

MEMÓRIAS  
DA  
ACADEMIA DAS CIÊNCIAS  
DE  
LISBOA

CLASSE DE CIÊNCIAS

TOMO XLVI

---

**Modificação da química  
superficial dos materiais de  
carbono para aplicações em catálise**

JOSÉ LUÍS FIGUEIREDO

---



ACADEMIA DAS CIÊNCIAS  
DE LISBOA

LISBOA • 2019

# Modificação da química superficial dos materiais de carbono para aplicações em catálise

José Luís Figueiredo<sup>1</sup>

## RESUMO

A química superficial dos materiais de carbono é determinante para as suas aplicações, particularmente em catálise. A estrutura grafítica destes materiais possibilita a introdução de grupos funcionais na sua superfície através dos átomos de carbono insaturados nas extremidades das camadas grafénicas, ou em defeitos dos planos basais. Estes grupos funcionais podem funcionar como centros activos em catálise, ou podem servir para ancorar complexos metálicos ou precursores, no caso de catalisadores suportados. As propriedades catalíticas podem ainda ser modificadas incorporando heteroátomos na estrutura grafénica. Nesta comunicação serão apresentados alguns exemplos de catálise com materiais de carbono, realçando o papel da química superficial em cada caso.

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais de carbono oferecem um conjunto de propriedades interessantes para catálise, nomeadamente a sua estabilidade em meios ácidos e alcalinos e sobretudo uma textura e química superficial que se podem modificar de acordo com os requisitos da aplicação pretendida [1]. Além dos materiais tradicionais (grafite, negro de carbono e carvões activados), há hoje uma vasta gama de novos materiais de carbono em que se incluem materiais de dimensões nanométricas (nanotubos, nanofibras, grafeno e derivados, nanodiamantes) e materiais nanoestruturados (géis de carbono e materiais mesoporosos ordenados) [1,2]. A estrutura destes materiais permite introduzir grupos funcionais por reacção de diversos compostos com os átomos de carbono insaturados nas extremidades das camadas grafénicas e em defeitos estruturais. A incorporação de heteroátomos (nomeadamente N ou B) na estrutura grafénica também é possível e permite modificar as propriedades da superfície [2,3].

Depois de uma breve resenha dos principais métodos de funcionalização e caracterização serão apresentadas distintas aplicações dos materiais de carbono em catálise, nomeadamente como suportes de fases activas e catalisadores moleculares, como promotores em fotocatalise, e como catalisadores em reacções de oxidação-redução e ácido-base. Em particular, procuraremos correlacionar o desempenho dos materiais com a sua química superficial.

---

<sup>1</sup> Laboratório Associado LSRE-LCM, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto

## 2. FUNCIONALIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE CARBONO

A introdução de grupos funcionais na superfície permite diminuir a hidrofobicidade intrínseca dos materiais de carbono, facilitando a sua dispersão em fase aquosa, e criar centros activos para a adsorção de iões e moléculas.

Os grupos oxigenados merecem especial destaque, já que podem ser formados espontaneamente por exposição do material de carbono à atmosfera. No entanto, para obter uma funcionalização mais extensa recorre-se a tratamentos em fase líquida ou gasosa com diferentes agentes oxidantes, a temperaturas mais ou menos elevadas. Em fase líquida usa-se frequentemente o ácido nítrico concentrado à temperatura de ebulição; em fase gasosa pode usar-se oxigénio convenientemente diluído (p. ex., 5% em azoto) a temperaturas entre 350 e 450 °C [3,4]. Contudo, estes tratamentos oxidantes implicam geralmente alterações estruturais e texturais importantes, sobretudo no caso dos tratamentos conduzidos em condições mais severas. Para obviar esse inconveniente desenvolveu-se um método de oxidação hidrotérmica com ácido nítrico diluído (< 0.30 mol/L) que permite ajustar, na medida desejada, a quantidade de grupos oxigenados introduzidos, minimizando eventuais alterações texturais [5].

Os grupos oxigenados podem ter carácter ácido (ácidos e anidridos carboxílicos, lactonas, fenóis), neutro (grupos éter e carbonilo) ou básico (estruturas do tipo pirona e quinona) [6-8]. A desorção térmica programada (TPD) é a técnica mais adequada para a determinação destes grupos, permitindo a sua quantificação. Ao aquecer a amostra, os grupos oxigenados decompõem-se libertando CO e CO<sub>2</sub> (e também H<sub>2</sub>O) em diferentes gamas de temperatura, como se mostra esquematicamente na Figura 1. Foram desenvolvidos métodos adequados para a desconvolução dos perfis de CO e CO<sub>2</sub> que permitem obter estimativas fiáveis das concentrações dos vários grupos funcionais, tanto em materiais de carbono porosos como não porosos [4,9]. Um método alternativo de análise consiste na desconvolução dos

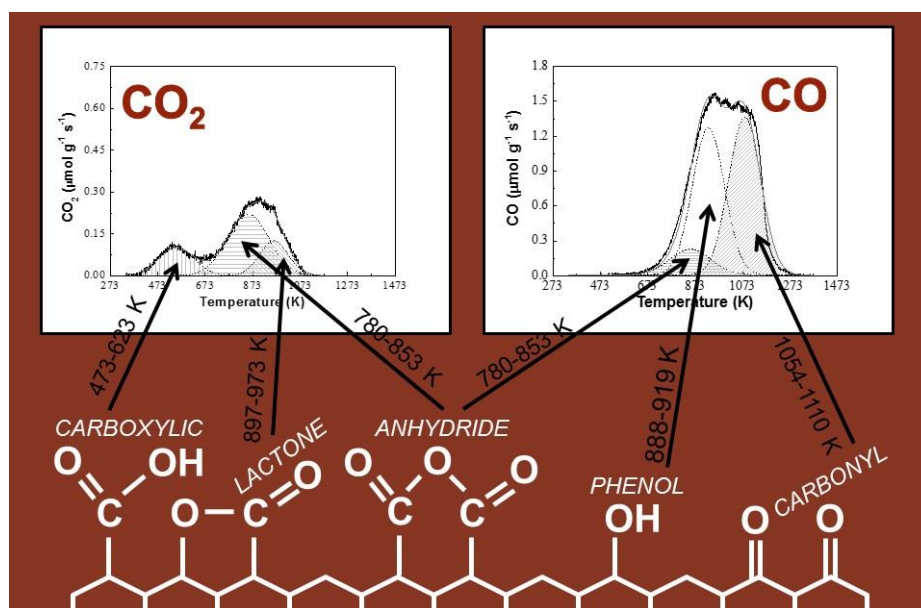


Figura 1  
Representação esquemática dos grupos funcionais oxigenados e respectiva análise por desconvolução dos perfis de CO e CO<sub>2</sub> obtidos por TPD [11].

espectros (O1s e C1s) obtidos por XPS (Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios X); no entanto, os resultados obtidos no caso de materiais porosos podem não ser correctos [3,4,10], já que a funcionalização em geral não é uniforme e este método analisa apenas a superfície externa da amostra.

Os métodos convencionais para a incorporação de azoto baseiam-se no tratamento do material de carbono a temperaturas elevadas em presença de substâncias gasosas azotadas (p. ex.,  $\text{NH}_3$ ), ou na carbonização de compostos ou polímeros contendo azoto [12]. No caso dos xerogéis de carbono podem obter-se materiais mesoporosos dopados com azoto adicionando um precursor adequado (por ex.<sup>o</sup>, ureia ou melamina) durante a síntese [13]. Recentemente, desenvolvemos um método simples e eficaz para a dopagem de nanomateriais de carbono (nanotubos e derivados do grafeno), que evita o uso de solventes e a produção de resíduos: o material de carbono é simplesmente misturado com um precursor de azoto num moinho de bolas, a que se segue um tratamento térmico em atmosfera inerte [14]. Consegue-se assim a introdução de elevadas quantidades de azoto, sobretudo sob a forma de grupos piridínicos (N6) e pirrólicos (N5) nas extremidades das camadas grafénicas, ou azoto quaternário (NQ), substituindo átomos de carbono na estrutura, conforme se esquematiza na Figura 2a. A presença destes grupos aumenta a basicidade da superfície. A sua quantificação pode obter-se por desconvolução dos espectros N1s obtidos por XPS, de acordo com as correspondentes energias de ligação:  $398,7 \pm 0,3$  (N6),  $400,3 \pm 0,3$  (N5) e  $401,4 \pm 0,5$  eV (NQ).

Na Figura 2b representam-se alguns dos grupos sulfurados que se podem introduzir na superfície dos materiais de carbono. Para aplicações em catálise são particularmente relevantes os grupos ácido sulfónico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), que são geralmente incorporados por tratamento com ácido sulfúrico concentrado. Estes grupos podem ser quantificados por XPS (169 eV no espectro S2p) ou por TPD, uma vez que se decompõem libertando  $\text{SO}_2$  entre 200 e 400 °C [15].

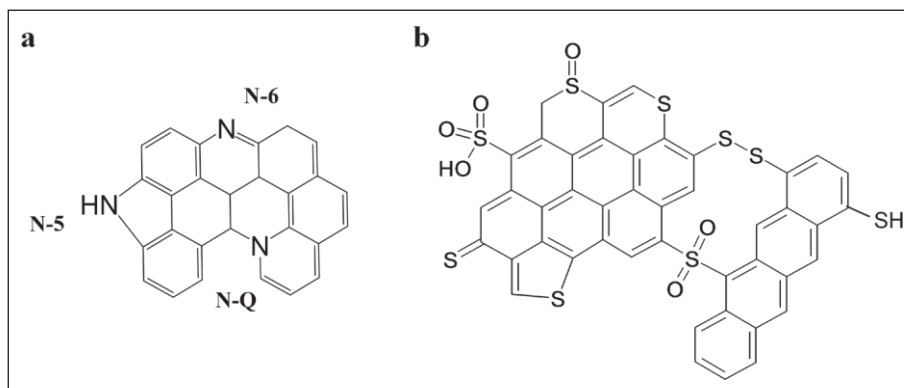


Figura 2  
Principais grupos azotados (a) e sulfurados (b) na superfície do carbono.

### 3. MATERIAIS DE CARBONO COMO SUPORTES DE FASES ACTIVAS

#### 3.1. Catalisadores metálicos suportados

Os catalisadores suportados são geralmente preparados por impregnação com uma solução dos precursores das fases activas, geralmente sais metálicos, usando excesso de solução [16,17]. Os compostos impregnados são subsequentemente reduzidos a fim de obter nanopartículas metálicas depositadas na

superfície do suporte. Métodos alternativos incluem a impregnação incipiente, em que o volume de solução é igual ao volume de poros do suporte [18], ou métodos mais específicos, como os processos coloidais [19] e a deposição química em fase de vapor (CVD) a partir de compostos organometálicos [20].

Os grupos funcionais na superfície do material proporcionam centros adequados para ancoragem dos precursores das fases metálicas e facilitam o seu acesso ao interior dos poros, uma vez que aumentam a hidrofiliabilidade da superfície. As propriedades do catalisador (quantidade de metal depositado, distribuição das nanopartículas metálicas no suporte e tamanhos das partículas da fase metálica) são sobretudo determinadas pelas interações entre o precursor e o suporte, que podem envolver forças de van der Waals, interações electrostáticas ou adsorção química. Em particular, quando os catalisadores são preparados por impregnação com excesso de solução (este é o método mais usual), é essencial maximizar as interações electrostáticas entre os iões do precursor metálico em solução e os grupos carregados positiva ou negativamente na superfície do material de carbono, interações que dependem do pH da solução e do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) do suporte [3]. Com efeito, os grupos ácidos tendem a dissociar-se, deixando a superfície do carbono carregada negativamente, enquanto os grupos básicos têm tendência para atrair protões, ficando a superfície carregada positivamente. O ponto de carga zero corresponde ao valor do pH da solução para o qual a carga superficial é globalmente nula. Quando  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  a superfície está carregada negativamente e atrai catiões; para  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  a superfície está carregada positivamente e atrai aniões.

Como exemplo, vamos considerar a preparação de catalisadores de platina. Os precursores usados mais frequentemente são o ácido hexacloroplatínico,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (CPA), e o cloreto de tetra-amina platina (II),  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  (PTA). No primeiro caso, a platina está em solução sob forma aniónica,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , no segundo caso está sob forma cationica,  $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]^{2+}$ . A escolha do precursor (CPA ou PTA) deve ter em conta a situação concreta (pH da solução e  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  do suporte), de forma a maximizar as interações electrostáticas e a quantidade de Pt que se pode incorporar no suporte mantendo uma boa *dispersão metálica* (que corresponde a partículas metálicas de pequena dimensão, de forma a maximizar a área superficial da fase metálica após redução do precursor). Esta metodologia foi designada por “*strong electrostatic adsorption*” [21].

Por outro lado, a química superficial do material de carbono pode afectar o estado de oxidação dos metais suportados. É o caso dos catalisadores de Pt-Ru usados para a reacção do ânodo nas pilhas de combustível à base de metanol (DMFC), em que se observa um aumento notável da actividade quando o catalisador é suportado num material de carbono oxidado, em comparação com suportes não funcionalizados [22]. Este resultado foi atribuído à estabilização do estado de oxidação dos metais activos, nomeadamente o Ru, promovida por grupos carboxílicos presentes na superfície do suporte [23,24].

### 3.2. Complexos metálicos ancorados

Os materiais de carbono são excelentes suportes para imobilizar complexos metálicos com actividade catalítica. Esta estratégia tem sido usada para “heterogeneizar” catalisadores homogéneos, permitindo assim combinar as vantagens dos dois sistemas, nomeadamente a actividade e selectividade dos catalisadores homogéneos com a estabilidade e possibilidade de reutilização dos catalisadores heterogéneos [25]. A metodologia mais usada consiste na introdução de grupos funcionais na superfície do material de carbono, eventualmente seguida de modificação adequada, de forma a permitir a

formação de ligações covalentes com grupos funcionais dos ligandos. Desta forma, o complexo fica ancorado no suporte por meio de uma ligação química forte que impede a sua lixiviação para o meio reaccional. Por exemplo, os grupos ácido carboxílico ( $-\text{COOH}$ ) são convertidos em cloretos de acilo ( $-\text{COCl}$ ) por reacção com o cloreto de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ); subsequentemente, moléculas com grupos  $-\text{OH}$  ou  $-\text{NH}_2$  podem ser ancoradas formando ligações éster ou amida, respectivamente, como se exemplifica na Figura 3a. Alternativamente, os grupos fenólicos ( $-\text{OH}$ ) da superfície podem reagir com cloreto cianúrico ( $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ ) formando ligações éter, e permitindo igualmente a ancoragem subsequente de moléculas com grupos  $-\text{OH}$  ou  $-\text{NH}_2$ , como se mostra na Figura 3b. Os grupos fenólicos permitem também enxertar organo-silanos, que podem servir como espaçadores para a ancoragem subsequente de complexos metálicos [26].

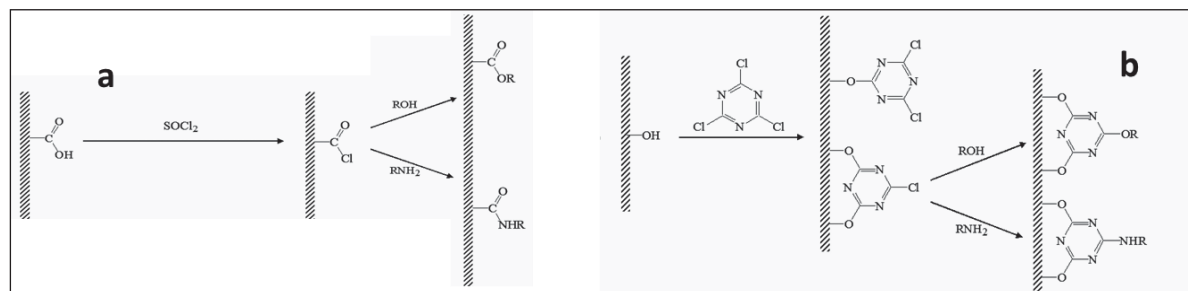


Figura 3

Estratégias de imobilização mediante grupos ácido carboxílico (a) ou fenol (b). Adaptado da referência [25].

A metodologia exemplificada na Figura 3a foi usada recentemente para imobilizar derivados quirais do BINOL (bifenilnaftol) em nanotubos de carbono, por meio de ligações amida [27]. Por outro lado, o catalisador de *Jacobsen* (um complexo quiral de Mn (III) com ligandos *salen*) foi imobilizado em materiais de carbono por coordenação axial do centro metálico a grupos carboxilato e fenolato na superfície. Estes grupos foram introduzidos por oxidação em fase gasosa (5%  $\text{O}_2$  em  $\text{N}_2$ ) e tratamento subsequente com  $\text{NaOH}$  [28]. Metodologia idêntica tem vindo a ser usada para ancorar complexos metálicos do tipo C-escorpionato em nanotubos de carbono, como se mostra na Figura 4. Estes complexos imobilizados têm-se revelado bons catalisadores para a oxidação de diversos substratos em condições moderadas [29-31].

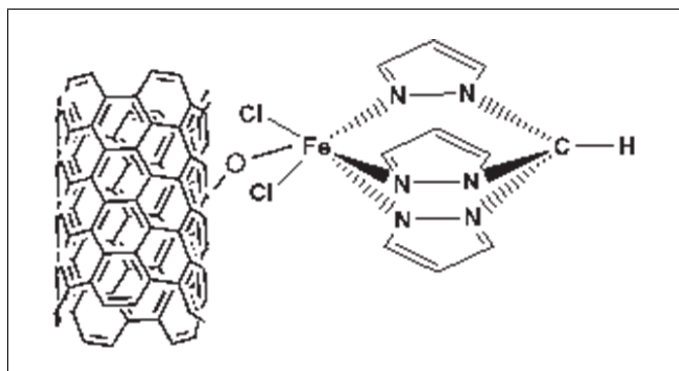


Figura 4

Imobilização de um complexo C-escorpionato  $[\text{FeCl}_2\{\eta^3\text{-HC}(\text{pyrazol-1-yl})_3\}]$  em nanotubos de carbono por coordenação axial. Adaptado da referência [11].

#### 4. MATERIAIS DE CARBONO COMO PROMOTORES EM FOTOCATÁLISE

A incorporação de materiais de carbono em óxidos semicondutores, tais como  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , permite aumentar a sua actividade fotocatalítica em resultado da inibição do processo de recombinação do par electrão-buraco; além disso, a absorção de luz é estendida à gama da radiação visível. O efeito promotor de nanotubos de carbono associados ao dióxido de titânio permite a degradação fotocatalítica do fenol com luz visível [32]. Estudos mais recentes foram realizados com outros nanomateriais de carbono, nomeadamente óxido de grafeno (GO) [33] e nanodiamantes [34]. Os melhores resultados, em termos de actividade fotocatalítica (tanto no UV como na gama da luz visível), foram obtidos usando um compósito com 4% de GO [35], tendo-se conseguido um desempenho superior ao do fotocatalisador de referência ( $\text{TiO}_2$  P25/Evonik). Estes compósitos são preparados por um processo de deposição em fase líquida, e a presença de grupos oxigenados na superfície dos nanomateriais de carbono é essencial para garantir uma montagem uniforme e eficiente das duas fases sólidas [36].

Além da referida aplicação na degradação de poluentes orgânicos, estes compósitos têm vindo também a ser usados na produção dos chamados “combustíveis solares”, nomeadamente hidrogénio por *reforming* fotocatalítico de biomassa e álcoois por fotoredução de  $\text{CO}_2$ . No primeiro caso usaram-se compósitos de  $\text{TiO}_2$  com nanotubos de carbono como suportes de metais nobres (Au, Pt, Ir, Pd) [37], enquanto para o segundo processo foi usado um compósito  $\text{TiO}_2$ -GO contendo Cu [38].

#### 5. MATERIAIS DE CARBONO COMO CATALISADORES: CATÁLISE SEM METAIS

Embora os materiais de carbono sejam muito usados nas indústrias de química fina e farmacêutica como suportes de fases activas, particularmente de metais nobres, a sua utilização como catalisador industrial está limitada à síntese do fosgénio e processos análogos [39]. No entanto, a versatilidade dos materiais de carbono em catálise já é conhecida de longa data [40], tendo sido referida a sua actividade em reacções típicas das três classes de catalisadores (metais, óxidos e ácidos).

Mais recentemente, a catálise com materiais de carbono isentos de metais tem vindo a merecer grande destaque [41-43]. Esta intensa actividade de investigação é motivada pela necessidade de substituir os metais nobres e alguns materiais potencialmente nocivos para o ambiente que são tradicionalmente usados como catalisadores; contudo, os resultados nem sempre são reportados da forma mais conveniente. Com efeito, para se poder interpretar adequadamente a catálise heterogénea é necessário identificar inequivocamente os centros activos e proceder à sua quantificação; só assim se pode calcular a actividade intrínseca do catalisador (isto é, a actividade de cada centro activo, ou *turnover frequency*, TOF), possibilitando a comparação entre catalisadores de natureza diferente. A metodologia que preconizamos [3] consiste em preparar e testar amostras de catalisador com diferentes quantidades de centros activos, de forma a obter correlações que permitem calcular a actividade intrínseca (TOF). Na Tabela 1 (resultante da actualização de trabalhos de revisão anteriores [3,10,39]) apresenta-se uma compilação de reacções catalisadas por materiais de carbono para as quais foram identificados os centros activos correspondentes.

Tabela 1

Reacções que podem ser catalisadas por materiais de carbono e centros activos correspondentes.

Reacções/Processos	Centros Activos/Química superficial
<b>Fase Gasosa</b>	
Desidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos	Pares de grupos carbonilo (estruturas tipo quinona)
Desidratação de álcoois	Grupos ácido carboxílico
Desidrogenação de álcoois	Ácidos de Lewis e grupos básicos
Redução de NO <sub>x</sub> (SCR-NH <sub>3</sub> )	Grupos ácidos (carboxílicos ou lactona) + Grupos básicos (carbonilos ou N5, N6)
Oxidação de NO	Grupos básicos
Oxidação de SO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S	Grupos básicos, grupos piridínicos (N6)
Desidrohalogenação	Grupos piridínicos (N6)
<b>Fase Líquida</b>	
AOPs (CWAQ, CWPO, Ozonização)	Grupos básicos
Acetalização	Grupos ácido sulfónico
Esterificação	Grupos ácido sulfónico
Acilação	Grupos ácido sulfónico
Alquilação	Grupos ácido sulfónico
Hidrólise	Grupos ácido sulfónico
Eterificação	Grupos ácido sulfónico
Abertura do anel em epóxidos	Grupos ácidos
Condensação aldólica/Knoevenagel	Grupos básicos, grupos piridínicos (N6)
Transesterificação	Grupos básicos (N)
Redução de oxigénio (ORR)	Carbono dopado com N ou S

Nas secções seguintes, apresentam-se alguns exemplos seleccionados do nosso trabalho mais recente.

### 5.1. Desidrogenação oxidativa do isobutano

A desidrogenação oxidativa (ODH) do isobutano tinha já sido estudada no nosso grupo usando carvão activado como catalisador [44], tendo-se confirmado o papel desempenhado pelos grupos carbonilo no mecanismo da reacção, de forma análoga ao que ocorre com a ODH do etilbenzeno [45]. Assim, os centros activos são constituídos por pares de grupos carbonilo nas extremidades das camadas grafénicas (grupos quinona). Estes grupos ricos em electrões conseguem activar as ligações C-H do alceno, originando o correspondente alceno e deixando grupos hidroquinona na superfície. A reoxidação dos centros activos completa o ciclo reaccional, representado esquematicamente na Figura 5.

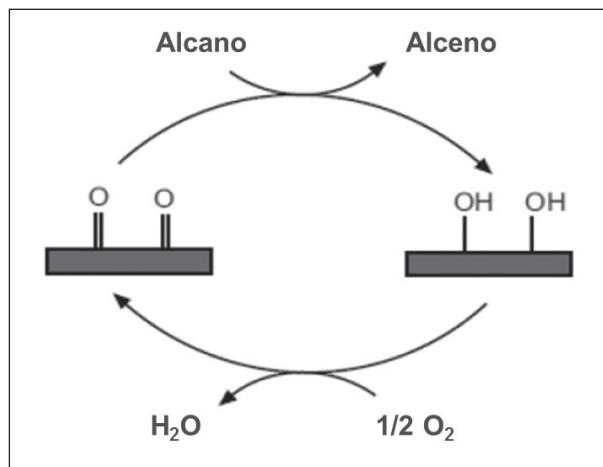


Figura 5  
Representação esquemática do ciclo catalítico para a desidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos com catalisadores de carbono.

Em trabalho mais recente usaram-se xerogéis de carbono como catalisadores [46]. Estes materiais têm a vantagem de apresentar uma mesoporosidade mais desenvolvida que os carvões activados, que são essencialmente microporosos; em consequência, minimizam-se as limitações difusionais e a formação de depósitos carbonados (“coque”). Como ponto de partida usou-se um xerogel oxidado em fase gasosa (5% O<sub>2</sub>, 425 °C, 3 horas, perda de peso cerca de 5%). A partir deste material (CXO) preparou-se uma série de amostras por aquecimento a diferentes temperaturas em atmosfera inerte durante 2 horas (amostras CXO\_T\_2, em que T indica a temperatura do tratamento). Esta metodologia permite obter catalisadores com diferentes quantidades de centros activos sem alterar significativamente as suas propriedades texturais (área superficial e volume de poros). Estas amostras foram então usadas como catalisadores para a ODH do isobutano a 375 °C em reactor de leito fixo (0,2 g de catalisador), com uma alimentação de 1 (O<sub>2</sub>):2 (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>):12 (N<sub>2</sub>) e com um caudal volumétrico total de 30 cm<sup>3</sup>/minuto.

Na Figura 6a representa-se o rendimento em isobuteno obtido com as amostras CXO e CXO\_600\_2. O tratamento a 600 °C não afecta a concentração dos centros activos (grupos carbonilo, estáveis a essa temperatura); no entanto, os grupos ácidos são removidos, nomeadamente os anidridos carboxílicos que são completamente eliminados, bem como parte das lactonas e dos fenóis. Assim, os menores rendimentos obtidos com amostra CXO explicam-se pela presença de grupos ácidos, em particular os anidridos carboxílicos; estes grupos são electrofílicos, e portanto ocasionam a diminuição da densidade electrónica dos centros activos, com a consequente diminuição da sua actividade. A Figura 6b mostra os resultados obtidos com as amostras tratadas a diferentes temperaturas, na gama 600 – 850 °C. As amostras tratadas às temperaturas mais elevadas (700, 750, 850 °C), isto é, com menos centros activos, mostram uma actividade inicial baixa, que vai aumentando com o tempo até 15-20 minutos, permanecendo estável (amostra CXO\_850\_2) ou diminuindo ligeiramente depois disso. Este aumento inicial de actividade é explicado pela capacidade da mistura reaccional (que contém oxigénio) criar centros activos na superfície do catalisador, à temperatura de operação. A amostra tratada a 600 °C, que tem a maior concentração de centros activos, é a que apresenta maior actividade inicial, sofrendo depois uma desactivação gradual em resultado da deposição de “coque”. A amostra tratada a 650 °C mostra um

rendimento inicial ligeiramente inferior ao da CXO\_600\_2, mas depois os perfis de actividade destas duas amostras são quase coincidentes.

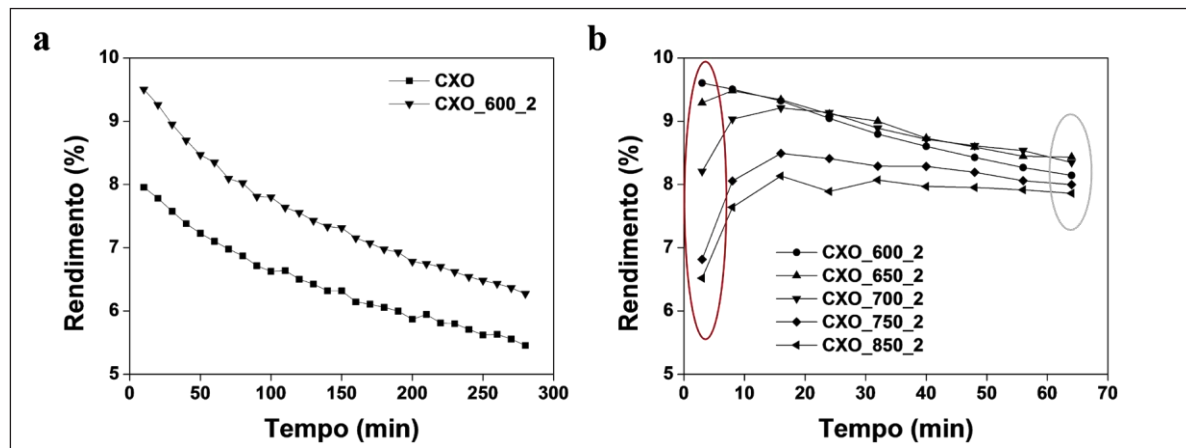


Figura 6

Produção de isobuteno a 375 °C em função do tempo de reacção usando xerogéis de carbono oxidados: (a) efeito do tratamento térmico a 600 °C; (b) tratamentos térmicos a distintas temperaturas. Adaptado da referência [46].

Os rendimentos iniciais variam entre 6,5 e 9,6% (pontos assinalados na Figura 6b) e correlacionam linearmente com a concentração inicial dos grupos carbonilo destas amostras (entre 207 e 1621  $\mu\text{mol/g}$ ). Esta correlação (Figura 7a) confirma o papel dos grupos carbonilo como centros activos para a ODH do isobutano. Por outro lado, a actividade intrínseca dos centros activos (TOF) pode ser calculada a partir do declive da recta:  $\text{TOF} = 3,17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Os rendimentos registados ao fim de 65 minutos variam numa gama mais estreita (entre 7,8 e 8,4%, como se assinala também na Figura 6b), mas correlacionam igualmente com a concentração final dos grupos carbonilo (entre 942 e 1402  $\mu\text{mol/g}$ ). O correspondente  $\text{TOF} = 1,69 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (Figura 7b) é menor que o inicial, o que se explica mais uma vez pela presença de grupos ácidos que são introduzidos na superfície durante a reacção, em particular os anidridos carboxílicos (entre 245 e 421  $\mu\text{mol/g}$ ). Este trabalho [46] foi pioneiro na determinação do TOF para a ODH de alcanos leves com catalisadores de carbono.

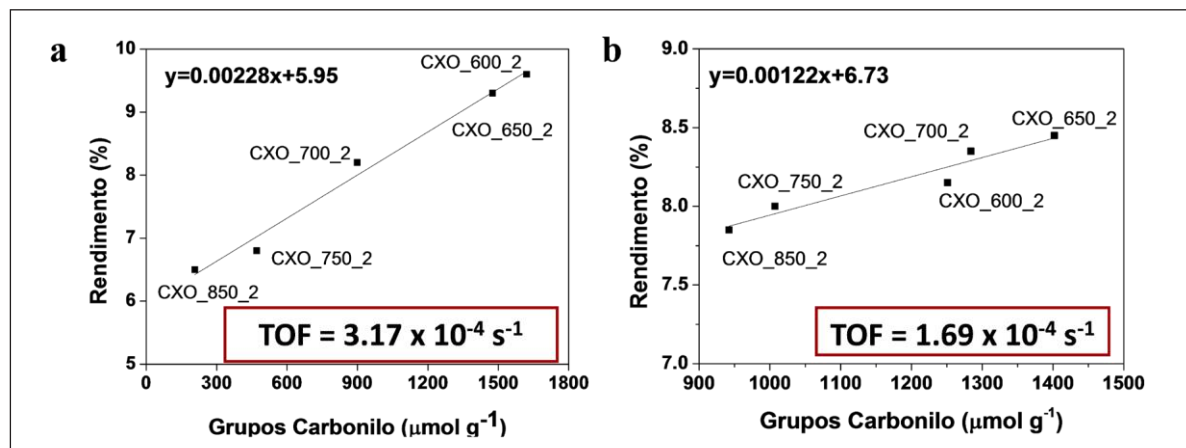


Figura 7

Correlações entre os rendimentos em isobuteno e as concentrações de grupos carbonilo na superfície dos catalisadores: (a) nas condições iniciais; (b) após 65 minutos de reacção. Adaptado da referência [46].

## 5.2. Materiais de carbono em catálise ácida

Em diversos processos da indústria química usam-se ácidos minerais ( $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou ácidos de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) como catalisadores, nomeadamente em reacções de acetalização, esterificação, acilação, alquilação, hidrólise e outras. Materiais de carbono funcionalizados com grupos ácidos podem substituir com vantagem estes catalisadores tradicionais, diminuindo os impactos ambientais associados aos processos.

Os grupos ácido carboxílico (que são facilmente introduzidos na superfície por tratamento do material de carbono com ácido nítrico) não são suficientemente fortes para catalisar a maioria destas reacções, pelo que se recorre à introdução de grupos ácido sulfónico (tratamento com ácido sulfúrico). A esterificação do ácido acético com etanol é uma reacção-modelo conveniente para aferir a actividade destes catalisadores sólidos ácidos. Por exemplo, na Figura 8 representa-se a velocidade inicial de formação do acetato de etilo a  $70^\circ\text{C}$  com  $0,1\text{ mol}$  de ácido acético,  $1\text{ mol}$  de etanol e  $0,20\text{ g}$  de catalisador, tendo-se usado xerogéis de carbono funcionalizados com diferentes grupos ácidos [47]. Obtém-se uma correlação linear entre a actividade e a concentração de grupos ácido sulfónico, a que corresponde  $\text{TOF} = 3,17 \times 10^2\text{ s}^{-1}$ , que é semelhante ao valor referido para outros catalisadores ácidos [48]. Para comparação, inclui-se na Figura 8 o resultado correspondente a um xerogel de carbono funcionalizado por meio de ácido nítrico, que comprova a menor actividade dos grupos ácido carboxílico para esta reacção.

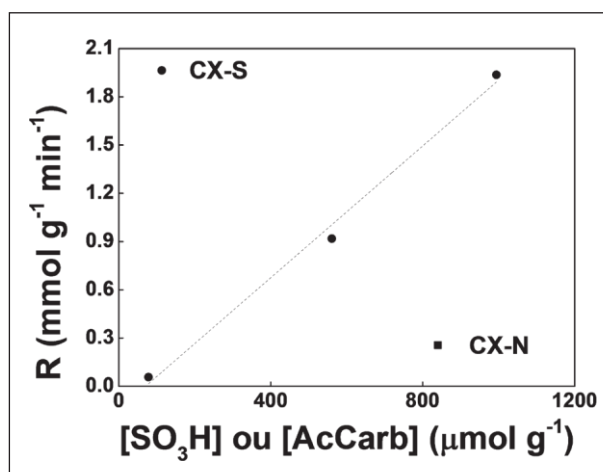


Figura 8

Correlação entre a velocidade da reacção de esterificação do ácido acético com etanol a  $70^\circ\text{C}$  e a concentração de grupos ácidos na superfície: grupos ácido sulfónico (amostras CX-S) ou grupos ácido carboxílico (amostra CX-N). Adaptado da referência [47].

## 5.3. Catalisadores de carbono em Processos Avançados de Oxidação

Os chamados Processos Avançados de Oxidação (AOPs) têm como objectivo a eliminação de poluentes das águas e águas residuais por oxidação, mediante a formação de radicais hidroxilo altamente reactivos. Como agente oxidante pode usar-se oxigénio (ou ar), peróxido de hidrogénio ou ozono, em processos designados por *wet air oxidation* (WAO), *wet peroxide oxidation* (WPO) e ozonização,

respectivamente. Podem usar-se diversos tipos de catalisadores, que permitem o funcionamento em condições menos severas. Em particular, materiais de carbono isentos de metais têm dado boas provas, permitindo alcançar a mineralização completa dos poluentes orgânicos e dos seus produtos intermédios de oxidação em dióxido de carbono e outras espécies inorgânicas.

Os nossos trabalhos originais mostram que a actividade dos materiais de carbono como catalisadores nestes processos de oxidação aumenta com a basicidade da superfície [49-51]. Mais recentemente demonstrou-se que a presença de grupos oxigenados de carácter ácido (nomeadamente os ácidos e anidridos carboxílicos) tem um impacto negativo no processo de oxidação. Assim, observou-se que a conversão (fenol e ácido oxálico foram usados como modelos de poluentes orgânicos) aumenta à medida que os grupos oxigenados na superfície do catalisador são selectivamente removidos por meio de tratamentos térmicos, como se mostra na Figura 9, em que se usaram nanotubos de carbono funcionalizados [52]. A amostra CNT-N tem uma grande variedade de grupos oxigenados, incorporados nos nanotubos originais por tratamento com ácido nítrico. O tratamento térmico a 200 °C remove parte dos ácidos carboxílicos; os restantes ácidos são removidos a 400 °C, juntamente com parte dos anidridos. Depois do tratamento a 600 °C apenas existem na superfície do catalisador fenóis, carbonilos, e algumas lactonas; concomitantemente, o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  do material aumenta de 2,2 para 7,2. Por outro lado, verificou-se que a presença de grupos azotados aumenta a actividade dos materiais de carbono como catalisadores nestes processos [53-55].

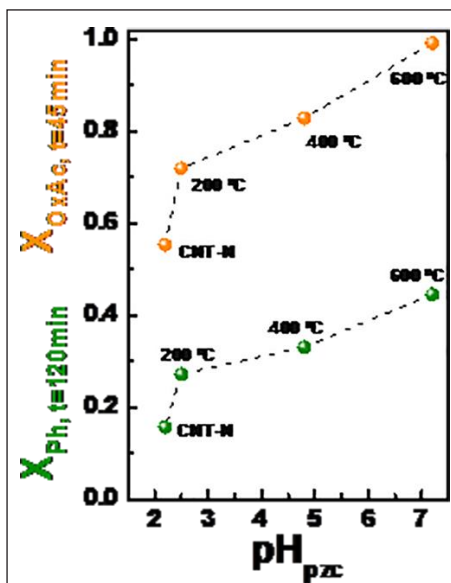


Figura 9  
Degradação de ácido oxálico ( $C_o = 1 \text{ g/L}$ ,  $T = 140 \text{ °C}$ ) e de fenol ( $C_o = 75 \text{ mg/L}$ ,  $T = 160 \text{ °C}$ ) por WAO ( $P_{\text{total}} = 40 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 7 \text{ bar}$ ) em presença de nanotubos de carbono funcionalizados e subsequentemente tratados a diferentes temperaturas (0,2 g). Conversão do ácido oxálico ao fim de 45 minutos (OxAc, em cima) e do fenol ao fim de 120 minutos (Ph, em baixo) em função do  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  do catalisador. Adaptado da referência [52].

Os mecanismos reaccionais envolvidos nos AOPs são complexos, possivelmente incluindo etapas de catálise homogénea e heterogénea [10]. Com efeito, a adição de um sequestrador de radicais (ter-*t*-butanol) não afecta o curso da reacção, confirmando que a presença de radicais hidroxilo em solução não é essencial, e que a reacção pode prosseguir por intermédio de espécies radicalares na superfície [49]. Em todo o caso, os resultados mostram inequivocamente que os materiais de carbono usados como catalisadores devem apresentar uma superfície com elevada basicidade, ou seja, com um  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  elevado.

#### 5.4. Catalisadores de carbono sem metais para a redução de oxigénio

A enorme quantidade de platina que seria necessário usar nos eléctrodos das pilhas de combustível constitui um dos maiores obstáculos à introdução generalizada desta tecnologia. Por exemplo, os catalisadores de referência para o cátodo, onde ocorre a redução do oxigénio (ORR), são constituídos por platina suportada em materiais de carbono com um teor de Pt superior a 20%. Situação idêntica ocorre com os catalisadores para as reacções de evolução de hidrogénio (HER) e de oxigénio (OER). A publicação de um trabalho pioneiro sobre a utilização de nanotubos de carbono dopados com azoto para a ORR [56] despoletou uma actividade de investigação intensa nesta área, que é vital para o desenvolvimento de novas tecnologias energéticas sustentáveis, como as pilhas de combustível para a conversão de energia, a decomposição foto-electroquímica da água para a produção de hidrogénio, e as baterias metal-ar para acumulação de energia. Os nossos primeiros resultados nesta área ressaltam o papel determinante dos grupos N6 e NQ para o desempenho dos electrocatalisadores de carbono sem metais na reacção de ORR [57].

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A química superficial de materiais de carbono pode ser facilmente modificada por tratamentos químicos e térmicos e posterior funcionalização, ou ainda, recorrendo a diferentes métodos de síntese. As técnicas de TPD e XPS permitem a quantificação dos grupos funcionais presentes na superfície.

Os grupos funcionais podem servir para ancorar precursores das fases activas ou complexos metálicos, ou podem funcionar como centros activos em catálise.

A ligação covalente é a melhor estratégia para a heterogeneização de complexos metálicos, pois a ligação química forte impede a lixiviação do catalisador. Na preparação de catalisadores metálicos suportados, os grupos funcionais promovem a ancoragem dos precursores das fases metálicas e, além disso, minimizam o efeito de sinterização. Um controlo adequado da química superficial dos materiais de carbono é também essencial para a preparação de compósitos com  $\text{TiO}_2$  para fotocatálise.

Os materiais de carbono são catalisadores versáteis, com bom desempenho catalítico em reacções ácido-base e de oxidação-redução. A investigação neste tema é motivada pela necessidade de substituir metais caros e materiais perigosos tradicionalmente utilizados em catálise. A correcta identificação e quantificação dos centros activos envolvidos em cada caso permite calcular a actividade específica (TOF = *turnover frequency*) a partir de correlações entre o desempenho do catalisador e a concentração de centros activos, permitindo comparar os novos catalisadores com os que são correntemente utilizados, e potenciando o avanço científico nesta área.

O desenvolvimento de materiais de carbono funcionalizados capazes de catalisar as reacções de ORR, OER e HER sem recurso a metais nobres permitirá a introdução de novas tecnologias energéticas baseadas em processos foto e electroquímicos, e constitui uma área de investigação em franco crescimento.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projecto “AIProcMat@N2020 - Advanced Industrial Processes and Materials for a Sustainable Northern Region of Portugal 2020”, com referência NORTE-01-0145-FEDER-000006, co-financiado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), e do Projecto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado pelo FEDER através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P. O autor agradece a colaboração de Raquel Pinto Rocha na formatação do texto e na elaboração das figuras.

(Comunicação apresentada à Classe de Ciências na sessão de 5 de março de 2015)

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> P. Serp, J.L. Figueiredo, editores. *Carbon Materials for Catalysis*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ. 2009.
- <sup>2</sup> M. Enterria, J.L. Figueiredo, *Carbon* 108 (2016) 79-102.
- <sup>3</sup> J.L. Figueiredo, *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013) 9351-9364.
- <sup>4</sup> J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Carbon* 37 (1999) 1379-1389.
- <sup>5</sup> A.M.T. Silva, B.F. Machado, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, *Carbon* 47 (2009) 1670-1679.
- <sup>6</sup> H.P. Boehm, *Carbon* 32, (1994) 759-769.
- <sup>7</sup> H.P. Boehm, *Carbon* 40 (2002) 145-149.
- <sup>8</sup> E. Fuente, J.A. Menéndez, D. Suárez, M.A. Montes-Morán, *Langmuir* 19 (2003) 3505-3511.
- <sup>9</sup> J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4110-4115.
- <sup>10</sup> J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, *Catal. Today* 150 (2010) 2-7.
- <sup>11</sup> J. L. Figueiredo, *Boletín del Grupo Español del Carbón* (ISSN 2172-6094) nº 39, Março 2016, 2-8.
- <sup>12</sup> H.P. Boehm, in *Carbon Materials for Catalysis* (P. Serp, J.L. Figueiredo, editores), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ. 2009, pp. 219-265.
- <sup>13</sup> H.F. Gorgulho, F. Gonçalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Carbon* 47 (2009) 2032-2039.
- <sup>14</sup> O.S.G.P. Soares, R.P. Rocha, A.G. Gonçalves, J.L. Figueiredo, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Carbon* 91 (2015) 114-121.
- <sup>15</sup> R.P. Rocha, A.M.T. Silva, S.M.M. Romero, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo. *Appl. Catal. B: Environ.* 147 (2014) 314-321.
- <sup>16</sup> H.E. van Dam, H. van Bekkum, *J. Catal.* 131 (1991) 335-349.
- <sup>17</sup> M.A. Fraga, E. Jordão, M.J. Mendes, M.M.A. Freitas, J.L. Faria, J.L. Figueiredo, *J. Catal.* 209 (2002) 355-364.
- <sup>18</sup> A.E. Aksoylu, M.M.A. Freitas, J.L. Figueiredo, *Appl. Catal. A: Gen.* 192 (2000) 29-42.
- <sup>19</sup> C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G.A. Botton, B.R. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 8028-8037.
- <sup>20</sup> P. Serp, J.-C. Hierso, R. Feurer, Y. Kihn, P. Kalck, J.L. Faria, A.E. Aksoylu, A.M.T. Pacheco, J.L. Figueiredo, *Carbon* 37 (1999) 527-530.
- <sup>21</sup> S. Lambert, N. Job, L. D'Souza, M.F.R. Pereira, R. Pirard, J.L. Figueiredo, B. Heinrichs, J.P. Pirard, J.R. Regalbutto, *J. Catal.* 261 (2009) 23-33.
- <sup>22</sup> J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, P. Serp, P. Kalck, P.V. Samant, J.B. Fernandes, *Carbon* 44 (2006) 2516-2522.
- <sup>23</sup> J.C. Calderón, N. Mahata, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, V.R. Fernandes, C.M. Rangel, L. Calvillo, M.J. Lázaro, E. Pastor, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 7200-7211.
- <sup>24</sup> J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, *J. Energy Chemistry* 22 (2013) 195-201.

- <sup>25</sup> C. Freire, A.R. Silva, in *Carbon Materials for Catalysis* (P. Serp, J.L. Figueiredo, Editores). John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2009, pp. 267-307.
- <sup>26</sup> H. Gaspar, C. Pereira, S.L.H. Rebelo, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, C. Freire, *Carbon* 49 (2011) 3441-3453.
- <sup>27</sup> C.J.P. Monteiro, S.A.C. Carabineiro, T. Lauterbach, C. Hubbert, A.S.K. Hashmi, J.L. Figueiredo, M.M. Pereira, *ChemNanoMat* 1 (2015) 178-187.
- <sup>28</sup> F. Maia, N. Mahata, B. Jarrais, A.R. Silva, M.F.R. Pereira, C. Freire, J.L. Figueiredo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 305 (2009) 135-141.
- <sup>29</sup> L.M.D.R.S. Martins, M. Peixoto de Almeida, S.A.C. Carabineiro, J.L. Figueiredo, A.J.L. Pombeiro, *ChemCatChem* 5 (2013) 3847-3856.
- <sup>30</sup> M. Peixoto de Almeida, L.M.D.R.S. Martins, S.A.C. Carabineiro, T. Lauterbach, F. Rominger, A.S.K. Hashmi, A.J.L. Pombeiro, J.L. Figueiredo, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 3056-3069.
- <sup>31</sup> L.M.D.R.S. Martins, A.P.C. Ribeiro, S.A.C. Carabineiro, J.L. Figueiredo, A.J.L. Pombeiro, *Dalton Transactions* 45 (2016) 6816-6819.
- <sup>32</sup> W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 235 (2005) 194-199.
- <sup>33</sup> L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Falaras, A.M.T. Silva, *Appl. Catal. B: Environ.* 123-124 (2012) 241-256.
- <sup>34</sup> L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, S.A.C. Carabineiro, J.G. Buijnsters, J.L. Faria, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva, *Chem-PlusChem* 78 (2013) 801-807.
- <sup>35</sup> L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, G.E. Romanos, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Falaras, A.M.T. Silva, *Appl. Catal. B: Environ.* 142-143 (2013) 101-111.
- <sup>36</sup> L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, P. Falaras, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, *Appl. Catal. B: Environ.* 158-159 (2014) 329-340.
- <sup>37</sup> C.G. Silva, M.J. Sampaio, R.R.N. Marques, L.A. Ferreira, P.B. Tavares, A.M.T. Silva, J.L. Faria, *Appl. Catal. B: Environ.* 178 (2015) 82-90.
- <sup>38</sup> L.M. Pastrana-Martínez, A.M.T. Silva, N. Fonseca, J. Vaz, J.L. Figueiredo; J.L. Faria, *Topics in Catalysis* 59 (2016) 1279-1291.
- <sup>39</sup> J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, in *Carbon Materials for Catalysis* (P. Serp, J.L. Figueiredo, editores), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2009, pp. 177-217.
- <sup>40</sup> R.W. Coughlin, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 8 (1969) 12-23.
- <sup>41</sup> D. Su, S. Perathoner, G. Centi, *Chem. Rev.* 113 (2013) 5782-5816.
- <sup>42</sup> S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem.Rev.* 11 (2014) 6179-6212.
- <sup>43</sup> X. Liu, L. Dai, *Nature Reviews Materials* (2016) in press. doi:10.1038/natrevmats.2016.64.
- <sup>44</sup> J.J.D. Velásquez, L.M.C. Suárez, J.L. Figueiredo, *Appl. Catal. A: Gen.* 311 (2006) 51-57.
- <sup>45</sup> M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, *Appl. Catal. A: Gen.* 184 (1999) 153-160.
- <sup>46</sup> I. Pelech, O.S.G.P. Soares, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Catal. Today* 249 (2015) 176-183.
- <sup>47</sup> R.P. Rocha, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Catal. Today* 218-219 (2013) 51-56.
- <sup>48</sup> M. Hara, T. Yoshida, A. Takagaki, T. Takata, J.N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2955-2958.
- <sup>49</sup> R.P. Rocha, J.P.S. Sousa, A.M.T. Silva, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Appl. Catal. B: Environ.* 104 (2011) 330-336.
- <sup>50</sup> R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes, *Carbon* 62 (2013) 97-108.
- <sup>51</sup> A.G. Gonçalves, J.L. Figueiredo, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Carbon* 48 (2010) 4369-4381.
- <sup>52</sup> R.P. Rocha, A.M.T. Silva, S.M.M. Romero, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Appl. Catal. B: Environ.* 147 (2014) 314-321.
- <sup>53</sup> J. Restivo, R.P. Rocha, A.M.T. Silva, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Chin. J. Catal.* 35 (2014) 896-905.
- <sup>54</sup> R.P. Rocha, J. Restivo, J.P.S. Sousa, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Catal. Today* 241 (2015) 73-79.
- <sup>55</sup> R.P. Rocha, A.G. Gonçalves, L.M. Pastrana-Martínez, B.C. Bordoni, O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, J.L. Faria, J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, *Catal. Today* 249 (2015) 192-198.
- <sup>56</sup> K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science* 323 (2009) 760-764.
- <sup>57</sup> I.M. Rocha, O.S.G.P. Soares, D.M. Fernandes, C. Freire, J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, *ChemistrySelect* 1 (2016) 2522 - 2530.