

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

EVOLUÇÃO DAS ESTRUTURAS TURBOSTRÁTICA E POROSA
DE MATERIAIS CARBONOSOS OBTIDOS POR TRATAMENTO
TÉRMICO DO Pinus elliottii ENTRE 600°C E 2600°C

Por: José Carlos de Sousa

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo

Co-Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Iris C. L. Torriani

Trabalho apresentado ao Instituto de Física da
Universidade Estadual de Campinas, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Física.

Campinas - SP, 1991

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DE
DOUTORADO DEFENDIDA PELO SR JOSÉ CARLOS DE SOUSA E
APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA.

Carlos A. Luengo
Setembro 20, 1991

À minha esposa Léa

pela sua fé ...

e às minhas filhas Sonia e Raquel

pela graça de existirem ...

INDICE

	<u>Página</u>
Lista de Tabelas	v
Lista de Figuras	viii
Agradecimentos	xiii
Vita, Participações em Congressos Internacionais e Publicações	xvi
Resumo	xviii
Abstract	xx
 CAPITULO I - INTRODUÇÃO	 1
 I.1 - Preâmbulo	 2
I.2 - Introdução Teórica	5
I.3 - Objetivos do Trabalho e Organização	33
 CAPITULO II - MÉTODOS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS	 35
 II.1 - Preparação das Amostras	 36
II.2 - Técnicas Experimentais e Resultados Imediatos	39
II.3 - Métodos Computacionais e Resultados	50

CAPÍTULO III - ANÁLISES E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	74
III.1 - Estrutura Turbostrática	75
III.2 - Estrutura Porosa	79
CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES	103
IV.1 - Conclusões	104
IV.2 - Conclusões Complementares	108
APÊNDICES	109
A.1 - Programa Computacional Para Correção dos Efeitos das Fendas de Colimação Sobre as Intensidades dos Raios-X Espalhados a Baixos-Ângulos	110
A.2 - Programa Computacional de Ajustes CURFIT - Elaborado na Linguagem QuickBASIC	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

- Tabela II.1 - Massa específica aparente ρ_a das amostras dos carvões de Pinus elliottii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C. 38
- Tabela II.2 - Parâmetros característicos dos espectros de difração de raios-X dos carvões de Pinus elliottii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C. - Parâmetros do espectro da alumina. - Posições angulares das linhas (002), (100) e (004) do grafite. 49
- Tabela II.3 - Transmissão e constante característica das amostras dos carvões de Pinus elliottii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C. 55
- Tabela II.4.a - Parâmetros S_{ma} , S_{tr} e C_{mi} de ajuste da equação (5) às intensidades dos raios-X espalhados a baixos-ângulos pelas amostras de carvões de Pinus elliottii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C. 59
- Tabela II.4.b - Parâmetros a^{-1} e b de ajuste da equação (5) às intensidades dos raios-X espalhados a baixos-ângulos pelas amostras de carvões de Pinus elliottii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C. - Parâmetro χ^2 de qualidade do ajuste. 60

Tabela II.5 - Raios de giro médios R_{mi} dos microporos dos carvões de Pinus elliotii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C. Valores obtidos da aplicação do método de aproximação de Guinier às intensidades corrigidas dos efeitos produzidos pelas fendas de colimação e às intensidades sem essas correções. 64

Tabela II.6.a - Parâmetros A_1 , D e A_2 de ajuste da equação (31) às intensidades dos raios-X espalhados a baixos-ângulos pelas amostras de carvões de Pinus elliotii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C. 67

Tabela II.6.b - Parâmetros b e B de ajuste da equação (31) às intensidades dos raios-X espalhados a baixos-ângulos pelas amostras de carvões de Pinus elliotii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C. - Parâmetro χ^2 de qualidade do ajuste. 68

Tabela II.7 - Valores das declividades K , na escala bi-logarítmica, das regiões lineares das curvas de espalhamento de raios-X a baixos-ângulos relativas às amostras de carvões de Pinus elliotii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C, nas regiões de baixos e altos ângulos. - Valores das dimensões fractais $D = K + 6$, obtidos pelo método adotado por Otani. 69

Tabela II.8 - Pressão de equilíbrio P , volume específico V de CO_2 líquido adsorvido, volume específico total V_m dos microporos e área superficial específica S_{mi} dos microporos, para as amostras de carvões de Pinus elliottii tratados termicamente a 600°C , 800°C , 1000°C , 1400°C e 1800°C .

72

Figura II.1 - Esquema da geometria do sistema de espalhamento de raios-X a baixos-ângulos.	41
Figura II.2.a - Espectros de difração de raios-X dos carvões de <u>Pinus elliottii</u> tratados termicamente a 600°C, 800°C e 1000°C.	44
Figura II.2.b - Espectros de difração de raios-X dos carvões de <u>Pinus elliottii</u> tratados termicamente a 1200°C, 1400°C e 1600°C.	45
Figura II.2.c - Espectros de difração de raios-X dos carvões de <u>Pinus elliottii</u> tratados termicamente a 1800°C, 2000°C e 2200°C.	46
Figura II.2.d - Espectros de difração de raios-X dos carvões de <u>Pinus elliottii</u> tratados termicamente a 2400°C e 2600°C.	47
Figura II.3 - Espectro de difração de raios-X da substância $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alumina), adotada como padrão para a correção das larguras a meia altura das linhas dos carvões.	48
Figura II.4.a - Ajuste da equação (5) às intensidades dos raios-X espalhados a baixos-ângulos pela amostra de carvão de <u>Pinus elliottii</u> tratada termicamente a 1200°C.	57

Figura II.4.b - Evolução das curvas de ajuste da equação (5) as intensidades dos raios-X espalhados a baixos-ângulos pelas amostras de carvões de Pinus elliottii tratados termicamente a 600°C, 1200°C, 1800°C, 2000°C e 2600°C.

58

Figura II.5 - Gráficos de Guinier das intensidades (sem correções dos efeitos produzidos pelas fendas de colimação) dos raios-X espalhados a baixos-ângulos pelas amostras de carvões de Pinus elliottii tratados termicamente a 600°C, 1000°C, 1200°C, 1800°C, 2000°C, 2200°C, 2400°C e 2600°C.

63

Figura II.6 - Raios de giro médios R_{mi} dos microporos, obtidos pelos métodos de aproximação de Guinier (com intensidades corrigidas e sem correções) e de Kalliat-Kwak-Schmidt, em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii.

65

Figura II.7 - Diagramas de Dubinin-Radushkevich para a adsorção de CO_2 pelas amostras de carvões de Pinus elliottii tratadas termicamente a 600°C, 800°C, 1000°C, 1400°C e 1800°C.

73

Figura III.1 - Dimensões L_a e L_c dos microcristalitos turbostráticos, em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus eliottii.

77

Figura III.2 - Espaçamento interplanar $d_{(002)}$ e número n de planos por microcristalito, em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus eliottii.

78

Figura III.3 - Raio de giro médio dos microporos R_{mi} , dos mesoporos R_{tr} e dos macroporos R_{ma} , em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus eliottii.

83

Figura III.4 - Número de poros por unidade de massa da amostra, dos microporos N_{mi} , dos mesoporos N_{tr} e dos macroporos N_{ma} , em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus eliottii.

84

Figura III.5 - Raio de giro médio dos microporos R_{mi} e número de microporos por unidade de massa N_{mi} , em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus eliottii.

85

Figura III.6 - Área superficial específica dos microporos S_{mi} , dos mesoporos S_{tr} e dos macroporos S_{ma} , em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii. - Obtidas pelo método de espalhamento de raios-X a baixos-ângulos (SAXS). 86

Figura III.7 - Volume específico dos microporos V_{mi} , dos mesoporos V_{tr} e dos macroporos V_{ma} , em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii. 87

Figura III.8 - Fração volumétrica parcial dos microporos X_{mi} , dos mesoporos X_{tr} e dos macroporos X_{ma} e porosidade total X_p , em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii. 88

Figura III.9 - Fração de volume X da fase condutora da estrutura granular, em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii. 89

Figura III.10 - Dimensões fractais, obtidas pelos métodos de Otani e de Schmidt, em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii. 96

Figura III.11 - Área superficial específica total, obtida pelo método de Kalliat-Kwak-Schmidt, em função da dimensão fractal obtida pela equação de Schmidt. 97

Figura III.12 - Áreas superficiais específicas dos microporos, obtidas pelos métodos de espalhamento de raios-X a baixos-ângulos (SAXS) e de adsorção física de dióxido de carbono, em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii. 102

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo, pela orientação, pelo incentivo e, especialmente, pelo apoio que me foi concedido ao longo do período de realização deste trabalho de tese.

À Profa. Dra. Iris Concepción Linares de Torriani, minha co-orientadora, pelo apoio e pelas discussões relativas à teoria, à parte prática e aos resultados dos experimentos de difração de raios-X e de espalhamento de raios-X a baixos-ângulos, desenvolvidos no Laboratório de Cristalografia.

Ao Prof. Dr. Francisco Guilherme Emmerich (professor do Departamento de Física da UFES), pelas sugestões, pela correção preliminar desta tese e pela oferta do programa computacional utilizado nos cálculos referentes ao Método de Aproximação de Guinier.

Ao Sr. Rodolfo Rohr e à Fundação Tropical - Av. Anchieta, 173, sala 124, Campinas, SP, pela oferta da madeira de Pinus elliottii utilizada neste trabalho.

Ao Tenente Coronel Runivan Wellington da Silva, chefe da Divisão de Materiais do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento do Centro Técnico Aeroespacial - São José dos Campos, pela autorização para o uso do forno para carbonização a altas temperaturas - SPEMPLY e, particularmente, aos Professores Doutores Choyu Otani e Heitor A. Polidoro e aos Técnicos Dario Yamaguishi e Jair Barbosa pela inestimável ajuda nas carbonizações realizadas.

Aos pesquisadores Ana Lea Cukierman e José Roque Fusco, integrantes do grupo PINMATE (Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía) da Facultad de Ciencias Exactas y Naturales da Universidad de Buenos Aires, pela colaboração nos experimentos de adsorção física de dióxido de carbono.

Aos Setores de Apoio do Instituto de Física "Gleb Wataghin" pela eficiente ajuda.

Aos amigos do Laboratório de Cristalografia que, direta ou indiretamente, contribuíram neste trabalho.

Aos colegas/amigos do Grupo Teórico Departamento de Raios Cósmicos e Cronologia: Antonio Bras de Pádua, José Tadeu de Souza Paes, Marcio José Menon e Maria de Lourdes T. Menon, pela convivência; Roberto José Maria Covolan e Sergio Querino Brunetto, pela convivência e pela inestimável ajuda para a instalação do programa CURFIT no VAX e Prof. Dr. José Bellandi Filho (chefe do grupo), pelo incondicional apoio.

Aos colegas/amigos do Laboratório de Combustíveis Alternativos, por compartilhar as minhas aspirações e sustenta-las de forma incontinenti. Em particular: a Aparecido dos Reis Coutinho, Elza Graciela Schusterman de Cencig, Francisco Guilherme Emmerich, Francisco José dos Santos, Luiz Carlos Antunes Ferreira, Mario Oscar Cencig e Sonia Crisostomo, pelas proveitosas discussões; a Gerson José dos Santos Ciampi, pelo empenho na obtenção dos dados de adsorção gasosa; a Edson Carvalho de Mello e Sergio Antonio Firmino, pela assistência na oficina mecânica e a Jeverson

José Benedito Barbieri, pelo apoio na secretaria.

À Fundação Universidade Estadual de Maringá (FUEM), pelo apoio oferecido para a realização dos estudos nesta Universidade.

À chefia do Departamento de Física e à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da FUEM, pelas facilidades que me foram proporcionadas para a conclusão deste trabalho.

Aos colegas/amigos do Departamento de Física da FUEM, pela convivência e pelo enorme incentivo, particularmente, ao Prof. Paulo Roberto Borba Pedreira, pela competente e inestimável ajuda na adequação do programa CURFIT à linguagem QuickBASIC.

Aos professores que compuseram a banca examinadora, pelo prestígio que me foi dado.

E, finalmente, à CAPES/PICD, pela concessão da bolsa de doutoramento.

VITA

- 1948, 21 de Abril - Nascimento, São José dos Campos - SP
- 1972/1973 - Bolsista de Iniciação Científica (FAPESP),
Orientador: Prof. Dr. Stephenson Caticha
Ellis, Universidade Estadual de Campinas
- 1974 - Bacharel em Física, Universidade Estadual
de Campinas
- 1975/1977 - Bolsista de Mestrado (FAPESP), Orientador:
Prof. Dr. Stephenson Caticha Ellis,
Universidade Estadual de Campinas
- 1978/1991 - Professor Auxiliar de Ensino a Professor
Adjunto III, Fundação Universidade
Estadual de Maringá
- 1979 - Mestre em Física do Estado Sólido e
Ciências dos Materiais, Universidade
Estadual de Campinas
- 1983/1986 - Bolsista de Doutorado (CAPES-PICD),
Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto
Luengo, Universidade Estadual de Campinas

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS INTERNACIONAIS

- Torriani, I.L., Sousa, J.C. and Luengo, C.A., On the Pore
Structure Evolution of Wood Charcoal Under Heat Treatment,
10th Discussion Conference on Small-Angle and Related
Methods, 1987, Prague - Czechoslovakia

- Sousa, J.C., Torriani, I.L., Luengo, C.A., Fusco, J.R., and Cukierman, A.L., Microporosity and Surface Area Study of Pine Wood Charcoal by SAXS and CO₂ Adsorption Techniques, VIII International Meeting on Small-Angle Scattering, 1990, Leuven - Belgium

PUBLICAÇÕES

- Emmerich, F.G., Sousa, J.C., Torriani, I.L. and Luengo, C.A., Applications of a Granular Model and Percolation Theory to the Electrical Resistivity of Heat Treated Endocarp of Babassu Nut, Carbon, 1987, Vol. 25, No. 3, pp. 417-424
- Sousa, J.C., Torriani, I.L. e Luengo, C.A., Estudo da Estrutura Porosa de Carvões de Pinus elliottii com Espalhamento de Raios-X a Baixos-Ângulos, Anais do 8^o CBECIMAT, UNICAMP, Campinas-SP, Dez. de 1988, pp. 482-485
- Sousa, J.C., Torriani, I.L., Luengo, C.A., Fusco, J.R., and Cukierman, A.L., Microporosity and Surface Area Study of Pine Wood Charcoal by SAXS and CO₂ Adsorption Techniques, *Journal of Applied Crystallography*, 1991, no prelo.

Amostras de madeira de Pinus elliottii foram tratadas termicamente numa faixa de temperaturas entre 600°C e 2600°C, em atmosfera inerte, obtendo-se assim os carvões vegetais que foram objetos de pesquisa nesta tese.

Assumiu-se que esse material obedece ao modelo de estrutura granular proposto por Emmerich e que, segundo o modelo de Kalliat, Kwak e Schmidt, apresenta uma estrutura porosa composta por micro, meso e macroporos

Utilizando-se as técnicas de difração de raios-X a altos-ângulos, de espalhamento de raios-X a baixos-ângulos e de adsorção física de dióxido de carbono, obtiveram-se os dados relativos ao comportamento das dimensões dos microcristalitos turbostráticos (teoria de Warren), dos parâmetros característicos da estrutura porosa, das dimensões fractais das superfícies dos poros e das áreas superficiais específicas dos microporos, os quais, foram analisados em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões.

Concluiu-se que os carvões em estudo podem ser considerados altamente porosos, que a evolução da estrutura porosa está intimamente ligada à dinâmica de crescimento dos microcristalitos e que, as dimensões fractais dos macroporos diminui quando é tomado em conta a influência dos microporos. Concluiu-se ainda que o crescimento das áreas superficiais específicas dos microporos, obtidas pelo método de adsorção gasosa, até a temperatura onde a atividade de volatilização é

relevante, é devido ao aumento do número de canais, os quais, permitem ao adsorvato alcançar não somente os novos microporos criados como também outros já existentes e de tamanhos maiores.

ABSTRACT

Pine wood samples of Pinus elliotii were heat treated in a range of temperatures from 600°C to 2800°C, in inert atmosphere. The charcoals, the subject of this research work, were then obtained.

It was assumed that this material behaves according to the granular structure model proposed by Emmerich and that it exhibits a porous structure made up of micro, meso and macropores, according to Kalliat, Kwak and Schmidt's model.

High angle X-ray diffraction, small angle X-ray scattering and carbon dioxide adsorption techniques were used in order to obtain the data relating to the behavior of the turbostratic microcrystallites (Warren's theory), the characteristic parameters of the porous structure, the fractal dimensions of the surface of the pores and the specific surface area of the micropores which, then, were analysed as a function of the temperatures of the thermal treatment of the charcoals.

It was then concluded that the charcoals studied could be considered highly porous, the evolution of the porous structure is strongly related to the dynamics of the growth of the microcrystallites and that the fractal dimensions of the macropores decreases when the influence of the micropores is taken into account. It was concluded, too, that the growing of the specific surface areas of the micropores, obtained through the gaseous adsorption technique,

up to the temperature where the volatilization activity is relevant, is due to the increase in the number of channels, which allows the adsorbate to reach not only the new micropores created but also others already present and of larger sizes.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 - Preâmbulo

I.2 - Introdução Teórica

I.2.1 - Difração de Raios-X a Altos-Ângulos

I.2.1.1 - Estrutura Turbostrática de Materiais Carbonosos

I.2.2 - Espalhamento de Raios-X a Baixos-Ângulos

I.2.2.1 - Espalhamento Produzido por Materiais Carbonosos Porosos

I.2.2.2 - Espalhamento Produzido por Materiais Porosos com Geometria Fractal

I.2.2.2.1 - Conceito de Dimensão Fractal

I.2.2.2.2 - Poros com Estrutura Fractal

I.2.3 - Adsorção Gasosa

I.2.3.1 - Conceito de Adsorção

I.2.3.2 - Teoria de Dubinin-Radushkevich para a Determinação do Volume de Microporos

I.2.4 - Caracterização dos Micro, Meso e Macroporos

I.3 - Objetivos do Trabalho e Organização

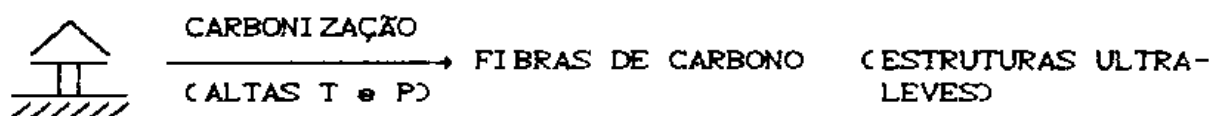
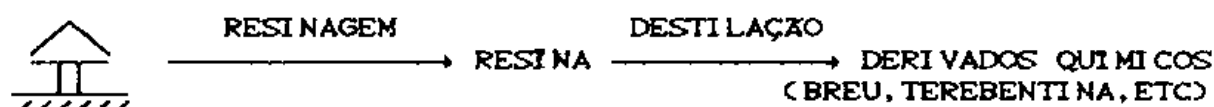
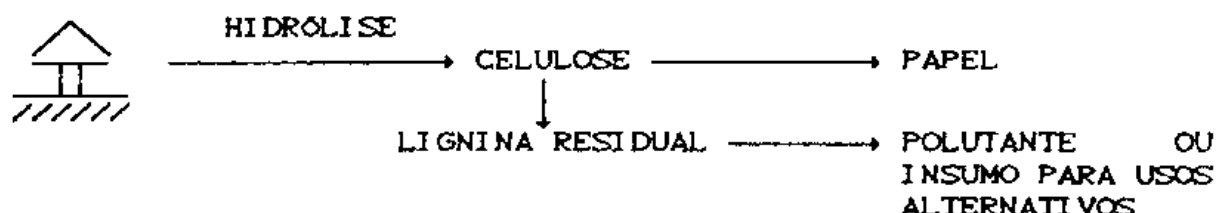
I.1 - Preâmbulo

No Brasil existem centenas de milhares de hectares reflorestados com pinheiros. Se bem que a intenção original era de utilizar esses recursos exclusivamente como insumos na fabricação de celulose e papel, recentemente, tem aparecido um crescente interesse na sua utilização na área de física aplicada.

O processamento de biomassas em geral, ou o de Pinus elliottii em particular, implica em uma transformação estrutural induzida termicamente. Assim, os componentes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina, evoluem perdendo substâncias voláteis e desenvolvendo estruturas carbono-grafíticas típicas dos carvões vegetais.

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de carvão vegetal, com uma produção atingindo a casa dos 10 milhões de toneladas/ano, fundamentalmente dedicada a usos metalúrgicos. Na atualidade, as propostas para usos alternativos multiplicam-se.

O quadro seguinte enumera os usos presentes e planejados para o Pinus elliottii:



Apesar das possíveis aplicações serem inúmeras, as atividades de pesquisa e desenvolvimento no Brasil, nesta área, são mínimas.

O conhecimento profundo desses materiais permitirá fornecer subsídios sobre o seu comportamento nos processos mencionados e também ajudar no desenvolvimento de novas aplicações.

Na próxima seção é feita uma introdução teórica dos métodos que serão utilizados para a caracterização das estruturas turbostrática e porosa dos carvões vegetais de Pinus elliottii, tratados termicamente entre 800°C e 2600°C. Em seguida, na seção 1.3, são apresentados os objetivos do presente trabalho e a sua organização.

I.2 - Introdução Teórica

I.2.1 - Difração de Raios-X a Altos-Ângulos

I.2.1.1 - Estrutura Turbostrática de Materiais Carbonosos

Os espectros de difração de raios-X de materiais carbonosos, como os carvões minerais e vegetais, indicam que eles se encontram num estado intermediário, entre o amorfo e o cristalino. Tais espectros se apresentam com linhas largas, centradas em posições angulares próximas às correspondentes ao grafite, sendo verificados dois tipos de reflexões: reflexões bidimensionais, do tipo (AA) , e reflexões cristalinas, do tipo $(00D)$, com D par. Não são observadas reflexões tridimensionais do tipo (AAD) , com A , A e D diferentes de zero.

Em 1941, Warren [01] apresentou uma análise teórica desses espectros, considerando o material carbonoso composto de um número muito grande de partículas, com estruturas a base de planos idênticos, do tipo grafite, aproximadamente paralelos e equidistantes, porém, sem simetria na translação paralela desses planos e, com rotação aleatória em relação ao eixo normal aos planos. Este tipo de estrutura foi posteriormente denominado "estrutura turbostrática" e, às partículas, deu-se a designação de "microcristalitos turbostráticos".

Fazendo considerações sobre a forma e a intensidade das linhas, Warren [01,02] estabeleceu que a dimensão L_a dos

planos e a espessura L_c de um grupo de planos paralelos, na direção perpendicular aos planos, podem ser determinadas a partir da equação de Scherrer, com $K_{(AA)} = 1,84$ e $K_{(00l)} = 0,89$ por:

$$L_a = \frac{K_{(AA)} \lambda}{B_{(AA)} \cos \theta_{(AA)}} \quad \text{e} \quad L_c = \frac{K_{(00l)} \lambda}{B_{(00l)} \cos \theta_{(00l)}} \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação, θ é o ângulo de difração de Bragg e B é a largura média da curva, em radianos, medida à altura do ponto médio entre o máximo de intensidade e a base.

O espaçamento $d_{(00l)}$ entre os planos, pode ser calculado pela expressão da lei de Bragg:

$$d_{(00l)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{(00l)}} \quad (2)$$

onde $\theta_{(00l)}$ é a posição angular correspondente ao máximo da linha $(00l)$.

Conhecidos L_c e $d_{(00l)}$, o número n de planos por microcristalito pode ser obtido da relação [03]:

$$n = \frac{L_c}{d_{(00l)}} + 1 \quad (3)$$

O alargamento das linhas do espectro de difração dos carvões é devido ao efeito de tamanho de grão cristalino [04]. Para corrigir os valores B_c das larguras a meia altura

das linhas dos carvões, é preciso descontar a largura de linha instrumental. Para isso, mede-se as larguras médias B_p das linhas de uma substância padrão. Tal substância deve possuir a propriedade de apresentar linhas que se localizem angularmente próximas às dos carvões e de não produzir alargamento devido ao tamanho de suas partículas. Nestas condições, o alargamento das curvas das amostras, devido somente ao tamanho dos microcristalitos, será dado por:

$$B^2 = B_c^2 - B_p^2 \quad (4)$$

1.2.2 - Espalhamento de Raios-X a Baixos-Ângulos

1.2.2.1 - Espalhamento Produzido por Materiais Carbonosos Porosos

A porosidade e a evolução dos tamanhos dos poros de amostras de carvões tratados termicamente tem sido extensivamente estudadas com o uso das técnicas de espalhamento de raios-X a baixos-ângulos [05, 06, 07, 08].

Analizando as curvas obtidas das medidas das intensidades dos raios-X espalhados a baixos-ângulos por amostras de carvões minerais, Kalliat, Kwak e Schmidt [09] concluíram que o comportamento das curvas devia-se a presença de três classes de poros referidos como macroporos, poros de transição (ou mesoporos) e microporos.

Para descrever o espalhamento produzido,

considerando-se as contribuições individuais dos três tipos de poros, foi assumida uma equação teórica expressa por:

$$I(h) = I_{\infty} I_0 A \left\{ \frac{S_{mo}}{h^4} + \frac{S_{tr}}{(h^2 + a^2)^2} + \frac{C_{mi}}{(1 + b^2 h^2)^2} \right\} \quad (5)$$

onde $h = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, sendo 2θ o ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda da radiação.

O primeiro termo da equação (5), que corresponde a contribuição dos macroporos no espalhamento, foi introduzido sob a consideração que, quando h é suficientemente grande para satisfazer a condição $hD_{\min} \geq 3,5$ onde $D_{\min}$ é a menor dimensão que afeta apreciavelmente o espalhamento em um dado intervalo angular, a intensidade espalhada pode ser aproximada pela equação da lei de Porod [10]:

$$I(h) = \frac{2\pi I_0 d^2 S}{h^4} = \frac{2\pi d^2 (S/M)}{h^4} \frac{M}{A} I_0 A \quad (6)$$

onde I_0 é a intensidade espalhada por um elétron (Thomson), d é a diferença das densidades eletrônicas das duas fases que compõem a amostra (neste caso, poros dispersos numa matriz carbonosa), S é a área total da superfície de separação das duas fases, M é a massa da amostra e A é a área da secção transversal da amostra perpendicular ao feixe incidente. Na região de baixos-ângulos, I_0 e d podem ser consideradas constantes [11].

Comparando o primeiro termo da equação (5) com a

equação (6), conclui-se que S_{ma} ($= S/M$) é a área superficial total dos macroporos, por unidade de massa da amostra e que a constante I_{∞} é dada por:

$$I_{\infty} = \frac{2nd^2}{T} \frac{M}{A} \quad (7)$$

O fator $1/T$, onde T é a transmissão da amostra, foi incluído em (7) para levar em conta a absorção dos raios-X, visto que a equação (6) foi desenvolvida sob a suposição que as amostras são não absorventes. A constante M/A pode ser obtida da expressão para a transmissão:

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\mu M/A) \Rightarrow \frac{M}{A} = \frac{1}{\mu} \ln(1/T) \quad (8)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, I é a intensidade transmitida pela amostra e μ é o coeficiente de absorção mássico.

Considerando que o espalhamento produzido pelos microporos depende de h e que os mesmos espalham independentemente dos outros poros da amostra, o terceiro termo da equação (5) foi assumido como equivalente ao fornecido pela forma aproximada da lei de Guinier [12]:

$$I(h) = I_0 \bar{N} d^2 \overline{V^2} \exp(-h^2 R^2/3) \quad (9)$$

onde $\bar{N}$ é o número médio de microporos presentes na massa M , $\overline{V^2}$ é o valor médio quadrático do volume de um microporo e R ,

doravante referido como R_{mi} , é o raio de giro médio.

Se na equação (9), for incluído o fator $1/T$, a constante C_{mi} da equação (5) poderá ser expressa por [13]:

$$C_{mi} = \frac{\bar{N}}{2\pi M} \frac{1}{V^2} \quad (10)$$

e, considerando que como o espalhamento devido aos microporos ocorre para valores relativamente pequenos de h , a função exponencial de (9) pode ser expandida numa série de potências, e tem-se que:

$$1 + b^2 h^2 = \exp(h^2 R_{mi}^2 / 6) \approx 1 + (R_{mi}^2 / 6) h^2$$

onde b deve satisfazer a relação:

$$b = R_{mi} / \sqrt{6} \quad (11)$$

O espalhamento devido aos mesoporos é representado na equação (5) pelo termo proporcional a S_{tr} que é a área superficial total desses poros, por unidade de massa da amostra. Esse termo possui a mesma forma que a da expressão obtida por Debye, Anderson e Brumberger [14] para o espalhamento por uma amostra composta de duas fases, com os espalhadores distribuídos aleatoriamente em um material de densidade eletrônica uniforme.

A análise da referida expressão mostra que para valores grandes de h ela se torna proporcional a h^{-4} (tal como

em (8)) e que para pequenos valores de h ela se aproxima de um valor constante. Rearranjando-a na forma:

$$\frac{I_{\infty} I_e A S_{tr}}{(a^2 + h^2)^2} = \frac{I_{\infty} I_e A S_{tr} / a^4}{(1 + a^{-2} h^2)^2} \quad (12)$$

e fazendo considerações similares às que permitiram relacionar o parâmetro b com o raio de giro dos microporos, obtem-se:

$$a^{-1} = R_{tr} \sqrt{b} \quad (13)$$

onde R_{tr} é o raio de giro médio dos mesoporos.

A dedução da equação (13) pode ser observada no trabalho de Bale, Carlson e Schobert [15] que utiliza a função de distribuição de diâmetros $\rho(\phi)$ calculada por Schmidt [16] para um sistema polidisperso de esferas que espalham independentemente umas das outras, o qual produz a intensidade dada pela equação (12) [17]. Para tal $\rho(\phi)$, Bale e colaboradores [15] encontraram que o diâmetro médio $\bar{\phi}$ é dado por:

$$\bar{\phi} = 2 \sqrt{10} a^{-1} \quad (14)$$

onde a é o mesmo parâmetro da equação (12) e de onde, usando o fato de que o raio de giro médio dos espalhadores com a forma esférica é dado por $(\bar{\phi}/2)(3/5)^{1/2}$, se obtem a expressão (13).

A determinação do produto $I \cdot A$ em (5) pode ser obtida pela medida das intensidades espalhadas por uma solução coloidal de sílica, denominada comercialmente por Ludox[®], a partir das quais é possível avaliar a integral Q na equação (18,19,20):

$$Q = \int_0^{\infty} \theta^2 I(\theta) d\theta = (4\pi)^{-1} \lambda^3 I_{\bullet} d_{\bullet} c(1 - c)VT \quad (15)$$

onde $\theta = 2\theta$ é o ângulo de espalhamento, $d_{\bullet}$ é a diferença entre a densidade eletrônica das partículas esféricas de SiO_2 e a da água na qual as partículas são suspensas, $V (=At)$ é o volume da amostra espalhadora de espessura t , c é a fração do volume V que é ocupada pelas partículas de sílica e T é a transmissão da amostra.

Para avaliar a integral em (15), Patel e Schmidt [21] desenvolveram uma técnica que consiste em assumir Q na forma:

$$Q = \int_0^{\infty} \theta^2 I(\theta) d\theta = Q_0 + Q_1 + Q_2 - (K_2/3)\theta_{\max}^3 \quad (16)$$

$$\text{onde } Q_0 = \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} \theta^2 I(\theta) d\theta, \quad Q_1 = \int_0^{\theta_{\min}} \theta^2 I(\theta) d\theta \text{ e } Q_2 = \int_{\theta_{\max}}^{\infty} \theta^2 I(\theta) d\theta$$

sendo $I(\theta)$ a intensidade corrigida dos efeitos da altura das fendas de colimação e das radiações parasitas.

Na composição da integral Q , o valor de Q_0 pode ser obtido pelo método de integração gráfica e, para o cálculo de

Q_1 , $I(\theta)$ pode ser aproximada por $I(\theta_{\min})$ de modo que:

$$Q_1 = (\theta_{\min}^8 / 3) I(\theta_{\min}) \quad (17)$$

Na região final da curva de espalhamento, a ângulos próximos de $\theta_{\max}$, de acordo com a equação (6) da lei de Porod, $I(\theta)$ é proporcional a θ^{-4} . Nesta região, e também para $\theta \geq \theta_{\max}$, a intensidade é dada pela relação aproximada [19,22]:

$$I(\theta) = K_1 \theta^{-4} + K_2 \quad (18)$$

onde K_1 e K_2 são constantes que podem ser obtidas do gráfico de $\theta^4 I(\theta)$ em função de θ^4 .

A intensidade K_2 em (18), representa o espalhamento atribuído ao solvente e a qualquer outra estrutura de curto alcance presente na amostra e deve ser subtraída das relativamente baixas intensidades espalhadas pelas partículas de sílica na região de $\theta_{\max}$. Assim, fazendo:

$$Q_2 = K_1 / \theta_{\max} \quad (19)$$

se justifica o termo $-(K_2/3)\theta_{\max}^9$ presente na equação (16).

Se os espalhamentos produzidos pela suspensão e pelos carvões forem medidos sob as mesmas condições, o valor de I_A calculado pela equação (15) para a suspensão pode ser utilizado para todos os carvões.

Em 1983, Kalliat e colaboradores [08], num estudo da porosidade de madeira de pinho tratada termicamente até 600°C, afirmaram que, para carvões vegetais, somente duas classes de poros (microporos e macroporos) devem ser consideradas para descrever as contribuições individuais dos diversos tipos de poros à intensidade total espalhada (referência [08], eq. (1), p.250). Entretanto, no mesmo trabalho, os autores ponderam que tal equação não deve ser utilizada para interpretações quantitativas das curvas de espalhamento produzidas por carvões vegetais e para amostras tratadas unicamente a baixas temperaturas ou para as quais a taxa de aquecimento é muito alta.

Conforme será visto na seção II.3.2.1, considerando que as amostras dos carvões ora em estudo foram tratadas a temperaturas entre 600°C e 2600°C e que as formas das curvas de espalhamento das amostras são bastante semelhantes às apresentadas por Kalliat, Kwak e Schmidt [09], foi adotado, neste trabalho, o modelo de três classes de poros, cuja intensidade é dada pela equação (5).

I.2.2.2 - Espalhamento Produzido por Materiais Porosos com Geometria Fractal

I.2.2.2.1 - Conceito de Dimensão Fractal

A ligação quantitativa entre irregularidade de uma superfície e dimensão foi inicialmente determinada por

Mandelbrot [23] e posteriormente formalizada por Pfeifer e Avnir [24] como se segue:

No espaço tridimensional, tome um quadrado de lados iguais a 1 (um) e determine o número mínimo de bolas de raio r que podem ser centradas em pontos apropriados do quadrado de modo que cada ponto do quadrado esteja dentro de pelo menos uma bola. Como uma função de r , este número $N(r)$ aumenta com o decréscimo de r e se aproxima de $(\pi r^2)^{-1}$ conforme r tende para zero. Se o mesmo é feito para um cubo de lados unitários, então $N(r)$ se aproxima de $[(4\pi/3)r^3]^{-1}$ para r tendendo a zero. Claramente, os expoentes de r^{-2} e de r^{-3} refletem as dimensões do quadrado e do cubo, respectivamente. Assim, se existem sub-conjuntos do cubo, para os quais, tais inclusões por bolas conduz a um comportamento assintótico r^{-D} da função $N(r)$ com $2 < D < 3$, então é natural atribuir a dimensão D a esses sub-conjuntos.

Para ver como $D > 2$ pode originar-se, suponha que o quadrado seja substituído por alguma superfície não plana. Os desvios da planaridade implicam em valores de $N(r)$ que são maiores que os correspondentes ao do quadrado. Isto é, $N(r)$ cresce mais rapidamente com o decréscimo de r . Afim de que $N(r)$ não recaia novamente num comportamento do tipo r^{-2} a medida que r tenda para zero, é necessário que para maiores e maiores magnificações da superfície, existam ainda montanhas e vales. Assim, da informação completa sobre a forma da superfície, contida na função $N(r)$, a quantidade:

$$D = - \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\log N(r)}{\log r} \quad (20)$$

denominada dimensão fractal, extrai a irregularidade intrínseca da superfície, que persiste através de todos os níveis de resolução. O valor $D = 2$ caracteriza uma superfície perfeitamente lisa. O excesso $D - 2$ mede o quão rápido as ondulações da superfície repetem a si próprias sob magnificações progressivas da superfície.

Algumas observações são necessárias:

1. A definição (20), certamente, não é restrita a superfícies mas pode ser essencialmente aplicada a qualquer "bounded" sub-conjunto do espaço tri-dimensional;
2. A equação (20) é uma maneira abreviada de dizer que existe uma constante N_0 , tal que, assintoticamente,

$$N(r) \sim N_0 r^{-D} \quad (21)$$

para r tendendo a zero. Para $D = 1, 2$ e 3 , esta constante se iguala a $\frac{1}{2}L$, $\pi^{-1}A$ e $\frac{3}{4}\pi^{-1}V$, onde L , A e V são o comprimento, a área e o volume, respectivamente;

3. D é uma característica global da superfície, isto é, não se refere a qualquer simples ponto da vizinhança.

1.2.2.2.2 - Poros com Estrutura Fractal

A natureza fractal de um material é considerada como sendo devida à existência de inhomogeneidades eletrônicas, de dimensões que variam de uma escala atômica a uma escala macroscópica. Assim, é previsível que este material venha a apresentar o fenômeno de espalhamento de neutrons e de raios-X na região de baixos-ângulos.

Como as principais leis de espalhamento a baixos-ângulos não prevêem a existência de irregularidades superficiais dos objetos espalhadores, as curvas experimentais obtidas para materiais como o acima descrito, devem apresentar um desvio sistemático em relação ao comportamento da curva teórica.

A introdução do conceito de fractalidade dos centros espalhadores, na teoria de espalhamento de raios-X a baixos-ângulos, tem sido desenvolvida recentemente por diversos autores, dentre os quais se destacam os trabalhos de Bale e Schmidt [25] com lignitos (carvões de baixo grau de carbonização natural) e de Rojanski e colaboradores [26] com sílica gel dotada de mesoporosidade.

No modelo desenvolvido por Bale e Schmidt, a equação da intensidade espalhada foi calculada fazendo uma modificação no procedimento desenvolvido por Guinier, Fournet, Walker e Yudowitch [27] para a análise do espalhamento de raios-X a baixos-ângulos por materiais contendo poros com superfícies lisas:

Para uma amostra porosa na qual o material sólido,

de densidade eletrônica uniforme d , ocupa uma fração c do volume V da amostra e os poros ocupam a fração $1 - c$ de V , a intensidade espalhada $I(h)$ é dada por:

$$I(h) = 4\pi I_e d^2 c(1 - c)V \int_0^{\infty} r^2 g(r) \frac{\sin(hr)}{hr} dr \quad (22)$$

onde I_e é a intensidade espalhada por um elétron e $g(r)$, chamada de função característica da amostra ou função de correlação, é definida pela equação:

$$g(r) = [Z(r) - c]/(1 - c) \quad (23)$$

onde $Z(r)$, definida por Porod como uma função de distribuição de matéria, representa a probabilidade, tomada em média sobre todos os pontos da amostra e sobre todas as orientações da amostra, de que se um ponto estiver em uma região ocupada por matéria (isto é, fora de um poro), um segundo ponto à distância r do primeiro estará também em uma parte ocupada da amostra.

A modificação introduzida por Bale e Schmidt consistiu em, sob considerações das propriedades das superfícies fractais, obter a função $Z(r)$ apropriada:

$$Z(r) = 1 - N_0 r^{3-D}/4cV \quad (24)$$

de onde se obteve para a função de correlação a expressão:

$$g(r) = 1 - N_0 r^{3-D} / 4c(1 - c)V \quad (25)$$

onde N_0 corresponde à constante de fractalidade discutida na equação (21).

Sob um formalismo matemático rigoroso, Bale e Schmidt obtiveram que a aproximação assintótica para a intensidade espalhada por um material carbonoso contendo poros com geometria fractal, é dada por:

$$I(h) = \pi I_0 d^2 N_0 \Gamma(5 - D) \sin[\pi(D - 1)/2] / h^{6-D} \quad (26)$$

onde Γ é a função gama.

De acordo com esta aproximação, $I(h)$ é proporcional a h^{6-D} e, para $D = 2$, que corresponde a uma superfície lisa, (26) assume a forma:

$$I(h) = \frac{2\pi I_0 d^2 N_0}{h^4} \quad (27)$$

que é a expressão da lei de Porod dada pela equação (6) do item 1.2.2.1 e de onde se deduz que para $D = 2$, N_0 se torna igual à área superficial total S dos macroporos.

Empregando diversas técnicas, Rojanski e colaboradores [26] determinaram que a dimensão fractal D dos mesoporos das amostras de sílica gel por eles utilizadas era

extremamente próxima do valor 3, isto é, os mesoporos se apresentavam com irregularidades superficiais próximas do seu limite máximo.

Realizando experimentos de espalhamento de raios-X a baixos-ângulos com essas amostras, observou-se que a declividade da curva de espalhamento que, de acordo com a equação (26) deveria ser igual a $-(6 - 3) = -3$, apresentava o valor -4. Esta aparente discordância foi explicada como sendo devida à função de correlação $g(r)$ dada pela equação (25) que, para $D = 3$ resulta em $I(h)$ proporcional a h^{-4} e que, portanto, a equação (26) não apresenta uma distinção clara entre os comportamentos de $I(h)$ para $D = 2$ e para $D = 3$.

Seguindo uma sugestão de S. K. Sinha, Rojanski e colaboradores multiplicaram a função de correlação obtida por Bale e Schmidt pelo fator $e^{-(r/\xi)}$, onde ξ é um comprimento com a ordem de magnitude das dimensões dos poros, obtendo a equação:

$$I(h) = \pi I_0 d^2 \left\{ \frac{Bc(1 - c)V\xi^3}{(1 + \xi^2 h^2)^2} + \frac{N_0 \Gamma(5 - D) \xi^{5-D} \sin[(5 - D) \text{tg}^{-1} h \xi]}{h(1 + \xi^2 h^2)^{(5-D)/2}} + B \right\} \quad (28)$$

onde a constante B foi introduzida para considerar o espalhamento aproximadamente constante produzido por

flutuações (irregularidades superficiais) com dimensões não maiores do que alguns Angstrons.

Desta forma, para $h\xi \gg 1$ a intensidade $I(h)$ dada pela equação (28) é proporcional a $h^{-(6-D)}$ quando $D \neq 3$ e a h^{-4} quando $D = 3$, de onde se conclui que esta equação não invalida o resultado encontrado por Bale e Schmidt, mas indica que a equação (25) não pode ser usada para a análise do espalhamento produzido por amostras nas quais D é muito próximo de 3.

Rojanski e colaboradores, em uma outra publicação [28] sobre o mesmo trabalho que o da referência [26], tomaram a função de correlação $g(r) = g_{fr}(r) g_d(r/\xi)$, onde $g_{fr}(r)$ é dada pela equação (25) e $g_d(r/\xi)$ expressa os efeitos dos tamanhos dos poros em termos do tamanho médio dos poros ξ (observa-se que g_d não mais aparece explicitada como sendo $e^{-(r/\xi)}$).

Pela substituição de $g(r)$ na equação (22), a equação (28), que dá a aproximação assintótica para a intensidade espalhada, foi apresentada com a forma:

$$I(h) = A_d(D) h^{-4} + A_{fr}(D) h^{-(6-D)} \quad (29)$$

para $h\xi \gg 1$, onde:

$$A_d(D) = - 8\pi I_0 d^2 c(1 - c) \xi^{-1} V g_d^{(1)}(0)$$

com $g_d^{(1)}(x) = dg_d/dx$, tal que $g_d^{(1)}(0) < 0$, e

$$A_{fr}(D) = \pi I_0 d^2 N_0 \Gamma(5 - D) \sin[\pi(D - 1)/2]$$

de onde se percebe que o segundo termo da equação (29) é idêntico à equação (26) de Bale e Schmidt.

A equação (29) mostra de uma maneira mais clara que como $A_{fr}(3) = 0$, $I(h)$ é proporcional a h^{-4} tanto para $D = 3$ quanto para $D = 2$.

Um coloide é definido como um "Sistema físico-químico que contém duas fases, uma das quais, a fase dispersa, está extremamente subdividida e imersa na outra, a fase dispersora. As partículas da fase dispersa podem ter dimensões que variam aproximadamente entre 10 Å e 0,5 µm" [29].

A curva do espalhamento de raios-X a baixos-ângulos produzido por uma amostra contendo poros com dimensões típicas das de um coloide, pode ser subdividida em regiões que se comportam de acordo com a lei de Guinier e com a lei de Porod.

A região da curva em regime de Guinier é limitada para valores de h , tal que $h\xi < 1$, e a região em regime de Porod é limitada para valores de h , tal que $h\xi \gg 1$.

Utilizando amostras de coque de lignina carbonizadas em atmosfera inerte, entre 300°C e 2600°C, Otani [30], a partir de experimentos de SAXS, adotou para o cálculo das dimensões fractais dos poros desse material, a equação:

$$I(h) = C h^{-(6-D)} \quad (30)$$

onde C representa os termos constantes da equação (26) deduzida por Bale e Schmidt [25].

Os valores de D foram obtidos dos gráficos de $\log I$ versus $\log h$, pela determinação das inclinações das regiões lineares compreendidas nas regiões das curvas de espalhamento correspondentes aos regimes de Guinier e de Porod. Observou-se que as curvas das amostras tratadas a temperaturas inferiores a 700°C apresentavam um comportamento essencialmente linear e que, para temperaturas superiores a 1000°C as curvas apresentavam uma região linear, a ângulos mais baixos, seguida de uma inflexão, para então verificar-se novamente uma relação linear entre $\log I(h)$ e $\log h$. Às intensidades relativas às amostras tratadas a temperaturas inferiores a 700°C , associou-se o espalhamento produzido pelos macroporos já presentes no material precursor sendo que, a estrutura adicional observada nas curvas das outras amostras foi associada à formação de poros de dimensões menores, meso e microporos, no interior da matriz.

No presente trabalho, sob a sugestão do Prof. P. W. Schmidt, adotou-se uma forma mais geral para a equação (30) da intensidade espalhada :

$$I(h) = \frac{A_1}{h^{(6-D)}} + \frac{A_2}{(1 + b^2 h^2)^B} \quad (31)$$

onde A_1 , A_2 e B são constantes e b é um parâmetro similar ao ξ da equação (28).

Desta forma, as dimensões fractais D obtidas pela equação (31) podem ser entendidas como sendo atribuídas ao sistema poroso constituído pelos micro e macroporos. Este assunto será discutido na seção III.2.2.

1.2.3 - Adsorção Gasosa

1.2.3.1 - Conceito de Adsorção

As moléculas da camada superficial de um sólido são contornadas de um lado pelas moléculas internas do sólido, e isto, provoca, sobre as suas faces externas, um desbalanceamento das forças atômicas e moleculares. Para compensar essas forças de ligação desbalanceadas, as moléculas da superfície podem atrair gases, vapores ou moléculas líquidas. A este processo de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra dá-se o nome de adsorção e, dependendo do sistema envolvido e da temperatura empregada, a adsorção pode ser física ou química.

Adsorção física, ou de Van der Waals, é o resultado de uma interação relativamente fraca entre um sólido e um gás. Sua principal característica consiste em que todo o gás adsorvido pode ser removido por evacuação na mesma temperatura em que foi adsorvido.

Adsorção química, é também uma interação entre um

sólido e um gás, porém, é mais energética que a adsorção física. Para a remoção do gás adsorvido é necessário uma temperatura elevada e, em alguns casos, nem mesmo isto é suficiente.

Estudos de adsorção tem sido largamente usados para a determinação da área superficial específica de sólidos porosos. Para o estudo de carvões, dentre os diversos gases e vapores empregados como adsorvatos, vários autores [31] tem concluído que o sistema mais indicado envolve a adsorção do dióxido de carbono (CO_2) a temperatura ambiente de 298 K. Tal afirmativa se justifica em razão das áreas determinadas por CO_2 serem geralmente maiores que as obtidas com outros adsorvatos, e isto, é atribuído ao fato de suas moléculas poderem acessar mais facilmente a microporosidade dos carvões [32].

3.2.3.2 - Teoria de Dubinin-Radushkevich para a Determinação do Volume de Microporos

Uma das mais antigas teorias sobre adsorção física de gases foi desenvolvida por Polanyi [33,34] que assumiu como um parâmetro essencial do processo o potencial de adsorção $\mathcal{A}$, definido pela expressão [35]:

$$\mathcal{A} = RT \ln(P_s/P) \quad (32)$$

onde R é a constante universal dos gases e T, P e P_s são,

respectivamente, a temperatura, a pressão de equilíbrio e a pressão de saturação do adsorvato.

A teoria de Polanyi foi modificada por Dubinin e Radushkevich e aplicada à avaliação do volume de microporos a partir da região de baixa e média pressões da isoterma de adsorção.

O parâmetro $\mathcal{A}$ foi denominado por Dubinin como o diferencial do trabalho molar de adsorção, visto que $\mathcal{A} = -\Delta G$ onde ΔG é o diferencial da energia livre de adsorção. A idéia de Dubinin consiste em considerar o enchimento do volume dos microporos em vez do processo de adsorção que ocorre de camada em camada sobre as paredes dos poros. Portanto, um segundo parâmetro é o grau de preenchimento dos poros, definido por:

$$\theta = V/V_m \quad (33)$$

onde V_m é o volume total dos microporos, por unidade de massa da amostra e V é o volume do adsorvato líquido adsorvido, por unidade de massa da amostra, quando a pressão relativa é P/P_* . Um postulado básico é que θ é uma função do parâmetro $\mathcal{A}$:

$$\theta = f(\mathcal{A}/\beta) \quad (34)$$

onde β é um fator de escala que normaliza o trabalho de adsorção, sendo também referido como o coeficiente de afinidade do adsorvato [36].

Assumindo que a distribuição do tamanho dos poros é Gaussiana, Dubinin e Radushkevich determinaram a expressão:

$$\theta = \exp[-k(A/\beta)^2] \quad (35)$$

onde k é uma expressão da largura da distribuição Gaussiana e é, portanto, determinada pela estrutura porosa.

Combinando as equações (32), (33) e (35), obtém-se:

$$V = V_m \exp \left[\frac{-kR^2T^2}{\beta^2} \ln^2(P_*/P) \right] \quad (36)$$

ou, numa forma mais conveniente:

$$\log V = \log V_m - E \log^2(P/P_*) \quad (37)$$

onde E é dado por:

$$E = \frac{2,303 kR^2T^2}{\beta^2} \quad (38)$$

sendo que, para expressar a equação (37) como uma função da pressão relativa P/P_* do adsorvato, $\log^2(P_*/P)$ foi substituído por $\log^2(P/P_*)$.

Desta forma, a curva obtida do gráfico de $\log V$ como função de $\log^2(P/P_*)$ é uma reta e, portanto, do intercepto em $\log^2(P/P_*) = 0$, obtém-se o valor de V_m .

A área superficial específica dos microporos, S_{mi} , pode ser determinada a partir de sua relação com V_m , dada por [37]:

$$S_{mi} = \frac{V_m N_o S}{V_M} \quad (39)$$

onde N_o é o número de Avogadro, V_M é o volume molar e S é a área de projeção de uma molécula do adsorvato, dada por:

$$S = 1.09 \left[\frac{M}{N_o \rho} \right]^{2/3} \quad (40)$$

onde M é o peso molecular do adsorvato e ρ a sua densidade quando no estado líquido.

1.2.4 - Caracterização dos Micro, Meso e Macroporos

Para que os micro, meso e macroporos possam ser completamente caracterizados, os parâmetros fornecidos pela equação (5) da seção 1.2.2.1 são insuficientes e, desta forma, faz-se necessária a dedução de uma série de relações que venham a complementar o quadro exigido. Isto é feito a seguir:

Usualmente, utilizando a equação (9) da lei de Guinier, o valor do raio de giro médio R_{mi} dos microporos pode ser determinado experimentalmente pelo cálculo da declividade da reta traçada sobre a região linear apresentada no gráfico de $\ln I(h) \times h^2$. Se for assumido que os microporos possuem a forma esférica, o volume médio de 1 (um) microporo será dado por:

$$V_{1mi} = \left[\overline{V^2} \right]^{1/2} = (4\pi/3) [(5/3)^{1/2} R_{mi}]^3 \quad (41)$$

e, se, por extrapolação da reta para $h = 0$, a intensidade $I(0)$ for obtida, o valor de $\bar{N}$ pode ser determinado pela relação [38]:

$$\bar{N} = \frac{0,243}{2\pi^2 I_{\bullet} d^2} \frac{I(0)}{R_{mi}^6} = B \frac{I(0)}{R_{mi}^6} \quad (42)$$

Entretanto, mesmo que, se por algum processo, o valor da constante $I_{\bullet}$ e, conseqüentemente o de B , for obtido, o valor encontrado para $\bar{N}$ estará representando somente o número de microporos presentes na massa M "banhada" pelo feixe de raios-X.

Um parâmetro mais significativo e que independe da geometria do feixe de raios-X é o número de microporos por unidade de massa da amostra, N_{mi} . Este parâmetro pode ser obtido pela substituição do R_{mi} determinado pela equação (11) na (41) e desta na equação (10), dando:

$$N_{mi} = \frac{2\pi C_{mi}}{V_{1mi}^2} = \frac{0,243}{\pi} \frac{C_{mi}}{R_{mi}^6} \quad (43)$$

A partir da equação (43), a área superficial total dos microporos, por unidade de massa da amostra, S_{mi} , e o volume total, por unidade de massa da amostra, V_{mi} , podem ser determinados, respectivamente, pelas relações:

$$S_{mi} = N_{mi} S_{1mi} = 1,62 \frac{C_{mi}}{R_{mi}^4} \quad (44)$$

$$e \quad V_{mi} = N_{mi} V_{1mi} = \frac{1,5}{(5/3)^{3/2}} \frac{C_{mi}}{R_{mi}^3} \quad (45)$$

$$\text{onde} \quad S_{1mi} = (4\pi) [(5/3)^{1/2} R_{mi}]^2 \quad (46)$$

Similarmente, do valor de S_{tr} , a área superficial total dos poros de transição, por unidade de massa da amostra, pode-se determinar o número de mesoporos, por unidade de massa da amostra, N_{tr} , e o volume total, por unidade de massa da amostra, V_{tr} , respectivamente, pelas expressões:

$$N_{tr} = \frac{S_{tr}}{S_{1tr}} = \frac{3}{20\pi} \frac{S_{tr}}{R_{tr}^2} \quad (47)$$

$$e \quad V_{tr} = N_{tr} V_{1tr} = (5/27)^{1/2} S_{tr} R_{tr} \quad (48)$$

onde S_{1tr} e V_{1tr} obedecem a equações idênticas as equações (46) e (41), respectivamente.

A massa específica aparente de cada amostra de carvão pode ser determinada pela relação $\rho_a = M/V_{ap}$, onde M é a massa da amostra e V_{ap} é o seu volume geométrico externo. O inverso de ρ_a , representa assim o volume total, correspondente a soma dos volumes ocupados pelos poros e pela matriz

carbonosa, por unidade de massa da amostra. Desta forma, pode-se relacionar estas grandezas pela equação:

$$\frac{1}{\rho_a} = \frac{1}{\rho_c} + V_{mi} + V_{tr} + V_{ma} \quad (49)$$

onde $\rho_c = M/V_c$ é a massa específica do carbono amorfo constituinte da matriz.

A partir da determinação do volume V_{ma} dos macroporos, por unidade de massa da amostra, fazendo considerações semelhantes às assumidas nos equacionamentos dos parâmetros referentes aos micro e mesoporos, o raio de giro médio R_{ma} dos macroporos e o número de macroporos N_{ma} por unidade de massa da amostra, podem ser obtidos pelas relações:

$$R_{ma} = (27/5)^{1/2} \frac{V_{ma}}{S_{ma}} \quad (50)$$

$$e \quad N_{ma} = \frac{1}{36\pi} \frac{S_{ma}^3}{V_{ma}^2} \quad (51)$$

A fração volumétrica X_p correspondente a porosidade dos carvões também pode ser obtida da equação (49) pela relação:

$$X_p = \frac{V_{poros} M}{V_{ap} M} = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_c} \quad (52)$$

$$\text{ou por } X_p = X_{mi} + X_{tr} + X_{ma} = \rho_a V_{mi} + \rho_a V_{tr} + \rho_a V_{ma} \quad (53)$$

onde X_{mi} , X_{tr} e X_{ma} são as frações volumétricas parciais, relativas aos três tipos de poros.

Uma aplicação imediata da determinação dos volumes ocupados pelos poros e das respectivas porosidades, consiste no cálculo da fração de volume, X , da fase condutora da estrutura granular, da qual depende a resistividade elétrica do material [39,40]. Essa estrutura é definida como constituída por microcristalitos turbostráticos tipo grafite, ligações-cruzadas orgânicas e microporos. Os microcristalitos, apesar de suas pequenas dimensões (da ordem da dos microporos), tal como o grafite, têm boa condutividade elétrica e formam o que é denominado de fase condutora da estrutura granular. Assim, X é dado por:

$$X = \frac{V_c / M}{(V_c / M) + V_{mi}} = \frac{1}{1 + \rho_c V_{mi}} \quad (54)$$

I.3 - Objetivos do Trabalho e Organização

Os objetivos deste trabalho são:

i) - Realizar o estudo da dinâmica de crescimento dos microcristalitos turbostráticos da "estrutura turbostrática" dos carvões, em função das temperaturas de tratamento térmico (TTT), adotando o modelo de estrutura granular para explicar o processo de aglutinação dos microporos.

ii) - Estudar a dinâmica da evolução da estrutura porosa, em função das TTT dos carvões, inter-relacionando os parâmetros característicos dos poros, dados pela equação de Kalliat, Kwak e Schmidt e pelas relações deduzidas na seção I.2.4, e associando-os ao crescimento dos microcristalitos.

iii) - Estudar os comportamentos das dimensões fractais das superfícies dos poros, sob a ótica de uma equação que apresenta um único termo, relativo ao espalhamento dos raios-X pelos macroporos, e de uma segunda equação, idêntica à primeira mas acrescida de um termo que representa a correção devido a presença dos microporos.

iv) - Desenvolver, com base nas conclusões obtidas dos objetivos i e ii, um modelo que explique o comportamento da curva das áreas superficiais específicas dos microporos obtidas pela técnica de adsorção física de CO_2 .

Organização do trabalho:

No capítulo II é descrito o critério utilizado na preparação das amostras dos carvões (seção II.1), as condições de operação da aparelhagem destinada aos experimentos de difração de raios-X a altos-ângulos, de espalhamento de raios-X a baixos-ângulos e de adsorção gasosa (seção II.2) e os métodos empregados no tratamento computacional dos resultados obtidos (seção II.3). Com a finalidade de fornecer subsídios que permitam a reprodução dos experimentos, são apresentados esquemas, tabelas e gráficos relativos aos mesmos.

No capítulo III, os resultados experimentais encontrados são ilustrados na forma de gráficos, sobre os quais, são realizadas as análises e discussões sobre a estrutura turbostrática dos carvões (seção III.1 - objetivo i), sobre a dinâmica da evolução da estrutura porosa dos carvões (seção III.2.1 - objetivo ii), sobre as dimensões fractais das superfícies dos poros (seção III.2.2 - objetivo iii) e sobre o comportamento das curvas das áreas superficiais específicas dos microporos, obtidas pela técnica de adsorção física de CO_2 (seção III.2.3 - objetivo iv).

No capítulo IV são apresentadas as conclusões gerais do trabalho.

Finalmente, nos apêndices, são apresentadas as listagens dos principais programas computacionais utilizados.

CAPÍTULO II - MÉTODOS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

II.1 - Preparação das Amostras

II.2 - Técnicas Experimentais e Resultados Imediatos

II.2.1 - Difração de Raios-X a Altos-Ângulos

II.2.2 - Espalhamento de Raios-X a Baixos-Ângulos

II.2.3 - Adsorção Gasosa

II.2.4 - Resultados Imediatos

II.3 - Métodos Computacionais e Resultados

II.3.1 - Correção das Intensidades dos Raios-X Espalhados a Baixos-Ângulos

II.3.1.1 - Determinação das Constantes I_{∞} , I_e e A Características das Amostras

II.3.2 - Ajustes das Curvas de Espalhamento de Raios-X a Baixos-Ângulos

II.3.2.1 - Método de Kalliat-Kwak-Schmidt

II.3.2.2 - Método da Aproximação de Guinier

II.3.2.3 - Dimensão Fractal

II.3.2.4 - Considerações Sobre as Incertezas dos Parâmetros de Ajuste

II.3.3 - Adsorção Gasosa - Cálculos das Áreas Superficiais Específicas

II.1 - Preparação das Amostras

A partir de cortes longitudinais do tronco de uma árvore de Pinus elliottii, originária da região de Itapetininga-SP e com aproximadamente 13 anos de idade, foram obtidas as amostras, as quais, após serem torneadas, se apresentaram na forma de bastões cilíndricos de 5,0 cm de comprimento e 1,5 cm de diâmetro da base.

Para as temperaturas de tratamento térmico (TTT) até 1000°C, as amostras foram carbonizadas em vácuo, num forno elétrico de resistência, com uma taxa de aquecimento de 3°C/min. O critério adotado para a determinação do tempo de residência na temperatura final de cada conjunto de amostras consistiu em se manter constante a área sob a curva de temperatura versus tempo, cujo valor foi fixado em $3,00 \times 10^5$ °C.min [41].

Para TTT entre 1200°C e 2000°C, as amostras sofreram um pré-tratamento até 1000°C, nas mesmas condições descritas acima, após o que, foram carbonizadas em vácuo, em um forno cujo elemento resistivo é um cadinho de grafite. A taxa média de aquecimento foi de 70°C/min e o tempo de residência foi de 5 min.

Da mesma forma que para as anteriores, as amostras para TTT entre 2200°C e 2600°C sofreram um pré-tratamento até 1000°C e, em atmosfera de nitrogênio, em um forno para altas temperaturas SPEMPLY do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento do Centro Técnico Aeroespacial, foram

carbonizadas com uma taxa média de aquecimento de $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e com tempo de residência nulo.

Em todos os casos, após o término dos processos de carbonização, os fornos foram desligados e as amostras permaneceram em seus interiores até ser atingida a temperatura ambiente.

Com a finalidade de determinar as massas específicas aparentes ρ_a dos carvões, as amostras, isentas de umidade, foram pesadas e medidas em suas dimensões geométricas externas. Os valores obtidos são apresentados na tabela II.1, como função das temperaturas de tratamento térmico (TTT) dos carvões.

Em sua preparação final, as amostras dos carvões foram cortadas e polidas na forma de placas planas com aproximadamente $1 \times 1 \text{ cm}^2$ de área e 1 mm de espessura, para os experimentos de SAXS e, levadas a pó (200 mesh) para os experimentos de difração de raios-X e de adsorção de gases.

Tabela II.1 - Massa específica aparente ρ_a das amostras dos carvões de Pinus elliottii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C.

T	ρ_a
(°C)	(g/cm ³)
600	0,30 ± 0,01
800	0,22 ± 0,01
1000	0,30 ± 0,02
1200	0,31 ± 0,02
1400	0,25 ± 0,01
1600	0,25 ± 0,01
1800	0,20 ± 0,01
2000	0,29 ± 0,01
2200	0,28 ± 0,02
2400	0,28 ± 0,02
2600	0,29 ± 0,01

II.2 - Técnicas Experimentais e Resultados Imediatos

II.2.1 - Difração de Raios-X a Altos-Ângulos

Os diagramas dos espectros da difração produzida pelos carvões foram obtidos em uma aparelhagem Philips, constituída de um difratômetro horizontal de altos-ângulos, acoplado a um gerador e a um sistema de detecção e registro.

A potência de operação do gerador foi de 1,125 KW (25 mA, 45 KV) para as amostras tratadas termicamente até 1600°C e de 0,8 KW (20 mA, 40 KV) para as amostras de TTT entre 1800°C e 2600°C. A radiação utilizada foi a da linha K_{α} do cobre, de comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ e o feixe difratado foi monocromatizado por um cristal curvo de LiF.

Para a correção das larguras a meia altura das linhas dos carvões, foi adotada como substância padrão a alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), cujo espectro foi obtido nas mesmas condições experimentais que as das amostras de TTT entre 1800°C e 2600°C.

II.2.2 - Espalhamento de Raios-X a Baixos-Ângulos

As contagens das radiações espalhadas a baixos-ângulos pelos carvões, foram obtidas pela utilização de um goniômetro horizontal de baixos-ângulos, acoplado a um gerador de raios-X de anodo rotatório modelo ROTAFLEX RU-200 da Rigaku Denki Co. e a um sistema de controle e detecção.

Conforme mostra a figura II.1, os raios-X emergentes do gerador (G) atravessam um sistema de colimação Kratky (K) e incidem sobre a amostra (A). Para reduzir a sua absorção pelo ar, a radiação espalhada na direção 2θ percorre um caminho evacuado (V) e, antes de atingir o contador de cintilação (C) é monocromatizada por um monocristal de grafite (MD). (F_1) e (F_2) são fendas lineares de colimação.

A potência de operação do gerador foi de 2 KW (50mA, 40KV) e a radiação detetada pelo contador foi a da linha K_{α} do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

As contagens foram feitas pelo acionamento do sistema de varredura por passos do aparelho, com o contador estacionando por 80 segundos em 2θ e se deslocando em intervalos angulares de 0,05 graus. Para cada amostra, as varreduras foram repetidas por quatro vezes. Aos resultados, foram aplicadas as correções devidas as pequenas flutuações da intensidade incidente e, após descontadas as radiações parasitas, calculadas as médias das intensidades espalhadas em cada posição angular.

Antes e após cada varredura, com o contador posicionado em $2\theta = 0^\circ$ e com um filtro de alumínio introduzido em sua entrada, foram feitas as medidas das intensidades com (I) e sem amostra (I_0). As médias das razões entre I e I_0 forneceram a transmissão de cada amostra.

Figura II.1 - Esquema da geometria do sistema de espalhamento de raios-X a baixos-ângulos.

G - Gerador de Ânodo rotatório

K - Colimador Kratky

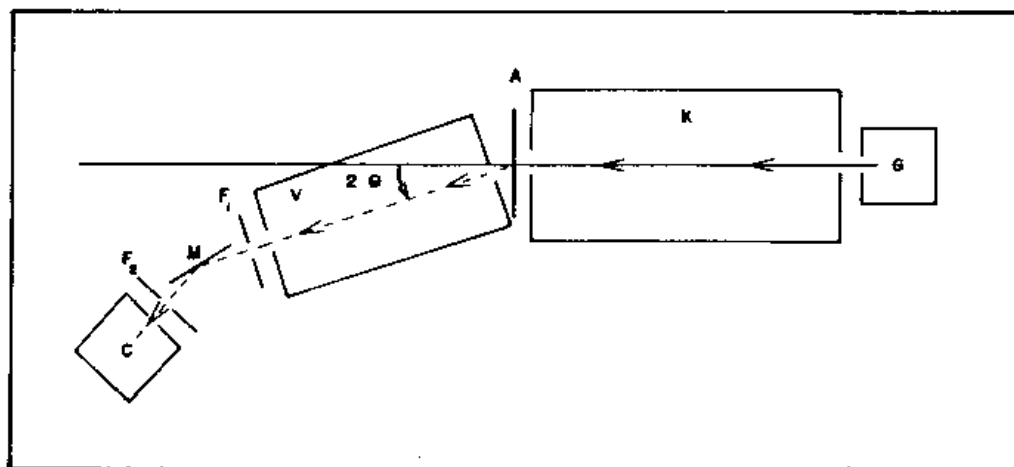
A - Porta amostra

V - Caminho de vácuo

C - Contador de cintilação

M - Monocromador de grafite

F_1 e F_2 - Fendas lineares



II.2.3 - Adsorção Gasosa

As isotermas de adsorção do dióxido de carbono a 298 K foram obtidas com a utilização de um Physical Adsorption Analyzer, modelo AccuSorb 2100E da Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, Georgia, 30093, USA, instalado no Departamento de Industrias da Universidad de Buenos Aires.

Para cada experimento, foram utilizadas cerca de 0,3 a 0,4 gramas de carvão em base seca. Antes da Adsorção, cada amostra foi degasada a 398 K, em tempos de espera entre 14 e 16 horas, até atingir uma pressão final de 10^{-4} mm Hg. Encerrada a degaseificação, para cada ponto de adsorção foi injetada uma quantidade conhecida de CO_2 , de 99,998 % de grau de pureza, e determinada a pressão de equilíbrio P.

II.2.4 - Resultados Imediatos

As figuras II.2.a, II.2.b, II.2.c e II.2.d mostram os espectros de difração de raios-X das amostras dos carvões obtidos nas TTT entre 600°C e 2600°C e a figura II.3 mostra o espectro da alumina.

A tabela II.2 apresenta as posições angulares 2θ (duas vezes o ângulo de Bragg) das linhas (002) e (100) dos carvões e as suas respectivas larguras a meia altura B_c (sem correção). Apresenta também 2θ das linhas (012) e (113) da alumina e as suas respectivas larguras B_p , as quais, de acordo com a equação (4), se prestaram a efetuar as correções das B_c .

Finalmente, na mesma tabela, para efeito de comparação, tem-se as posições angulares das linhas (002), (100) e (004) do grafite, sendo esta última, necessária para evidenciar o aparecimento da mesma linha nos espectros das amostras de TII a partir de 2200°C.

Os resultados dos experimentos de espalhamento de raios-X a baixos-ângulos e de adsorção gasosa requerem um tratamento computacional mais elaborado e são apresentados na seção II.3.

Figura II.2.a - Espectros de difração de raios-X dos carvões de Pinus elliottii tratados termicamente a 600°C, 800°C e 1000°C.

- As indicações das linhas (002), (100) e (004) se referem a posições angulares 2θ correspondentes às linhas do grafite.

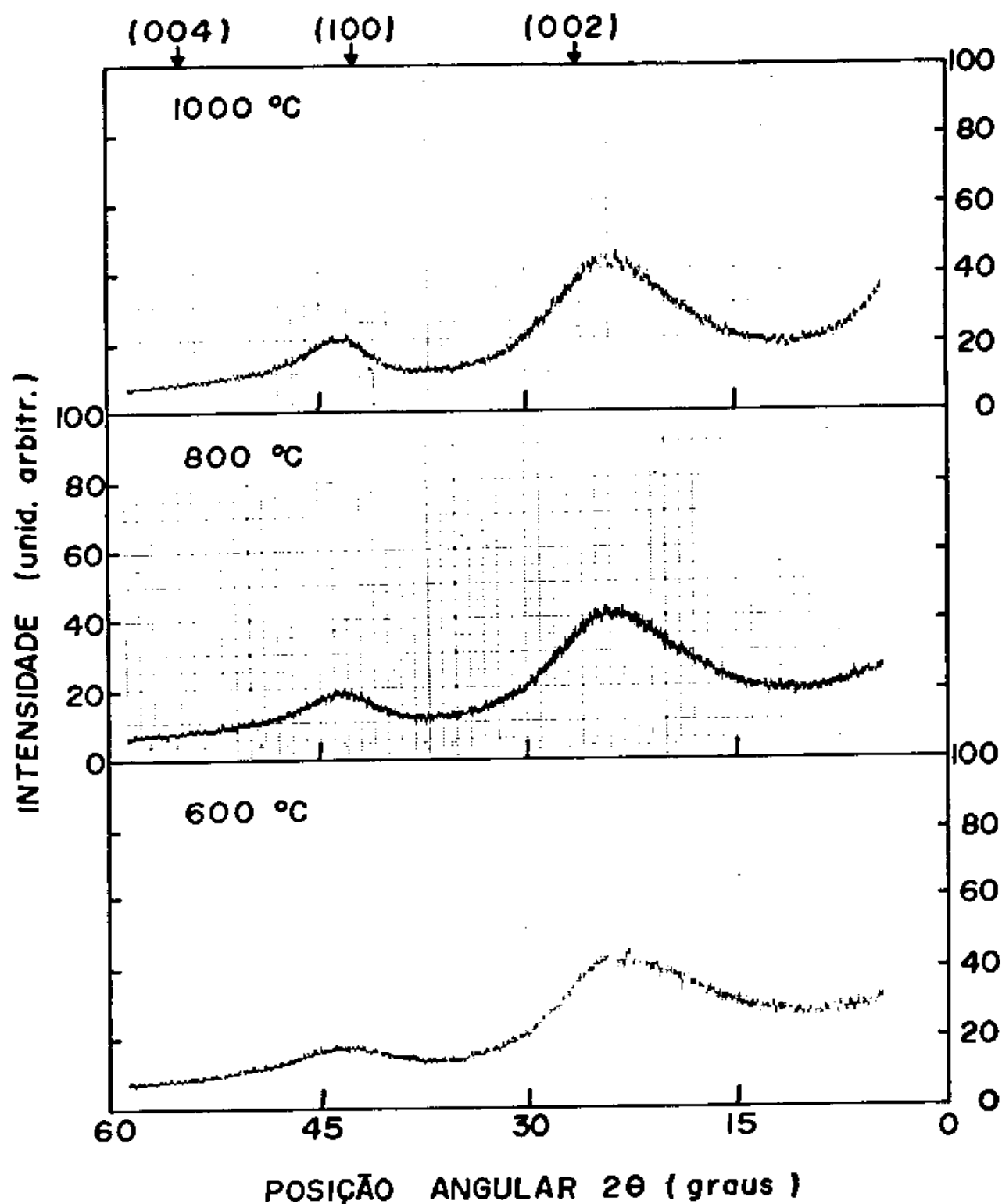


Figura 11.2.b - Espectros de difração de raios-X dos carvões de Pinus elliottii tratados termicamente a 1200°C, 1400°C e 1600°C.

- As indicações das linhas (002), (100) e (004) se referem a posições angulares 2θ correspondentes às linhas do grafite.

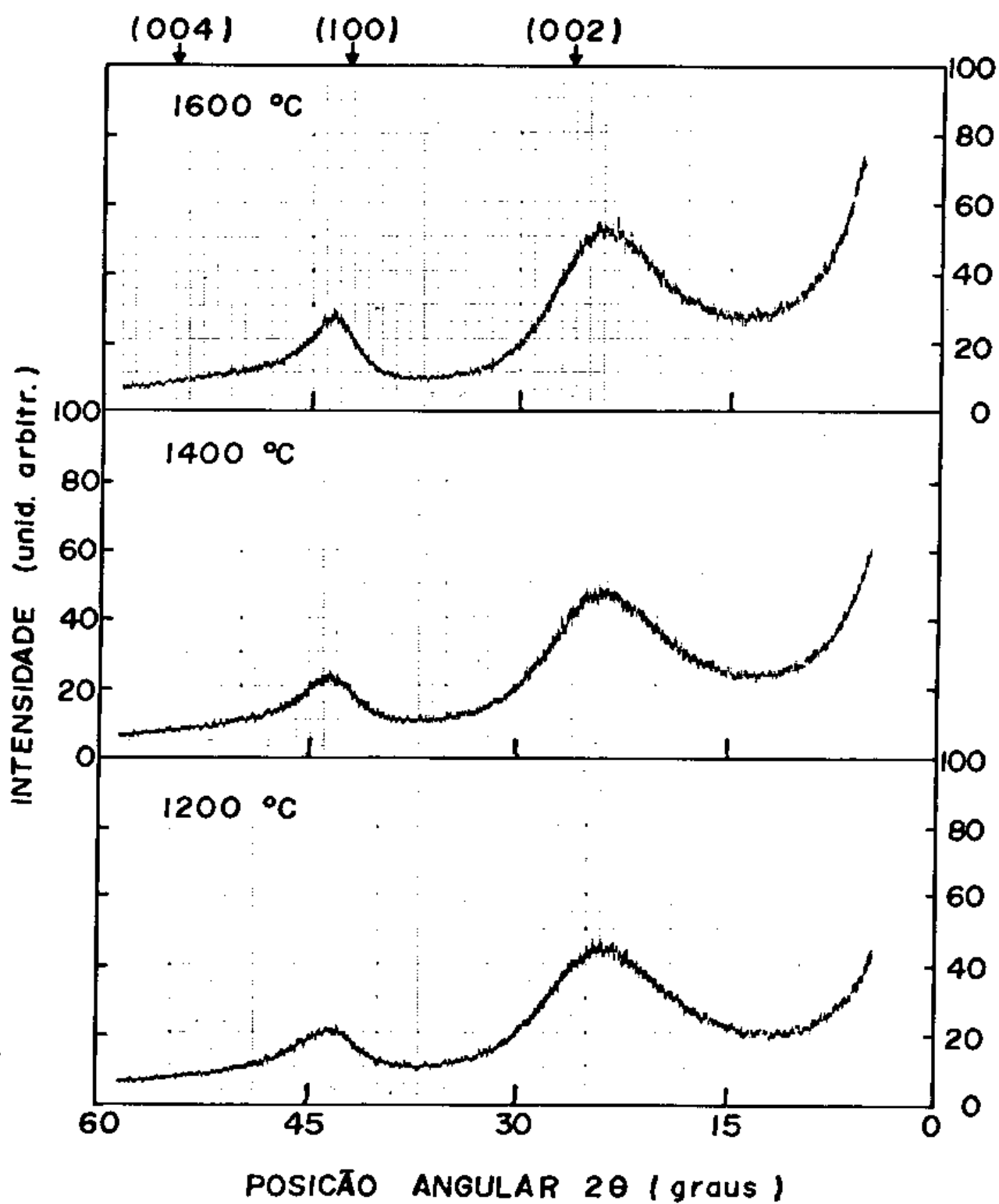


Figura II.2.c - Espectros de difração de raios-X dos carvões de Pinus elliottii tratados termicamente a 1800°C, 2000°C e 2200°C.

- As indicações das linhas (002), (100) e (004) se referem a posições angulares 2θ correspondentes às linhas do grafite.
- A aparente diminuição das intensidades nos espectros dos carvões de TTT a partir de 1800°C deve-se à redução da potência do gerador de 1.125 KW para 0,8 KW e a uma amplificação da escala do registrador por um fator 2 (dois).

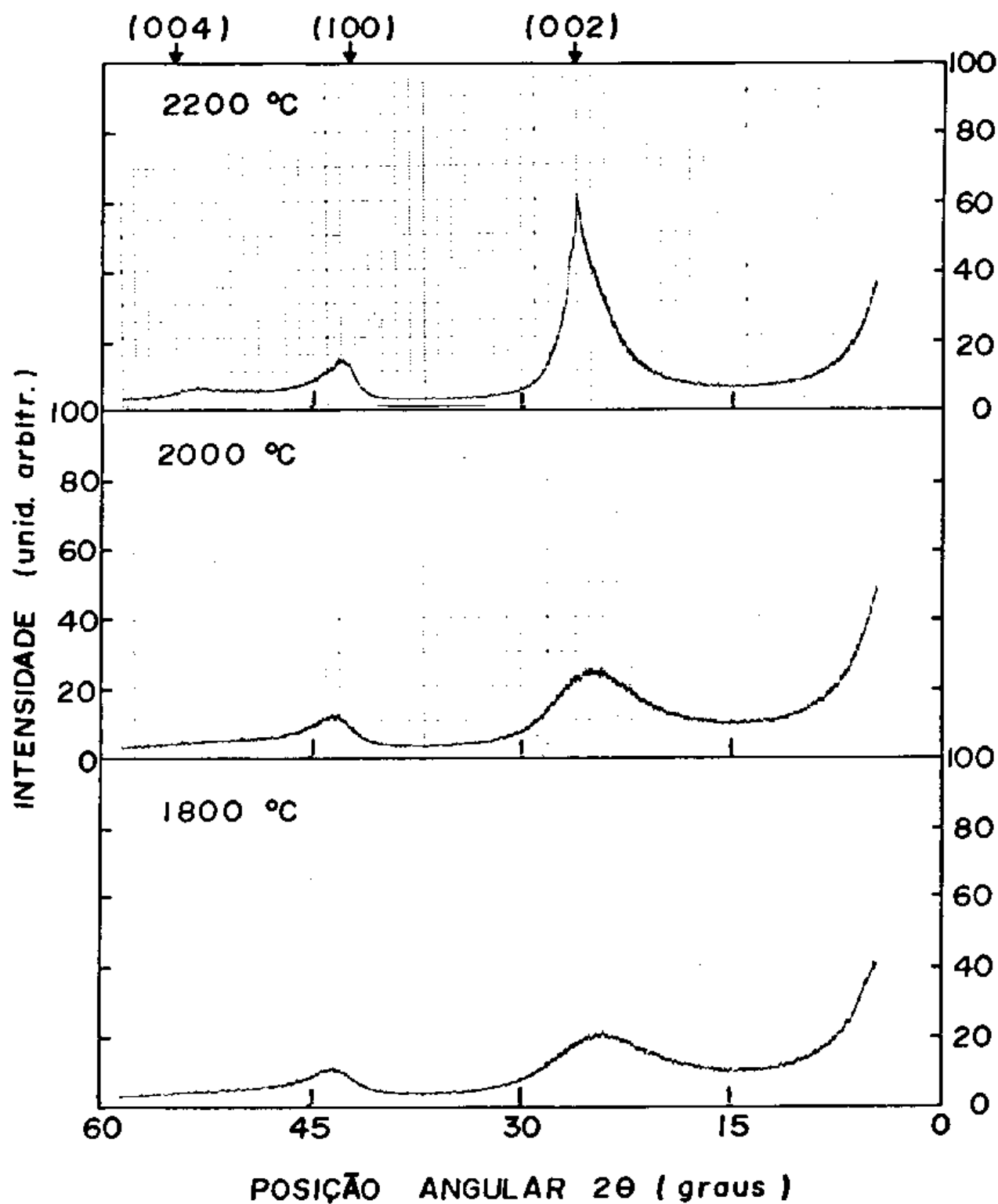


Figura II.2.d - Espectros de difração de raios-X dos carvões de Pinus elliottii tratados termicamente a 2400°C e 2600°C.

- As indicações das linhas (002), (100) e (004) se referem a posições angulares 2θ correspondentes às linhas do grafite.

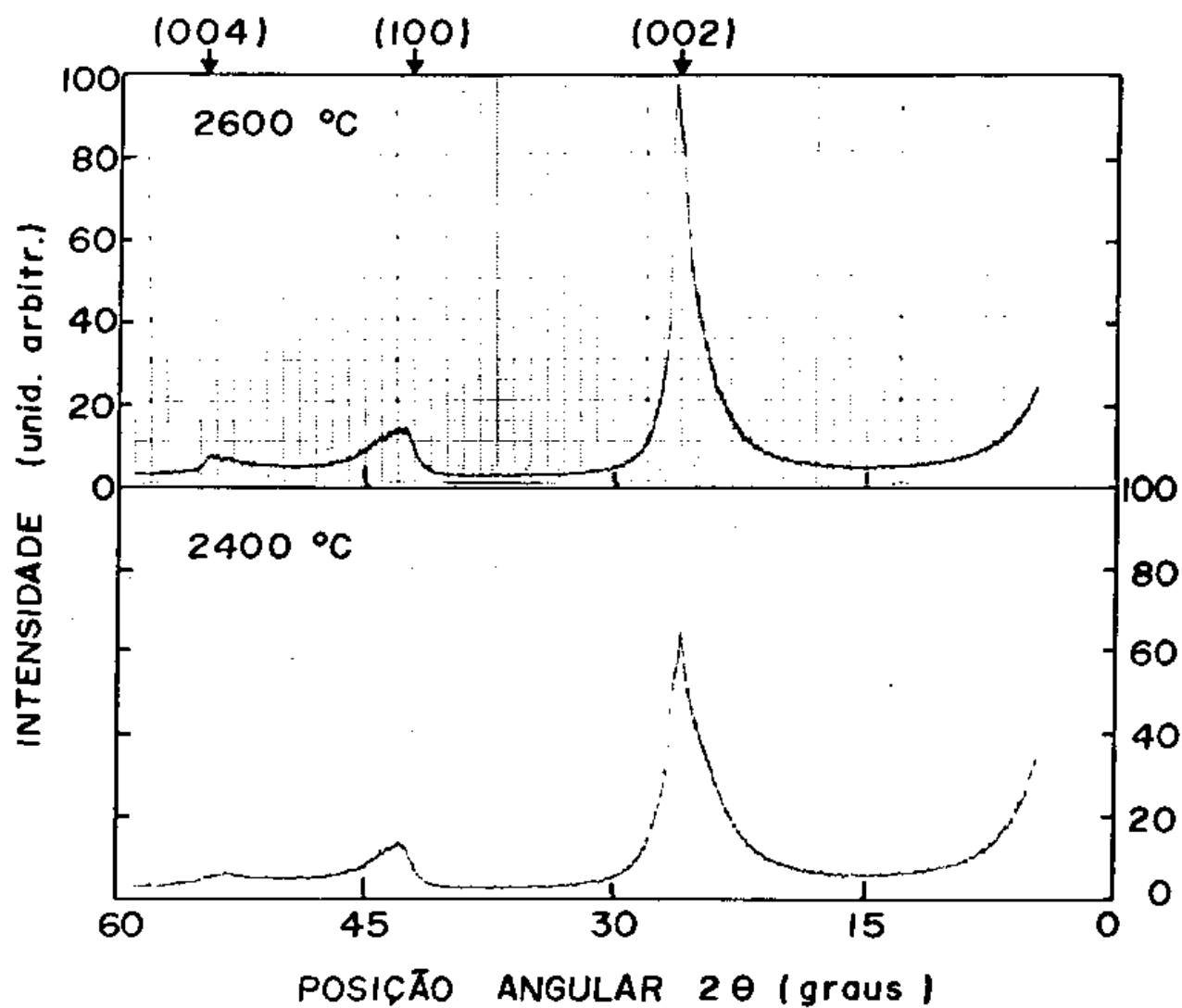


Figura II.3 - Espectro de difração de raios-X da substância $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alumina), adotada como padrão para a correção das larguras a meia altura das linhas dos carvões.

INTENSIDADE (unid. arbitr.)

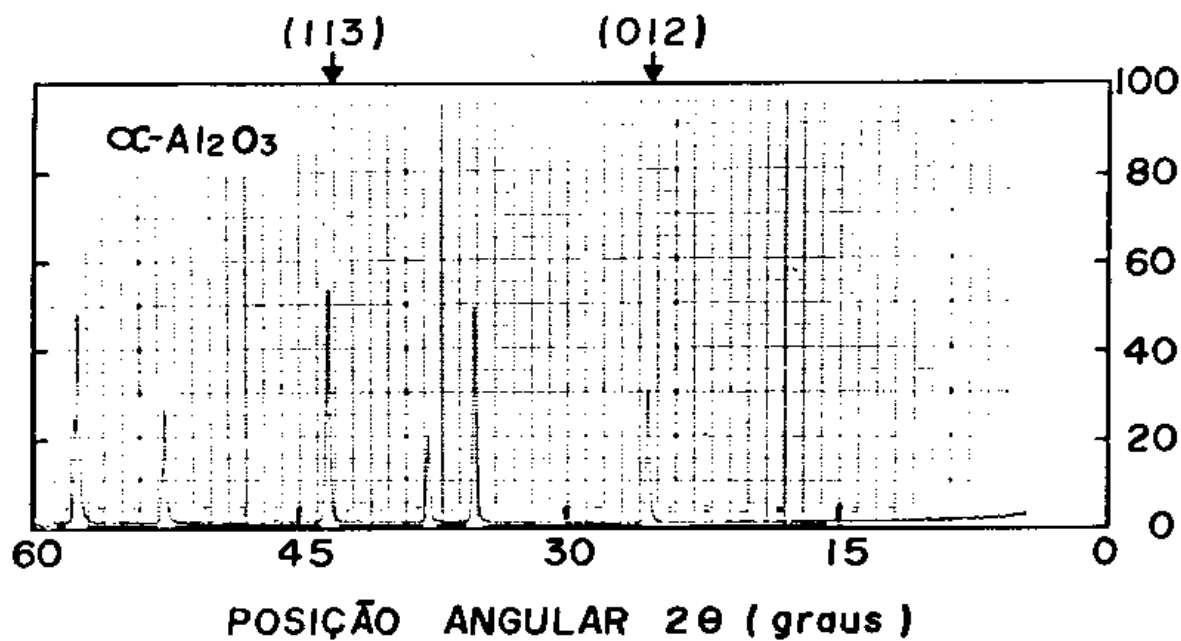


Tabela II.2 - Parâmetros característicos dos espectros de difração de raios-X dos carvões de Pinus elliottii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C. - Parâmetros do espectro da alumina. - Posições angulares das linhas (002), (100) e (004) do grafite.

TTT (°C)	$2\theta_{(002)}$ (Graus)	$2\theta_{(100)}$ (Graus)	$B_{cc(002)}$ (Graus)	$B_{cc(100)}$ (Graus)
600	22,70	43,30	10,00	7,35
800	23,20	43,30	9,75	6,00
1000	23,30	43,30	9,10	5,40
1200	23,40	43,30	8,90	5,25
1400	23,60	43,30	8,25	5,00
1600	23,85	43,30	7,65	4,35
1800	24,40	43,30	7,15	4,20
2000	24,85	43,30	6,45	3,95
2200	25,85	42,85	2,60	2,95
2400	25,95	42,85	2,35	2,90
2600	26,25	42,85	1,40	2,80
	$2\theta_{(012)}$ (Graus)	$2\theta_{(113)}$ (Graus)	$B_{p(012)}$ (Graus)	$B_{p(113)}$ (Graus)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	25,55	43,35	0,20	0,25
	$2\theta_{(002)}$ (Graus)	$2\theta_{(100)}$ (Graus)	$2\theta_{(004)}$ (Graus)	
Grafite	26,54	42,44	54,70	

II.3 - Métodos Computacionais e Resultados

II.3.1 - Correção das Intensidades dos Raios-X Espalhados a Baixos-Ângulos

As intensidades medidas nas condições descritas na seção II.2.2 não traduzem o espalhamento puro produzido a baixos-ângulos pela presença dos poros nas amostras pois vem acompanhadas dos efeitos produzidos pelas dimensões das fendas de colimação. Para resolver este problema, P. W. Schmidt desenvolveu um método, que foi posteriormente modificado [42], e que consiste em usar do fato que as intensidades espalhadas são registradas em posições angulares que são múltiplos inteiros de um incremento angular Δ . Assim, a intensidade corrigida $I(j\Delta)$ em um ângulo de espalhamento $j\Delta$ é dada por:

$$I(j\Delta) = \sum_{i=0}^{\infty} T_{ij} F_{i+j-2} \quad (55)$$

onde F_i é a intensidade medida em um ângulo de espalhamento $i\Delta$, j e i são inteiros e T_{ij} são quantidades que podem ser calculadas a partir das dimensões do sistema de colimação. No desenvolvimento da equação (55), foram feitas as suposições que os efeitos da largura das fendas são desprezíveis e que as mesmas podem ser consideradas infinitamente altas, ou seja, que a função de peso da altura de fenda é uma Gaussiana.

Uma das vantagens desse método modificado é que a

incerteza na intensidade corrigida dos efeitos da altura das fendas pode ser determinada, o que é feito pela equação:

$$\delta I(\lambda) = 0,675 \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} (T_{ij})^2 (F_{i+j-2})^2 \right\}^{1/2} \quad (56)$$

Assim, utilizando uma cópia fornecida por P. W. Schmidt do programa computacional que traduz esse método (Apêndice A.1) e introduzindo os dados em um computador modelo VAX 11/780 da Digital Electronic Corporation, dotado do sistema operacional VMS, obteve-se as intensidades corrigidas.

II.3.1.1 - Determinação das Constantes I_{∞} , I_0 A Características das Amostras

A determinação do produto $I_0 A$ da equação (5) foi feita a partir das intensidades espalhadas por uma solução coloidal de sílica.

As intensidades foram corrigidas pelo método descrito na seção II.3.1 e o valor da integral Q da equação (16) foi obtido de acordo com o procedimento a seguir:

Com os valores de $\theta_{\min} = 4,36332 \times 10^{-3}$ rad, $\theta_{\max} = 1,48353 \times 10^{-2}$ rad e das intensidades $I(\theta)$ contidas neste intervalo angular, pelo método de integração gráfica, encontrou-se $Q_0 = 0,05578$. Dado que $I(\theta_{\min}) = 5,55034 \times 10^5$, pela equação (17), encontrou-se $Q_1 = 0,01537$. Fazendo uma regressão linear dos pontos $\theta^4 I(\theta)$ como função de θ^4 (equação

(18)), na região entre $\theta_{\max}$ e $\theta = 1,74533 \times 10^{-2}$ rad, obteve-se $K_1 = 1,76888 \times 10^{-5}$ e $K_2 = 3,92943 \times 10^3$, implicando que, pela equação (19), $Q_2 = 0,00119$ e $(K_2/3)\theta_{\max}^3 = 0,00428$. O resultado final para o valor de Q foi:

$$Q = 0,06806$$

Assumindo que uma grama da suspensão coloidal contém k gramas de SiO_2 e (1-k) gramas de água [09], e que, portanto, a concentração $C = M_{\text{si}}/M_{\text{ep}}$ de sílica na suspensão é numericamente igual a k, determinou-se a fração de volume de sílica na suspensão $c = V_{\text{si}}/V_{\text{ep}}$ através das relações:

como
$$V_{\text{si}} = M_{\text{si}}/\rho_{\text{si}} = k/\rho_{\text{si}} = C/\rho_{\text{si}}$$

e
$$V_{\text{ep}} = M_{\text{si}}/\rho_{\text{si}} + M_{\text{H}_2\text{O}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}} = (C/\rho_{\text{si}}) + (1-C)$$

tem-se:
$$c = [1 + \rho_{\text{si}}(1-C)/C]^{-1}$$

Com os valores de $C = 0,50$ e $\rho_{\text{si}} = 2,28 \text{ g/cm}^3$ dados pelo fabricante do Ludox[®], obteve-se:

$$c = 0,3049$$

Para o cálculo da diferença $d_{\text{si}} = d_{\text{SiO}_2} - d_{\text{H}_2\text{O}}$, foi utilizada a relação [43]:

$$d = N_A \frac{Z \rho}{A} \quad (57)$$

onde $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ moléculas por mol do composto é a constante de Avogadro, Z é o número total de elétrons por molécula do composto, ρ é a massa específica do composto dada em gramas por cm^3 e A é a massa atômica do composto dada em gramas por mol.

Para a sílica, tomando $Z = 1 \times 14 + 2 \times 8 = 30$ el/molec, $\rho = 2,28 \text{ g/cm}^3$ e $A = 1 \times 28,086 + 2 \times 15,999 = 60,084 \text{ g/mol}$, obteve-se $d_{\text{SiO}_2} = 6,855 \times 10^{23} \text{ el/cm}^3$ e, para a água pura, tomando $Z = 2 \times 1 + 1 \times 8 = 10$ el/molec, $\rho = 1,00 \text{ g/cm}^3$ e $A = 2 \times 1,0079 + 1 \times 15,999 = 18,0148 \text{ g/mol}$, obteve-se $d_{\text{H}_2\text{O}} = 3,343 \times 10^{23} \text{ el/cm}^3$. Assim, o valor encontrado para d_{ai} foi:

$$d_{\text{ai}} = 3,51 \times 10^{23} \text{ el/cm}^3$$

Substituindo na equação (15) os valores de $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $t = 1,07 \times 10^{-1} \text{ cm}$ (observar que $V = At$) $T = 0,240$ e os acima calculados, encontrou-se:

$$I_{\bullet A} = 3,48 \times 10^{-22} \text{ cm}^2 = 3,48 \times 10^{-6} \text{ A}^{\circ 2}$$

Os cálculos das constantes I_{oc} , características de cada amostra de carvão, foram efetuados sob a consideração [09] que os carvões consistem inteiramente de carbono amorfo de coeficiente de absorção mássico $\mu = 4,60 \text{ cm}^2/\text{g}$ e de poros

de densidade eletrônica nula. Como o carbono amorfo possui massa específica [44] $\rho = 1,80 \text{ g/cm}^3$, $Z = 6 \text{ el/átomo}$ e $A = 12,01 \text{ g/mol}$, fazendo uso da equação (57), com N_A dado em átomos por mol, obteve-se $d = d_{\text{carbono}} = 5,42 \times 10^{23} \text{ el/cm}^3$. Assim, substituindo estes valores e os das transmissões nas equações (7) e (8), as quantidades I_{∞} foram avaliadas.

Na tabela II.3, as transmissões das amostras e os respectivos valores dos produtos $I_{\infty} I_A$ estão relacionados como função das temperaturas de tratamento térmico (TTT) dos carvões.

Tabela II.3 - Transmissão e constante característica das amostras dos carvões de Pinus elliottii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C.

TTT (°C)	T	$\frac{I_{\infty} \cdot I_A}{(\times 10^{-23} \text{ g} / (\text{Å}^2)^2)}$
600	0,69 ± 0,02	7,5 ± 0,8
800	0,89 ± 0,00	1,8 ± 0,0
1000	0,79 ± 0,03	4,2 ± 0,8
1200	0,61 ± 0,01	11,3 ± 0,6
1400	0,82 ± 0,01	3,4 ± 0,2
1600	0,82 ± 0,01	3,4 ± 0,2
1800	0,84 ± 0,00	2,9 ± 0,0
2000	0,87 ± 0,02	2,2 ± 0,4
2200	0,89 ± 0,00	1,8 ± 0,0
2400	0,91 ± 0,01	1,4 ± 0,2
2600	0,80 ± 0,01	3,9 ± 0,3

II.3.2 - Ajustes das Curvas de Espalhamento de Raios-X a Baixos-Ângulos

II.3.2.1 - Método de Kalliat-Kwak-Schmidt

No mesmo computador referido na seção II.3.1, com a utilização do programa CURFIT [45] que, pelo método de mínimos quadrados, faz o ajuste e a linearização de funções não lineares, introduzindo as intensidades corrigidas e tomando a equação (5) como a função de ajuste, obteve-se os parâmetros S_{mo} , S_{tr} , C_{mi} , a e b desejados.

As figuras II.4.a e II.4.b ilustram algumas das curvas ajustadas e as tabelas II.4.a e II.4.b apresentam os parâmetros obtidos pelos ajustes.

Figura 11.4.a - Ajuste da equação (5) às intensidades dos raios-X espalhados a baixos-ângulos pela amostra de carvão de Pinus elliottii tratada termicamente a 1200°C.

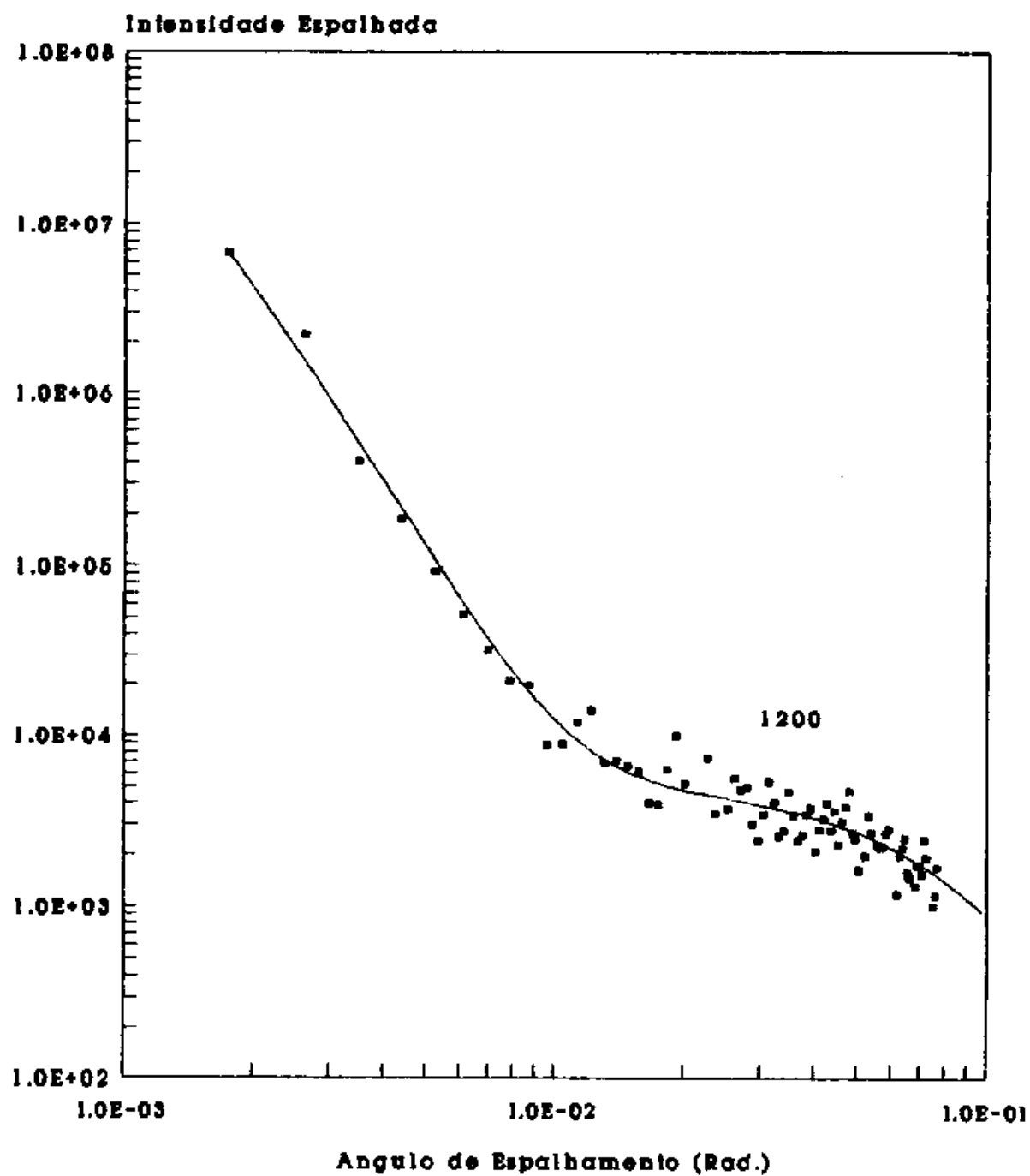


Figura II.4.b - Evolução das curvas de ajuste da equação (5) às intensidades dos raios-X espalhados a baixos-ângulos pelas amostras de carvões de Pinus_elliottii tratados termicamente a 600°C, 1200°C, 1600°C, 2000°C e 2600°C.

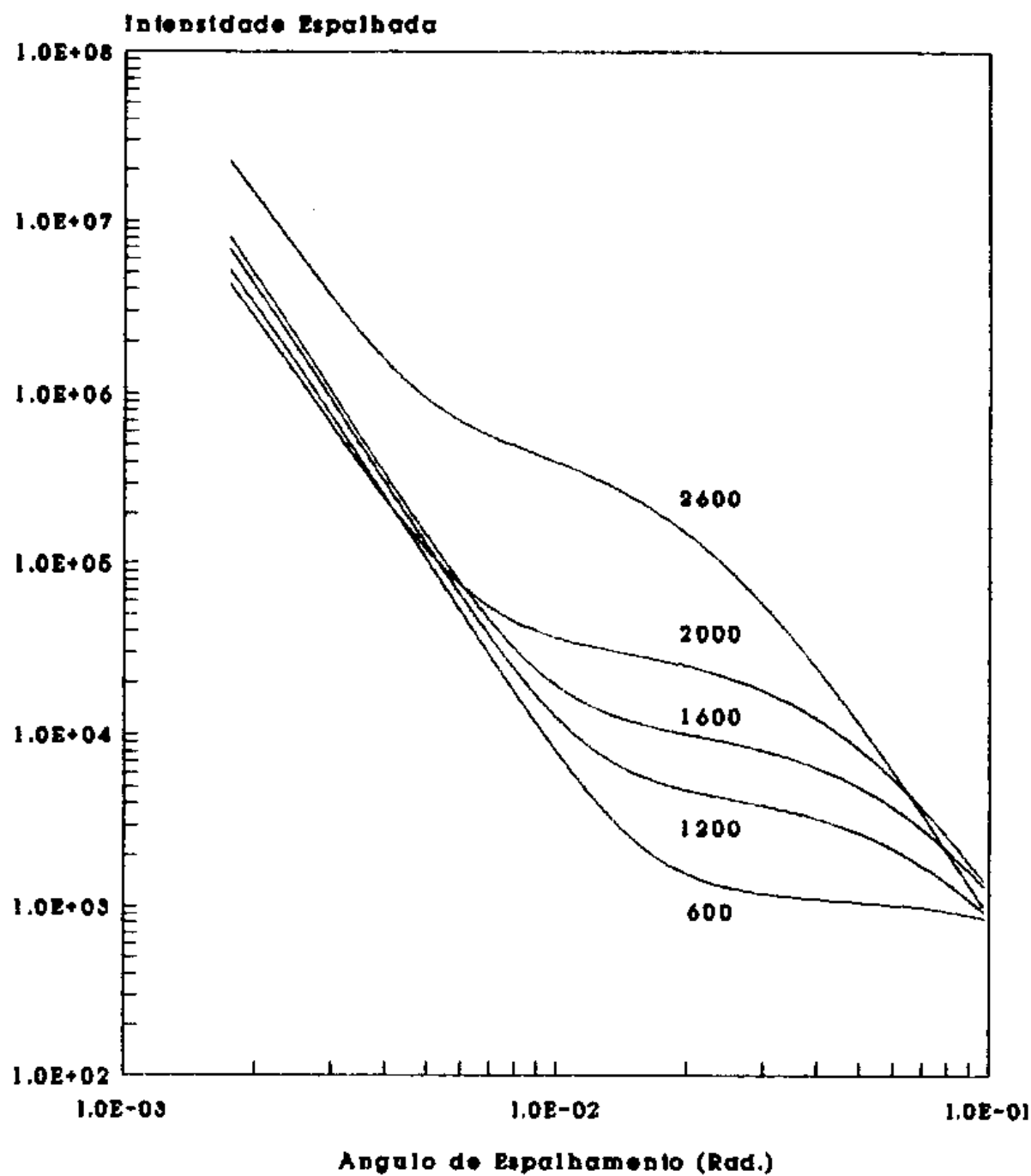


Tabela 11.4.a - Parâmetros S_{ma} , S_{tr} e C_{mi} de ajuste da equação (5) às intensidades dos raios-X espalhados a baixos-ângulos pelas amostras de carvões de Pinus elliottii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C.

TTT (°C)	S_{ma} (m ² /g)	S_{tr} (m ² /g)	C_{mi} (Å ⁶ /g)
600	0,6 ± 0,1	1,9 ± 0,3	(1,6 ± 0,3)E+25
800	0,5 ± 0,1	2,3 ± 0,1	(6,7 ± 0,1)E+25
1000	0,1 ± 0,1	2,8 ± 0,5	(1,4 ± 0,3)E+26
1200	0,5 ± 0,1	1,4 ± 0,2	(4,2 ± 0,5)E+25
1400	0,2 ± 0,1	5,3 ± 0,3	(2,3 ± 0,1)E+26
1600	0,8 ± 0,1	6,2 ± 0,4	(3,2 ± 0,2)E+26
1800	0,2 ± 0,1	7,1 ± 0,1	(5,2 ± 0,1)E+26
2000	0,3 ± 0,1	7 ± 1	(1,5 ± 0,3)E+27
2200	4,8 ± 0,1	22,5 ± 0,1	(1,2 ± 0,1)E+28
2400	4,2 ± 0,9	23 ± 4	(7 ± 1)E+27
2600	3,1 ± 0,3	16 ± 1	(1,4 ± 0,1)E+28

Tabela II.4.b - Parâmetros a^{-1} e b de ajuste da equação (5) às intensidades dos raios-X espalhados a baixos-ângulos pelas amostras de carvões de Pinus elliotii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C. - Parâmetro χ^2 de qualidade do ajuste.

TTT (°C)	a^{-1} ($\times 10^2 \text{ \AA}$)	b Å	χ^2
600	$2,82 \pm 0,07$	$0,98 \pm 0,07$	14,8
800	$2,65 \pm 0,01$	$1,76 \pm 0,01$	19,4
1000	$2,87 \pm 0,01$	$2,91 \pm 0,01$	24,5
1200	$3,2 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$	15,7
1400	$3,18 \pm 0,01$	$3,46 \pm 0,01$	10,8
1600	$4,65 \pm 0,01$	$3,46 \pm 0,01$	16,8
1800	$3,11 \pm 0,01$	$4,02 \pm 0,01$	10,8
2000	$2,93 \pm 0,01$	$4,93 \pm 0,01$	9,4
2200	$4,28 \pm 0,01$	$8,57 \pm 0,01$	50,2
2400	$3,42 \pm 0,09$	$9,34 \pm 0,09$	26,5
2600	$3,25 \pm 0,01$	$12,10 \pm 0,02$	61,6

II.3.2.2 - Método da Aproximação de Guinier

Tomando o logaritmo da intensidade espalhada, dada pela equação (9) da lei de Guinier, tem-se a forma:

$$\ln I(h) = \ln (I_0 \bar{N} d^2 \overline{V^2}) - (R^2/3) h^2$$

que é a equação de uma reta.

Os valores de $\ln I(h)$ e de h^2 foram introduzidos em um programa computacional que faz ajustes pelo método de regressão linear e que tem a propriedade de, para um mínimo de 3 (três) pontos, calcular os coeficientes de correlação (r) de uma série de sub-conjuntos contidos num conjunto de n pontos dados. Para exemplificar o seu funcionamento, supondo que $n = 5$, o programa fornece o grau de linearidade dos seguintes sub-conjuntos: (1,2,3), (1,2,3,4), (1,2,3,4,5), (2,3,4), (2,3,4,5) e (3,4,5). Esse programa foi cedido pelo Dr. Francisco Guilherme Emmerich, da Universidade Federal do Espírito Santo.

Para cada curva, correspondente ao espalhamento produzido pelos carvões de TTT entre 500°C e 2500°C, foi escolhido o valor de r mais próximo da unidade e, assim, determinada a região de melhor linearidade, obteve-se o coeficiente angular da equação da reta e, finalmente, o raio de giro médio dos microporos.

Para simples comparação, o processo acima descrito foi aplicado de duas formas: a) no modo convencional de

utilização da lei de aproximação de Guinier, no qual as intensidades não sofrem as correções dos efeitos produzidos pelas fendas de colimação e b) com as intensidades corrigidas.

A figura II.5 mostra algumas regressões lineares sobre as curvas de Guinier, com as intensidades sem correções (para as intensidades com correções, as curvas são similares a estas), onde, para provocar a separação das mesmas, permitindo uma melhor visualização da evolução das suas declividades, os valores de $\ln I(h)$ foram multiplicados pelos seguintes fatores:

600°C :	1,00	, 1000°C :	1,22	, 1200°C :	1,21
1600°C :	1,41	, 2000°C :	1,63	, 2200°C :	1,83
, 2400°C :	2,53	e 2600°C :	2,33.		

A tabela II.5 apresenta os valores determinados para R_{mi} com a utilização das intensidades sem e com correções e, a figura II.6, mostra os gráficos dos mesmos, em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões. Na mesma figura, são graficados os raios de giro médios dos microporos obtidos pelo método de Kalliat-Kwak-Schmidt e assim pode-se perceber que as três curvas são bastante similares.

Figura 11.5 - Gráficos de Guinier das intensidades (sem correções dos efeitos produzidos pelas fendas de colimação) dos raios-X espalhados a baixos-ângulos pelas amostras de carvões de Pinus elliottii tratados termicamente a 600°C, 1000°C, 1200°C, 1600°C, 2000°C, 2200°C, 2400°C e 2600°C.

($h = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, sendo 2θ o ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda da radiação)

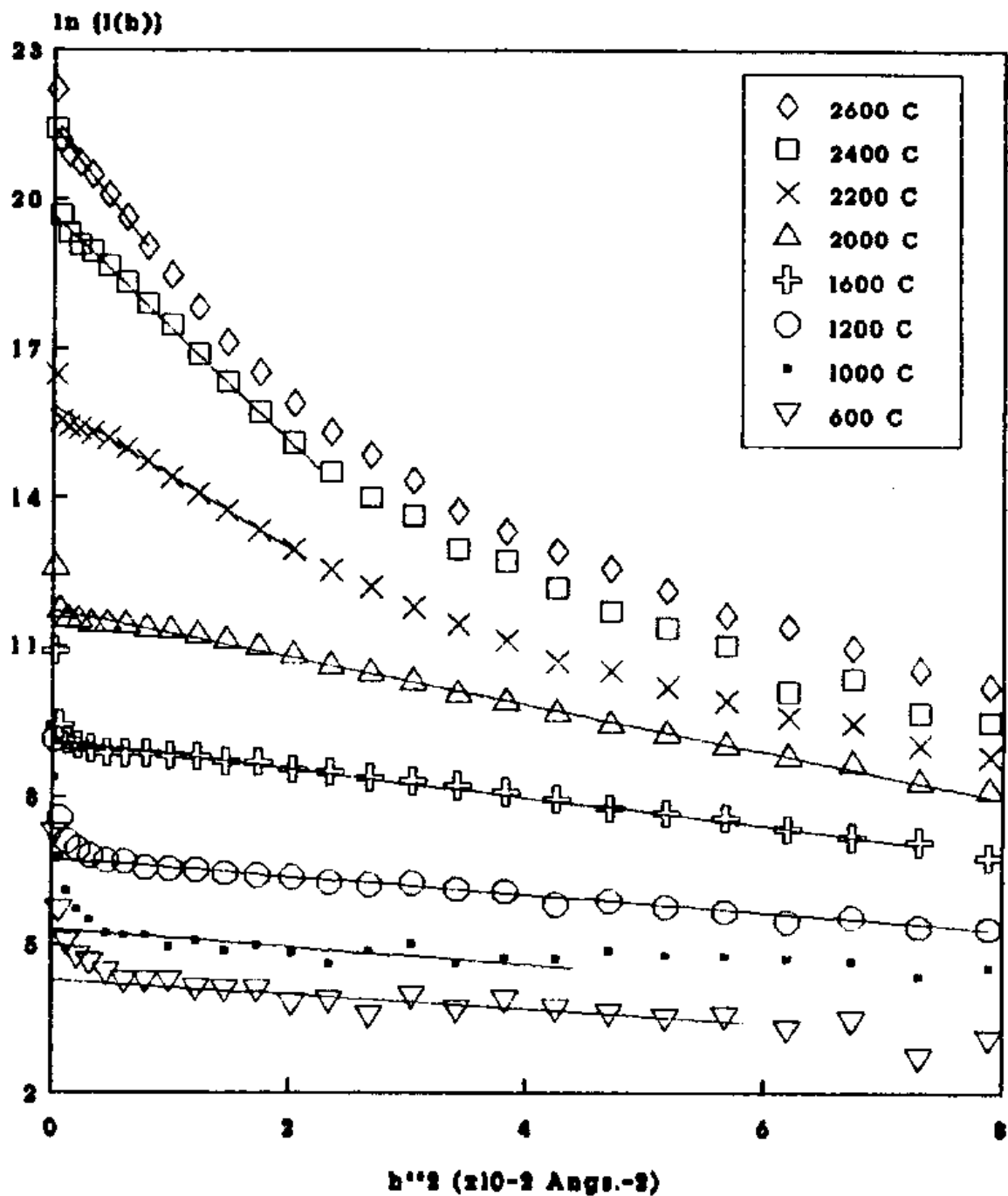
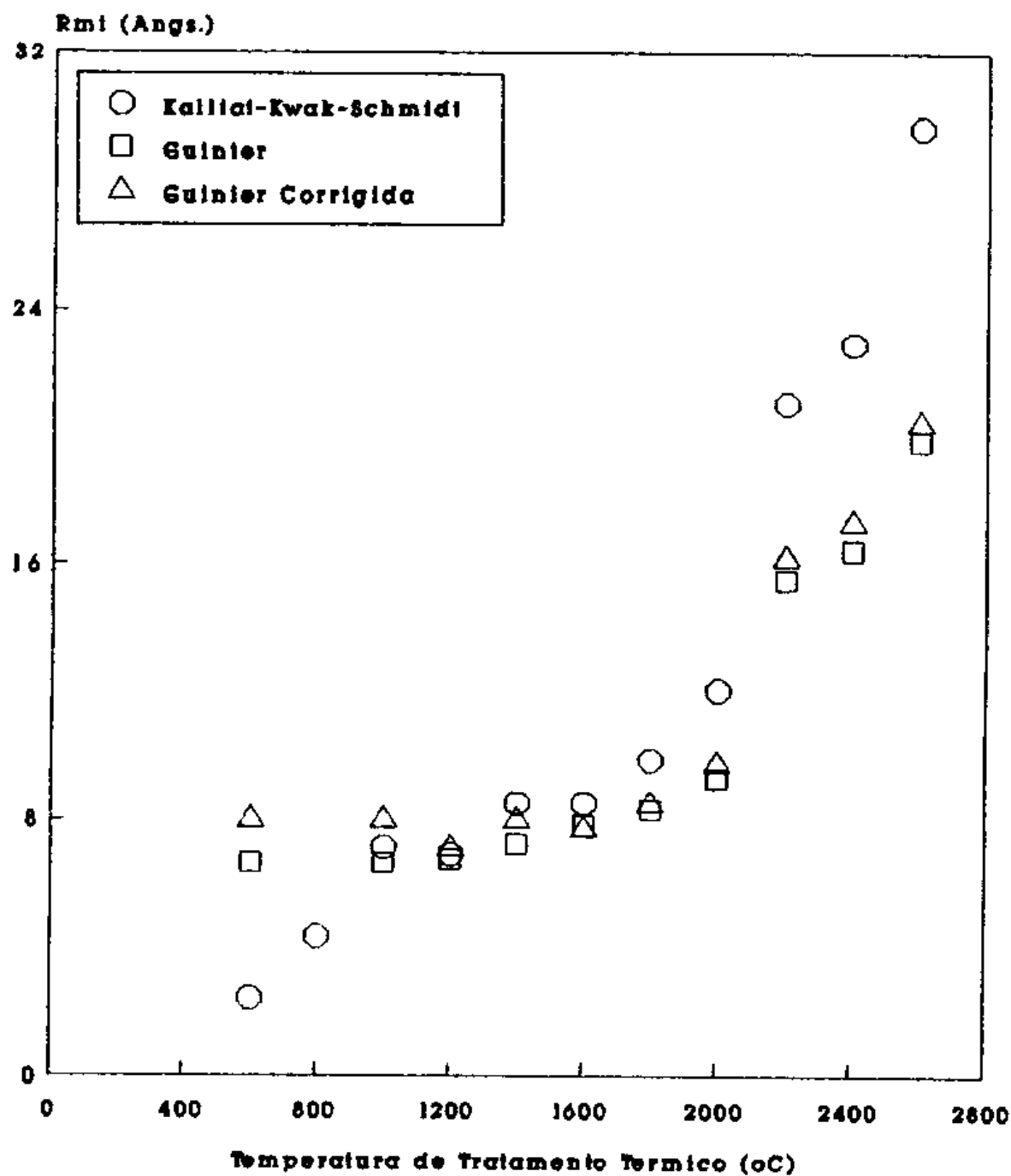


Tabela II.5 - Raios de giro médios R_{mi} dos microporos dos carvões de Pinus elliottii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C. Valores obtidos da aplicação do método de aproximação de Guinier às intensidades corrigidas dos efeitos produzidos pelas fendas de colimação e às intensidades sem essas correções.

TTT (°C)	APROXIM. GUINIER R_{mi} (Å)	APROXIM. GUINIER INTENS. CORRIGIDA	
		R_{mi} (Å)	
600	6,6 ± 0,4	8	± 2
1000	6,6 ± 0,5	8	± 2
1200	6,7 ± 0,1	7,1	± 0,3
1400	7,2 ± 0,1	8,0	± 0,2
1600	7,8 ± 0,1	7,7	± 0,2
1800	8,3 ± 0,1	8,5	± 0,1
2000	9,3 ± 0,1	9,8	± 0,1
2200	15,5 ± 0,1	16,2	± 0,1
2400	16,4 ± 0,1	17,3	± 0,1
2600	19,8 ± 0,1	20,4	± 0,1

Figura II.6 - Raios de giro médios R_{mi} dos microporos, obtidos pelos métodos de aproximação de Guinier (com intensidades corrigidas e sem correções) e de Kalliat-Kwak-Schmidt, em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii.



II.3.2.3 - Dimensão Fractal

Para o ajuste das curvas de espalhamento à equação (31), que relaciona a intensidade dos raios-X espalhados a baixos-ângulos com a dimensão fractal D dos poros dos carvões, foi utilizado também o programa CURFIT. Porém, para proceder a sua operação em um microcomputador I.7000 PCxt da ITAUTEC, considerando a sua elaboração na linguagem FORTRAN, o mesmo foi totalmente refeito na linguagem QuickBASIC (Apêndice A.2).

Os parâmetros obtidos pelos ajustes são apresentados nas tabelas II.6.a e II.6.b.

Somente para efeito de comparação, foram obtidas também as dimensões fractais segundo o procedimento adotado por Otani [30], descrito na seção I.2.2.2.2. Considerando que as intensidades $IFIT(h)$, relativas às curvas obtidas pelo ajuste das intensidades corrigidas $I(h)$ à equação (5) (seção II.3.2.1), representam a distribuição média "alisada" de $I(h)$, foi tomado o logaritmo da equação (30) e, por regressão linear simples das regiões lineares de $\log IFIT(h)$ versus $\log h$, foram obtidas as declividades $K = -(6 - D)$.

Na tabela II.7, são apresentados os valores de K e de D relativos às regiões de baixos ângulos, que antecedem as inflexões das curvas, e às regiões de altos ângulos.

Tabela II.6.a - Parâmetros A_1 , D e A_2 de ajuste da equação (31) às intensidades dos raios-X espalhados a baixos-ângulos pelas amostras de carvões de Pinus elliottii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C.

TTT (°C)	A_1 $A^{(D-6)}$	D	A_2
600	$4,8 \pm 0,1$	$2,263 \pm 0,001$	$(4,40 \pm 0,01)E+03$
1000	$3,1 \pm 0,1$	$2,282 \pm 0,005$	$(5 \pm 1)E+03$
1200	$4,4 \pm 0,1$	$2,192 \pm 0,001$	$(4,4 \pm 0,1)E+03$
1400	$5,2 \pm 0,1$	$2,275 \pm 0,001$	$(8,68 \pm 0,01)E+03$
1600	$3,0 \pm 0,1$	$2,080 \pm 0,008$	$(1,06 \pm 0,04)E+04$
1800	$6,4 \pm 0,1$	$2,295 \pm 0,001$	$(1,32 \pm 0,01)E+04$
2000	$6,0 \pm 0,1$	$2,348 \pm 0,005$	$(2,96 \pm 0,07)E+04$
2200	$18,1 \pm 0,2$	$2,297 \pm 0,002$	$(1,81 \pm 0,02)E+05$
2400	$8,3 \pm 0,7$	$2,21 \pm 0,02$	$(9,1 \pm 0,2)E+04$
2600	$16,1 \pm 0,5$	$2,212 \pm 0,007$	$(4,65 \pm 0,05)E+05$

Tabela II.6.b - Parâmetros b e B de ajuste da equação (31) às intensidades dos raios-X espalhados a baixos-ângulos pelas amostras de carvões de Pinus elliottii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C. - Parâmetro χ^2 de qualidade do ajuste.

TTT (°C)	b A	B	χ^2
600	(1,1 ± 0,1)E+05	(6,8 ± 0,1)E-02	17,0
1000	(8 ± 2)E+05	(4 ± 8)E-03	28,5
1200	0,6 ± 0,1	32 ± 1	17,3
1400	7,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1	11,7
1600	2,0 ± 0,4	5 ± 1	17,5
1800	0,7 ± 0,1	45 ± 1	12,0
2000	2,6 ± 0,1	4,8 ± 0,3	9,8
2200	3,7 ± 0,1	5,9 ± 0,2	42,8
2400	5,2 ± 0,3	4,0 ± 0,3	25,7
2600	5,6 ± 0,1	4,8 ± 0,1	39,1

Tabela II.7 - Valores das declividades K, na escala bi-logarítmica, das regiões lineares das curvas de espalhamento de raios-X a baixos-ângulos relativas às amostras de carvões de Pinus elliottii tratados termicamente entre 600°C e 2600°C, nas regiões de baixos e altos ângulos.

- Valores das dimensões fractais $D = K + 6$, obtidos pelo método adotado por Otani.

TTT (°C)	Baixos Ângulos		Altos Ângulos	
	K	D	K	D
600	-3,75	2,25		
1000	-3,58	2,42		
1200	-3,77	2,23		
1400	-3,66	2,34		
1600	-3,81	2,19		
1800	-3,60	2,40		
2000	-3,47	2,53	-3,06	2,94
2200			-3,58	2,42
2400			-3,65	2,35
2600			-3,78	2,22

II.3.2.4 - Considerações Sobre as Incertezas dos Parâmetros de Ajuste

Para os cálculos das correções dos efeitos das fendas de colimação sobre as intensidades espalhadas a baixos-ângulos, é empregada uma técnica de propagação de erros (equação (58) da seção II.3.1) que permite estimar as incertezas estatísticas das intensidades corrigidas.

Ao se utilizar o programa CURFIT para os ajustes das equações (5) e (31) às intensidades corrigidas, estas carregam uma função peso inversamente proporcional ao quadrado de suas incertezas. Desta forma, as incertezas atribuídas aos parâmetros de ajuste mostrados nas tabelas II.4.a, II.4.b, II.6.a e II.6.b, são de natureza puramente estatística.

De acordo com Kalliat e colaboradores [08], uma avaliação mais realista da incerteza total deve considerar também os erros sistemáticos que, embora sejam difíceis de calcular, neste caso, podem ser atribuídos quase que totalmente à determinação do produto I_A . Uma estimativa baseada na experiência dos autores é de que essa incerteza é da ordem de 10 a 25%.

II.3.3 - Adsorção Gasosa - Cálculos das Áreas Superficiais Específicas

Os cálculos das áreas superficiais específicas obtidas pelo método de adsorção gasosa foram feitos com o uso

de um programa computacional cedido pela Micromeritics. A partir dos parâmetros experimentais: massa da amostra, pressão do gás hélio sobre o sistema, pressão de equilíbrio do gás hélio, temperatura da amostra, volume do bulbo de volume extra, volume do "manifold" de distribuição, pressão do adsorvato sobre o sistema, pressão de saturação do adsorvato e pressão de equilíbrio do adsorvato, esse programa calcula o volume V do adsorvato líquido adsorvido, por unidade de massa da amostra, à pressão relativa P/P_s .

Continuando o processamento dos dados, o programa executa uma regressão linear dos pontos $(\log^2(P/P_s), \log V)$ e, de acordo com a equação (37) de Dubinin-Radushkevich, calcula o volume total dos microporos, por unidade de massa da amostra, V_m . Finalmente, fazendo uso da equação (39), calcula a área superficial específica dos microporos, S_{mi} .

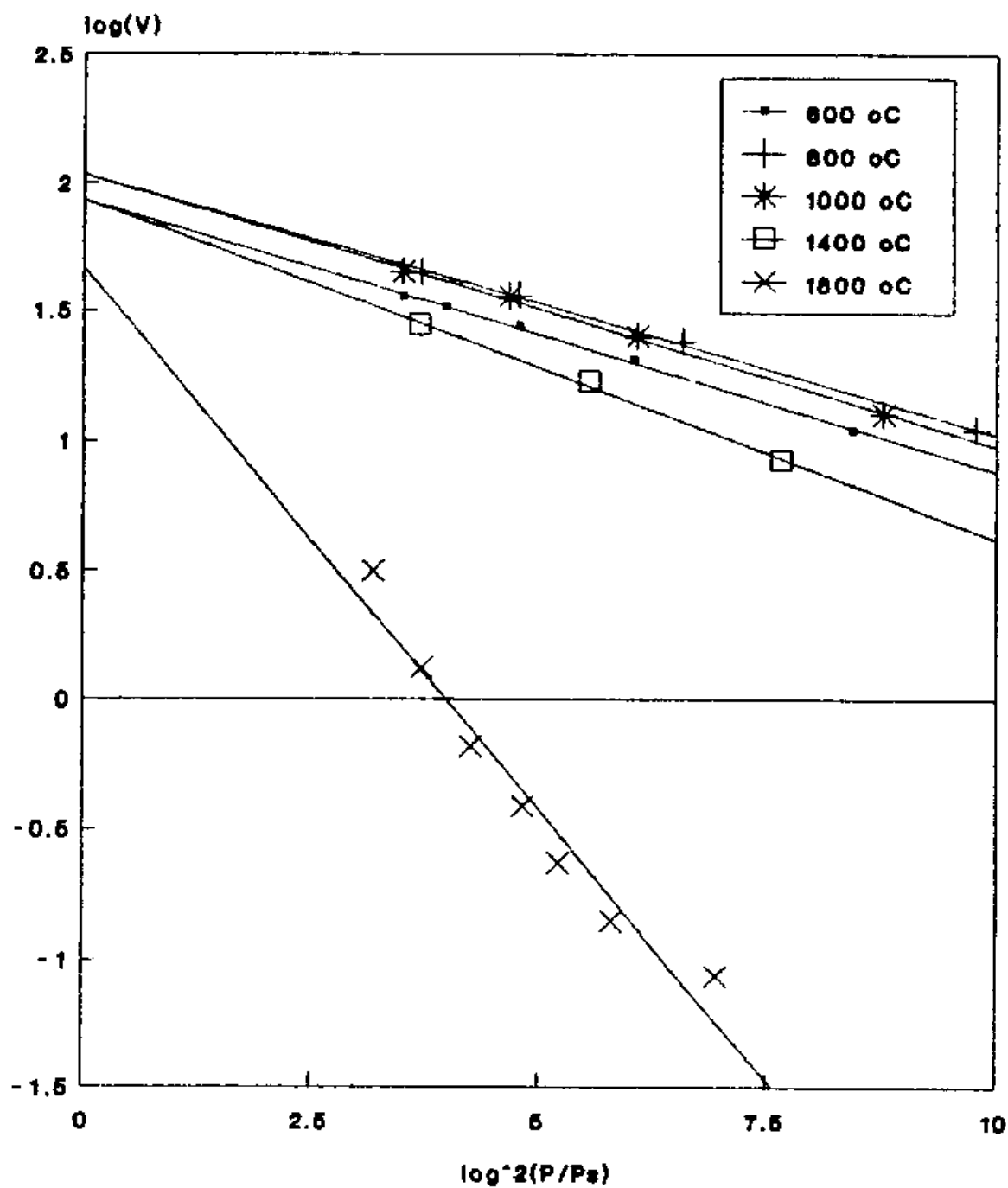
O valor utilizado para P_s , a pressão de vapor saturado de CO_2 , foi 48.223,52 mm Hg. Para a área de projeção S da molécula de CO_2 foi assumido $24,00 \text{ \AA}^2$, um valor que difere ligeiramente do reportado por Gutierrez e colaboradores [32] e recentemente calculado pelos mesmos autores.

A tabela II.8 apresenta os valores obtidos para P , V , V_m e S_{mi} para as amostras de carvões de Pinus elliotii tratadas termicamente a 600°C , 800°C , 1400°C e 1800°C . A figura II.7, mostra os diagramas de Dubinin-Radushkevich para a adsorção de CO_2 pelas mesmas amostras.

Tabela II.8 - Pressão de equilíbrio P, volume específico V de CO₂ líquido adsorvido, volume específico total V_m dos microporos e área superficial específica S_{mi} dos microporos, para as amostras de carvões de Pinus elliottii tratados termicamente a 600°C, 800°C, 1000°C, 1400°C e 1800°C.

600°C		800°C		1000°C	
P	V	P	V	P	V
(mm Hg)	(cm ³ /g)	(mm Hg)	(cm ³ /g)	(mm Hg)	(cm ³ /g)
60,25	10,9830	36,06	11,0342	52,87	12,6784
167,97	20,4674	131,39	24,1176	165,36	25,3580
313,97	27,6193	315,01	36,1484	332,49	35,8458
489,00	32,6765	572,50	44,5455	649,40	44,6975
646,90	35,8250				
V _m = 85,694 cm ³ /g		V _m = 107,828 cm ³ /g		V _m = 108,156 cm ³ /g	
S _{mi} = 552,6 m ² /g		S _{mi} = 695,4 m ² /g		S _{mi} = 697,5 m ² /g	
1400°C		1800°C			
P	V	P	V		
(mm Hg)	(cm ³ /g)	(mm Hg)	(cm ³ /g)		
82,56	8,4408	111,47	0,0872		
211,88	16,9415	188,75	0,1405		
580,30	27,7518	251,18	0,2352		
		306,77	0,3851		
		418,10	0,6556		
		569,00	1,3244		
		792,10	3,1690		
V _m = 86,026 cm ³ /g		V _m = 46,449 cm ³ /g			
S _{mi} = 554,8 m ² /g		S _{mi} = 299,6 m ² /g			

Figura II.7 - Diagramas de Dubinin-Radushkevich para a adsorção de CO_2 pelas amostras de carvões de Pinus elliottii tratadas termicamente a 600°C , 800°C , 1000°C , 1400°C e 1800°C .



CAPÍTULO III - ANÁLISES E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

III.1 - Estrutura Turbostrática

III.2 - Estrutura Porosa

III.2.1 - Dinâmica da Evolução da Estrutura Porosa

III.2.2 - Dimensão Fractal

III.2.3 - Adsorção Gasosa

III.1 - Estrutura Turbostrática

A evolução das dimensões L_a e L_c dos microcristalitos turbostráticos dos carvões é mostrada na figura III.1. Na faixa de temperaturas de tratamento térmico das amostras, compreendida entre 600°C e 2000°C, observa-se que enquanto L_c cresce vagarosamente, apresentando valores próximos de 10 Å, L_a cresce por etapas, em regiões aproximadamente lineares, distribuídas entre 600°C e 1000°C (com uma inflexão entre 1200°C e 1400°C) e entre 1600°C e 2000°C, sendo que, a declividade da primeira região é significativamente maior que a da segunda. Entre 2000°C e 2600°C, L_c cresce mais rapidamente que L_a , tendendo a valores que se aproximam, em torno de 60 Å.

O espaçamento $d_{(002)}$ entre os planos dos microcristalitos é mostrado na figura III.2. Com o aumento das TTT dos carvões observa-se que $d_{(002)}$ diminui até atingir o valor 3,395 Å que é bastante próximo do valor 3,354 Å do espaçamento interplanar do grafite. O número n de planos por microcristalito é mostrado na mesma figura e tem uma distribuição similar à da dimensão L_c .

Rejeitando a possibilidade da criação de novos planos e considerando que o aumento das dimensões L_a e L_c deve-se a um processo de coalescência onde os microcristalitos podem se juntar tanto na direção dos planos (acoplamento lateral) quanto na direção normal aos planos (empilhamento), deve-se também levar em conta que tais agrupamentos somente

podem ocorrer se os espaços vazios entre as partículas forem suficientemente pequenos. isto é, com dimensões da ordem da dos microporos, o que, concorda com o modelo de estrutura granular proposto por Emmerich [39,40]. Assim, é esperado que, com o aumento do tamanho dos microcristalitos, ocorra uma diminuição do número de microporos por unidade de massa dos carvões, associado a um aumento do tamanho dos microporos, os quais, devido ao deslocamento das partículas grafiticas a procura de um melhor ordenamento, entram também num processo de coalescência.

Figura III.1 - Dimensões L_a e L_c dos microcristalites turbostráticos, em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii.

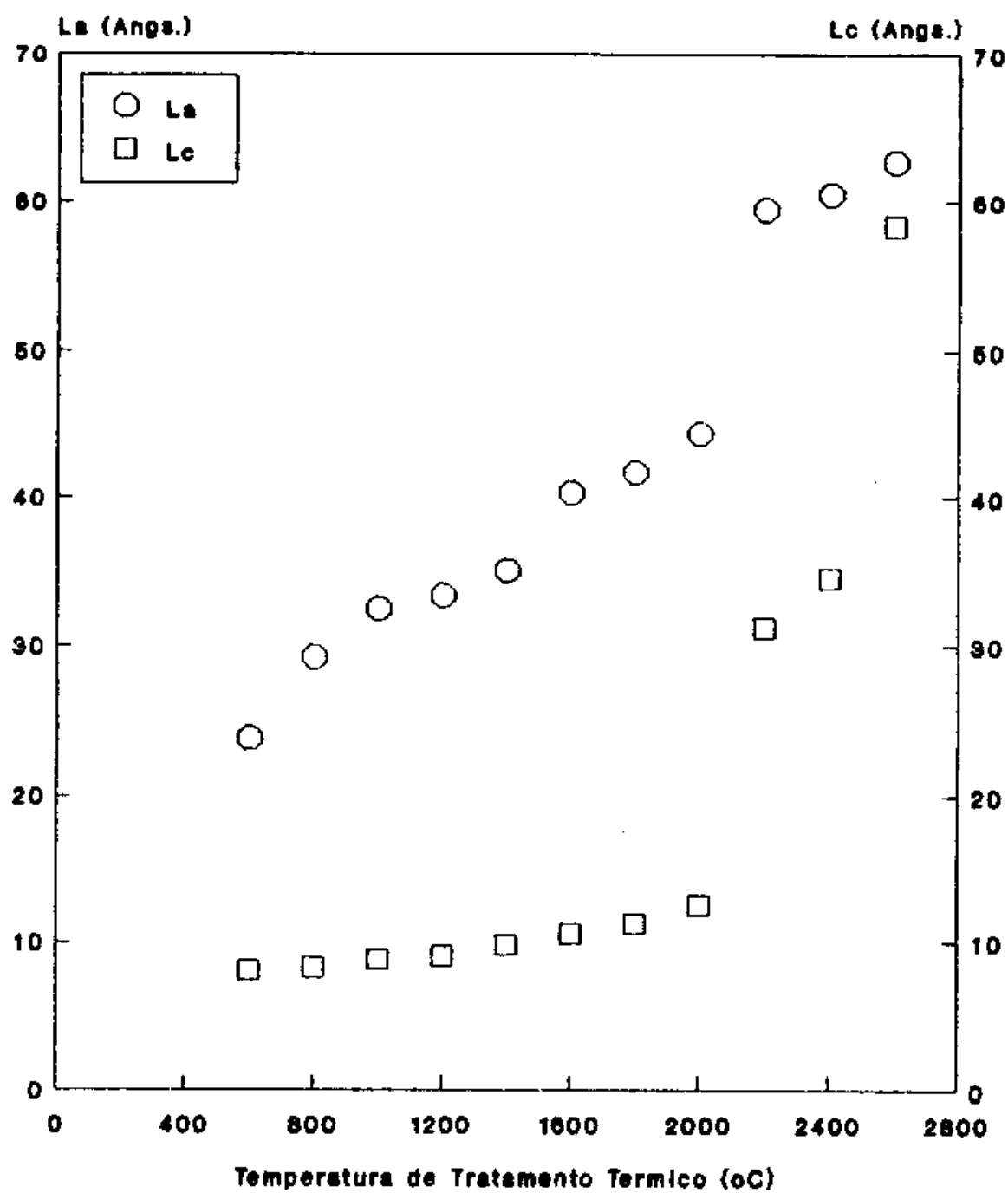
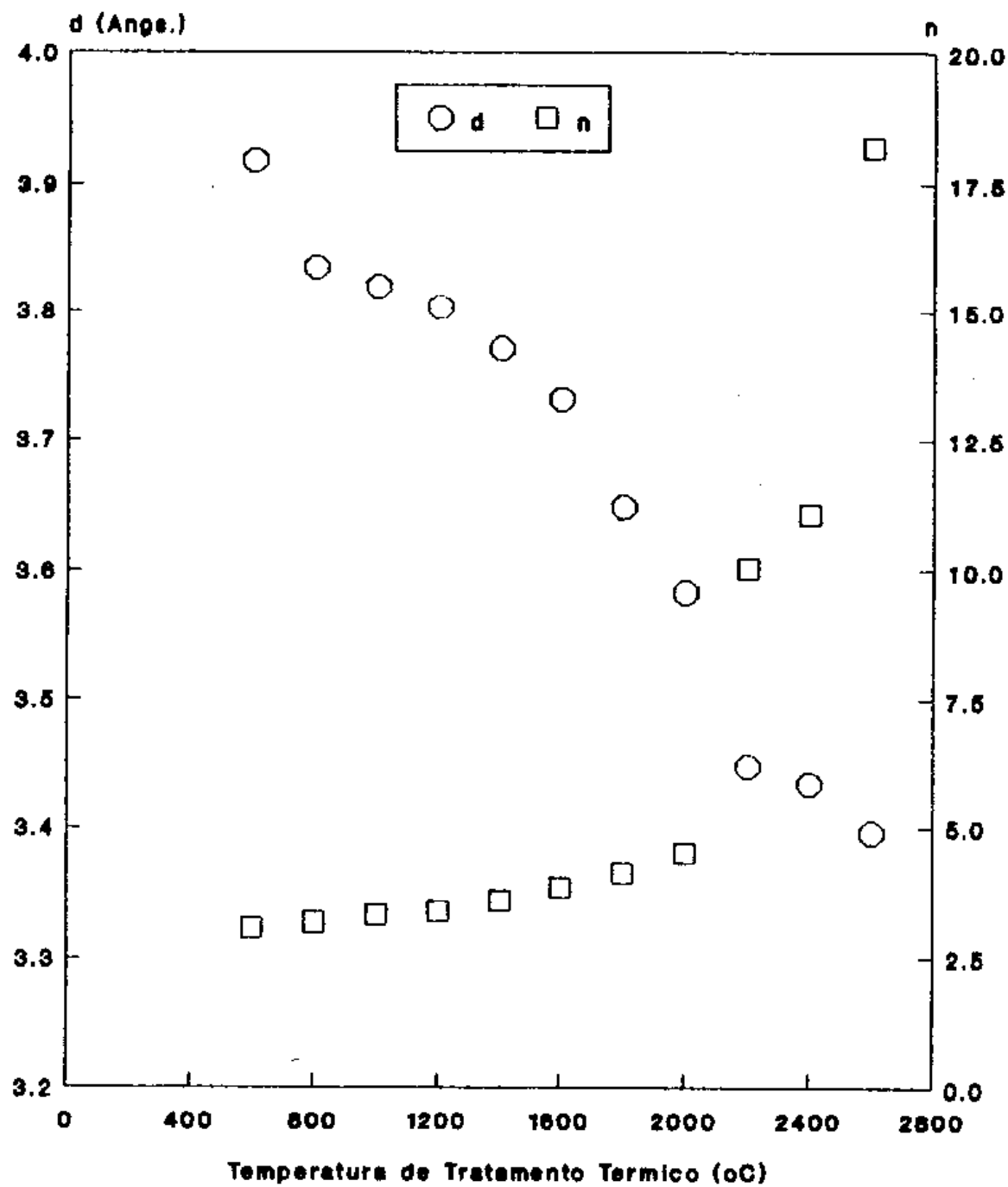


Figura III.2 - Espaçamento interplanar $d_{(002)}$ e número n de planos por microcristalite, em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii.

Para o grafite: $d_{(002)} = 3,354 \text{ \AA}$



III.2 - Estrutura Porosa

III.2.1 - Dinâmica da Evolução da Estrutura Porosa

A dinâmica da evolução de uma dada estrutura pode ser entendida sob a ótica de um quadro descrito pelo inter-relacionamento dos parâmetros que caracterizam tal estrutura.

No caso presente, o da estrutura porosa dos carvões de Pinus elliottii, o estudo da dinâmica de sua evolução se sustentará fundamentalmente no modelo de três tipos de poros: micro, meso e microporos e nas suas características: raio de giro médio, número de poros por unidade de massa da amostra, área superficial específica, volume dos poros por unidade de massa da amostra (volume específico), fração volumétrica parcial dos poros e porosidade total, todas elas, tomadas em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões.

Na forma proposta, seguem as análises e discussões:

Análises:

a. A figura III.3 mostra os comportamentos dos raios de giro médios dos microporos R_{mi} , dos mesoporos R_{tr} e dos macroporos R_{ma} , em função das temperaturas de tratamento térmico (TTT) dos carvões de Pinus elliottii. Observando-a, percebe-se que, tal como L_a , R_{mi} cresce por etapas, em regiões aproximadamente lineares, distribuídas entre 600°C e 1000°C (com uma inflexão

entre 1200°C e 1400°C), entre 1600°C e 2000°C e entre 2200°C e 2600°C, sendo que a declividade da primeira região é significativamente maior que a da segunda e, na terceira região, R_{mi} se comporta de forma muito similar à de L_c (em uma escala ampliada, a figura III.5 mostra melhor estes detalhes). Em toda a faixa de temperatura estudada, os R_{tr} permanecem praticamente constantes enquanto que os R_{ma} apresentam um comportamento errático entre 600°C e 2000°C, se mostrando drasticamente reduzidos entre 2200°C e 2600°C. Estas últimas faixas de temperaturas, correspondem às mesmas em que se dá o crescimento de L_c .

b. Na figura III.4 são mostrados os gráficos do número de poros por unidade de massa da amostra, dos microporos N_{mi} , dos mesoporos N_{tr} e dos macroporos N_{ma} , em função das TTT dos carvões. Observa-se que nas mesmas faixas de temperatura em que R_{mi} e, portanto L_a , crescem, N_{mi} decresce (ver também a figura III.5). A diminuição deste número com as TTT dos carvões também foi observada por Otani [30]. Entre 600°C e 1000°C, N_{tr} se mantém constante, sofre alguma perturbação entre 1200°C e 1400°C e, a partir de 1600°C, a diminuição do N_{mi} é acompanhada pelo seu aumento. Entre 2200°C e 2600°C o N_{ma} é afetado significativamente, se lançando para valores bem mais elevados que os apresentados entre 600°C e 2000°C.

c. As distribuições das áreas superficiais específicas dos microporos S_{mi} , dos mesoporos S_{tr} e dos macroporos S_{ma} , em

função das TTT dos carvões, são mostradas na figura III.5. Nessa figura (e também na figura III.12, em escala ampliada), observa-se que as S_{mi} decrescem de 600°C a 1200°C, tornam a crescer até 2200°C e decrescem entre 2200°C e 2600°C. Entretanto, desconsiderando a faixa de temperaturas entre 1200°C e 1400°C, assumida nas análises a. e b. como sendo correspondente à região de inflexão da curva, percebe-se que as S_{mi} se mostram decrescentes entre 600°C e 1000°C, crescentes entre 1600°C e 2000°C (região de máximo setorial) e decrescentes entre 2200°C e 2600°C. Nas mesmas faixas de temperaturas acima, S_{tr} cresce por etapas. As S_{ma} , tal como os N_{ma} (analize b.), mostram-se máximas entre 2200°C e 2600°C.

d. As figuras III.7 e III.8 mostram, em função das TTT dos carvões, respectivamente, os gráficos do volume específico dos microporos V_{mi} , dos mesoporos V_{tr} e dos macroporos V_{ma} e os gráficos da fração volumétrica parcial dos microporos X_{mi} , dos mesoporos X_{tr} e dos macroporos X_{ma} e da porosidade total X_p . Esses gráficos podem ser analisados simultaneamente e, observa-se que:

d.1 A porosidade total dos carvões permanece praticamente constante entre 600°C e 2600°C e seu valor médio é de $(85 \pm 2)\%$.

d.2 A maior contribuição à porosidade total dos carvões é devida aos macroporos.

d.3 A 2200°C, as frações volumétricas parciais relativas aos três tipos de poros se confundem em valores extremamente próximos.

d.4 A partir de 2200°C, X_{lr} se torna maior que X_{mi} .

d.5 A fração volumétrica média, relativa à contribuição dos meso e macroporos é de $(73 \pm 8)\%$.

e. A figura III.9 mostra o gráfico da fração de volume, X , da fase condutora da estrutura granular dos carvões, como função das temperaturas de tratamento térmico dos mesmos. Desconsiderando o valor encontrado à TTT de 1200°C, observa-se que X cresce até 1000°C-1400°C e, em seguida, decresce até 2200°C. Particularmente, deve-se observar que o valor médio de X entre 1000°C e 2200°C é de 57%, com um incremento de $\pm 12\%$, sendo que os valores determinados às TTT de 2400°C e 2600°C são coincidentes com o desta média.

Figura III.3 - Raio de giro médio dos microporos R_{mi} , dos mesoporos R_{mr} e dos macroporos R_{ma} , em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii.

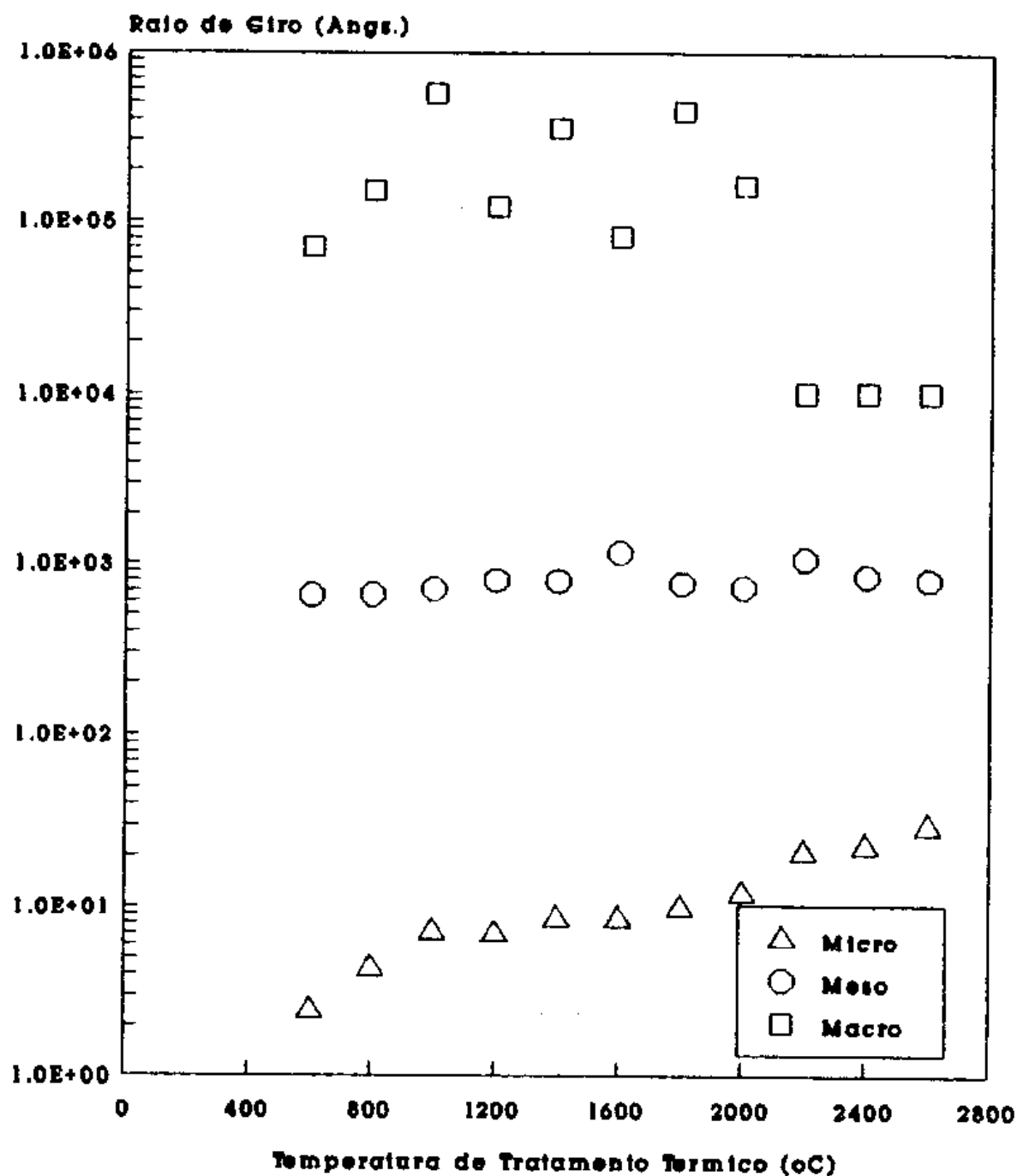


Figura III.4 - Número de poros por unidade de massa da amostra, dos microporos N_{mi} , dos mesoporos N_{tr} e dos macroporos N_{ma} , em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii.

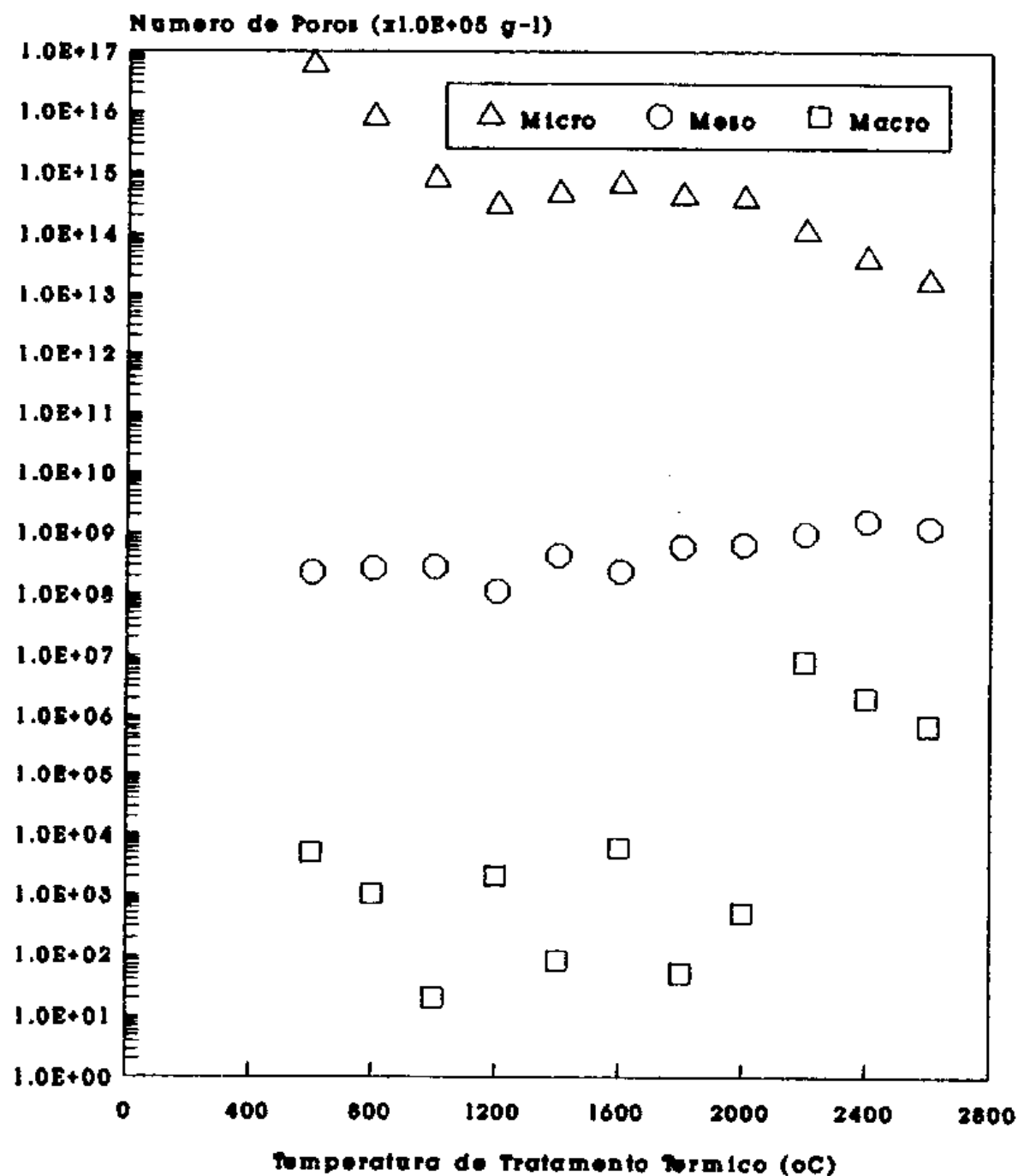


Figura III.5 - Raio de giro médio dos microporos R_{mi} e número de microporos por unidade de massa N_{mi} , em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii.

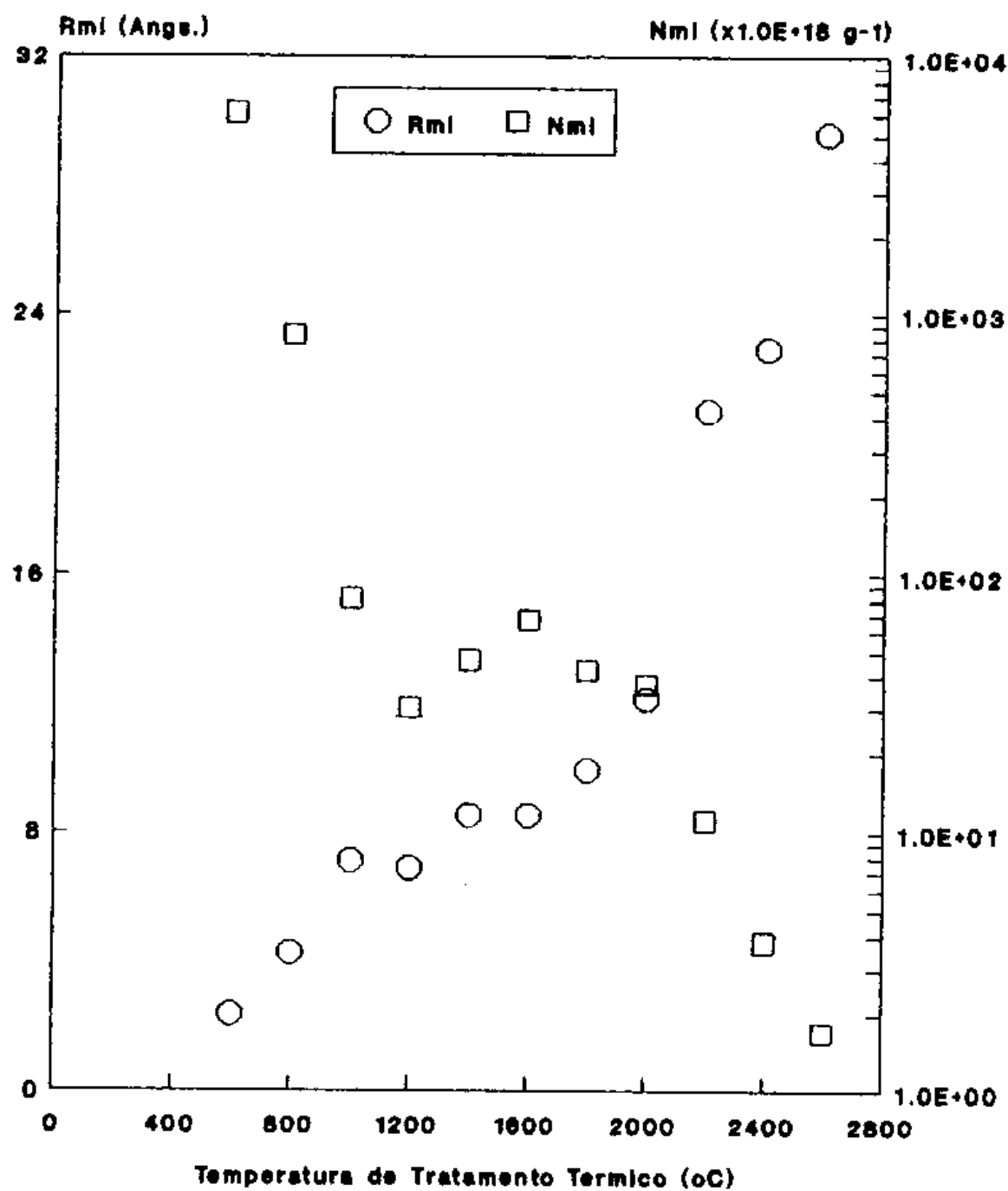


Figura III.8 - Área superficial específica dos microporos S_{mi} , dos mesoporos S_{ir} e dos macroporos S_{ma} , em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii. - Obtidas pelo método de espalhamento de raios-X a baixos-ângulos (SAXS).

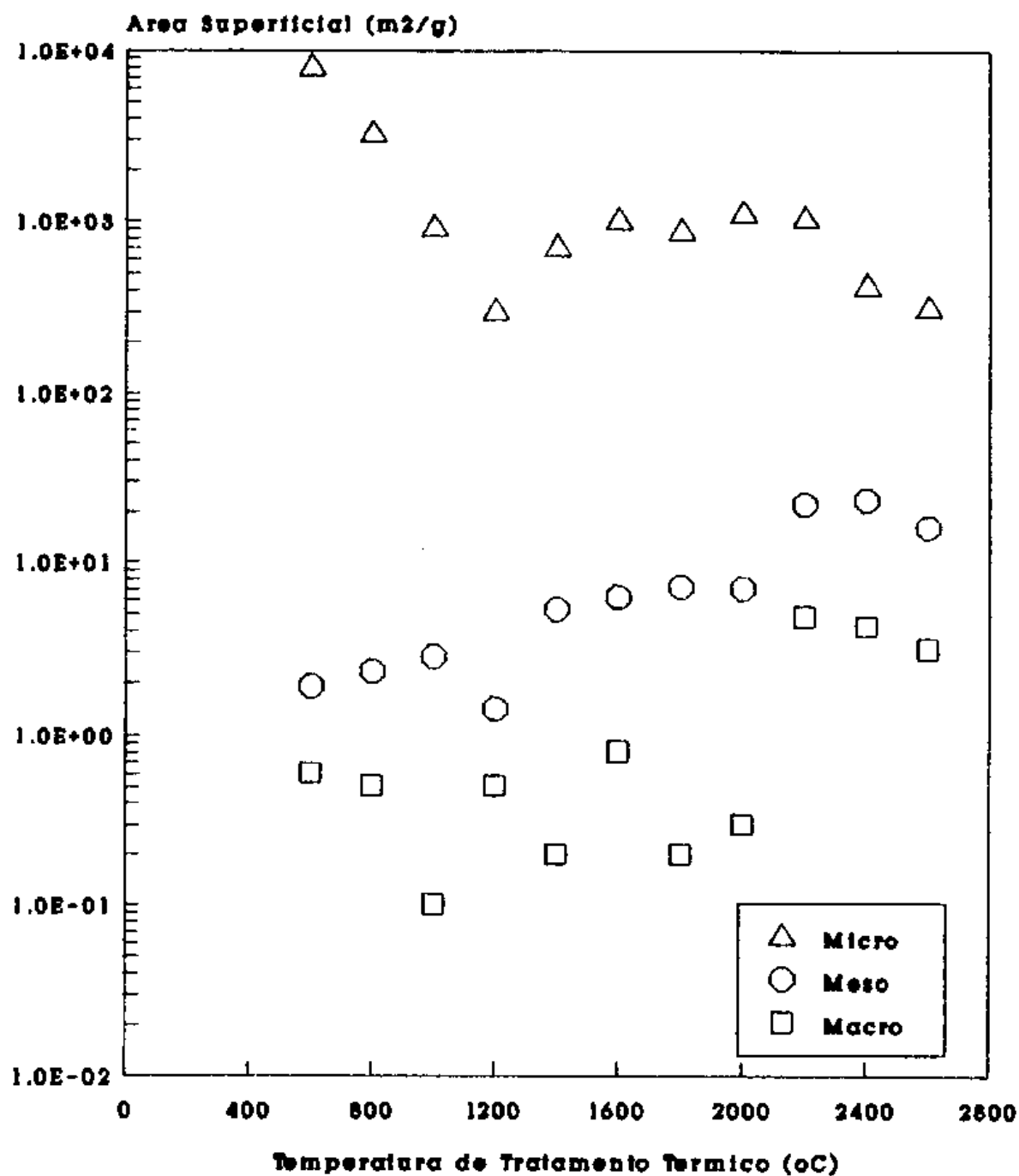


Figura III.7 - Volume específico dos microporos V_{mi} , dos mesoporos V_{tr} e dos macroporos V_{ma} , em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii.

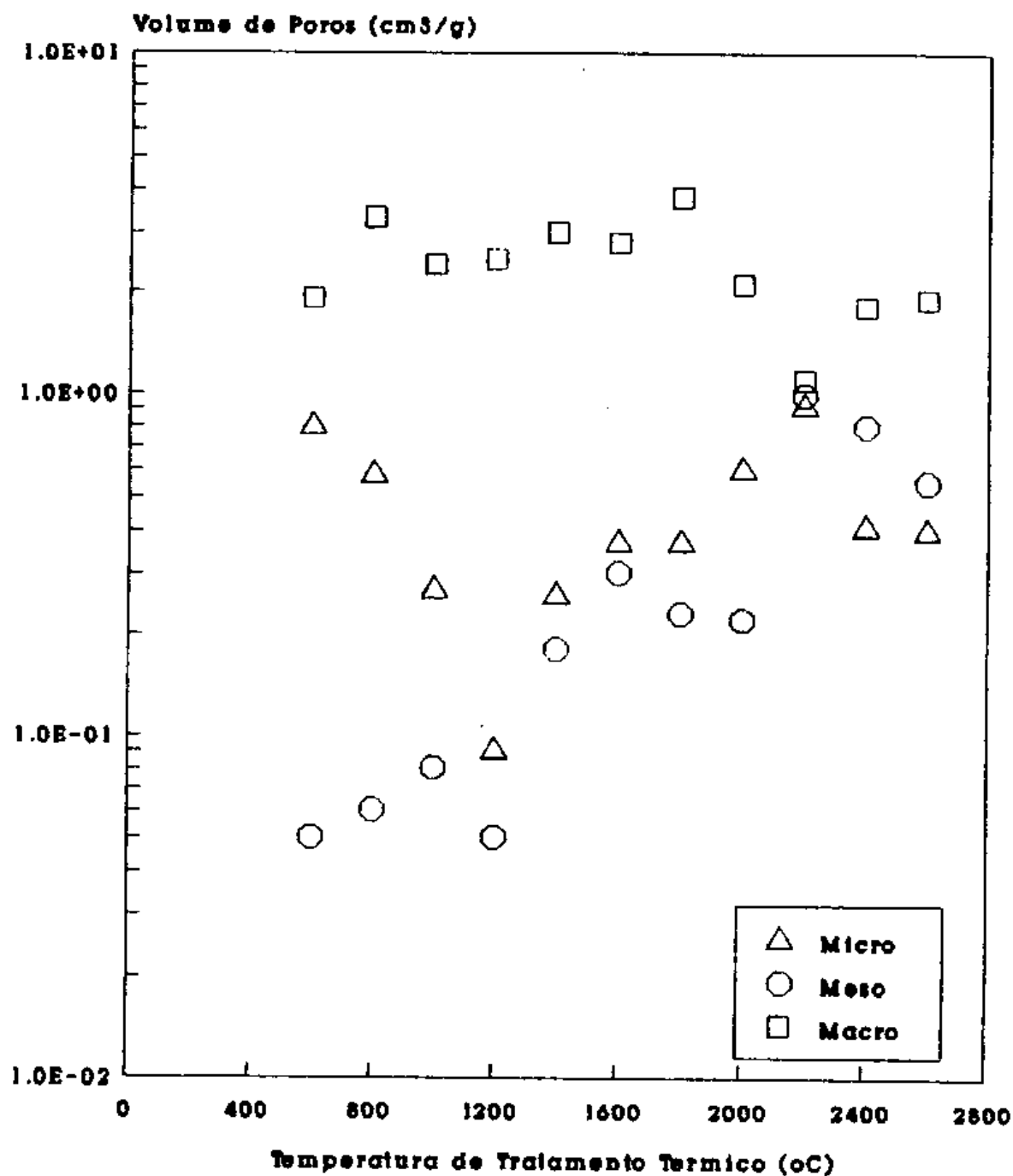


Figura III.8 - Fração volumétrica parcial dos microporos X_{mi} , dos mesoporos X_{tr} e dos macroporos X_{ma} e porosidade total X_p , em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii.

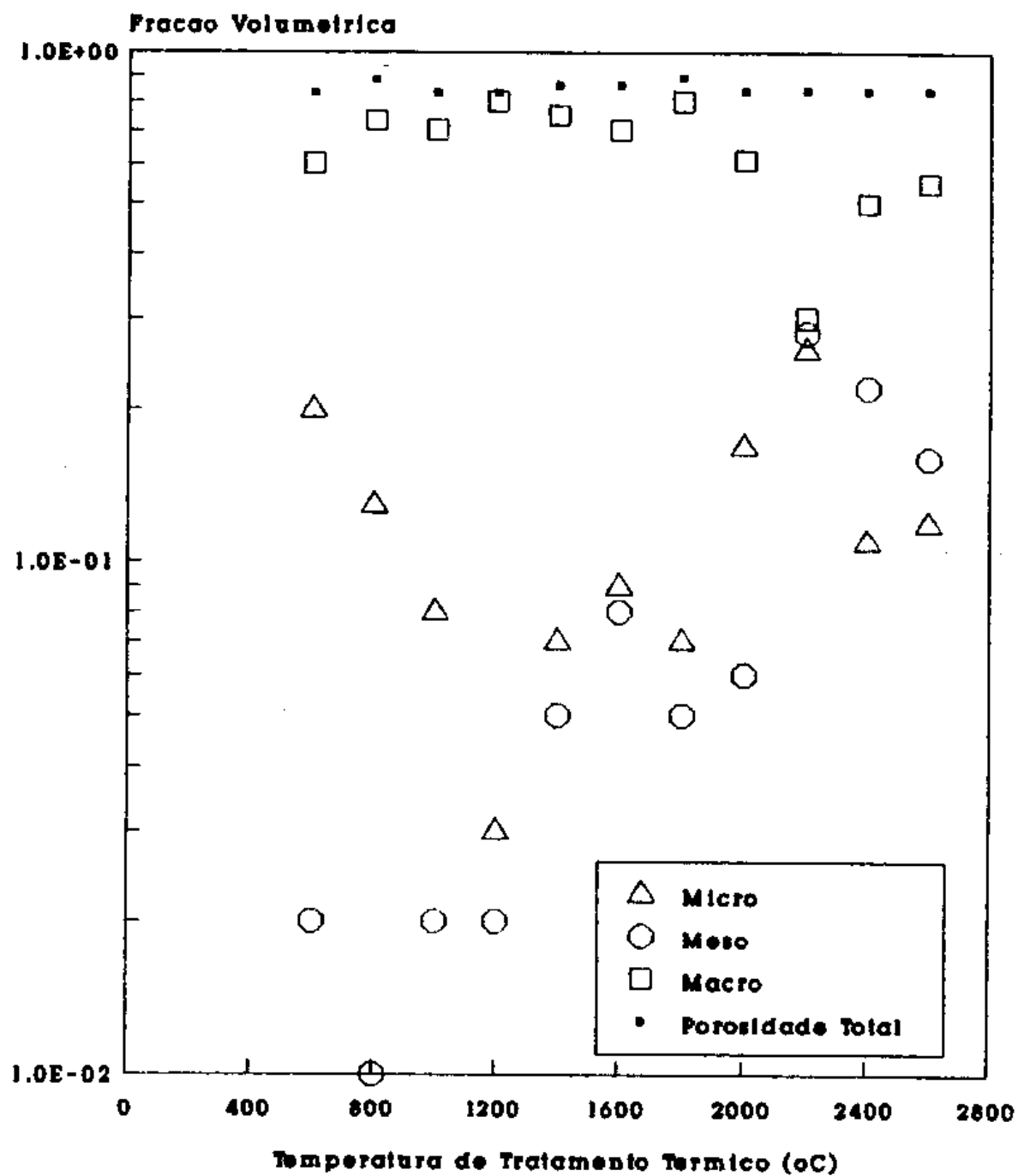
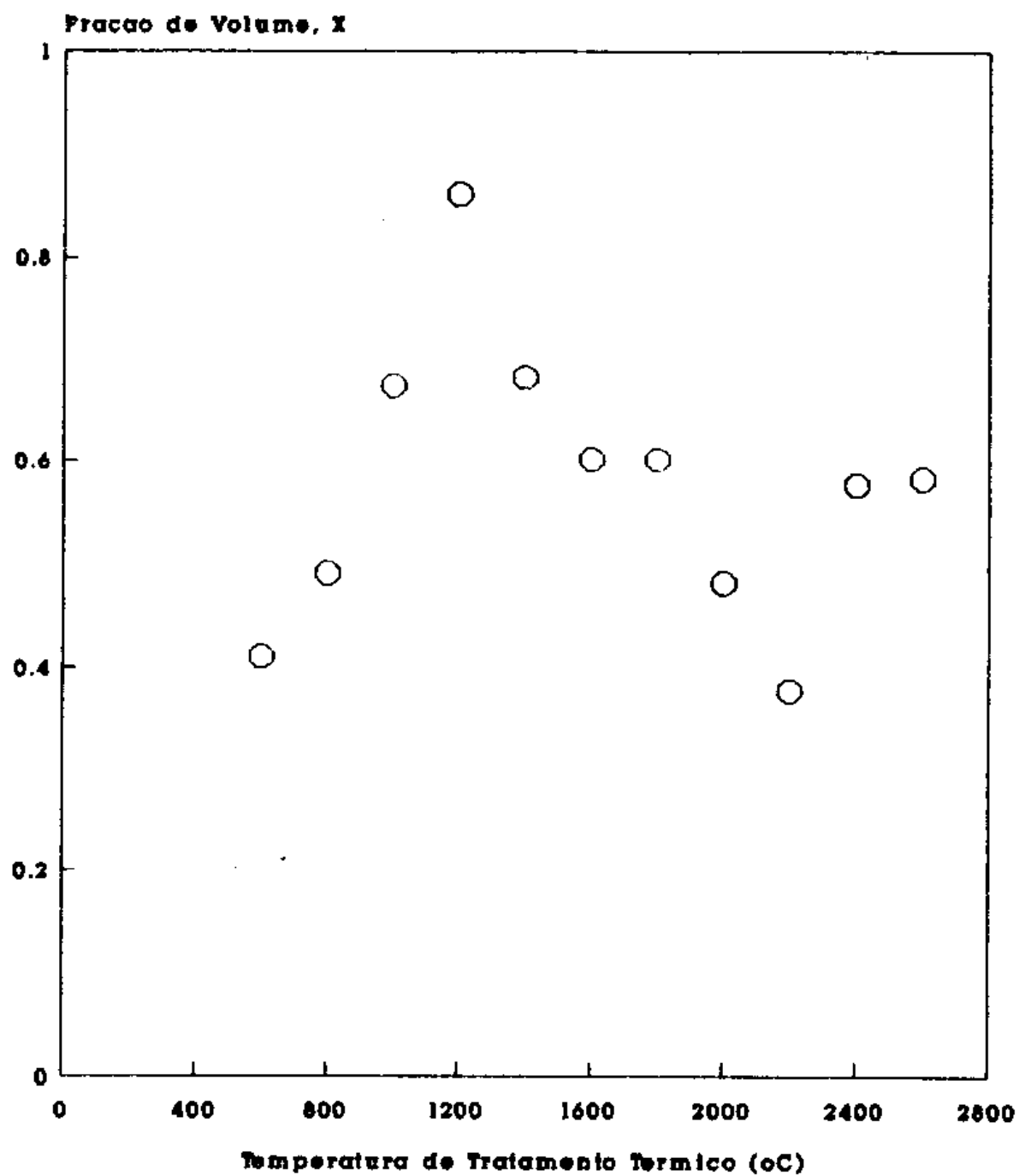


Figura III.9 - Fração de volume X da fase condutora da estrutura granular, em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii.



Discussão:

As madeiras e as plantas em geral são formadas por células alongadas, a maioria na direção longitudinal do caule, que servem para definir sua morfologia, prover a sustentação mecânica e controlar a passagem de líquidos e nutrientes. Embora a formação, a organização e as propriedades dessas células sejam complexas, elas consistem basicamente de três polímeros: a celulose, a hemicelulose e a lignina [46].

Considerando uma amostra de madeira seca, a celulose corresponde aproximadamente a 40-45% da sua massa total, a hemicelulose a 20-30% e a lignina a 20-30%. Além desses componentes, destacam-se outros como os extrativos (~ 10%), formados por uma série de compostos orgânicos e os minerais (~ 1%).

Geralmente, os carvões vegetais produzidos a temperaturas de carbonização menores que 500°C e sob baixas taxas de aquecimento, conservam a estrutura da madeira da qual foi gerado [47]. Quando carbonizado a temperaturas da ordem de 500°C, um bom carvão vegetal tem a seguinte composição: 84,5% de carbono, 2,5% de hidrogênio, 4,4% de oxigênio, 1,2% de minério e 7,5% de água.

Como a porosidade criada numa faixa de temperaturas inferiores a 600°C, pela volatilização de materiais constituintes das amostras originais, permanece constante a temperaturas mais elevadas (análise d.1.), das análises a. e

b., pode-se visualizar uma estrutura porosa em que, de 600°C a 1400°C, os micro, meso e macroporos evoluem de uma forma isolada, para em uma fase posterior, em temperaturas mais elevadas, apresentarem interconexões, ficando evidente a propriedade de aglutinação dos microporos já a partir de 600°C. Para explicar esse comportamento dos microporos, é razoável supor que os novos poros decorrentes das coalescências tenham as dimensões médias R encerradas nas faixas: $R_1 \approx R_{mi}$ entre 600°C e 1000°C, R_1 e $R_2 \approx R_{tr}$ entre 1600°C e 2000°C e R_1, R_2 e $R_{tr} \leq R_g \leq R_{ma}$ entre 2200°C e 2600°C.

As dimensões R_1 se explicam pelo fato do R_{mi} crescer com a concomitante diminuição do N_{mi} , não se percebendo nisso qualquer influência sobre os outros poros.

R_2 é justificada em razão dos R_{tr} permanecerem praticamente constantes enquanto os N_{tr} crescem e os N_{mi} decrescem.

Finalmente, R_g pode ser considerada em decorrência da observação de que quando os N_{ma} se projetam para valores bem mais elevados que os apresentados a temperaturas menores que 2200°C, os R_{ma} sofrem uma brusca queda em seus valores médios. Além disso, como a partir de 2200°C, X_{tr} se torna maior que X_{mi} (análise d.4), é forte a indicação de que a parcela dos microporos destinados a coalescer é de tal forma significativa que chega a ser suficiente para formar poros de dimensões tão grandes.

Frente ao fato da evolução dos mesoporos ocorrer

por etapas, conforme foi observado na análise c., pode-se também prever a possibilidade da existência de interconexões do tipo microporos-mesoporos, dando origem a poros de dimensões R_2 e R_9 . Trabalhando com coque de lignina, Otani [30], mesmo sem ter informações específicas sobre a evolução dos mesoporos, concluiu que a temperaturas acima de 1700°C os meso e microporos apresentam interconexões ou coalescências.

A ocorrência de coalescências dos tipos microporos-macroporos, mesoporos-macroporos e microporos-mesoporos-macroporos não pode ser descartada. Entretanto, suas análises são extremamente complexas e os dados disponíveis são insuficientes para realizá-las.

Tal como previsto na seção III.1 e analisado em a. e b., o crescimento do raio de giro dos microporos e a diminuição do número de microporos por unidade de massa dos carvões estão ligados ao processo de coalescência dos microcristalitos. Observa-se então que as coalescências dos microporos devem-se fundamentalmente aos acoplamentos laterais dos microcristalitos, passando também, a partir de 2200°C , a depender significativamente dos empilhamentos dos microcristalitos.

Considerando que os raios de giro dos mesoporos permanecem praticamente constantes entre 600°C e 2600°C , sendo que os N_{tr} são afetados somente a partir de 1800°C , pode-se atribuir à sua evolução uma influência indireta da acomodação dos microcristalitos, dada pelas coalescências dos microporos.

No que diz respeito aos macroporos, a partir de 2200°C, é tão nítida a influência do processo de empilhamento dos microcristalitos sobre os seus R_{ma} e N_{ma} que, além dos efeitos das coalescências dos microporos, discutidos acima para justificar o aparecimento de poros de dimensões R_g , pode-se também assumir que enquanto acontecem os empilhamentos, os macroporos podem ser fragmentados, o que ajuda a explicar tanto a diminuição dos seus raios médios quanto o aumento do seu número.

III.2.2 - Dimensão Fractal

Na seção I.2.2.2.2, foram apresentadas as equações (30) e (31) relativas ao método adotado por Otani e à sugestão de Schmidt, para o cálculo das dimensões fractais das superfícies dos poros. Por comparação direta com a equação (5) da seção I.2.2.1, que representa as contribuições dos micro, meso e macroporos à intensidade total dos raios-X espalhados a baixos-ângulos, observa-se que a equação (30) pode ser relacionada com o seu primeiro termo, referente ao espalhamento produzido pelos macroporos, enquanto que a equação (31) possui mais um termo que corresponde ao espalhamento dos microporos.

Devido a ausência de um termo intermediário na equação (31), relativo ao espalhamento produzido pelos mesoporos, pode-se atribuir ao seu segundo termo as contribuições dos micro e mesoporos visto que, conforme

discutido na seção anterior, a evolução dos mesoporos, no que diz respeito aos seus N_{tr} , R_{tr} e S_{tr} , deve-se às coalescências dos microporos. Portanto, a influência do segundo termo termina sendo entendida como a de um termo adicional de correção das intensidades espalhadas pelos macroporos, devido unicamente aos microporos. Esta interpretação converge para o modelo de Kalliat [08] que afirma que para carvões vegetais, somente duas classes de poros (microporos e macroporos) devem ser consideradas.

A figura III.10 mostra as dimensões fractais obtidas pelos métodos de Otani e de Schmidt, em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões. Nela, se observa que os valores de D obtidos pela equação (30) se tornam quase sempre reduzidos quando determinados pela equação (31). Esse efeito pode ser justificado pelo fato de que as áreas superficiais específicas dos microporos são extremamente maiores que as dos macroporos e, de que devido ao seu tamanho, os microporos devem apresentar menos imperfeições em suas superfícies que os macroporos. Assim, quando é considerada a correção devido aos microporos, os valores das dimensões fractais são reduzidos, refletindo um alisamento médio das superfícies dos macroporos.

Se for tomado em conta que as interfaces poros-matriz são produzidas pelos planos da estrutura turbostrática e que, com o aumento das temperaturas de tratamento térmico dos carvões, os microcristalitos se orientam a procura de um melhor ordenamento, espera-se que os

microporos apresentem as suas superfícies cada vez mais lisas.

Desconsiderando na figura III.10 os valores de D obtidos pela equação de Schmidt às TTT iguais a 1200°C e 1600°C , observa-se que após 2200°C , as dimensões fractais dos macroporos sofrem uma brusca diminuição, o que, novamente, torna evidente a formação de poros de dimensão R_g a partir das coalescências dos microporos.

Como a equação (31) fornece as dimensões fractais dos macroporos, considerando as correções devido a existência dos microporos e, indiretamente a dos mesoporos, é esperado que a maiores valores de D , estejam associados maiores valores da área superficial específica total. Isto é mostrado na figura III.11, de onde, foram retirados os pontos correspondentes às TTT de 1200°C e de 1600°C . O ponto correspondente à TTT de 600°C também foi retirado por apresentar uma S_{total} muito grande.

Figura III.10 - Dimensões fractais, obtidas pelos métodos de Otani e de Schmidt, em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii.

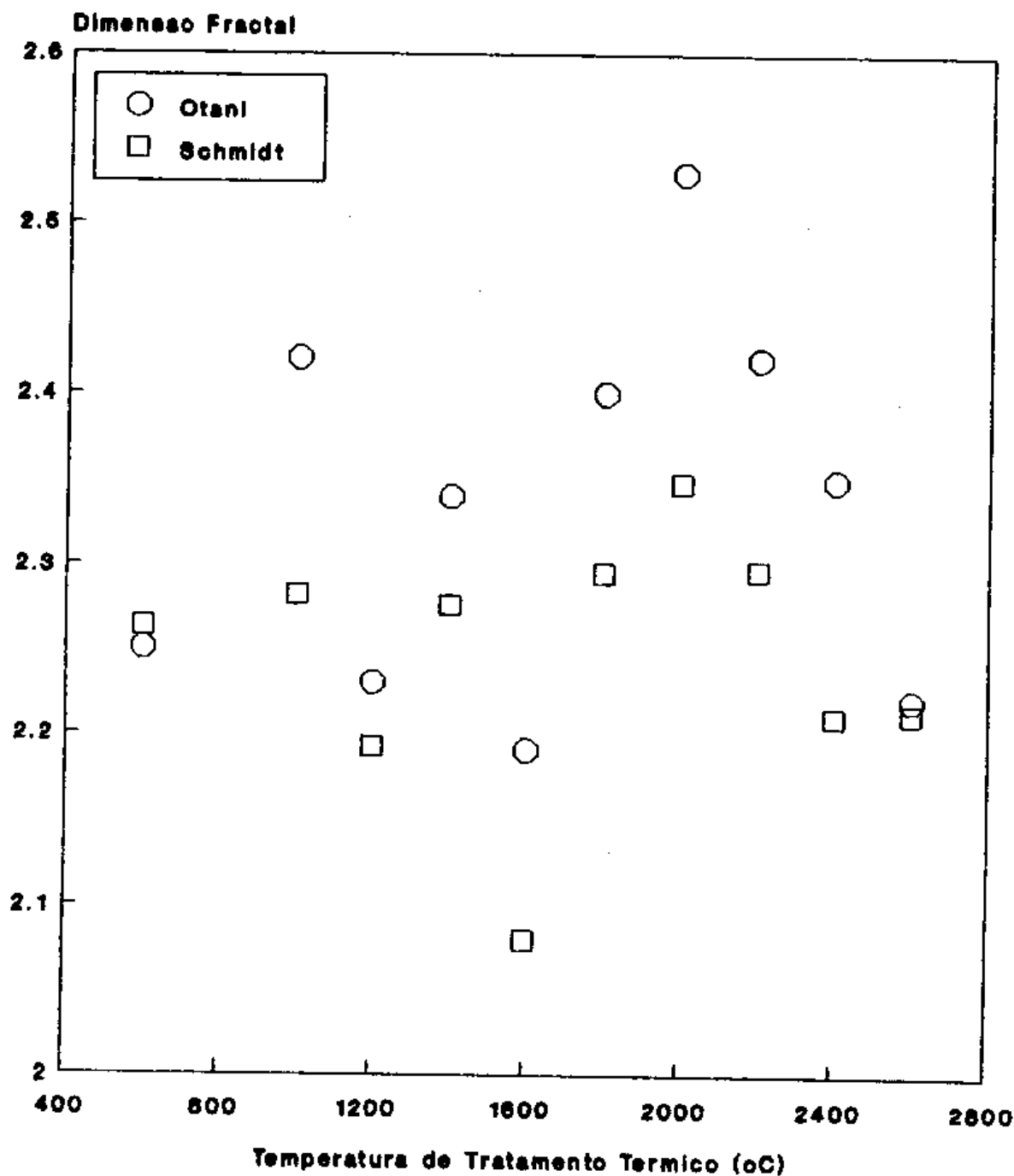
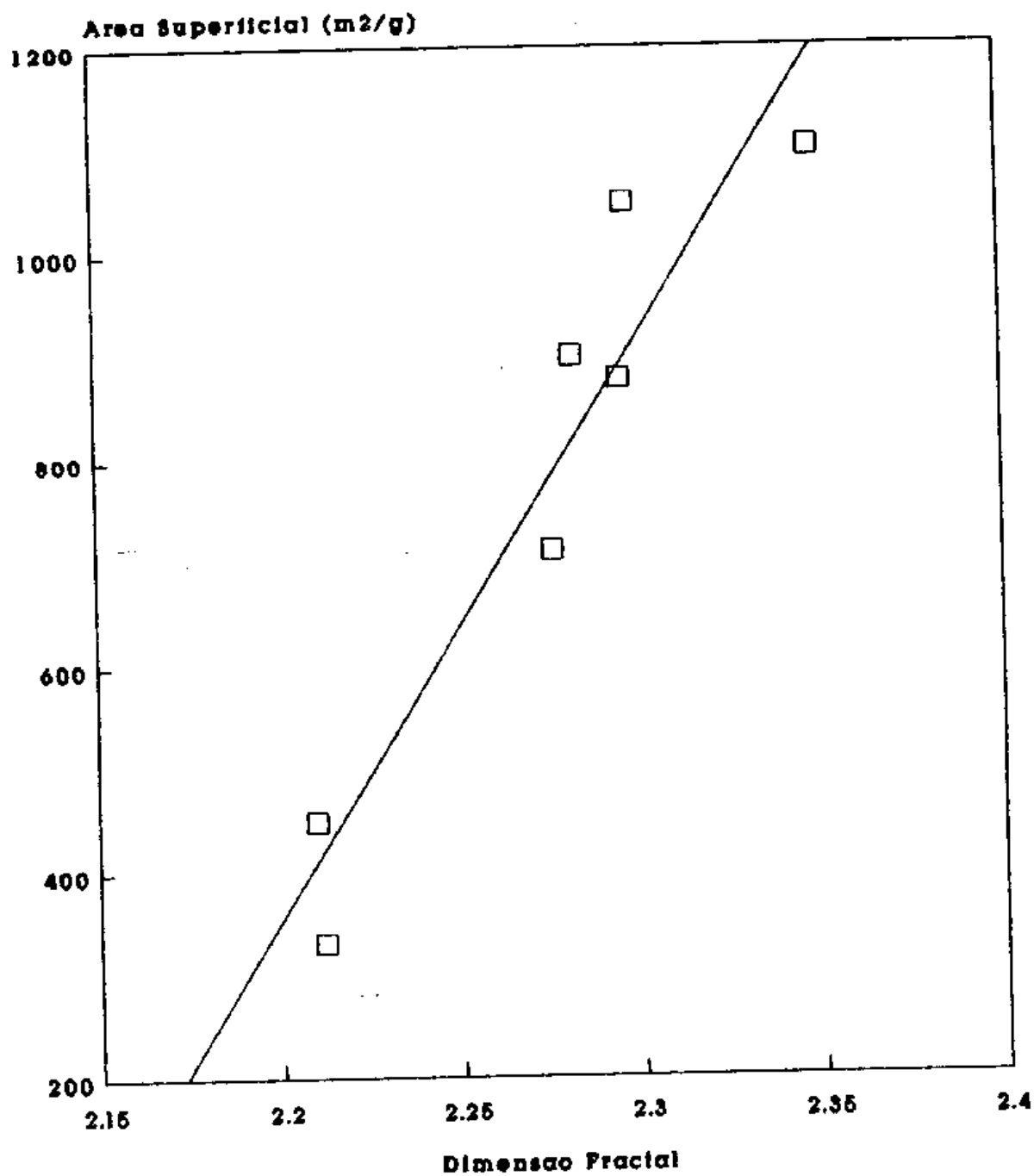


Figura III.11 - Área superficial específica total, obtida pelo método de Kalliat-Kwak-Schmidt, em função da dimensão fractal obtida pela equação de Schmidt.



A figura III.12 mostra os gráficos das áreas superficiais específicas dos microporos, obtidas pelos métodos de espalhamento de raios-X a baixos-ângulos (SAXS) e de adsorção física do dióxido de carbono, em função das TTT dos carvões.

Dadas as análises a. e b. da seção III.2.1, referentes à evolução dos parâmetros R_{mi} e N_{mi} com o aumento do tamanho dos microcristalitos e, dada a relação entre S_{mi} , R_{mi} e N_{mi} , mostrada na equação (44), o comportamento da área superficial específica dos microporos, obtida pelo método de SAXS é, a menos do ponto correspondente a 1200°C, o esperado. Entretanto, as S_{mi} encontradas pelo método de adsorção física, se mostram crescentes entre 800°C e 1000°C, para, em seguida, decrescerem até a TTT de 1800°C. Esse decréscimo das S_{mi} , certamente se estende até a TTT de 2600°C, pois, o valor calculado a esta temperatura se apresentou como sendo da ordem de 10 m²/g. Esse ponto não foi reportado devido a baixa qualidade da regressão linear dos pontos ($\log^2(P/P_0)$, $\log V$) do diagrama de Dubinin-Radushkevich.

O comportamento da curva das S_{mi} obtidas pelo método de adsorção gasosa é usualmente explicado pela consideração de que, a temperaturas mais baixas, materiais voláteis constituintes das amostras são liberados, novos poros são criados e, conseqüentemente, a microporosidade acessível e a área superficial específica aumentam; por outro lado, a

temperaturas mais altas, ocorre um estreitamento dos acessos aos poros, ocasionando um decréscimo da S_{mi} [32]. Outros autores, Chiche, Durif e Prégermain [48], estudando carvões naturais, chegaram a conclusões similares a estas.

De fato, Hernández [49], afirma que a criação dos poros dos carvões, devido a expulsão dos materiais voláteis, ocorre, de forma significativa, até a temperatura de 1000°C, e isto, aparentemente, justifica o comportamento da curva das S_{mi} obtidas entre 600°C e 1000°C pela técnica de adsorção gasosa. Porém, fazendo uma análise mais minuciosa, deve ser lembrado que a 500°C a quantidade de material volátil presente numa amostra de carvão vegetal é pequena (item Discussão da seção III.2.1) e que, com o aumento da temperatura de carbonização, a cada nova temperatura, essa quantidade se torna menor e, conseqüentemente, os novos poros criados por esse processo, além de serem menores são produzidos em menor quantidade.

Essa realidade não fere o modelo de estrutura porosa, baseado nos resultados dos experimentos de SAXS e proposto como sendo função da dinâmica de crescimento dos microcristalitos, pois, nele, a consideração de que a porosidade total dos carvões se mantém praticamente constante a partir da TTT de 600°C se deve quase que exclusivamente à fração volumétrica parcial correspondente aos macroporos e, observa-se na figura III.8 que, entre 600°C e 1000°C, a fração volumétrica parcial ocupada pelos microporos diminui. Desta forma, percebe-se que nesta faixa de temperaturas, a

influência exercida pelos poros criados pela expulsão de materiais voláteis, sobre a microporosidade, é desprezível, ou seja, o processo de coalescência dos microporos já existentes é predominante.

Assim, é razoável supor que o comportamento da curva das S_{mi} obtidas pela técnica de adsorção gasosa deve-se ao seguinte:

1. Entre 600°C e 1000°C:

1.a Enquanto acontece a volatilização, aumenta o número de canais que permitem ao adsorvato atingir os novos poros criados.

1.b Devido às coalescências dos microcristalitos, deve ocorrer a obstrução de um certo número de canais.

Considerando que o número de obstruções ocorra de forma menos intensa que o aumento do número de canais, esse aumento líquido permite ao adsorvato atingir não somente os novos poros criados mas também outros microporos que, com o aumento da temperatura de carbonização, tal como os novos, têm seu número reduzido mas, sendo maiores em tamanho, contribuem para o aumento da S_{mi} acessível.

2. A temperaturas acima de 1000°C:

2.a A atividade de volatilização é tão baixa que pode ser

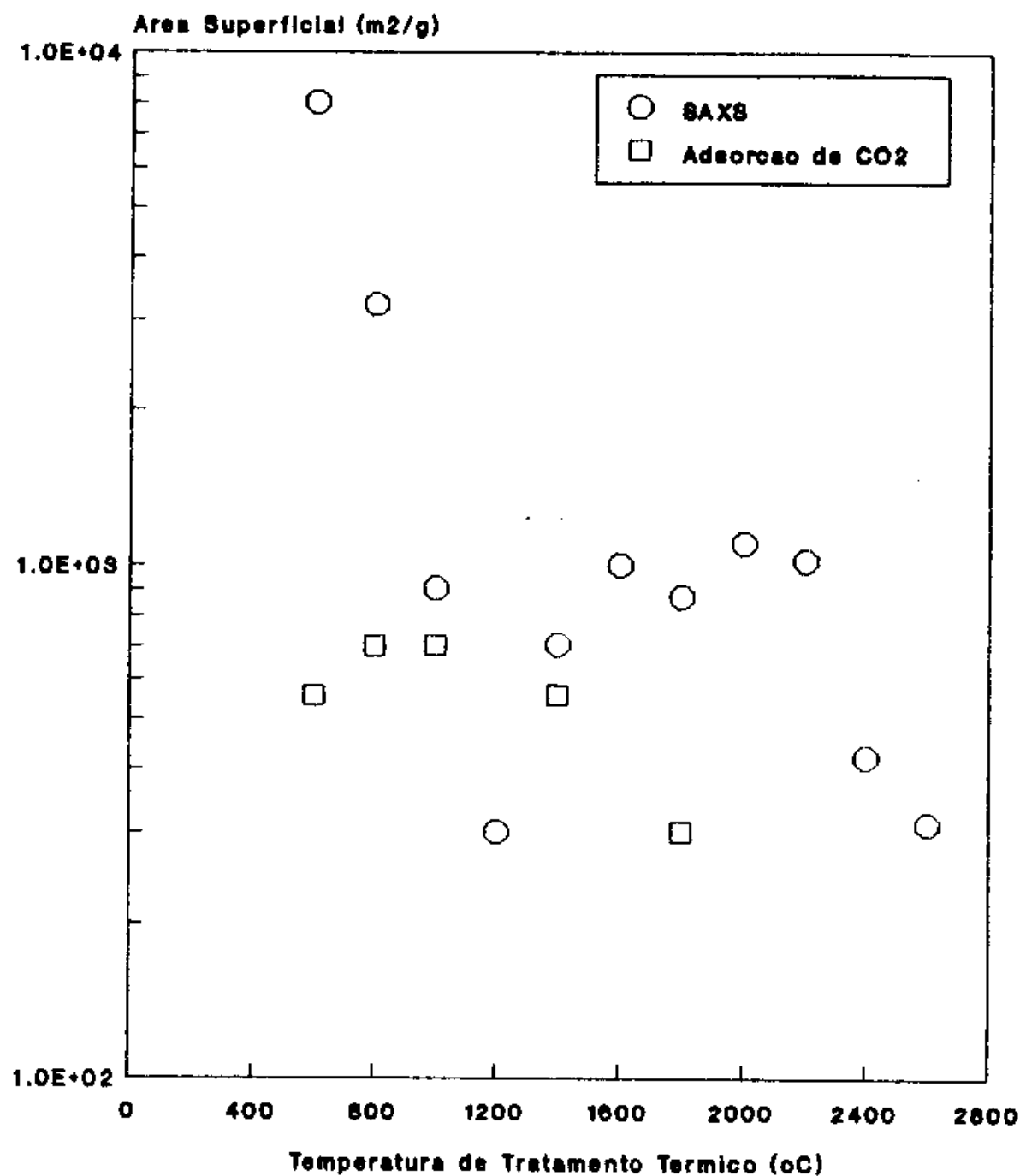
desprezada,

2.b As coalescências dos microcristalitos e o seu ordenamento no sentido de tender a uma estrutura típica do grafite, provocam, além das obstruções, um estreitamento dos canais de acesso aos poros.

Como acima da TTT de 1000°C , praticamente, não são criados novos canais de acesso aos poros, as obstruções e estreitamentos dos canais existentes ocasionam um decréscimo das S_{mi} .

Deve-se ponderar que a temperatura de 1000°C , apontada como sendo até onde a volatilização ocorre de maneira significativa, não é absoluta. Neste trabalho, ela foi assumida em decorrência da verificação de que os parâmetros que caracterizam a estrutura porosa dos carvões de Pinus elliottii evoluem em faixas de temperaturas razoavelmente bem definidas, sendo a primeira delas, entre 600°C e 1000°C . Em outros carvões, esta temperatura pode ser menor ou maior que 1000°C , dependendo do tipo e da quantidade de materiais voláteis presentes nas amostras precursoras.

Figura III.12 - Áreas superficiais específicas dos microporos, obtidas pelos métodos de espalhamento de raios-X a baixos-ângulos (SAXS) e de adsorção física de dióxido de carbono, em função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões de Pinus elliottii.



CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES

IV.1 - Conclusões

IV.2 - Conclusões Complementares

IV.1 - Conclusões

Na seção I.2.2.1, foi visto que a equação (5), assumida por Kalliat, Kwak e Schmidt [109], representa as contribuições individuais dos três tipos de poros à intensidade total dos raios-X espalhados a baixos-ângulos pelos carvões. Através dela, realizando ajustes pelo método de mínimos quadrados, puderam ser obtidos os parâmetros: R_{mi} (relacionado com b), R_{tr} (relacionado com a), S_{tr} , S_{ma} e C_{mi} . Na seção I.2.4, foram feitas as deduções das relações que permitiram a determinação de outros parâmetros: N_{mi} , N_{tr} , N_{ma} , R_{ma} , S_{mi} , V_{mi} , V_{tr} , V_{ma} , X_{mi} , X_{tr} , X_{ma} e X_p .

Este quadro de características dos micro, meso e macroporos, adicionado aos dados relativos ao comportamento das dimensões L_a e L_c dos microcristalitos turbostráticos, tornou possível a realização do estudo da dinâmica da evolução da estrutura porosa, em função das temperaturas de carbonização dos carvões de Pinus elliotii.

Concluiu-se que a evolução da estrutura porosa está intimamente ligada à dinâmica de crescimento dos microcristalitos. Estes, com o aumento da temperatura de tratamento térmico dos carvões, crescem às custas de um processo de coalescências, podendo juntar-se tanto na direção dos planos (acoplamento lateral) quanto na direção normal aos planos (empilhamento). Em concordância com o modelo de estrutura granular proposto por Emmerich [39,40], definida como constituída por microcristalitos, ligações-cruzadas

orgânicas e microporos, tais agrupamentos acabam por provocar as coalescências dos microporos, aumentando seus tamanhos e diminuindo-os em número.

Com base nas análises realizadas, visualizou-se uma estrutura porosa, na qual, os novos poros decorrentes das aglutinações dos microporos tem as dimensões médias encerradas nas faixas: $R_1 \approx R_{mi}$ entre 600°C e 1000°C , R_1 e $R_2 \approx R_{tr}$ entre 1600°C e 2000°C e R_1, R_2 e $R_{tr} \leq R_g \leq R_{ma}$ entre 2200°C e 2600°C , sendo que, as coalescências dos microporos devem-se fundamentalmente aos acoplamentos laterais dos microcristalitos, passando também, a partir de 2200°C , a depender significativamente dos empilhamentos dos microcristalitos.

No que diz respeito aos mesoporos, observou-se que evoluem independentemente dos outros poros até a TTT de 1400°C , sendo que, a partir de 1600°C , são afetados pelas coalescências dos microporos e portanto, sofrem uma influência indireta da acomodação dos microcristalitos. Quanto aos macroporos, a partir de 2200°C , ficou tão evidente a influência do processo de empilhamento dos microcristalitos sobre os seus R_{ma} e N_{ma} que, além dos efeitos dos novos poros de dimensões R_g , pode-se também assumir que eles sofrem fragmentações.

As dimensões fractais das superfícies dos poros dos carvões foram estudadas sob a ótica de uma equação que apresenta um único termo, relativo ao espalhamento dos raios-X pelos macroporos, e de uma segunda equação, idêntica à

primeira mas acrescida de um termo que representa a correção devido a presença dos microporos (e indiretamente, dos mesoporos). Dado que os microporos apresentam menos imperfeições em suas superfícies que os macroporos, imperfeições estas, que, com o aumento das TTT dos carvões devem diminuir, obteve-se como resultado que quando é considerada a correção devido aos microporos, os valores das dimensões fractais são reduzidos, refletindo um alisamento médio das superfícies dos macroporos. É importante ressaltar o fato de que após 2200°C, as dimensões fractais dos macroporos sofreram uma brusca diminuição nos seus valores, o que, novamente, tornou evidente a formação de poros de dimensões R_g a partir das coalescências dos microporos. Uma outra constatação importante é a de que a maiores valores de D, estejam associados maiores valores da área superficial específica total.

A curva das áreas superficiais específicas como função das temperaturas de tratamento térmico dos carvões, quando obtida pelo método de SAXS, se apresenta com a configuração esperada; entretanto, a curva obtida pelo método de adsorção física de CO_2 se mostra com um máximo em 1000°C para somente então decrescer com o aumento das TTT. Para justificar este comportamento inicial, a teoria usual prevê que a liberação de materiais voláteis dará origem a novos poros mas não leva em conta que estes poros, conforme aumenta a TTT, são criados em número e tamanho cada vez mais reduzidos, donde se conclui que o fator realmente importante

no processo é o crescimento do número de canais que permitem ao adsorvato alcançar também outros microporos de tamanhos maiores, que contribuem para o aumento da S_{mi} acessível. Durante esta fase, devido às coalescências dos microcristalitos, deve ocorrer a obstrução de um certo número de canais, o que, entretanto, acontece de forma menos intensa que o aumento do número de canais. A temperaturas acima de 1000°C , praticamente não são criados novos canais de acesso aos poros e as obstruções e estreitamentos dos canais existentes ocasionam um decréscimo das S_{mi} .

Deve ser enfatizado o fato de que, entre 600°C e 1000°C , a influência exercida pelos poros criados pela expulsão de materiais voláteis, sobre a microporosidade, é desprezível, não ferindo assim o modelo de estrutura porosa baseado nos resultados dos experimentos de SAXS e proposto como sendo função da dinâmica de crescimento dos microcristalitos.

IV.2 - Conclusões Complementares

Assumindo que os carvões em estudo obedecem ao modelo de estrutura granular proposto por Emmerich [39,40], das análises d. da seção III.2.1, conclui-se que os mesmos podem ser considerados altamente porosos pois, enquanto Emmerich, baseado em outros estudos da meso e macroporosidade de vários materiais carbonosos encontrou que a fração de volume desta porosidade aberta situa-se na faixa de 5 a 15%, para os carvões de Pinus elliottii foram determinados valores que se situam entre 65 e 81% (análise d.5). Entretanto, apesar dessa diferença, no que se refere à fração volumétrica X da fase condutora da estrutura granular (equação (54)), para as TTT entre 1000°C e 2200°C, enquanto Emmerich [50] encontrou que seus valores se situam entre 50 e 60%, com um crescimento monótono representado por um patamar entre 1200°C e 1800°C, por um método diferente do por ele empregado, foi determinada a faixa de 45 a 70% (análise e.) que, embora apresentando valores de X decrescentes com o aumento das TTT, é bastante próxima da anterior. Estes resultados apresentados pelos componentes das estruturas dos carvões de Pinus elliottii e do endocarpo do babaçu leva a supor que a resistividade elétrica desses materiais não deve depender significativamente de suas porosidade abertas, o que constitui tema para futuros estudos.

APÊNDICES

A.1 - Programa Computacional Para Correção dos Efeitos das Fendas de Colimação Sobre as Intensidades dos Raios-X Espalhados a Baixos-Ângulos

A.2 - Programa Computacional de Ajustes CURFIT - Elaborado na Linguagem QuickBASIC

A.1 - Programa Computacional Para Correção dos Efeitos das
Fendas de Colimação Sobre as Intensidades dos Raios-X
Espalhados a Baixos-Ângulos

SLIT-LENGTH COLLIMATION CORRECTION FOR INFINITE SLIT LENGTH
(REVISED OCTOBER, 1973)

THE ANGULAR INCREMENT IS A MILLIRADIANS. THE INTENSITY VALUES $FF(I)$ ARE GIVEN FOR SCATTERING ANGLES FROM $A*JO$ THROUGH $A*IMAX$. (THE FORTRAN SYMBOL $*$ IS USED TO DENOTE MULTIPLICATION). FIVE INTENSITY VALUES ARE PUT ON EACH CARD IN (5E11.4) FORMAT.

THE PROGRAM CALCULATES CORRECTED INTENSITIES FROM $JO*A$ MILLIRADIANS THROUGH $N1*A$ MILLIRADIANS WITH AN ANGULAR INCREMENT $N2*A$ MILLIRADIANS. CORRECTED INTENSITIES ARE COMPUTED NEXT FROM $(N1 + N4)*A$ MILLIRADIANS THROUGH $N3*A$ MILLIRADIANS WITH AN INCREMENT $N4*A$. AND THEN FROM $(N3 + N6)*A$ MILLIRADIANS THROUGH $N5*A$ MILLIRADIANS WITH AN INCREMENT $N6*A$. PROVIDED $N5$ DOES NOT EXCEED $IMAX$. CORRECTED INTENSITIES ARE NOT CALCULATED FOR ANGLES EXCEEDING $IMAX*A$ MILLIRADIANS. REGARDLESS OF THE VALUES OF THE NUMBERS ON CARD 3 BELOW. (THIS $IMAX$ VALUE IS THE VALUE FOR THE CURVE BEING CORRECTED.)

IN THE USE OF THIS PROGRAM, THE CARDS ARE ARRANGED AS FOLLOWS.

CARD 1. A AND $M2$. ($M2$ IS THE SECOND MOMENT OF THE WIDTH WEIGHTING FUNCTIONS. SEE: T.R. TAYLOR AND P.W. SCHMIDT, ACTA PHYSICA AUSTRIACA, VOL. XXV, P. 294, (1967).)

IF $M2$ IS SET AT 0.0 NO WIDTH CORRECTION IS DONE.
 $B1$ IS USED IN THE PROGRAM TO REPRESENT $M2$.

CARD 2. JO AND $IMAX$. (THE VALUE OF JO ON THIS CARD MUST EQUAL THE SMALLEST JO VALUE WITH ANY OF THE SCATTERING CURVES BEING CORRECTED. THE $IMAX$ VALUE ON THIS CARD MUST EQUAL THE LARGEST $IMAX$ VALUE USED FOR ANY OF THE CURVES BEING CORRECTED.)

CARD 3. $N1$, $N2$, $N3$, $N4$, $N5$, $N6$, $N7$. ($N7$ IS THE LARGEST JO FOR ANY OF THE CURVES BEING CORRECTED.)

CARD 4. JO AND $IMAX$ FOR THE FIRST CURVE, ZB . (ZB IS ANY 40 CHARACTER LABEL TO IDENTIFY THIS CURVE.)

CARD 5. THE FIRST CARD OF THE SET OF CARDS WITH THE INTENSITIES $FF(I)$

THE OTHER CARDS FOR THIS CURVE THEN FOLLOW. FOR EXAMPLE, IF THERE ARE 80 $FF(I)$ IN THE FIRST CURVE, WITH THE FIRST POINT CORRESPONDING TO A MILLIRADIANS, THEN $IMAX = 80$, AND $JO = 1$. $JO*A$ SHOULD ALWAYS EQUAL THE ANGLE (IN MILLIRADIANS) CORRESPONDING TO THE FIRST DATA POINT. THERE WOULD BE 16 CARDS IN THIS SET. FOR EACH SUCCEEDING CURVE, THE SET OF $FF(I)$ CARDS IS PRECEDED BY A CARD GIVING JO , $IMAX$, AND ZB FOR THIS CURVE.

AFTER THE LAST CURVE HAS BEEN CORRECTED, THE COMPUTER GIVES A STATEMENT INDICATING THAT THE END ON THE DATE HAS BEEN REACHED.

USUALLY IT IS MOST CONVENIENT TO HAVE THE VALUES OF $N3$ AND $N5$ BE AT LEAST AS LARGE AS $N1$ AND $N3$, RESPECTIVELY, WITH $N2$ AND $N4$ BEING NO LESS THAN $N4$ AND $N6$, RESPECTIVELY. HOWEVER, THESE CONDITIONS ARE NOT NECESSARY. FOR EXAMPLE, IF CORRECTED VALUES ARE DESIRED ONLY FOR A SINGLE ANGULAR INCREMENT, THE APPROPRIATE VALUES OF $N1$ AND $N2$ CAN BE CHOSEN,

```

C   AND N3, N4, N5 AND N6 CAN ALL BE SET EQUAL TO ZERO, OR THESE POSITIONS
C   CAN BE LEFT BLANK ON CARD 3.
C   THE LARGEST VALUES ALLOWED FOR THE NUMBERS ON CARDS 2, 3, AND 4 ARE
C   DETERMINED BY THE DIMENSION STATEMENT AT THE BEGINNING OF THE
C   PROGRAMS. (THIS STATEMENT CAN BE CHANGED WHEN NECESSARY.) NO IMAX VALUE
C   ON CARDS 2 OR 4 CAN EXCEED 200, AND NO INPUT CURVES CAN HAVE MORE THAN
C   200 DATA POINTS, ACCORDING TO THE DIMENSION STATEMENT USED IN THIS
C   PROGRAM. WITH THE NUMBER 60 USED IN THE SECOND SUBSCRIPT OF TCI,JJ) IN
C   THE DIMENSION STATEMENT, CORRECTED INTENSITIES CAN BE CALCULATED AT UP
C   TO 60 ANGLES.
C   THE ANGLES AT WHICH CORRECTED DATA ARE OBTAINED ARE SPECIFIED BY
C   THE NUMBERS ON CARDS 2, 3, AND 4.
C   FOR INFINITELY LONG SLITS, THE QUANTITY UIJ, WHICH IS DEFINED IN
C   THE FOURTH STEP AFTER STEP 104, IS A CONSTANT. EXCEPT FOR SOME TYPES OF
C   MEASUREMENT OF THE ABSOLUTE INTENSITY, ANY CONVENIENT VALUE OF THIS
C   CONSTANT CAN BE USED. (IN THIS PROGRAM, UIJ WAS CHOSEN TO SIMPLIFY THE
C   FORM OF SOME OF THE TEST FUNCTIONS.)
C   THE CONSTANTS L0, L1, AND L2 IN THE INPUT AND OUTPUT STATEMENTS
C   MUST BE DEFINED AT THE BEGINNING OF THE PROGRAM.
C   IN STEP 103, ALOG IS A NATURAL LOGARITHM. THIS NOTATION MAY HAVE TO
C   BE CHANGED FOR SOME COMPUTERS.
C   DIMENSION T(220,60), F(200), FF(200), ZB(10)
C   DOUBLE PRECISION SJ1(220), SJ2(220), SJ3(220), A, B, C,
1  D, E, DD, EE, UIJ, V32IJ, V33IJ, T31IJ, DEL51, DEL52, DEL53,
2  DEL42, VV, VW11(10), VW12(10), VW13(10), VW14(10), VW15(10),
3  VW21(10), VW22(10), VW23(10), VW24(10), VW25(10), VW26(10),
4  VW16(10)
C   L0=5
C   L1=6
C   L2=7
1  FORMAT (F6.4,F20.4)
2  FORMAT (2I4)
3  FORMAT (7I4)
4  FORMAT (//4X,'ANGLE(RAD)',8X,'CORRECTED INT.',6X,'WIDTH CORR.',7X,'
1  MEASURED INT.',5X,'ERROR'/)
5  FORMAT (5E11.4)
6  FORMAT (1X,F14.8,2X,E20.8,3E18.6)
7  FORMAT (5X,F10.6,4E15.6)
C   =====
C   COMPUTATION OF LEAST SQUARES FIT TIJ
C   =====
C   READ (L0,1) A,B1
C   READ (L0,2) J0,IMAX
C   READ (L0,3) N1, N2, N3, N4, N5, N6, N7
C   N = N1
C   NN = N2
C   J00 = J0
C   JJ = 0
100 DO 115 J = J0, N, NN
C   IM = IMAX - J + 12
C   JJ = JJ + 1
C   DO 102 I = 6, 10
C   SJ1(I) = 0.00D+00
C   SJ2(I) = 0.00D+00

```

```

102 SJ3(I) = 0.00D+00
   B = J
   IM1 = IM + 1
   DO 104 I = 11, IM1
   C = I - 10
   D = C*C + (2.D+00)*C*B
   E = (C - 1.D+00)*(C - 1.D+00) + 2.D+00*B*(C - 1.D+00)
   DD = DSQRT(D)
   EE = DSQRT(E)
103 SJ1(I) = DLOG((C + B + DD)/(C + B - 1.D+00 + EE))
   SJ2(I) = (C + B - 0.5D+00)*SJ1(I) - DD + EE
104 SJ3(I) = 0.5D+00*((C + B)**2 - 1.0D0/3.0D0 + 0.5D0*B**2)*SJ1(I)
   1 - 0.75D0*(C + B)*DD + (0.75D0*(C + B) + 0.25D0)*EE
   IF (J - J00 - 1) 105, 106, 107
105 IMIN = 12
   GO TO 108
106 IMIN = 11
   GO TO 108
107 IMIN = 10
108 IF (J - N7 - 1) 109, 110, 111
109 VW11(JJ) = (-378.D0*SJ3(11) - 504.D0*SJ3(12) - 474.D0*SJ2(11)
   1 - 120.D0*SJ2(12) - 474.D0*SJ1(11) + 120.D0*SJ1(12))/756.D0
   VW12(JJ) = (462.D0*SJ3(11) + 126.D0*SJ3(12) + 276.D0*SJ2(11)
   1 + 150.D0*SJ2(12) + 186.D0*SJ1(11) + 30.D0*SJ1(12))/756.D0
   VW13(JJ) = (462.D0*SJ3(11) + 336.D0*SJ3(12) + 186.D0*SJ2(11)
   1 + 96.D0*SJ1(11) - 120.D0*SJ1(12))/756.D0
   VW14(JJ) = (-378.D0*SJ3(11) + 126.D0*SJ3(12) + 96.D0*SJ2(11)
   1 - 150.D0*SJ2(12) + 96.D0*SJ1(11) - 120.D0*SJ1(12))/756.D0
   VW15(JJ) = (-294.D0*SJ3(11) - 504.D0*SJ3(12) - 414.D0*SJ2(11)
   1 + 120.D0*SJ2(12) - 234.D0*SJ1(11) + 240.D0*SJ1(12))/756.D0
   VW16(JJ) = (210.D0*SJ3(11) + 210.D0*SJ3(12) + 180.D0*SJ2(11)
   1 - 30.D0*SJ2(12) + 90.D0*SJ1(11) - 90.D0*SJ1(12))/756.D0
110 VW21(JJ) = (-504.D0*SJ3(11) - 120.D0*SJ2(11) + 120.D0*SJ1(11))/756.D0
   VW22(JJ) = (126.D0*SJ3(11) + 150.D0*SJ2(11) + 30.D0*SJ1(11))/756.D0
   VW23(JJ) = (336.D0*SJ3(11) - 120.D0*SJ1(11))/756.D0
   VW24(JJ) = (126.D0*SJ3(11) - 150.D0*SJ2(11) - 120.D0*SJ1(11))/756.D0
   VW25(JJ) = (-504.D0*SJ3(11) + 120.D0*SJ2(11) + 240.D0*SJ1(11))/756.D0
   VW26(JJ) = (210.D0*SJ3(11) - 30.D0*SJ2(11) - 90.D0*SJ1(11))/756.D0
111 DO 115 I = IMIN, IM
   C = I - 12
   UIJ = .6366198D03/A
   V32IJ = SJ2(I-1) - 2.D0*SJ2(I-2) + SJ2(I-3)
   V33IJ = SJ3(I) - 3.D0*SJ3(I-1) + 3.D0*SJ3(I-2) - SJ3(I-3)
   T31IJ = UIJ*(SJ1(I-1) - SJ1(I-2) + V32IJ + V33IJ)
   DEL51 = SJ1(I+1) - 5D0*SJ1(I) + 10D0*SJ1(I-1) - 10D0*SJ1(I-2)
   1 + 5D0*SJ1(I-3) - SJ1(I-4)
   DEL52 = SJ2(I+1) - 5D0*SJ2(I) + 10D0*SJ2(I-1) - 10D0*SJ2(I-2)
   1 + 5D0*SJ2(I-3) - SJ2(I-4)
   DEL53 = SJ3(I+1) - 5D0*SJ3(I) + 10D0*SJ3(I-1) - 10D0*SJ3(I-2)
   1 + 5D0*SJ3(I-3) - SJ3(I-4)
   DEL42 = SJ2(I) - 4D0*SJ2(I-1) + 6D0*SJ2(I-2) - 4D0*SJ2(I-3) + SJ2(I-4)
   VV = - 2D0*DEL51 + DEL52 + 9D0*DEL42 + 7D0*DEL53
115 TC(I,JJ) = T31IJ + (5.*UIJ*VV)/126.
   IF (N - N3) 120, 121, 121

```

```

120 N = N3
    NN = N4
    JO = N1 + N4
    JO1 = JJ - 1
    GO TO 100
121 IF (N - N5) 122, 200, 200
122 N = N5
    NN = N6
    JO = N3 + N6
    JO2 = JJ - 1
    GO TO 100
200 READ (L0,22) JO,IMAX,ZB
    22 FORMAT (2I4,10A4)
    23 FORMAT (1H1,10X,'B1=',E15.6,10X,10A4)
    WRITE (L1,23) B1,ZB
    WRITE (L2,9) ZB
    9 FORMAT (10A4,T71,'BEGIN DATA')
    WRITE (L1,4)
    READ (L0,5) (FF(I), I = JO, IMAX)
C
C
C
=====
                        SLIT WIDTH CORRECTION
=====
    IF (B1 .LE. 0.) GO TO 301
    AA = 756.*A*A
    KW = IMAX - 3
    NW = JO + 2
    DO 305 J = NW,KW
305 F(J) = FF(J) - B1*(FF(J-2)*120. - FF(J-1)*87. - FF(J)*96. - FF(J+1)*12.
    1 + FF(J+2)*60. + FF(J+3)*15.)/AA
    F(J0) = FF(J0) - B1*(330.*FF(J0) - 381.*FF(J0+1) - 264.*FF(J0+2)
    1 + 156.*FF(J0+3) + 354.*FF(J0+4) - 195.*FF(J0+5))/AA
    F(J0+1) = FF(J0+1) - B1*(225.*FF(J0) - 234.*FF(J0+1) - 180.*FF(J0+2)
    1 + 72.*FF(J0+3) + 207.*FF(J0+4) - 90.*FF(J0+5))/AA
    F(IMAX-2) = FF(IMAX-2) - B1*(15.*FF(IMAX-5) + 60.*FF(IMAX-4) - 12.*
    1 FF(IMAX-3) - 96.*FF(IMAX-2) - 87.*FF(IMAX-1) + 120.*FF(IMAX))/AA
    F(IMAX-1) = FF(IMAX-1) - B1*(-90.*FF(IMAX-5) + 207.*FF(IMAX-4) + 72.*
    1 FF(IMAX-3) - 180.*FF(IMAX-2) - 234.*FF(IMAX-1) + 225.*FF(IMAX))/AA
    F(IMAX) = FF(IMAX) - B1*(-195.*FF(IMAX-5) + 354.*FF(IMAX-4) + 156.*
    1 FF(IMAX-3) - 264.*FF(IMAX-2) - 381.*FF(IMAX-1) + 330.*FF(IMAX))/AA
    GO TO 320
301 DO 310 J = JO,IMAX
310 F(J) = FF(J)
C
C
C
=====
                        SLIT LENGTH CORRECTION
=====
320 J000 = JO
    IF (JO - N1) 201, 204, 204
201 NN = N2
    JJ = (JO - J000)/N2
    IF (N1 - IMAX) 202, 203, 203
202 N = N1
    GO TO 220
203 N = IMAX
    GO TO 220

```

```

204 IF (J0 - N3) 205, 208, 208
205 NN = N4
    JJ = J01 + (J0 - N1)/N4
    IF (N3 - IMAX) 206, 207, 207
206 N = N3
    GO TO 220
207 N = IMAX
    GO TO 220
208 NN = N6
    JJ = J02 + (J0 - N3)/N6
    IF (N5 - IMAX) 209, 210, 210
209 N = N5
    GO TO 220
210 N = IMAX
220 DO 230 J = J0, N, NN
    IMAX1 = IMAX + 12 - J
    JJ = JJ + 1
    IF (J - J000 - 1) 221, 222, 223
221 IMIN = 12
    SSS = VW11(JJ)*F(J) + VW12(JJ)*F(J+1) + VW13(JJ)*F(J+2)
    1 + VW14(JJ)*F(J+3) + VW15(JJ)*F(J+4) + VW16(JJ)*F(J+5)
    SUM = - UIJ*SSS
    GO TO 228
222 IMIN = 11
    SSS = VW21(JJ)*F(J-1) + VW22(JJ)*F(J) + VW23(JJ)*F(J+1)
    1 + VW24(JJ)*F(J+2) + VW25(JJ)*F(J+3) + VW26(JJ)*F(J+4)
    SUM = - UIJ*SSS
    GO TO 228
223 IMIN = 10
C =====
C     EVALUATION OF INCERTAINTY RESULTING FROM COUNTING STATISTICS
C     AND COLLIMATION CORRECTION
C =====
C     THE ERROR IS TAKEN INTO ACCOUNT IN THIS PROGRAM. ER2 IS THE SQUARE
C     OF THE INCERTAINTY AND ERROR = 0.67*SQRT(ER2). (SEE B.D. CULLITY,
C     ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION, 1956, ADDISON-WESLEY, READING, MASS.,
C     P.205).
    ER2 = 0.0
    SUM = 0.0
228 DO 229 I = IMIN, IMAX1
    K = J + I - 12
    ER2 = ER2 + F(K)*T(I,JJ)*T(I,JJ)
229 SUM = SUM + F(K)*T(I,JJ)
    X = J
    X = .001*A*X
    ERROR = 0.67*SQRT(ER2)
    WRITE (L2,7) X,SUM,F(J),FF(J),ERROR
230 WRITE (L1,6) X,SUM,F(J),FF(J),ERROR
    IF (N - IMAX) 251, 200, 200
251 IF (N - N3) 252, 261, 261
252 J0 = N1 + N4
    GO TO 205
261 IF (N - N5) 262, 200, 200
262 J0 = N3 + N6

```

GO TO 208
END

A.2 - Programa Computacional de Ajustes CURFIT - Elaborado na Linguagem QuickBASIC

- CURFIT.BAS
- LINGUAGEM QuickBASIC
- ESTE PROGRAMA SE PRESTA A REALIZAR, PELO METODO DE MINIMOS QUADRADOS, O AJUSTE DE DADOS EXPERIMENTAIS (ATE 200 PONTOS) A FUNCOES NAO NECESSARIAMENTE LINEARES (DEFINIDAS PELO USUARIO) COM ATE 5 PARAMETROS DE AJUSTE.
- OS NUMEROS DE PONTOS EXPERIMENTAIS E DE PARAMETROS DE AJUSTE PODEM SER MODIFICADOS DE ACORDO COM AS NECESSIDADES DO USUARIO.
- AS SUBROTINAS curfit, FNchisq, fderiv E matinv E SEUS RESPECTIVOS PARAMETROS SAO DESCRITAS E DISCUTIDAS NO LIVRO: BEVINGTON, P. R.; "DATA REDUCTION AND ERROR ANALYSIS FOR THE PHYSICAL SCIENCES"; McGraw-Hill, NEW YORK, 1969.

```

DECLARE SUB inicializaçao ()
DECLARE SUB principal (niter!)
DECLARE SUB curfit (chisqr!, flamda!)
DECLARE SUB exhibe (chisqr!, iter AS INTEGER)
DECLARE SUB escalax ()
DECLARE SUB escalay ()
DECLARE SUB limpa (nl%)
DECLARE SUB lerarquivo ()
DECLARE SUB nome ()
DECLARE SUB fderiv (i%)
DECLARE SUB matinv (norder%, det!)
DECLARE SUB eixox ()
DECLARE SUB limpat (nl AS INTEGER, nc AS INTEGER, neb AS INTEGER)

```

PROGRAMA PARA AJUSTE DE CURVAS

```

OPTION BASE 1
DEFINT I-N
DIM SHARED DADO(13)
DIM SHARED DADO$(13)
DIM SHARED x(200), y(200), yfit(200), a(5)
DIM SHARED deltaa(5), array%(5, 5)
DIM SHARED sigmaa(5), sigmay(200), aant(5), deriv%(5), ag(5)
DIM SHARED esc(25), tlam
DIM SHARED nomearq$, npts, mode, nfree, nterms, nv(25), amos$, temp$
DIM SHARED mat$, nj, niter!, flag!, nc, nl, neb, chisqr!, iter%
CLEAR
CLOSE

```

WIDTH LPRINT 132

```

ttt = TIMER
TIMER ON
ON TIMER(1) GOSUB display
tlam = 1.5418
niter! = 0
flag! = 0

```

```

inib:
ON ERROR GOTO label15
CALL principal(niter!)
CLS
CALL exibe(chisqr!, iter%)
IF flag! = 1 THEN GOTO inib
LOCATE 24, 61: PRINT "dT = "; (TIMER - ttt); "seg";
END

```

'A cada 1 segundo o tempo e atualizado na linha 20, coluna 70

```

display:
lant = CSRLIN                                'salva linha corrente
cant = POS(0)                                'salva coluna corrente
LOCATE 20, 70: PRINT TIME$;
LOCATE lant, cant                            'restaura posicao anterior

```

```

RETURN

```

===== ARMADILHA DE ERRO =====

```

label15:
SELECT CASE ERR
CASE 11
LOCATE 10, 5
CLS
PRINT "::::DIVISAO POR ZERO::::"
RESUME
CASE 5
LOCATE 10, 2
CLS
PRINT "::::RAIZ QUADRADA DE VALOR NEGATIVO::::"
RESUME
CASE 71
LOCATE 10, 5
CLS
PRINT "::::DRIVE COM PROBLEMA::::"
RESUME inib1
CASE 53
CLS
LOCATE 10,5
PRINT nomearq$
PRINT
PRINT "::::ARQUIVO NAO ENCONTRADO::::"
RESUME inib1
CASE 61
LOCATE 10, 5
PRINT "::::DISCO CHEIO::::"
RESUME inib1

```



```

CASE ELSE
ss = ERR
PRINT "VALOR DO CODIGO = "; ss
RESUME inib1
END SELECT

```

```

inib1:
LOCATE 24, 10
INPUT ; "Deseja continuar (S/N)?, s$
IF s$ = "S" OR s$ = "s" THEN GOTO inib
END

```

``` ===== FNchisq ===== ```

```

DEF FNchisq
chisq# = 0
IF nfree <= 0 THEN
    FNchisq = 0
    GOTO fimch
END IF

```

``` CALCULO DO QUADRADO DE CHI ```

```

FOR i = 1 TO npts
    IF mode < 0 THEN
        IF Y(i) < 0 THEN
            weight# = 1 / (-Y(i))
            GOTO 130
        ELSEIF Y(i) = 0 THEN
            weight# = 1
            GOTO 130
        ELSEIF Y(i) > 0 THEN
            weight# = 1 / Y(i)
            GOTO 130
        END IF
    ELSEIF mode = 0 THEN
        weight# = 1
        GOTO 130
    END IF
    weight# = 1 / sigmay(i) ^ 2
    chisq# = chisq# + weight# * (Y(i) - yfit(i)) ^ 2
NEXT i

```

``` DIVIDE PELO NUMERO DE GRAUS DE LIBERDADE ```

```

free = nfree
FNchisq = chisq# / free
fimch:
END DEF

```

FNfuncao

```
=====
DEFINA AQUI A SUA FUNCAO DE AJUSTE
DEF FNfuncao (i, a)
  h = (4 * 3.141593 / tlam) * SIN(x(i) / 2)
  h1 = a(1) / (h ^ (6 - a(2)))
  h2 = a(3) / ((1 + (a(4) ^ 2) * (h ^ 2)) ^ a(5))
  FNfuncao = h1 + h2
END DEF
=====
```

CURFIT

```
=====
DEFINT I-N
SUB curfit(chisqr, flanda) STATIC
DIM peso(200), alfa#(5, 5), beta(5), b(5)

ON ERROR GOTO label15
PRINT nterms
nfree = npts - nterms
IF nfree <= 0 THEN
  chisqr = 0
  GOTO fimcurfit
END IF
```

..... CALCULO DO PESO

```
FOR i = 1 TO npts
IF mode < 0 THEN
  IF Y(i) < 0 THEN
    peso(i) = 1 / (-Y(i))
  ELSEIF Y(i) = 0 THEN
    peso(i) = 1
  ELSEIF Y(i) > 0 THEN
    peso(i) = 1 / Y(i)
  END IF
ELSEIF mode = 0 THEN
  peso(i) = 1
ELSEIF mode > 0 THEN
  peso(i) = 1 / sigmay(i) ^ 2
END IF
NEXT i
```

..... CALCULO DAS MATRIZES ALFA E BETA

```
FOR j = 1 TO nterms
  beta(j) = 0
  FOR k = 1 TO j
    alfa#(j, k) = 0
  NEXT k
NEXT j
FOR i = 1 TO npts
```

```

        CALL fderiv(i)
        FOR j = 1 TO nterms
            beta(j) = beta(j) + peso(i) * (Y(i) - FNfuncao(i, a)) * deriv#(j)
            FOR k = 1 TO j
                alfa#(j, k) = alfa#(j, k) + peso(i) * deriv#(j) * deriv#(k)
            NEXT k
        NEXT j
    NEXT i
    FOR j = 1 TO nterms
        FOR k = 1 TO j
            alfa#(k, j) = alfa#(j, k)
        NEXT k
    NEXT j

```

..... CALCULO DE CHISQ NO PONTO INICIAL

```

FOR i = 1 TO npts
    ay = FNfuncao(i, a)
    yfit(i) = ay
NEXT i
chisq1 = FNchisq

```

..... CALCULO DA INVERSA DA MATRIZ PARA ENCONTRAR NOVOS PARAMETROS

171:

```

FOR j = 1 TO nterms
    FOR k = 1 TO nterms
        array#(j, k) = alfa#(j, k) / SQR(alfa#(j, j) * alfa#(k, k))
    NEXT k
    array#(j, j) = 1 + flamda
NEXT j
CALL matinv(nterms, det)
FOR j = 1 TO nterms
    b(j) = a(j)
    FOR k = 1 TO nterms
        b(j) = b(j) + (beta(k) * array#(j, k) / SQR(alfa#(j, j) * alfa#(k, k)))
    NEXT k
NEXT j
PRINT "Novos Parametros",
FOR i = 1 TO nterms
    ag(i) = a(i)
    a(i) = b(i): PRINT a(i),
NEXT i
FOR i = 1 TO nterms - 1
    LPRINT "a("; i; ")="; " ";
NEXT i
LPRINT "a("; nterms; ")="; a(nterms)

```

..... SE CHI QUADRADO AUMENTA, AUMENTA FLAMDA E TENTA NOVAMENTE

```

FOR i = 1 TO npts

```

```

        yfit(i) = FNfuncao(i, a)
    NEXT i
    FOR i = 1 TO nterms
        a(i) = ag(i)
    NEXT i
    chisqr = FNchisq
    PRINT "chisqs:", chisq1, chisqr
    IF chisq1 < chisqr THEN
        flamda = 10 * flamda
        GOTO 171
    END IF

```

.....
 CALCULO DOS PARAMETROS E DA INCERTEZA


```

    FOR j = 1 TO nterms
        a(j) = bc(j)
        sigmaa(j) = SQR(array#(j, j) / alfa#(j, j))
    NEXT j
    flamda = flamda / 10
    GOTO fimcurfit

```

fimcurfit:

END SUB

=====

APRESENTACAO DOS PONTOS EXPERIMENTAIS E DA CURVA AJUSTADA

=====

.....
 EIXO X


```

DEFINT I-N
SUB eixox STATIC
CALL limpa(21)
DIM ax(200), ay(200), ayfit(200)
FOR j = 1 TO npts
    ax(j) = LOG(x(j))
    ay(j) = LOG(y(j))
    ayfit(j) = LOG(yfit(j))
NEXT j
aymin = 3
aymax = 18
FOR i = 1 TO nj
    j = nv(i)
    LINE (ax(j), aymin) - (ax(j), aymin + .03)
    LINE (ax(j), aymax) - (ax(j), aymax - .03)
    mnv = (64 + (ax(j) - ax(1)) * 470 / (ax(npts) - ax(1))) / 8
    LOCATE 20, mnv
    PRINT USING "##.##"; esc(i)
NEXT i
END SUB

```

.....
 ESCALA DO EIXO X


```

DEFINT I-N
SUB escalax STATIC
CALL limpa(20)
CALL limpa(21)
INPUT "escolha # de divisoes do eixo x = "; ndiv
xint = (LOG(x(npts)) - LOG(x(1))) / ndiv
PRINT "intervalo: "; LOG(x(1)); " / "; LOG(x(npts)); "rad/div. = "; xint
INPUT "escolha valor da primeira marca da escala x"; xpr
INPUT "escolha novo valor de rad/div."; xint
CALL limpa(20): CALL limpa(21): CALL limpa(22): CALL limpa(23)
CALL limpa(24)
j = 1
esc(1) = xpr
WHILE esc(j) <= LOG(x(npts))
  i = 1
  v1 = ABS(LOG(x(1)) - esc(j))
  WHILE ABS(LOG(x(i)) - esc(j)) <= v1
    v1 = ABS(LOG(x(i)) - esc(j))
    nv(j) = i
    i = i + 1
  WEND
  j = j + 1
  esc(j) = xpr + xint * (j - 1)
WEND
nj = j - 1
CALL eixox
END SUB

```

.....
 ESCALA DO EIXO Y


```

DEFINT I-N
SUB escalay STATIC
FOR i = 1 TO 5
  LINE (LOG(x(1)), (i * .2)) - (LOG(x(3)), (i * .2))
  LINE (LOG(x(npts)), (i * .2)) - (LOG(x(npts - 3)), (i * .2))
NEXT i
END SUB

```

.....
 EXIBE CURVA NA TELA


```

DEFINT I-N
SUB exibe (chisqr, iter) STATIC
CLS
SCREEN 2

```

.....
 DEFINE OS LIMITES DO GRAFICO


```

xmin# = LOG(x(1)): xmax# = LOG(x(npts))

```

```

ymin = 3: ymax = 18
WINDOW (xmin#, ymin) - (xmax#, ymax)
VIEW (80, 15) - (550, 150), 0, 1
FOR i = 1 TO npts - 1
    LINE (LOG(x(i)), LOG(yf1t(i))) - (LOG(x(i+1)), LOG(yf1t(i+1)))
    PSET (LOG(x(i)), LOG(Y(i)))
NEXT i
VIEW PRINT 20 TO 24
LOCATE 21, 15: INPUT "Deseja mais iteracoes (s/n)?"; x$
IF x$ = "S" or x$ = "s" THEN
    LOCATE 22, 15
    INPUT "Quantas mais?"; mais
    niter! = niter! + mais
    flag! = 1
    SCREEN 0
    EXIT SUB

```

END IF

CALL escalax: CALL escalay

```

LOCATE 21, 1: PRINT "arquivo = "; nomearq$; " "; "iter ="; iter
LOCATE 22, 1: PRINT "a(1)=", " "; : PRINT USING "#.####^"; a(1);
LOCATE 22, 21: PRINT "s(1)=", " "; : PRINT USING "#.####^"; sigmaa(1);
LOCATE 22, 41: PRINT "a(2)=", " "; : PRINT USING "#.####^"; a(2);
LOCATE 22, 61: PRINT "s(2)=", " "; : PRINT USING "#.####^"; sigmaa(2);
LOCATE 23, 1: PRINT "a(3)=", " "; : PRINT USING "#.####^"; a(3);
LOCATE 23, 21: PRINT "s(3)=", " "; : PRINT USING "#.####^"; sigmaa(3);
LOCATE 23, 41: PRINT "a(4)=", " "; : PRINT USING "#.####^"; a(4);
LOCATE 23, 61: PRINT "s(4)=", " "; : PRINT USING "#.####^"; sigmaa(4);
LOCATE 24, 1: PRINT "a(5)=", " "; : PRINT USING "#.####^"; a(5);
LOCATE 24, 21: PRINT "s(5)=", " "; : PRINT USING "#.####^"; sigmaa(5);
LOCATE 24, 41: PRINT "Chisqr = "; : PRINT USING "##.####"; chisqr;
END SUB

```

FDERIV

DEFINT I-N

SUB fderiv (i) STATIC

FOR j = 1 TO nterms

aj = a(j)

delta = deltaa(j)

a(j) = aj + delta

yf = FNfuncao(i, a)

a(j) = aj - delta

deriv#(j) = (yf - FNfuncao(i, a)) / (2 * delta)

a(j) = aj

NEXT j

END SUB

INICIALIZACAO

DEFINT I-N

SUB inicializacao STATIC

CLS

SCREEN 2

DADOS(1) = "niter"

DADOS(2) = "nterms"

DADOS(3) = "a(1)"

DADOS(4) = "deltaa(1)"

DADOS(5) = "a(2)"

DADOS(6) = "deltaa(2)"

DADOS(7) = "a(3)"

DADOS(8) = "deltaa(3)"

DADOS(9) = "a(4)"

DADOS(10) = "deltaa(4)"

DADOS(11) = "a(5)"

DADOS(12) = "deltaa(5)"

nl = 1: nc = 1: neb = 80

CALL limpat(nc, nl, neb)

INPUT "Voce ja tem os chutes no arquivo DADOS.DAT (S/N)? "; s\$

IF s\$ = "S" OR s\$ = "s" THEN GOTO ini2

nl = 1: nc = 1: neb = 80

CALL limpat(nc, nl, neb)

INPUT "Qual o drive do arquivo ? (A, B, ou C) "; DRIVES

OPEN DRIVES + ":DADOS.DAT" FOR OUTPUT AS #2

PRINT #2, "Os dados a seguir sao os seguintes:niter,nterms,a(1),

deltaa(1),a(2),deltaa(2),a(3),deltaa(3),a(4),deltaa(4),a(5),deltaa(5)"

GOTO ini1

ini2:

INPUT "Qual o drive do arquivo ? (A, B, ou C)"; DRIVES

abre: OPEN DRIVES + ":DADOS.DAT" FOR INPUT AS #2

LINE INPUT #2, t\$

FOR N = 1 TO 12

INPUT #2, DADO(N)

NEXT N

CLOSE #2

nl = 3: CALL limpat(nl, nc, neb)

INPUT "Deseja alterar algum valor (s/n)?"; D\$

IF D\$ = "S" OR D\$ = "s" THEN

CLS

TEXT0: nl = 1

CALL limpat(nl, nc, neb)

PRINT "Digite o indice do dado a alterar (0 encerra alteracoes)"

PRINT " niter (1) = "; DADO(1)

PRINT " nterms (2) = "; DADO(2)

PRINT " a(1) (3) = "; DADO(3)

PRINT " deltaa(1) (4) = "; DADO(4)

PRINT " a(2) (5) = "; DADO(5)

PRINT " deltaa(2) (6) = "; DADO(6)

PRINT " a(3) (7) = "; DADO(7)

PRINT " deltaa(3) (8) = "; DADO(8)

PRINT " a(4) (9) = "; DADO(9)

PRINT " deltaa(4) (10) = "; DADO(10)

PRINT " a(5) (11) = "; DADO(11)

PRINT " deltaa(5) (12) = "; DADO(12)

nl = 16: neb = 40: nc = 40

CALL limpat(nl, nc, neb)

PRINT "Qual indice "; : LOCATE , , 7

INPUT N%

WHILE N% > 0 AND N% < 13

nl = 16: neb = 40: nc = 40

CALL limpat(nl, nc, neb)

PRINT DADO\$(N%); "="; DADO(N%);

nl = 17: CALL limpat(nl, nc, neb)

PRINT "Novo dado = "; : LOCATE , , , 7

INPUT DADO(N%)

LOCATE N% + 1, 32: PRINT DADO(N%)

nl = 17: nc = 40: neb = 40

CALL limpat(nl, nc, neb)

nl = 16: nc = 40: neb = 40

CALL limpat(nl, nc, neb)

PRINT "Qual indice ?"; : LOCATE , , , 7

INPUT N%

WEND

END IF

niter! = DADO(1)

nterms = DADO(2)

a(1) = DADO(3)

deltaa(1) = DADO(4)

a(2) = DADO(5)

deltaa(2) = DADO(6)

a(3) = DADO(7)

deltaa(3) = DADO(8)

a(4) = DADO(9)

deltaa(4) = DADO(10)

a(5) = DADO(11)

deltaa(5) = DADO(12)

OPEN DRIVE\$ + ":" + "DADOS.DAT" FOR OUTPUT AS #2

PRINT #2, t\$

FOR N = 1 TO 12

PRINT #2, DADO(N)

NEXT N

CLOSE #2

CLS

EXIT SUB

ini1:

CALL limpat(nl, nc, neb)

PRINT "De as informacoes solicitadas abaixo";

nl = 3

CALL limpat(nl, nc, neb)

INPUT "Qual o numero de iteracoes "; niter!

nl = 4

CALL limpat(nl, nc, neb)

INPUT "Qual o numero de parametros de ajuste "; nterms

nl = 5

CALL limpat(nl, nc, neb)

INPUT "Qual o valor de a(1) "; a(1)

nl = 6

CALL limpat(nl, nc, neb)

INPUT "Qual o valor de deltaa(1) "; deltaa(1)

nl = 7


```

CALL limpat(nl, nc, neb)
INPUT "Qual o valor de a(2)      "; a(2)
nl = 8
CALL limpat(nl, nc, neb)
INPUT "Qual o valor de deltaa(2) "; deltaa(2)
nl = 9
CALL limpat(nl, nc, neb)
INPUT "Qual o valor de a(3)      "; a(3)
nl = 10
CALL limpat(nl, nc, neb)
INPUT "Qual o valor de deltaa(3) "; deltaa(3)
nl = 11
CALL limpat(nl, nc, neb)
INPUT "Qual o valor de a(4)      "; a(4)
nl = 12
CALL limpat(nl, nc, neb)
INPUT "Qual o valor de deltaa(4) "; deltaa(4)
nl = 13
CALL limpat(nl, nc, neb)
INPUT "Qual o valor de a(5)      "; a(5)
nl = 14
CALL limpat(nl, nc, neb)
INPUT "Qual o valor de deltaa(5) "; deltaa(5)
DADOX(1) = niter!
DADOX(2) = nterms
DADOX(3) = a(1)
DADOX(4) = deltaa(1)
DADOX(5) = a(2)
DADOX(6) = deltaa(2)
DADOX(7) = a(3)
DADOX(8) = deltaa(3)
DADOX(9) = a(4)
DADOX(10) = deltaa(4)
DADOX(11) = a(5)
DADOX(12) = deltaa(5)
FOR N = 1 TO 12
    PRINT #2, DADOX(N)
NEXT
CLOSE #2
CLS
END SUB

```

.....
LER ARQUIVOS
.....

```

DEFINT I-N
SUB lerarquivo STATIC
CALL nome
OPEN nomearg$ FOR INPUT AS #1
FOR i = 1 TO 2
    INPUT #1, t$
NEXT i
INPUT #1, npts, nterms, nfree, mode, nderiv, nmax, epsa, alfa
FOR i = 1 TO npts

```

```
INPUT #1, Y(i), x(i), sigmay(i)
```

```
NEXT i
```

```
CLOSE #1
```

```
END SUB
```

```
.....  
LIMPA
```

```
DEFINT I-N
```

```
SUB limpa (nl) STATIC
```

```
LOCATE nl, 1
```

```
ln% = 80
```

```
PRINT SPACE$(ln%);
```

```
LOCATE nl, 1
```

```
END SUB
```

```
.....  
LIMPAT
```

```
DEFINT I-N
```

```
SUB limpat(nl AS INTEGER, nc AS INTEGER, neb AS INTEGER) STATIC
```

```
LOCATE nl, nc
```

```
PRINT SPACE$(neb)
```

```
LOCATE nl, nc
```

```
END SUB
```

```
=====
```

```
MATINV
```

```
=====
```

```
DEFINT I-N
```

```
SUB matinv (norder, det) STATIC
```

```
DIM ik(5), jk(5)
```

```
det = 1
```

```
.....  
ENCONTRA O MAIOR ELEMENTO DE ARRAY
```

```
FOR k = 1 TO norder
```

```
amax# = 0
```

```
121: FOR i = k TO norder
```

```
FOR j = k TO norder
```

```
IF ABS(amax#) <= ABS(array#(i, j)) THEN
```

```
amax# = array#(i, j)
```

```
ik(k) = i
```

```
jk(k) = j
```

```
END IF
```

```
NEXT j
```

```
NEXT i
```

```
.....  
PERMUTA LINHAS E COLUNAS
```

```
IF amax# = 0 THEN
```

```

        det = 0
        GOTO 1teste
    END IF
    i = ik(k)
    IF i < k THEN
        GOTO 121
    ELSEIF i > k THEN
        FOR j = 1 TO norder
            salve# = array#(k, j)
            array#(k, j) = array#(i, j)
            array#(i, j) = -salve#
        NEXT j
    END IF
    j = jk(k)
    IF j < k THEN
        GOTO 121
    ELSEIF j > k THEN
        FOR i = 1 TO norder
            salve# = array#(i, k)
            array#(i, k) = array#(i, j)
            array#(i, j) = -salve#
        NEXT i
    END IF

```

..... ACUMULA ELEMENTOS DA MATRIZ INVERSA

```

FOR i = 1 TO norder
    IF i <> k THEN
        array#(i, k) = -array#(i, k) / amax#
    NEXT i
    FOR i = 1 TO norder
        FOR j = 1 TO norder
            IF i <> k THEN
                IF j <> k THEN
                    array#(i, j) = array#(i, j) + array#(i, k) * array#(k, j)
                END IF
            NEXT j
        NEXT i
        FOR j = 1 TO norder
            IF j <> k THEN
                array#(k, j) = array#(k, j) / amax#
            NEXT j
            array#(k, k) = 1 / amax#
        det = det * amax#
    NEXT k

```

..... RESTABELECE A ORDENACAO DA MATRIZ

```

FOR i = 1 TO norder
    k = norder - i + 1
    j = ik(k)
    IF j > k THEN

```

```

        FOR i = 1 TO norder
            salve# = array#(i, k)
            array#(i, k) = -array#(i, j)
            array#(i, j) = salve#
        NEXT i
    END IF
    i = jk(k)
    IF i > k THEN
        FOR j = 1 TO norder
            salve# = array#(k, j)
            array#(k, j) = -array#(i, j)
            array#(i, j) = salve#
        NEXT j
    END IF
NEXT i
iteste:
END SUB
,
=====
,
                        LER NOME DO ARQUIVO
=====
,
DEFINT I-N
SUB nome STATIC
xnome:
CALL limpa(22)
INPUT "Nome do arquivo (com drive: e extensao):"; nomearq$
x$ = nomearq$
IF INSTR(nomearq$, ".") = 0 OR INSTR(1, nomearq$, ":") = 0 THEN
GOTO xnome
CALL limpa(22)
END SUB
,
=====
,
                        SUBROTINA PRINCIPAL
=====
,
DEFINT I-N
SUB principal (niter!) STATIC
CLS
IF flag! = 1 THEN GOTO INI3
CALL lerarquivo
CALL inicializacao
PRINT "iter ="; iter, "niter ="; niter!
flag! = 0
iter = 0
PRINT "nterms ="; nterms
flamda = .001      'parametro interno do ajuste
mode = 1          'pesos dos pontos iguais a 1./sigmay(i)^2
CLS
LPRINT "CHUTE INICIAL : "
LPRINT "arquivo = "; nomearq$; " "; "iter = "; iter
LPRINT "  a(1) = "; " "; : LPRINT USING "#.#####^"; a(1);
LPRINT "  s(1) = "; " "; : LPRINT USING "#.#####^"; deltaa(1);
LPRINT "  a(2) = "; " "; : LPRINT USING "#.#####^"; a(2);
LPRINT "  s(2) = "; " "; : LPRINT USING "#.#####^"; deltaa(2)

```

```

LPRINT " a(3)="; " "; : LPRINT USING "#.#####^", a(3);
LPRINT ": s(3)="; " "; : LPRINT USING "#.#####^", deltaa(3);
LPRINT "/ a(4)="; " "; : LPRINT USING "#.#####^", a(4);
LPRINT ": s(4)="; " "; : LPRINT USING "#.#####^", deltaa(4);
LPRINT " a(5)="; " "; : LPRINT USING "#.#####^", a(5);
LPRINT ": s(5)="; " "; : LPRINT USING "#.#####^", deltaa(5);
LPRINT "/ Chisqr = "; : LPRINT USING "###.###"; chisqr
GOTO CONTI

```

```

INI3: PRINT "iter="; iter, "niter="; niter!

```

```

flag! = 0

```

```

PRINT "nterms="; nterms

```

```

flamda = .001 'parametro interno do ajuste

```

```

mode = 1 'pesos dos pontos iguais a 1./sigmay(i)^2

```

```

CLS

```

```

LPRINT "CHUTE INICIAL : "

```

```

LPRINT "arquivo = "; nomearq$; " "; "ultima iter = "; iter

```

```

LPRINT " a(1)="; " "; : LPRINT USING "#.#####^", a(1);

```

```

LPRINT ": s(1)="; " "; : LPRINT USING "#.#####^", sigmaa(1);

```

```

LPRINT "/ a(2)="; " "; : LPRINT USING "#.#####^", a(2);

```

```

LPRINT ": s(2)="; " "; : LPRINT USING "#.#####^", sigmaa(2);

```

```

LPRINT " a(3)="; " "; : LPRINT USING "#.#####^", a(3);

```

```

LPRINT ": s(3)="; " "; : LPRINT USING "#.#####^", sigmaa(3);

```

```

LPRINT "/ a(4)="; " "; : LPRINT USING "#.#####^", a(4);

```

```

LPRINT ": s(4)="; " "; : LPRINT USING "#.#####^", sigmaa(4);

```

```

LPRINT " a(5)="; " "; : LPRINT USING "#.#####^", a(5);

```

```

LPRINT ": s(5)="; " "; : LPRINT USING "#.#####^", sigmaa(5);

```

```

LPRINT "/ Chisqr = "; : LPRINT USING "###.###"; chisqr

```

```

CONTI: FOR i = 1 TO npts

```

```

    yfit(i) = FNfuncao(i, a)

```

```

NEXT i

```

```

nfree = npts - nterms

```

```

chisq1 = FNchisq

```

```

FOR i = 1 TO nterms

```

```

    aant(i) = a(i)

```

```

NEXT i

```

```

LOCATE 1, 1

```

```

iteracao:

```

```

PRINT "parametros:"

```

```

FOR i = 1 TO nterms

```

```

    PRINT a(i),

```

```

NEXT i

```

```

iter = iter + 1

```

```

CALL curfit (chisqr, flamda)

```

```

IF chisqr <= 0 THEN GOTO fim

```

```

IF ABS(chisq1 - chisqr) / chisq1 - .0001 <= 0 THEN

```

```

    FOR i = 1 TO nterms

```

```

        IF a(i) = 0 THEN GOTO sailoop

```

```

        erro = (ABS(a(i)) - ABS(aant(i))) / aant(i)

```

```

        IF ABS(erro) - .001 > 0 THEN GOTO label1

```

```

sailoop:

```

```

    NEXT i

```

```

    GOTO saida

```

```

END IF

```

```

label1:

```

```

chisq1 = chisqr
FOR i = 1 TO nterms
    aant(i) = a(i)
NEXT i
    LPRINT " iter = "; iter, " chisqr = "; chisqr
    PRINT " iter = "; iter
IF iter < niter! THEN GOTO iteracao
GOTO saida

```

```

=====
SAIDA DOS RESULTADOS
=====

```

fim:

```

CLS : LOCATE 10, 5
PRINT "chisqr = 0"
LPRINT "chisqr = 0"

```

saida:

```

END SUB

```

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. Warren, B.E.; Phys. Rev., 1941, 59, p. 693.
02. Warren, B.E.; X-Ray Diffraction; Addison-Wesly Publishing Company, 1969.
03. Francisco G. Emmerich - Modelo Granular, Percolação - Resistividade, RSE e Módulo de Elasticidade de Materiais Carbonosos: Aplicação ao Endocarpo de Babaçú Tratado Termicamente até 2200°C - Tese de Doutorado - UNICAMP, 1987, p.52.
04. Barret, C.S.; Estructura de los Metales; Aguilar, Madrid, 1957.
05. von Bastian, C.R., Schmidt, P.W., Szopa, P.S. and McGinnes Jr., E.A., Wood and Fiber 1972, Vol. 4, No. 3, pp. 185-192
06. Casteel, J.L., Pringle, O.A., Lin, J.S., Schmidt, P.W., Slocum, D.H., McGinnes Jr., E.A. and Beall, F.C., Wood and Fiber 1978, 10(1), pp. 6-18.
07. Cutter, B.E., McGinnes Jr., E.A. and Schmidt, P.W., Wood and Fiber 1980, 11(4), pp. 228-232.

08. Kalliat, M., Kwak, C.Y., Schmidt, P.W., Cutter, B.E. and McGinnes, E.A., Wood Sci. Technol. 1983, 17, pp. 241-257.
09. Kalliat, M., Kwak, C.Y. and Schmidt, P.W.; Small-angle X-Ray Investigation of the Porosity in Coals; in "New Approaches to Coal Chemistry"; Blaustein, B.D., Bockrath, B.C. and Friedman, S., eds; ACS Symposium Series, No.169; Amer.Chem.Soc.: Washington, DC, 1981; pp. 3-22.
10. Guinier, A., Fournet, G., Walker, C.B. and Yudowitch, K.L.; Small-Angle Scattering of X-Rays; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1955, p. 17.
11. Referência 10, pp. 3-4.
12. Referência 10, pp. 24-28.
13. Schmidt, P.W., Kalliat, M. and Cutter, B.E.; Small-Angle X-Ray Scattering Investigation of the Effect of Heating Temperature on the Submicroscopic Pore Structure of Wood Charcoal; in "Symposium on Gasification of Chars from Carbonaceous Materials"; Amer.Chem.Soc. Division of Fuel Chemistry: St. Louis, Missouri, April 12, 1984, eq.3.
14. Debye, P., Anderson, H.L. Jr., Brumberger, H.J.; J.Appl.Phys., 1957, 28, pp. 679-683.

15. Bale, H.D., Carlson, M.L. and Schobert, H.H., Fuel 1986, 65, pp. 1185-1189, eq. 13.
16. Schmidt, P.W., J. Appl. Cryst. 1982, 15, pp. 567-569, eq. 14.
17. Referência 16, eq. 12.
18. Referência 09, p. 13, eq. 12.
19. Patel, I.S. and Schmidt, P.W.; J. Appl. Cryst., 1971, 4, pp. 50-55, eq. 1.
20. Referência 10, p. 81.
21. Referência 19, p.53, eq. 2.
22. Kratky, O.; Pure Appl.Chem., 12, 509.
23. Mandelbrot, B.B., The Fractal Geometry of Nature, Freeman, San Francisco, 1982.
24. Pfeifer, P. and Avnir, D., J. Chem. Phys. 1983, 79, pp. 3558-3565.
25. Bale, H.D. and Schmidt, P.W., Phys. Rev. Lett. 1984, 53, pp. 596-599.

26. Rojanski, D., Huppert, D., Bale, H.D., Dacai, X., Schmidt, P.W., Farin, D., Seri-Levy, A. and Avnir, D. - "An Integrated Fractal Analysis of Silica: Electronic Energy Transfer, Small-Angle X-Ray Scattering and Adsorption" - Proceeding of 2nd International Conference on Unconventional Photoactive Materials - Cleveland, Sept., 1985.
27. Referência 10, pp. 78-82.
28. Rojanski, D., Huppert, D., Bale, H.D., Dacai, X., Schmidt, P.W., Farin, D., Seri-Levy, D. and Avnir, D., Phys. Rev. Lett. 1986, 56, pp. 2505-2508.
29. Aurélio Buarque de Holanda Ferreira, Novo Dicionário da Língua Portuguesa, 2^a Ed., Editora Nova Fronteira, Rio de Janeiro, 1986, p. 432.
30. Choyu Otani - Variações Estruturais e de Propriedades Físicas do Coque de Lignina - Tese de Doutorado - IFQSC, USP, 1986, pp. 198-209.
31. Marsh, H. and Siemieniowska, T.; Adsorption of Carbon Dioxide on Carbonized Anthracite. Interpretation by Dubinin Theory; Fuel, London, 1967, 46, pp. 441-457.

32. Gutierrez, M.C., Cukierman, A.L. and Lencoff, N.O.; Study of Subbituminous Coal Chars: Effect of Heat Treatment Temperature on Their Structural Characteristics; J. Chem. Tech., Great Britain, 1988, pp. 85-93.
33. Polanyi, M.; Verth. Dtsch. Phys. Ges., 1914, 16, p. 1012.
34. Polanyi, M.; Trans. Faraday Soc., 1932, 28, p. 316.
35. Gregg, S.J., Sing, K.S.W.; Adsorption, Surface Area and Porosity; Academic Press, Inc., London, 1982, 2nd ed., p. 220, eq. 4.7.
36. Marsh, H. and Siemieniewska, T.; The Surface Areas of Coals as Evaluated from the Adsorption Isotherms of Carbon Dioxide Using the Dubinin-Polanyi Equation; Fuel, London, 1965, 44, p. 355.
37. Referência 32, eq. 3.
38. Referência 30, p.102.
39. Referência 03, pp.48-52.

40. F.G.Emmerich, J.C.Sousa, I.L.Torriani and C.A.Luengo; Applications of a Granular Model and Percolation Theory to the Electrical Resistivity of Heat Treated Endocarp of Babassu Nut; Carbon, 1987, 25, No.3, pp.417-424.
41. Referência 03, pp. 40-42.
42. Lin, J.S., Von Bastian, C.R., Schmidt, P.W.; A Modified Method for Slit-Length Collimation Corretions in Small-Angle X-Rays Scattering; J.Appl.Cryst., 1974, 7, pp. 439-442.
43. Ashcroft, N.M. and Mermin, N.D.; Solid State Physics; Holt, Rinehart and Winston pub.: New York, 1976, p. 4.
44. Handbook of Chemistry and Physics; 57th Edition, Chemical Rubber Pub.Co., Cleveland, Ohio, 1976-1977, p. B-101.
45. Bevington, P.R.; "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences"; McGraw-Hill: New York, 1969, pp.237-240.
46. Referência 03, p.24.
47. Jesus G. Hernández - Propriedades Estruturais e Elétricas de Carvões Brasileiros - Tese de Doutorado - UNICAMP, 1980, p.15.

48. Chiche, P., Durif, S. and Prégermain, S.; Development of the Internal Surface Area of Coal during Carbonization; Fuel, 1965, 44, pp.5-28.
49. Referência 47, p.64.
50. Referência 03, p.57.