar que a quantidade de metano adsorvida é maior do que a quantidade de azoto e oxigénio, isto apesar de a sua dimensão cinética ser também maior (tabela 3.21). Esta observação pode ser explicada pelo facto de a largura média dos poros permitir a livre entrada de todos os gases estudados, isto é, a adsorção será comandada pelas propriedades de equilíbrio dos gases e não pelos fenómenos cinéticos. A mesma ordenação para a capacidade máxima de adsorção foi verificada por Kawabuchi e colaboradores [353] em fibras de carbono activadas obtidas a partir de piche com  $L_0$  igual a  $1.36\text{nm}$  e por Vyas e colaboradores [163]. Outra explicação pode ser dada pelo facto de a molécula de metano ser maior do que as restantes e poder, por isso, conseguir ter uma adsorção incrementada devido às sobreposições dos potenciais provocadas pelas paredes dos poros. As restantes moléculas sendo mais pequenas sentem em menor extensão este efeito. Para além disso Vyas e colaboradores [163] afirmam que os valores observados são o reflexo de os estudos terem sido realizados a  $25^\circ\text{C}$  e de a temperatura crítica do dióxido de carbono ter o valor  $31^\circ\text{C}$  e a do metano  $-83^\circ\text{C}$ , enquanto que o azoto e o oxigénio têm temperaturas críticas muito baixas.



**Fig. 3.81** – Cinéticas de adsorção de O<sub>2</sub> (verde), N<sub>2</sub> (preto), CH<sub>4</sub> (vermelho) e CO<sub>2</sub> (azul) a 25°C na amostra F1-53.



**Fig. 3.82** – Cinéticas de adsorção de O<sub>2</sub> (verde), N<sub>2</sub> (preto), CH<sub>4</sub> (vermelho) e CO<sub>2</sub> (azul) a 25°C na amostra F1-8-22.

Em relação às fibras carbonizadas podemos verificar, quer da tabela 3.22 quer das figuras 3.83 e 3.84, que nas amostras F1N-0 e F2-0 a capacidade de adsorção é bastante baixa e, portanto, podemos concluir que estes não são bons materiais para realizar as separações testadas. Para além disso, é visível na figura 3.84 que para o dióxido de carbono ocorre uma adsorção continuada do gás com algumas oscilações ao longo do tempo de contacto com o sólido. Este facto pode indicar a presença de bastantes restrições e de carbono desorganizado as quais provocam restrições significativas na difusão do gás. De notar que a elevada selectividade mostrada na tabela 3.23, com a existência de valores infinitos, é o resultado de nesses casos a adsorção de azoto e metano ser nula. Em virtude de, como já se fez referência, esta elevada selectividade não ser acompanhada de uma capacidade de adsorção razoável estes materiais não podem ser utilizados como peneiros moleculares. Contudo, podemos considerá-los como bons candidatos a serem modificados, por exemplo por tratamento térmico, por forma a ser melhorada a capacidade de adsorção.

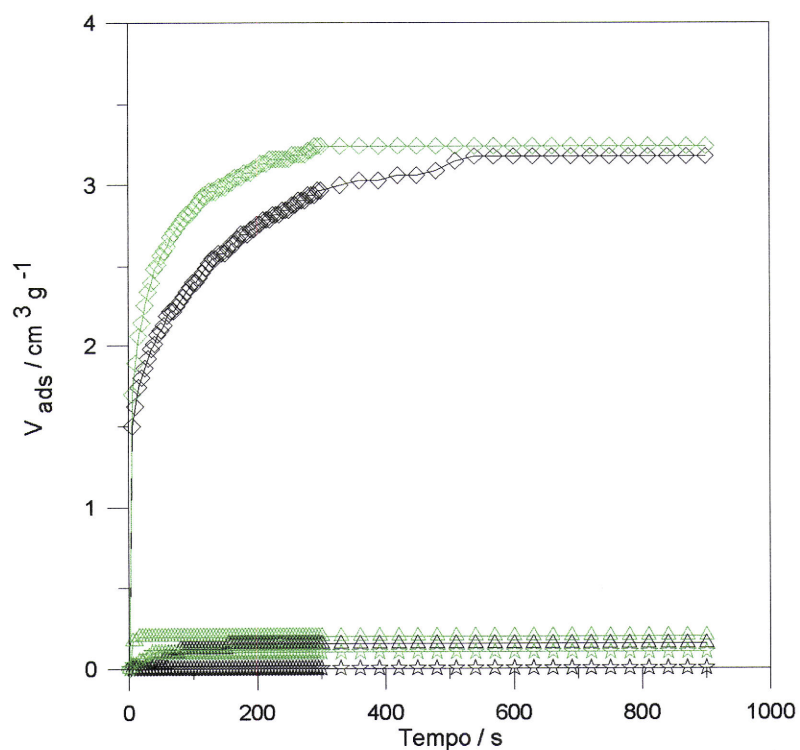
No que diz respeito à amostra F1-0 podemos constatar que os perfis de adsorção dos gases apresentam valores aceitáveis para a capacidade de adsorção, nomeadamente de dióxido de carbono que atinge o valor de  $29.25\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  após 400s de contacto. De notar que estes resultados são coerentes com o facto de das amostras de fibras carbonizadas só a amostra F1-0 apresentar adsorção de azoto a 77K (ver secção 3.2.3.1). Esta amostra revela, respectivamente para as separações  $\text{O}_2/\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , selectividade com valores próximos de 1.5 e de 5.5. No primeiro caso podemos considerar a selectividade como bastante baixa enquanto que no segundo o valor apresentado pode ser considerado pequeno na medida em que na literatura são citados valores entre 6-12 [167], 3-27 [163], 3-50 [155, 166] e 127 [85]. Mais uma vez a pequena separação conseguida não é provocada em larga escala por restrições cinéticas, dado que esta amostra apresenta o valor de  $L_0$  de 0.741nm (tabela 3.4, secção 3.2.3.1), sendo provavelmente devida a fenómenos de equilíbrio. De notar que outros autores também apresentam resultados similares como, por exemplo, Kawabuchi e colaboradores [160] que mostraram que a separação  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  pode ser baseada não só na diferença de tamanho como também nas



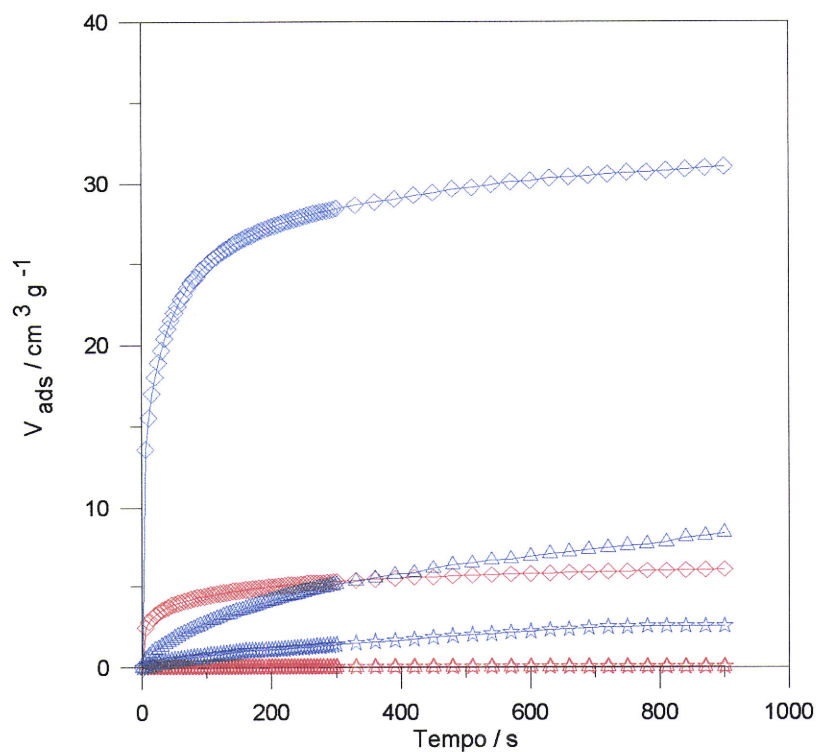
diferentes características químicas das moléculas referindo Mochida e colaboradores [167] que a molécula de  $\text{CO}_2$  é mais ácida do que a de  $\text{CH}_4$ . Estes factos podem de alguma forma justificar os nossos resultados na medida em que os nossos materiais são básicos. Para além disso há também a considerar as propriedades de equilíbrio dos dois gases nomeadamente as suas temperaturas críticas e o facto de os ensaios terem decorrido a  $25^\circ\text{C}$ , tal como atrás já se fez referência.

Os resultados obtidos nas amostras das fibras carbonizadas tratadas termicamente durante 15 minutos em microondas mostram que a capacidade de adsorção e a selectividade sofreram modificações que em alguns casos são bastante significativas, tal como pode ser observado nas tabelas 3.22 e 3.23 e também nas figuras 3.83 a 3.86. Assim, na amostra F1-0 o tratamento em microondas provoca uma diminuição acentuada na capacidade máxima de adsorção verificando-se, nas condições estudadas, adsorção nula de metano, oxigénio e azoto. Para o dióxido de carbono esta capacidade é reduzida em cerca de 80%. Nesta condições, a selectividade para separar o dióxido de carbono dos restantes gases é infinita. Apesar da capacidade máxima de adsorção de dióxido de carbono ser baixa (cerca de  $4\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) ela é bastante rápida nas condições de pressão e temperatura estudadas com a obtenção do equilíbrio após cerca de 2 minutos de contacto do gás com a amostra. Esta questão pode ser importante para um possível estudo de aplicação deste material em, por exemplo, separações gasosas por PSA ou outra técnica similar.

Podemos concluir que nesta amostra o tratamento térmico provocou a diminuição da largura média dos poros, resultado também obtido no tratamento das fibras de carbono activadas (ver secção 3.3.1.2), que devido às características adsorptivas mostradas nos leva a afirmar que a largura média dos poros passou a estar entre 0.330 e 0.346nm originando a separação cinética já descrita e visível nas figuras 3.85 e 3.86.



**Fig. 3.83** – Cinéticas de adsorção a 25°C de O<sub>2</sub> (verde) e N<sub>2</sub> (preto) nas amostras F1-0 (◇), F1N-0 (△) e F2-0 (★).



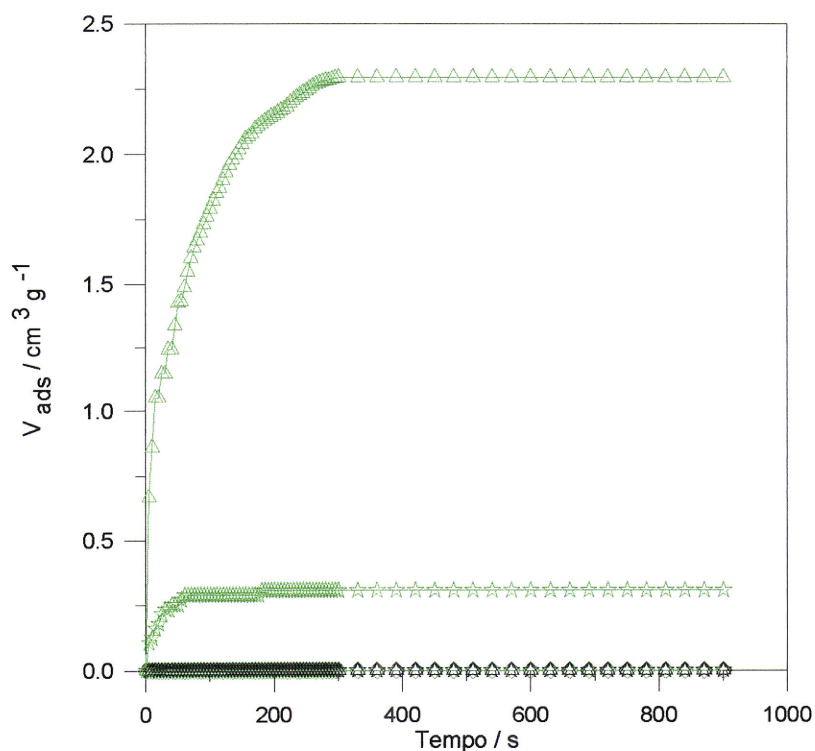
**Fig. 3.84** – Cinéticas de adsorção a 25°C de CO<sub>2</sub> (azul) e CH<sub>4</sub> (vermelho) nas amostras F1-0 (◇), F1N-0 (△) e F2-0 (★).

Nos casos das amostras F1N-0 e F2-0 o tratamento térmico em microondas aumenta na generalidade a capacidade máxima de adsorção dos gases indicando desta forma um alargamento da largura média dos poros. Este resultado é justificável pois estas amostras possuíam bastante carbono desorganizado que parcialmente foi agora removido. Contudo, nem todas as constricções e carbono desorganizado foram removidos tal como o prova a adsorção ainda lenta de dióxido de carbono indicada pela adsorção continuada do gás ao longo do tempo da experiência (figura 3.86)

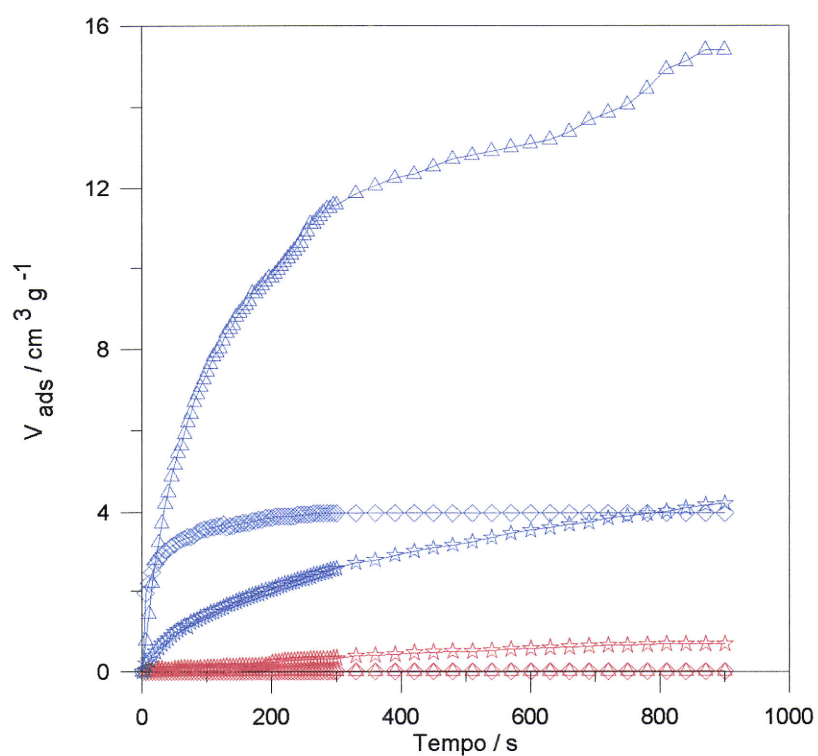
A amostra F2-0m15, apesar de registar um aumento da capacidade de adsorção de dióxido de carbono e oxigénio em cerca de 80 a 100%, continua a apresentar valores extremamente pequenos, na ordem de  $0.31\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  para o oxigénio e  $3.00\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  para o dióxido de carbono. Esta amostra adsorve quantidades diminutas de metano e continua a garantir a adsorção nula de azoto. Assim, apesar da selectividade na separação  $\text{O}_2/\text{N}_2$  assumir novamente um valor infinito e de a separação  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  ter o valor aceitável de 13.00, esta amostra não apresenta boas características para ser utilizada como peneiro molecular devido às baixas capacidades de adsorção.

A fibra F1N-0m15 fornece resultados bastante interessantes no que diz respeito à possibilidade da sua utilização em separações gasosas. Esta amostra não adsorve nem azoto nem metano o que faz com que as selectividades estudadas tomem o valor infinito, tal como pode ser observado na tabela 3.23. Este facto associado aos valores das capacidades de adsorção de dióxido de carbono e oxigénio, que a 400s se situam respectivamente em 12.34 e  $2.29\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , levam a perspectivas interessantes para a sua aplicabilidade. Os resultados da separação  $\text{O}_2/\text{N}_2$  são bastante melhores do que para a separação  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  na medida em que a adsorção de oxigénio é bastante mais rápida do que a de dióxido de carbono, o que é visível nas figuras 3.85 e 3.86, conseguindo-se atingir no primeiro caso o equilíbrio a cerca de 300s enquanto que no segundo existe uma adsorção continuada de gás. Em relação às capacidades de adsorção verificadas, quando comparadas com outras





**Fig. 3.85** – Cinéticas de adsorção a 25°C de O<sub>2</sub> (verde) e N<sub>2</sub> (preto) nas amostras F1-0m15 (◇), F1N-0m15 (△) e F2-0m15 (★).



**Fig. 3.86** – Cinéticas de adsorção a 25°C de CO<sub>2</sub> (azul) e CH<sub>4</sub> (vermelho) nas amostras F1-0m15 (◇), F1N-0m15 (△) e F2-0m15 (★).

referidas na literatura, podemos afirmar que a capacidade verificada para o dióxido de carbono fica aquém dos valores da literatura que normalmente se situam entre 30 e  $40\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  [85, 155, 158, 166, 167]. Por outro lado, a capacidade registada para o oxigénio é próxima do limite inferior publicado em vários trabalhos onde são utilizadas fibras de carbono activadas obtidas a partir de piche com e sem deposição de carbono por pirólise de benzeno,  $3\text{-}8\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  [155, 163, 166].

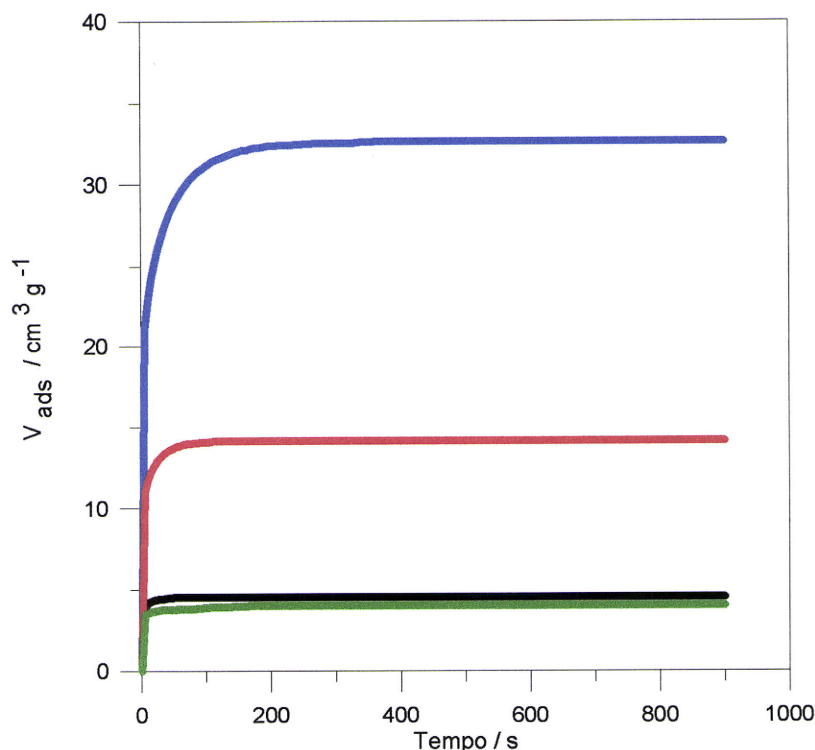
A amostra F1-37m15 é de todas as amostras a que apresenta um valor menor de  $L_0$  ( $0.560\text{nm}$ ) sendo de notar que o tratamento térmico em microondas a que esta amostra foi submetida levou a uma diminuição significativa da capacidade de adsorção de metano e dióxido de carbono, respectivamente, em cerca de 95 e 85% e que corresponde aos valores máximos de  $0.92$  e  $8.03\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ . A capacidade de adsorção de oxigénio após 400s de contacto passou de  $2.21$  para  $1.84\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  que se traduz numa perda de 16%, enquanto que a adsorção de azoto verificou-se ser nula para 30s após o que passou a ter o valor de  $0.09\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ . Estes resultados podem ser observados na tabela 3.22 e podem ser justificados pelo decréscimo do valor de  $V_s$  (tabela 3.13, secção 3.3.1.2) de  $0.18$  para  $0.09\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ .

Na tabela 3.23 podem ser observados os valores da selectividade obtidos para F1-37m15 que, em relação à amostra não tratada F1-37, aumentam para as duas separações, registando-se os valores de  $10.39$  para  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  a 100s e de  $19.50$  para  $\text{O}_2/\text{N}_2$  a 400s. Estes valores ficam a dever-se às baixas adsorções de azoto e metano e não a elevadas capacidades para adsorver dióxido de carbono e oxigénio. Assim, podemos concluir que esta amostra não apresenta características mínimas para poder ser considerada em aplicações de peneiro molecular para as separações estudadas.

No que diz respeito aos estudos realizados nas amostras após deposição de carbono por pirólise de benzeno, nomeadamente F1-53d86 e F1-53d912, podemos dizer que em relação à primeira, quando comparamos os seus resultados com os obtidos na amostra F1-53, não se registam alterações significativas nos valores da selectividade nem na forma das cinéticas de adsorção a  $25^\circ\text{C}$  (ver tabela 3.23 e

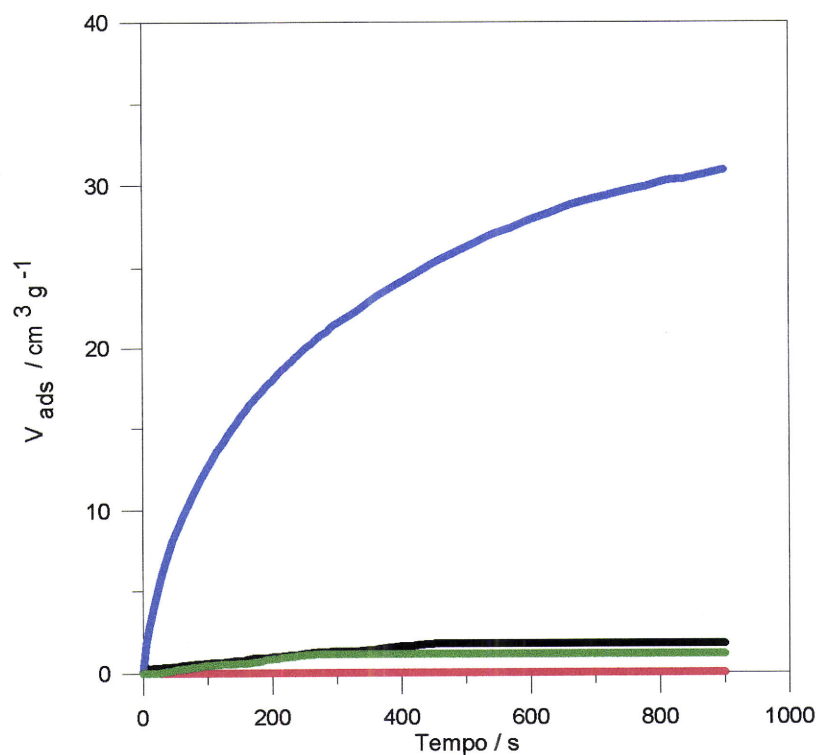
figuras 3.81 e 3.87). A diminuição de 20 a 50% verificada nas capacidades máximas de adsorção dos gases estudados, inscritas na tabela 3.22, é o resultado da redução das propriedades porosas após CVD<sub>b</sub>, evidenciadas na tabela 3.19 da secção 3.3.2. Assim, podemos concluir que o tratamento CVD<sub>b</sub> a 800°C durante 10 minutos sob fluxo de azoto de 60cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> realizado na amostra F1-53 não melhoraram o desempenho da mesma nas separações gasosas estudadas.

Em relação à amostra F1-53d912 que apresentava histerese a baixas pressões na isotérmica de adsorção/desadsorção de azoto a 77K (figura 3.79, secção 3.3.2), de facto confirmou-se a existência de propriedades de peneiro molecular na separação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Como pode ser verificado nas tabelas 3.22 e 3.23 e na figura 3.88 a selectividade apresentada para esta separação tem um valor infinito, dado que nestas condições não adsorve metano, sendo a capacidade de adsorção de dióxido de carbono considerada aceitável (cerca de 25cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>). Pelo contrário a separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> não sofreu qualquer incremento. A deposição de benzeno ocorreu nas paredes dos poros e, portanto, levou a uma perda da capacidade de adsorção do dióxido de carbono em cerca de 50%. Este valor pode ser considerado bastante aceitável na medida em que foi encontrado por outros autores que a deposição de carbono por pirólise de benzeno aumentava a selectividade na separação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> apesar de a capacidade máxima de adsorção de CO<sub>2</sub> ter diminuído para cerca de 80% [160] do valor antes do tratamento em resultado da deposição se ter processado nas paredes dos poros e, portanto, do volume microporoso ter diminuído [159, 160, 166, 353].



**Fig. 3.87** – Cinéticas de adsorção de O<sub>2</sub> (verde), N<sub>2</sub> (preto), CH<sub>4</sub> (vermelho) e CO<sub>2</sub> (azul) a 25°C na amostra F1-53d86.

Desta forma, podemos concluir que é possível utilizar a amostra F1-53d912 na separação cinética de dióxido de carbono e metano a qual provavelmente não é só devida a efeitos cinéticos como também a efeitos de equilíbrio, tal como já se fez referência. De acordo com a figura 3.88 podemos verificar que a adsorção de dióxido de carbono é relativamente lenta verificando-se uma adsorção continuada ao longo do tempo da experiência. Uma vez que não se regista a adsorção de metano esta aparente desvantagem pode ser ultrapassada nos processos de PSA onde se podem utilizar pressões maiores das utilizadas neste trabalho. O facto desta amostra conseguir efectuar esta separação pode significar que ela tem poros com largura média entre 0.33 e 0.38nm



**Fig. 3.88** – Cinéticas de adsorção de  $\text{O}_2$  (verde),  $\text{N}_2$  (preto),  $\text{CH}_4$  (vermelho) e  $\text{CO}_2$  (azul) a 25°C na amostra F1-53d912.



ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO.



## 4 - CONCLUSÕES

Como conclusão mais relevante podemos afirmar que as fibras de carbono activadas preparadas a partir de fibras acrílicas têxteis comerciais, cedidas por FISIFE-Fibras Sintéticas de Portugal, apresentam propriedades físicas e químicas bastante interessantes. Assim, com base no trabalho efectuado é lícito afirmar que a FISIFE tem agora a possibilidade de expandir a sua actividade comercial e explorar novos mercados.

O processo de produção das fibras de carbono activadas estudado envolve uma estabilização dos precursores seguida de uma carbonização e posterior activação, de acordo com as condições já descritas neste trabalho. No decorrer das duas primeiras etapas é possível concluir que a estrutura química dos precursores evolui através de reacções de ciclização e desidrogenação desde a cadeia polimérica linear até uma estrutura aromática mais complexa. A ciclização tem início em primeiro lugar, e a temperaturas mais baixas, em virtude de ser cineticamente mais favorável, a temperaturas mais elevadas vão ocorrer ambas as reacções em simultâneo. Esta sequência pode ser explicada pelo facto de no período inicial a reacção de ciclização ser catalisada pelo ião acetato que se liberta por acção do calor a partir do copolímero acetato de vinilo. O acetato vai executar um ataque nucleófilo a um grupo nitrilo adjacente dando início à ciclização (ver figura 3.7 secção 3.1). Durante a estabilização/carbonização é possível identificar por FTIR e análise da composição elementar a perda dos grupos associados aos precursores (acrilonitrilo e acetato de vinilo) e a formação de alguns grupos funcionais, nomeadamente iminas, aminas, carbonilos de várias origens, grupos -OH (livre e em fenol), amidas e éter aromático como pode ser observado nas figuras 3.9 a 3.11 da secção 3.1. De notar que no final do processo as fibras carbonizadas possuem uma elevada percentagem de azoto (>4%) e rendimento relativamente elevado (50-52%) o que permite ter algum optimismo na rentabilidade do processo industrial para a produção deste tipo de materiais.



No que diz respeito à activação física com dióxido de carbono podemos concluir que a velocidade de activação segue uma reacção de ordem zero, verificando-se a existência de relações lineares entre o grau de queima e o tempo de activação. Foi também possível concluir que a activação ocorre segundo dois regimes de reactividade. Para a activação a 800°C da fibra F1 cada regime apresenta os valores de 3.7 e 1.2%h<sup>-1</sup>, respectivamente, para grau de queima inferiores e superiores a 50%. Para a activação a 900°C esta separação ocorre para graus de queima de cerca de 40% tomando a reactividade o valor de 5.5%h<sup>-1</sup> acima deste grau de queima e abaixo os valores de 20.2, 17.1 e 13.5%h<sup>-1</sup>, respectivamente, para as fibras F1, F1N e F2. Com base nestes resultados coloca-se como hipótese que a activação tenha lugar pela remoção de carbono desorganizado no primeiro regime seguida da reorganização das estruturas microcristalinas por ataque do agente activador às folhas aromáticas e que constitui o segundo regime. De notar a existência de uma mudança brusca da reactividade para graus de queima inferiores e superiores a 40-50% a qual é acompanhada da mesma alteração de comportamento de outros parâmetros tais como estrutura porosa e microcristalina.

As fibras de carbono activadas obtidas no decorrer deste trabalho são todas microporosas com áreas externas diminutas tal como o prova as isotérmicas de adsorção de azoto a 77K que, segundo a classificação da IUPAC, são todas do tipo I com patamar de baixo declive (ver figuras 3.16 a 3.19 secção 3.2.3.1). Da análise destas isotérmicas pelos métodos  $\alpha_s$ , DR e BET podemos concluir que com o aumento do grau de queima vai ocorrer um aumento da largura média dos poros e do volume microporoso, com o surgimento de microporos primários e secundários.

A fibra F1 activada a 900°C mostra um comportamento pouco vulgar neste tipo de materiais na medida em que até grau de queima de cerca de 40% apresenta volume microporoso aproximadamente constante e igual a cerca de 0.17cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> após o que se regista um súbito incremento dos valores para 0.53cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> para graus de queima entre 40 e 53%. Este comportamento sugere que, para amostras com baixo grau de queima, a maior parte dos poros estão bloqueados com carbono desorganizado e que com o aumento da activação vai existir uma determinada altura em que a

porosidade se torna rapidamente acessível devido à reorganização das microcristalites, mostrada pelos resultados de difracção de raios X, e pela remoção das constricções associadas ao carbono desorganizado. Este comportamento provoca a mudança brusca já referida. As fibras F1N e F2 mostram atitude semelhante, contudo, com uma alteração menos pronunciada dos valores.

As amostras com graus de queima mais baixos apresentam características porosas com valores de  $L_0$  de aproximadamente 0.7nm,  $V_s$  com valores entre 0.17 e 0.30cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> e área aparente BET entre 300 e 700m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Para graus de queima elevados os valores são, respectivamente, de cerca de 1.2nm, 0.60cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> e 1200m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Desta forma, é admissível concluir que as fibras de carbono activadas por nós produzidas apresentam propriedades porosas que podem ser comparadas favoravelmente com as fibras de carbono activadas obtidas a partir de poliacrilonitrilo de origem não têxtil, kevlar e nomex.

Para além da estrutura porosa, também a natureza química das fibras de carbono activadas produzidas revelou características interessantes na medida em que foram obtidos materiais básicos com ponto de carga zero (pcz) de aproximadamente 10 para as amostras com maior grau de queima. Estas características básicas são devidas à acção de grupos pirona e dos electrões  $\pi$  deslocalizados sendo que, para amostras com baixo teor em oxigénio, o mecanismo preponderante na determinação das propriedades ácido/base dos materiais é devido aos electrões  $\pi$  enquanto que para amostras com teor em oxigénio mais elevado o mecanismo mais relevante é atribuído aos grupos pirona. Interessante é notar que os grupos funcionais azotados, apesar da sua natureza básica, não são determinantes para as características ácido/base dos materiais.

Por FTIR foi possível concluir que as fibras de carbono activadas registam a formação de aminas, amidas, grupos –OH (livres e fenol), lactonas e outros carbonilos e pironas, sendo também detectada a presença de grupos nitro na fibra F1 activada a 800°C. A quantidade relativa destes grupos difere de amostra para amostra, não sendo possível estabelecer tendências gerais na evolução dos grupos

superficiais ao longo da activação de cada fibra. Esta impossibilidade é originada pelas flutuações das respectivas bandas de absorção provocadas pela reorganização e rearranjo dos materiais devido à perda de grupos por queima de material e à exposição de novos heteroátomos os quais podem formar novos grupos por reacção com o dióxido de carbono.

A estrutura microcristalina dos materiais produzidos, determinada por difracção de raios X, apresenta as fibras de carbono activadas como sendo constituídas por microcristalites de natureza turboestrática com valores de  $d_{002}$  de aproximadamente 0.360nm e dimensão das microcristalites com valores de  $L_a$  entre 4 e 7nm e de  $L_c$  entre 1.1 e 1.3nm, apresentando um número médio de folhas aromáticas por camada ( $N_p$ ) entre 3.1 e 3.7. Estes valores são similares aos encontrados para fibras de carbono activadas a partir de nomex, de tamanho superior às obtidas a partir de piche e de menor tamanho das fibras produzidas com a utilização de kevlar como precursor. Também aqui podemos verificar a mudança brusca dos valores de  $L_c$  e de  $N_p$  para graus de queima inferiores e superiores a 40%. Cruzando estes resultados com os resultados da evolução da porosidade ao longo da activação é possível concluir que o alargamento da largura média dos poros tem também origem na diminuição do número médio de folhas aromáticas por microcristalite, pois estas constituem as paredes dos poros (ver figura 3.50 secção 3.2.3.3). De notar também que à medida que o grau de queima se torna mais elevado os valores de  $L_c$  sofrem uma diminuição enquanto que os valores de  $L_a$  aumentam.

Através de microscopia electrónica de varrimento é possível confirmar que de facto os materiais são de natureza fibrosa em que o perfil original dos precursores em forma de feijão é mantido ao longo da activação. Os precursores apresentam perfis de tamanho aproximado de 27x20 $\mu$ m para F1 e F1N e de 23x16 $\mu$ m para F2 que com o aumento do grau de queima das amostras vai sofrer um encolhimento da ordem de 30 a 50%. De notar que a fibra F2 apresenta comportamento diferenciado na medida em que, ao contrário das restantes, para graus de queima baixos quase não ocorre encolhimento. Para graus de queima mais elevados as três fibras apresentam comportamento semelhante. Este facto é coerente com os valores determinados

para a reactividade, na medida em que no segundo regime as três fibras apresentam a mesma velocidade de activação enquanto que no primeiro regime, que ocorre a graus de queima mais baixos, a fibra F2 possui a menor velocidade de activação.

Podemos também concluir que, no caso dos precursores utilizados, quer as condições utilizadas na estabilização/carbonização/activação quer a natureza exacta do precursor e a tecnologia utilizada na sua preparação vão influenciar o comportamento destes materiais ao longo do processo de formação das fibras de carbono activadas e, por conseguinte, modelar as características porosas, químicas e microcristalinas das fibras obtidas.

Na modificação de fibras de carbono activadas, fibras carbonizadas e carvões activados comerciais mesoporosos por tratamento térmico em microondas podemos concluir que em todos os casos a química superficial é significativamente alterada com a obtenção de materiais de maior basicidade. Contudo, de assinalar que em relação às características porosas podemos observar comportamentos distintos. Por um lado, os carvões activados comerciais não sofrem transformações de realce enquanto que por outro as fibras de carbono activadas registam modificações significativas.

Com base nos estudos realizados nas fibras carbonizadas e carvões activados foi possível concluir que as maiores alterações no pcz das amostras se obtinham com 15 minutos de tratamento em microondas nas condições operacionais utilizadas. A transformação da química superficial é efectuada pela remoção e/ou diminuição de grupos ácidos (grupos OH e carbonilos, nomeadamente fenol e lactonas) e pela introdução de grupos básicos (pirona), tudo isto em conjugação com a acção determinante dos electrões  $\pi$  deslocalizados. O estudo de reoxidação ao ar das amostras durante cinco meses provou que as amostras são estáveis e que neste período de tempo resistem ao envelhecimento mantendo sensivelmente as mesmas características químicas e propriedades ácido/base.

O tratamento térmico em microondas das fibras de carbono activadas a par das modificações químicas que levaram à obtenção de amostras com pcz próximo de 11 provocou também uma diminuição da largura média dos poros e do volume microporoso, causada pelo encolhimento dos materiais e rearranjo das microcristalites.

De realçar o elevado pcz obtido e o facto de após o tratamento todas as amostras apresentarem o mesmo valor, independente dos respectivos valores iniciais de pcz.

Com o tratamento em microondas a quantidade de oxigénio presente nas fibras diminui drasticamente devido à libertação de grupos funcionais com oxigénio, termicamente mais instáveis. Paralelamente foi também possível identificar por FTIR que, ao nível dos grupos funcionais, o tratamento em microondas provocou uma modificação nos grupos amida e/ou amina, a eliminação dos grupos fenol, alterações na quantidade relativa de carbonilos e  $\text{-OH}$  livre e um aumento generalizado dos grupos pirona.

A semelhança dos valores de pcz obtidos nas amostras após os tratamentos pode ser justificada pelo facto de a maioria dos grupos funcionais serem removidos no decorrer do tratamento térmico, permanecendo nos materiais algum azoto e oxigénio incluído dentro dos anéis aromáticos na forma de grupos funcionais básicos. Esta situação, acrescida da formação de grupos pirona por reoxidação ao ar das amostras, origina um aumento dos valores de pcz. Apesar de a concentração absoluta dos grupos básicos poder variar de amostra para amostra foi confirmado por FTIR que a natureza química das amostras é bastante similar o que pode de alguma forma justificar que todas tenham também valores semelhantes de pcz. Em conjugação com estes factores deve também ser referida a importância da contribuição dos electrões  $\pi$  para a basicidade dos materiais, nomeadamente devido ao facto de a relação atómica O/C diminuir após o tratamento, o que favorece a acção básica dos electrões  $\pi$  pela sua menor localização.

Em conclusão podemos afirmar que o tratamento térmico em microondas é um método bastante eficaz na transformação química dos materiais com a obtenção de amostras de elevada basicidade, mesmo a partir de fibras de carbono activadas com baixo grau de queima. Para além deste facto apresenta também as vantagens de ser rápido e economicamente mais favorável do que o tratamento em forno eléctrico convencional. O facto de se atingirem temperaturas de cerca de 900-1000°C em aproximadamente dois minutos resulta numa redução dos custos do processo nomeadamente em poupança de energia e gases.

A deposição de carbono por pirólise de benzeno (CVD<sub>b</sub>) não teve lugar de acordo com o regime cinético mais favorável o que originou uma diminuição quer da largura média dos poros quer do volume microporoso e da área aparente BET. Este decréscimo é o resultado de a deposição ter ocorrido nas paredes dos poros e não na sua abertura, como seria desejado.

Através da realização de estudos da cinética de adsorção dos respectivos gases a 25°C foram testadas amostras seleccionadas no que diz respeito à capacidade para efectuar as separações gasosas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Podemos concluir que, na generalidade, as fibras de carbono activadas e as fibras carbonizadas não possuem qualquer efeito de peneiro molecular. Contudo, a amostra F1-8-22 constitui a excepção pois apresenta a capacidade para efectuar a separação O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de um modo considerado bastante aceitável na medida em que possui uma selectividade máxima de 44.45 após 5s de contacto do gás com a amostra registando nesse ponto a capacidade máxima de adsorção de oxigénio de 4.45cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. Concluimos também que esta separação é governada por fenómenos de equilíbrio e de forças de adsorção diferenciadas para cada gás e não por propriedades cinéticas.

Podemos verificar que o tratamento térmico em microondas provocou uma diminuição acentuada na capacidade máxima de adsorção dos gases e, portanto, parece não ser um bom método para o melhoramento de materiais no sentido de produzir peneiros moleculares de carbono. É contudo, de registar o interessante facto de a amostra F1-0m15 só adsorver dióxido de carbono e de esta adsorção ser

bastante rápida com a obtenção de equilíbrio após dois minutos de contacto do gás com a amostra. Melhores resultados são obtidos através de CVDb na medida em que a amostra F1-53d912 provou ser capaz de separar  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  com selectividade infinita e capacidade de adsorção máxima de dióxido de carbono de  $25\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ . Em virtude deste facto ficamos com a sensação de que a capacidade de peneiro molecular pode ser bastante mais incrementada através da optimização das condições de CVDb.





ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO.

## 5 – PROPOSTAS PARA TRABALHO FUTURO

A escrita da dissertação para obtenção do grau de Doutor não deve ser encarada como o fecho de um ciclo mas sim como a abertura de novas perspectivas na carreira de investigador. Neste sentido, tendo como base os conhecimentos agora adquiridos, novas janelas são abertas por forma a dar continuidade ao trabalho aqui apresentado.

Ao nível de propostas para trabalho futuro existem duas vertentes a explorar:

- i) desenvolvimento de alguns estudos iniciados neste trabalho, como por exemplo a deposição de carbono por pirólise de hidrocarbonetos e muito em particular a modificação das fibras de carbono activadas por tratamento térmico em microondas,

neste campo é possível incrementar o conhecimento dos processos de CVD por forma a estabelecer melhores condições para a realização da deposição de carbono. Será também possível complementar os estudos da estrutura química dos materiais através da análise por XPS. Das conclusões deste trabalho ressalta o facto de as superfícies das fibras de carbono activadas ficarem bastante reactivas imediatamente após o tratamento térmico em microondas o que pode ser aproveitado para efectuar modificações na química superficial dos materiais. Assim, propomos realizar a redução da superfície através da utilização de um fluxo de hidrogénio durante o arrefecimento dos materiais e também a introdução de grupos funcionais específicos com o uso de gases reactivos, como por exemplo  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  ou  $\text{Cl}_2$ . Desta forma, podemos não só incrementar a basicidade dos materiais e, portanto, criar fibras com maior capacidade de efectuar a adsorção de gases ácidos, tais como  $\text{SO}_2$  (ver ponto ii)) como também através da introdução de elementos específicos efectuar o desenvolvimento de novos processos de formação de catalisadores.

- ii) abertura de novas linhas de investigação, como por exemplo a produção de outro tipo de materiais de carbono e/ou a modificação física dos materiais produzidos e o estudo de outras aplicações,

por forma a incrementar a robustez mecânica e a densidade dos materiais irá ser efectuada a produção de monólitos, com e sem o uso de aglomerantes, os quais abrem outros campos de aplicação, por exemplo na separação e armazenamento de gases. Será também interessante estudar a produção das fibras de carbono activadas na forma de fio bem como utilizar experiências à escala piloto, ou semi-piloto, para avaliar a viabilidade económica do processo de produção industrial das fibras de carbono activadas a partir de fibras acrílicas têxteis comerciais. Com base nestes materiais pretendemos também desenvolver um processo económico e ambientalmente favorável para a remoção de dióxido de enxofre de gases de combustão e efluentes fabris em condições secas, húmidas ou mistas com a consequente obtenção de ácido sulfúrico. De chamar a atenção para o facto de as fibras de carbono activadas produzidas apresentarem propriedades básicas e alto teor em azoto e, portanto, serem consideradas de elevado interesse neste tipo de aplicação.

No futuro próximo pretendemos realizar a produção de monólitos com o uso de aglomerantes e a continuação dos estudos de modificação das características químicas das amostras com o recurso a aquecimento em forno microondas. Pretendemos também utilizar estes materiais para estudos de adsorção de dióxido de enxofre.



## BIBLIOGRAFIA

ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO.

## 5 – BIBLIOGRAFIA

- 1 - E. Fitzer, K.-H. Köchling, H.P. Boehm, H. Marsh, *"Recommended terminology for the description of carbon as a solid"*, Pure and Applied Chemistry 67(3) (1995) 473-506.
- 2 - A.M. Alonso, *"Fibras de Carbono"*, Sebenta do curso "Introducción a la Química y Tecnología de Materiales de Carbono", Instituto Nacional del Carbón, Oviedo, Espanha, 1999.
- 3 - S.-H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, *"Carbon Fibers and Active Carbon Fibers"* em *"Sciences of Carbon Materials"*, H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso (editores) Alicante, Publ. Universidade de Alicante, 2000.
- 4 - S. Rebouillat, J.C. Peng, J.-B. Donnet, S.-K. Ryu, *"Carbon Fibers Applications"* em *"Carbon Fibers, 3<sup>rd</sup> Ed."*, J.-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C. Peng (editores) Nova Iorque, Marcel Dekker Inc., 2000.
- 5 - T. Mays, *"Active Carbon Fibers"* em *"Carbon Materials for Advanced Technologies"*, T.D. Burchell (editor) Oxford, Pergamon Press, 1999.
- 6 - M.A. Casa-Lillo, J. Alcañiz-Monge, E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *"Molecular sieve properties of general purpose carbon fibres"*, Carbon 36(9) (1998) 1353-1360.
- 7 - D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, A. Linares-Solano, *"Characterization of activated carbon fibers by CO<sub>2</sub> adsorption"*, Langmuir 12(1) (1996) 2820-2824.
- 8 - A. Guillot, F. Stoeckli, Y. Bauguil, *"The microporosity of activated carbon fibre KF1500 assessed by combined CO<sub>2</sub> adsorption and calorimetry techniques and by immersion calorimetry"*, Adsorption Science and Technology 18(1) (2000) 1-14.
- 9 - Z. Li, M. Kruk, M. Jaroniec, S.-K. Ryu, *"Characterization of structural and surface properties of activated carbon fibers"*, Journal of Colloid and Interface Science 204 (1998) 151-156.
- 10 - K. Kaneko, N. Setoyama, T. Suzuki, *"Ultramicropore characterization by He adsorption"*, em *Characterization of Porous Solids III*, J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger (editores), Elsevier, Amsterdão (1994) 593-602.
- 11 - Z. Rhyu, J. Zheng, M. Wang, B. Wang, *"Nitrogen adsorption studies of PAN-based activated carbon fibers prepared by different activation methods"*, Journal of Colloid and Interface Science 230 (2000) 312-319.
- 12 - J.B. Tomlinson, C.R. Theocharis, *"Studies of steam-activated viscose rayon chars"*, Carbon 30(6) (1992) 907-911.
- 13 - J.J. Freeman, F.G.R. Gimblett, R.A. Roberts, K.S.W. Sing, *"Studies of activated charcoal cloth-I. Modification of adsorptive properties by impregnation with boron-containing compounds"*, Carbon 25(4) (1987) 559-563.
- 14 - K.S. Sing, D.H. Everett, R.A. Haul, L. Moscou, R.A. Pieritti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *"Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity"*, Pure and Applied Chemistry 57(4) (1985) 603-619.

- 15** - J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everet, J.H. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K.S. Sing, K.K. Unger, "Recommendations for the characterization of porous solids", *Pure and Applied Chemistry* 66(8) (1994) 1739-1758.
- 16** - Z. Rhyu, J. Zheng, M. Wang, "Porous structure of PAN-based activated carbon fibers", *Carbon* 36(4) (1998) 427-432.
- 17** - Z. Rhyu, J. Zheng, M. Wang, B. Wang, "Characterization of pore size distribution on carbonaceous adsorbents by DFT", *Carbon* 37 (1999) 1257-1264.
- 18** - F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, "Adsorption by Powders and Porous Solids", Londres, Academic Press, 1999.
- 19** - P.J.M. Carrott, J.J. Freeman, "Evolution of micropore structure of activated charcoal cloth", *Carbon* 29(4/5) (1991) 499-506.
- 20** - P.J.M. Carrott, J.M.V. Nabais, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.A. Pajares, "Preparation of activated carbon fibres from acrylic textile fibres", *Carbon* 39 (2001) 1543-1555.
- 21** - J.J. Freeman, F.G.R. Gimblett, "Studies of activated charcoal cloth-II. Influence of boron-containing impregnants on the rate of activation in carbon dioxide gas", *Carbon* 25(4) (1987) 565-568.
- 22** - J.J. Freeman, F.G.R. Gimblett, R.A. Roberts, K.S.W. Sing, "Studies of activated charcoal cloth-III. Mesopore development induced by phosphate impregnants", *Carbon* 26(1) (1988) 7-11.
- 23** - J.J. Freeman, F.G.R. Gimblett, "Studies of activated charcoal cloth-IV. Influence of phosphate impregnants on the rate of activation in carbon dioxide gas", *Carbon* 26(4) (1988) 501-505.
- 24** - A. Oya, S. Yoshida, J. Alcaniz-Monge, A. Linares-Solano, "Preparation and properties of an antibacterial activated carbon fiber containing mesopores", *Carbon* 34(1) (1996) 53-57.
- 25** - A.W. Morawski, K. Kalucki, M. Nakashima, M. Inagaki, "Modified carbonization of polyacrylonitrile by incorporation of  $\text{FeCl}_2$  and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -pore structure", *Carbon* 32(8) (1994) 1457-1461.
- 26** - Y.Z. Zhang, M.Z. Wang, F. He, B.J. Zhang, "Mesopore development in PAN-ACF resulting from non-metal additives", *Journal of Materials Science* 32 (1997) 6009-6013.
- 27** - T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, "Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels", *Chem. Mater.* 9(2) (1997) 609-615.
- 28** - J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S.M. Oh, K.B. Kim, "Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors", *Chem. Commun.* (1999) 2177-2178.
- 29** - M. Suzuki, "Activated carbon fiber: fundamentals and applications", *Carbon* 32(4) (1994) 577-586.
- 30** - N.M. Osmond, "Activated carbon fibre adsorbent materials", *Adsorption Science and Technology* 18(6) (2000) 529-539.
- 31** - M.C.B. López, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, "Microporous texture of activated carbon fibres prepared from Nomex aramid fibres", *Microporous and Mesoporous Materials* 34 (2000) 171-179

- 32 - T.K. Wang, J.-B. Donnet, J.C. Peng, S. Rebouillat, "Surface Properties of Carbon Fibers" em "Carbon Fibers, 3<sup>rd</sup> Ed.", J.-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C. Peng (editores) Nova Iorque, Marcel Dekker Inc., 2000.
- 33 - T.D. Burchell, "Porous Carbon Fiber-Carbon Binder Composites" em "Carbon Materials for Advanced Technologies", T.D. Burchell (editor) Oxford, Pergamon Press, 1999.
- 34 - S.H. Li, F.M. Hsu, "Liquid phase adsorption of organic compounds by granular activated carbon and activated carbon fibers", Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 2110-2116.
- 35 - J.L. Schmidt, A.V. Pimenov, A.I. Lieberman, H.Y. Cheh, "Kinetics of adsorption with granular, powdered and fibrous activated carbon", Separation Science and Technology 32(13) (1997) 2105-2114.
- 36 - A.V. Pimenov, A.I. Lieberman, J.L. Schmidt, H.Y. Cheh, "Accelerated adsorption with activated carbon fiber", Separation Science and Technology 30(16) (1995) 3183-3194.
- 37 - S.Y. You, Y.H. Park, C.R. Park, "Preparation and properties of activated carbon fabric from acrylic fabric waste", Carbon 38 (2000) 1453-1460.
- 38 - O.P. Bahl, Z. Shen, J.G. Lavin, R.A. Ross, "Manufacture of Carbon Fibers" em "Carbon Fibers, 3<sup>rd</sup> Ed.", J.-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C. Peng (editores) Nova Iorque, Marcel Dekker Inc., 2000.
- 39 - J. Economy, M. Daley, C. Mangum, "Activated carbon fibers- past, present and future", Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 41(1) (1996) 321-325.
- 40 - A. Yoshida, I. Tanahashi, A. Nishino, "Effect of concentration of surface acidic functional groups on electric double-layer properties of activated carbon fibers", Carbon 28(5) (1990) 611-615.
- 41 - S. Biniak, B. Dzielendziak, J. Siedlewski, "The electrochemical behaviour of carbon fibre electrodes in various electrolytes double layer capacitance", Carbon 33(9) (1995) 1255-1263.
- 42 - R.J. Andrews, "Activated Carbon Fibers and Carbon Fiber Composites for Environmental Applications", Tese de doutoramento apresentada na University of Kentucky, Lexington (EUA), 1999.
- 43 - C. Brasquet, P. LeCloirec, "Adsorption onto activated carbon fibers : application to water and air treatment", Carbon 35(9) (1997) 1307-1313.
- 44 - H. Katosh, I. Kuniyoshi, M. Hirai, M. Shoda, "Studies of the oxidation mechanism of sulphur containing gases on wet activated carbon fibre", Applied Catalysis B: Environmental 6 (1995) 255-262.
- 45 - N. Shindo, Y. Otani, G. Inoue, K. Kawazoe, "Water treatment by pitch based activated carbon fiber", Desalination 98 (1994) 155-160.
- 46 - I. Mochida, K. Kuroda, Y. Kawabuchi, S. Kawano, A. Yasutake, "Oxidation of SO<sub>2</sub> into recoverable aq. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> over pitch based active carbon fibers", Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 41(1) (1996) 335-338.
- 47 - L. Ling, K. Li, L. Liu, S. Miyamoto, Y. Korai, S. Kawano, I. Mochida, "Removal of SO<sub>2</sub> over ethylene tar pitch and cellulose based activated carbon fibers", Carbon 37 (1999) 499-504.
- 48 - E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, C. Salinas-Martínez, A. Linares-Solano, "Factors controlling the SO<sub>2</sub> removal by porous carbons: relevance of the SO<sub>2</sub> oxidation step", Carbon 38 (2000) 335-344.



- 49 - J. Muñiz, J.E. Herrero, A.B. Fuertes, "Treatments to enhance the SO<sub>2</sub> capture by activated carbon fibres", *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (1998) 171-179.
- 50 - Y. Frei, Y.N. Sun, E. Givens, F. Derbyshire, "Continuous removal of sulfur oxides at ambient temperature, using activated carbon fibers and particulates", *Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 40(4) (1995) 1051-1055.
- 51 - S. Kisamori, K. Kuroda, S. Kawano, I. Mochida, "Oxidative removal of SO<sub>2</sub> and recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> over polyacrylonitrile- based active carbon fiber", *Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 39(1) (1994) 242-246.
- 52 - M.A. Daley, C.L. Mangun, J.A. deBarr, S. Riha, A.A. Lizzio, G.L. Donnals, J. Economy, "Adsorption of SO<sub>2</sub> onto oxidized and heat treated activated carbon fibers", *Carbon* 35(3) (1997) 411-417.
- 53 - S. Kisamori, S. Kawano, I. Mochida, "SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> removal at ambient temperatures using activated carbon fibers", *Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 38(2) (1993) 421-426.
- 54 - I. Mochida, S. Kawano, A. Yasutake, M. Yoshikawa, "State of NO<sub>x</sub> over pitch based active carbon fiber at the initial stage of NO-NH<sub>3</sub> reaction", *Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 41(1) (1996) 313-316.
- 55 - Z.-M. Wang, N. Shindo, Y. Otake, K. Kaneko, "Enhancement of NO adsorption on pitch based activated carbon fibers by dispersion of Cu-doped  $\alpha$ -FeOOH fine particles", *Carbon* 32(3) (1994) 515-521.
- 56 - I. Mochida, Y. Korai, M. Shirahama, S. Kawano, T. Hada, Y. Seo, M. Yoshikawa, A. Yasutake, "Removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> over activated carbon fibers", *Carbon* 38 (2000) 227-239.
- 57 - J. Przepiorski, A. Oya, "K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> loaded deodorizing activated carbon fibre againsts H<sub>2</sub>S gas", *Journal of Materials Science Letters* 17 (1998) 679-682.
- 58 - F. Adib, A. Bagreev, T. Bandoz, "Adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on nitrogen containing activated carbons", *Langmuir* 16 (2000) 1980-1986.
- 59 - C.L. Mangun, M.A. Daley, R.D. Braatz, J. Economy, "Effect of pore size on adsorption of hydrocarbons in phenolic based activated carbon fibers", *Carbon* 36(1-2) (1998) 123-131.
- 60 - G.-H. Xiu, P. Li, "Prediction of breakthrough curves for adsorption of lead (II) on activated carbon fibers in a fixed bed", *Carbon* 38 (2000) 975-981.
- 61 - K. Kadirvelu, C. Faur-Brasquet, P. Le Cloirec, "Removal of Cu(II), Pb(II) and Ni(II) by adsorption onto activated carbon cloths", *Langmuir* 16 (2000) 8404-8409.
- 62 - M. Uchida, O. Shinohara, S. Ito, N. Kawasaki, T. Nakamura, S. Tanada, "Reduction of iron (III) ion by activated carbon fiber", *Journal of Colloid and Interface Science* 224 (2000) 347-350.
- 63 - S. Camara, Z. Wang, S. Oseki, K. Kaneko, "Selective nitrate adsorptivity of activated carbon fibers", *Journal of Colloid and Interface Science* 162 (1994) 520-522.
- 64 - A. Oya, M. Kimura, T. Sugo, A. Katakai, Y. Abe, T. Iizuka, N. Makiyama, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martinez, "Antibacterial activated carbon fiber derived from methyl methacrylate grafted phenolic resin fiber", *Carbon* 32(1) (1994) 107-110.
- 65 - A. Oya, S. Yoshida, Y. Abe, T. Iizuka, N. Makiyama, "Antibacterial activated carbon fiber derived from phenolic resin containing silver nitrate", *Carbon* 31(1) (1993) 71-73.

- 66 - A. Oya, T. Wakahara, S. Yoshida, "Preparation of pitch-based antibacterial activated carbon fiber", *Carbon* 31(8) (1993) 1243-1247.
- 67 - Y.Z. Wan, Y.L. Wang, T.Y. Wen, "Effect of specific surface area and silver content on bacterial adsorption onto ACF(Ag)", *Carbon* 37 (1999) 351-358.
- 68 - C.Y. Li, Y.Z. Wan, J. Wang, Y.L. Wang, X.Q. Jiang, L.M. Han, "Antibacterial pitch based activated carbon fiber supporting silver", *Carbon* 36 (1-2) (1998) 61-65.
- 69 - I. Mochida, S. Kisamori, M. Hironaka, S. Kawano, Y. Matsumura, M. Yoshikawa, "Oxidation of NO into NO<sub>2</sub> over active carbon fibers", *Energy and Fuels* 8 (1994) 1341-1344.
- 70 - E. Theodoridou, A.D. Jannakoudakis, P.D. Jannakoudakis, N. Pagalos, J.O. Besenhard, C.I. Donner, M. Wicher, "Controlled spatial distribution of noble metal catalysts on electrochemically activated fibre supports", *Electrochimica Acta* 38(6) (1993) 793-798.
- 71 - J.J. Choi, M. Hirai, M. Shoda, "Catalytic oxidation of hydrogen sulfide by air over an ACF", *Applied Catalysis A: General* 79 (1991) 241-248.
- 72 - I. Mochida, S. Kisamori, M. Hironaka, S. Kawano, "Oxidation of NO into NO<sub>2</sub> over activated carbon fibers", *Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 39(1) (1994) 219-222.
- 73 - A.W. Morawski, Z. Lendzion-Bielun, K. Kalucki, R.J. Kalenczuk, "A new preparation method of catalyst for ammonia synthesis", *Applied Catalysis A: General* 156 (1997) 19-27.
- 74 - P. Andonoglou, A.D. Jannakoudakis, "Palladium deposition on activated carbon fibre supports and electrocatalytic activity of the modified electrodes towards the hydrogen evolution reaction", *Electrochimica Acta* 42(12) (1997) 1905-1913.
- 75 - Z.R. Yue, W. Jiang, L. Wang, H. Toghiani, S.D. Gardner, C.U. Pittman jr., "Adsorption of precious metal ions onto electrochemically oxidized carbon fibers", *Carbon* 37 (1999) 1607-1618.
- 76 - J.E. Koresh, A. Sofer, "Molecular sieve carbon permselective membrane", *Separation Science and Technology* 18(8) (1983) 723-734.
- 77 - P.J.M. Carrott, "Molecular sieve behaviour of activated carbons", *Carbon* 33(9) (1995) 1307-1312.
- 78 - S. Wang, M. Zeng, Z. Wang, "Carbon membranes for gas separation", *Separation Science and Technology*, 31(6) (1996) 2299-2306.
- 79 - T.R. Gaffney, "Porous solids for air separation", *Current Contents in Solid State and Materials Science*, 1 (1996) 69-75.
- 80 - C.W. Jones, W.J. Koros, "Carbon molecular sieve gas separation membranes- I preparation and characterization based on polyimide precursors", *Carbon* 32(8) (1994) 1419-1425.
- 81 - C.W. Jones, W.J. Koros, "Carbon molecular sieve gas separation membranes", *Carbon* 32(8) (1994) 1427-1432.
- 82 - J.A. MacDonald, D.F. Quinn, "Adsorbents for methane storage made by phosphoric acid activation of peach pits", *Carbon* 34(9) (1996) 1103-1108.
- 83 - S. Jiang, J.A. Zollweg, K.E. Gubbins, "High-Pressure adsorption of methane and ethane in activated carbon fibres", *Journal Physical Chemistry* 98(12) (1994) 5709-5713.

- 84** - J. Alcañiz-Monge, M.A. Casa-Lillo, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, "Methane storage in carbon fibres", *Carbon* 35(2) (1997) 291-297.
- 85** - C. Gómez-de-Salazar, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, "Preparation of carbon molecular sieves by controlled oxidation", *Carbon* 38 (2000) 1889-1892.
- 86** - R. Fu, Y. Lu, W. Xie, H. Zeng, "The adsorption and reduction of Pt (IV) on activated carbon fibre", *Carbon* 36(1-2) (1998) 19-23.
- 87** - F. Rodríguez-Reinoso, A.C. Pastor, H. Marsh, M.A. Martínez, "Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon- part II. Physical activation processes", *Carbon* 38 (2000) 379-395.
- 88** - F. Rodríguez-Reinoso, A.C. Pastor, H. Marsh, A. Huidobro, "Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon- part III. Effect of carbonization on CO<sub>2</sub> activation", *Carbon* 38 (2000) 397-406.
- 89** - P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, "Evaluation of the Stockli method for the estimation of micropore size distributions of activated charcoal cloths", *Carbon* 37 (1999) 647-656.
- 90** - M. Nieminen, J. Ranta, J. Laine, P. Nousiainen, "Characterization of activated carbon fibers with high surface area" em "Characterization of Porous Solids III", J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger (editores), Elsevier Amsterdão (1994) 689-694.
- 91** - M.A. Daley, D. Tandon, J. Economy, E.J. Hippo, "Elucidating the porous structure of activated carbon fibers using direct and indirect methods", *Carbon* 34(10) (1996) 1191-1200.
- 92** - J.B. Tomlinson, J.J. Freeman, K.S.W. Sing, C.R. Theocharis, "Rates of activation and scanning electron microscopy of polyarylamide derived chars", *Carbon* 33(6) (1995) 789-793.
- 93** - K. Kuriyama, M.S. Dresselhaus, "Photoconductivity of activated carbon fibers", *Jour. Mat. Res.* 6(5) (1991) 1040-1047.
- 94** - J. Lahaye, G. Nansé, A. Bagreev, V. Strelko, "Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers", *Carbon* 37 (1999) 585-590.
- 95** - M.W. Thwaites, B. McEnaney, F. Botha, B. McNeese, M. Summer, "Synthesis and characterization of activated pitch-based carbon fibers", *Prep. Pap. Am. Chem Soc. Div. Fuel* 37(2) (1992) 497-504.
- 96** - S. Tanada, N. Kawasaki, T. Nakamura M. Araki, Y. Tachibana, "Characteristics of NFE adsorption onto activated carbon fibers and different size activated carbon particle", *Journal of Colloid and Interface Science* 228 (2000) 220-225.
- 97** - J. Przepiorski, Y. Abe, S. Yoshida, A. Oya, "Preferential supporting of potassium carbonate around the peripheral region of activated carbon fibre", *Journal of Materials Science Letters* 16 (1997) 1312-1314.
- 98** - J. Muñiz, G. Marbán, A.B. Fuertes, "Low temperature selective catalytic reduction of NO over modified activated carbon fibres", *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000) 27-36.
- 99** - M. El-Merraoui, M. Aoshima, K. Kaneko, "Micropore size distribution of activated carbon fiber using the density functional theory and other methods", *Langmuir* 16 (2000) 4300-4304.

- 100 - D. Gondy, P. Ehrburger, "Swelling of pitch based carbon fibres during activation in carbon dioxide", *Carbon* 35(12) (1997) 1745-1751.
- 101 - H. Hatori, Y. Yamada, M. Shiraishi, H. Nakata, S. Yoshitomi, "Carbon molecular sieves films from polyimide", *Carbon* 30(4) (1992) 719-720.
- 102 - V.E. Yudin, M. Ya. Goykhman, K. Balik, P. Glogar, G.N. Gubanova, V.V. Kudriavtsev, "Carbonization behaviour of some polyimide resins reinforced with carbon fibers", *Carbon* 38 (2000) 5-12.
- 103 - F. Stoeckli, T.A. Centeno, A.B. Fuertes, J. Muñiz, "Porous structure of polyarylamide based activated carbon fibres", *Carbon* 34(10) (1996) 1201-1206.
- 104 - J.F. Freeman, J.B. Tomlinson, K.S.W. Sing, C.R. Theocharis, "Adsorption of nitrogen and water vapour by activated nomex chars", *Carbon* 33(6) (1995) 795-799.
- 105 - M.C. López, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, "N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption on activated carbon fibres prepared from Nomex chars", *Carbon* 38 (2000) 1177-1182.
- 106 - L.M. Manocha, H. Bhatt, S.M. Manocha, "Development of carbon/carbon composites by co-carbonization of phenolic resin and oxidised PAN fibers", *Carbon* 34(7) (1996) 841-849.
- 107 - T.L. Dhami, O.P. Bahl, P.K. Jain, "Carbon-carbon composites made with oxidized PAN fibers", *Carbon* 33(11) (1995) 1517-1524.
- 108 - S. Biniak, M. Pakula, A. Swiatkowski, "Cyclic voltammetric studies of heat treated and oxidized carbon fibres in organic and aqueous solutions", *Monatshefte für Chemie* 125 (1994) 1365-1370.
- 109 - L.R. Zhao, B.Z. Jang, "The oxidation behaviour of low temperature heat treated carbon fibres", *Journal of Materials Science* 32 (1997) 2811-2819.
- 110 - J. Mittal, H. Konno, M. Inagaki, O.P. Bahl, "Denitrogenation behaviour and tensile strength increase during carbonization of stabilized PAN fibers", *Carbon* 36(9) (1998) 1327-1330.
- 111 - T.-H. Ko, P. Chiranairadul, C.-K. Lu, C.-H. Lin, "The effects of activation by carbon dioxide on the mechanical properties and structure of PAN based activated carbon fibers", *Carbon* 30(4) (1992) 647-655.
- 112 - Z. Bashir, "A critical review of the stabilisation of polyacrylonitrile", *Carbon* 29(8) (1991) 1081-1090.
- 113 - A. Gupta, I.R. Harrison, "New aspects in the oxidative stabilization of PAN based carbon fibers", *Carbon* 34(11) (1996) 1427-1445.
- 114 - A. Gupta, I.R. Harrison, "New aspects in the oxidative stabilization of PAN based carbon fibers II", *Carbon* 35(6) (1997) 809-818.
- 115 - J.-S. Tsai, "Comparison of batch and continuous oxidation process for producing carbon fibre based on PAN", *Journal of Materials Science Letters* 16 (1997) 361-362.
- 116 - J. Mittal, O.P. Bahl, R.B. Mathur, "Single step carbonization and graphitization of highly stabilized PAN fibres", *Carbon* 35(8) (1997) 1196-1197.
- 117 - J.-S. Tsai, "Relationship between two stage carbonization speeds for polyacrylonitrile based carbon fibre", *Journal of Materials Science Letters* 15 (1996) 835-836.

- 118** – R.B. Mathur, O.P. Bahl, J. Mittal, "A new approach to thermal stabilisation of PAN fibres", *Carbon* 30(4) (1992) 657-663.
- 119** – E. Fitzer, D.J. Müller, "The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of PAN as carbon fiber precursor", *Carbon* 13(1) (1975) 63-69.
- 120** – G.S. Bhat, F.L. Cook, A.S. Abhiraman, L.H. Peebles jr., "New aspects in the stabilization of acrylic fibers for carbon fibers", *Carbon* 28(2/3) (1990) 377-385.
- 121** – P.H. Wang, J. Liu, J. Zho, C.Y. Xu, "Effect of heat treatment on surface properties of polyacrylonitrile based activated carbon fibres", *Journal of Materials Science Letters* 16 (1997) 187-189.
- 122** – L.A. Beltz, R.R. Gustafson, "Cyclization kinetics of polyacrylonitrile", *Carbon* 34(5) (1996) 561-566.
- 123** – H. Kakida, K. Tashiro, M. Kobayashi, "Mechanism and kinetics of stabilization reaction of polyacrylonitrile and related copolymers I", *Polymer Journal* 28(1) (1996) 30-34.
- 124** – H. Kakida, K. Tashiro, "Mechanism and kinetics of stabilization reaction of polyacrylonitrile and related copolymers II", *Polymer Journal* 29(4) (1997) 353-357.
- 125** – H. Kakida, K. Tashiro, "Mechanism and kinetics of stabilization reaction of polyacrylonitrile and related copolymers III", *Polymer Journal* 29(7) (1997) 557-562.
- 126** – H. Kakida, K. Tashiro, "Mechanism and kinetics of stabilization reaction of polyacrylonitrile and related copolymers IV", *Polymer Journal* 30(6) (1998) 463-469.
- 127** – H. Kakida, K. Tashiro, "Mechanism and kinetics of stabilization reaction of polyacrylonitrile and related copolymers V", *Polymer Journal*, 30(6) (1998) 474-478.
- 128** – Encyclopedia Britannica, [www.britannica.com](http://www.britannica.com) (2000).
- 129** – F. Sadov, M. Korchagin, A. Matetsky, "Chemical Technology of Fibrous Materials", Moscow, Mir Publishers, 1978.
- 130** – G. Matthews, "Vinyl and Allied Polymers", Londres, ILIFE Books, 1972.
- 131** – D.B.V. Parker, "Polymer Chemistry", Londres, Applied Science Publ., 1974.
- 132** – M.M. Coleman, G.T. Sivy "Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers-I", *Carbon* 19 (1981) 123-126.
- 133** – M.M. Coleman, G.T. Sivy "Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers-II", *Carbon* 19 (1981) 127-131.
- 134** – M.M. Coleman, G.T. Sivy "Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers-III", *Carbon* 19 (1981) 133-135.
- 135** – G.T. Sivy, M.M. Coleman, "Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers-IV", *Carbon* 19 (1981) 137-139.
- 136** – M.M. Coleman, G.T. Sivy, P.C. Painter, R.W. Snyder, B. Gordon III, "Studies of the degradation of acrylonitrile/acrylamide copolymers as a function of composition and temperature", *Carbon* 21(3) (1983) 255-267.
- 137** – A.V. Gribanov, Yu.N. Sazanov, "Carbonization of polymers", *Russian Journal of Applied Chemistry* 70(6) (1997) 839-860.

- 138** – J.K. Lee, H.J. Shim, J.C. Lim, G.J. Choi, Y. Kim, B.G. Min, D. Park, *"Influence of tension during oxidative stabilization on SO<sub>2</sub> adsorption characteristics of polyacrylonitrile based activated carbon fibers"*, Carbon 35(6) (1997) 837-843.
- 139** – E. Fitzer, W. Frohs, *"The influence of carbonization and post heat treatment conditions on the properties of PAN based carbon fibres"*, Extended Abstracts of Carbon'88, B. McEnaney, T.J. Mays (editores) Newcastle (1988) 470-471.
- 140** – T.-H. Ko, *"The characterization of high performance PAN-based carbon fiber developed by continuous carbonization and air oxidation"*, Extended Abstracts of Carbon'94, Granada (1994) 718-719.
- 141** – Y. Zhu, M.A. Wilding, S.K. Mukhopadhyay, *"Estimation, using infrared spectroscopy, of the cyclization of polyacrylonitrile during the stabilization stage of carbon fibre production"*, Journal of Materials Science 31 (1996) 3831-3837.
- 142** – J. Dietrich, P. Hirt, H. Herlinger, *"Electron-beam-induced cyclisation to obtain c-fibre precursors from polyacrylonitrile homopolymers"*, European Polymer Journal 32(5) (1996) 617-623.
- 143** – K. Miura, H. Nakagawa, H. Okamoto, *"Production of high density activated carbon fiber by a hot briquetting method"*, Carbon 38 (2000) 119-125.
- 144** – A.W. Morawski, M. Ueda, M. Inagaki, *"Preparation of transition metal-carbon material from polyacrylonitrile incorporated with inorganic salts"*, Journal of Materials Science 32 (1997) 789-795.
- 145** – J.C. Lee, B.H. Lee, B.G. Kim, M.J. Park, D.Y. Lee, I.H. Kuk, H. Chung, H.S. Lee, D.H. Ahn, *"The effect of carbonization temperature of pan fiber on the properties of activated carbon fiber composites"*, Carbon 35(10-11) (1997) 1479-1484.
- 146** – Y.Q. Fei, F. Berbyshire, T. Robi, *"Carbon fibers and activated carbon fibers from residual shale oil"*, Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 38(2) (1993) 427-435.
- 147** – T.-H. Ko, *"Characterization of PAN based activated carbon fibers during reactivation"*, Extended Abstracts of Carbon'94, Granada (1994) 658-659.
- 148** – A.M. Rao, A.W. Fung, M.S. Dresselhaus, M. Endo, *"Structural characterization of heat-treated activated carbon fibers"*, Journal of Materials Research 7(7) (1992) 1788-1794.
- 149** – A. Huidobro, A.C. Pastor, F. Rodríguez-Reinoso, *"Preparation of activated carbon cloth from viscous rayon. Part IV-Chemical activation"*, Carbon 39 (2001) 389-398.
- 150** – M. Jagtoyen, M. Thawites, J. Stencel, B. McEnaney, F. Derbyshire, *"Adsorbent carbon synthesis from coal by phosphoric acid activation"*, Carbon 30(7) (1992) 1089-1096.
- 151** – M. Jagtoyen, F. Derbyshire, R. Rathbone, *"Carbon synthesis from coal using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and KOH"*, Extended Abstracts of Carbon'94, Granada (1994) 250-252.
- 152** – M. Polovina, B. Babic, B. Kaluderovic, A. Dekanski, *"Surface characterization of oxidized activated carbon cloth"*, Carbon 35(8) (1997) 1047-1052.
- 153** – J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, A. Oya, S. Yoshida, *"Effect of the activating gas on tensile strength and pore structure of pitch-based carbon fibres"*, Carbon 32(7) (1994) 1277-1283.
- 154** – A.L. Cabrera, J.E. Zehener, C.G. Coe, T.R. Gaffney, T.S. Farris, J.N. Armor, *"Preparation of carbon molecular sieves I"*, Carbon 31(6) (1993) 969-976.

- 155** – Y. Kawabuchi, M. Kishino, S. Kawano, D.D. Whitehurst, I. Mochida, "Carbon deposition from benzene and cyclohexane onto active carbon fiber to control its pore size", *Langmuir* 12 (1996) 4281-4285.
- 156** – I.M.K. Ismail, M.M. Rose, M.A. Mahowald, "Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon on carbon substrates I", *Carbon* 29(4/5) (1991) 575-585.
- 157** – S.N. Vyas, S.R. Patwardhan, S. Vijayalakshmi, B. Gangadhar, "Synthesis of carbon molecular sieves by activation and coke deposition", *Fuel* 72(4) (1993) 551-555.
- 158** – A.A. Lizzio, M. Rostam-Abadi, "Production of carbon molecular sieves from Illinois coal", *Fuel Processing Technology* 34 (1993) 97-122.
- 159** – Y. Kawabuchi, H. Oka, S. Kawano, I. Mochida, N. Yoshizawa, "The modification of pore size in activated carbon fibers by CVD and its effects on molecular sieve selectivity", *Carbon* 36(4) (1998) 377-382.
- 160** – Y. Kawabuchi, S. Kawano, I. Mochida, "Molecular sieving selectivity of active carbons and active carbon fibers improved by CVD of benzene", *Carbon* 34(6) (1996) 711-717.
- 161** – S.N. Vyas, S.R. Patwardhan, S. Vijayalakshmi, B. Gangadhar, "Carbon molecular sieves from bituminous coal by controlled coke deposition", *Carbon* 30(4) (1992) 605-612.
- 162** – I. Prasetyo, D.D. Do, "Pore structure alteration of porous carbon by catalytic coke deposition", *Carbon* 37 (1999) 1909-1918.
- 163** – S.N. Vyas, S.R. Patwardhan, S. Vijayalakshmi, K. Ganesh, "Adsorption of gases on carbon molecular sieves", *Journal of Colloid and Interface Science*, 168 (1994) 275-280.
- 164** – S.K. Verma, Y. Nakayama, P.L. Walker jr., "Effect of temperature on oxygen-argon separation on carbon molecular sieves", *Carbon* 31(8) (1993) 533-534.
- 165** – S.K. Verma, "Development of molecular sieving properties in microporous carbons", *Carbon* 29(6) (1991) 793-803.
- 166** – Y. Kawabuchi, C. Sotowa, M. Kishino, S. Kawano, D.D. Whitehurst, I. Mochida, "Chemical vapor deposition of some heterocyclic compounds over active carbon fiber to control its porosity", *Chemistry Letters* (1996) 941-942.
- 167** – I. Mochida, S. Yatsunami, Y. Kawabuchi, Y. Nakayama, "Influence of heat treatment on the selective adsorption of CO<sub>2</sub> in a model natural gas over molecular sieve carbons", *Carbon* 33(11) (1995) 1611-1619.
- 168** – S.K. Verma, P.L. Walker jr., "Alteration of molecular sieving properties of microporous carbons by heat treatment and carbon gasification", *Carbon* 28(1) (1990) 175-184.
- 169** – S.K. Verma, P.L. Walker jr., "Carbon molecular sieves with stable hydrophobic surfaces", *Carbon* 30(6) (1992) 837-844.
- 170** – C.U. Pittman jr., W. Jiang, G.-R. He, S.D. Gardner, "Oxygen plasma and isobutylene plasma treatments of carbon fibers: determination of surface functionality and effects on composite properties", *Carbon* 36(1-2) (1998) 25-37.
- 171** – Z. Wu, C. Pittman jr., S.D. Gardner, "Bonding epoxide functions to nitric acid oxidized carbon fibers using epichlorohydrin: a reliable analytical determination of epoxide functions on fiber surfaces.", *Carbon* 33(5) (1995) 607-616

- 172** - C.U. Pittman jr., Z. Wu, W. Jiang, G.-H. He, B. Wu, W. Li, S.D. Gardner, "Reactivities of amine functions grafted to carbon fiber surfaces by TEPA designing interfacial bonding", *Carbon* 35(7) (1997) 929-943.
- 173** - C.U. Pittman jr., G.-R. He, B. Wu, S.D. Gardner, "Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with TEPA", *Carbon* 35(3) (1997) 317-331.
- 174** - D.A. Buttry, J.C.M. Peng, J.-B. Donnet, S. Rebouillat, "Immobilization of amines at carbon fiber surfaces", *Carbon* 37 (1999) 1929-1940.
- 175** - J.-S. Lee, T.-J. Kang, "Changes in physico-chemical and morphological properties of carbon fiber by surface treatment", *Carbon* 32(5) (1997) 209-216.
- 176** - J.A. Menéndez, E.M. Menéndez, A. Garcia, J.B. Parra, J.J. Pis, "Thermal treatment of active carbons: a comparison between microwave and electric heating", *The Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* 34(3) (1999) 137-143.
- 177** - J.A. Menéndez, E.M. Menéndez, M.J. Iglésias, A. Garcia, J.J. Pis, "Modification of the surface chemistry of active carbons by means of microwave-induced treatments", *Carbon* 37 (1999) 1115-1121.
- 178** - F. Langa, P. Cruz, E. Espíldora, J.J. Garcia, M.C. Pérez, A. Hoz, "Fullerene chemistry under microwave irradiation", *Carbon* 38 (2000) 1641-1646.
- 179** - P.J.M. Carrott, J.M.V. Nabais, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.A. Menéndez, "Thermal treatments of activated carbon fibres using a microwave furnace", *Microporous and Mesoporous Materials*, em publicação.
- 180** - K. Kaneko, T. Katori, K. Shimizu, N. Shindo, T. Maeda, "Changes in the molecular adsorption properties of pitch-based activated carbon fibres by air oxidation", *Journal of Chemical Society Faraday Trans.* 88(9) (1992) 1305-1309.
- 181** - Z. Wu, C. Pittman jr., S.D. Gardner, "Nitric acid oxidation of carbon fibers and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH", *Carbon* 33(5) (1995) 597-605.
- 182** - L. Ibarra, D. Paños, "Carbon fibre oxidation, textural and surface changes", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 248 (1997) 201-215.
- 183** - R. Fu, H. Zeng, Y. Lu, "Studies on the mechanism of the reaction of activated carbon fibers with oxidants", *Carbon* 32(4) (1994) 593-598.
- 184** - D.I. Shvets, "Abnormal effects in irradiated carbon materials and associates composites", *Adsorption Science and Technology* 17(9) (1999) 703-708.
- 185** - P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, " $\gamma$ -irradiation of activated charcoal cloth", em *Characterization of Porous Solids III*, J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger (editores), Elsevier, Amsterdão (1994) 661-669.
- 186** - S.-J. Park, B.-J. Park, S.-K. Park, "Electrochemical treatment on activated carbon fibers for increasing the amount and rate of Cr(IV) adsorption", *Carbon* 37 (1999) 1223-1226.
- 187** - A. Tressaud, V. Gupta, L. Piraux, L. Lozano, E. Marquestaut, S. Flandrois, A. Marchand, O.P. Bahl, "Fluorine intercalated carbon fibers I", *Carbon* 32(8) (1994) 1485-1492.



- 188** - A. Bismarck, R. Tahhan, J. Springer, A. Schulz, T.M. Klapötke, H. Zell, W. Michaeli, *"Influence of fluorination on the properties of carbon fibres"*, Journal of Fluorine Chemistry 84 (1997) 127-134.
- 189** - M.M.A. Freitas *"Preparação de Peneiros Moleculares de Carbono"*, Tese de Doutorado, Universidade de Porto, 1998.
- 190** - J.L. Figueiredo, W. Aldeia, J.J.M. Orfão, *"Modification of the pore structure of active carbons by pyrolytic carbon deposition"*, Extended Abstracts of Carbon'94, Granada (1994) 528-529.
- 191** - M.M.A. Freitas, J.L. Figueiredo, *"Preparation of carbon molecular sieves for gas separations by modification of the pore sizes of activated carbons"*, Fuel 80 (2001) 1-6.
- 192** - S.M. Bradshaw, E.J. Wyk, J.B. Swardt, *"Preliminary economic assessment of microwave regeneration of activated carbon for the CIP"*, Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy 32(3) (1997) 131-144.
- 193** - K.E. Haque, *"Microwave energy for mineral treatment processes-a brief review"*, Int. J. Miner. Process. 57 (1999) 1-24.
- 194** - S.M. Bradshaw, E.J. Wyk, J.B. Swardt, *"Microwave heating principles and the application to the regeneration of granular activated carbon"*, The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy (1998) 201-210.
- 195** - Y. Kong, C.Y. Cha, *"Reduction of NO<sub>x</sub> adsorbed on char with microwave energy"*, Carbon 34(8) (1996) 1035-1040.
- 196** - A. Zlotorzynski, *"The application of microwave radiation to analytical and environmental chemistry"*, Critical Reviews in Analytical Chemistry 25(1) (1995) 43-76.
- 197** - J. Guo, A.C. Lua, *"Preparation of activated carbons from oil-palm-stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation"*, Carbon 38 (2000) 1985-1993.
- 198** - L.M. Norman, C.Y. Cha, *"Production of activated carbon from coal chars using microwave energy"*, Chem. Eng. Comm. 140 (1996) 87-110.
- 199** - D.W. Price, P.S. Schmidt, *"Microwave regeneration of adsorbents at low pressure"*, Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy 32(3) (1997) 145-154.
- 200** - Y. Kong, C.Y. Cha, *"NO<sub>x</sub> abatment with carbon adsorbents and microwave energy"*, Energy and Fuels 9 (1995) 971-975.
- 201** - Y. Kong, C.Y. Cha, *"Microwave-induced regeneration of NO<sub>x</sub> saturated char"*, Energy and Fuels 10(6) (1996) 1245-1249.
- 202** - J.A. Menéndez, A. Garcia, J.B. Parra, E.M. Menéndez, J.J. Pis, *"Microwave-induced activation of a spanish semi-anthracite"*, livro de resumos de EUROCARBON 2000, Berlim (2000) 633-634.
- 203** - K. Balik, P. Polivka, V. Volf, V. Machovic, M. Cerny, *"The possibility of impregnating C/C composites with pitch using microwave energy"*, livro de resumos de EUROCARBON 2000, Berlim (2000) 793-794.
- 204** - C.Y. Cha, D.S. Kim, *"Microwave induced reactions of sulfur dioxide and nitrogen oxides in char and anthracite bed"*, Carbon 39 (2001) 1159-1166.
- 205** - X. Bourrat, *"Structure in Carbons and Carbon Artifacts"* em "Sciences of Carbon Materials", H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso (editores) Alicante, Publ. Universidade de Alicante, 2000.

- 206** – D.D. Edie, *"The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers"*, Carbon 36(4) (1998) 345-362.
- 207** - A. Oberlin, S. Bonnamy, K. Ladfi, *"Structure and Texture of Carbon Fibers"* em *"Carbon Fibers, 3<sup>rd</sup> Ed."*, J.-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C. Peng (editores) Nova Iorque, Marcel Dekker Inc., 2000.
- 208** - M.G. Dobb, H. Guo, D.J. Johnson, C.R. Park, *"Structure-compressional property relations in carbon fibres"*, Carbon 33(11) (1995) 1553-1559.
- 209** - B. McEnaney, *"Structure and Bonding in Carbon Materials"* em *"Carbon Materials for Advanced Technologies"*, T.D. Burchell (editor) Oxford, Pergamon Press, 1999.
- 210** - K. Kumar, R.K. Saxena, R. Kothari, D.K. Suri, N.K. Kaushik, J.N. Bohra, *"Correlation between adsorption and x-ray diffraction studies on viscoce rayon based activated carbon cloth"*, Carbon 36 (1998) 1842-1844.
- 211** - C. Ishii, T. Suzuki, N. Shindo, K. Kaneko, *"Structural characterization of heat-treated activated carbon fibers"*, Journal of Porous Materials 4 (1997) 181-186.
- 212** - D. Mang, H.P. Boehm, K. Stanczyk, H. Marsh, *"Inhibiting effect of incorporated nitrogen on the oxidation of microcrystalline carbons"*, Carbon 30(3) (1992) 391-398
- 213** - H.P. Boehm, *"Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons"*, Carbon 32(5) (1994) 759-769.
- 214** - S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, A. Swiatkowski, *"The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups"*, Carbon 35(12) (1997) 1799-1810.
- 215** - M.J. Polovina, B.M. Babic, B.V. Kaludierovic, A. Dekanski *"Surface characterization of oxidized activated carbon cloth"*, Carbon 35(8) (1997) 1047-1052.
- 216** - K. Hysein, R. Schlögl, *"Preparation of large amounts of acidic surface groups"*, Extended Abstracts of Carbon'94, Granada (1994) 336-337.
- 217** - J.A. Menéndez, D. Suárez, E. Fuente, M.A. Montes-Móran, *"Contribution of pyrone-type structures to carbon basicity: theoretical evaluation of the pKa of model compounds"*, Carbon 37 (1999) 1002-1006.
- 218** - P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, A.J.E. Candeias, J.P.P. Ramalho, *"Numerical simulation of surface ionisation and specific adsorption on a two-site model of a carbon surface"*, Journal of Chemical Society Faraday Transactions, 91(4) (1995) 2179-2184.
- 219** - J.S. Noh, J.A. Schwarz, *"Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration"*, Journal of Colloid and Interface Science, 130(1) (1989) 157-164.
- 220** - S. Zalac, N. Kallay, *"Application of mass titration to the point of zero charge determination"*, Journal of Colloid and Interface Science, 409(1) (1992) 233-240.
- 221** - T.J. Badosz, J. Jagiello, C. Contescu, J.A. Schwarz, *"Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions"*, Carbon 31(7) (1993) 1193-1202.
- 222** - J.S. Noh, J.S. Schwarz, *"Effect of HNO<sub>3</sub> treatment on the surface acidity of activated carbons"*, Carbon 28(5) (1990) 675-682.
- 223** - B.M. Babic, S.K. Milonjic, M.J. Polovina, B.V. Kaludierovic, *"Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth"*, Carbon 37 (1999) 477-481.

- 224** - C. Galiotis, D.N. Batchelder, "Strain dependences of the first- and second-order A Raman spectra of carbon fibres", *Journal of Materials Science Letters* 7 (1988) 545-547.
- 225** - N. Melanitis, P.L. Tetlow, C. Galiotis, "Characterization of PAN-based carbon fibres with laser Raman spectroscopy-part I", *Journal of Materials Science* 31 (1996) 851-860.
- 226** - N. Melanitis, C. Galiotis, "Compressional behaviour of carbon fibres- part I. A Raman spectroscopy study", *Journal of Materials Science* 25 (1990) 5081-5090.
- 227** - P.H. Wang, K.L. Hong, Q.R. Zhu, "Surface analyses of polyacrylonitrile-based activated carbon fibers by XPS", *Journal of Applied Polymer Science* 62(12) (1996) 1987-1991.
- 228** - S.D. Gardner, C.S. Singamsetty, G.L. Booth, G.-R. He, C.U. Pittman jr., "Surface characterization of carbon fiber using angle-resolved XPS and ISS", *Carbon* 33(5) (1995) 587-595.
- 229** - R. Fu, H. Zeng, Y. Lu, "The reduction property of activated carbon fibers", *Carbon* 31(7) (1993) 1089-1094.
- 230** - P.E. Vickers, J.F. Watts, C. Perruchot, M.M. Chehimi, "The surface chemistry and acid-base properties of a PAN-based carbon fibre", *Carbon* 38 (2000) 675-689.
- 231** - M.C. Paiva, C.A. Bernardo, M. Nardin, "Mechanical, surface and interfacial characterisation of pitch and PAN-based carbon fibres", *Carbon* 38 (2000) 1323-1337.
- 232** - M.R. Alexander, F.R. Jones, "Effect of electrolytic oxidation on the surface chemistry of type A carbon fibres-part I", *Carbon* 32(5) (1994) 785-794.
- 233** - P. Newton, F. Houzé, S. Guessab, S. Noël, L. Boyer, G. Lécayon, P. Viel, "ATF study of the topographic evolution of polyacrylonitrile thin films submitted to a rapid thermal treatment", *Thin Solid Films* 303 (1997) 200-206.
- 234** - Q. Zhu, S.L. Money, A.E. Russell, K.M. Thomas, "Determination of the fate of nitrogen functionality in carbonaceous materials during pyrolysis and combustion using XANES", *Langmuir* 13 (1997) 2149-2157.
- 235** - E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, "TPD study on the mechanism of SO<sub>2</sub> oxidation by activated carbon and activated carbon fibres", *Carbon* 39 (2001) 231-242.
- 236** - J. Mittal, O.P. Bahl, R.B. Mathur, N.K. Sandle, "IR studies of PAN fibres thermally stabilized at elevated temperatures", *Carbon* 32(6) (1994) 1133-1136.
- 237** - J. Alcaniz-Monge, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, A. Oya "Preparacion de fibras de carbon. Estudio mediante analisis termico e IRTF", *Anales de Química* 90(2) (1994) 201-208.
- 238** - A. Krzton, O. Heintz, J. Petryniak, A. Koch, J. Machnikowski, T. Zimny, J.V. Weber, "Study of mesocarbon microbeds oxidative modification by FTIR techniques: part I", *Analisis* 24 (1996) 250-253.
- 239** - C.Q. Yang, J.R. Simms, "Comparison of photoacoustic, diffuse reflectance and transmission infrared spectroscopy for the study of carbon fibres", *Fuel* 74(4) (1995) 543-548
- 240** - H.S. Fochler, J.R. Mooney, L.E. Ball, R.D. Boyer, J.G. Grasselli, "Infrared and NMR spectroscopic studies of the thermal degradation of polyacrylonitrile", *Spectrochimica Acta* 41A(1/2) (1985) 271-278.

- 241** - S. Shin, J. Jang, S.-H. Yoon, I. Mochida, "A study on the effect of the heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR", *Carbon* 35(12) (1997) 1739-1743.
- 242** - I. Shimada, T. Takahaki, M. Fukuhara, K. Morita, A. Ishitani, "FT-IR study of the stabilization reaction of polyacrylonitrile in the production of carbon fibers", *Journal of Polymer Science: part A: Polymer Chemistry* 24 (1986) 1989-1995.
- 243** - J.M. Skowronski, P. Krawczyk, M. Inagaki, "Electrochemical characterization and modification of activated carbons prepared from spheres of phenol resin", *Extended Abstracts of Carbon'96, Newcastle* (1996) 64-65.
- 244** - C.A. Frysz, D.D. Chung, "Improving the electrochemical behaviour of carbon black and carbon filaments by oxidation", *Carbon* 35(8) (1997) 1111-1127.
- 245** - C.A. Frysz, X. Shui, D.D. Chung, "Electrochemical behavior of porous carbons", *Carbon* 35(7) (1997) 893-916.
- 246** - G. de la Puente, J.J. Pis, J.A. Menéndez, P. Grange, "Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 43 (1997) 125-138.
- 247** - J.A. MacDonald, M.J. Evans, S. Liang, S.E. Meech, P.R. Norman, L. Pears, "Chlorine and oxygen on the carbon surface", *Carbon* 38 (2000) 1825-1830.
- 248** - S. Haydar, C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-García, F. Carrasco-Marín, J. Rivera-Utrilla, A. Perrard, J.P. Joly, "Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO<sub>2</sub> and CO from activated carbons", *Carbon* 38 (2000) 1297-1308.
- 249** - M.A. Montes-Moran, M.C. Paiva, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, C.A. Bernardo, "Inverse gas chromatographic study of the effect of an oxygen plasma treatment on two different types of carbon fibers", *Extended Abstracts of Carbon'96, Newcastle*, (1996) 640-641.
- 250** - V. Gomez-Serrano, M. Acedo-Ramos, A. Lopez-Peinado, "Study and characterization of activated carbon treated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions", *Journal Chem. Tech. Biotechnol.* 68 (1997) 82-88.
- 251** - V. Gomez-Serrano, C. Valenzuela-Calahorro, J. Pastor-Villegas, "Characterization of rockrose wood, char, and activated carbon", *Biomass and Bioenergy* 4(5) (1993) 355-364.
- 252** - V. Gomez-Serrano, J. Pastor-Villegas, A. Perez-Florindo, C. Duran-Valle, C. Valenzuela-Calahorro, "FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 36 (1996) 71-80.
- 253** - V. Gomez-Serrano, J. Pastor-Villegas, C.J. Duran-Valle, C. Valenzuela-Calahorro, "Heat treatment of rockrose char in air, effect on surface chemistry and porous texture", *Carbon* 34(4) (1996) 533-538.
- 254** - J.P. Villegas, C.V. Calahorro, A.B. Garcia, V. Gomez-Serrano, "Preparacion de carbon activado a partir de un carbonizado de jara extraida con eter de petroleo." *Anales de Quimica* (1994) 270-277.
- 255** - J. Zawadzki, G. Rychlicki, A.P. Terzyk, "IR studies on carbonization of polyacrylonitrile films", *Polish Journal of Applied Chemistry* 4 (1994) 567-575.

- 256** - J. Zawadzki, B. Azambre, O. Heintz, A. Krzton, J. Weber, "IR study of the adsorption and decomposition of methanol on carbon surfaces and carbon-supported catalysts", *Carbon* 38 (2000) 509-515.
- 257** - J. Zawadzki, "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry of Carbons", em "Chemistry and Physics of Carbon Volume 21 Capitulo 2", P.A. Thrower (editor), Marcel Dekker Inc., Nova Yorque, 1989.
- 258** - G Rychlicki, A.P. Terzyk, J.P. Lukaszewicz, "Determination of carbon porosity from low temperature nitrogen adsorption data. A comparison of the most frequently used methods", *Colloids and Surfaces* 96 (1995) 105-111.
- 259** - K. László, A. Bóta, L.G. Nagy, "Comparative adsorption study on carbons from polymer precursors", *Carbon* 38 (2000) 1965-1976.
- 260** - M. El-Merraoui, H. Tamai, H. Yasuda, T. Kanata, J. Mondori, K. Nadai, K. Kaneko, "Pore structures of activated carbon fiber from organometallics/pitch composites by nitrogen adsorption", *Carbon* 36(12) (1998) 1769-1776.
- 261** - R.H. Bradley, I. Sutherland, E. Sheng, "Carbon surface: area, porosity, chemistry and anergy", *Journal of Colloid and Interface Science*, 179 (1996) 561-569.
- 262** - P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, I.P.P. Cansado, J.M.V. Nabais, "Reference data for the adsorption of benzene on carbon materials", *Carbon* 38 (2000) 465-474.
- 263** - J. Tóth, F. Berger, I. Dékány, "Calculation of the BET compatible surface area from any type I isotherm measured below the critical temperature", *Journal of Colloid and Interface Science* 212 (1999) 402-410.
- 264** - I.M.K. Ismail, "On the reactivity, structure and porosity of carbon fibers and fabrics", *Carbon* 29(6) (1991) 777-792.
- 265** - M. Sato, T. Sukegawa, T. Suzuki, K. Kaneko, "Surface fractal dimension of less-crystalline carbon micropore walls" the *Journal of Physical Chemistry B* 101(10) (1997) 1845-1850
- 266** - P. Erburgher, N. Pusset, P. Dziedzini, "Active surface area of microporous carbons", *Carbon* 30(7) (1992) 1105-1109.
- 267** - K. Kaneko, R.F. Cracknell, D. Nicholson, "Nitrogen adsorption in slit pores at ambient temperatures", *Langmuir* 10(12) (1994) 4606-4609.
- 268** - H.F. Stoeckli, P. Rebstein, L. Ballerini, "On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data", *Carbon* 28(6) (1990) 907-916.
- 269** - M. Jaroniec, R.K. Gilpin, K. Kaneko, J. Chroma, "Evaluation of energetic heterogeneity and microporosity of ACF on the basis of GAI", *Langmuir* 7(11) (1991) 2719-2722
- 270** - B.J. Trznadel, S. Zietek, A. Swiatkowski, "Validation of the reability, of the porous structure parameters for activated carbons as evaluated on the basis of adsorption isotherms from gaseous phase", *Adsorption Science and Technology* 17(1) (1999) 11-24.
- 271** - A. Marcilla-Gomis, A.N. Garcia-Cortes, J.M. Martín-Martínez, "A new approach to quantify the microporosity of activated carbons by analysing the N<sub>2</sub>/77K and CO<sub>2</sub>/273K adsorption data by the simplex flexible method", *Carbon* 34(12) (1996) 1531-1538.
- 272** - R.H. Bradley, R. Rand, "On the physical adsorption of vapors by microporous carbons", *Journal of Colloid and Interface Science* 169 (1995) 168-176.

- 273** - F. Stoeckli, A. Guillot, D. Hugi-Cleary, A.M. Slasli, "Pore size distributions of active carbons assessed by different techniques", *Carbon* 38 (2000) 929-941.
- 274** - M. Kruk, M. Jaroniec, K.P. Gadkaree, "Determination of the specific surface area and the pore size of microporous carbons from adsorption potential distributions", *Langmuir* 15 (1999) 1442-1448.
- 275** - N. Quirke, S.R.R. Tennison, "The interpretation of pore size distributions of microporous carbons", *Carbon* 34(10) (1996) 1281-1286.
- 276** - T. Suzuki, R. Kobori, K. Kaneko, "Grand canonical Monte Carlo simulation-assisted pore-with determination of CMS by use of ambient temperature N<sub>2</sub> adsorption", *Carbon* 38 (2000) 623-641.
- 277** - M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, D. Valladeres, G. Zgrablich, "A lattice-gas model for adsorption in microporous solids", em *Characterization of Porous Solids III*, J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger (editores), Elsevier, Amsterdão (1994) 573-581.
- 278** - P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, T.J. Mays, "Comparison of Methods for estimating micropore sizes in active carbons from adsorption isotherms", *Fundamentals of Adsorption* 6, F. Meunier (editor), Elsevier, Paris (1998) 677-682.
- 279** - S. Samios, A.K. Stubos, N.K. Kanellopoulos, G.K. Papadopoulos, D. Nicholson, F. Rigas, "Micropore size distributions from high temperature CO<sub>2</sub> isotherm data and GCMC simulations", *Fundamentals of Adsorption* 6, F. Meunier (editor), Elsevier, Paris (1998) 605-610.
- 280** - A. Oya, S. Yoshida, J. Alcaniz-Monge, A. Linares-Solano, "Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt", *Carbon* 33(8) (1995) 1085-1090.
- 281** - C. Brasquet, B. Rousseau, H. Estrade-Szwarckopf, P. le Cloirec, "Observation of activated carbon fibres with SEM and ATF correlation with adsorption data in aqueous solution", *Carbon* 38 (2000) 407-422.
- 282** - M. Huttepain, A. Oberlin, "Microtexture of nongraphitizing carbons and TEM studies of some activated samples", *Carbon* 28(1) (1990) 103-111.
- 283** - K. Oshida, K. Kogiso, K. Matsubayashi, K. Takeuchi, S. Kbayashi, M. Endo, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, "Analysis of pore structure of activated carbon fibers using high resolution transmission electron microscopy and image processing", *Journal of Materials Research* 10(10) (1995) 2507-2517.
- 284** - M. Endo, T. Furuta, F. Minoura, C. Kim, K. Oshida, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, "Visualized observation of pores in activated carbon fibers by HRTEM and combined image processor", *Supramolecular Science* 5 (1998) 261-266.
- 285** - J. Economy, M. Daley, E.J. Hippo, D. Tandon, "Elucidating the pore structure of ACF through direct imaging using STM", *Carbon* 33(3) (1995) 344-345.
- 286** - D. Cazorla-Amorós, C. Salinas-Martinez, J. Alcaniz-Monge, M. Gardner, A. North, J. Dore, "Characterization of activated carbon fibers by SAXS", *Carbon* 36(3) (1998) 309-312.
- 287** - J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everet, J.H. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K.S. Sing, K.K. Unger, "Guidelines for the characterization of porous solids", em "Characterization of Porous Solids III", J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger (editores), Elsevier, Amsterdão (1994) 1-9.

- 288** - F. Rodríguez-Reinoso, "Preparation and Characterization of Activated Carbons" em "Carbon and Coal Gasification", J.L. Figueiredo, J.A. Moulijn (editores) Nato ASI Series, Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht, 1986.
- 289** - P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, R.A. Roberts, "Physical adsorption of gases by microporous carbons", Colloids and Surfaces 58 (1991) 385-400.
- 290** - M.M. Dubinin, "Microporous structures of carbonaceous adsorbents", em "Characterisation of Porous Solids", S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.F. Stoeckli (editores), Inprint of Luton, Londres (1979) 1-12.
- 291** - H.F. Stoeckli, "Microporous carbons and their characterization: the present state of the art", Carbon 28(1) (1990) 1-6.
- 292** - H.F. Stoeckli, J.Ph Houriet, A. Perret, U. Huber, "The adsorption of simple gases by strongly activated carbons, in relation to heterogeneity. An extension of Dubinin theory for micropore filling", em "Characterisation of Porous Solids", S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.F. Stoeckli (editores), Inprint of Luton, Londres, 1979, 31-39.
- 293** - M.M. Dubinin, H.F. Stoeckli, "Homogenous and heterogenous micropore structures in carbonaceous adsorbents", Journal of Colloid and Interface Science, 75(1) (1980) 34-42.
- 294** - S.J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity, 2<sup>nd</sup> ed.", Academic Press, Londres, 1982.
- 295** - J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, "High pressure CO<sub>2</sub> adsorption on activated carbon fibers", Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 41(1) (1996) 331-333.
- 296** - J.B. Parra, J.C. Sousa, J.J. Pis, J.A. Pajares, R.C. Bansal, "Effect of gasification on the porous characteristics of activated carbons from a semianthracite", Carbon 33(6) (1995) 801-807.
- 297** - N. Setoyama, K. Kaneko, F. Rodríguez-Reinoso, "Ultramicropore characterization of microporous carbons by low temperature helium adsorption", Journal of Physical Chemistry 100 (1996) 10331-10336.
- 298** - A. Bismarck, C. Wuertz, J. Springer, "Basic surface oxides on carbon fibers", Carbon 37 (1999) 1019-1027.
- 299** - A. Tressaud, M. Chambon, V. Gupta, S. Flandrois, O.P. Bahl, "Fluorine-intercalated carbon fibers-III. A TEM study", Carbon 33(9) (1995) 1339-1345.
- 300** - T. Suzuki, K. Kaneko, "The micrographite growth of activated carbon fibers with high temperature treatment studied by computer aided X-ray diffraction", Carbon 31(8) (1993) 1360-1361.
- 301** - M.S. Dresselhaus, A.W.P. Fung, A.M. Rao, S.L. di Vittorio, K. Kuriyama, G. Dresselhaus, M. Endo, "New characterisation techniques for activated carbon fibers", Carbon 30(7) (1992) 1065-1073.
- 302** - K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, H. Kuwabara, "Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons", Carbon 30(7) (1992) 1075-1088.
- 303** - A. Cuesta, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, R.H. Bradley, "Chemical transformations resulting from pyrolysis and CO<sub>2</sub> activation of Kevlar fibers", Carbon 35(7) (1997) 967-976.

- 304** – J. Rodriguez, F. Ruetter, J. Laine, “*Molecular modeling of micropores in activated carbon*”, Carbon 32(8) (1994) 1536-1537.
- 305** - C. Whiston, “*X-Ray Methods*”, John Wiley and Sons, Chichester, 1987.
- 306** - J.M.D. Tascón, “*Estruturas y Formas del Carbono de Carbono en Estado Sólido*”, Sebenta do curso “Introducción a la Química y Tecnología de Materiales de Carbono”, Instituto Nacional del Carbón, Oviedo, Espanha, 1999
- 307** - J.R. Pels, F. Kaptein, J.A. Moulijn, Q. Zhu, K.M. Thomas, “*Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis*”, Carbon 33(11) (1995) 1641-1653.
- 308** - K. Stanczyk, R. Dziembaj, Z. Piwowarska, S. Witkowski, “*Transformation of nitrogen structures in carbonization of model compounds determined by XPS*”, Carbon 33(10) (1995) 1383-1392.
- 309** - H. Schimiers, J. Friebel, P. Streubel, R. Hesse, R. Köpsel, “*Change of chemical bonding of nitrogen of polymeric N-heterocyclic compounds during pyrolysis*”, Carbon 37 (1999) 1965-1978.
- 310** - F. Kapteijn, J.A. Moulijn, S. Matzner, H.-P. Boehm, “*The development of nitrogen functionality in model chars during gasification in CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>*”, Carbon 37 (1999) 1143-1150.
- 311** - K. László, E. Tombácz, K. Josepovits, “*Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors*”, Carbon 39 (2001) 1217-1228.
- 312** - J.M. Valente Nabais, “*Espectroscopia de infravermelho no estudo de carvões activados*”, Universidade de Évora, 1996, Provas de Capacidade Científica.
- 313** - M.M. Coleman, R.J. Petcavich, “*Fourier transform infrared studies on the thermal degradation of polyacrylonitrile*”, Journal of Polymer Science: Polymer Physics 16 (1978) 821-832.
- 314** - J.C. Miller, J.N. Miller, “*Statistics for Analytical Chemistry*”, 2<sup>nd</sup> Ed., Ellis Horwood Ltd, Chichester, 1988, pag. 18-22 e 171.
- 315** - A.J.L. Pombeiro, “*Técnicas e operações unitárias em química laboratorial*”, 1981, Ed. Fundação Galouste Gulbenkian, Lisboa.
- 316** - D. McCormick, A. Roach, “*Measurements, Statics and Computation*”, John Wiley and Sons, Chichester, 1987.
- 317** - W. Watt, “*Carbon work at the Royal Aircraft Establishment*”, Carbon 10 (1972) 121-143.
- 318** - I.I.P. Cansado, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, “*Preparation of activated carbons from PET*”, livro de resumos de EUROCARBON 2000, Berlim (2000) 561-562..
- 319** - K. Nakamoto, “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, 3<sup>rd</sup> Ed., John Wiley and Sons, Nova Iorque, 1978.
- 320** - R. Setnescu, S. Jipa, T. Setnescu, W. Kappel, S. Koboyashi, Z. Osawa, “*IR and X-ray characterization of the ferromagnetic phase of pyrolysed polyacrylonitrile*”, Carbon 37 (1999) 1-6.
- 321** - S.J. Formosinho, “*Fundamentos de Cinética Química*”, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982.
- 322** - H. Jankowska, A. Swiatkowski, J. Choma, “*Active Carbon*”, Ellis Horwood Ltd, Chichester, 1991.



- 323 - R.C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli, *"Active Carbon"*, Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, 1988.
- 324 - K. Miura, K. Hashimoto, *"A model representing the change of pore structure during the activation of carbonaceous materials"*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23 (1984) 138-145.
- 325 - P.C.G.P. Galacho, *"Estudos termogravimétricos de dióxido de titânio"*, comunicação particular, 2001.
- 326 - A. Oya, M. Kimura, T. Sugo, A. Katakai, Y. Abe, T. Lizuka, N. Makiyama, *"Antibacterial activated carbon fibre derived from phenolic resin fibre by use of co-graftpolymerization"*, Journal of Materials Science 28 (1993) 4731-4734.
- 327 - J.E. Koresh, *"On the flexibility of the carbon skeleton"*, Journal Chem. Soc. Faraday Trans. 89(6) (1993) 935-937.
- 328 - P.J.M. Carrott, R.A. Roberts, K.S.W. Sing, *"Standard nitrogen adsorption data for nonporous carbons"*, Carbon 25(6) (1987) 769-770.
- 329 - C.-M. Yang, M. El-Merraoui, H. Seki, K. Kaneko, *"Characterization of nitrogen-alloyed activated carbon fiber"*, Langmuir 17 (2001) 675-680.
- 330 - T.-H. Ko, P. Chiranjiradul, C.-H. Lin, *"The study of PAN-based activated carbon fibres for water purification: Part I"*, Journal of Materials Science Letters 11 (1992) 6-8.
- 331 - I. Mochida, S. Kawano, M. Hironaka, Y. Kawabuchi, Y. Korai, Y. Matsumura, M. Yoshikawa, *"Kinetic study on reduction of NO of low concentration in air with NH<sub>3</sub> at room temperature over pitch-based active carbon fibers of moderate surface area"*, Langmuir 13 (1997) 5316-5321.
- 332 - V.A. Garten, D.E. Weiss, *"A new interpretation of the acidic and basic structures in carbons"*, Australian Journal of Chemistry 10 (1957) 309-328.
- 333 - V.A. Garten, D.E. Weiss, *"The quinone-hydroquinone character of activated carbon and carbon black"*, Australian Journal of Chemistry 8 (1955) 68-95.
- 334 - M. Voll, H.P. Boehm, *"Basische Oberflächenoxide auf kohlenstoff-IV"*, Carbon 9 (1971) 481-488.
- 335 - H.P. Boehm, M. Voll, *"Basische Oberflächenoxide auf kohlenstoff-I"*, Carbon 8 (1970) 227-240.
- 336 - C.A. Leon y Leon, L.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic, *"Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon"*, Carbon 30(5) (1992) 797-811.
- 337 - C. Leon y Leon, L.R. Radovic *"Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces"* em *"Chemistry and Physics of Carbon Volume 24 Capítulo 4"*, P.A. Thrower (editor), Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, 1994.
- 338 - M. Montes-Moran, J.A. Menéndez, E. Fuente, D. Suarez, *"Contribution of basal planes to carbon basicity: an ab initio study of the H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>- $\pi$  interaction in cluster models"*, Journal of Physical Chemistry B 102 (1998) 5595-5601.
- 339 - H.P. Boehm, *"Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons"*, Carbon 32(5) (1994) 759-769.
- 340 - D. Suarez, J.A. Menéndez, E. Fuente, M.A. Montes-Moran, *"Contribution of pyrone type structures to carbon basicity: an ab initio study"*, Langmuir 15 (1999) 3897-3904.

- 341** - L. Singoredjo, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J.M. Martin-Martinez, H.-P. Boehm, "Modified activated carbons for the selective catalytic reduction of NO with  $NH_3$ ", Carbon 31(1) (1993) 213-222.
- 342** - B. Stöhr, H.P. Boehm, R. Schlögl, "Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or HCN and observation of a superoxide species as a possible intermediate", Carbon 29(6) (1991) 707-720.
- 343** - A. Contescu, C. Contescu, K. Putyera, J.A. Schwarz, "Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration", Carbon 35(1) (1997) 83-97.
- 344** - T.D. Burchell, R.R. Judkins, M.R. Rogers, A.M. Williams, "A novel process and material for the separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide gas mixtures", Carbon 35(9) (1997) 1279-1294.
- 345** - R.-S. Juang, F.-C. Wu, R.-L. Tseng, "Adsorption isotherms of phenolic compounds from aqueous solutions onto activated carbon fibers", J. Chem. Eng. Data 41 (1996) 487-492.
- 346** - J.A. Menéndez, J. Phillips, B. Xia, L.R. Radovic, "On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties", Langmuir 12 (1996) 4404-4410.
- 347** - J.A. Menéndez, B. Xia, J. Phillips, L.R. Radovic, "On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon", Langmuir 13 (1997) 3414-3421.
- 348** - F. Carrasco-Marin, J. Rivera-Utrilla, J.-P. Joly, C. Moreno-Castilla, "Effects of ageing on the oxygen surface complexes of an oxidized activated carbon", J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92(15) (1996) 2779-2782.
- 349** - E. Papirer, S. Li, J.-B. Donnet, "Contribution to the study of basic surface groups on carbons" Carbon 25(2) (1987) 243-247.
- 350** - B.R. Puri, "Surface Complexes on Carbons", em "Chemistry and Physics of Carbon Volume 6", P.L. Walker jr. (editor), Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, 1970.
- 351** - C. Nguyen, D.D. Do, "Preparation of carbon molecular sieves from macadamia nut shells", Carbon 33(12) (1995) 1717-1725.
- 352** - K.J. Masters, B. McEnaney, "The development of the structure of microporous carbons", em "Characterisation of Porous Solids", S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.F. Stoeckli (editores), Inprint of Luton, Londres (1979) 79-88.
- 353** - Y. Kawabuchi, C. Sotowa, M. Kishino, S. Kawano, D. Whitehurst, I. Mochida, "CVD of heterocyclic compounds over ACF to control its porosity and surface function" Langmuir 13 (1997) 2314-2317.
- 354** - C.R. Reid, I.P. O'Koye, K.M. Thomas, "Adsorption of gases on carbon molecular sieves used for air separation: spherical adsorptives as probes for kinetic selectivity", Langmuir 14 (1998) 2415-2425.
- 355** - C.R. Reid, K.M. Thomas, "Adsorption of gases on carbon molecular sieves used for air separation: linear adsorptives for kinetic selectivity", Langmuir 15 (1999) 3206-3218.
- 356** - M.M. Hassan, N.S. Raghavan, D.M. Ruthven, "Pressure swing air separation on a carbon molecular sieve-II", Chemical Engineering Science 42 (1987) 2037-2043.

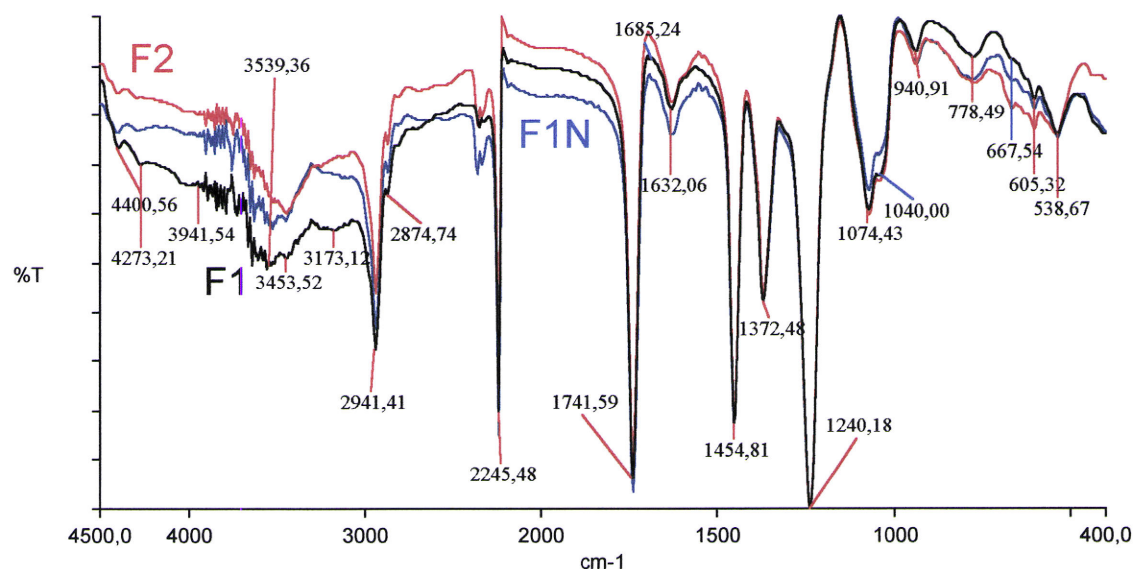
- 357** - R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *"Properties of Gases and Liquids"*, 4<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill Book Comp., 1987, Nova Iorque.
- 358** - Z. Hu, E.F. Vansant, *"Carbon molecular sieves produced from walnut shell"*, Carbon 33(5) (1995) 561-567.
- 359** - M.B. Rao, *"Diffusion through carbon micropores-4 years later"*, Carbon 29(6) (1991) 813-815.
- 360** - M.A. Dalin, I.K. Kolchin, B.R. Serebryakov, *"Acrylonitrile"*, Technomic Publ., West Port (EUA), 1971.
- 361** - G.M. Kline, *"Analytical Chemistry of Polymers"*, Interscience Publ., Nova York, 1962.
- 362** - G. Socrates, *"Infrared Characteristic Group Frequencies"*, John Wiley and Sons, Nova Iorque, 1980.
- 363** - T. Usami, T. Itoh, H. Ohtani, S. Tsuge, *"Structural study of polyacrylonitrile fibers during oxidative thermal degradation by pyrolysis"*, Macromolecules 23 (1990) 2460-2465.

# ANEXOS

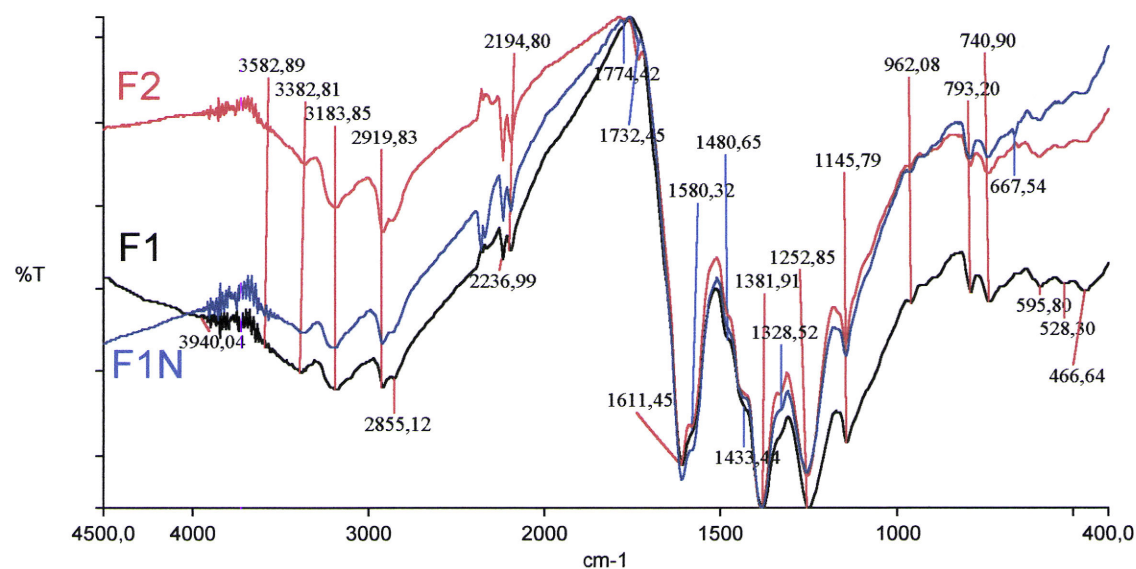


ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO.

**ANEXO A1 – ESTUDO DA EVOLUÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO PRECURSOR À FIBRA CARBONIZADA - ESPECTROS FTIR E ATRIBUIÇÕES DAS RESPECTIVAS BANDAS DE ABSORÇÃO.**



**Fig. A1.1 – Espectros FTIR obtidos para as fibras utilizadas como precursores.**



**Fig. A1.2 – Espectros FTIR obtidos no ponto de recolha B.**

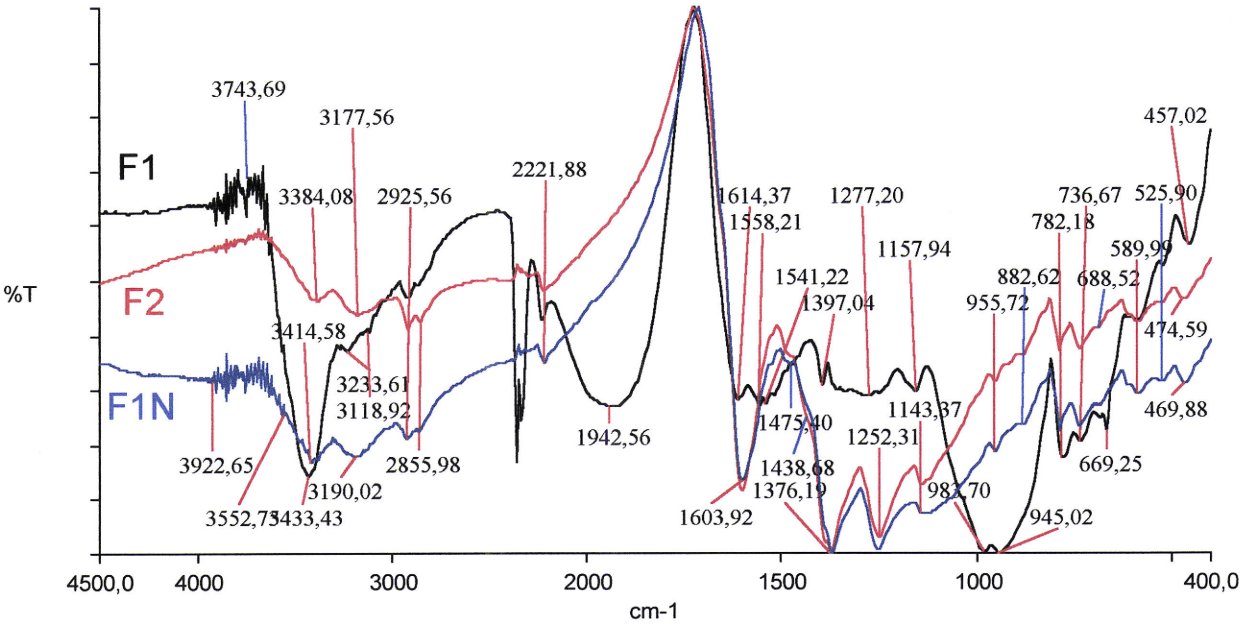


Fig. A1.3 – Espectros FTIR obtidos no ponto de recolha C.

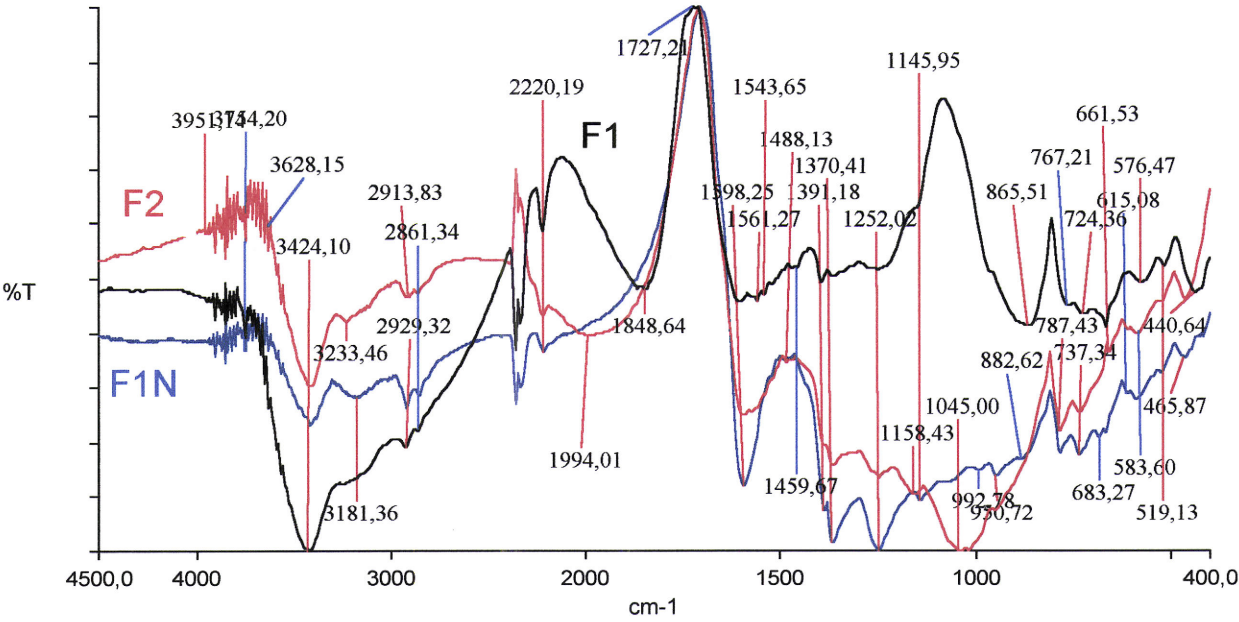


Fig. A1.4 – Espectros FTIR obtidos no ponto de recolha D.



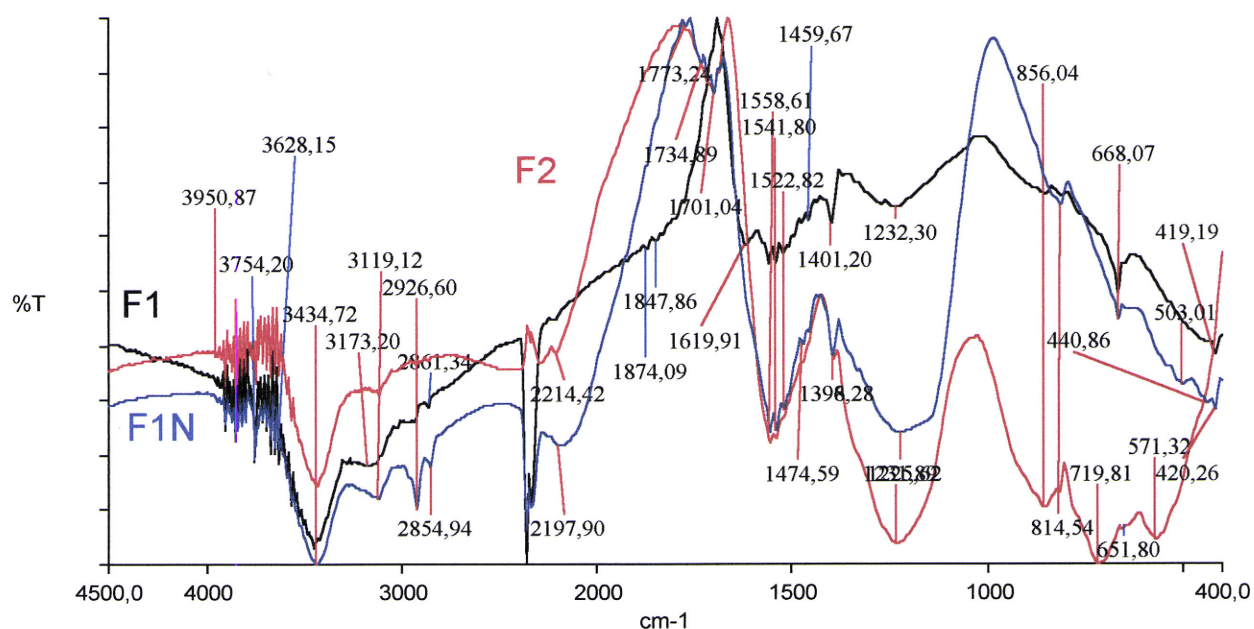


Fig. A1.5 – Espectros FTIR obtidos no ponto de recolha E.

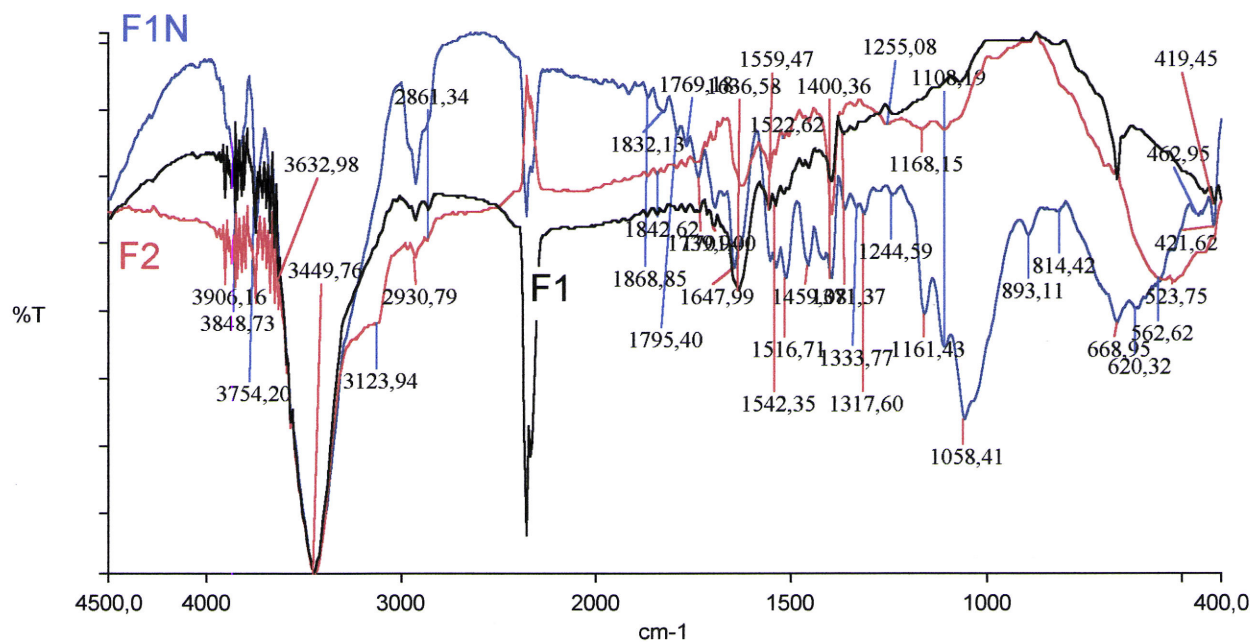


Fig. A1.6 – Espectros FTIR obtidos no ponto de recolha F.



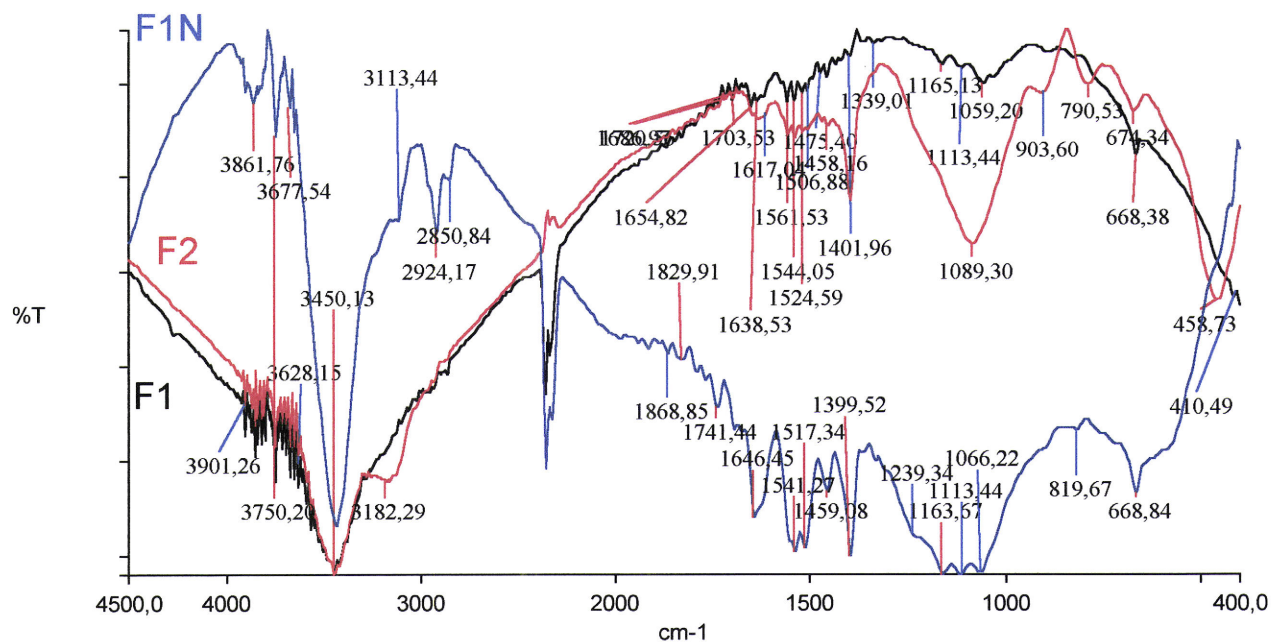
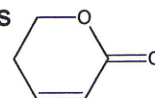


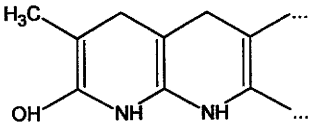
Fig. A1.7 – Espectros FTIR obtidos no ponto de recolha G.

**Tabela A1.1 – Atribuição das bandas presentes nos espectros das figuras A1.1 a A1.7.**

Banda/ $\text{cm}^{-1}$	Atribuição
4404, 4290	$\nu$ CH alifático
3450-3950	$\nu$ OH (livre) ou vários modos $-\text{CH}_2-\text{CN}$
3858, 3745	$\nu$ CH aromático
3648, 3675	$\nu$ OH livre, $\nu$ NH amida
3368, 3434, 3447, 3382	$\nu$ NH <sub>2</sub> amina primária
3414, 3420	$\nu$ NH livre
3233	$\nu$ NH amida ou imida
3201, 3183	$\nu$ NH imina
3173	$\nu$ CH em $\equiv\text{C}-\text{H}$ (AN)
3119	$\gamma$ NH com ligações de hidrogénio
3112	$\nu$ C-H em $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$
3128-3102	$\nu$ C-H em AN
2941, 2925*, 2919*	$\nu$ CH <sub>2</sub> simétrica e $\rho_r$ CH <sub>2</sub> em AN
2874, 2866*, 2854*	$\nu$ CH <sub>2</sub> assimétrica em AN
2245 até 2220	$\nu$ C $\equiv$ N em AN
2240-2220	$\nu$ C $\equiv$ N em sitios insaturados da cadeia
2194, 2190	$\nu$ C $\equiv$ N em $\beta$ iminonitrilos ou $\beta$ aminonitrilos
1942, 1994	$\nu$ CH aromático em piridina ou $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-$
1874, 1831, 1848	$\nu$ C=O em várias estruturas
1792, 1727, 1773, 1699	$\nu$ C=O em lactonas
1720	$\nu$ C=O em imidas cíclicas ou lactonas não saturadas
1734	$\nu$ C=O imida
1701	$\nu$ C=O em estruturas cíclicas
1741, 1686, 1735	$\nu$ C=O em AV
1686	$\nu$ C=O em amidas
1647	$\nu$ C=C em $\text{RCH}=\text{CH}_2$ , $\nu$ C=O amidas, $\delta$ NH amida ou amina primária
1628, 1635	Vibração combinada $\nu$ C=C em AV
1612-1580	$\nu$ C-C aromático, $\nu$ C=N em $-\text{C}=\text{N}-\text{C}-$ , $\nu$ C=C e $\delta$ NH
1558, 1541, 1522, 1510	$\pi$ NH em imida e $\nu$ CN em amida
1493, 1474	$\nu$ C=C aromático
1485	$\delta$ -CH <sub>2</sub> alifático
1455, 1460, 1443	$\pi$ CH <sub>2</sub> em AN
1423	$\delta$ =CH <sub>2</sub> em AN
1400, 1393, 1388	$\delta$ -CH, $\delta$ -NH amina secundária
1372, 1386	$-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ em AV
1365	$\delta$ -CH, $\delta$ -CN amina aromática
1336, 1333	$\nu$ C-N amina aromática secundária
1317	$\nu$ C-O lactonas ou $\delta$ NH amida secundária
1277	$\nu$ C-O-C em éteres



Cont. Tabela A1.1

1252	$\nu$ -C-C, $\nu$ C-N (aminas aromáticas primárias e secundárias)
1240	$\rho_w$ -CH <sub>2</sub> , $\rho_w$ -CH em AN
1225, 1236	$\nu$ C-O em 
	ou $\nu$ C-O em lactonas
1149, 1161, 1157	$\gamma$ CN, $\gamma$ NH
1112, 1089	$\nu$ C-N em C-N-C ou amina terciária
1075, 1044	$\nu$ C-OH ou C-O-C
1068, 1058, 1030	$\nu$ C-OH e $\nu$ C-N amina primária
995, 898	$\gamma$ CH em CH=CH <sub>2</sub>
964, 956	$\gamma$ CH em -CH=CH-, $\nu$ C=C
945, 983 (doblete)	$\gamma$ CH em CH <sub>2</sub> =CH-O-R (éter vinílico)
940	Deformação extraplanar =CH <sub>2</sub> em AN
881	$\delta$ NH <sub>2</sub> amina primárias, $\nu$ CH anel benzénico
865, 855	$\gamma$ CH aromático
814	$\rho_w$ NH em imida
793, 782, 779	$\gamma$ C-H em -C=C-H, $\rho_w$ =CH em anéis não saturados de 6 átomos contendo N
779	$\gamma$ CH <sub>2</sub> e/ou $\pi$ CH em AN
766, 724	$\rho_w$ NH em amina secundária ou imida
740, 737	$\gamma$ CH em anéis aromáticos
686	$\nu$ NH aminas aromáticas primárias, $\nu$ CH anel aromático
668, 661	$\nu$ NH aminas aromáticas primárias, $\rho_w$ NH em aminas aromáticas secundárias
659	$\gamma$ NH
616, 605	Vibração do esqueleto AN
571, 565	$\delta$ C-CN em benzonitrilos
545	$\delta$ CH do anel aromático em benzonitrilos
538, 524, 519	$\delta$ C-C $\equiv$ N em AN
503	$\pi$ N-C=O amida secundária e terciária
475, 466	$\pi$ -C-N-C- aminas secundárias
457	$\delta$ C-N-C em aminas secundárias, $\gamma$ anel benzénico.
440	$\delta$ C-CN
420, 440	$\pi$ C-N-C amina secundária, $\gamma$ anel benzénico

\*-após degradação, AN-Acrilonitrilo, AV-Acetato de vinilo.

**Tabela A1.2 – Resumo da compilação das atribuições efectuadas na bibliografia consultada para fibras de carbono activadas a partir de poliacrilonitrilo e vários copolímeros. [123-127, 132-135, 138, 236, 240, 255, 257, 312, 360-362]**

GRUPO	4000	3500	3000	2500	2000	1500	1000	500
Aminas primária		v NH <sub>2</sub> 3390, 3356 v NH 3390, 3356				δ NH 1650-1580	ν N 1090-1020 γ NH 900-650 ν CH 495-445	
Aminas secundária		v NH 3500-3300 3350-3070 livre com lig. Hidrogênio				δ NH 1580-1490, 1385-1380	γ NH 1150 ρ <sub>N</sub> NH 700-750 ν C-N 1190-1170 8C-N-C 405-445	
Aminas Aromáticas		v NH 3390, 3356				δ NH 1580	ν C-N 1330-1380 1360-1250 1100 445-345 terciárias v (C-C) e (C-N) δ NH <sub>2</sub> primárias e secundárias -C-N-C, ter	
-CH <sub>2</sub>			v 2870, 2930 ou 2920, 2945			δ 1485, 1450 ρ <sub>N</sub> 1250	γ 750 em -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	
-CH			v 2895			δ 1385, 1380, 1325 π CH <sub>2</sub> 1451	~600 Vários modos	
Acetonitrilo							devido ao esqueleto do PAN - CN e C-CN	
-C≡N				v 2240 v 2198 (saturado) (β-iminonitrilo)				
Nitrilo				2250			1370	
-CH <sub>2</sub> -CN que não reagiu			2930					
-C≡N-C								
Ac Metilacrilico					2185	ν C=N 1600±20	γ 1150	
						ν C=O 1740 ν C=O 1700 (ácido que reagiu formando estruturas cíclicas)		
Amida						ν C=O prim 1670-1650 8 N-H 1620-1650 1570-1515 sec 1680-1630 contribuição π N-H e ν C-N ter 1670-1630 (a todos os anéis e ν aromáticos)	695-350 π O=C-N	
						1650 (RCH=CH <sub>2</sub> ) ν 1600±20, 1520, 1490-1474 (aromático)		
ν C-C						δ 1340	ν C-OH 1060-990	
-OH								
Imina						ν C=N 1620-1690		
C-CH <sub>3</sub> =CH <sub>2</sub>				δ 2282			1278, 1090 vibrações pendulares deformação extraplanar	970
ν C=O						1830-1870 várias estruturas 1700 estruturas cíclicas		1220
ν C-O							ν C-O 1790-1775, 1765-1740, 1775-1740, 1740-1715	ν C-O 1240-1220, 1370-1160
Lactonas							ν ~ 1275 (pode ir até 1175)	945-983 γ CH <sub>2</sub> =CH-O-R
C-O-C								
Acetato de vinilo						O-CH <sub>3</sub> 2832-2815	ν C-O 1735	1628-1635 Vibração combinada ν C=C
Imidas							ν C=O 1740-1730(π) 1700, 1630, 1650(π) π NH(π) 1510-1500 ρ <sub>N</sub> NH 835-815(π) 740-730(π)	
Imidas cíclicas							1720-1780	1660-1740
-C-C-H								γ (C-H) 810 em anéis aromáticos com azoto

ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO.



## ANEXO A2 – ESPECTROS FTIR OBTIDOS NAS AMOSTRAS DE FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS.

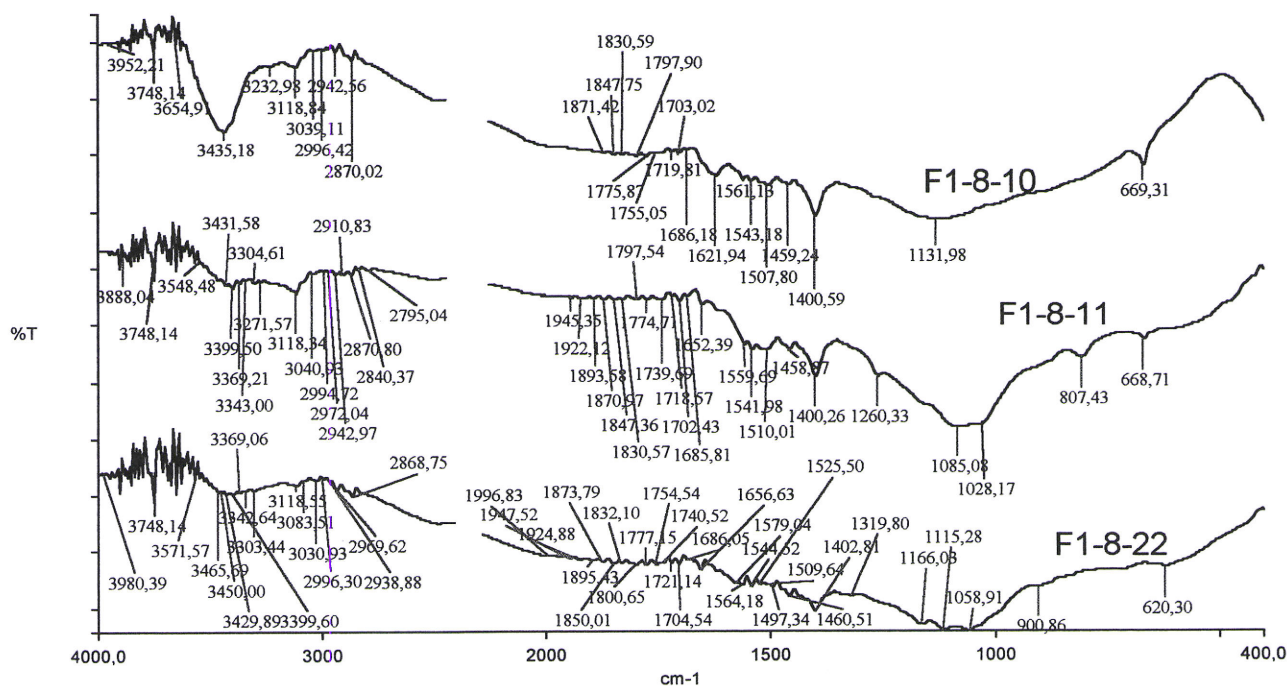


Fig. A2.1 – Espectros FTIR das amostras F1-8-10, F1-8-11 e F1-8-22.

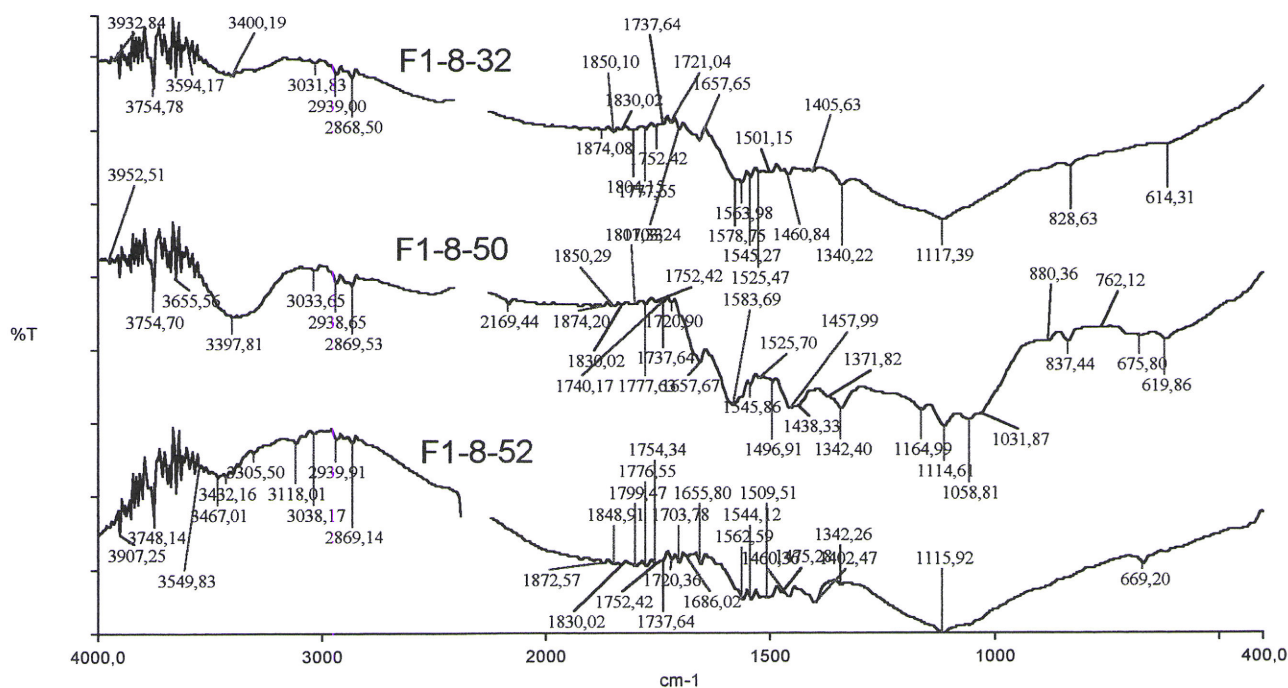


Fig. A2.2 – Espectros FTIR das amostras F1-8-32, F1-8-50 e F1-8-52.

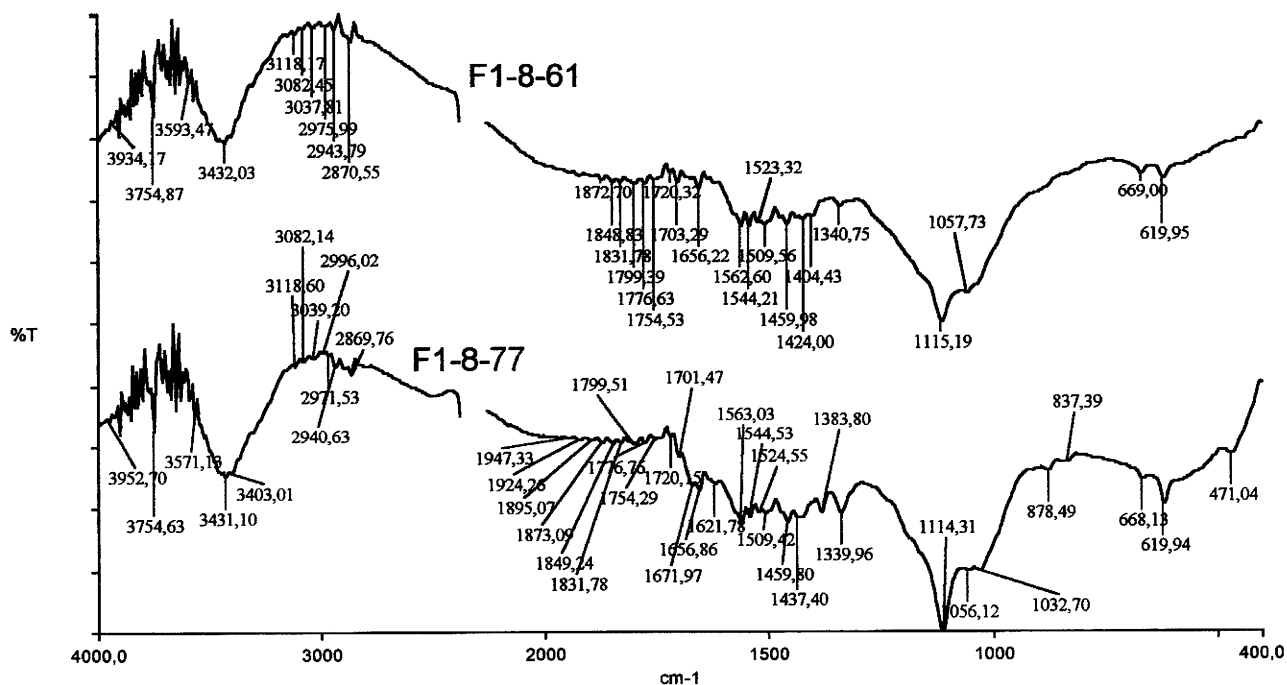


Fig. A2.3 – Espectros FTIR das amostras F1-8-61 e F1-8-77.

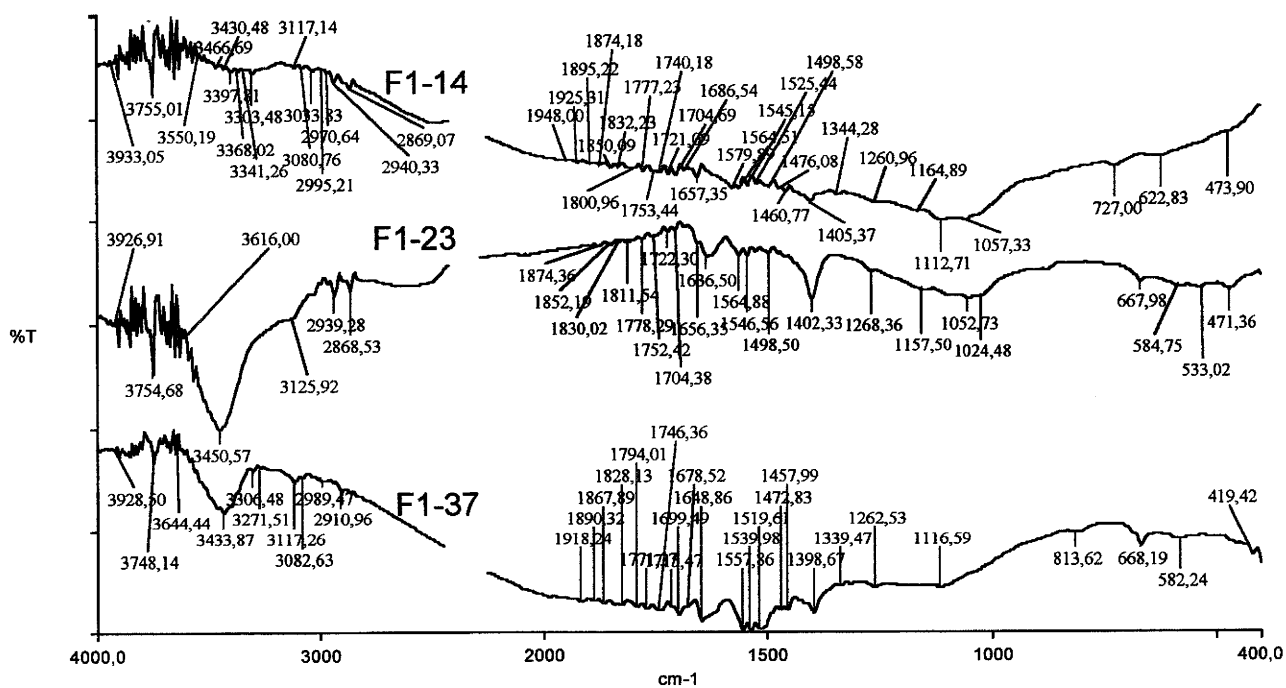


Fig. A2.4 – Espectros FTIR das amostras F1-14, F1-23 e F1-37.

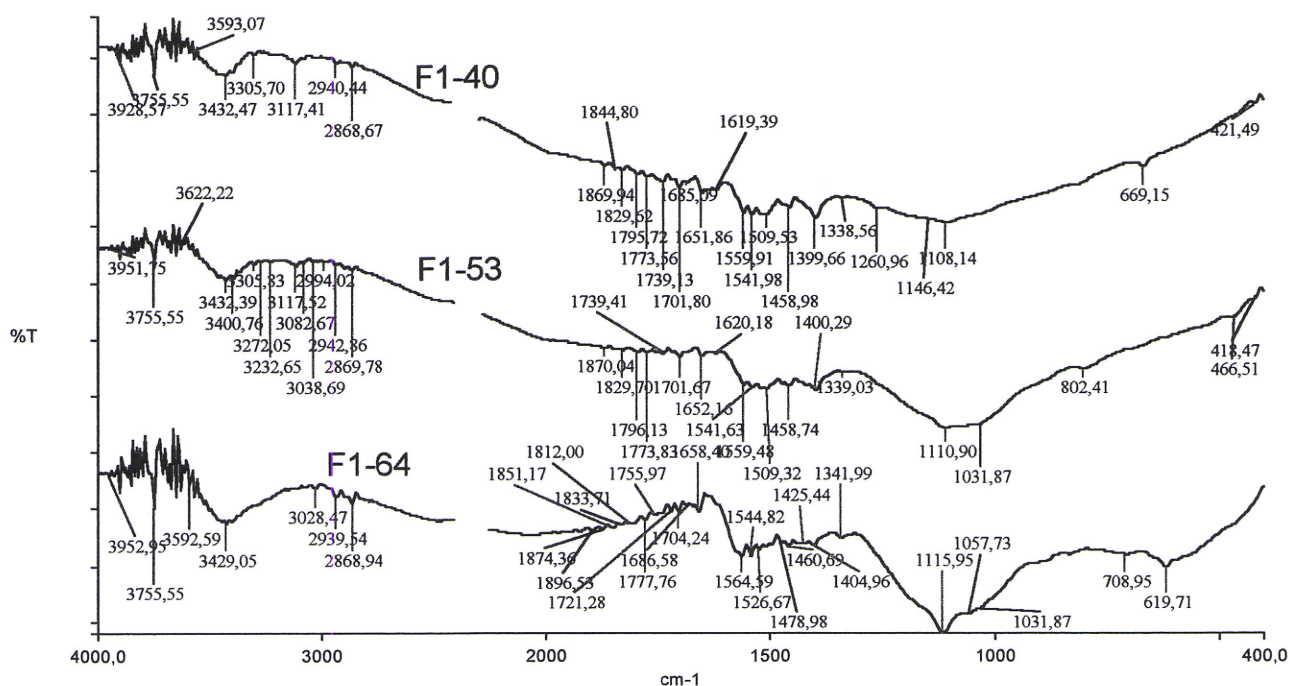


Fig. A2.5 – Espectros FTIR das amostras F1-40, F1-53 e F1-64.

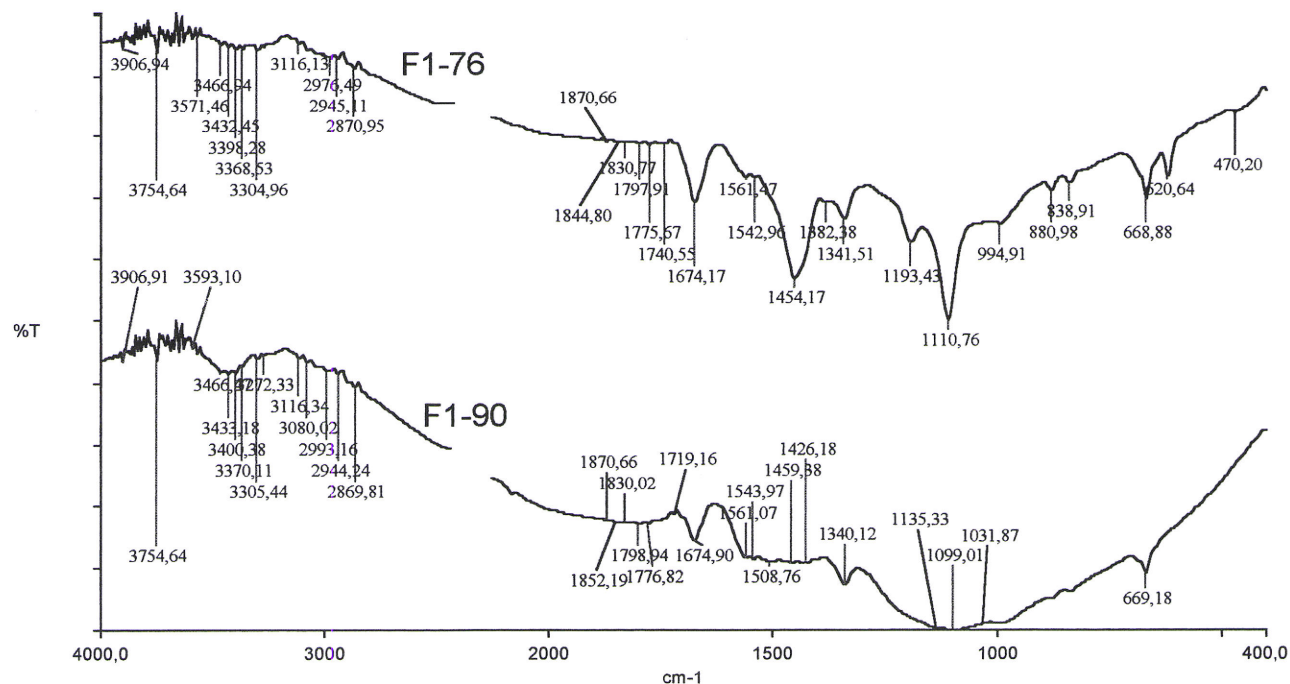


Fig. A2.6 – Espectros FTIR das amostras F1-76 e F1-90.



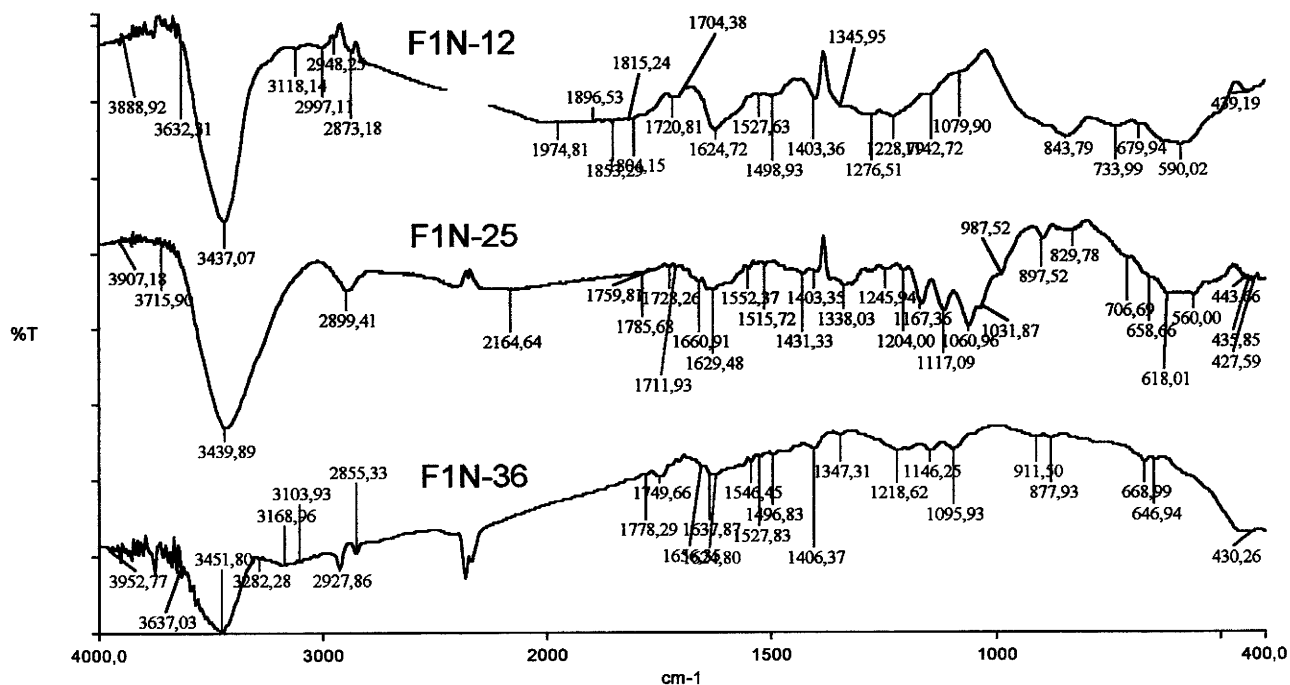


Fig. A2.7 – Espectros FTIR das amostras F1N-12, F1N-25 e F1N-36.

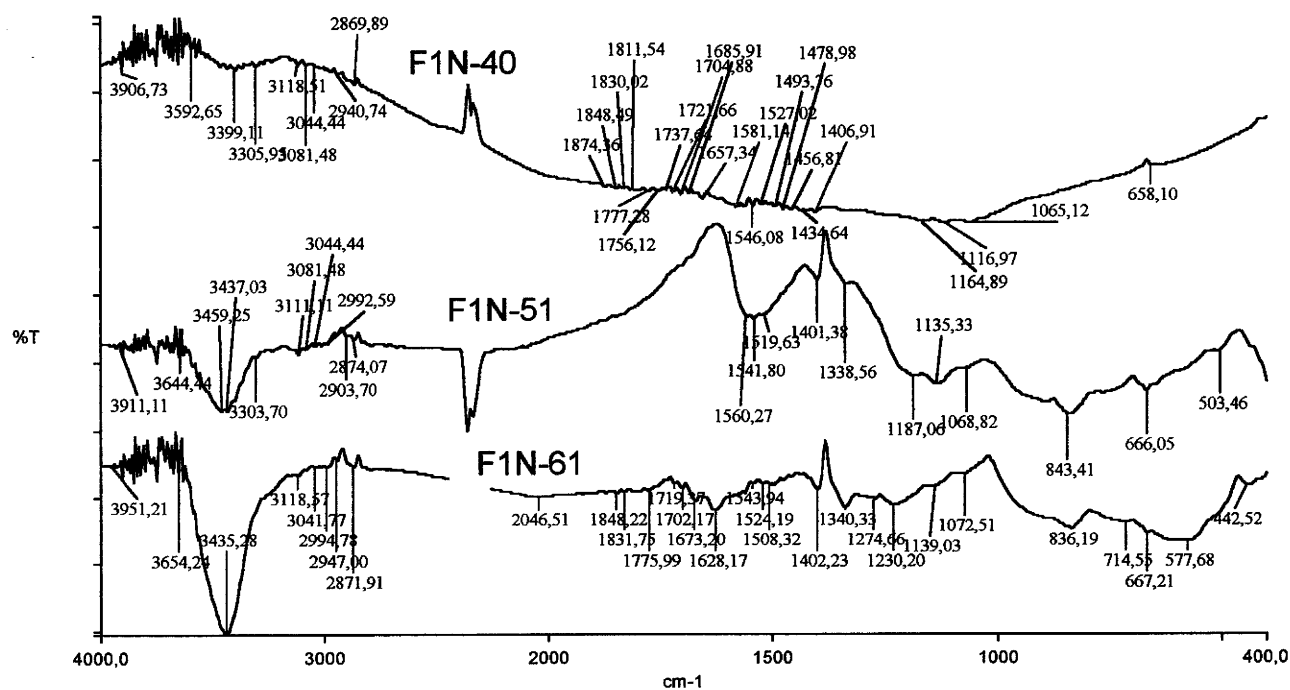


Fig. A2.8 – Espectros FTIR das amostras F1N-40, F1N-51 e F1N-61.

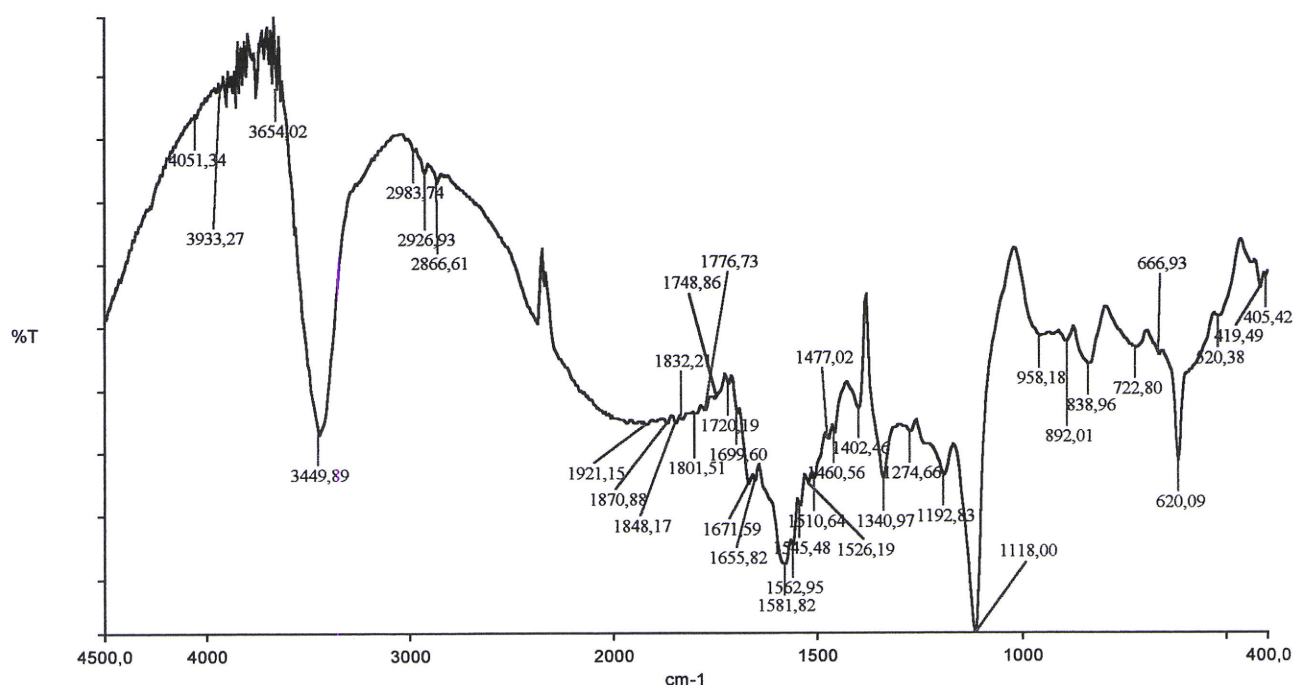


Fig. A2.9 – Espectro FTIR da amostra F1N-85.

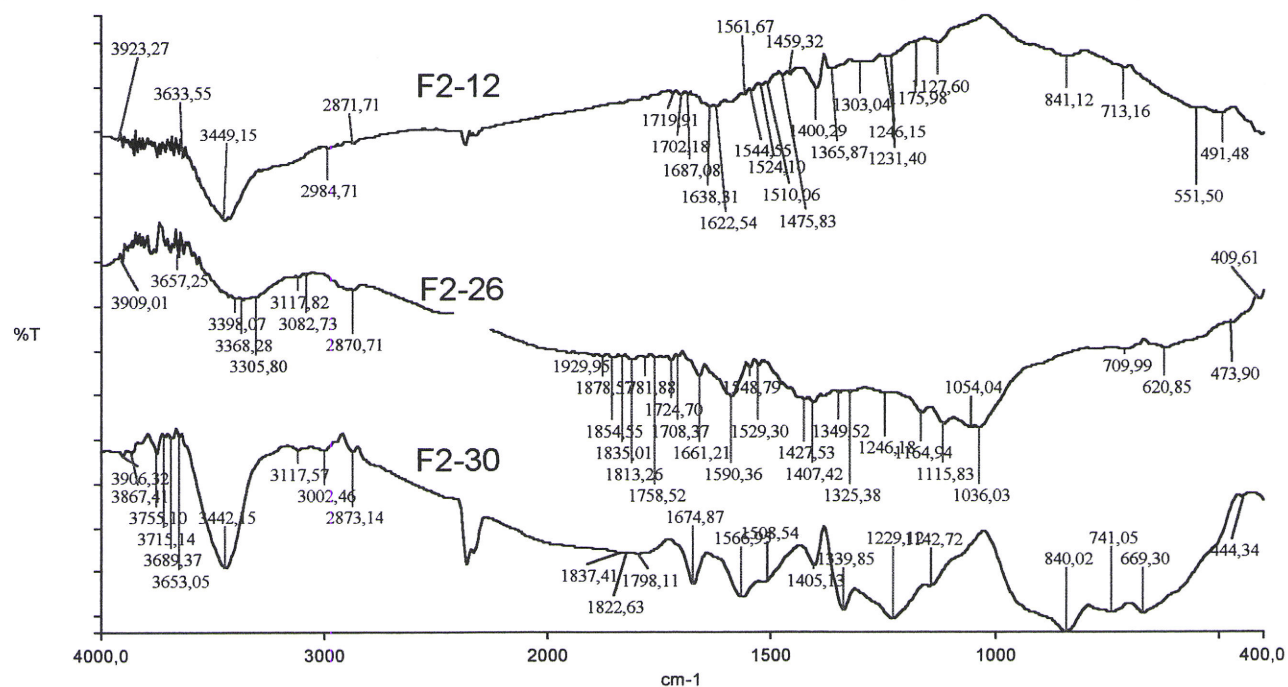


Fig. A2.10 – Espectros FTIR das amostras F2-12, F2-26 e F2-30.

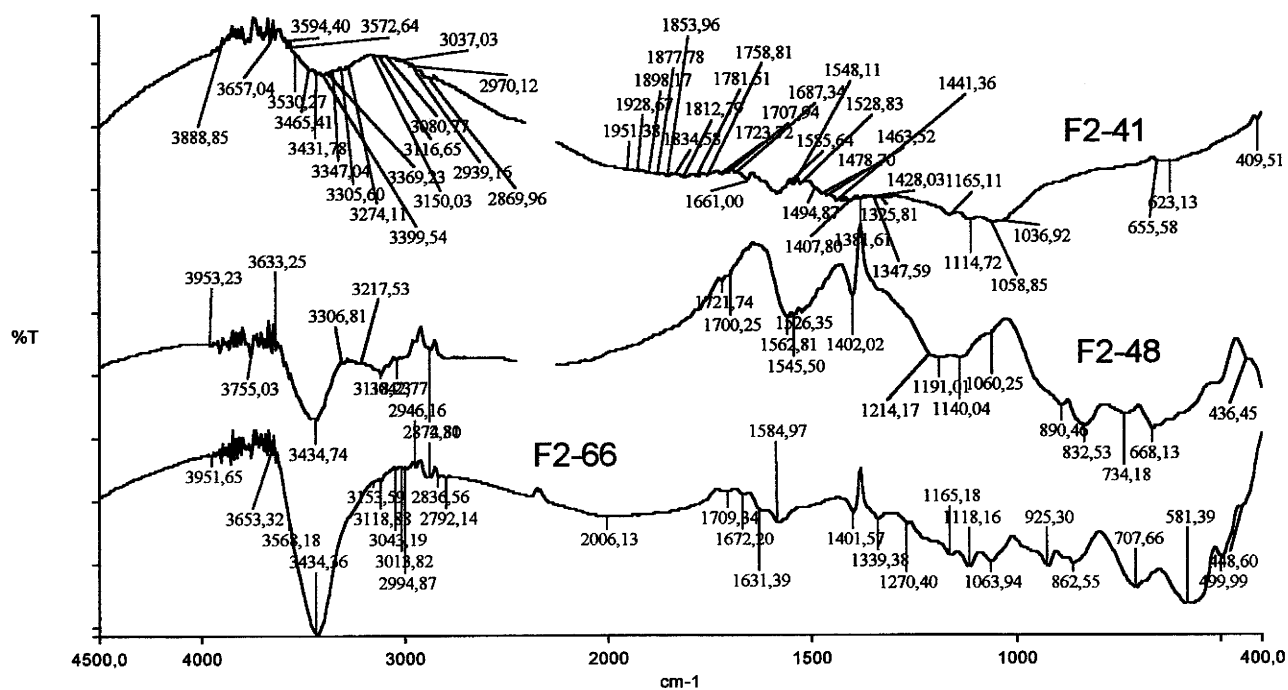


Fig. A2.11 – Espectros FTIR das amostras F2-41, F2-48 e F2-66.

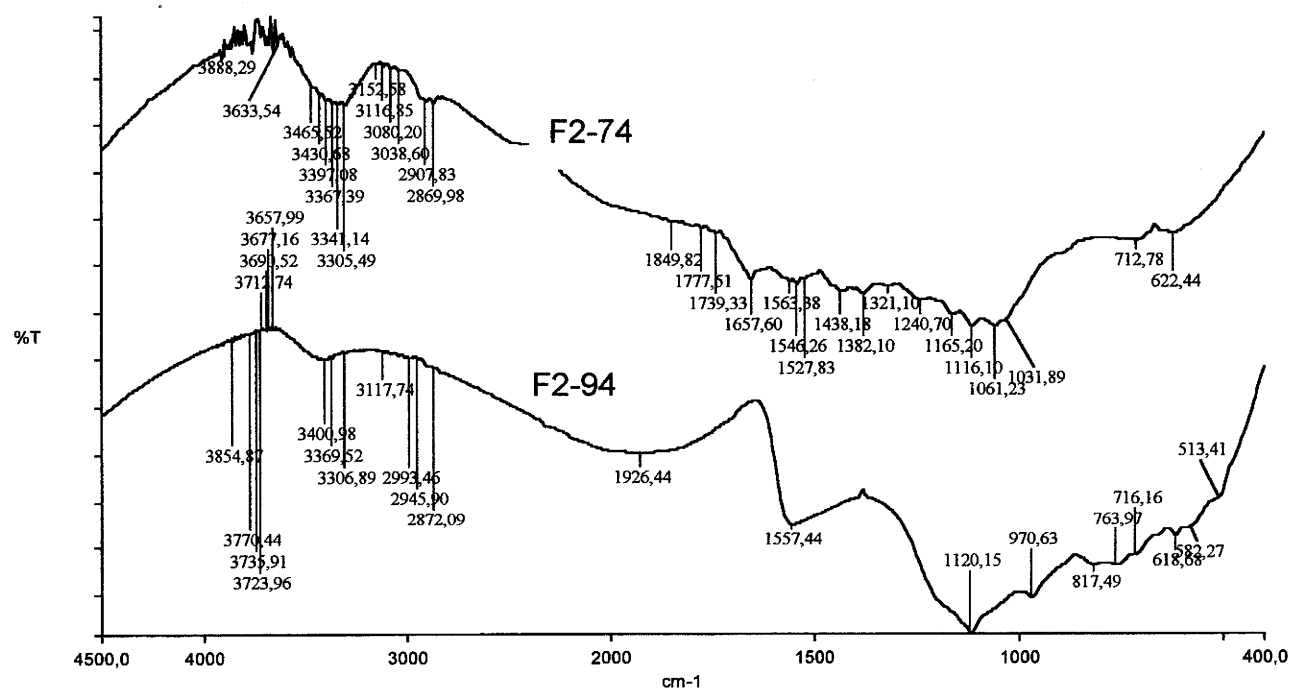
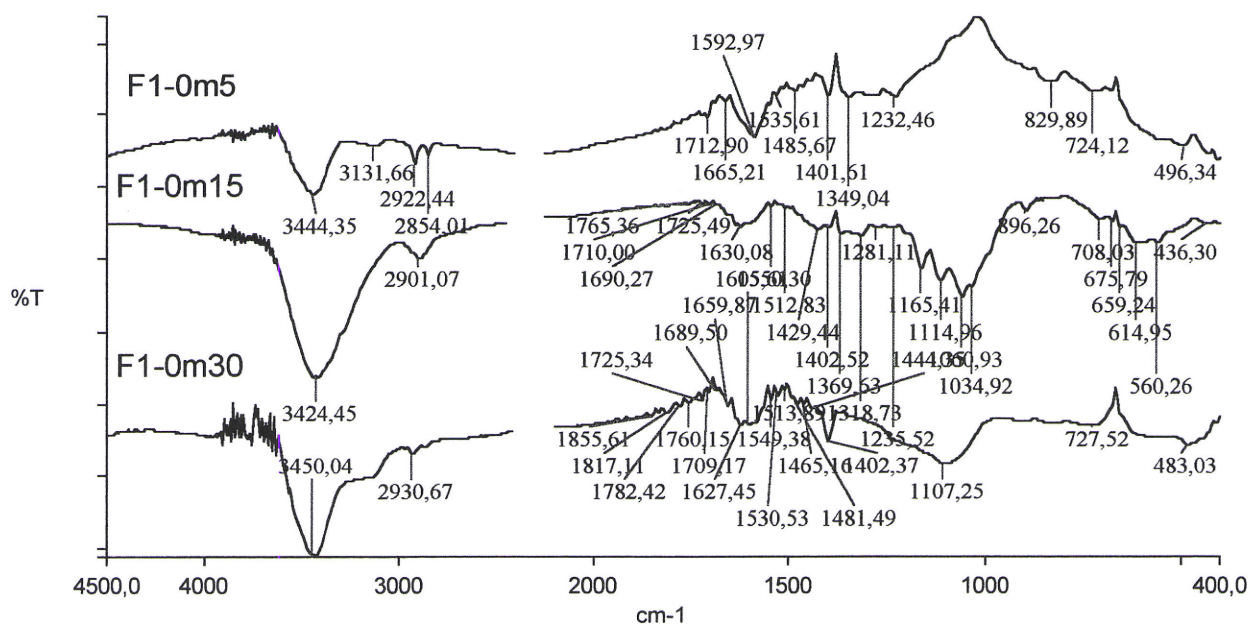
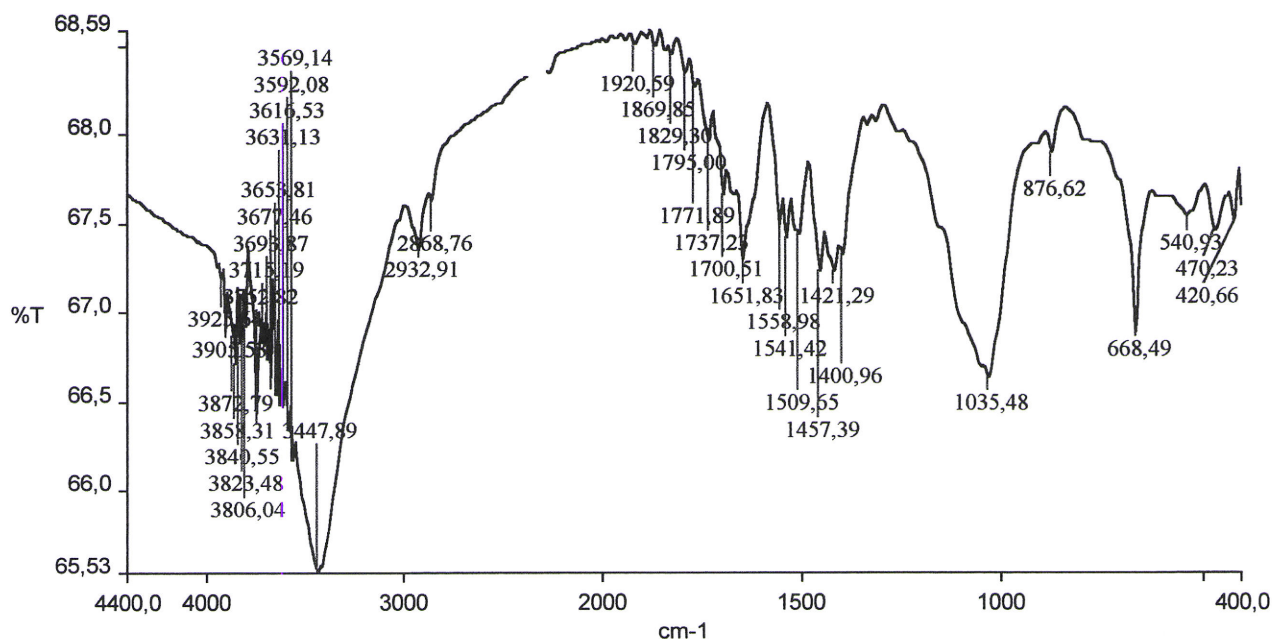


Fig. A2.12 – Espectros FTIR das amostras F2-74 e F2-94.

# **ANEXO A3 – ESPECTROS FTIR OBTIDOS NAS FIBRAS CARBONIZADAS E NO ESTUDO PRÉVIO DO TRATAMENTO TÉRMICO COM MICROONDAS.**



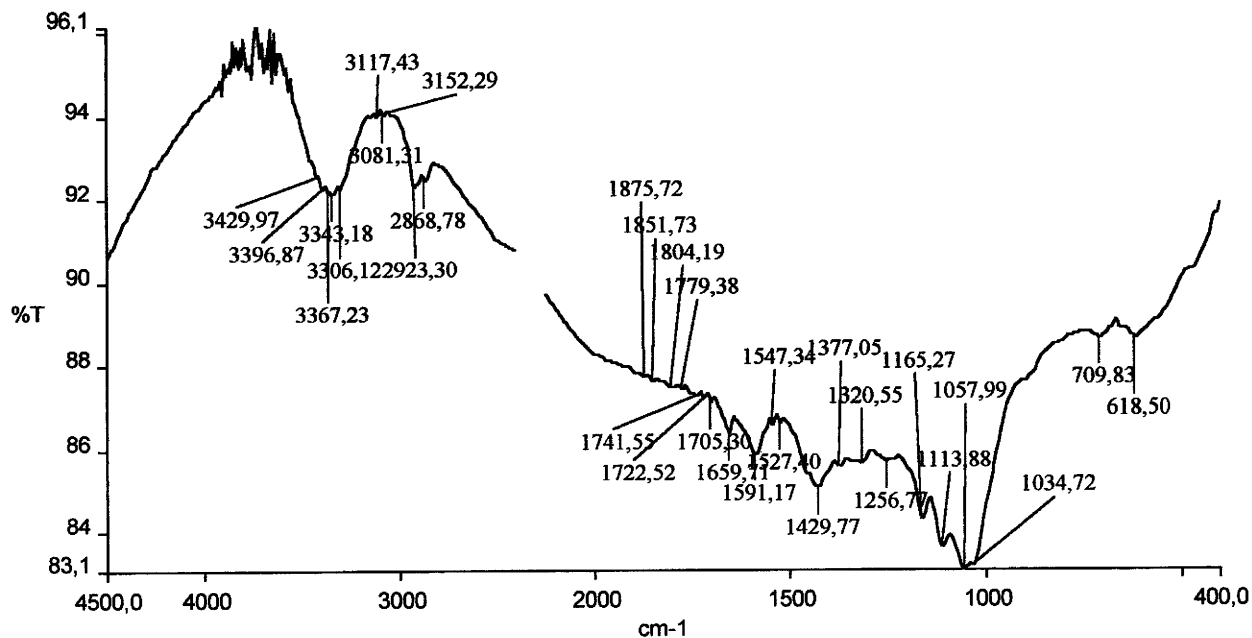


Fig. A3.3 – Espectro FTIR da amostra F2-0.

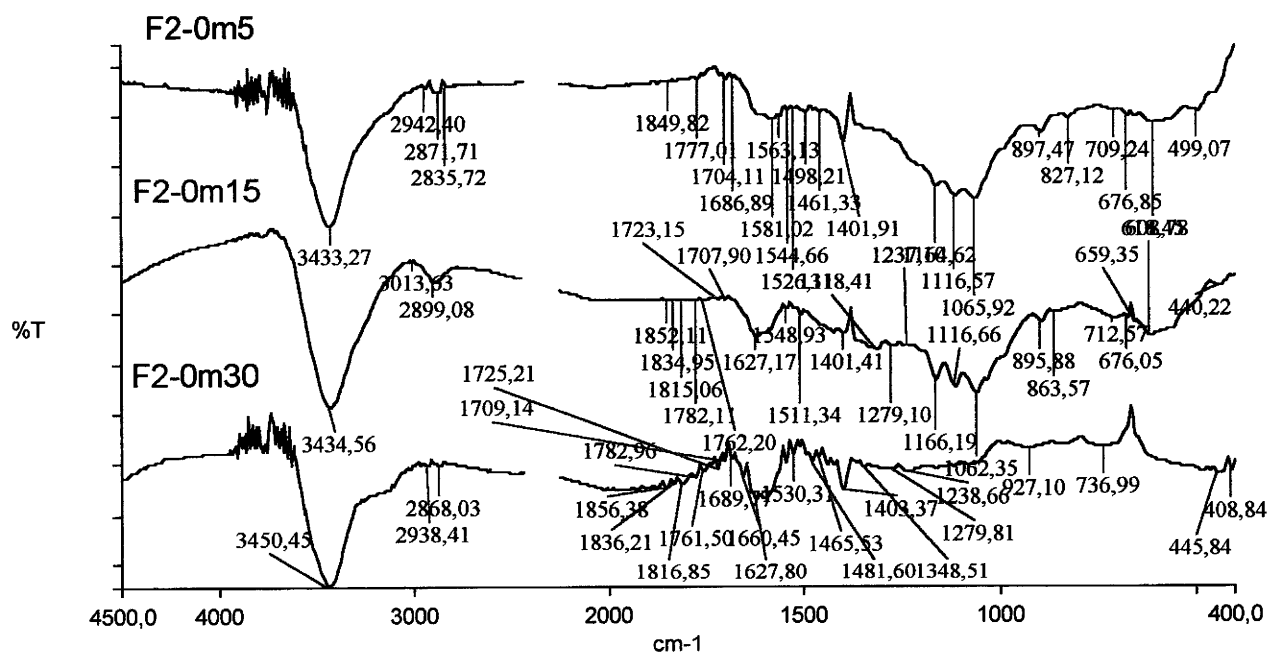


Fig. A3.4 – Espectros FTIR das amostras F2-0m5, F2-0m15 e F2-0m30.

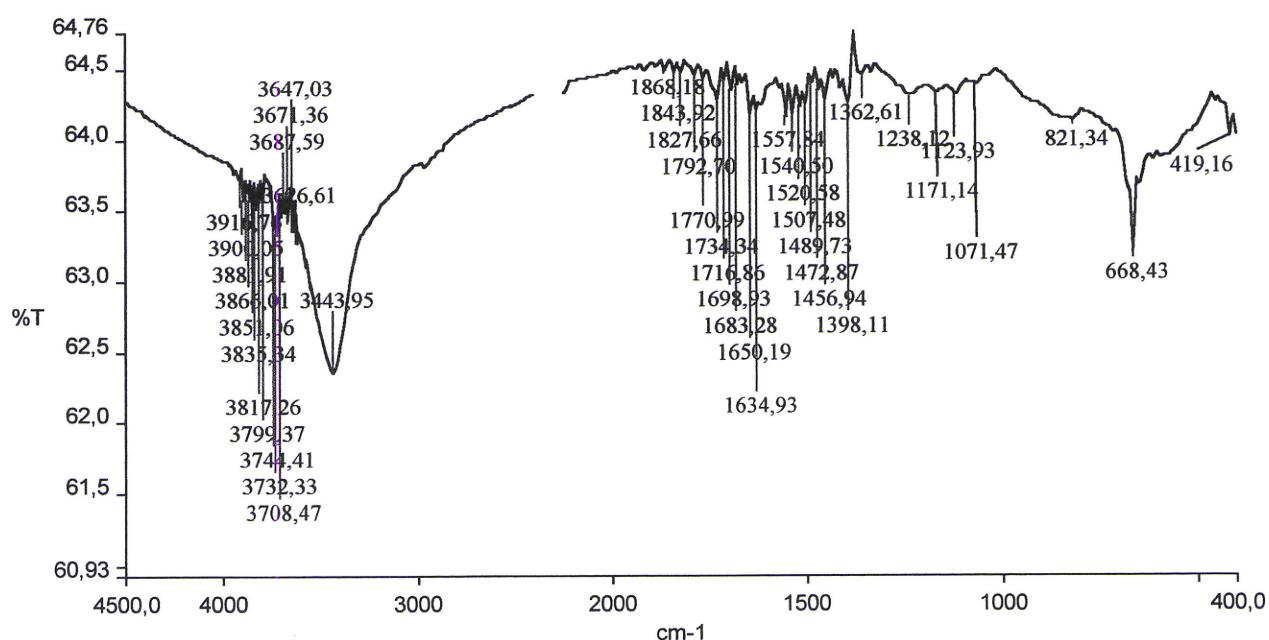


Fig. A3.5 – Espectro FTIR da amostra F1N-0.

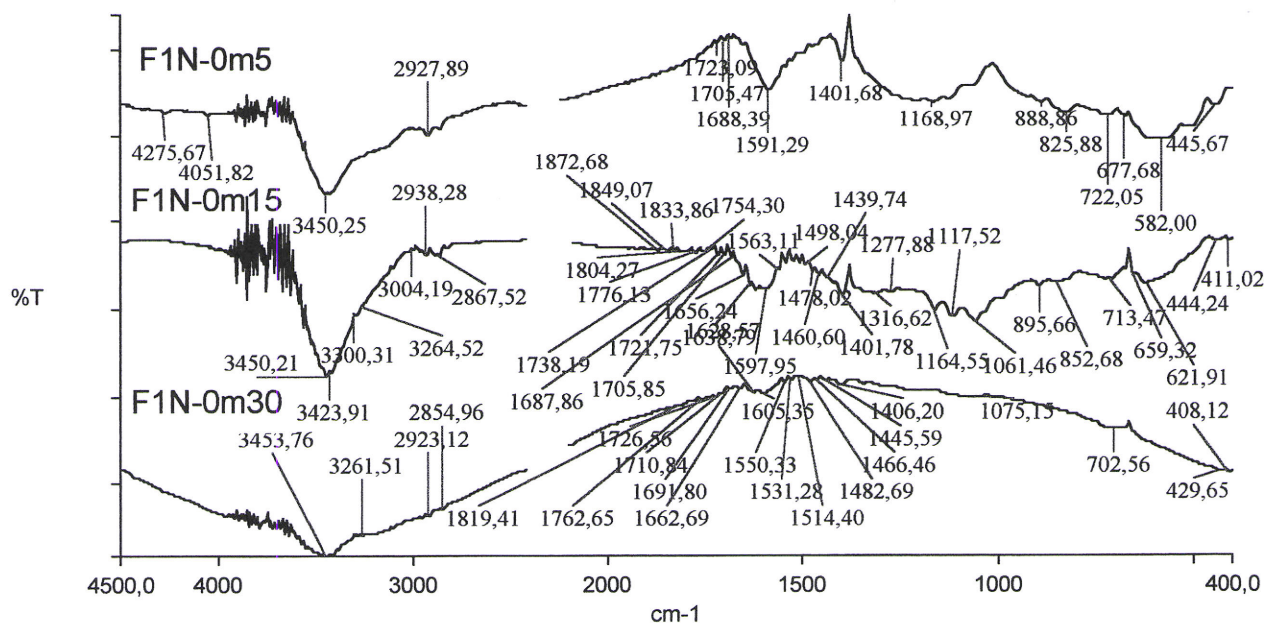
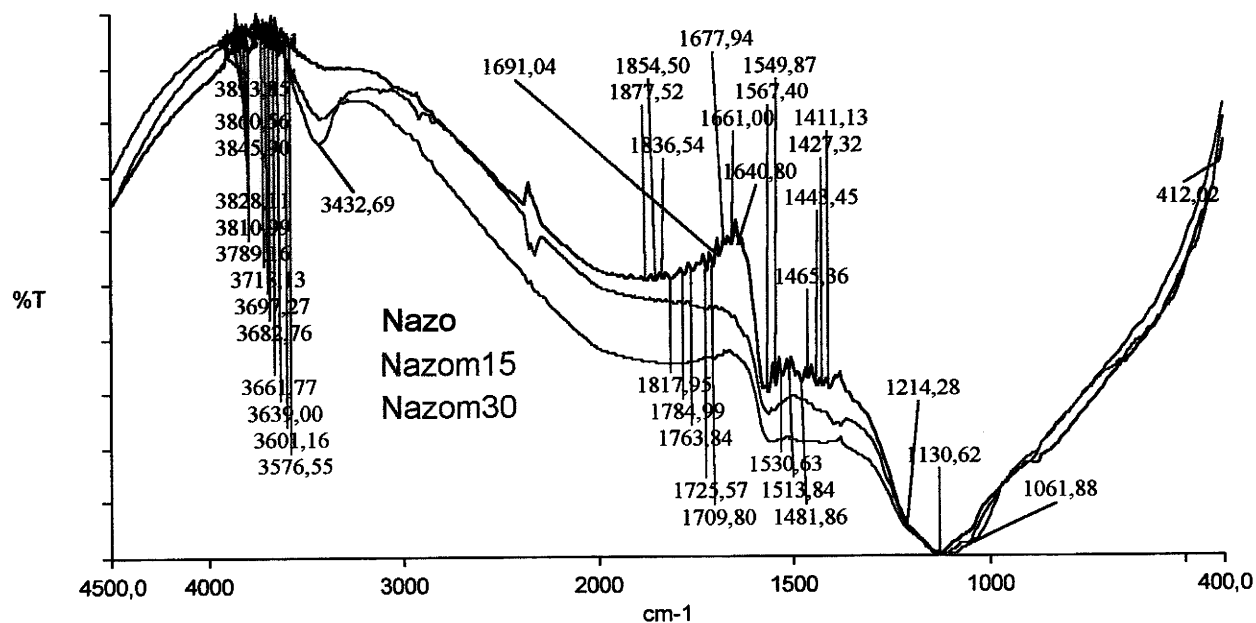
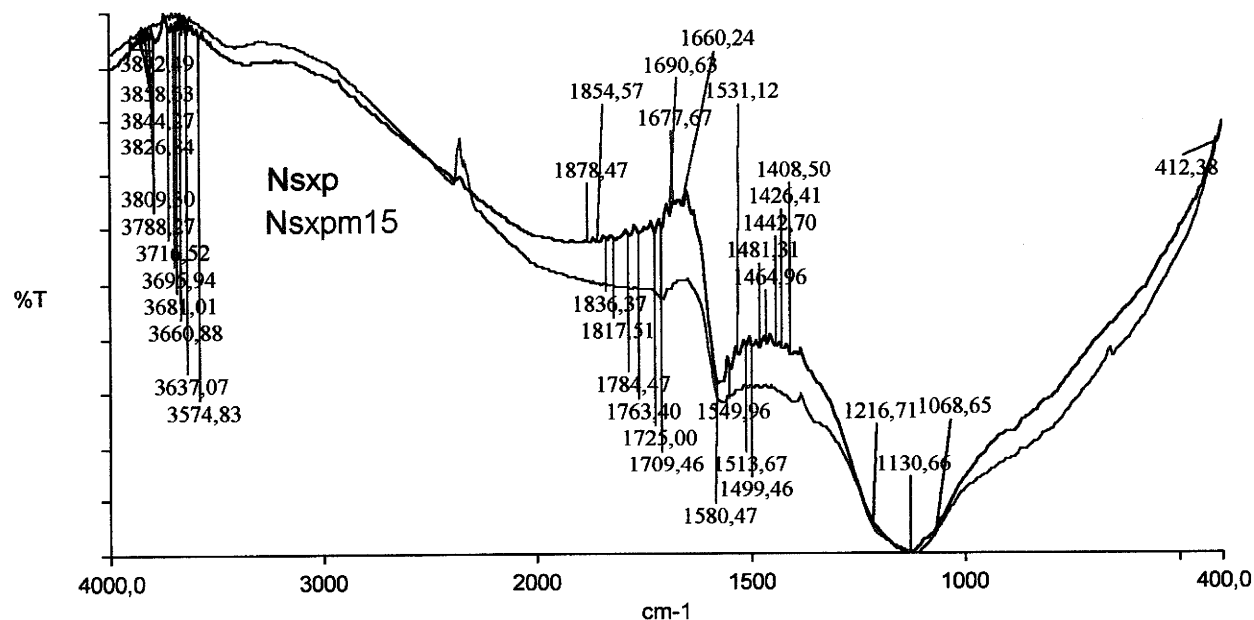


Fig. A3.6 – Espectros FTIR das amostras F1N-0m5, F1N-0m15 e F1N-0m30.

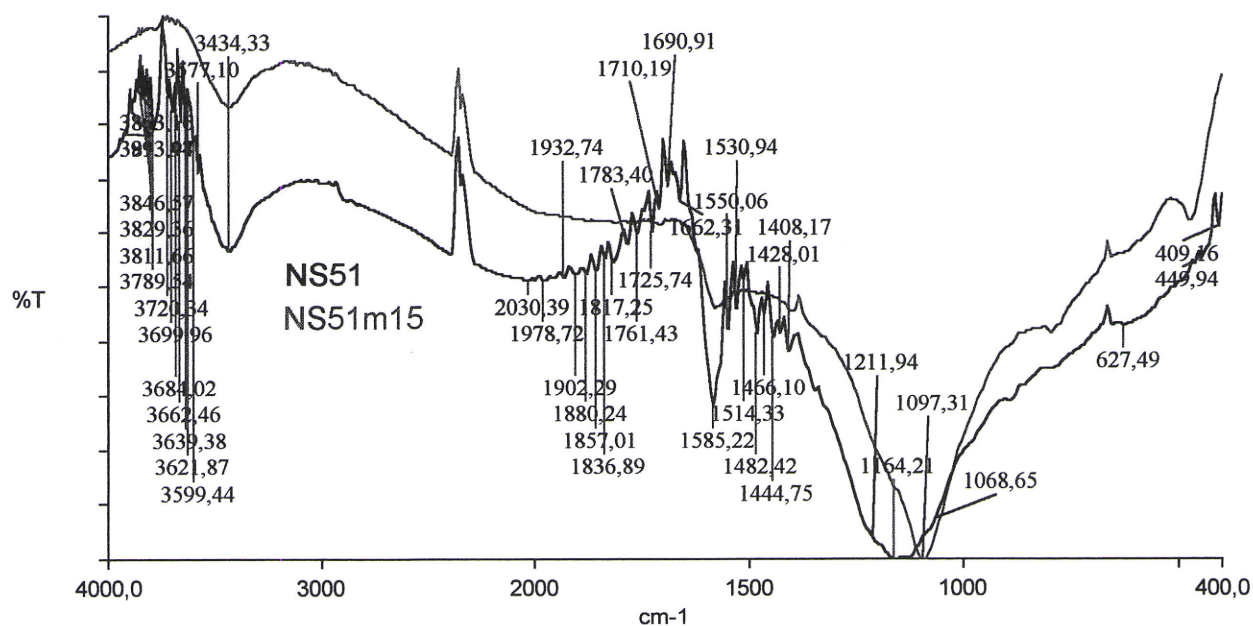


**Fig. A3.7** – Espectros FTIR para Nazo antes e após o tratamento térmico em microondas.



**Fig. A3.8** – Espectros FTIR para Nsxp antes e após o tratamento térmico em microondas.

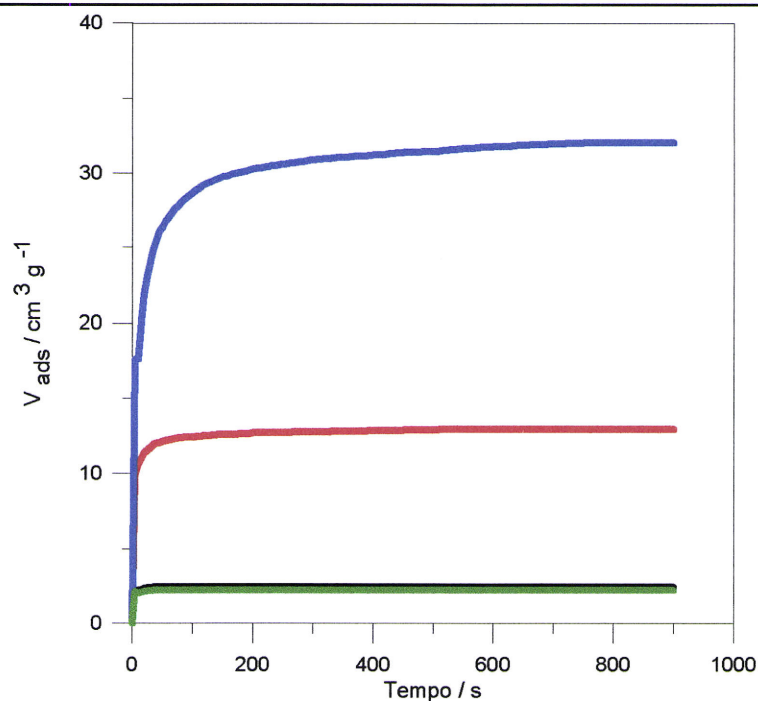




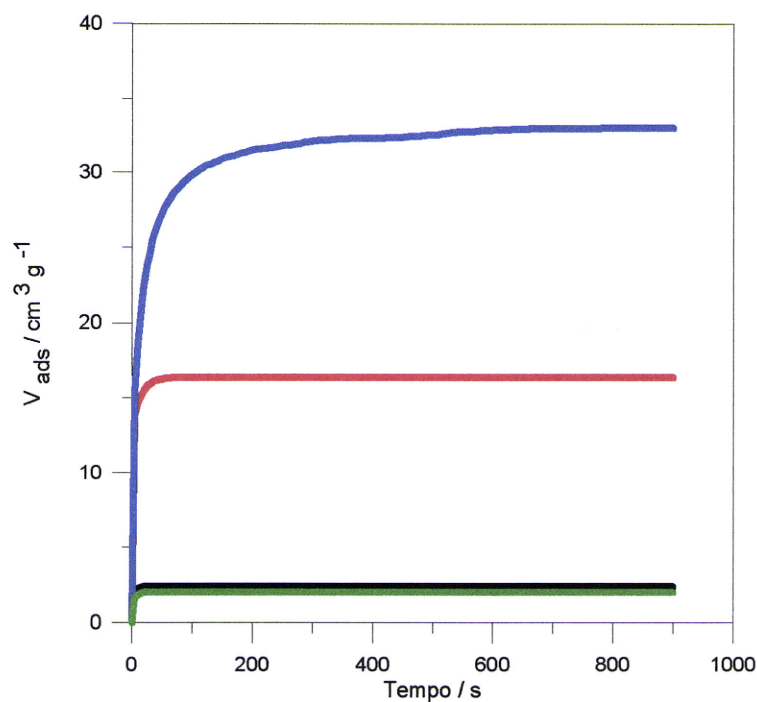
**Fig. A3.9** – Espectros FTIR para NS51 antes e após o tratamento térmico em microondas.



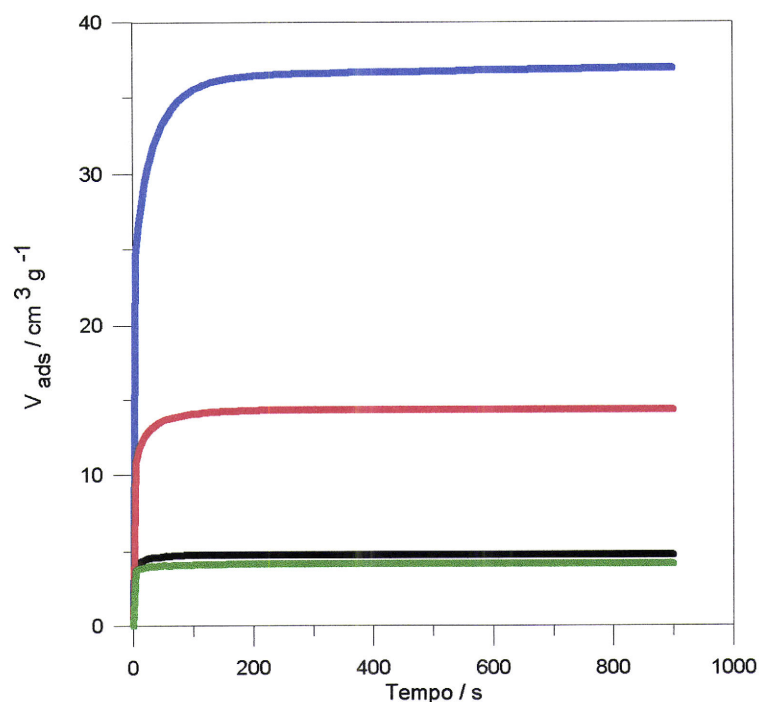
ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO.

**ANEXO A4 – CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DE O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> A 25°C PARA AS FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS.**

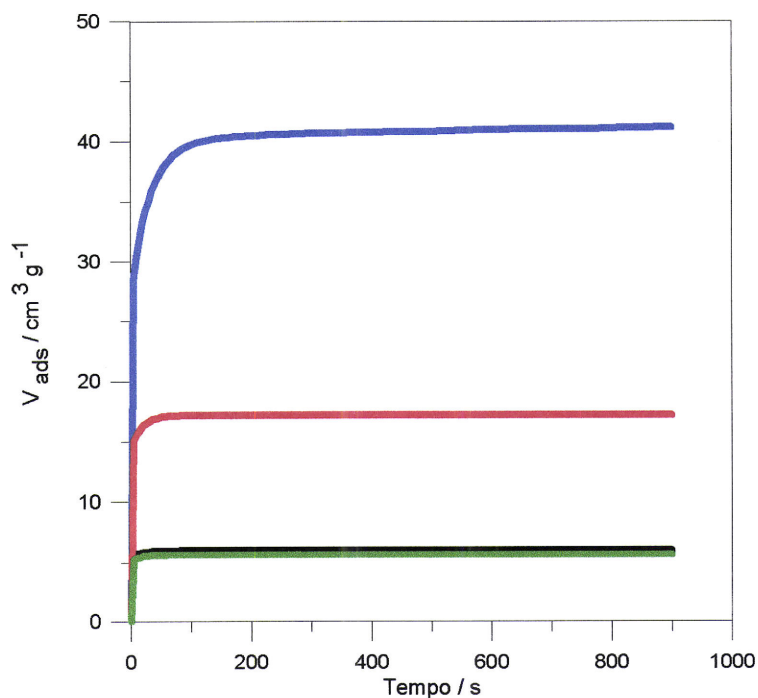
**Fig. A4.1** – Cinéticas de adsorção de O<sub>2</sub> (verde), N<sub>2</sub> (preto), CH<sub>4</sub> (vermelho) e CO<sub>2</sub> (azul) a 25°C na amostra F1-37.



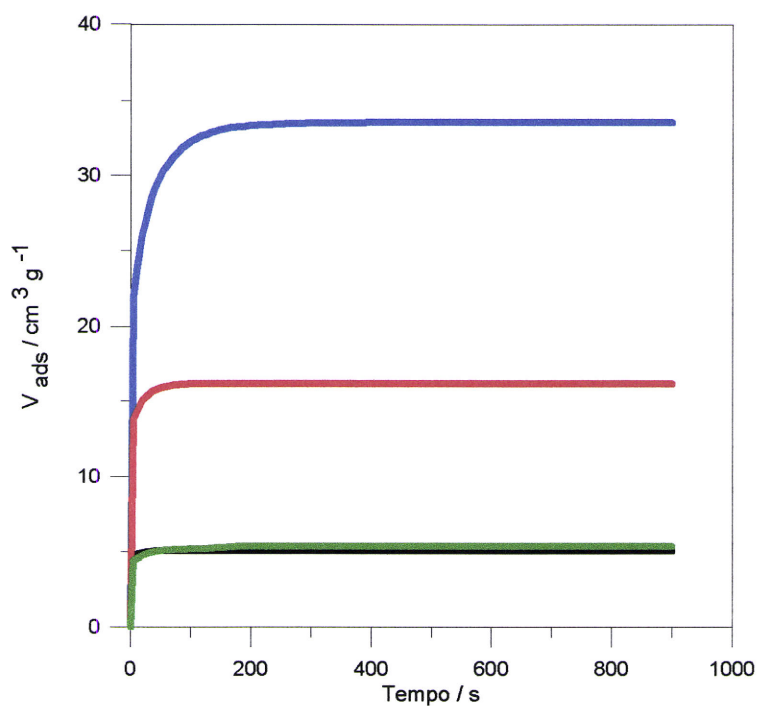
**Fig. A4.2** – Cinéticas de adsorção de O<sub>2</sub> (verde), N<sub>2</sub> (preto), CH<sub>4</sub> (vermelho) e CO<sub>2</sub> (azul) a 25°C na amostra F1-76.



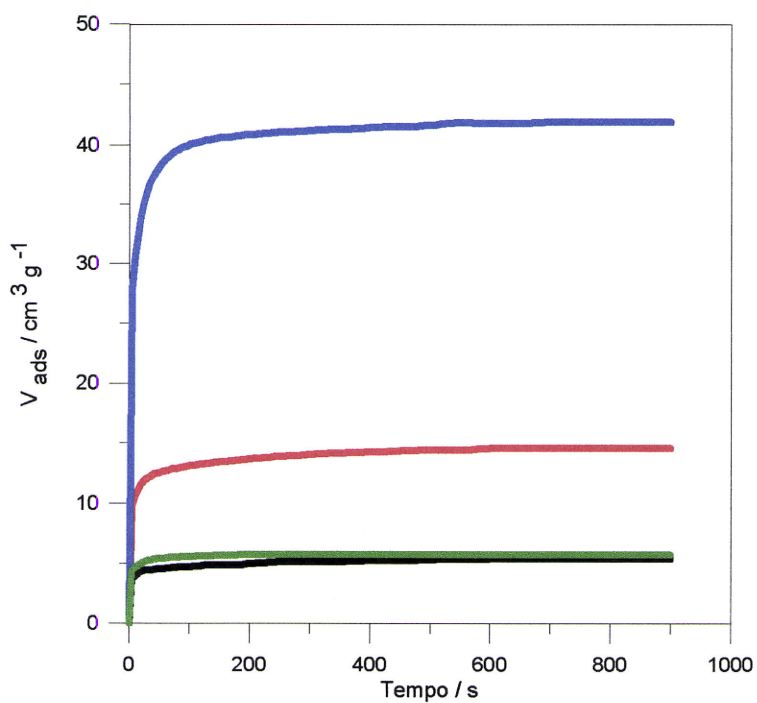
**Fig. A4.3** – Cinéticas de adsorção de  $\text{O}_2$  (verde),  $\text{N}_2$  (preto),  $\text{CH}_4$  (vermelho) e  $\text{CO}_2$  (azul) a 25°C na amostra F2-26.



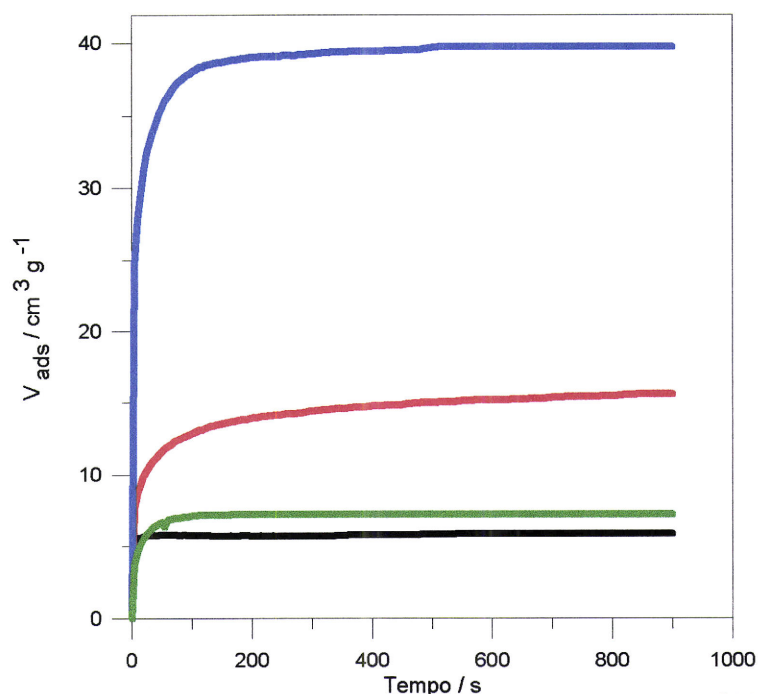
**Fig. A4.4** – Cinéticas de adsorção de  $\text{O}_2$  (verde),  $\text{N}_2$  (preto),  $\text{CH}_4$  (vermelho) e  $\text{CO}_2$  (azul) a 25°C na amostra F2-48.



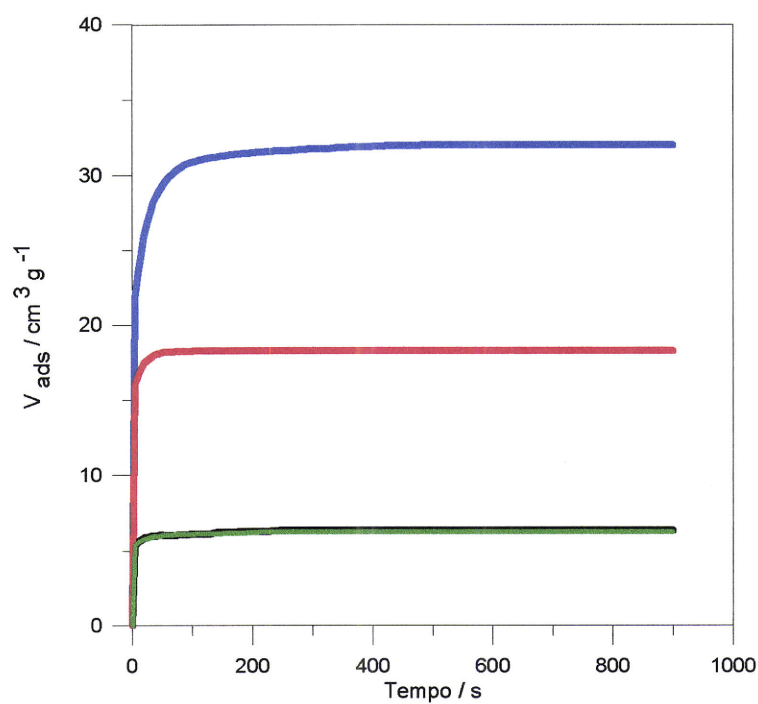
**Fig. A4.5** – Cinéticas de adsorção de  $\text{O}_2$  (verde),  $\text{N}_2$  (preto),  $\text{CH}_4$  (vermelho) e  $\text{CO}_2$  (azul) a 25°C na amostra F2-74.



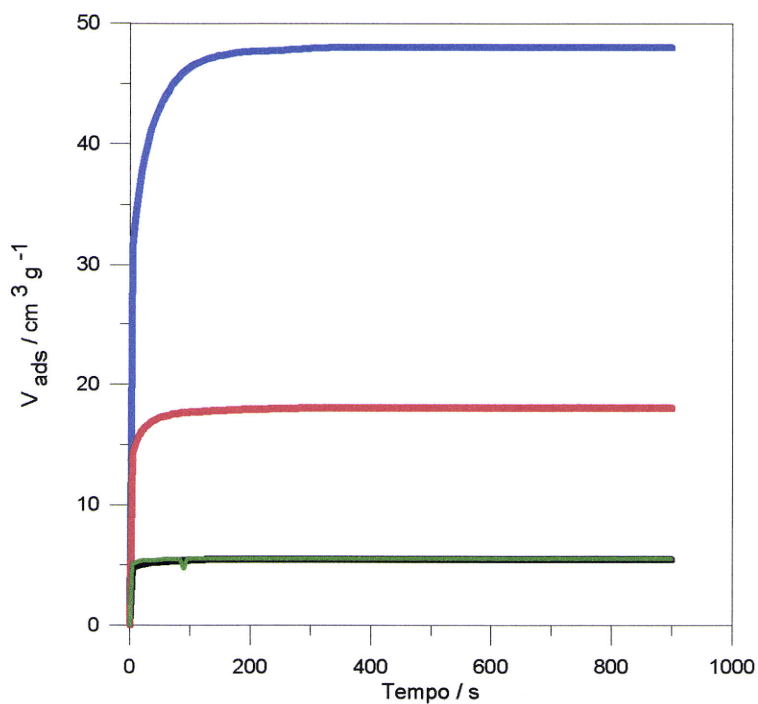
**Fig. A4.6** – Cinéticas de adsorção de  $\text{O}_2$  (verde),  $\text{N}_2$  (preto),  $\text{CH}_4$  (vermelho) e  $\text{CO}_2$  (azul) a 25°C na amostra F1N-12.



**Fig. A4.7** – Cinéticas de adsorção de  $\text{O}_2$  (verde),  $\text{N}_2$  (preto),  $\text{CH}_4$  (vermelho) e  $\text{CO}_2$  (azul) a 25°C na amostra F1N-36.



**Fig. A4.8** – Cinéticas de adsorção de  $\text{O}_2$  (verde),  $\text{N}_2$  (preto),  $\text{CH}_4$  (vermelho) e  $\text{CO}_2$  (azul) a 25°C na amostra F1N-61.



**Fig. A4.9** – Cinéticas de adsorção de  $\text{O}_2$  (verde),  $\text{N}_2$  (preto),  $\text{CH}_4$  (vermelho) e  $\text{CO}_2$  (azul) a  $25^\circ\text{C}$  na amostra F1-8-11.

