

FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS PRODUZIDAS A PARTIR DE PRECURSORES ACRÍLICOS

João M. Valente Nabais, Peter J.M. Carrott, Manuela L. Ribeiro Carrott
Centro de Química de Évora, Universidade de Évora, Departamento de Química
Rua Romão Ramalho, nº 59, 7000 Évora
www.cqe.uevora.pt/gqs

Resumo

Neste artigo é efectuada uma revisão sobre as fibras de carbono activadas (ACF) produzidas a partir de precursores acrílicos abordando vários aspectos relativos à sua produção e características físicas e químicas. As ACF são uma forma relativamente recente de materiais de carbono que apresentam um conjunto variado de vantagens em relação a outros materiais de carbono que lhe conferem um enorme potencial de utilização.

As fibras de carbono são sólidos de morfologia fibrosa, geralmente de estrutura não gráfica, obtidas por carbonização de fibras orgânicas naturais, sintéticas ou procedentes de precursores orgânicos [1]. Consoante os parâmetros sujeitos a análise assim as fibras de carbono podem ter várias classificações [1]. Por exemplo, a classificação de acordo com as propriedades mecânicas discrimina: fibras de ultra-alto módulo, fibras de alto módulo, fibras de alta força e fibras de módulo intermédio.

Contudo, a classificação mais pertinente para os nossos objectivos é a utilizada para as fibras de carbono comerciais. Esta classificação é efectuada de acordo com as aplicações dos materiais 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.



Fig. 1 – Diagrama ilustrativo da classificação das fibras de carbono activadas dentro dos materiais de carbono (adaptado de [5])

A título de exemplo são mostradas na figura 2 duas fotografias, obtidas por microscopia electrónica de varrimento, de materiais produzidos no nosso laboratório [6].

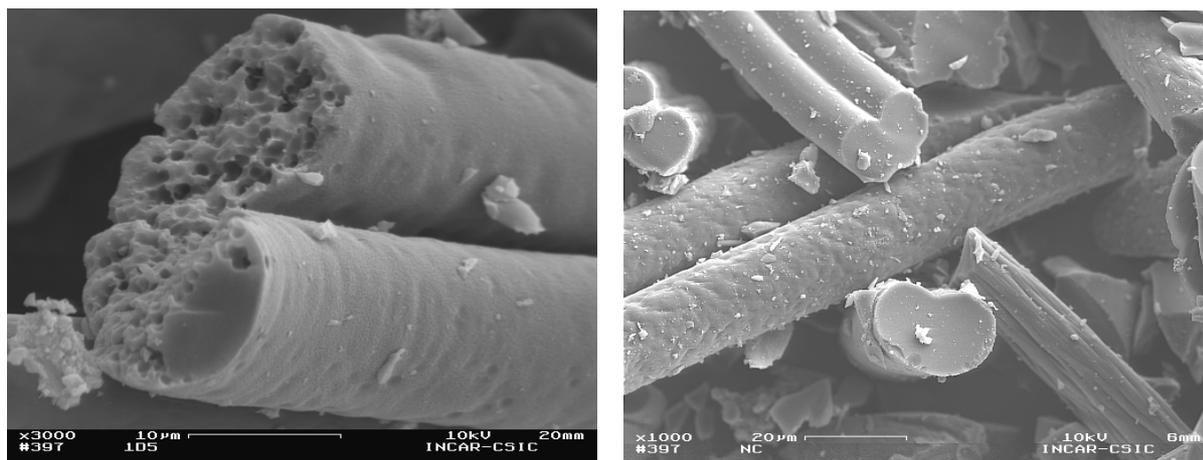


Fig. 2 – Fibras de carbono activadas obtidas a partir de fibras têxteis acrílicas comerciais [6].

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. O primeiro material de carbono na forma de fibra a ser produzido foi um filamento incandescente para lâmpadas por Edison e Swan em 1879. Contudo, a primeira patente registada sobre fibras de carbono activadas só apareceu em 1962 por W.F. Abbot (US patent 3,053,775). 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, nomeadamente com a investigação de novas metodologias de produção e com a utilização de novos precursores tais como resina fenólica (Nippon Kynol Inc.), viscose (Toyobo Co.), poliácridonitrilo (Toho Beslon Co.) e piche (Osaka Gas Co.). No anexo 1 é apresentada uma listagem das empresas que actualmente produzem fibras de carbono activadas.

As ACF 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, regra geral em forma de fenda, 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 microporosas¹. Contudo, através da impregnação do precursor antes da activação com determinados reagentes, tais como fosfatos e ácido bórico [13], oxo-complexos de metais de transição [14], cobalto [15] ou cloreto de ferro (III) [16] podemos obter diferentes tipos de mesoporosidade. Podem também ser obtidos mesoporos por inclusão de negros de fumo no polímero de partida [17] ou por carbonização do precursor dentro de um agente estruturante como por exemplo zeólito Y [18] ou materiais de sílica mesoporosa[19].

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]:

- 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;

¹ A IUPAC [7,8] 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. Assim surgiram as subdivisões em microporos primários (<0.8nm) e secundários (>0.8nm) [11, 12]

- v) apresentam capacidades de adsorção e velocidades de adsorção/desadsorção mais elevadas (por vezes cerca de 100 vezes maior) do que os carvões activados.

A cinética mais favorável evidenciada pelas fibras de carbono activadas deve-se à sua estrutura fibrosa e ao facto de apresentarem microporosidade com a ausência de macroporos, e em certa medida mesoporos, o que permite um contacto mais eficaz entre o adsorvivo e a superfície do adsorvente. Tal como se ilustra na figura 3 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 adsorvivo 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. Para a maior velocidade contribui também o facto de o diâmetro dos filamentos nas ACF ter aproximadamente $10\mu\text{m}$, enquanto que as partículas dos carvões activados em pó e granulares são da ordem de 100 e $1000\mu\text{m}$, respectivamente.

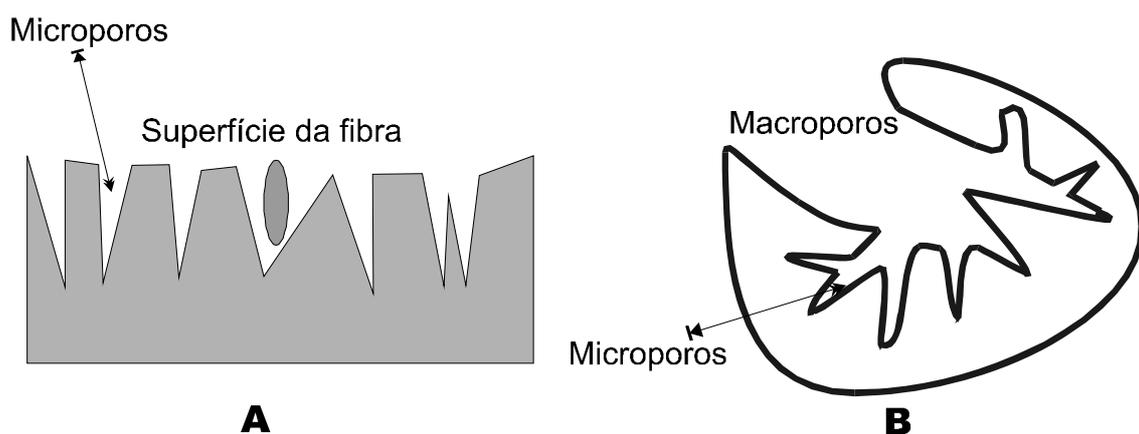


Fig. 3 – Representação esquemática da estrutura porosa para as fibras de carbono activadas (A) e para os carvões activados (B).

A título de exemplo mostra-se na figura 4 as curvas de saturação para a adsorção de benzeno em fibras de carbono activadas e em carvões activados granulares. Nesta figura podemos observar que para ACF as curvas mostram, perto do ponto de saturação, uma subida acentuada enquanto que o carvão activado mostra uma aproximação muito mais gradual ao ponto de saturação. Este comportamento das ACF reflecte a maior velocidade de adsorção que se traduz pela saturação dos sítios num menor intervalo de tempo. As ACF mostram também maior velocidade de desadsorção facto bastante útil pois pode traduzir-se numa regeneração do adsorvente mais rápida e eficaz.

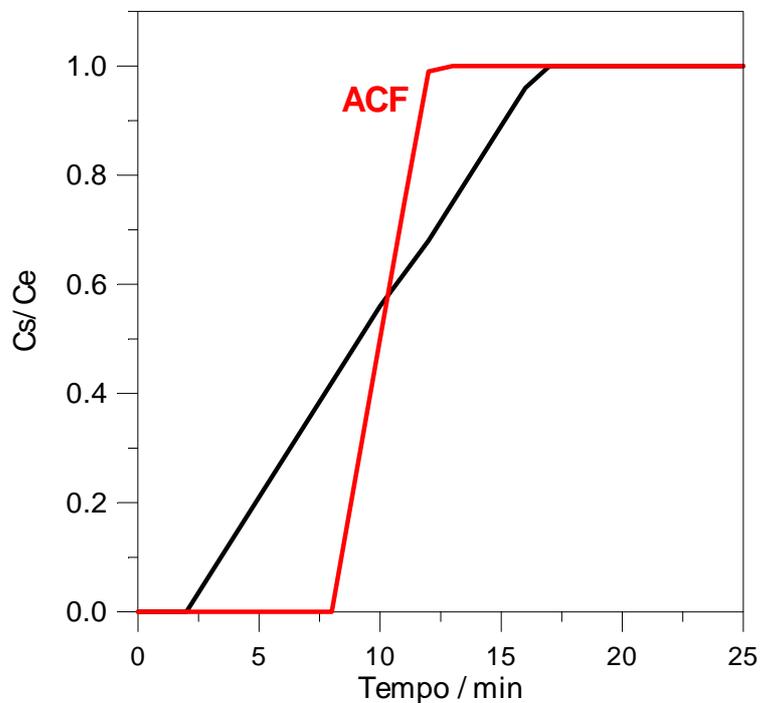


Fig. 4 – Adsorção de benzeno em fibras de carbono activadas e em carvões activados granulares. Cs, Ce - Concentração à saída e entrada, respectivamente.

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) [11, 20], hulha [21, 22], resinas fenólicas [15, 23], resinas de vinilpiridina [24], piche [25, 26], poliimidas [27, 28], poliarilamidas (Kevlar, Nomex) [29, 30], poliacrilonitrilo [10, 12] e fibras têxteis acrílicas [31, 32]. O processo de produção pode ser dividido em três fases: (i) estabilização da estrutura do polímero; (ii) carbonização sob fluxo de gás inerte; (iii) activação física sob um fluxo de gás oxidante (ou activação química utilizando processos semelhantes aos usados para a produção de carvões activados) (figura 6). 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.

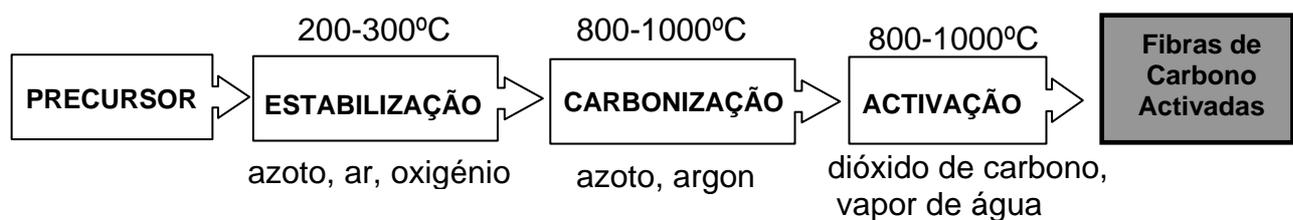


Fig. 6 – Esquema da produção de fibras de carbono activadas.

O poliacrilonitrilo é o precursor mais utilizado para a produção deste tipo de materiais. A sua utilização envolve a adição de um copolímero pois quando utilizado isoladamente as reacções envolvidas na sua estabilização e carbonização são extremamente exotérmicas. Para serem produzidas fibras de carbono activadas com boas características físicas, porosas e químicas estas reacções devem ser controladas de 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.

A presença do copolímero no precursor tem uma grande importância pois permite não só baixar a energia libertada nestas reacções como também actuar como

catalisador das mesmas, aumentando a sua velocidade. Kakida e Tashiro [33, 34] provaram que a presença do copolímero ácido 2-metilacrílico permite baixar a temperatura inicial das reacções envolvidas na estabilização da estrutura acelerando a desidrogenação e ciclização da mesma (fig. 5). O efeito do copolímero é dependente da sua natureza química e concentração. Por exemplo, Sivy e Coleman [35] estudaram por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier a degradação térmica a 200 °C sob pressão reduzida (5×10^{-2} torr) do homopolímero poliacrilonitrilo e de vários copolímeros tendo concluído que a velocidade de degradação varia na seguinte ordem: poliacrilonitrilo < poli(acrilonitrilo-acetato de vinilo) < poli(acrilonitrilo-acrilamida) ~ poli(acrilonitrilo-ácido 2-metilacrílico). Num outro estudo [36] utilizaram o precursor poli(acrilonitrilo-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. 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 as reacções predominantes no processo de estabilização são a ciclização acompanhada de uma reacção de desidrogenação (figura 5), sendo ainda discutível se estes processos ocorrem via reacções inter ou intramoleculares. Em 1991 Bashir [37] publicou um artigo de revisão sobre a estabilização de poliacrilonitrilo e em 1997 Gribanov e Sazanov [38] um artigo de revisão mais geral sobre a carbonização de polímeros. A partir destes artigos podemos observar que 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 ligações 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.

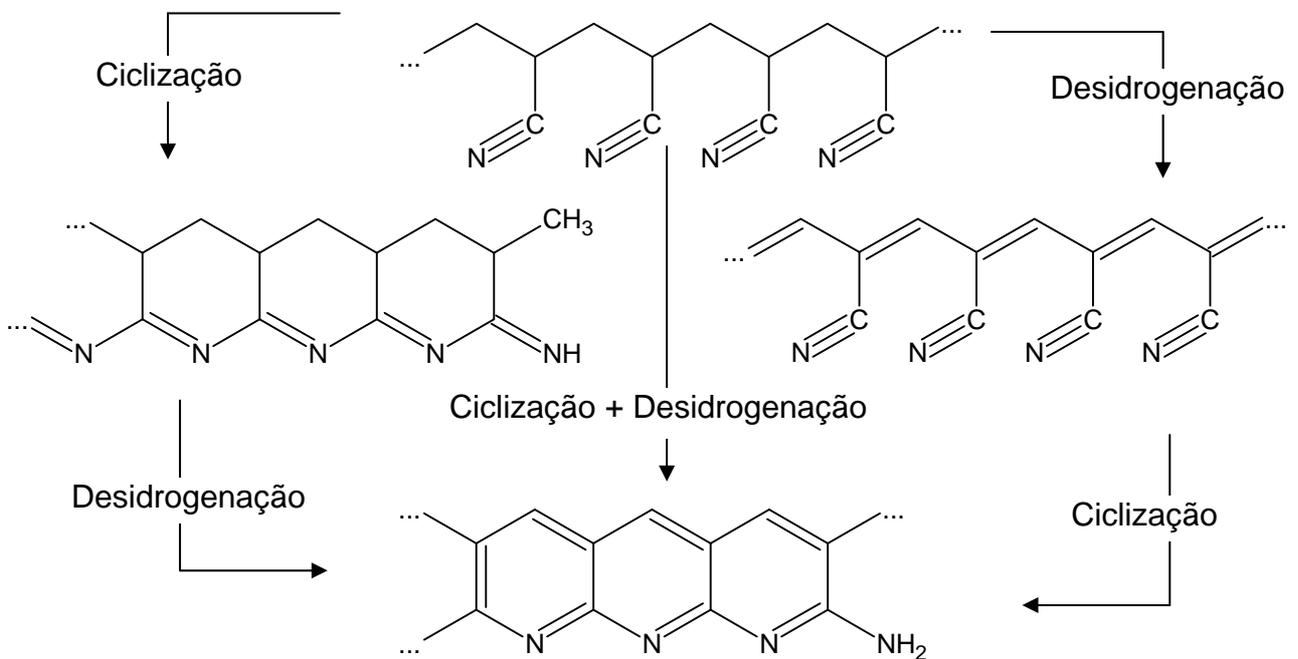


Fig. 5 – Representação das reacções de desidrogenação e ciclização para o poliacrilonitrilo.

A estabilização tem como objectivo essencial a modificação da estrutura química do precursor transformando o polímero de partida numa outra forma mais estável. Desta maneira é possível converter as fibras do precursor, de características termoplásticas, em compostos não termoplásticos capazes de suportar as altas temperaturas da carbonização e activação sem perder a sua forma física [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 (esquematisadas na figura 5), 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, na estabilização está também em jogo na estabilização uma transferência de calor. O calor gerado durante a estabilização pode causar danos nas fibras provocando a sua quebra pois o poliacrilonitrilo é mau condutor de calor. Assim, de forma a evitar o sobre-aquecimento das fibras é necessário utilizar velocidades de aquecimento lentas, da ordem de 1°C/min. De notar que na figura 5 só está representado o uso de poliacrilonitrilo como precursor. Lembra-se que estas reacções dependem do precursor utilizado, nomeadamente do copolímero, do ambiente do processo e das condições de operação do mesmo.

As fibras podem ser estabilizadas por tratamento térmico a 200–350°C sob fluxo de um gás oxidante (oxigénio, ar), designada de *estabilização oxidativa*, [36, 38] ou sob um fluxo de um gás inerte (azoto, argon), mencionada como *estabilização não oxidativa*, [39, 40]. Para além destes dois tipos de estabilização foram também tentados outros gases tais como amoníaco [41] e a estabilização através de bombardeamento com um feixe de electrões [42]. Contudo os resultados mostraram não serem alternativa aos métodos anteriores.

Na comparação da estabilização oxidativa e não oxidativa, 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. Contudo, de um modo geral, podemos dizer que quando se comparam os resultados obtidos com 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. Fitzer e Müller [43] 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 poli(acrilonitrilo-acrilato de metilo). Estes autores concluíram que a ciclização é uma reacção de

primeira ordem com uma energia de activação de 125 kJ/mol quando se utiliza um fluxo de azoto e 142 kJ/mol para a estabilização oxidativa sob ar. A energia de activação sofre um decréscimo para 105 kJ/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 [44] estudaram o efeito da composição do polímero, temperatura e atmosfera utilizada na estabilização de poli(acrilonitrilo) e poli(acrilonitrilo-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. Na presença de oxigénio a ciclização do poli(acrilonitrilo) 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 produzir uma extensa rede de anéis aromáticos condensados e organizados da forma ilustrada na figura 8. Esta etapa origina 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 [16] ou azoto [11, 14, 40], a temperaturas que vão desde os 800 até aos 1000°C com taxas de aquecimento de 5 e 10°C/min 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 (fig. 9). 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. Uma das técnicas mais comuns é a utilização de dióxido de carbono [14, 40] ou vapor de água [10, 39] a temperaturas entre os 800 e os 1000°C. Embora seja referido na literatura que pode também ser usada a activação química [4, 5], por exemplo utilizando hidróxido de potássio [10], ácido fosfórico [45] ou cloreto de zinco [46], 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 influenciam as propriedades das ACF resultantes, por exemplo a activação com vapor de água provoca uma diminuição do diâmetro das fibras, distribuição mais larga de tamanho de poros e volumes porosos menores do que com o dióxido de carbono. Ryu e colaboradores [10] efectuaram a produção de fibras de carbono activadas a partir de poliácridonitrilo 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.

É conhecido que as fibras de carbono activadas têm uma estrutura do tipo turboestrática² originada pela libertação, durante o seu processo de produção, de pequenas moléculas tais como H₂O, HCN, NH₃, N₂, CO e CO₂. 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 7) proposta em 1987 por Johnson e citado por Edie [47] e Oberlin [48]. Nesta figura pode-se ver que o modelo proposto tem duas partes distintas. Por um lado, a zona exterior, 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. A grande diferença na produção das fibras de carbono e das fibras de carbono activadas encontra-se na última fase, onde as fibras de carbono são submetidas a grafitização a elevadas temperaturas, e que origina a elevada organização da parte exterior da fibra, enquanto que as fibras de carbono activadas são submetidas a um processo de activação, originando uma estrutura mais desorganizada do que a anterior com a formação de porosidade.

² Em 1942 Biscoe e Warren, introduziram o conceito de ordem turboestrática como sendo constituída por grupos turboestráticos compostos por folhas de anéis aromáticos condensados aproximadamente paralelas e equidistantes entre si mas com orientação no espaço ao acaso em relação à estrutura normal da grafite (ABAB).

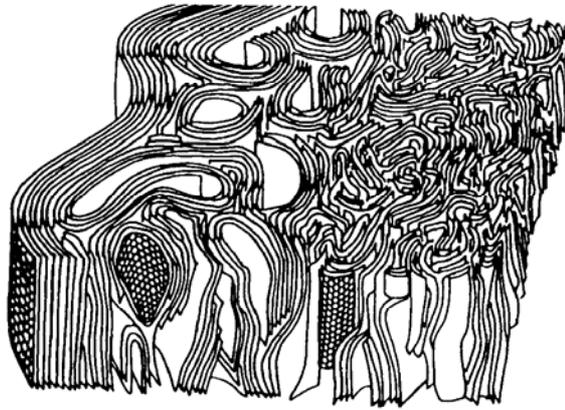


Fig. 7 – Microestrutura das fibras de carbono de alto módulo produzidas a partir de poliacrilonitrilo (adaptado de [47]).

Podemos considerar 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 8). A estimativa da dimensão destas microcristalites pode ser obtida a partir dos dados obtidos por difracção de raios X [6,12], nomeadamente pelo cálculo do espaçamento interplanar, d_{002} , da altura, L_c , e da largura, L_a , das microcristalites (figura 8). De acordo com esta analogia podemos afirmar que as fibras de carbono activadas apresentam maior quantidade de espaços ou interstícios entre as camadas aromáticas (isto é, que apresentam volumes porosos bastante mais elevados) sendo estas camadas de menores dimensões, tal como o mostram estudos de difracção de raios X efectuados nestes dois tipos de materiais (tabela 1). De salientar que a natureza turboestrática das fibras de carbono activadas é caracterizada por apresentar desordem nos espaços intra e inter-microcristalites [3,4].

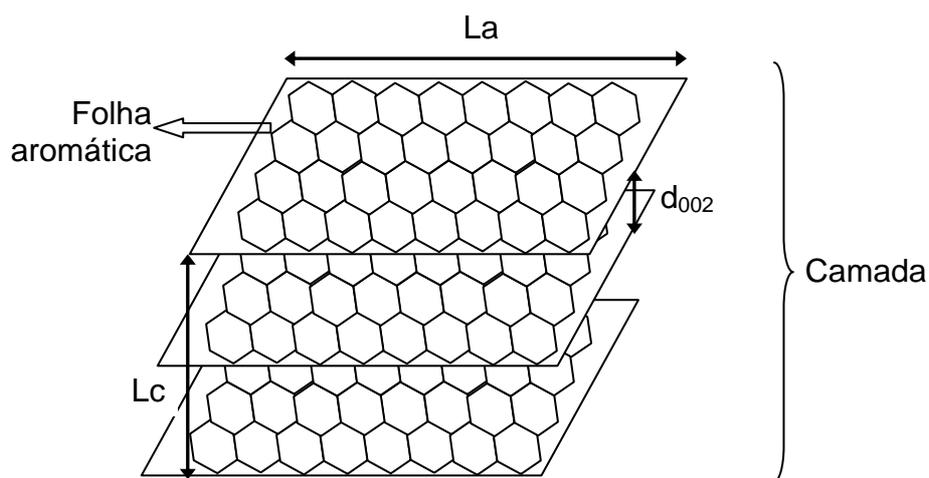


Fig. 8 – Desenho esquemático das estruturas microcristalinas das fibras de carbono activadas. d_{002} , L_c e L_a parâmetros determinados por difracção de raios X.

Tabela 1 – Resultados obtidos por difracção de raios X em fibras de carbono e em fibras de carbono activadas.

	Fibras de carbono	Fibras de carbono activadas
	[49, 50]	[12, 29]
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

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. Os grupos funcionais que normalmente estão presentes nas fibras de carbono activadas produzidas a partir de poliácrlonitrilo estão esquematizados na figura 9. 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.

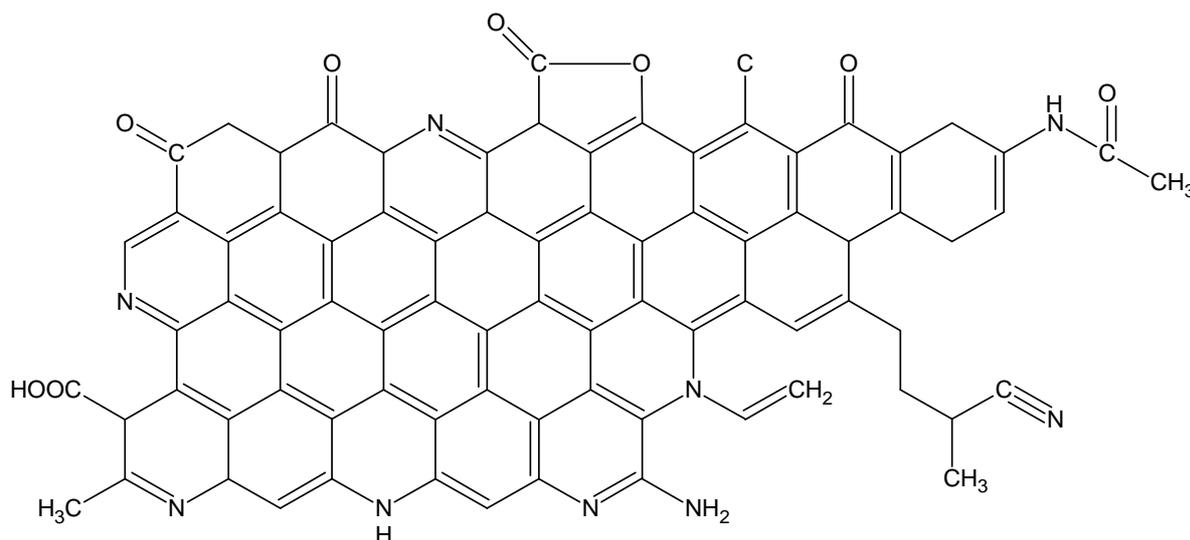


Fig. 9 – Representação esquemática da química superficial mais comum nas fibras de carbono activadas produzidas a partir de poliacrilonitrilo e dos copolímeros mais vulgares.

Aplicações das fibras de carbono activadas

As fibras de carbono activadas podem ser utilizadas em inúmeras aplicações quer em fase gasosa quer em fase líquida em processos industriais ou em produtos aplicados na nossa vida diária. Das aplicações já estudadas e publicadas podemos destacar as seguintes:

- i) produção de eléctrodos polarizáveis em condensadores eléctricos de dupla camada [23], estes aparelhos são considerados bastante promissores como baterias recarregáveis em virtude de, por exemplo,

- apresentarem uma maior velocidade de carga/descarga e uma maior densidade de energia em relação às baterias convencionais;
- ii) aplicações ambientais [20, 22, 25] como por exemplo adsorção de SO_x [26] e NO_x [51]. A presença destes gases nos efluentes gasosos contribui em larga escala para a produção de chuva ácida sendo de especial interesse a sua remoção através da utilização de materiais de carbono, nomeadamente ACF. Esta remoção pode ser realizada por adsorção ou por processos catalíticos promovidos pelos grupos funcionais presentes na superfície das ACF, por exemplo com a formação ácido sulfúrico a partir de dióxido de enxofre na presença de água ou pela redução selectiva dos óxidos de azoto a azoto na presença de amónia. As ACF são também fundamentais na adsorção de sulfureto de hidrogénio [52], hidrocarbonetos [53], chumbo (II) [54], ferro (III) [55], cobre (II) [54], níquel (II) [54] e nitratos [56]. Importante é também a adsorção de compostos orgânicos voláteis (VOC's) [vocs];
 - iii) produção de fibras de carbono activadas com propriedades antibacterianas [15] promovidas pela presença de prata finamente dispersa na superfície das ACF;
 - iv) a capacidade de adsorção dos filtros para cigarros feito a partir de ACF é o dobro da capacidade dos filtros convencionais feitos a partir de acetato de celulose [a]
 - v) produção de ACF com propriedades catalíticas [25]. ACF dopadas com cobre mostraram ter elevada actividade catalítica na desidratação de ciclohexanol e isopropanol [b];
 - vi) produção de peneiros moleculares usados para separação de gases [28] e armazenamento de metano [57] 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. Provou-se ser possível atingir elevadas selectividades e capacidade de separação dos gases para as misturas CO_2/CH_4 e O_2/N_2 [patente, artigo carbon] através da utilização de ACF tratadas termicamente em forno microondas;

- vii) as aplicações na área da medicina são cada vez mais emergentes devido à aparente biocompatibilidade e grande facilidade de produção de tecidos com base nas ACF. Estes materiais podem ser utilizados como adsorvente interno tal como por exemplo o adsorvente Aqualen™ [aqualon], bastante útil na prevenção de cancro provocado por produtos químicos, ou na forma de tecido para tratar feridas tal como o tecido XPTO comercializado em Portugal pela Johnson & Johnson e que tem como finalidade bla, bla bla. Uma das aplicações mais curiosas, e talvez mais bizarras, está descrita na bibliografia como substituto de pele [pele]. O material em questão resulta do tratamento de ACF com plasmas dos compostos 2-hidroxietil-metacrilato, dimetil-aminoetil metacrilato e hidroximetildisiloxano.

Agradecimentos

Agradecemos à FISIFE- Fibras Sintéticas de Portugal, S.A. pela cedência dos precursores para a produção das fibras de carbono activadas e à Fundação para a Ciência e Tecnologia e ao Fundo Europeu para o Desenvolvimento Regional (FEDER) pelo financiamento (Projecto nº PRAXIS/3/3.1/MMA/1781/95).

Bibliografia

- 1 - E. Fitzer, K.-H. Köchling, H.P. Boehm, H. Marsh, *Pure and Applied Chemistry* 67(3) (1995) 473-506.
- 2 - A.M. Alonso, Sebenta do curso "Introducción a la Química y Tecnología de Materials de Carbono", Instituto Nacional del Carbón, Oviedo, Espanha, 1999.
- 3 - S.-H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, "*Carbon Fibers and Activated 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, 3rd Ed.*", J.-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C. Peng (editores) Nova Iorque, Marcel Dekker Inc., 2000.
- 5 - T. Mays, "*Activated Carbon Fibers*" em "*Carbon Materials for Advanced Technologies*", T.D. Burchell (editor) Oxford, Pergamon Press, 1999.
- 6 - J.M. Valente Nabais, Tese de Doutoramento, Universidade de Évora, 2002.
- 7 - K.S. Sing, D.H. Everett, R.A. Haul, L. Moscou, R.A. Pieritti, J. Rouquerol, T. Siemienewska, *Pure and Applied Chemistry* 57(4) (1985) 603-619.

- 8** - J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everet, J.H. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K.S. Sing, K.K. Unger, *Pure and Applied Chemistry* 66(8) (1994) 1739-1758.
- 9** - 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.
- 10** - Z. Rhyu, J. Zheng, M. Wang, B. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science* 230 (2000) 312-319.
- 11** - P.J.M. Carrott, J.J. Freeman, *Carbon* 29(4/5) (1991) 499-506.
- 12** - P.J.M. Carrott, J.M.V. Nabais, M.M.L Ribeiro Carrott, J.A. Pajares, *Carbon* 39 (2001) 1543-1555.
- 13** - J.B. Tomlinson, C.R. Theocharis, *Carbon* 30(6) (1992) 907-911.
- 14** - J.J. Freeman, F.G.R. Gimblett, R.A. Roberts, K.S.W. Sing, *Carbon* 25(4) (1987) 559-563.
- 15** - A. Oya, S. Yoshida, J. Alcaniz-Monge, A. Linares-Solano, *Carbon* 34(1) (1996) 53-57.
- 16** - A.W. Morawski, K. Kalucki, M. Nakashima, M. Inagaki, *Carbon* 32(8) (1994) 1457-1461.
- 17** - Y.Z. Zhang, M.Z. Wang, F. He, B.J. Zhang, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 6009-6013.
- 18** - T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.* 9(2) (1997) 609-615.
- 19** - J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S.M. Oh, K.B. Kim, *Chem. Commun.* (1999) 2177-2178.
- 20** - C. Brasquet, P. LeCloirec, *Carbon* 35(9) (1997) 1307-1313.
- 21** - Z. Li, M. Kruk, M. Jaroniec, S.-K. Ryu, *Journal of Colloid and Interface Science* 204 (1998) 151-156.
- 22** - H. Katosh, I. Kuniyoshi, M. Hirai, M. Shoda, *Applied Catalysis B: Environmental* 6 (1995) 255-262.
- 23** - A. Yoshida, I. Tanahashi, A. Nishino, *Carbon* 28(5) (1990) 611-615.
- 24** - J. Lahaye, G. Nansé, A. Bagreev, V. Strelko, *Carbon* 37 (1999) 585-590.
- 25** - N. Shindo, Y. Otani, G. Inoue, K. Kawazoe, *Desalination* 98 (1994) 155-160.
- 26** - Y. Frej, Y.N. Sun, E. Givens, F. Derbyshire, *Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 40(4) (1995) 1051-1055.
- 27** - C.W. Jones, W.J. Koros, *Carbon* 32(8) (1994) 1419-1425.
- 28** - C.W. Jones, W.J. Koros, *Carbon* 32(8) (1994) 1427-1432.
- 29** - M.C.B. López, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, *Microporous and Mesoporous Materials* 34 (2000) 171-179
- 30** - J.B. Tomlinson, J.J. Freeman, K.S.W. Sing, C.R. Theocharis, *Carbon* 33(6) (1995) 789-793.
- 31** - P.J.M. Carrott, J.M.V. Nabais, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.A. Pajares, *Fuel Processing Technology* 77-78 (2002) 381-387
- 32** - P.J.M. Carrott, J.M.V. Nabais, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.A. Menéndez, *Microporous and Mesoporous Materials*, 47 (2001) 243-252.
- 33** - H. Kakida, K. Tashiro, M. Kobayashi, *Polymer Journal* 28(1) (1996) 30-34.
- 34** - H. Kakida, K. Tashiro, *Polymer Journal* 29(4) (1997) 353-357.
- 35** - M.M. Coleman, G.T. Sivy, *Carbon* 19 (1981) 123-126.
- 36** - M.M. Coleman, G.T. Sivy, P.C. Painter, R.W. Snyder, B. Gordon III, *Carbon* 21(3) (1983) 255-267.
- 37** - Z. Bashir, *Carbon* 29(8) (1991) 1081-1090.
- 38** - A.V. Gribanov, Yu.N. Sazanov, *Russian Journal of Applied Chemistry* 70(6) (1997) 839-860.
- 39** - S.Y. You, Y.H. Park, C.R. Park, *Carbon* 38 (2000) 1453-1460.
- 40** - T.-H. Ko, P. Chiranairadul, C.-K. Lu, C.-H. Lin, *Carbon* 30(4) (1992) 647-655.

- 41 – G.S. Bhat, F.L. Cook, A.S. Abhiraman, L.H. Peebles jr., Carbon 28(2/3) (1990) 377-385.
- 42 – J. Dietrich, P. Hirt, H. Herlinger, European Polymer Journal 32(5) (1996) 617-623.
- 43 – E. Fitzer, D.J. Müller, Carbon 13(1) (1975) 63-69.
- 44 – L.A. Beltz, R.R. Gustafson, Carbon 34(5) (1996) 561-566.
- 45 – M. Jagtoyen, M. Thawites, J. Stencel, B. McEnaney, F. Derbyshire, Carbon 30(7) (1992) 1089-1096.
- 46 – M. Polovina, B. Babic, B. Kaluderovic, A. Dekanski, Carbon 35(8) (1997) 1047-1052.
- 47 – D.D. Edie, Carbon 36(4) (1998) 345-362.
- 48 - A. Oberlin, S. Bonnamy, K. Ladfi, “Structure and Texture of Carbon Fibers” em “Carbon Fibers, 3rd Ed.”, J.-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C. Peng (editores) Nova Iorque, Marcel Dekker Inc., 2000.
- 49 - 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.
- 50 - B. McEnaney, “Structure and Bonding in Carbon Materials” em “Carbon Materials for Advanced Technologies”, T.D. Burchell (editor) Oxford, Pergamon Press, 1999.
- 51 - S. Kisamori, S. Kawano, I. Mochida, Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 38(2) (1993) 421-426.
- 52 - J. Przepiorski, A. Oya, Journal of Materials Science Letters 17 (1998) 679-682.
- 53 - S.H. Li, F.M. Hsu, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 2110-2116.
- 54 - K. Kadirvelu, C. Faur-Brasquet, P. Le Cloirec, Langmuir 16 (2000) 8404-8409.
- 55 - M. Uchida, O. Shinohara, S. Ito, N. Kawasaki, T. Nakamura, S. Tanada, Journal of Colloid and Interface Science 224 (2000) 347-350.
- 56 - S. Camara, Z. Wang, S. Oseki, K. Kaneko, Journal of Colloid and Interface Science 162 (1994) 520-522.
- 57 - J.A. MacDonald, D.F. Quinn, Carbon 34(9) (1996) 1103-1108.
- A – Patente Britânica 1,256,048 (1970)
- B – I.N. Ermolenko, A.M. Safonova, Z. Malashevich, G.K. Berezovik, Vestsi Akad. Navuk BSSR, Ser. Khim. Navuk 5 (1976) 17-23.
- Patente – J. Angel Menéndez, P.J.M. Carrott, J.M. Valente Nabais, M.M.L. Ribeiro Carrott, Patente Espanhola P200302133 (2003)
- Artigo carbon – , Carbon (2003) em publicação.
- Vocs – M.P. Cal, M.J. Rood, S.M. Larson, Energy Fuels 11(2) (1997) 311-315.
- Aqualon – N.A. Vladimir, M.A. Zabezhinski, I.G. Popovich, A.I. Lieberman, J.L. Shmidt, Cancer Letters 126 (1998) 23-28.
- Pele – E. Piskin, A.G. Ataç, Jour. Biomed. Mater. Res. 30(4) (1996) 493-499.

Anexo 1

Empresa	País	
Actitex (PICA)	França	www.pica.fr
Anshan East Asia Carbon Fibers Co	China	www.eacf.com.cn
Beijing Evergrow Resources Co	China	www.acf.ebichina.com
Calgon Carbon Co	EUA	www.calgoncarbon.com
Carbon Resources	EUA	www.carbonresources.com
Charcoal Cloth International	Reino Unido	www.chemvironcarbon.com
China-America Technology Co	EUA	www.chinatech.com
Donau Carbon	Alemanha	www.dcffm.de/english/
Ekos Materials Co	EUA	www.ekos-corp.com
Kuraray Chemical Co	Japão	www.kuraraychemical.com
Kynol	Japão	www.kynol.com
Land Industries	China	www.filterxport.com
Noromo-HJCC Beijing	China	www.hjcc.com.cn
Osaka Gas Co	Japão	www.osakagas.co.jp/indexe.htm
Taiwan Carbon Technology Co	Taiwan	www.taicarbon.com.tw
Toho Rayon Co	Japão	www.tohotenax.com
Tonghui Industria & Trading Co	China	www.china-airfilters.com
Toyobo Co	Japão	www.toyobo.co.jp
Unitika	Japão	www.unitika.co.jp
Woodville Polymer Engineering	Reino Unido	www.shamban.com