

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS GRAFÍTICOS
A PARTIR DA PIRÓLISE DE *Eucalyptus saligna*

Por: Aparecido dos Reis Coutinho

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo

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

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA Tese
DEFENDIDA PELO ALUNO "APARECIDO DOS REIS COUTINHO" E
APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA.

JULHO 27, 1992

Campinas - SP, 1992

Carlos A. Luengo

UNIDADE

IF

NUM. DE FOLHAS:

1/1011CAMP/D

C837D

V

17162

PREÇO:

215/92

C

☐

U

☒

PREÇO

R\$ 20.000,00

DATA

12/08/92

N.º CPD

869/IF

CIM 00028752-9

As três mulheres de minha vida:

à minha esposa Maria Lúcia,
pela sua fé e dedicação...

às minhas filhas Elaine e Fernanda,
pela graça de existirem...

Ao meu Pai Lázaro, minha mãe Benedita e aos irmãos: Geraldo,
Rubens, Maria Aparecida, Antonio, Maria Isabel e Ana Maria, por
estarem sempre presentes.

I

Lista de tabelas

Lista de figuras

Agradecimentos

Vita

ações

Resumo

Abstract

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1- Histórico do desenvolvimento de eletrodos carbônicos	2
1.2- Os eletrodos na indústria como insumo energético	4
1.3- carbônicos de última geração	9
1.4- O carbono e seus derivados	12
1.4.1- O grafite	13
1.4.2- Coques	16
1.4.3- Carbono a partir da madeira	20
1.5- Materiais ligantes	24

CAPÍTULO 2 - MODELOS TEÓRICOS PARA MATERIAIS CARBONOSOS	27
2.1- Teoria de WARREN: a estrutura turbostrática	28
2.2- Materiais carbonosos grafitizáveis e não-grafitizáveis	33
2.3- Modelo granular e teoria da precolação: determinação da fração de volume	36
2.4- Resistividade elétrica	39
2.5- Propriedades mecânicas	43
2.5.1- Determinação do módulo de Young através do modelo granular	47
2.6- Propriedades térmicas	50
2.7- Estrutura porosa	53
2.8- Objetivos do trabalho de tese	58
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	59
3.1- Descrição do método de obtenção dos materiais grafiticos	60
3.2- Preparação e pirólise das amostras de <i>Eucalyptus saligna</i>	64
3.3- Obtenção do material ligante	67
3.4- Preparação de protótipos	71
3.5- Calcinação dos eletrodos verdes	75
3.6- Grafitização do eletrodo calcinado	86
3.7- Técnicas utilizadas na caracterização	93

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	97
4.1 - Balanço de massa do processo de produção dos eletrodos	98
4.2 - Avaliação composicional dos protótipos	100
4.2.1- Análise termogravimétrica	101
4.2.2- Análise imediata	103
4.3 - Determinações estruturais	106
4.3.1- Densidade aparente e densidade real	106
4.3.2- Evolução da porosidade macroscópica média	111
4.3.3- Evolução dos microcristalites através de difração de raios-X	114
4.4- Resistividade elétrica e estrutura granular	121
4.4.1- Medidas da resistividade elétrica em função da temperatura de tratamento térmico	121
4.4.2- A fração condutora da estrutura granular	124
4.5 - Propriedades mecânicas	127
4.5.1- O Módulo de Young e a estrutura granular	127
4.5.2- A tensão de ruptura em função da temperatura de tratamento térmico	130
4.6 - Propriedades térmicas: o coeficiente de expansão térmica	134
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	138
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143

TABELAS

Tabela	Página
1.1- Participações percentuais dos principais componentes nos custos da indústria sidero-metalúrgica	4
2.2- Técnicas utilizadas na determinação das características dos poros	57
3.3- Rendimento do processo de pirólise do <i>Eucalyptus saligna</i>	65
3.4- Análise do material carbonoso resultante da pirólise do <i>Eucalyptus saligna</i>	65
3.5- Propriedades físico-químicas de piches de biomassa e de hulha	69
3.6- Composição granulométrica dos eletrodos verdes	71
3.7- Propriedades físicas do eletrodo verde	73
4.8- Análise imediata dos eletrodos	103
4.9- Porosidade macroscópica média dos eletrodos derivados de biomassa e de coque de petróleo	112

	Página
1.1- Estrutura do grafite sintético com suas respectivas células unitárias	15
2.2- Estrutura de materiais carbonosos proposta por BISCOE & WARREN	32
2.3- Estrutura de materiais carbonosos proposta por FRANKLIN	35
2.4- Diagrama esquemático da estrutura granular efetiva para o cálculo do módulo de Young	48
3.5- Fluxograma para produção de eletrodos carbonosos derivados de biomassa florestal	63
3.6- Equipamento usado para pirólise da madeira	66
3.7- Sistema de compactação à quente da pasta carbonosa eletródica	74
3.8- Sistema de calcinação dos eletrodos verdes	77
3.9- Forno tubular horizontal	77
3.10-Evolução da temperatura do forno tubular horizontal em função do tempo	78
3.11-Perfil de temperatura do forno tubular horizontal em função de seu comprimento	78
3.12-Diagrama em blocos do programador de temperatura controlado por microcomputador	80
3.13-Fluxograma do programa principal para controle e programação de temperatura durante a calcinação	82
3.14-Evolução da temperatura em função do tempo, no processo de calcinação de eletrodos verdes	85
3.15-Evolução da temperatura em função do tempo, mostrando a rampa de aquecimento do forno, no processo de calcinação dos eletrodos verdes	85
3.16-Sistema de tratamento térmico a altas temperaturas	87
3.17-Forno-3000	88

3.18-Evolução da temperatura de tratamento térmico em função da corrente elétrica durante o processo de grafitização dos eletrodos calcinados	92
4.19-Balanço de massa do processo de produção de eletrodos grafíticos a partir da pirólise do <i>Eucalyptus saligna</i>	99
4.20-Rendimento em massa do eletrodo verde e variação percentual relativa da massa em função da temperatura de tratamento térmico	102
4.21-Teor de carbono fixo e teor de voláteis dos eletrodos em função da temperatura de tratamento térmico	105
4.22-Teor de cinzas dos eletrodos em função temperatura de tratamento térmico	105
4.23-Densidade aparente dos eletrodos em função da TTT temperatura de tratamento térmico	109
4.24-Densidade real dos eletrodos em função da temperatura de tratamento térmico	110
4.25-Comportamento da porosidade macroscópica média dos eletrodos em função da temperatura de tratamento térmico	113
4.26-Evolução da posição angular (2θ), referente à linha (002), dos eletrodos, em função da temperatura de tratamento térmico	117
4.27-Espectros da difração de raios-X dos eletrodos em função da temperatura de tratamento térmico	118
4.28-Comportamento da distância interplanar dos eletrodos e de materiais carbonosos em função da temperatura de tratamento térmico	119
4.29-Evolução das dimensões dos microcristalites (L_a, L_c) dos eletrodos em função da temperatura de tratamento térmico	120
4.30-Comportamento da resistividade elétrica dos eletrodos e de materiais carbonosos em função da temperatura de tratamento térmico	123
4.31-Comportamento da fração de volume (X) da estrutura granular dos eletrodos e do coque de babaçu em função da temperatura de tratamento térmico	126

4.32-Comportamento do módulo de Young teórico e experimental dos eletrodos em função da temperatura de tratamento térmico	129
4.33-Tensão de ruptura dos eletrodos em função da temperatura de tratamento térmico	132
4.34-Tensão de ruptura dos eletrodos em função da deformação longitudinal, quando sujeitos a cargas de compressão	133
Comportamento do coeficiente de expansão térmica dos eletrodos em função da temperatura de tratamento térmico	136
4.36-Comportamento do coeficiente de expansão térmica do eletrodo grafitizado à 2700°C em função da temperatura do ensaio.	137

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo, pela Orientação, incentivo e apoio que me foi dedicado durante a realização do trabalho de tese.

À Profa. Dra. Iris Torriani, pelas discussões e facilidades para utilização do Laboratório de Cristalografia, durante as análises de difração de raios-X dos eletrodos.

Ao Prof. Dr. Ricardo Medrano, pelas facilidades para utilização do Laboratório de Ensaaios Mecânicos.

Prof. Dr. Mauro Carvalho, pelas facilidades para utilização dos instrumentos de medida de resistividade elétrica, e pelas sugestões apresentadas após a realização do Seminário Pré-requisito.

Ao Prof. Dr. Aruy Marotta, pelas sugestões apresentadas após a realização do Seminário Pré-requisito e pelas informações sobre a utilização de filtros em medidas de altas temperaturas.

Ao Prof. Dr. Francisco Guilherme Emmerich, pelas sugestões teóricas e auxílio na versão preliminar desta tese.

Ao Prof. Dr. José Otávio Brito, pelas sugestões iniciais sobre a escolha do tema da tese.

À Indústria Asfalto Vitória Ltda., através do Sr. Cosme Marques da Silva, Sr. Eduardo Gomes de Angelo[†], pela colaboração durante a realização das análises do material ligante.

À Indústria Eletrometal S.A., através do Eng. Wagner Luiz Faustino e do Sr. João Luz dos Santos, pela colaboração durante a realização dos ensaios de CTE.

Aos setores de apoio do IFGW: Oficina Mecânica Central, Vidraria, Oficina Vácuo, Oficina Eletrônica, biblioteca, pelo excelente atendimento e profissionalismo na prestação dos serviços especializados.

Ao Prof. Luiz Carlos Antunes Ferreira pelas discussões e grande auxílio durante o desenvolvimento do equipamento de controle e programação de temperatura.

Ao Eng. José Dilcio Rocha, pelas discussões e enorme ajuda durante o processo de obtenção do material ligante.

Aos companheiros do LCA pelo incentivo constante e pela fraterna convivência durante estes anos, em particular: ao Prof. Gerson José dos Santos Ciampi, Jeverson Barbieri, Profa. Cláudia Stekelberg, Eng. Guilherme Bezzon, Edson Mello, Alberto Calandra, Prof. Manoel Guilherme, Prof. Dr. Mário Cencig, Prof. Dr. Francisco dos Santos, e Prof. Dr. José Carlos de Souza.

Aos companheiros do curso de pós-graduação do IFGW, pela luta conjunta e apoio mútuo. Em particular: ao Prof. João Augusto Facin e Prof. Marcos Sasaki.

Aos professores do Depto. de Física e do Centro de Tecnologia da UNIMEP - Universidade Metodista de Piracicaba, por incentivar e compartilhar o anseio da conclusão do trabalho.

A UNIMEP - pelo apoio e liberação para realização da tese.

Às Agências de financiamento: FINEP, CNPq, PETROBRÁS, CAPES, FAP (UNIMEP), as quais foram responsáveis pelo suporte financeiro indispensável para realização do trabalho de tese.

APARECIDO DOS REIS COUTINHO

A) Dados pessoais

Nascimento: 11/11/1956 - Cabo Verde-MG

Filhos: 02

B) Atividades atuais

Profissional: - Professor Universitário (T.I.)

- Vice-Diretor - Centro de Tecnologia - UNIMEP

C) Formação escolar

.1- Técnica: Eletrotécnica, Poços de Caldas-MG

.2- Superior: Física

UNESP - IGCE - Campus de Rio Claro, Rio Claro-SP

.3- Pós-graduação: Mestrado: Energia Nuclear na Agricultura

CENA - Centro de Energia Nuclear na Agricultura - USP

.4- Pós-graduação: Doutorado: Física

Instituto de Física "Gleb Wataghin", Depto de Física Aplicada

Laboratório de Combustíveis Alternativos, UNICAMP - Campinas-SP

.5- Bolsas: CNPq, PETROBRÁS, FAP (UNIMEP)

D) Participações em congressos

.1- Com apresentação de trabalhos: 19

.2- Sem apresentação de trabalhos: 03

E) Trabalhos publicados 11

F) Participações em atividades universitárias

.1- Presidente do CEMAFI - Centro de Estudos Matemáticos e Físicos

.2- Presidente da Com. Org. do VII Simpósio Universitário de Física

G) Sociedade SBF - Sociedade Brasileira de Física (Sócio efetivo)

H) Revistas:

Revista Árvore - Universidade Federal de Viçosa: Revisor

Revista Ciência & Tecnologia - UNIMEP: Comissão Editorial

I) Experiência profissional

.1- Indústria: Eletrotécnico: 01 ano

.2- Acadêmica: Professor de segundo grau: 03 anos

Professor Universitário: 09 anos

Trabalhos publicados e apresentados em congressos
referentes à tese de doutorado

- 1- COUTINHO, A.R.; LUENGO, C.A.. "Preparing and characterizing
le grade carbons from eucalyptus pyrolysis products".
no aceito para o congresso internacional: *Advances
in biochemical biomass conversion, Interlaken, Switserland,
11-15 May 1992.*
- 2- FERREIRA, L.C.A.; COUTINHO, A.R.; LUENGO, C.A.. "Programador de
temperatura controlado por microcomputador". *Revista Ciência
e Tecnologia, UNIMEP, Piracicaba SP, Vol 1, n° 1, 1991.*
- 3- COUTINHO, A.R.; FERREIRA, L.C.A.; LUENGO, C.A.. "Forno para
tratamentos térmicos a altas temperaturas". *Revista de
Física Aplicada e Instrumentação, Vol 5, n° 2, Jun/1990.*
- 4- COUTINHO, A.R.; FERREIRA, L.C.A.; LUENGO, C.A.. "Grafiti-
zação de eletrodos carbonosos derivados de biomassa
florestal". *IV Encontro de Carboquímica - ABM, Rio de Janeiro
RJ, 1991.*
- 5- COUTINHO, A.R.; L.C.A.FERREIRA; LUENGO, C.A.. "Calcinação de
materiais carbonosos". *III Encontro de Carboquímica, ABM,
Guarujá SP, 1990.*
- 6- COUTINHO, A.R.; ROCHA, J.D.; LUENGO, C.A.. "Obtenção e caracte-
rização de piches de biomassa". *II Encontro de Carboquímica,
ABM, Salvador Ba, 1989.*
- 7- ROCHA, J.D.; COUTINHO, A.R.; LUENGO, C.A.. "Estudo comparativo
entre piches de origem vegetal e mineral". *I Encontro de
Carboquímica, ABM, Vitória ES, 1988.*
- 8- LUENGO, C.A.; CENCIG, M.O.; COUTINHO, A.R.; CIAMP, G.J.S..
"Materiais e energéticos a partir de biomassa florestal".
*I Congresso Brasileiro de Planejamento energético, UNICAMP,
1989.*
- 9- COUTINHO, A.R.; LUENGO, A.R.. "Desenvolvimento e caracteri-
zação de eletrodos alternativos". *Encontro sobre tecnologia de
produtos-coque, Petrobrás, 1987, Petrópolis RJ*

RESUMO

Amostras de *Eucalyptus saligna* foram pirolisadas a 1000°C, sob taxa de aquecimento de 3°C/min, resultando em resíduo sólido, produtos condensáveis e materiais voláteis; sendo os dois primeiros utilizados como matéria-prima dos eletrodos desenvolvidos neste trabalho. O resíduo sólido (carvão vegetal), altamente particulado, foi empregado como o elemento eletricamente ativo dos eletrodos. Os condensáveis foram destilados e o produto final (o piche) foi empregado como o elemento aglutinante entre as partículas sólidas.

O processo de produção dos eletrodos carbonosos envolveu as seguintes etapas: obtenção da pasta carbonosa eletródica, compactação à quente, calcinação, grafitização e caracterização final.

A caracterização macroscópica dos eletrodos consistiu em análises termogravimétrica, densimétrica e de porosidade média.

Os ensaios mecânicos de compressão dos eletrodos de biomassa apresentaram valores compatíveis aos de eletrodos de uso comercial. Ou seja, os eletrodos derivados de biomassa apresentaram módulo de Young de aproximadamente 1,0 GPa e tensão de ruptura de 20 MPa, quando tratados a 2700°C.

O coeficiente de expansão térmica foi da ordem do CTE dos eletrodos derivados de coque de petróleo. Obteve-se para este parâmetro um valor médio de $6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ correspondente as amostras com temperatura de tratamento térmico de 2700°C.

Utilizando-se a técnica de difração de raios-x a alto ângulo, foi determinada a evolução estrutural das amostras, através do comportamento dos parâmetros estruturais dos microcristalites turbostráticos (L_a , L_c e $d_{(002)}$). Os eletrodos derivados do *Eucalyptus saligna* apresentaram $L_a = 565 \text{ \AA}$, $L_c = 124 \text{ \AA}$ e $d_{(002)} = 3,372 \text{ \AA}$, estando seu comportamento estrutural de acordo com a teoria de WARREN, ou seja, eles apresentam estrutura turbostrática.

A resistividade elétrica apresentou valores muito próximos aos dos grafites comerciais, sendo de $1,6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, para eletrodos tratados acima de 2200°C , e comportamento similar a outros materiais carbonosos, apresentando uma queda exponencial até a faixa de $TTT \approx 800^\circ\text{C}$ e em seguida, mantendo-se num patamar até a $TTT \approx 2700^\circ\text{C}$.

A utilização do modelo granular proposto por EMMERICH, mostrou-se bastante satisfatória no cálculo do módulo de Young (E). No presente trabalho, para a determinação teórica de E , foram empregados os valores experimentais da resistividade elétrica para o cálculo da fração de volume (X) da fase condutora. A fração de volume crítica foi encontrada como sendo $X_c = 0,35$, o que está muito próximo aos valores de outros materiais carbonosos.

A densidade aparente apresentou valor de $0,85 \text{ g/cm}^3$, para o eletrodo tratado a 2700°C . Para a mesma faixa de temperatura de tratamento térmico, a densidade real dos eletrodos apresentou valores da ordem de $1,32 \text{ g/cm}^3$. Portanto, a relação entre as

densidades aparente e real, resultou numa porosidade macroscópica média de 35%, compatível aos eletrodos derivados do coque de petróleo.

De um modo geral, os eletrodos sintetizados a partir de biomassa, apresentam-se como elementos alternativos aos eletrodos convencionais, pois, devido ao seu alto teor de carbono e ausência de impurezas, permite sugerir futuras aplicações em processos que utilizam altas temperaturas, como na preparação de carbetos, insumos químicos diversos e em outras situações sensíveis a contaminantes.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ELECTRODE GRADE CARBONS FROM EUCALYPTUS SALIGNA PRODUCTS

High quality sulfur free carbons for applications in the
temperature processing of carbides, silicon and other
situations sensitive to contaminants were obtained from clean,
renewable feedstocks. The bench scale procedure initiates with a
batch pyrolysis of eucalyptus wood samples at 1000°C reached
using a typical heating rate of 3,0°C/min. Volatiles are
condensed and later distilled to recover the heavier fractions
(pitch). The solid product is ground and pasted using pitch as
binding agent. The crude material is compressed at 60 MPa. Heat
treatments include calcination at 1000°C, followed by
graphitization at 2700°C. The graphitic structure is studied
using x-ray diffraction. The linewidths of the (002) and (110)
lines indicate values of $L_c = 124 \text{ \AA}$ and $L_a = 565 \text{ \AA}$. The electrical
resistivities of samples heat treated at temperatures larger
than 900°C present values of $10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. Compression tests
indicate that Young's modulus (E) has a maximum of 3 GPa at a
HTT of 1000°C and that the rupture strength also goes through a
maximum of 50 MPa at similar HTT. Thermal expansion measurements
indicate a coefficient of $6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ for the samples heat
treated at 2700°C. A microscopic model derived by EMMERICH [57]

and succesfully applied to biomass carbons was also used to describes the behavior of Young's modulus (E) as a function of the volume fraction (X) of the conducting phase derived from fitting the resistivity data to the theory. The critical volume (X_c) was 0,35 in reasonable agreement with similar values found in other biomass carbons.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Histórico do desenvolvimento de eletrodos carbônicos

Eletrodos na indústria como insumo energético

1.3 - Carbônicos de última geração

1.4 - O carbono e seus derivados

a- O grafite

b- Coques

c- Carbono a partir da madeira

1.5 - Materiais ligantes

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Histórico do desenvolvimento de eletrodos carbônicos

A descoberta do processo de produção do grafite sintético elétrico, foi resultado de trabalhos que visavam a produção do carbeto de silício. Estudando os efeitos da temperatura neste composto, ACHESON [1] observou que em altas temperaturas ele se decompunha; sendo o silício vaporizado, restando o carbono, não amorfo, mas grafitizado. Com estas observações, ele propôs o desenvolvimento de um processo comercial para a produção de grafite sintético a partir da antracita.

A história mostra que a primeira produção de eletrodos de grafite sintéticos é datada de Junho de 1897, quando a primeira fornada consistindo de 2905 pequenos eletrodos, de aproximadamente uma tonelada, foi preparada pela Carborundum Company, baseado no processo patenteado supervisionado por E.G.ACHESON [2]. O sucesso dessa operação comercial foi tão grande que, no ano seguinte, conseguiram fornadas da ordem de 6,4 toneladas.

Os processos de grafitização não mudaram em sua essência desde o primeiro descobrimento, no entanto, foram desenvolvidas técnicas visando aprimorar o processo de acordo com o tipo do manufaturado pretendido. Assim, enquanto o processo básico não teve mudanças radicais, a evolução decorreu de melhorias na

tecnologia de produção e do uso de novas matérias primas. A indústria usou desde o início o coque de antracita, carvão ou carvões minerais beneficiados, com baixo teor de cinzas, no entanto, sem se preocupar com a uniformidade da fonte de carbono e tipo de ligantes usados. Com o desenvolvimento das aplicações tecnológicas dos grafites, as fontes de carbono passaram a ter sua pureza rigorosamente controladas. O aparecimento do coque de petróleo, por volta de 1918, deu início a uma padronização das fontes de matérias prima, pois tornou-se a mais pura fonte de carbono em grande disponibilidade [3].

O desenvolvimento da indústria do eletrodo e suas aplicações exigiram produtos de dimensões cada vez maiores e formas cada vez mais apropriadas a tecnologia, o que ocasionou um contínuo desenvolvimento nas técnicas de manufatura. Assim, foram projetados novos e maiores equipamentos de compactação, fornos de cozimento e unidades de grafitização [4].

1.2 - Os eletrodos na indústria como insumo energético

Os processos eletroquímicos são inúmeros. Na maior parte deles são usados eletrodos construídos a partir de derivados de coques de diferentes procedências e submetidos a tratamentos térmicos, químicos e mecânicos para otimizar suas propriedades elétricas e estruturais.

Provavelmente, a produção do alumínio a partir da bauxita, a produção de ferro-ligas e a produção de insumos gasosos sejam os processos eletroquímicos industriais onde os eletrodos são indispensáveis.

Os eletrodos empregados na indústria do alumínio são de dois tipos: os chamados pré-cozidos, nos quais a participação de ligantes é relativamente baixa e os chamados contínuos onde a participação de ligantes é maior.

De um modo geral, os eletrodos de grafite se apresentam em terceiro lugar, na ordem de custos da indústria sidero-metalurgica, onde, em sequência temos as participações percentuais dos principais componentes, mostrados na tabela 1 [6]:

Tabela 1 - Participações percentuais dos principais componentes nos custos da indústria sidero-metalurgica

componentes	participação
materiais (matérias primas, etc)	77%
energia	10%
eletrodos	8%
refratários	3%
outros (pessoal, etc)	2%

O processo de manufatura consiste essencialmente na preparação da mistura do coque com o ligante, na calcinação e, finalmente, no tratamento a altas temperaturas.

De um modo geral, os eletrodos de carbono amorfo apresentam-se sob forma geométrica definida (usinados) tendo as extremidades em forma de rosca cônica ou cilíndrica, de modo a serem conectados por niples e usados como eletrodos contínuos.

Dentre os eletrodos de carbono amorfo, destacam-se os de auto-cozimento, denominados eletrodos Soedeborg, que é um eletrodo contínuo, que se forma dentro de uma câmara metálica, na qual é lançada a pasta, a qual se plastifica a 120°C , moldando-se à parte interna da câmara [5].

No caso dos eletrodos de auto-cozimento (Soedeborg), para a redução da alumina, o revestimento do eletrodo é constituído por uma câmara metálica, de formato cilíndrico ou paralelepídica, suspensa da estrutura da célula eletrolítica por um dispositivo mecânico, pelo qual desce a pasta eletródica.

Na parte inferior da célula eletrolítica o ânodo opera numa temperatura de aproximadamente 950°C , enquanto que no topo opera em 150°C . A pasta eletródica verde é inserida na parte superior do ânodo. Então, a pasta desce no interior do revestimento do eletrodo, encontrando temperaturas cada vez maiores, que ocasionam sua calcinação, tornando-a condutora elétrica [6].

Para a produção de uma tonelada de alumínio são empregados aproximadamente a mesma quantidade de pasta eletródica, enquanto que para a produção de uma tonelada de ferro-liga são consumidos

cerca de dez quilos de eletrodos grafiticos.

No caso dos eletrodos para a indústria sidero-metalúrgica, a sua produção consiste na mistura de coque de petróleo moído e calcinado com um ligante líquido, formando uma massa verde para extrusão. Depois de extrudada a massa verde é carbonizada num forno calcinador para remover materiais voláteis. Após esta fase, é feita a grafitização para eliminar os defeitos estruturais do material, tornando-o mais facilmente usinável e otimizando suas propriedades elétricas, mecânicas e microscópicas [7].

O material normalmente usado como ligante é o piche (coal tar pitch) o qual deve ter uma essencial compatibilidade com o coque, no sentido de não ter um efeito significativo nas propriedades do produto final. Além disso, usam-se aditivos, 0,5% à 2,0% de óxido de ferro na mistura coque/piche para inibir uma expansão irreversível que ocorre durante a grafitização entre 1400°C e 2200°C, devido a eliminação do enxofre. Para facilitar a extrusão, 2,0% de óleo mineral é adicionado à pasta [8].

O coque moído é separado granulometricamente e misturado ao material ligante. Visando produzir boa compactação e solidificação do material, a mistura é realizada baseando-se no tamanho das partículas de coque e na proporção mínima de ligante. Depois da adição de ligantes e aditivos ao coque, o próximo passo consiste na mistura adequada desses elementos, onde o piche fluido deve cobrir toda a superfície das partículas de coque. Em seguida a pasta é levada à compactação (extrusão ou prensagem).

Uma vez compactado, o eletrodo verde é submetido ao

rocesso de cozimento, ou calcinação, cujo tratamento é realizado sob uma severa taxa de aquecimento e temperatura final em torno de 1200°C, resultando no chamado eletrodo pré-cozido.

Provavelmente o termo calcinação deriva do Latin *calcinare*, ou seja, queimar como argila. Num sentido mais restrito, no qual a indústria de eletrodos usa o termo, calcinação se refere ao aquecimento de substâncias carbonosas a uma determinada temperatura visando um material com teor de voláteis inferior a meio por cento. Materiais não calcinados, são referidos como "verdes".

No processo de manufatura de eletrodos existem quatro razões básicas para a calcinação das substâncias carbônicas: (1) os materiais verdes quando moídos não podem ser imediatamente aglutinados num eletrodo de densidade apropriada; (2) eles dificilmente são moldados ou extrudados; (3) eles liberam grande quantidade de materiais voláteis durante o cozimento, resultando num eletrodo muito poroso; (4) eles são maus condutores e apresentam maior resistência elétrica do que o material calcinado [9].

A calcinação do material carbonoso resulta num material quase que totalmente constituído por carbono, tornando-o condutor elétrico e desenvolvendo uma ordenação microscópica precursora da estrutura grafítica. Também remove o hidrogênio e a maior parte de átomos estranhos, enquanto que o processo seguinte, a grafitização, elimina os defeitos internos e promove a estrutura grafítica [10].

Os principais fatores que influenciam nas propriedades

dos materiais calcinados estão relacionados aos processos de tratamentos térmico, destacando-se: a temperatura do forno, taxa de aquecimento e técnicas de resfriamento [11]. Estes fatores estão ligados a sua estrutura porosa [12,13], ao rendimento gravimétrico [14], a densidade e expansão térmica, devido ao grau de degaseificação e contração durante a calcinação [15,16].

A calcinação consiste numa das etapas mais demoradas de todo o processo. A eliminação dos voláteis requer uma taxa de aquecimento muito pequena, na faixa de $1^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, partindo da temperatura ambiente até atingir por volta de 1200°C . Assim, o ponto crucial na calcinação é encontrar a taxa de aquecimento ideal para o eletrodo verde, de acordo com sua dimensão, proporção de ligante, granulometria e outros.

Finalmente, o eletrodo pré-cozido sofre um novo tratamento térmico, cuja temperatura final é da ordem de 3000°C , para que se concretize o processo de grafitização. A grafitização pode ser realizada em dois processos básicos: processo ACHESON FURNACE, que consiste na grafitização dos eletrodos no interior de um forno elétrico; e processo CASTNER PROCESS, que consiste na passagem direta da corrente elétrica através do elemento. Depois de grafitizado, o produto final é caracterizado, determinando-se propriedades como: resistividade elétrica, propriedades mecânicas, microscópicas, termogravimétricas e outras [17,18].

1.3 - Carbônicos de última geração

Materiais carbonosos são produzidos em função da necessidade de se utilizar componentes de propriedades e aplicações bem definidas. Assim, a produção destes materiais pode originar-se de precursores orgânicos como, óleos, carvões, gás natural, polímeros e outros, os quais são apropriadamente aquecidos sob temperaturas elevadas para liberar H, O, N, S. Então, sob o efeito da temperatura, as ligações carbono-carbono (C-C) são quebradas, e novos compostos são produzidos, obtendo-se grandes moléculas e microcristalites. Para se obter, através de um precursor carbonoso, um subproduto sólido, a matéria inicial deve ser de forma a tornar o precursor coqueificado.

Precursores orgânicos, como o petróleo e o carvão mineral são usados para produzir os coques de petróleo e mineral, respectivamente. O coque de petróleo é largamente usado na produção de grafites, eletrodos, pasta eletródica, enquanto o coque mineral é usado principalmente na redução do minério de ferro [19].

Uma outra área de interesse nos últimos anos, está relacionada a produção do carbono vítreo ou glassy carbon, o qual é originado de resinas termo-sensíveis, como: fenol-formaldeído, álcool-furfuril, divinil-benzeno e outras. Estes materiais são fabricados para atuarem como componentes impermeáveis a gases e líquidos. Durante sua produção, as resinas são carbonizadas a baixíssimas taxas de aquecimento e, em seguida, tratadas a temperaturas elevadas. A estrutura é produzida de forma a possuir um significativo volume de poros, cuja porosidade atinge 30% [20].

Outro material, proveniente de materiais carbonosos compactados e de especial interesse, consiste na membrana carbonosa molecular. O processo de preparação é similar ao do carbono vítreo. O elemento precursor é um componente termosensível, o qual é apropriadamente carbonizado e tratado a altas temperaturas, de modo a proporcionar um material carbonoso de volume de ~~mes~~ da ordem de dimensão de estruturas moleculares. O material como precursor da membrana molecular é o (PVDC) policloreto de vinilideno, cuja porosidade, após o tratamento térmico, é suficiente para atuar na separação dinâmica de moléculas orgânicas [21].

Carbônicos produzidos a partir do craqueamento de hidrocarbonetos e por sua deposição sobre vários substratos, constituem-se no chamado carbono pirolítico (pyrolytic carbon). As mais recentes aplicações incluem fins militares, espaciais e civis. Por exemplo, podem ser usados na filtragem de partículas de carbeto de tório e urânio, os quais podem reter produtos indesejáveis da fissão nuclear [22].

Uma das mais recentes aplicações de resinas tratadas sob temperatura e pressão são as fibras de carbono, cuja aplicação está ligada a área de biomateriais. Por exemplo, podem ser usados componentes em válvulas para o coração, devido a sua pouca interação com o organismo. Também, como promissoras aplicações, são como juntas artificiais, em substituição aos componentes metálicos, hoje utilizados, como a platina [23].

Outra aplicação de grande interesse das fibras de carbono

se refere a construção de placas gráficas empregadas na indústria automotiva e aero-espacial, que vão desde componentes dos painéis, carcaças, até como parte de suas estruturas [24].

Uma utilização muito especial dos materiais carbonosos está no emprego dos grafites nucleares. São materiais de propriedades rigorosamente controladas, pois os processos de densificação são determinantes da otimização de suas propriedades mecânicas e as quais são fundamentais para sua atuação como moderadores de neutrons [25].

Outras aplicações de elevada importância, dos materiais carbonosos, submetidos a tratamentos térmicos e pressão, apropriados, podemos destacar: a produção dos mais perfeitos e maiores diamantes sintéticos e de propriedades semicondutoras [20]; produção de carbonos ativados de áreas superficiais e volume de poros rigorosamente distribuídos [20]; a produção de filmes finos de carbono, a partir de técnicas de vaporização, onde a deposição pode ser de elementos neutros ou carregados [20]; artefatos produzidos a partir da impregnação dos poros de materiais gráficos com carbono pirolítico [26]; aplicação de compostos lamelar de grafite, por exemplo, com a intercalação com potássio, para se obter catalisador ativo em reações de polimerização [27]; a produção de grafites intercalados através da dopagem com elementos metálicos entre as camadas lamelares, com a finalidade de transformar o material gráfico em elemento de propriedades semicondutoras, ou elemento de baterias eletrolíticas [28], e outros.

1.4 - O carbono e seus derivados

O elemento carbono encontra-se amplamente distribuído na natureza, sendo que no seu estado natural é encontrado em três formas alotrópicas: amorfo, grafite e diamante.

O carbono ocupa a sexta posição na tabela periódica, na qual 98,9% está representada pelo isótopo estável do C^{12} com 1% do isótopo do C^{13} e quantidade insignificante do isótopo radioativo C^{14} . Como principais propriedades físicas, apresenta ponto de fusão de $3550^{\circ}C$, sublimação em $3500^{\circ}C$, ponto de ebulição em $4200^{\circ}C$, densidade na forma amorfa de $1,88\text{ g/cm}^3$, na forma grafítica de $2,26\text{ g/cm}^3$ e como diamante em $3,51\text{ g/cm}^3$ [3].

O carbono, um elemento de descoberta pré-histórica e característica de matéria orgânica, é amplamente distribuído na natureza, ocorrendo em forma natural como o diamante e o grafite. Em combinação com outros elementos é encontrado principalmente como dióxido de carbono na atmosfera. Sua presença também é destacada na forma de hidrocarbonetos em reservas de petróleo, gás natural, em formas rochosas de carvões minerais e outros.

O carbono é o elemento básico da química orgânica. O carbono está presente na formação de um infinito número de compostos, baseados na forma de ligações carbono-carbono (C-C). Algumas das mais importantes presenças do carbono contribuem na formação de compostos como: dióxido de carbono, monóxido de carbono, disulfeto de carbono, clorofórmio, tetracloreto de carbono, metano, etileno, acetileno, benzeno, álcool etílico, ácido acético e em incontáveis derivados [3].

1.4.1 - O grafite

O Material carbônico grafítico é uma forma alotrópica do elemento carbono, o qual está combinado de modo a formar uma estrutura constituída por planos basais, com os átomos de carbono posicionados nos vértices de hexagonos regulares e empilhados na sequência ABAB [29,30], ou na sequência ABCABC da estrutura romboédrica [31]. A Figura 1 mostra a forma das estruturas hexagonal e romboédrica com as respectivas células unitárias.

A estrutura hexagonal apresenta uma distância interatômica de 1,46 Å no mesmo plano e uma distância de 3,354 Å entre os planos. A célula unitária possui quatro átomos de carbono localizados em $(0,0,0)$, $(0,0,\frac{1}{2})$, $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},0)$ e $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2})$, onde os dois vetores das redes coplanares são de módulo igual a 2,46 Å, e o vetor da rede perpendicular tem módulo igual a 6.71 Å [32].

A estrutura romboédrica não tem sido obtida de forma isolada, estando sempre associada ao grafite hexagonal. O efeito do tratamento térmico sempre altera a forma da estrutura romboédrica em direção à forma hexagonal.

O grafite pode ser apresentado em duas formas distintas: o grafite natural e o grafite sintético.

O grafite natural é originado de diversas fontes de materiais carbonosas, não expostas a ambientes oxidantes. As principais fontes destes grafites estão associadas a rochas de gnaiss e xistos, onde aparecem misturados a micas e quartzo. A

utilização do grafite natural é limitada a aplicações que requerem elementos de baixa resistividade elétrica e de propriedades lubrificantes. Isto se deve ao fato de que os grafites naturais quando submetidos a processos de compactação, mesmo com adição de ligantes, não fornecem resistência mecânica elevada [32].

Quando se deseja grafites de alta resistência mecânica, são empregados os chamados grafites sintéticos. Existem basicamente dois processos para sua produção. O mais usual é através da extrusão ou compactação de materiais carbonosos (coque de petróleo, antracita, e outros) e seu respectivo tratamento a temperaturas da ordem de 3000°C . Outro processo consiste em se obter um precursor altamente orientado, por meio da deposição pirolítica de carbono, resultante da decomposição térmica de gases orgânicos. O grafite sintético assim obtido possui alto grau de pureza ou cristalinidade, também, após ser submetido a tratamentos térmicos da ordem de 3000°C .

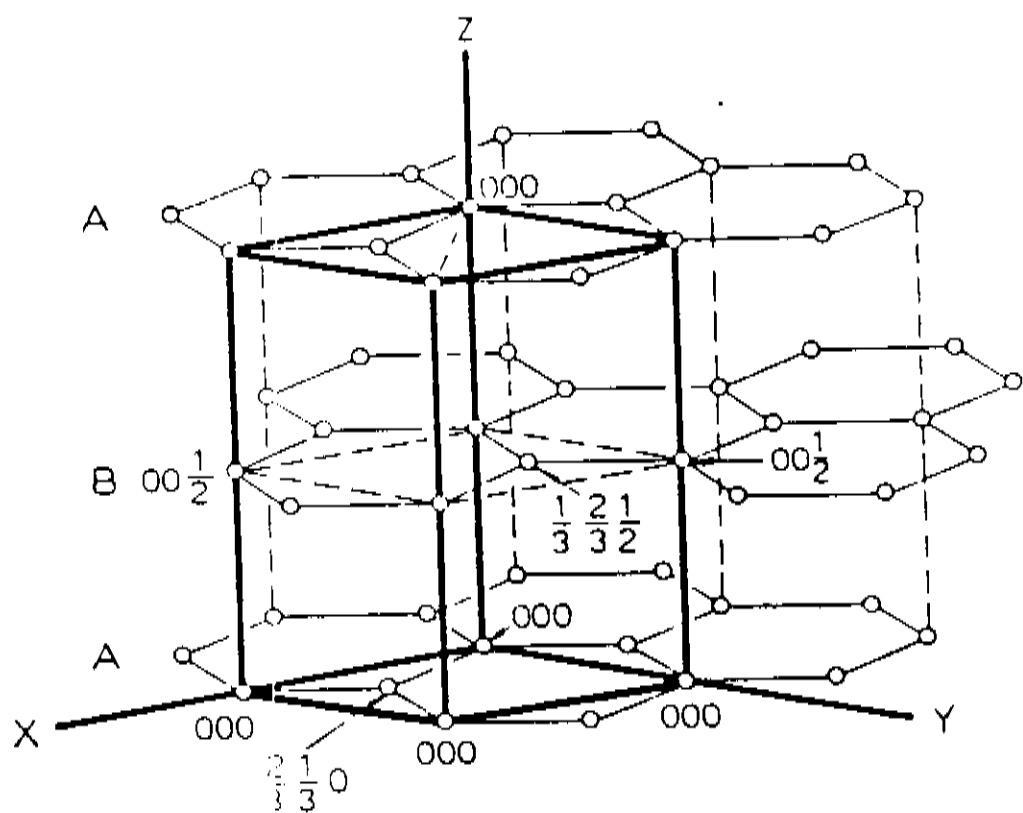
Muitas das propriedades físicas e químicas do carbono e dos grafites podem ser numericamente comparadas às dos materiais metálicos; entre elas: calor específico, condutividade elétrica, tensão de ruptura, dureza, condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica e outras [3].

Figura 1.1

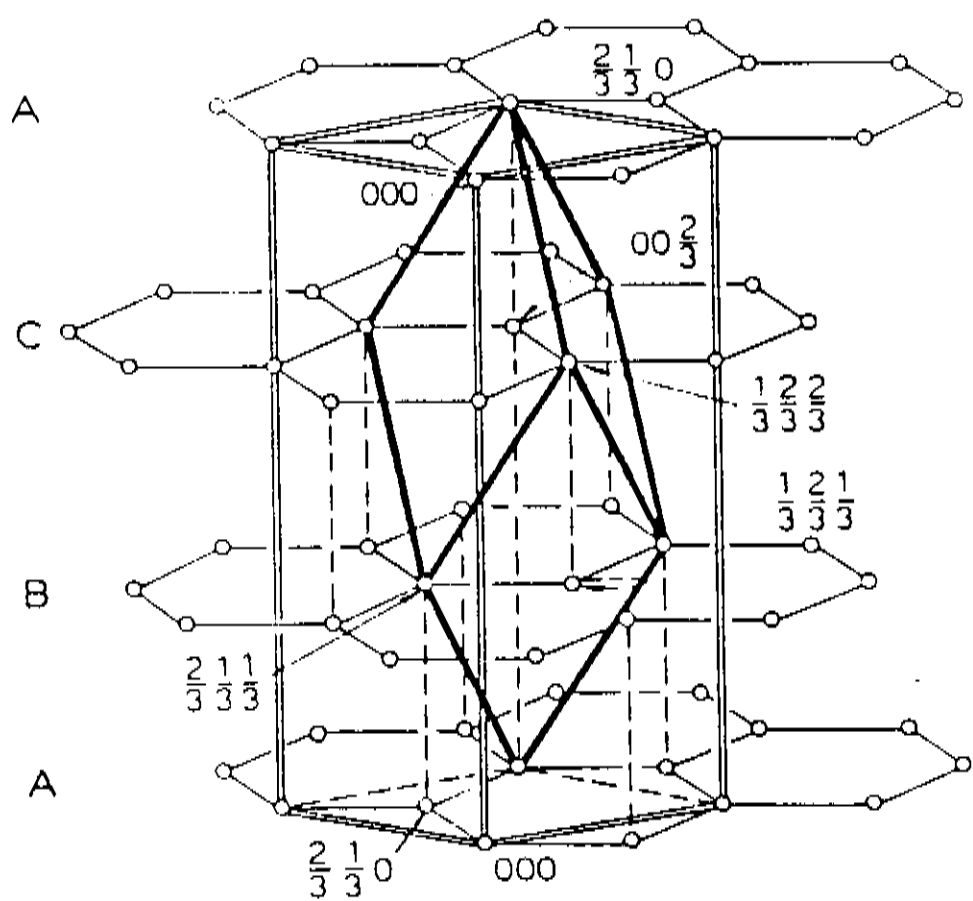
Estrutura do grafite sintético com suas
respectivas células unitárias:

(a) hexagonal,

(b) romboédrica



(a)



(b)

1.4.2 - Coques

Atualmente, existem dois ramos da indústria que empregam coques derivados de fontes não renováveis: a produção de materiais grafíticos a partir do coque de petróleo e os processos de redução de minérios a partir do coque de carvão mineral.

A fabricação de eletrodos e grafites sintéticos é dependente da indústria petrolífera, por empregar como matéria prima básica o coque de petróleo, o qual corresponde ao produto final do processo de craqueamento do petróleo (óleo cru).

O coque de petróleo é um derivado com alto teor de carbono fixo e baixo teor de cinzas. Existem dois tipos de subprodutos de petróleo adequados: os resíduos virgens e os craqueados. O primeiro é derivado da destilação do óleo cru; ele consiste de hidrocarbonetos aromáticos e algumas vezes é empregado diretamente como matéria prima. Os resíduos craqueados consistem de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos como alguns materiais asfálticos [11,33].

Quando tais materiais são aquecidos, ocorre um processo de condensação, produzindo grandes lâminas de hidrocarbonetos. Quando estas lâminas atingem certo tamanho, tendem a cristalizar-se, formando uma mesofase líquida sob pressões e temperaturas próprias. Reduzindo-se a temperatura e a pressão, forma-se uma massa dura de coque. A estrutura do coque reflete o estado da mesofase imediatamente antes da interrupção das condições de temperatura e pressão resultantes do processo de craqueamento do petróleo ou da destilação do alcatrão mineral [13,33].

Se a densidade da massa for baixa, os gases existentes escapam facilmente através do líquido, deixando um coque residual que é conhecido como coque agulha (needle coke), devido ao fato de ser fibroso e quebrar-se em partículas com formato de agulha. Se a mesofase é longa, os poros são mais arredondados, origem ao coque redondo [34].

O coque produzido a partir de resíduos virgens, tende a não possuir uniformidade, sendo que a maior parte do material possui lâminas alongadas e distorcidas. Isto é devido a menor proporção de aromáticos originais e a presença de anéis contendo átomos estranhos, os quais tendem a formar ligações cruzadas desorientadas entre as lâminas. Por outro lado, o coque obtido a partir de materiais altamente aromáticos, tais como os resíduos craqueados, tendem a possuir um número mínimo destas ligações cruzadas e um grande número de anéis aromáticos orientados.

O coque produzido a partir de resíduos virgens tende a formar o coque esponja ou regular, enquanto que o material craqueado forma o coque premium [34]. Quando são aquecidos até 1200°C, são liberadas as matérias voláteis. O material resultante é quase que totalmente carbono, possuindo em alguns casos um teor de cinzas menor que 0,5% e de enxôfre residual inferior a 1,7%. Nestas condições a densidade real desse coque aumenta para 2,0 g/cm³, ele desenvolve a estrutura cristalina e torna-se condutor elétrico [35,36].

O carvão mineral é formado por uma parte orgânica constituído por C, H, N, O e S e por uma parte mineral, composta

por materiais inorgânicos a base de Si, Al, Fe, Ti e outros. Estas duas partes encontram-se misturadas, no entanto, sem interação química entre si. Eles são classificados de acordo com suas propriedades físico-químicas, destacando-se o teor de carbono fixo, voláteis e cinzas. Os carvões de melhor qualidade, para fins metalúrgicos são identificados pelo alto índice de carbono fixo, baixo índice de voláteis e reduzido teor de cinzas e concentração de minerais. Estes carvões são de formação geológica mais antiga.

No estudo da estrutura molecular do carvão mineral, é difícil de se caracterizar uma "molécula de carvão". Isto é devido ao fato de que carvões mais evoluídos apresentam constituição molecular predominantemente aromática. De um modo geral, uma "molécula de carvão" apresenta um alto grau de aromaticidade (com mais de dois terços do carbono em forma aromática, com núcleos condensados apresentando maior número de anéis aromáticos), cadeias alifáticas curtas (com a maior parte do hidrogênio em forma de radicais CH_2), presença do oxigênio em ligações do tipo OH, C=O e C-O, alguns átomos de nitrogênio substituindo átomos de carbono nos anéis aromáticos e, finalmente, deve apresentar uma reduzida presença de átomos de enxofre [37].

As principais utilizações do carvão mineral estão diretamente ligadas aos processos de combustão e de coqueificação. No primeiro caso, a combustão ou queima direta, é empregada na transmissão de calor visando sua transformação em fonte de energia secundária, como a energia elétrica, geração de vapor,

combustão em leito fluidizado e outros. A maior utilização do carvão mineral é na forma de carbonização ou pirólise direta, que visa a obtenção de coque siderúrgico, alcatrão e gases. A gaseificação consiste no aquecimento do carvão mineral (verde) a temperaturas da ordem de 1100°C , em ausência de oxigênio.

Outra forma de utilização do carvão é a gaseificação, que consiste na conversão do carvão em produtos gasosos pela reação com ar, oxigênio, vapor d'água, dióxido de carbono e outros. Ainda, pode-se converter o carvão em combustíveis líquidos, por meio do processo de liquefação. Nesse caso, a conversão é realizada aumentando-se a relação H/C, que pode ocorrer por meio da degradação ou pela síntese do carvão.

1.4.3 - Carbono a partir da madeira

A madeira quando submetida a temperaturas acima de 300°C em ausência de oxigênio, sofre um processo de pirólise; desprendendo vapor d'água, líquidos orgânicos, gases não-condensáveis e restando como resíduo o carvão. Neste processo de destilação seca o calor necessário para transformar a madeira em carvão deve ser fornecido por uma fonte externa [38].

À medida que se aquece a madeira, ocorrem fenômenos em função da temperatura a que ela está submetida. Acima de 100°C, a perda da água higroscópica, inicia-se o desprendimento da água de constituição, que se acentua ao incrementar-se os períodos de aquecimento [39].

Mantendo-se a madeira sob aquecimento por longo período em temperaturas de 160°C ocorre a diminuição da holocelulose e do teor de lignina. Em temperaturas acima de 200°C são desprendidos produtos voláteis como água, ácido acético, metanol e voláteis, ocorrendo também a separação do alcatrão. À medida que se eleva a temperatura, as reações químicas se tornam mais complexas. Por volta de 250°C ocorrem reações exotérmicas, com liberação de calor, até por volta de 350°C; acima desta temperatura inicia-se a decomposição do carvão, com liberação de calor [40].

Entre os parâmetros envolvidos no processo de pirólise, a temperatura final de tratamento térmico, a taxa de aquecimento, a atmosfera de tratamento, os tipos de fornos, a umidade da madeira e espécie da madeira, influenciam diretamente nas

propriedades do carvão vegetal.

O aumento da temperatura de pirólise resulta no aumento de produtos condensáveis e materiais voláteis e no decréscimo do rendimento em massa de carvão. Além de alterar os rendimentos

sub-produtos da madeira, o efeito da temperatura causa mudanças na composição do carvão, ou seja, temperaturas e taxas de aquecimento elevados provocam saída mais rápida e em maior quantidade dos componentes voláteis, o que resulta em carvões de menor densidade, menor rendimento gravimétrico, maior porosidade, maior teor de carbono fixo e outros.

As variações entre rendimento gravimétrico e teor de carbono fixo, ocorrem inversamente, mas em proporção de modo que o rendimento em carbono fixo permanece constante [41].

A produção de carvão com alto teor de carbono fixo parece ser sempre desejável, no entanto, para isto é preciso introduzir no processo maiores quantidades de energia, o que também resulta no decréscimo do rendimento em massa.

O efeito da diferença entre as espécies, resultam em diferentes propriedades dos carvões. Por exemplo, espécies que apresentam alto teor de lignina e alta densidade básica, produzem carvão com alto rendimento em massa, em carbono fixo e baixo teor de voláteis [42].

No presente trabalho, foi utilizada a madeira de *Eucalyptus saligna*, que é uma espécie de rápido crescimento, apresentando taxas de crescimento semelhantes ao *Eucalyptus Grandis* em solos relativamente férteis e com alta precipitação [43].

Esta espécie é originada da Austrália, sendo o limite de ocorrência desconhecido devido às dificuldades em separá-la do *E. Grandis*. É geralmente encontrada dentro de 160 Km da costa, em altitudes que vão desde o nível do mar até 300 metros de altitude no sul e 1200 metros de altitude no norte da Austrália. Nesta região o clima é temperado, quente e sub-tropical, com precipitação anual de 800 a 1500 milímetros. As áreas próximas ao mar são livres de geadas, mas, em altitudes mais acentuadas, ocorrem geadas de inverno, onde a temperatura mínima absoluta chega a $-8,0^{\circ}\text{C}$. No sul de sua área de ocorrência, o *Eucalyptus saligna* aparece em vales e colinas protegidas, entre o mar e a cordilheira Great Divide; ao norte, estende-se até as encostas altas e cumes dos morros [43].

Nas condições brasileiras o crescimento do *E. saligna* é ligeiramente inferior a do *E. grandis*, como se observa em vários locais dos estados do Sul e Sudeste. Tomando como base os limites de temperatura, tanto na Austrália como no Brasil, a região ótima para o *Eucalyptus saligna* está compreendida entre as isotermas de 15°C e 20°C [44].

Em florestas naturais, sob condições de sítio favoráveis, o *E. saligna* atinge alturas de 30 a 40 metros, sendo de tronco reto e de boa forma.

Cresce, também, em solos argilosos de fertilidade mediana e úmidos, mas não inundados. As rochas matrizes podem ser argilas xistosas, arenito, conglomerado ou basalto. Os principais plantios desta espécie estão localizados na África, Nova

Zelândia e Brasil.

A madeira de *E. saligna* é muito utilizada em construções, para polpa e carvão. Seu cerne tem coloração de rosa à vermelho e o alburno é distintivamente mais claro. A densidade básica da madeira varia entre 0,49 e 0,77 g/cm³ e apresenta um crescimento gradual no sentido medula-casca, sendo a madeira do cerne menos dura que a do alburno [45].

O carvão vegetal gerado pela madeira de *Eucalyptus saligna* apresenta o comportamento do perfil de densidade semelhante ao da madeira de origem, ou seja, apresenta um aumento gradual no sentido medula-casca. além disso, o carvão vegetal gerado pelas árvores de menor diâmetro apresentam densidade superior em relação aos carvões gerados pelas árvores de maior diâmetro [46].

1.5 - Materiais ligantes

O piche de origem mineral, tanto de hulha como de petróleo é largamente utilizado como constituinte na fabricação de materiais grafiticos, tais como: eletrodos, cadinhos, blocos, tubos, varetas, fibras e outros materiais usados pela indústria de componentes elétricos, metalurgia, extrativa de minerais e química. O piche é empregado como ligante, aglutinando as ³ de material sólido, as eletricamente ativas. A mistura forma uma pasta, a qual, depois de prensada ou extrudada, é submetida a tratamento térmico apropriado, visando a otimização de propriedades físicas e estruturais para posterior grafitização [47].

O piche é o resíduo final obtido na destilação do alcatrão de carvão, de petróleo ou de biomassa, após todos os óleos leves, frações intermediárias e óleos pesados terem sido removidos.

Quando a madeira é pirolisada, resulta num material, rico em carbono, que é usado como o componente eletricamente ativo do eletrodo. O melhor aproveitamento dos resíduos da madeira pode ser conseguido quando se usa equipamento que proporciona a condensação da maior parte dos gases liberados. O condensado é conhecido como licor-pirolenhoso.

O alcatrão é a fração mais densa do licor-pirolenhoso, que é separado por decantação, o qual, depois de submetido a destilação controlada e sob pressão reduzida, origina-se o piche.

Os piches vegetais têm uma composição química muito

diferente dos piches derivados de alcatrão mineral e de petróleo, apresentando os mais variados tipos de carbono e sendo mais oxigenados e menos aromáticos [48,49].

Os piches são bastante influenciados pelas condições do processo de destilação. Para se obter piches de menor peso molecular e de condições termoplásticas otimizadas, deve-se fazer o fracionamento do alcatrão em condições lentas [48].

Os piches são sensíveis aos tratamentos térmicos, gerando materiais carbonosos orientados similares aos de resinas fenólicas. Apresentam grande potencialidade de aplicação como precursores de materiais carbonosos isotrópicos, tais como o carbono vítreo, fibra de carbono e outros [48].

No caso de aplicação como elemento ligante na manufatura de eletrodos pré-cozidos, ou da pasta Soedeborg, os piches devem "molhar" completamente as partículas sólidas de modo a proporcionar boa aderência entre elas. Durante o cozimento, ou calcinação dos eletrodos o piche deve produzir alta proporção de coque, para ligar as partículas do agregado, formando uma massa densa e altamente condutora da eletricidade [49].

Na destilação do alcatrão, obtém-se como resíduo o piche vegetal, que dependendo do alcatrão e/ou do processo corresponde a 35-60% da massa inicial destilada, ou seja, corresponde a 2,8-4,8% da massa de madeira seca carbonizada [50].

Durante a condensação dos vapores provenientes dos fornos de pirólise ocorrem reações que dão origem às moléculas do alcatrão de maior peso molecular, ou seja, as geradoras do

piche. O elevado rendimento em piche se deve a presença de hidroóxidos, ácidos fenólicos e ácidos graxos superiores, α -lifenóis e polissacarídeos no alcatrão, que não destilam. Além disso, ocorrem diversas reações no alcatrão, como: derivados fenólicos com compostos carbonílicos ou condensações de hidroácidos que dão lactonas e lactídias, que conduzem a resinas [50].

CAPÍTULO 2 - MODELOS TEÓRICOS PARA MATERIAIS CARBÔNICOS

2.1 - Teoria de WARREN: a estrutura turbostrática

Materiais grafitizáveis e não-grafitizáveis

2.3 - Modelo granular e teoria da percolação: a determinação da fração de volume

2.4 - Resistividade elétrica

2.5 - Propriedades mecânicas

2.5.1-Determinação do módulo de Young através do modelo granular

2.6 - Propriedades térmicas: coeficiente de expansão térmica

2.7 - Estrutura porosa

2.8 - Objetivos do trabalho de tese

A seguir serão descritos modelos teóricos aplicáveis aos materiais carbônicos naturais e sintéticos, tratados a altas temperaturas e submetidos a elevadas pressões de compactação.

2.1 - Teoria de WARREN: a estrutura turbostrática

Os carbônicos derivados de insumos minerais (como o coque, petróleo e o carvão mineral) e os derivados de biomassa (carvão vegetal e carvões briquetados), apresentam estrutura intermediária entre o estado amorfo e o cristalino.

As estruturas podem ser determinadas a partir da difração de raio-X a alto ângulo, as quais são caracterizadas por apresentarem espectros de linhas largas, de simetria uniforme ou não, com pico de difração tendendo às posições angulares do grafite. Ainda, os espectros não apresentam reflexões tridimensionais (hkl), com os índices de Müller diferentes de zero. A desordem apresentada pela estrutura, é resultante das posições dos átomos pertencentes a diferentes planos, o que implica numa defasagem aleatória das radiações refletidas.

As primeiras teorias para se determinar a evolução da estrutura dos materiais carbônicos foram propostas por WARREN [51] que postulou um modelo, que considera o material composto por um número grande de partículas, com estrutura formada por planos aproximadamente paralelos e equidistantes, de simetria translacional não uniforme (na direção paralela aos planos) e de simetria rotacional aleatória (na direção normal aos planos).

Devido a estas características estruturais BISCOE & WARREN [52] denominaram estas formas de turbostráticas. As partículas constituintes destas estruturas foram designadas por microcristalites turbostráticos.

A Figura 2 apresenta o modelo da estrutura turbostrática, proposto por BISCO & WARREN [52].

Estudos teóricos realizados por WARREN [53] considerando que os materiais carbonosos são compostos por planos regulares tipo grafite, resolveram as equações relacionadas à forma e intensidade das bandas de difração, as quais permitiram determinar a dimensão média (L_a) dos planos e a espessura L_c (na direção perpendicular aos planos), em função da largura das linhas (hk) e ($00l$), respectivamente, podendo ser determinadas a partir das equações de BRAGG [53] e SHERREY [54], onde $K_{hk} = 1,84$ e $K_{00l} = 0,89$, sendo dadas por:

$$L_a = \frac{K_{hk} \lambda}{B_{hk} \cos \theta_{hk}} \quad (1)$$

$$L_c = \frac{K_{00l} \lambda}{B_{00l} \cos \theta_{00l}} \quad (2)$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda do feixe de radiação incidente sobre o material (no presente trabalho, corresponde ao comprimento de onda da linha K_α da radiação emitida pelo cobre, sendo igual a $1,540564 \text{ \AA}$), θ é o ângulo de difração de BRAGG e

B é a largura de linha (em radianos), medido a altura do ponto médio entre o ponto de máxima intensidade e a base.

Na equação 4, a constante K depende da estrutura cristalina. SCHERRER [54] calculou como sendo igual a 0,89 rad a partir do ajuste do máximo e da largura a meia altura de uma Gaussiana. Um outro valor, determinado por WARREN [54], igual a 1,39 rad, foi obtido ajustando-se a intensidade integrada.

A determinação da distância interplanar (d_{001}) correspondente aos planos de reflexão da estrutura carbonosa, devido a incidência de feixes de raios-X de comprimento de onda λ , pode ser obtida a partir da posição angular (θ_{001}) do ponto máximo do pico de difração. Assim, a relação entre a distância interplanar e o ângulo máximo é dada pela equação:

$$d_{001} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{001}} \quad (3)$$

A partir dos valores de L_c e d_{001} , então, pode-se determinar o número n de planos por cristalites a partir da relação:

$$n = \frac{L_c}{d_{001}} + 1 \quad (4)$$

Os eletrodos carbonosos derivados de biomassa florestal, depois de tratados termicamente, apresentam espectros de

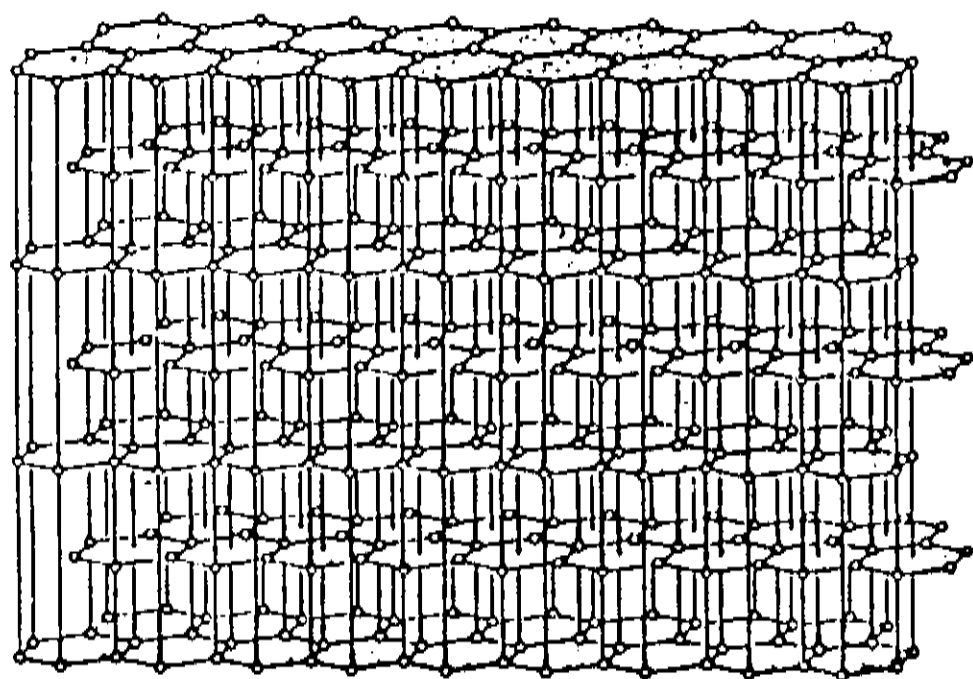
difração característicos de uma estrutura turbostrática. Portanto, para estes materiais carbonosos compactados, a radiação difratada é composta de dois tipos: a reflexão cristalina (001) e a reflexão produzida por uma rede bidimensional (hk).

Figura 2.2

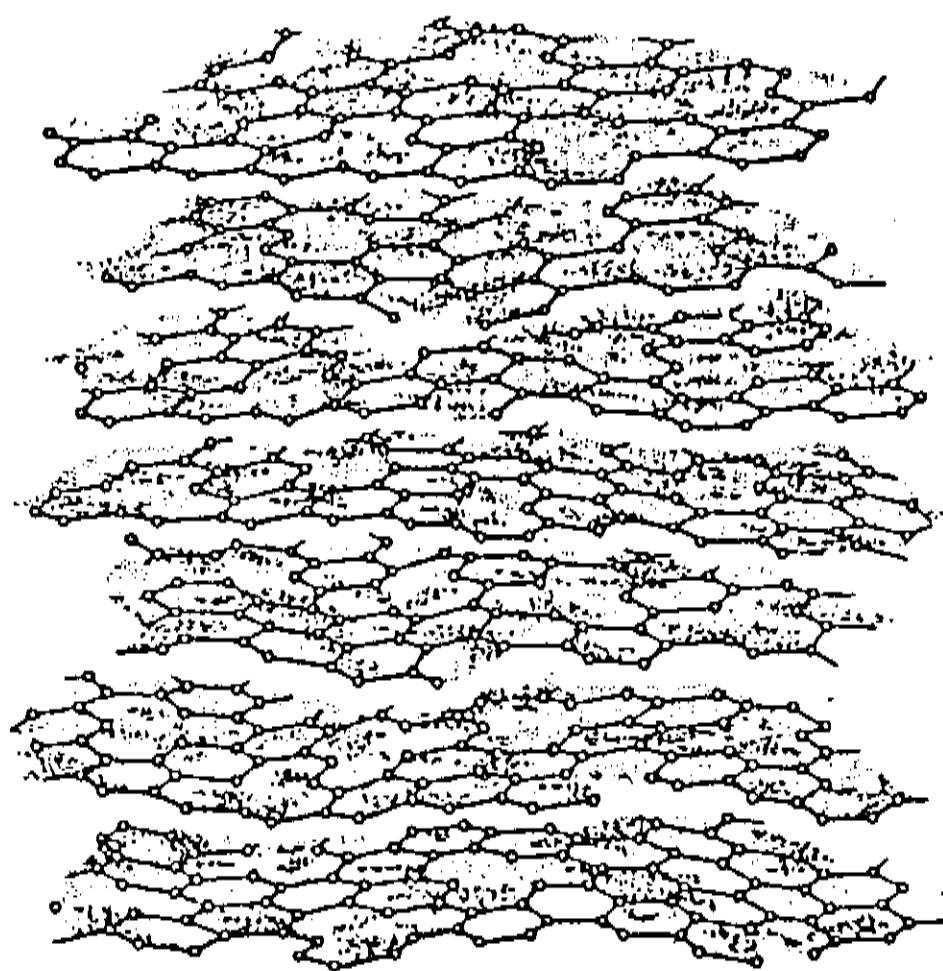
Estrutura de materiais carbonosos:

(a) estrutura grafítica

(b) estrutura turbostrática proposta por BISCOE & WARREN



(a)



(b)

2.2 - Materiais grafitizáveis e não-grafitizáveis

Segundo FRANKLIN [55], a estrutura de materiais carbônicos derivados de diversas fontes de matérias primas, tratados a temperaturas variando desde 1000°C até 3000°C , apresentam carvões de duas formas distintas e bem definidas: os grafitizáveis e não-grafitizáveis. A Figura 3 mostra o esquema das estruturas propostas por FRANKLIN [55] para estes materiais.

A estrutura dos materiais carbonosos está diretamente ligada ao tipo de matéria prima utilizada e a temperatura de tratamento térmico, que compreende a devolatilização da matéria prima (a coqueificação e a pirólise) passando pela calcinação e grafitização. Além disso, a evolução da estrutura grafítica é determinada em função da fonte de matéria prima.

Ainda, segundo FRANKLIN [55] materiais quando tratados termicamente a temperaturas elevadas, variando desde 1700°C até 3000°C , desenvolvem a estrutura grafítica, os quais apresentam, além da estrutura turbostrática, o desenvolvimento de linhas (hkl), com $l \neq 0$. Estes materiais que apresentam a evolução da estrutura grafítica são denominados grafitizáveis.

Os materiais grafitizáveis são caracterizados por apresentarem ligações cruzadas muito fracas, estrutura de forma mais compacta, na qual os microcristalites apresentam alinhamento em orientação e em ligações paralelas.

O emparelhamento e o tamanho dos cristalites ocorre através do re-arranjo gradual das camadas de planos. A pré-orientação

que existe nos materiais grafitizáveis favorece o emparelhamento dos cristalites durante o processo de tratamento térmico. Em Materiais não-grafitizáveis o emparelhamento dos microcristalites é impedido por dois fatores: pelas fortes ligações cruzadas entre microcristalites vizinhos e por sua orientação randômica [56].

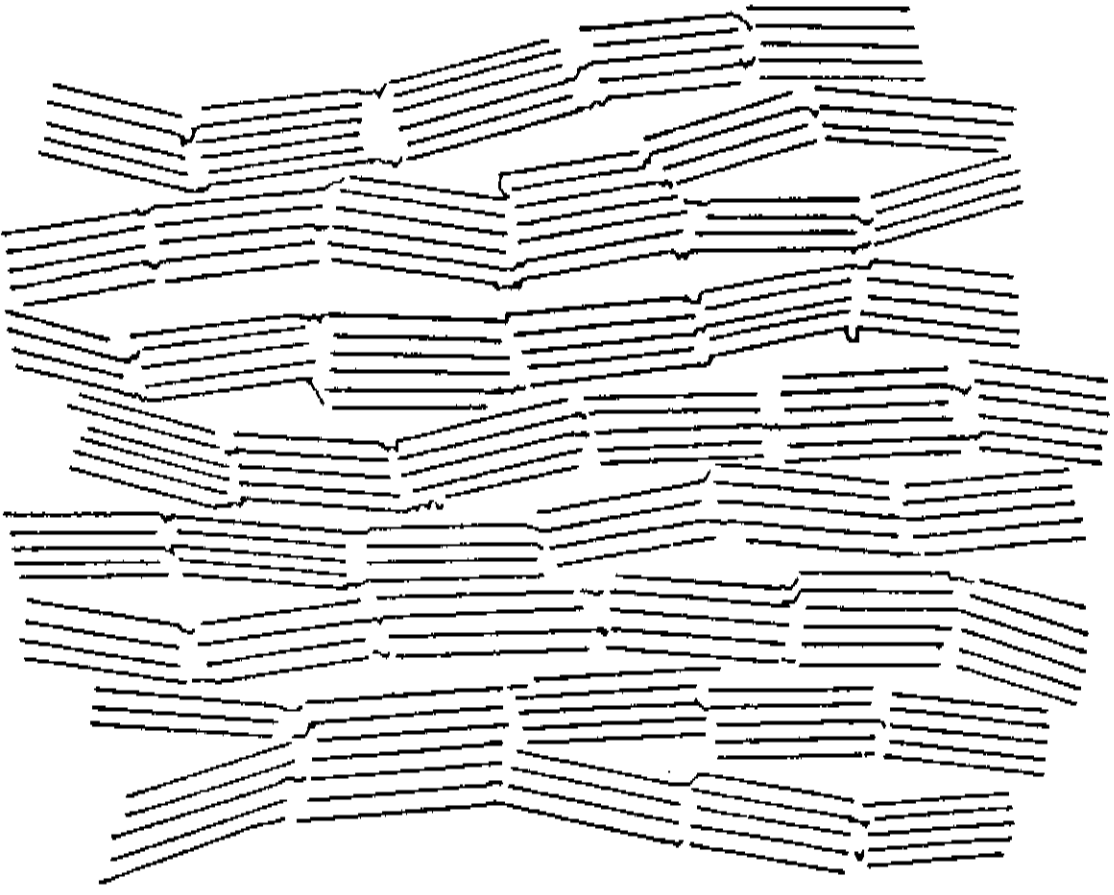
.

Figura 2.3

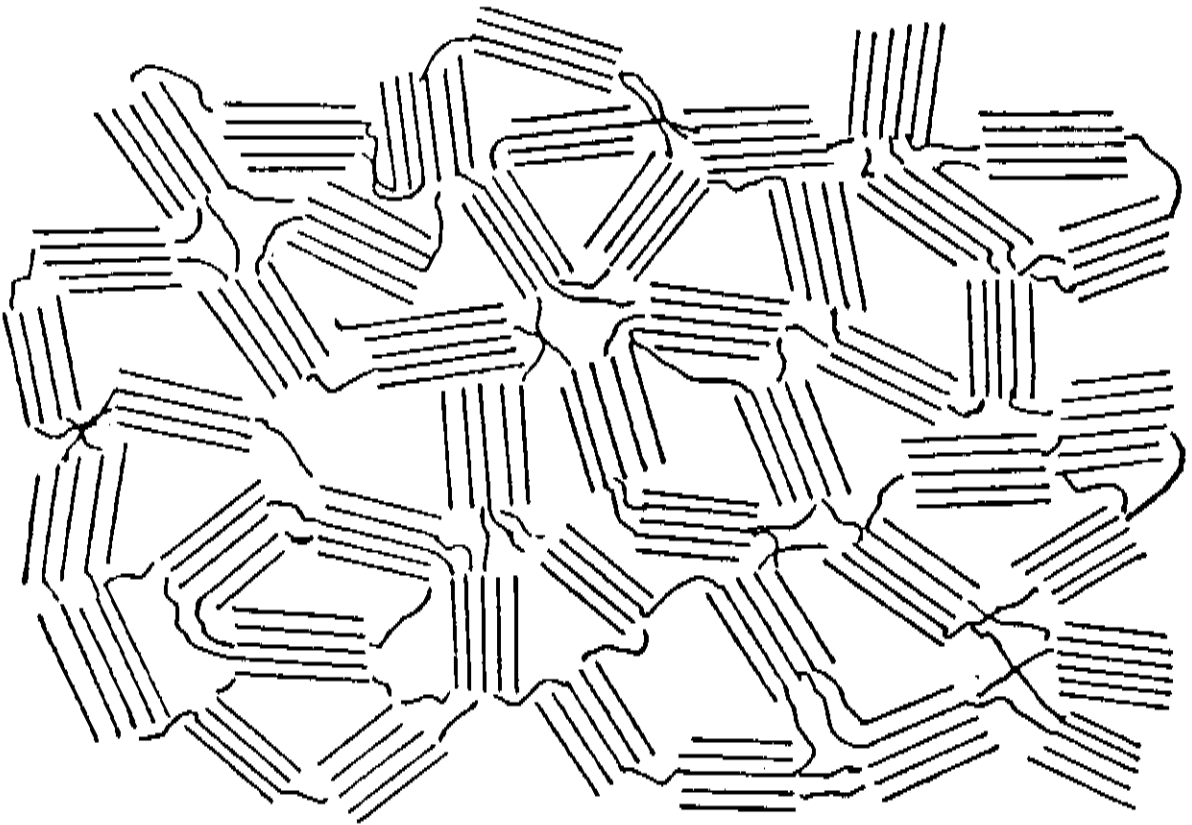
Estrutura de materiais carbonosos proposta por FRANKLIN:

(a) materiais grafitizáveis

(b) materiais não-grafitizáveis



(a)



(b)

2.3 - Modelo granular e teoria da percolação: a determinação da fração de volume

Estudos realizados por EMMERICH [57,58] utilizando o endocarpo de babaçu, mostraram que a resistividade elétrica apresenta uma queda exponencial de doze ordens de grandeza entre as temperaturas de 350°C e 1200°C. Ainda, quanto ao comportamento microscópico, mais propriamente estudando a resistividade como função da fração de volume da fase condutora no endocarpo de babaçu, seus resultados confirmaram que a dependência da resistividade elétrica com a temperatura de tratamento térmico, está diretamente ligada ao mecanismo de condução eletrônica na estrutura granular do material com o envolvimento de microcristalites e microporos.

O presente trabalho tem por finalidade realizar as medidas da resistividade elétrica, que constituem um parâmetro importante na caracterização de materiais carbonosos, tipo-compacto, de constituição complexa e, principalmente por empregar a biomassa, como fonte de material eletricamente ativo, na forma de carvão vegetal e aglutinantes derivados da mesma fonte. Além disso, aplicaremos o modelo granular, proposto por EMMERICH [57,58] para se determinar a fração de volume em função da resistividade elétrica, visto que esta possui um comportamento bem determinado e definido para materiais derivados de biomassa, quando tratados a altas temperaturas.

Os carvões e os materiais carbonosos sólidos possuem sua

matriz carbonosa composta por microcristalites turbostráticos, ligações cruzadas orgânicas, microporos, mesoporos e macroporos. Os microcristalites possuem dimensões da ordem dos microporos, de modo que juntamente com as ligações cruzadas formam o que é denominado de "estrutura granular". Os microcristalites possuem boa condutividade elétrica e formam o que é denominado de "fase condutora da estrutura granular", sendo os responsáveis pelo processo de condução elétrica. Por outro lado, os espaços entre microcristalites, ou seja, os poros, são os responsáveis pela fase não-condutora da estrutura granular.

No modelo granular, um sistema composto de misturas condutoras e não-condutoras apresenta a resistividade (ρ) como função da fração de volume (X) da fase condutora. Por exemplo, para $X=0$, a resistividade apresenta o valor da fase isolante e vai decrescendo até que um limiar seja atingido. A seguir, ocorre uma queda abrupta, sendo que, após passar por uma fração de volume crítica (X_c) o decréscimo ocorre de forma gradual e lenta. Para ($X=1$) resistividade atinge valores da fase condutora. Portanto, baseando-se na teoria da percolação [59], a resistividade elétrica $\rho(X)$ apresenta a seguinte dependência, da fração de volume acima de X_c [60,61]:

$$\rho(x) = \rho_1 \left(x - x_c \right)^{-t} \quad (5)$$

onde ρ_1 equivale a resistividade elétrica da fase condutora, e o

expoente t possui valor de aproximadamente igual a 2,0 para sistemas 3D [62,63].

O parametro ρ_1 pode ser determinado pela expressão:

$$\rho_1 = \rho_{1''} \left[\frac{d_{(002)}}{d_{(002)graf.}} \right] \quad (6)$$

onde $\rho_{1''} = 0.9 \times 10^{-3} \Omega.cm$ e $d_{(002)} = 3,354 \text{ \AA}$, que correspondem a resistividade elétrica e a distância interplanar do grafite policristalino [32], respectivamente.

O parâmetro referente a fração de volume na fase crítica (X_c) foi determinado, utilizando-se a expressão (5). Para isto foi necessário, inicialmente, calcular a fração de volume (X), a qual foi determinada, empregando-se a relação:

$$X = \left\{ \left[\frac{D_{eg(lc)}}{D_{graf}} \right] \cdot \left[\frac{d_{(002)}}{d_{(002)graf}} \right] \right\} \quad (7)$$

onde, $D_{eg(lc)}$ corresponde a densidade da estrutura granular livre de cinzas (densidade real ou verdadeira, para materiais tratados a temperaturas acima de $2200^\circ C$) e o termo D_{graf} corresponde a densidade real do grafite policristalino, sendo igual a $2,26 \text{ g/cm}^3$ [32].

2.4 - Resistividade elétrica

Os materiais carbonosos sólidos, destacando-se os coques minerais, os coques de petróleo e os coques de biomassa, apresentam um comportamento exponencial em sua resistividade elétrica em função da temperatura de tratamento térmico (TTT).

Porém, outros materiais carbonosos compactos, derivados de certos processos de manufatura, como os grafites naturais, os briquetes metalúrgicos, os briquetes de biomassa, também apresentam um comportamento similar em sua resistividade em função da TTT. Estes materiais possuem altos valores de resistividade à baixas temperaturas de tratamento térmico, tendo comportamento de um material isolante, decrescendo várias ordens de grandeza; à medida que a temperatura de tratamento aumenta, até a faixa de 800°C adquire o comportamento de um material semicondutor. Em TTT elevadas, acima de 1000°C , a resistividade elétrica mantém-se num patamar com valores da ordem de $10^{-2}\Omega.\text{cm}..$ Em materiais grafiticos, cujas TTT atingem 3000°C , a resistividade atinge valores da ordem de $10^{-3}\Omega.\text{cm}..$

Estudos detalhados, a nível microscópico, sobre o processo de condutividade elétrica em materiais carbonosos grafiticos, indicam que a condução elétrica está diretamente ligada a sua estrutura cristalina. Esta estrutura é formada por planos hexagonais, cujas ligações atômicas ocorrem por ligações simples tipo σ , simétrica em relação à direção C-C e localizada nesta região. Além disso, existem ligações tipo π entre os orbitais

P_z , superposição entre estes orbitais resultam na deslocalização dos elétrons π , fazendo com que fiquem ligados aos planos de menor energia (que correspondem aos enlaces σ) tornando-os praticamente livres. Assim, a presença destes elétrons móveis é responsável pela definição das propriedades elétricas nos materiais carbonosos [32].

Principais estudos relacionados ao comportamento das propriedades elétricas de materiais carbonosos foram realizados por WALLACE [64], no qual, para uma rede infinita, ao longo dos planos, os materiais grafíticos apresentam uma energia de ativação nula, tendo como consequência valores da ordem de $5 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$. No entanto, medidas da resistividade realizadas perpendicularmente aos planos, apresentaram valores muito elevados, sendo da ordem de $3 \Omega \cdot \text{cm}$. [64]. A consequência desta grande anisotropia indica que o fluxo de corrente elétrica ocorre paralelamente à direção dos planos.

Estudos realizados por MROZONSKI [65], determinavam modelos para a explicação dos processos de condução elétrica em materiais carbonosos. Os fundamentos destes modelos não foram totalmente satisfatórios, pois os materiais carbonosos apresentam uma estrutura diferente dos materiais semicondutores cristalinos, para os quais a teoria de bandas foi desenvolvida e na qual estavam baseados tais modelos.

Outros trabalhos foram realizados [66], no sentido de se aprimorar os modelos ora propostos, para a interpretar a carbonização de materiais grafitizáveis em termos de teorias vibracio-

cionais e propriedades eletrônicas de sólidos desordenados, como para carbonos amorfos, indicaram que as propriedades de transporte ocorrem de forma semelhante às transições de percolação não-metal→metal, que corresponde ao transporte de portadores.

Os materiais carbonosos derivados de fontes minerais, como os carvões minerais apresentam valores de resistividade variando desde $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$. até $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$, quando tratados a temperaturas entre 2000°C [67,68]. Quanto ao comportamento da resistividade à nível microscópico, os carvões minerais, de alto ou baixo teor de cinzas, apresentam comportamento similar ao observado para materiais granulares. Esta dependência, de acordo com estudos realizados por GONZÁLEZ [69], sugere que o fator dominante durante o processo de condução é o tunelamento dos portadores de entre partículas grafiticas. Ou seja, os carvões minerais tratados a temperaturas menores que 1500°C, não apresentaram magneto-resistência, o que indica que o transporte dos portadores não é através de bandas, como seria o caso dos semicondutores cristalinos, nos quais MROZONSKI [63] havia se baseado.

Estudos realizados por EMMERICH [57,58], sobre o comportamento da resistividade elétrica no endocarpo de babaçu, tratado termicamente até 2200°C, explicaram quantitativamente a queda de doze ordens de grandeza da resistividade, baseando-se fundamentalmente na teoria da percolação, através do cálculo da fração de volume da fase condutora.

Outros materiais derivados de biomassa, como a lignina de

Eucalyptus [70,71], briquetada por meio de um material ligante (resina fenólica) e depois tratada termicamente apresenta, o comportamento de um material isolante e com o aumento da temperatura, por volta de 1000°C , passa a apresentar valores compatíveis de um material semicondutor. Nesta região, ocorre uma mudança de oito ordens de grandeza. Em temperaturas superiores, apresenta uma constância no comportamento da resistividade.

2.5 - Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de materiais carbonosos estão diretamente ligadas aos processos de manufatura, destacando-se a pressão de compactação [72] tempos e temperaturas de tratamento térmico [73]. Além disso, são influenciadas pela qualidade da matéria prima e tipo de atividade em que serão empregados, como fabricação, eletrodos para fornos a arco, grafites sintéticos, fibras de carbono e outros.

Estudos da dependência entre as propriedades mecânicas com a temperatura, realizados por HONG & MROZOWSKY [72], que investigaram artefatos carbonosos extrudados a partir de coque e verificaram que, para o aumento da temperatura de tratamento térmico, o módulo de elasticidade decresce rapidamente (decrecendo de um fator igual a 2 entre 1200°C e 2000°C) e atingindo um mínimo até 2000°C, após o que começa a aumentar até por volta de 2400°C e, novamente, o módulo decresce gradualmente até atingir temperaturas elevadas (2900°C), onde o valor final é levemente superior ao mínimo.

MASON & KNIBBS [73] estudando grafites sintéticos, sob forças de compressão na direção paralela ao eixo de extrusão, obtiveram valores indicando que o módulo de elasticidade decresce linearmente com a temperatura desde -196°C até 120°C. Por volta de 200°C, inicia-se a tendência de acréscimo do módulo de elasticidade até 1200°C, apresentando crescimento linear, independentemente da temperatura em que foram grafitizados.

Estudando o efeito da temperatura de tratamento térmico nas propriedades mecânicas e térmicas de carvões minerais compactados sob pressão de até 2000 Kgf/cm^2 , sem a adição de ligantes e em temperatura ambiente, HONDA [74] mostrou que a tensão de compressão na direção do eixo de compactação aumenta rapidamente com a temperatura até um máximo na região de 1200°C e, então, decresce com o aumento da temperatura até por volta de 3000°C . Além disso, verificou que o módulo de elasticidade aumenta com o acréscimo da temperatura até 1200°C ; em seguida, decresce com o aumento da temperatura, atingindo um segundo máximo por volta de 2600°C , decrescendo novamente até atingir faixas de temperaturas superiores. A interpretação para este comportamento, segundo HONDA [74], é que na região de 1200°C , o acréscimo no módulo de elasticidade e tensão de ruptura é atribuído a formação de estrutura tri-dimensional, através da condensação de anéis aromáticos, como resultado da "quebra" da ligação dos átomos de hidrogênio localizados na periferia dos núcleos aromáticos do carvão. O decréscimo do módulo de elasticidade e tensão de ruptura, a partir de 1200°C , pode ser atribuído a decomposição da estrutura tri-dimensional, rearranjo das moléculas e o desenvolvimento dos planos grafíticos.

Trabalhos desenvolvidos no sentido de se determinar o comportamento das propriedades mecânicas de certos tipos de grafites comerciais, em função da temperatura e da matéria prima (coque e ligantes) foram realizados ANDREW & SATO [75]. Foi observado que as propriedades elásticas são mais influenciadas

pela qualidade da matéria prima sólida (coque) do que pela qualidade do ligante (piche), sob tratamentos térmicos variados. Além disso observaram que, em geral, ocorre um decréscimo do módulo de elasticidade com o aumento da temperatura.

Medidas do módulo de elasticidade (dinâmico) realizadas por KNIBBS [76] na faixa de temperatura de -196°C até 1200°C , e os nucleares grafitizados desde 1200°C até 3000°C , mostraram que o módulo depende essencialmente da orientação dos cristalites, porosidade dos artefatos e outros. Foi verificado que o módulo de elasticidade decresce, a partir de -196°C até por volta de $+300^{\circ}\text{C}$, onde atinge valores mínimos. A partir deste mínimo, começa a crescer até a temperatura de 1100°C , atingindo ponto máximo. Com o objetivo de estudar o processo inverso, MASON & KNIBBS [76] verificaram que o módulo de elasticidade decresce com a diminuição da temperatura, apresentando valores ligeiramente superiores, formando um "loop de histerese", que se fecha na região do mínimo do módulo de elasticidade.

Poucos trabalhos foram realizados no sentido de relacionar as propriedades mecânicas e as microscópicas de materiais carbonosos, tendo como consequência raros modelos propostos.

Expressões para o cálculo do módulo de elasticidade, para materiais não-homogêneos, de duas ou mais fases, foram determinados por HASHIN [77], obtidos através de métodos de aproximação, baseando-se em teoremas variacional para a teoria da elasticidade e no modelo de esferas concêntricas.

Estudos realizados por KELLY [78], para a determinação das

constantes elásticas de carvões e grafites policristalinos, permitiram elaborar modelo para determinar pequenas deformações elásticas em termos dos deslocamentos e ligações dos microcristalites. Este modelo foi baseado nos efeitos da radiação de neutrons sobre os grafites nucleares e, principalmente, na dependência da temperatura de tratamento térmico.

No que se refere a estudos da dependência das propriedades mecânicas com a temperatura, para materiais derivados de biomassa, BLANKENHRON [78] utilizou madeira (*Prunus Serotina* EHRH) carbonizada a 1200°C em atmosfera de nitrogênio e a então submeteu ensaios mecânicos, verificando que o módulo de elasticidade decresce, atingindo valores mínimos por volta de 600°C e depois começa a aumentar em função do acréscimo da temperatura de tratamento térmico.

Visando a predição de constantes elásticas, para materiais que apresentam multifase, em relação à temperaturas de tratamento térmico e composição do material, PAUL [80] determinou expressões efetivas para o módulo de elasticidade, assumindo materiais descritos adequadamente como elásticos, homogêneos e matriz isotrópica.

Dentre as propriedades mecânicas a serem estudadas, daremos ênfase ao módulo de Young e a tensão de ruptura, em função da temperatura de tratamento térmico.

2.5.1- Determinação do módulo de Young através do modelo granular

Estudando o efeito da temperatura (TTT) sobre o endocarpo de babaçu, EMMERICH [57,58] desenvolveu um modelo teórico para calcular o módulo de Young cujo modelo aplicamos aos eletrodos obtidos a partir da madeira de *Eucalyptus saligna*.

O modelo proposto está baseado na influência das ligações cruzadas para a determinação do módulo de elasticidade em função da temperatura de tratamento térmico e, também leva em consideração a presença dos microscristalites na estrutura granular.

O modelo granular considera o sistema formado por partículas pontuais conectadas por molas e localizados numa rede cúbica simples, como é mostrado na figura 4.

As molas consideradas apenas entre os primeiros vizinhos de comprimento S , correspondem às ligações-cruzadas e os espaços vazios entre as partículas (microscristalites) e molas (ligações cruzadas) correspondem aos microporos.

O Módulo de Elasticidade teórico (E), para este modelo é determinado pela expressão:

$$E = C \cdot \left(\frac{5}{3}\right)^n \cdot \left(\frac{1}{L^2}\right) \cdot \left[\frac{X^{2/3}}{(1 - X^{1/3})}\right] \quad (8)$$

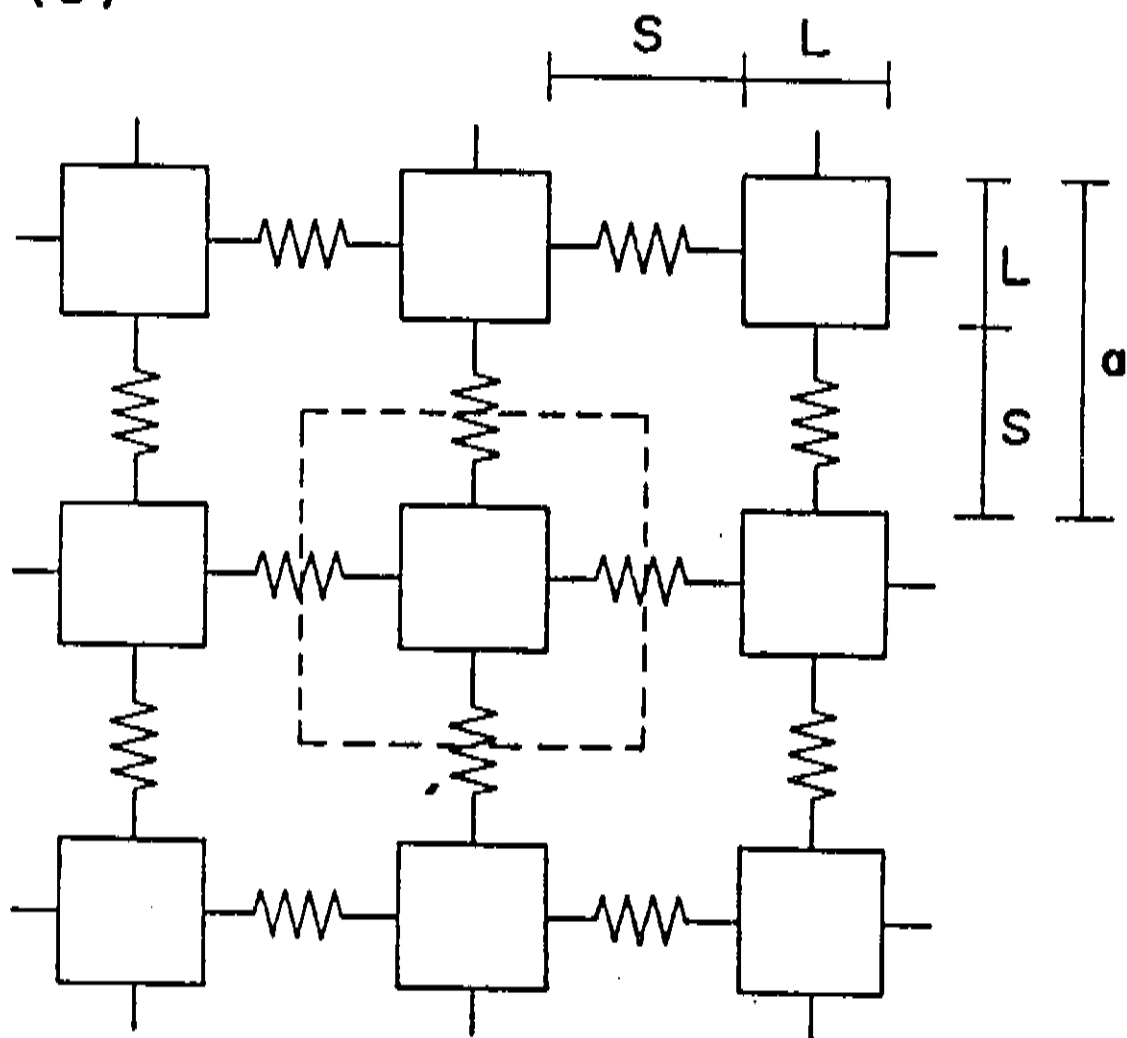
Figura 2.4

Diagrama esquemático da estrutura granular efetiva
para o cálculo do módulo de Young

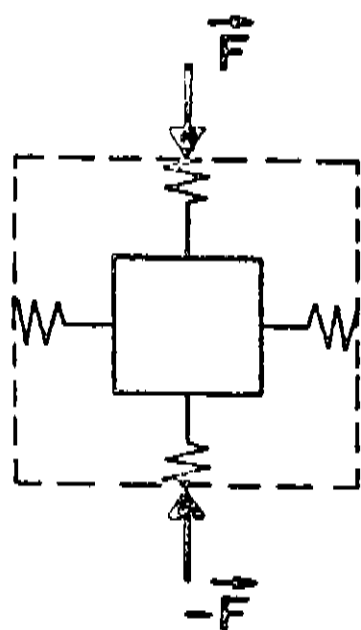
(a) corte bidimensional

(b) célula unitária

(a)



(b)



No modelo proposto, as partículas possuem dimensão efetiva L correspondentes aos microcristalites, sendo L expresso da seguinte forma:

$$L = \left[\left(\frac{\pi}{4} \right) L_a^2 L_c \right]^{1/3} \quad (9)$$

onde L_a é o diâmetro médio dos planos tipo grafite e L_c é a espessura do conjunto de planos que formam o microcristalite.

O índice n , que relaciona o número de microcristalites numa fase inicial $(N_{mc})_1$ e numa fase final (N_{mc}) é determinado pela expressão:

$$n = \log_2 \left\{ \frac{\left[\left(\frac{L}{d_{(002)}} \right) + 1 \right]}{\left[\left(\frac{L}{d_{(002)}} \right)_1 + 1 \right]} \right\} \quad (10)$$

onde $(L/d_{(002)})_1$ corresponde aos valores dos parâmetros numa fase inicial do tratamento.

Na expressão (8), o fator multiplicativo C , que possui a dimensão de tensão vezes (comprimento)², pode ser definido como uma constante característica da estrutura granular de cada material. O valor de C pode ser estimado, numa primeira instância a partir dos dados experimentais.

2.6-Propriedades térmicas: coeficiente de expansão térmica

O coeficiente de dilatação linear ou coeficiente de expansão térmica (CTE) de artefatos grafiticos é uma das mais importantes propriedades usadas na caracterização, tanto da matéria prima como dos eletrodos. O conhecimento do CTE possibilita dimensionar os artefatos grafiticos quanto a sua forma de utilização, por exemplo, eletrodos grafiticos para fornos a arco, grafite nuclear para atuar como moderador em reatores, fibras de carbono, grafites empregados em carcaças, como escovas em motores e outros.

O CTE (longitudinal) é determinado pelo parâmetro (α), através da relação:

$$\alpha = \frac{\frac{\Delta L}{L_0}}{(T_2 - T_1)} \quad (11)$$

onde L_0 é o comprimento original do corpo de prova e ΔL é a variação em seu comprimento compreendido entre as temperaturas T_2 e T_1 , sendo $T_2 > T_1$.

A medida do CTE de um artefato grafitico é influenciada pelos seguintes fatores [81]:

- a qualidade da matéria prima e a temperatura de calcinação,
- processo de preparação dos materiais grafiticos, como a distribuição granulométrica das partículas, qualidade e proporção de material ligante,

- processo de mistura (coque+ligante) e técnica de compactação,
- temperatura e tempos de tratamentos térmicos e,
- técnicas de medidas do CTE.

Vários fatores dificultam a comparação entre valores absolutos obtidos por diferentes fontes, sem levar em conta o comportamento qualitativo do mesmo. O maior problema ocorre ao comparar o CTE medido na direção longitudinal (CTE-L) medido por s fontes e quando se empregam diferentes temperaturas durante a operação do dilatômetro; pois, apresentam valores e comportamentos distintos; o que não ocorre com o CTE medido na direção transversal (CTE-T) [82,83].

O CTE de um material carbonoso indica a maneira pela qual a expansão térmica dos cristalites são transmitidas através da alteração nas dimensões do material. Por exemplo, para o grafite policristalino, o coeficiente de expansão térmica pode ser atribuído à presença dos microcristalites, por sua acomodação através da expansão em relação ao eixo-c. Esta acomodação é função de uma orientação preferencial e, também, é resultante da presença de poros criados durante o processo de coalescência da estrutura lamelar [84].

Alguns trabalhos foram realizados no sentido de prever os valores do CTE para materiais grafíticos em função de sua estrutura. Portanto, foram deduzidas expressões para determinação do CTE de grafites [85,86] e fibras de carbono [87], as quais permitem calcular e verificar o comportamento do CTE em função da temperatura e estrutura dos materiais.

O coeficiente de expansão térmica de diferentes materiais grafiticos foram medidos por MASON & KNIBBS [88], sob diferentes temperaturas, partindo de -196°C até 2000°C . Foi observado que, acima da temperatura ambiente, os coeficientes de expansão térmica de todos os grafites medidos aumentam linearmente com a temperatura. A variação do coeficiente paralelo ao eixo de extrusão (CTE-L) atinge valor máximo de $4,5 \times 10^{-6}$ para temperatura de 2000°C , enquanto que o coeficiente perpendicular ao eixo de extrusão (CTE-T) atinge o valor de 7×10^{-6} para a mesma faixa de temperatura.

Quanto a determinação do CTE para materiais carbonosos derivados de biomassa, não foram localizados trabalhos na literatura.

O presente trabalho tem por objetivo determinar experimentalmente o CTE dos eletrodos carbonosos derivados de biomassa e compará-los ao CTE dos eletrodos e grafites comerciais em uso, existentes na literatura, em relação aos materiais grafiticos originados de coques minerais.

2.7 - Estrutura porosa

A porosidade dos materiais carbônicos é resultante da orientação arbitrária das moléculas e microcristalites que os constituem.

Os processos que envolvem tratamentos térmicos em carvões, como a produção de coques e gaseificação, resultam em materiais carbônicos de diferentes propriedades, as quais são influenciadas pela estrutura física e propriedades da superfície dos precursores. Portanto, as mudanças estruturais, ou seja, a contração macroscópica e microscópica da matriz carbonosa, resultam em "vazios" deixados pela volatilização das moléculas orgânicas de baixo peso molecular e elementos químicos (exceto o carbono amorfo), que não são completamente preenchidos. Isto implica na formação de poros de dimensões variadas, além daqueles existentes no material original.

Os vários tipos de carvões apresentam comportamentos diferentes durante a gaseificação, dependendo do método de manufatura e tipo de material. O processo de combustão dos carvões a uma determinada temperatura e composição do gás é diretamente afetada pelos tipos de poros e dimensões das partículas. No caso do emprego de carvões coqueificados para redução, a sua reatividade é influenciada diretamente por sua estrutura porosa.

A estrutura dos poros (que inclui o número de poros, volume e dimensões) dos materiais é de grande importância, pois, é

através deles que os diversos reagentes devem fluir durante as reações químicas nos processos de adsorção ou absorção.

Dependendo do método de manufatura e da temperatura de tratamento térmico, são observadas variações no estado da cristalinidade dos carvões, pois, existe uma grande correlação entre o tamanho dos cristalitos e a área superficial do poro, exemplo, para cristalitos maiores que $100 \text{ \AA}$, a área superficial é menor que $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ e para cristalitos menores que $10 \text{ \AA}$, a área está entre 500 e $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ [89].

As áreas superficiais de grande parte dos carvões cobrem um imenso espectro, que vai de $0,1$ até $1100 \text{ m}^2/\text{g}$. Na maioria dos casos a contribuição para a área superficial é devida a presença de microporos, cujos diâmetros médios estão entre $10\text{-}50 \text{ \AA}$. Isto é marcante nos grafites de coques (minerais e de biomassa), particularmente devido aos processos de calcinação, onde a perda de massa atinge valores de aproximadamente 20% [89].

Trabalhos realizados por RITTER & DRAKE [90,91], para se determinar a distribuição e tamanhos de poros, sugeriu uma divisão da estrutura porosa em dois grupos: os "microporos", os quais possuem raio inferior a $100 \text{ \AA}$, e os "macroporos", os quais possuem poros maiores que $100 \text{ \AA}$. Esta divisão do volume de poros para materiais porosos, em micro e macroporos, implica na existência de uma distribuição nas dimensões dos poros.

Trabalhos posteriores realizados por DUBININ [92], atribuíram mais uma classificação aos poros, em relação a seus diâmetros médios, da seguinte forma: microporos (apresentam

diâmetros inferiores a 20 Å), mesoporos (apresentam diâmetros superiores a 20 Å e inferiores a 200 Å) e os macroporos (apresentam diâmetros superiores a 200 Å).

Vários trabalhos foram realizados para se determinar a estrutura de materiais carbônicos. FRANKLIN [55] estudou a estabilidade de alguns materiais e sua evolução com a temperatura, utilizando medidas da densidade em H_2 , H_2O e metanol. Usando técnicas de absorção de gases, DUBININ [92,93] determinou o volume ocupado pelos poros e a área superficial de diversos materiais. Usando difração de raios-X a baixo ângulo, GUINIER [94] desenvolveu uma teoria geral que permite determinar a estrutura porosa de materiais carbônicos.

As características dos poros dos materiais carbônicos, como os grafites, eletrodos, coques, carvões minerais e carvões vegetais, podem ser determinadas por várias técnicas, como o espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e microscopia. Além disso, podem ser determinadas pela medida do volume de poros, área superficial e pela difusividade de $CO-CO_2$ e H_2-H_2O [89,95], sendo que estas técnicas são resumidas na tabela 2.

Estudando o efeito da TTT na estrutura porosa do endocarpo de babaçu, pela técnica SAXS, EMMERICH [57] observou que ocorre um aumento gradativo na dimensão de seus poros com o aumento da temperatura. Ainda, utilizando o método BET para determinação da área superficial, o endocarpo de babaçu apresentou valores elevados na região de 600°C, sendo de $300^2 m^2/g$ (para difusão de CO_2) e de $100^2 m^2/g$ (para adsorção de N_2). Os valores da área

superficial para $TTT > 1000^{\circ}\text{C}$, mostraram-se desprezíveis.

Trabalhando com *Pinus elliottii*, SOUZA [96] utilizou a técnica SAXS e concluiu que a evolução da estrutura porosa destes materiais está intimamente ligada à dinâmica de crescimento dos microcristalites, sob o efeito da TTT. Além disso, visualizou uma estrutura porosa, na qual os poros são decorrentes de aglutina-

ção de microporos e tem dimensões médias encerradas nas seguintes faixas de TTT: entre 600°C e 1000°C , entre 1600°C e 2000°C e entre 2200°C e 2600°C . No que se refere aos mesoporos, observou que evoluem independentemente dos outros até 1400°C , sendo que, a partir de 1600°C são afetados pelas coalescências dos microporos, sofrendo uma indireta acomodação dos microcristalites. Quanto aos macroporos, observou que são influenciados pelo empilhamento dos microcristalites.

Medidas da porosidade do coque de lignina, realizadas por OTANI [70], utilizando SAXS, mostraram que para $TTT < 1700^{\circ}\text{C}$, os meso e microporos aumentam de tamanho, sem aumento significativo em seu número e, que a majoração na dimensão dos poros ocorre mediante a diminuição do número destes poros. Ainda, quanto ao coque de lignina, este apresentou uma porosidade macroscópica média de 32% para $TTT \approx 2600^{\circ}\text{C}$.

Portanto, a caracterização da estrutura porosa é importante no entendimento das propriedades físico-químicas dos materiais carbônicos, pois os poros atuam como elementos reguladores das propriedades de transporte de cargas, das propriedades mecânicas e da densidade aparente.

Tabela 2 - Técnicas utilizadas na determinação das características dos poros.

de medida	característica dos poros
SAXS	capaz de detectar inomogeneidades eletrônicas no material, com dimensões de $10\text{\AA}$ à $1000\text{\AA}$. A grande vantagem em seu uso é a inexistência de acessibilidade de poros.
Porosímetro de mercúrio	método a ser empregado quando se trabalha com materiais que apresentam uma grande proporção de poros, como os carvões, que possuem de $1/3$ à $1/2$ partes de seu volume em forma de poros.
difusão de gás	onde a relação $D(\text{apar})/D(\text{real}) \cong 10\%$.
Adsorção de gases	materiais onde se predominam os microporos
microscopia	materiais com poros de formato irregular

8 - Objetivos do trabalho de tese

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver e sintetizar novos materiais, no sentido de se produzir eletrodos de grau carbônico a partir de outras fontes de matéria prima, principalmente, procurar materiais abundantes e renováveis.

Além de desenvolver o processo de produção dos eletrodos carbônicos a partir de biomassa, o trabalho visa a determinação de seus parâmetros característicos, partindo do monitoramento da calcinação, utilizando-se análise termogravimétrica; grau de grafitação, utilizando-se difração de raios-X; determinação de propriedades mecânicas (módulo de Young e tensão de ruptura); propriedades elétricas (resistividade elétrica) e propriedades térmicas (coeficiente de expansão térmica).

O presente trabalho objetiva também, a aplicação do modelo granular para determinação teórica da fração de volume (X) em função da resistividade elétrica e sua posterior aplicação no cálculo do módulo de Young teórico em função da temperatura de tratamento térmico.

Portanto, com a tecnologia da produção de eletrodos grafiticos dominada e com o conhecimento de suas propriedades físico-estruturais, será possível estudar a viabilidade de sua utilização em processos industriais da produção de aços e ferroligas, sua aplicação como eletrodos de pilhas secas e para células de produção de soda cáustica, cloro, fósforo e ácido perclórico; na produção de carbetos e outros.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 - Descrição do método de obtenção dos materiais grafíticos

3.2 - Preparação e pirólise das amostras de *Eucalyptus saligna*

Obtenção do material ligante

3.4 - Preparação de protótipos

3.5 - Calcinação dos eletrodos verdes

3.6 - Grafitização do eletrodo calcinado

3.7 - Técnicas utilizadas na caracterização

3.1- Descrição do método de obtenção dos eletrodos grafíticos

A preparação de eletrodos carbonosos, empregando como matéria prima o carbono derivado de biomassa florestal, envolveu uma série de operações e equipamentos que foram projetados e, a maior parte deles, construídos durante o decorrer desta pesquisa. Este capítulo inclui a descrição detalhada, não apenas dos equipamentos e especificações de componentes, como também os resultados obtidos nas várias etapas da preparação dos eletrodos. O Fluxograma completo é mostrado na figura 5, seguido de sua descrição detalhada.

A fonte de matéria prima para produção de eletrodos grafíticos deve apresentar propriedades bem definidas, ser abundante e ter custo competitivo. No presente trabalho procurou-se uma matéria prima alternativa ao coque de petróleo, sendo escolhido o *Eucalyptus saligna*, que além de possuir as características anteriores, apresenta propriedades e manejos silviculturais bem conhecidas e dominados.

A preparação dos protótipos inicia-se com o corte, secagem e pirólise das amostras de *Eucalyptus saligna*.

O processo de pirólise resulta em materiais sólidos (o carbono eletricamente ativo), em produtos condensáveis (licor-pirolenhoso, alcatrão) e em produtos não-condensáveis, que poderão ser recuperados e usados em forma de calor no processo.

O resíduo sólido, no caso o carvão vegetal, é processado através de moagem e separado em frações granulométricas.

O material condensável, o licor-pirolenhoso é inicialmente decantado, após o que separa-se o alcatrão, o qual é finalmente destilado, sob temperatura e pressão controlados, para obtenção do material ligante (o piche).

A etapa seguinte é a confecção da pasta eletródica, que é feita a partir de uma mistura apropriada entre o resíduo sólido (carvão vegetal) e o material ligante.

Após esta etapa, a pasta eletródica é compactada ou extrudada sob elevadas pressões e sob temperatura ligeiramente superior ao ponto de amolecimento do material ligante, resultando no "eletrodo verde". Esta operação deve proporcionar a obtenção de um produto compacto, de densidade homogênea e mais elevada possível.

Após a obtenção dos eletrodos verdes, estes deverão ser transformados em componentes livres de materiais voláteis. Para isto, são submetidos ao processo de calcinação, sob temperatura e atmosfera rigorosamente controladas. Assim, o "eletrodo calcinado" deverá apresentar teor de carbono fixo elevado, de aproximadamente 100%, e em contrapartida, teor de voláteis praticamente nulo.

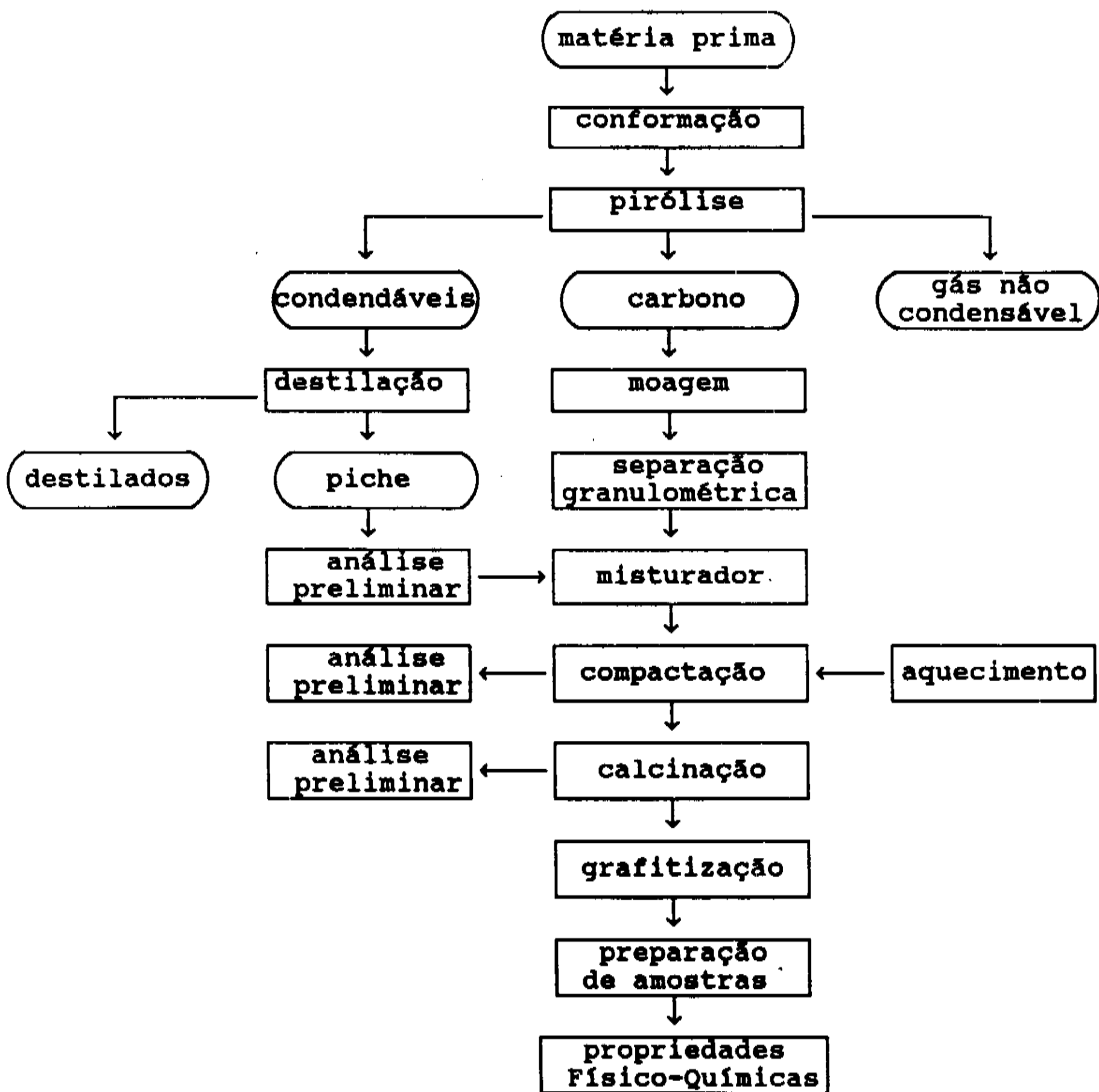
Uma das últimas etapas da preparação dos eletrodos grafitizados constitui-se no processo de grafitização, o qual é realizado sob elevadas temperaturas ($\approx 3000^{\circ}\text{C}$) e atmosfera inerte. Este processo é responsável pela ordenação dos microcristalitos da matriz carbonosa em direção à estrutura grafitica, que deve proporcionar ao eletrodo, então grafitizado, propriedades físico-

químicas otimizadas, destacando-se resistividade elétrica próxima de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, módulo de Young da ordem de 3,0 GPa, coeficiente de expansão térmica (CTE) em torno de $5 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C}$, porosidade da ordem de 30% e dimensões dos microcristalites e estrutura microscópica semelhantes à dos grafites policristalinos, ou grafites sintéticos.

Outra etapa, que é realizada após o processo de grafitização, consiste na impregnação dos materiais grafiticos, que visa diminuir sua porosidade. A impregnação é realizada quando se deseja grafites mais compactos possíveis, como na produção dos grafites nucleares. No presente trabalho não foram realizadas impregnações dos eletrodos, tendo em vista que nos ensaios preliminares, este apresentaram propriedades satisfatórias, de acordo com os eletrodos convencionais em uso.

Figura 3.5

Fluxograma da produção de eletrodos carbonosos
derivados de biomassa florestal



3.2 - Preparação e pirólise das amostras de *Eucalyptus saligna*

As amostras de *Eucalyptus saligna* foram seccionadas em blocos de pequenas dimensões, os quais depois de secos, foram colocados numa caixa de carbonização (construída de chapas de aço inox) de capacidade igual a 2 kg e introduzida numa mufla elétrica. A temperatura final do tratamento térmico foi 1000°C, com taxa de aquecimento de 3°C/minuto. A entrega de potência para a mufla foi fornecida por um sistema eletromecânico, comandado por um controlador e programador de temperatura (ENGRO). Atingida a temperatura desejada, desligou-se o equipamento, deixando o sistema retornar a temperatura ambiente.

A figura 6 a seguir mostra o esquema do equipamento de pirólise.

Os produtos resultantes desse processo foram: carbono ativo, produtos condensáveis e gás. Os produtos condensáveis foram recuperados por um trocador refrigerado a 0°C, obtendo-se o "licor-pirolenhoso", sendo composto por água, óleos leves e componentes de peso molecular elevados. O alcatrão é a fração mais densa do licor-pirolenhoso, sendo separado por decantação. Submetendo o alcatrão a processos de destilação com temperatura e pressão controladas, obtém o material ligante (o piche), que é usado como o aglutinate das partículas sólidas. O gás não-condensável foi queimado, enquanto que o resíduo (carvão vegetal) foi empregado como elemento eletricamente ativo na confecção dos eletrodos. A pirólise da madeira apresentou rendimentos que são apresentados na tabela 3.

Tabela 3- Rendimento em massa da
pirólise do *Eucalyptus saligna*

subproduto	Rendimento (%)
carvão	31,0
alcatrão	45,0
gases não-condensáveis	24,0

O material carbonoso derivado da pirólise das amostras de *Eucalyptus saligna* apresentou as seguintes características [46]:

i- a densidade e o rendimento em massa apresentaram comportamento decrescente em relação ao aumento da temperatura de tratamento térmico (TTT);

ii- o teor de carbono fixo aumenta de forma acentuada com o aumento da TTT, na faixa de 400°C a 700°C e se mantém praticamente constante em temperaturas superiores;

iii- o rendimento em carbono (rendimento em massa vezes teor de carbono fixo) é maior para o carvão obtido em temperaturas inferiores, embora o teor de carbono fixo aumente com a temperatura;

O carbono usado na confecção dos eletrodos, obtido através da pirólise da madeira de *Eucalyptus saligna*, foi caracterizado e apresentou as seguintes propriedades, mostradas na tabela 4.

Tabela 4 - Análise do material carbonoso resultante
da pirólise do *Eucalyptus saligna*

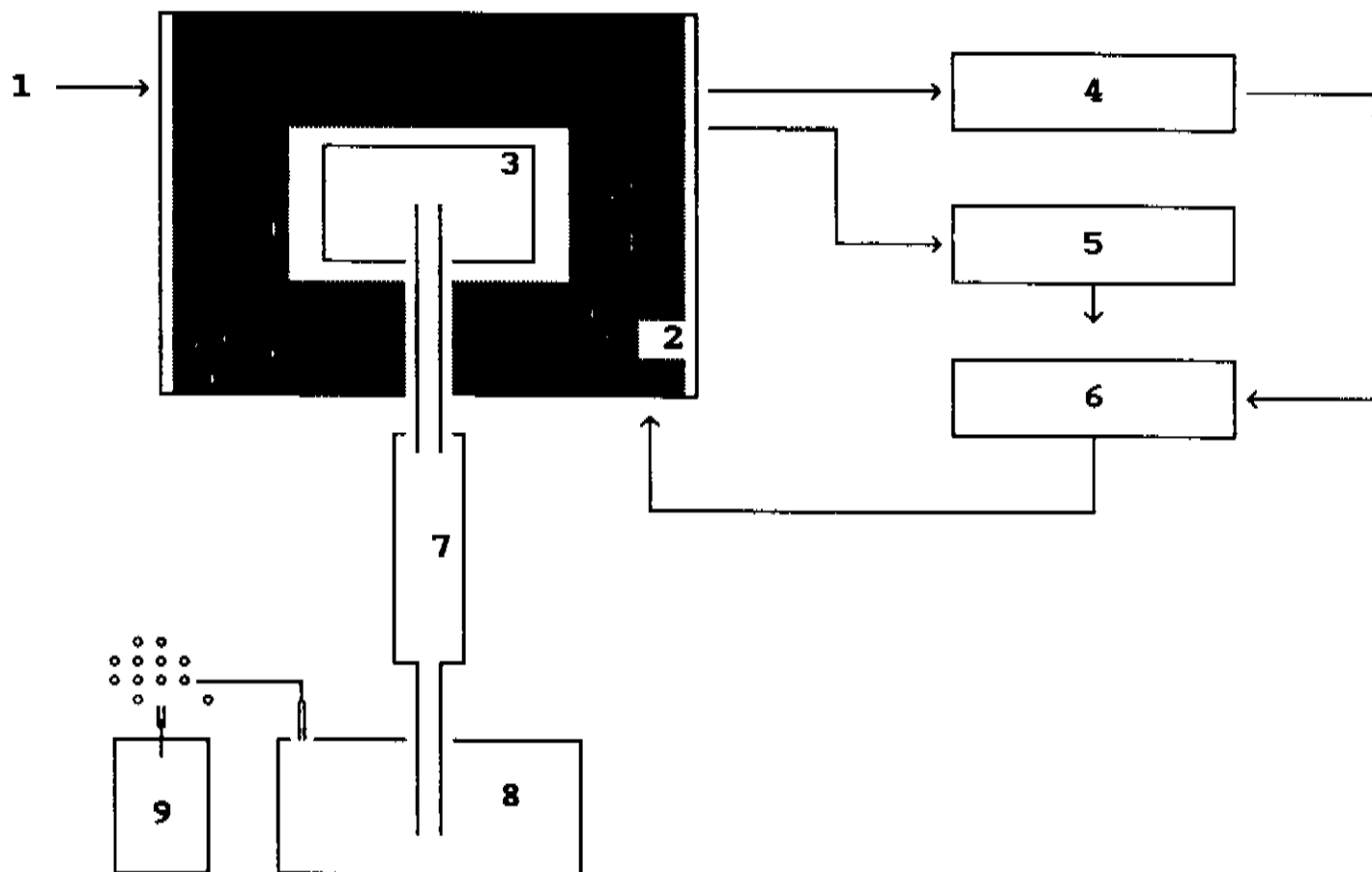
Cinzas	0,5%
Carbono Fixo	95,5%
Voláteis	4,0%
Densidade aparente	0,18 g/cm ³
Rendimento em carbono fixo	24,1%
Rendimento em massa	25,2%
Poder calorífico superior	8245 cal/g

Figura 3.6

Equipamento usado para pirólise da madeira

LEGENDA

- 1- Mufla elétrica
- 2- Sistema de isolamento da mufla elétrica
- 3- Caixa de carbonização
- 4- Controlador de temperatura
- 5- Programador de temperatura
- 6- Unidade de potência
- 7- Condensador
- 8- Coletor dos produtos condensáveis
- 9- Queimador dos produtos voláteis



3.3 - Obtenção do material ligante

Os produtos condensáveis foram submetidos a decantação. A fração mais densa (o alcatrão), foi destilada num sistema constituído por manta aquecedora, balão volumétrico, condensador e acessórios de vidraria, para a obtenção do material ligante: "o piche" [97,98].

A temperatura máxima de destilação foi de 260°C , com taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ e sob pressão reduzida de 0,25 atm. Atingida a temperatura desejada, desligou-se o sistema e retirou-se o resíduo final, ainda líquido. A fim de verificar o comportamento das propriedades do piche de eucalipto, seu alcatrão foi destilado em temperaturas diferentes: 235°C , 245°C e 260°C .

A caracterização das frações ligantes consistiu em definir algumas das propriedades físico-químicas, baseando-se em normas da ASTM, destacando-se:

- i- **Análise imediata:** Consiste na medida das porcentagens de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, de acordo com a norma ASTM D-271-68 [99]. Os testes foram realizados em mufla elétrica. A temperatura para o teor de voláteis foi de 950°C , mantida por cinco minutos e atmosfera deficiente de oxigênio. Para cinzas foi de 750°C , mantida por cinco horas, em atmosfera rica em oxigênio. O teor de carbono fixo foi obtido por diferença;
- ii- A densidade foi determinada pelo método de deslocamento em água (ASTM D71-72a)[100]. Para os piches, que permitiram moagem

- e peneiramento, foi usado o picnômetro (ASTM D2320-66) [101];
- iii- A medida do ponto de amolecimento (P.A.) foi realizada através do método anel e bola (ASTM D 36-70) [102]. Um anel é preenchido por piche, sobre o qual é apoiada uma esfera metálica. O sistema é aquecido em um meio de glicerina. A temperatura na qual a esfera toca o fundo do bēquer consiste no ponto de amolecimento do piche.
- iv- Os teores de Insolúveis em Quinolina (IQ) e Tolueno (IT) foram medidos a partir de uma metodologia [103] que modifica a norma ASTM (D 2318-66) [104], na qual faz-se a digestão em quinolina aquecida e filtra sob pressão de gás inerte em cadinho poroso. O teor de Tolueno tem procedimento análogo.
- v- O carbono Conradson foi determinado através da norma ASTM (D2416-73) [105], onde o piche é aquecido em cadinho, sob diferentes temperaturas, com deficiência de oxigênio. O resíduo final, contido no cadinho determina o índice de Carbono Conradson, em relação a massa inicial.

A tabela 5 apresenta os valores experimentais das propriedades físico-químicas do piche de alcatrão do *Eucalyptus saligna* e para efeito de comparação, do piche de alcatrão do bagaço de cana e da hulha. O piche de hulha, procedente da USIMINAS (Ipatinga MG), é empregado na produção de eletrodos pré-cozidos e na mistura da pasta Sodeberg. Na tabela 5, Foi inserida uma coluna com suas propriedades, para efeitos comparativos, pois, mesmo sendo procedente de matérias primas distintas, foram desenvolvidos para desempenhar a mesma função.

Tabela 5- Propriedades físico-químicas de piches de biomassa e de hulha

propriedades	piche de hulha	piche de bagaço de cana	piche da madeira de <i>Eucalyptus saligna</i>		
Temperatura de destilação (°C)	360	270	260	245	235
P.A. (°C)	110	115	119	104	104
Rendimento (%)	50,0**	10,0*	11,2*	13,2*	13,0*
Carbono Conradson (%)	58	39	40	36	37
I.T. (%)	35	44	50	48	63
I.Q. (%)	11	0,01	0,02	0,02	0,01
Teor de cinzas (%)	0,2	0,37	0,01	0,08	0,01
Densidade (g/cm ³)	1,3	1,2	1,3	1,2	1,2

* Rendimento em relação a massa de madeira seca

** Rendimento em relação a massa de alcatrão

A temperatura na qual é destilado o alcatrão para obtenção do piche é muito baixa para os piches de biomassa quando comparados aos piches de origem mineral. Esta temperatura de destilação tem influência no ponto de amolecimento do piche, o qual aumenta diretamente com a temperatura, mantidas as condições de pressão.

A densidade mostrou-se constante para as diversas temperaturas de destilação. Os valores obtidos sugerem que o piche vegetal possui em sua formação componentes de alto peso molecular.

Os teores de carbono fixo representados pelos testes de carbono Conradson apresentam-se abaixo do valor medido para o piche de hulha. São desejáveis valores mais altos possíveis para o teor de carbono fixo, a fim de se evitar grandes perdas de materiais voláteis durante a calcinação do eletrodo verde.

Os piches derivados do eucalipto apresentam quantidades desprezíveis de cinzas, enquanto que o piche de bagaço de cana apresentou índices superiores aos de hulha, o que não chega a inviabilizar seu emprego como ligante.

Praticamente não existem materiais insolúveis em quinolina nos piches de biomassa, enquanto que os índices de insolúveis em tolueno são extremamente elevados em relação ao piche de hulha.

Verificou-se que a forma de aquecimento do alcatrão, durante sua destilação, influencia os altos índices de I.T. Isto pode ser observado através da medida do I.T. da matéria prima (o alcatrão), pois seu I.T. correspondente a apenas 0,4%.

3.4 - Preparação de protótipos

O carbono obtido na pirólise foi triturado num moinho de fricção e separadado granulometricamente por um sistema de agitação mecânica de um conjunto de peneiras. Logo após foi adicionado ao material ligante e compactados sob uma temperatura de 150°C, formando o "eletrodo verde".

Foram testadas várias composições, variando-se simultaneamente o tamanho das partículas do carvão e a proporção em ligante. O critério usado para definir a escolha das proporções foi feito através de análise densimétrica dos protótipos, estabelecendo-se uma composição em massa segundo é mostrado na tabela 6.

Tabela 6- Composição granulométrica dos protótipos verdes

tamanho dos grãos	proporção
<14 mesh (1,41mm)	10%
<30 mesh (0,59mm)	30%
<60 mesh (0,25mm)	60%

A mistura de várias frações granulométricas proporciona um melhor aproveitamento do espaço entre as partículas, fazendo com que se tenha um melhor recobrimento do material ligante sobre o carvão, o que resulta numa redução da porosidade.

O material ligante apresenta-se sólido e de formato

irregular, à temperatura ambiente. Para sua adição ao carbono o piche foi moído e separado em granulometria de 60 mesh.

A fim de se obter um protótipo compacto, de forma a assegurar uma uniformidade na distribuição entre as partículas e uma adequada resistência mecânica, também foram testadas várias proporções de carbono e ligante a diferentes pressões de compactação. As análises densimétricas foram determinantes na escolha destes parâmetros, o que determinou a adição de 25% de ligante na massa total do eletrodo.

A baixa densidade e a pequena área superficial do carbono ativo, comparada ao coque de petróleo não permitiu a redução na quantidade de ligante durante a preparação dos protótipos.

A pasta eletródica foi compactada no interior da célula de pressão, em uma prensa hidráulica e sob uma pressão de 600 bar.

Para suportar esta pressão, uma célula foi construída em aço ferramenta (aço VILLARES H-21) para trabalhos a quente. O aço foi usinado em formato cilíndrico, com diâmetro interno de 2,5 cm e comprimento de 12,7 cm e, depois, devidamente temperado. A célula é constituída por um corpo principal, dividido em três partes e envolvida por anéis de segurança.

A figura 7 mostra o diagrama do sistema de compactação da pasta eletródica.

Depois de compactada, a pasta eletródica transformou-se no eletrodo verde, o qual apresenta baixa resistência mecânica. Com o simples manuseio ele se quebra, o que impede sua usinagem e preparação para a realização de ensaios mecânicos.

O eletrodo verde apresenta-se completamente amorfo, pois, em seu difratograma de raio-X aparece uma única linha (espessa), que corresponde a região do pico principal do carbono (3,34 Å).

As propriedades extensivas mais importantes do eletrodo verde estão listadas na tabela 7.

Tabela 7- Propriedades físicas do eletrodo verde

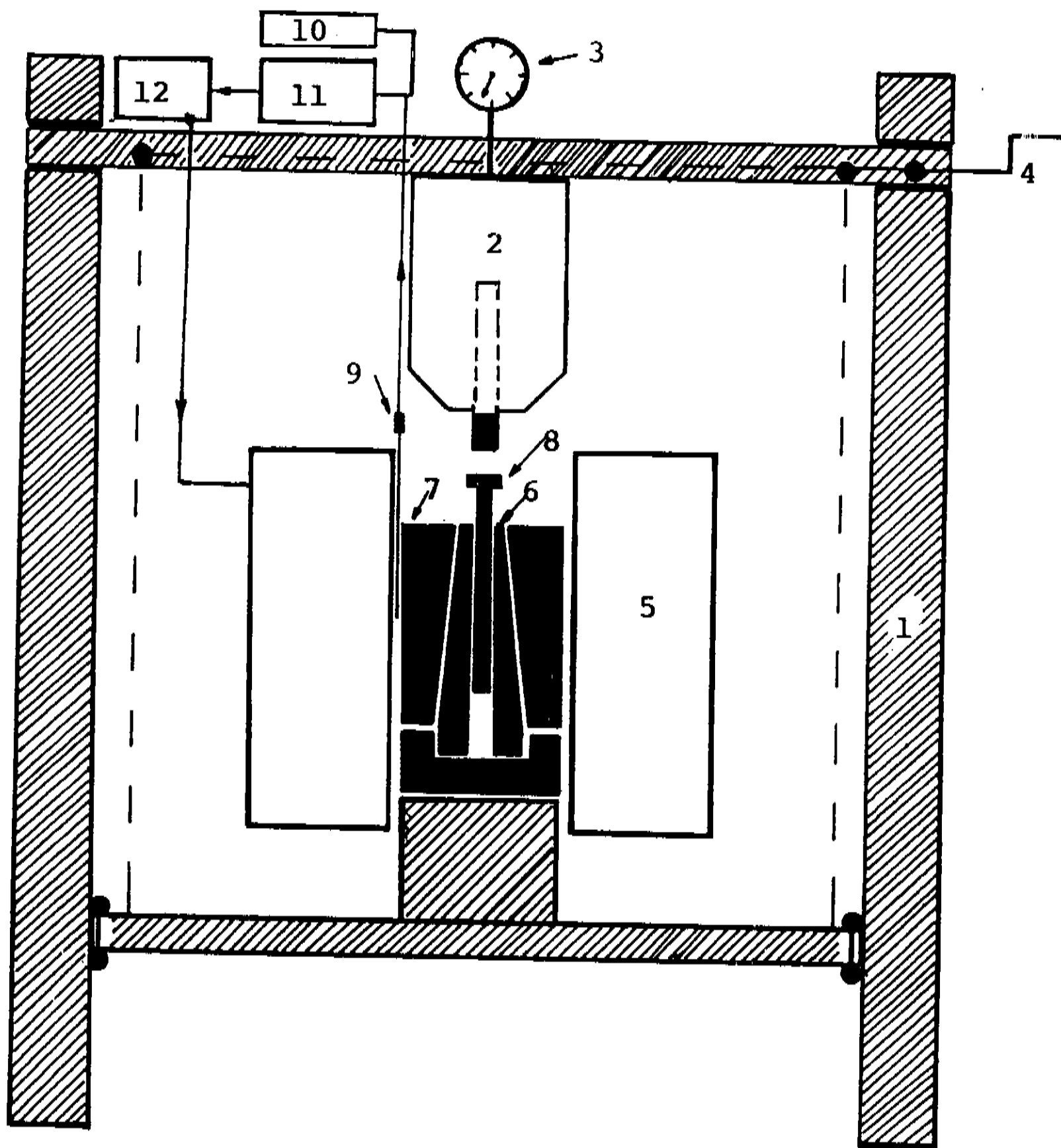
Cinzas	4,0%
Carbono fixo	73.8%
Voláteis	22,2%
Resistividade elétrica	$10^9 \Omega \cdot \text{cm}$
Densidade aparente	$1,07 \text{ g/cm}^3$

Figura 3.7

Sistema de compactação a quente da pasta carbonosa eletródica

LEGENDA

- 1- Estrutura metálica da prensa hidráulica
- 2- Macaco hidráulico
- 3- Manômetro (15 ton.)
- 4- Sistema de elevação
- 5- Forno tubular
- 6- Célula de pressão (corpo principal)
- 7- Capa de proteção da célula de pressão
- 8- Pistão da célula de pressão
- 9- Sensor de temperatura
- 10- Medidor de temperatura
- 11- Controlador de temperatura
- 12- Unidade de potência



3.5 - Calcinação dos eletrodos verdes

A calcinação consiste numa das etapas mais demoradas de todo o processo. A polimerização do piche e eliminação dos voláteis residuais requer taxas de aquecimento muito lentas, partindo da temperatura ambiente até atingir por volta de 1200°C . Assim, o ponto crucial na calcinação é encontrar a taxa de aquecimento ideal para o eletrodo verde, de acordo com sua dimensão, proporção de ligante, granulometria e outros.

Os protótipos de eletrodos verdes foram calcinados a uma temperatura final de 900°C , em atmosfera rica em carbono. Esta atmosfera consiste no preenchimento de todo o espaço vazio, ao redor dos eletrodos verdes, por carvão de granulometria inferior a 100 mesh, com a finalidade de impedir a oxidação dos eletrodos.

A fim de se obter um eletrodo calcinado com o mínimo teor de voláteis e de acordo com a constante térmica do forno, foi utilizada uma taxa de aquecimento de $0,4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [106].

Para a calcinação dos materiais carbonosos, foram projetados e construídos equipamentos destinados ao tratamento térmico e desenvolvidos hardware e software para atuarem no sistema de controle e programação de temperatura.

A figura 8 mostra o sistema de calcinação desenvolvido para realização do processo de calcinação dos eletrodos verdes, ele é constituído por um forno resistivo, sistema de controle e programação de temperatura e um sistema de vácuo e injeção de gás inerte.

A figura 9 mostra o forno tubular horizontal, projetado e construído para a calcinação dos eletrodos verdes. O forno é acionado e mantido por um microcomputador que comanda sua alimentação, após o operador inserir dados para realização do tratamento. O forno resistivo é constituído basicamente por um tubo central de material refratário, envolvido por uma resistência de Kanthal, dimensionado para uma potência de 1500 W e para atingir temperaturas da ordem de 1200°C. Um isolamento térmico de lã de quartzo e tubos de silicato mantêm a uniformidade da temperatura no interior do forno. O forno pode ser acoplado a um sistema de vácuo e/ou de injeção de gás inerte.

A figura 10 apresenta a evolução da temperatura do forno em função do tempo, para o forno ligado em regime de potência de 1200 Watts. Nesse caso, observa-se que o forno atinge a estabilidade no patamar de temperatura na faixa de 1000°C, depois de quatro horas de operação.

O comportamento do aquecimento do forno horizontal pode ser observado pela figura 11, onde tem-se o perfil de temperatura do forno em função de seu comprimento. A região em que a temperatura permanece praticamente constante está a uma distância de aproximadamente 10 cm das extremidades.

Figura 3.8

Sistema de calcinação dos eletrodos verdes

LEGENDA

- 1- Forno tubular horizontal
- 2- Protótipos de eletrodos verdes
- 3- Tubo de quartzo, ou tubo refratário
- 4- Sensor de vácuo
- 5- Medidor de vácuo
- 6- Bomba de vácuo
- 7- Sensor de temperatura
- 8- Programador e controlador de temperatura
- 9- Registrador

Figura 3.9

Forno tubular horizontal (corte longitudinal)

LEGENDA

-  Placa de alumínio
-  Tubo de silicato
-  Lã de quartzo
-  Argamassa refratária
-  Tubo refratário
-  Resistência de Kanthal

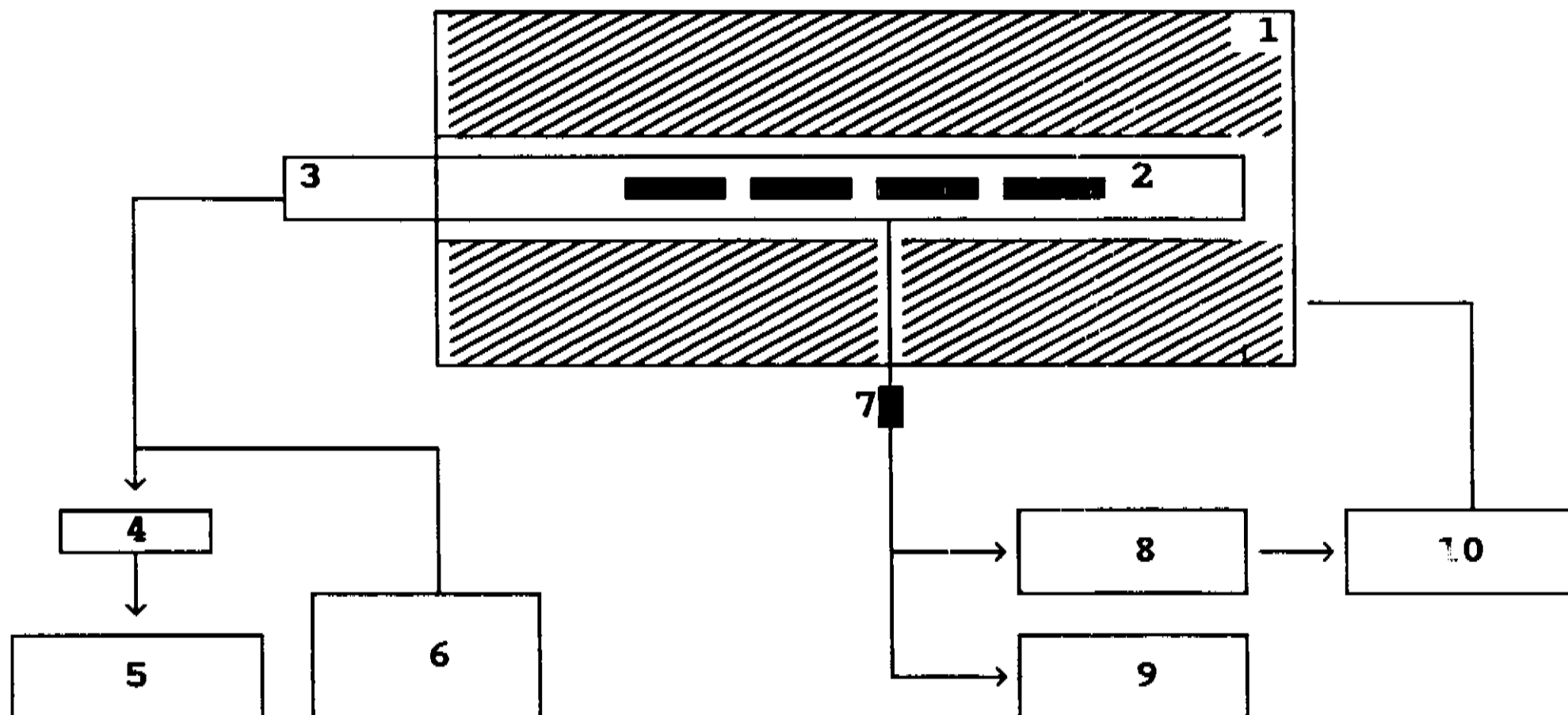
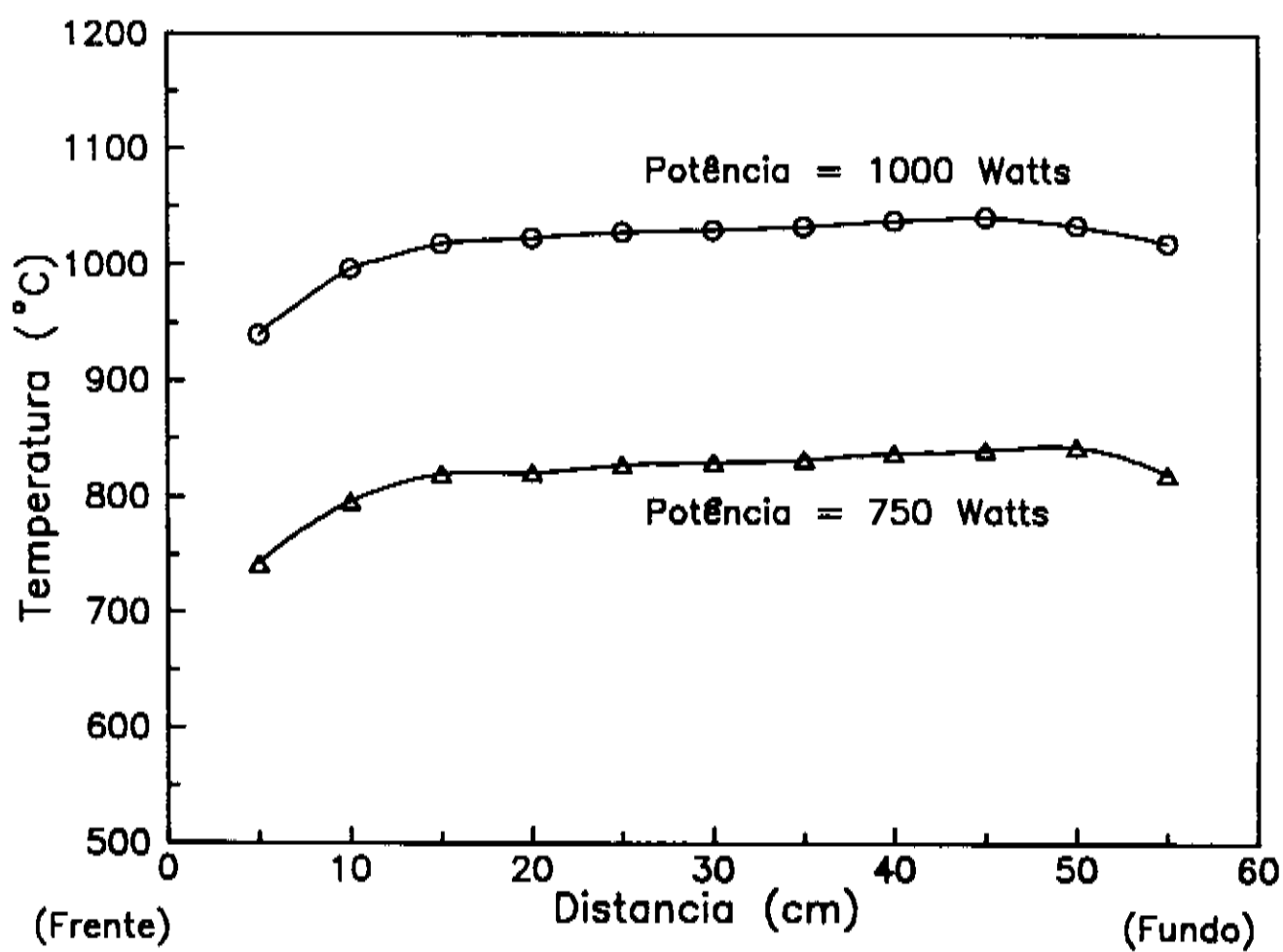
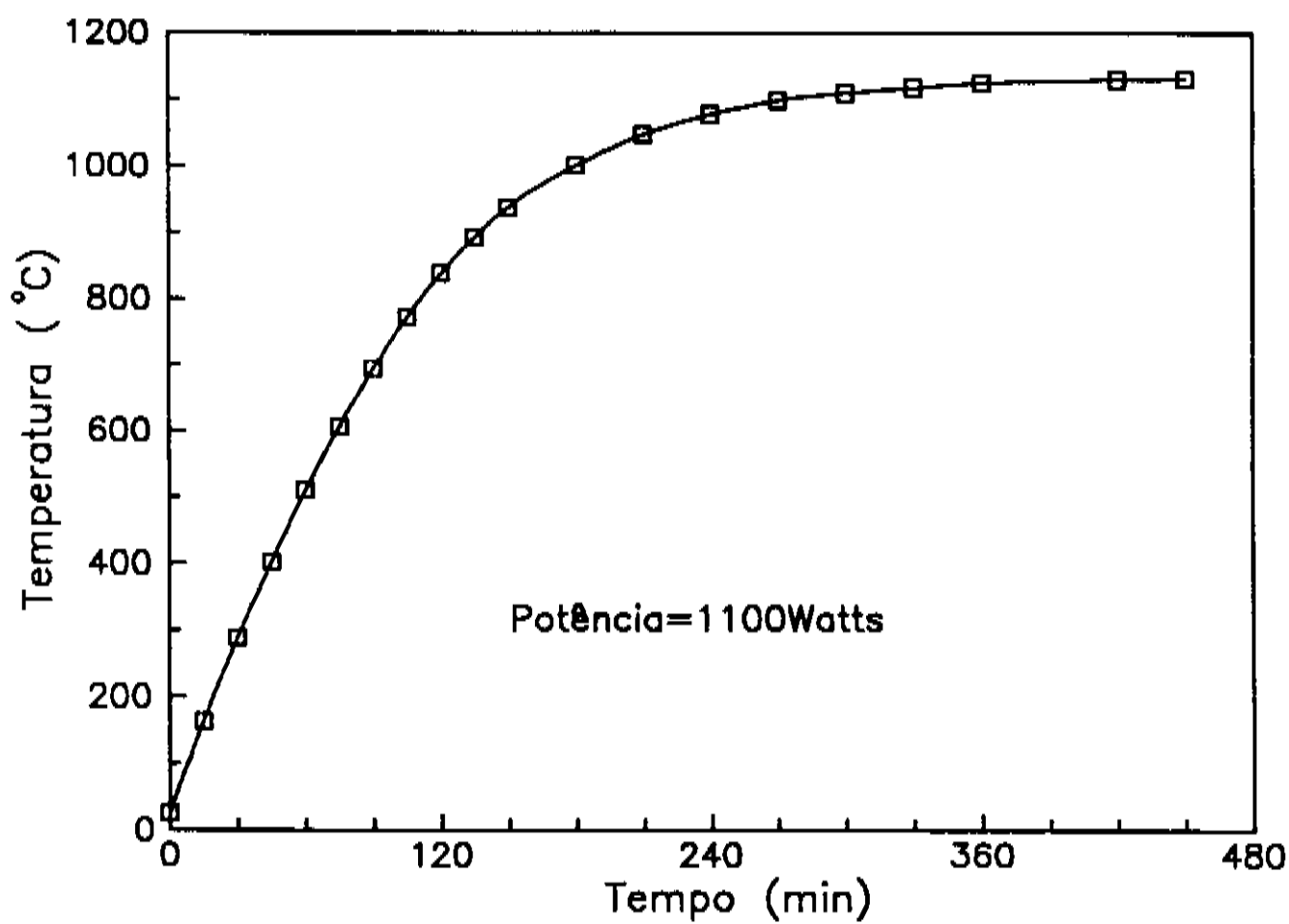


Figura 3.10

Evolução da temperatura do forno tubular horizontal em função do tempo, para potência de 1200 W.

Figura 11

Perfil de temperatura do forno tubular horizontal em função de seu comprimento, para potências de 1000 W e 750 W.



Um "Programador e Controlador de Temperatura por micro-computador" foi desenvolvido, baseado no modo PID (Proporcional Integral e Derivativo) para o gerenciamento de equipamentos destinados ao tratamento térmico de materiais carbonosos, mais precisamente a calcinação de eletrodos e materiais compactos com alto teor de voláteis. São apresentados o sistema de programação e controle em linha, da taxa de aquecimento para tratamentos até 1200°C [107,108,109,110].

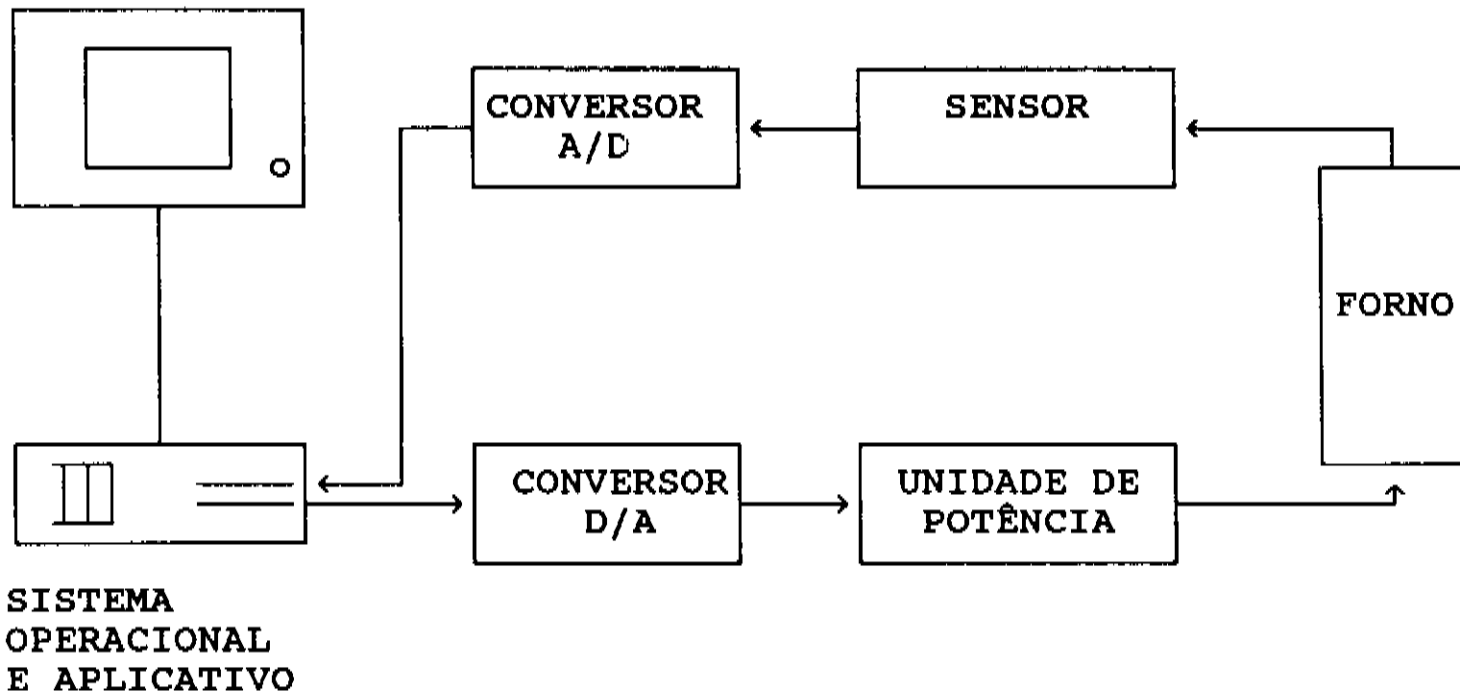
A figura 12 mostra um diagrama do sistema de controle, com Hardware e Software.

O hardware compreende o microcomputador, as interfaces de conversão analógico/digital (A/D), digital/analógico (D/A) com conversores de 12 bits mais sinal e o circuito de entrega de potência. O microcomputador é um modelo MID-25, CP/M 80 de 8 bits, com CPU Zilog Z80-A (fabricado por Dicom Computadores). Para as interfaces de conversão (fabricadas pela Analog Devices) foram utilizados um multiplexador de 16 canais simples (AD7506) e um amplificador instrumental (AD524). Estas placas são ativadas por um software que recebe a leitura do sensor (termopar tipo K) e envia o sinal de correção através da placa de potência. A unidade de potência consiste de triacs (TIC 263), fonte SKB, isolador óptico, resistores e capacitores.

O corte de potência para o forno ocorre sempre no ponto zero da função senoidal (isto pode ser observado na tela do osciloscópio), o que consiste no chaveamento "zero-crossing".

Figura 3.12

Diagrama em blocos do programador de temperatura
controlado por microcomputador



O software é composto por um programa principal onde estão incluídos os acessos às portas de entrada e saída da placas conversoras, subrotinas para contagens de tempo e ativação do processo de conversão de sinal A/D e D/A. A contagem de tempo é fundamental para a entrega de potência pelo tempo que a equação de controle determinar, pois trata-se de um processo em tempo real, de acordo com o desvio em relação a diferença da temperatura desejada e a lida pelo sensor.

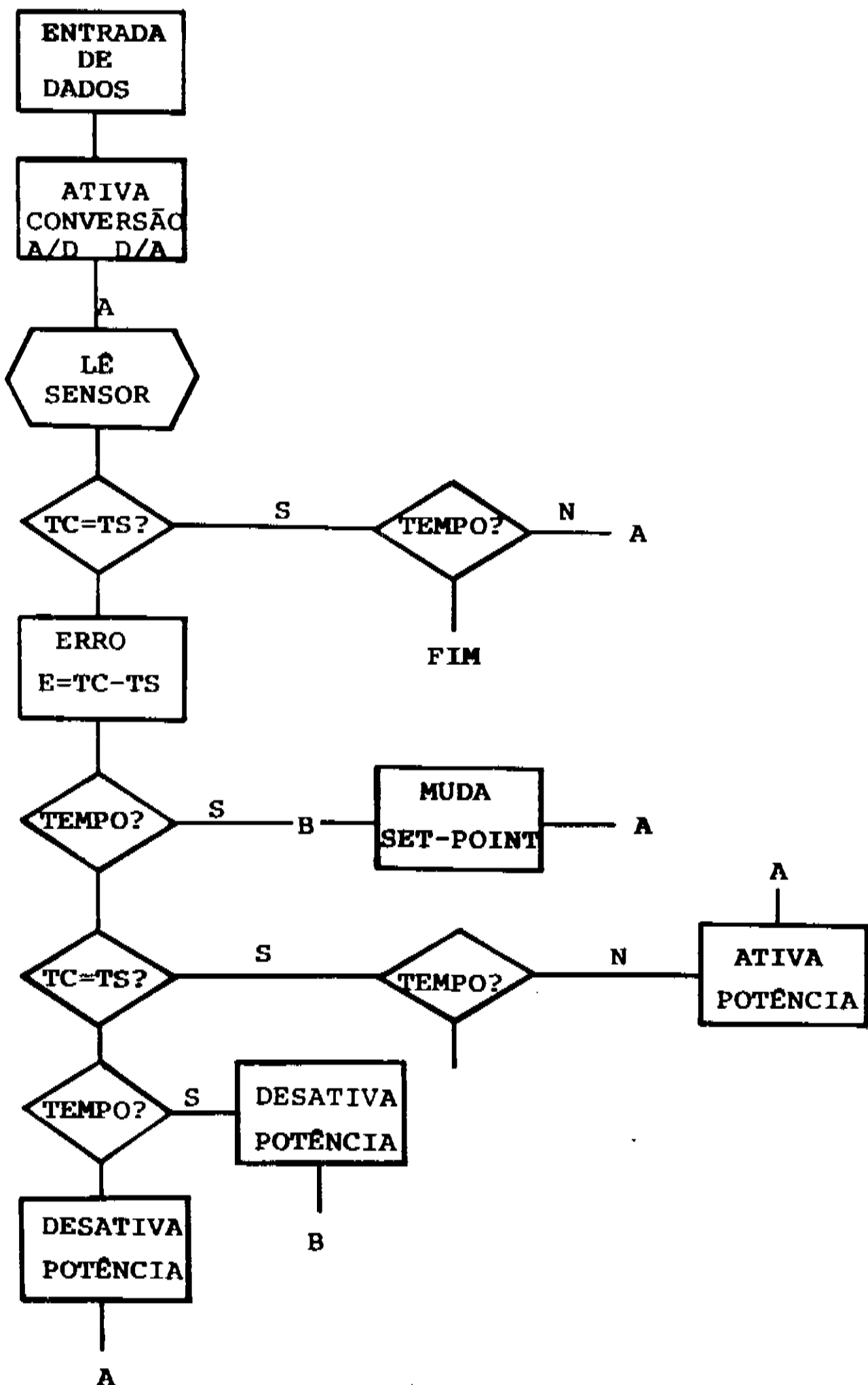
O software está baseado no modo PID de controle. A figura 13 mostra um fluxograma do programa principal.

O programa principal foi implementado em FORTRAN, e as subrotinas em Assembly. Os softwares Operacional e Aplicativo estão no mesmo programa principal, que está na forma modular a fim de facilitar implementações. Ainda, no programa principal estão as entradas de dados para o controle da taxa de aquecimento, tais como: temperatura inicial, temperatura ambiente, temperatura desejada, e tempo para permanecer no patamar antes de mudar (incrementar) para o próximo degrau.

O programa principal possui em seu bloco inicial rotinas para o operador inserir os dados de controle. O outro bloco, consistindo de um programa Assembly, é responsável pela definição de dados, o qual realiza a conversão do sinal analógico em digital. Este sinal digital é convertido em decimal através de uma subrotina do programa principal. É feita uma comparação deste sinal com o desejado ("set-point") e, pela diferença, é enviado um sinal para ativar (ou não) a entrega de

Figura 3.13

Fluxograma do programa principal para controle e programação de temperatura durante a calcinação dos eletrodos verdes



potência ao forno. Caso a diferença seja negativa (temperatura lida menor que a desejada), então, uma subrotina de tempo (em Assembly) permite a alimentação do forno por um período de tempo, proporcional a esta diferença.

A equação que implementa o PID é dada por [108]:

$$V_c = K_1 \cdot D + V$$

onde: V_c é o sinal de controle (ddp em mV) a ser transferido à unidade de potência, onde será liberada a entrega de potência proporcionalmente a este sinal. A constante K_1 corresponde ao termo proporcional, D à saída derivativa e V à saída integral.

O critério utilizado para o ajuste das constantes é o proposto por Ziegler-Nichols [108]. Este procedimento consiste em se colocar a faixa proporcional (K_1) no máximo, o tempo (t_1) no máximo e o tempo derivativo (t_2) em zero. Após isto, quando as oscilações se tornarem constantes, mede-se o período de oscilação (t_o) e a amplitude (A) da mesma, para então determinar os valores otimizados destas constantes, como segue, as quais estão embutidas nas saídas integral e derivativa.

$$K_1 = \frac{A}{2} \quad t_1 = \frac{t_o}{1,2} \quad t_2 = \frac{t_o}{8,0} \quad (2)$$

Ainda, neste programa principal estão as entradas de dados para o controle da taxa de aquecimento, tais como: temperatura

inicial, tempo para permanecer no patamar antes de mudar (incrementar) para o próximo degrau e temperatura final do tratamento.

A fim de avaliar o comportamento do sistema de controle, foram utilizados: um registrador Hewlett Pachard (modelo 7000-BM), um multímetro digital e um osciloscópio de dois canais.

O processo de calcinação dos eletrodos verdes varia de acordo com suas propriedades, destacando-se: o teor de voláteis, dimensões, tipo e proporção de ligantes e material ativo.

A forma da evolução da temperatura em função do tempo é mostrada na figura 14, onde a temperatura varia partindo da ambiente até atingir valores elevados, em torno de 900°C, e permanecendo nesse patamar por intervalos de tempo pré-fixados.

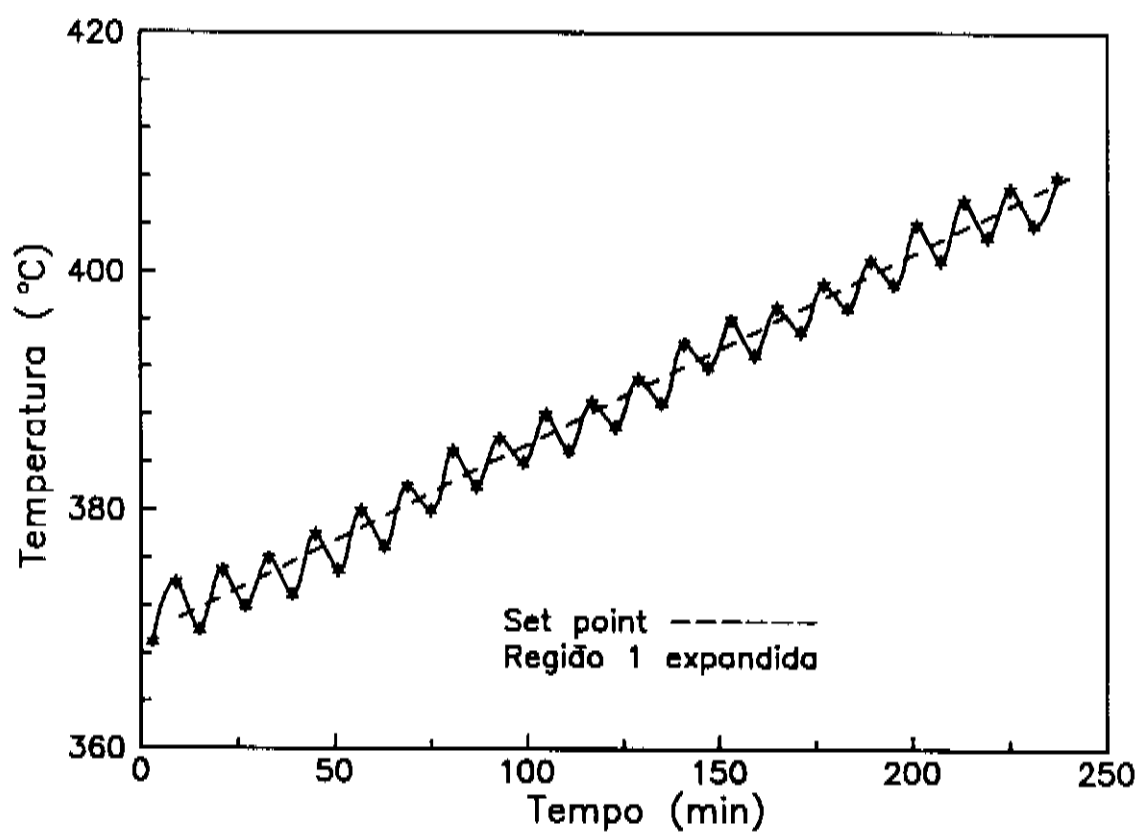
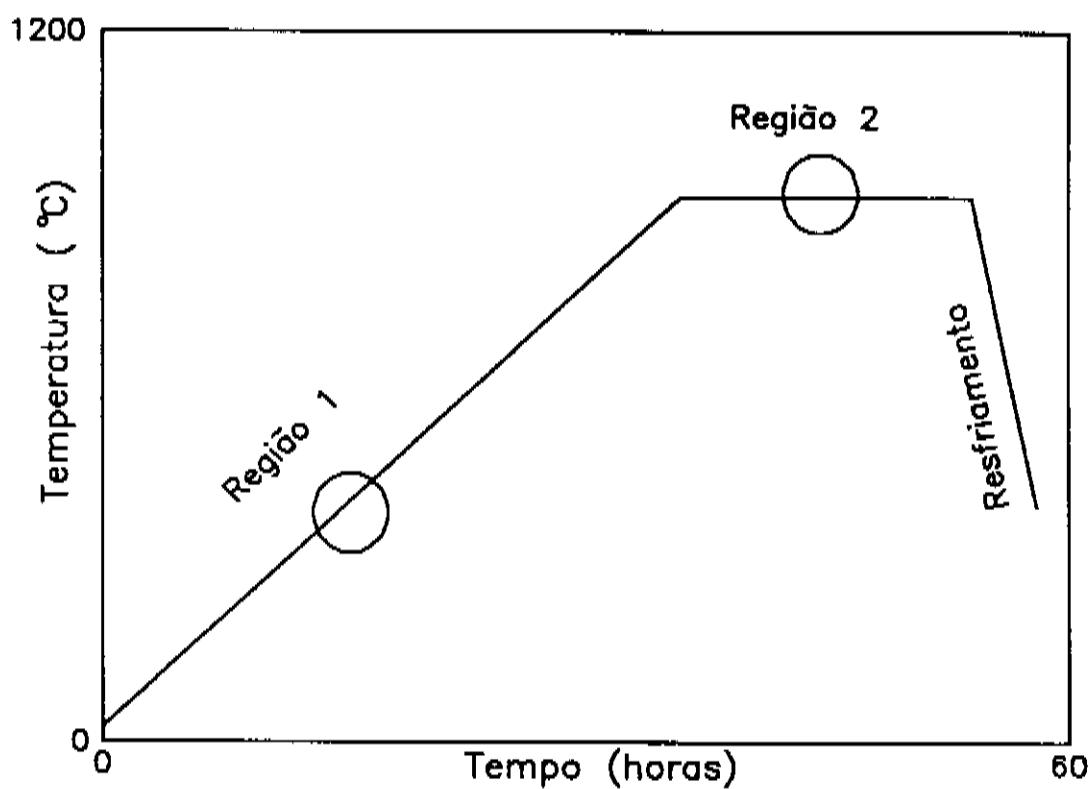
A figura 15 mostra o controle da temperatura durante a "rampa" de aquecimento, correspondente a região-1 (da figura 14), expandida com auxílio de registrador. O comportamento da temperatura no "patamar" (região 2) é análogo.

Figura 3.14

Evolução da temperatura em função do tempo, no processo de calcinação de eletrodos verdes

Figura 3.15

Evolução da temperatura em função do tempo, mostrando a rampa de aquecimento do forno, durante o processo de calcinação dos eletrodos verdes



3.6 - Grafitização do eletrodo calcinado

O tratamento térmico em materiais carbonosos, visando sua grafitização é realizado em temperaturas superiores a 1700°C ; condição necessária para otimizar suas propriedades físicas, como: propriedades granulares microscópicas, resistividade elétrica, propriedades mecânicas e outras.

No caso especial dos eletrodos de grafite, derivados de biomassa o procedimento é similar, ou seja, o "eletrodo verde" depois de calcinado é submetido a tratamentos térmicos sob temperaturas elevadas, visando promover a estrutura grafítica.

A partir da experiência adquirida com fornos de aquecimento sob forma de arco voltáico [111,112] usados para fundição de pequenas amostras de metais, onde a temperatura pode atingir 3000°C e fornos de aquecimento resistivo, usados tanto para fundição como para tratamentos térmicos diversos, onde as amostras são de dimensões reduzidas e a temperatura pode atingir 2200°C , foi projetado e construído um forno para atingir temperaturas da ordem de 3000°C [113], que consiste nos elementos, mostrados no diagrama de blocos, da figura 16.

O principal componente do sistema de tratamento térmico a altas temperaturas é o FORNO-3000, mostrado na figura 17, em corte longitudinal.

Figura 3.16

Sistema de tratamento térmico a altas temperaturas

LEGENDA

- A- Forno-3000
- B- Elemento resistivo
- C- Eletrodo superior (móvel)
- D- Pirômetro óptico
- E- Unidade de potência
- F- Circuito de refrigeração
- G- Tubo de argônio
- H- Bomba de vácuo
- I- Sensor e medidor de vácuo
- J- Sensor e medidor de temperatura (câmara interna)
- L- Registrador

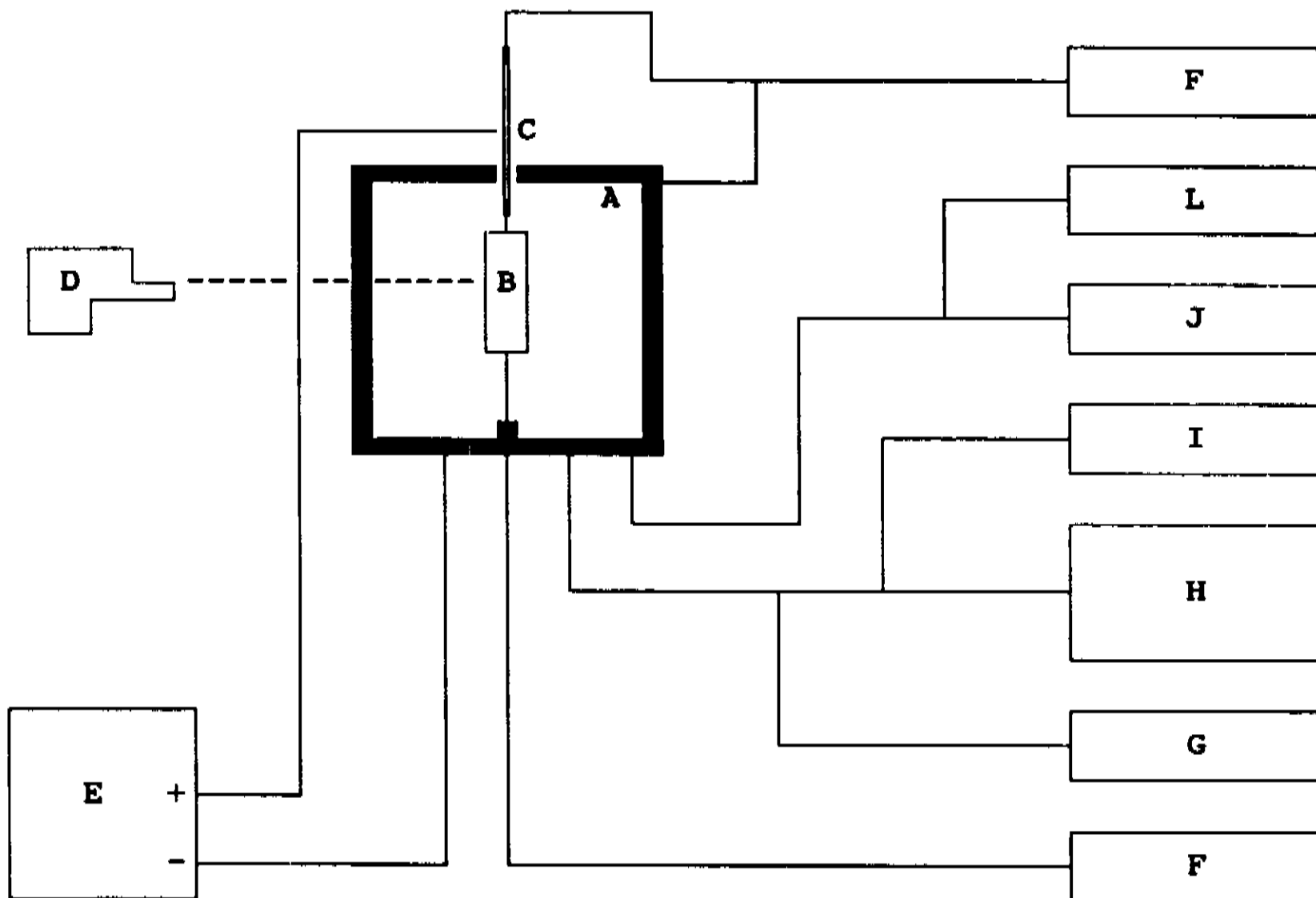
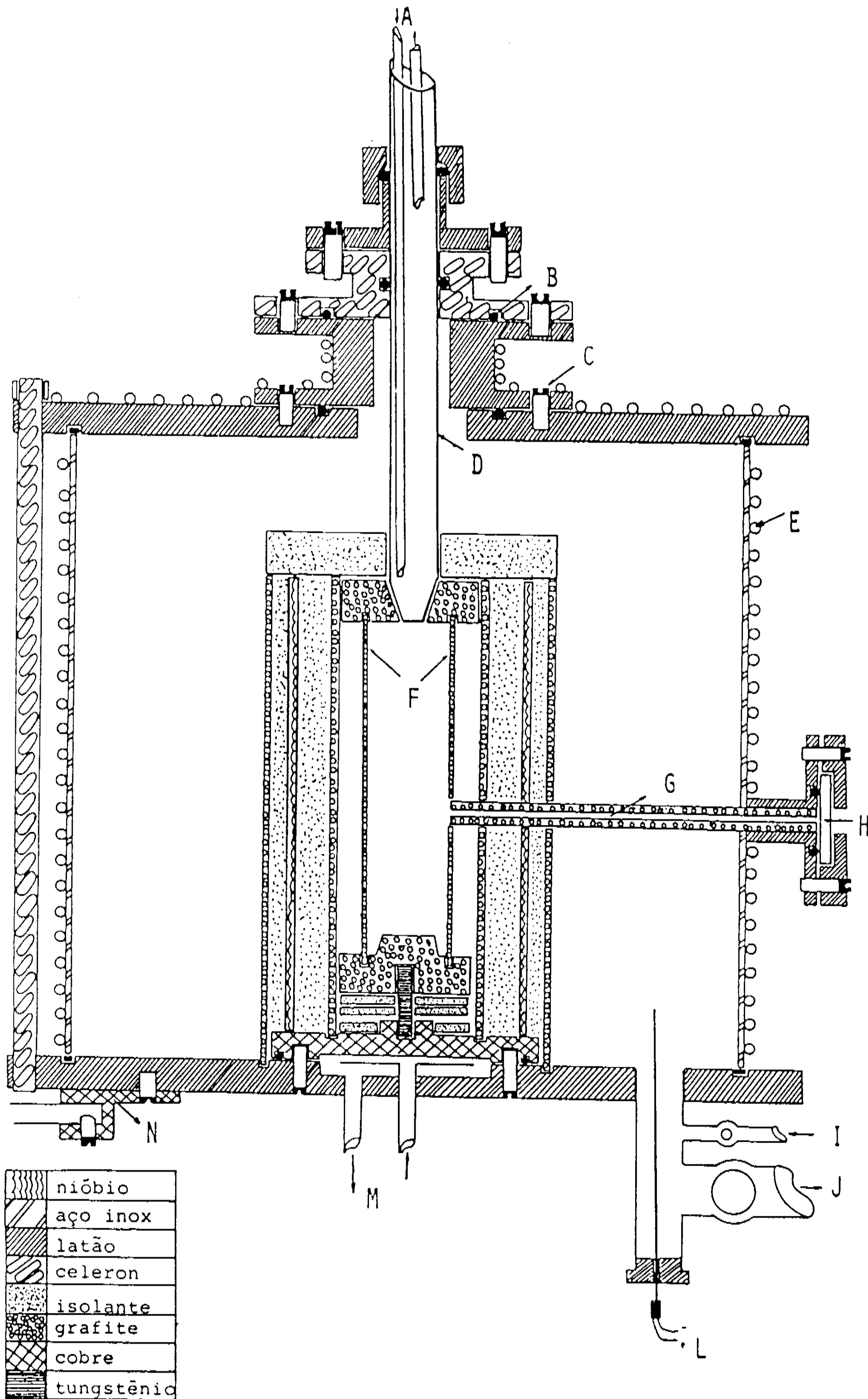


Figura 3.17

Forno-3000 (corte longitudinal)

LEGENDA

- A- Tubos de aço usados para refrigeração do eletrodo móvel
- B- Anéis de segurança
- C- Parafusos de fixação
- D- Eletrodo móvel (ligado ao terminal negativo da unidade de potência). É constituído por duas partes: a superior de aço inox e a inferior de cobre.
- E- Circuito de refrigeração (consiste de tubos de cobre soldados em torno da campânula de aço inox).
- F- Elemento resistivo (construído a partir de grafite).
- G- Caminho óptico (Constituído por tubo de grafite, o qual está acoplado radialmente até o núcleo do forno).
- H- Janela de quartzo (local onde é acoplado o pirômetro óptico, para leitura da temperatura no interior do forno)
- I- Tubulação de aço inox, usada para admissão de argônio.
- J- Tubulação ligada ao sistema de vácuo (bomba mecânica ou bomba difusora).
- L- Sensor de temperatura (termopar tipo-K). Atua como elemento de segurança do sistema.
- M- Tubos usados para refrigeração da base de cobre (que atua como base para apoio da resistência de grafite).
- N- Terminal ligado ao polo positivo da unidade de potência.



No caso de tratamento térmico em eletrodos de grafite, o aquecimento do forno é realizado pela passagem da corrente elétrica diretamente sobre a amostra ou, através de uma resistência de grafite^F, podendo, assim, realizar tratamentos em outros materiais, como metais e ligas em geral. As amostras a serem tratadas podem ter dimensões variadas, podendo ser da ordem de até 2,5 cm de diametro por 12,7 cm de comprimento.

O forno pode ser operado sob vácuo de 10^{-3} Torr com o auxilio de uma bomba mecânica, com acesso por uma tubulação de aço inox^J, ou em condições melhores, usando-se uma bomba difusora. Além disso, pode-se trabalhar com atmosfera inerte, como argônio^I.

O isolamento térmico do núcleo do forno é feito por camadas de manta de grafite enroladas em tubos de grafite. Na base da resistência tem-se anéis de isolante Zircar, intercalados com anéis de manta de grafite. Na parte externa do forno é realizada a refrigeração dos componentes. O resfriamento é realizado através da circulação de água em uma serpentina helicoidal de tubos de cobre^E, soldada na campânula de aço inox e na tampa móvel do forno. O eletrodo móvel^D possui um tubo de inox em seu interior para saída e entrada de água^A; assim como na base de cobre^M, que suporta a resistência de grafite, ou a amostra a ser tratada.

As medidas de temperatura no núcleo do forno são realizadas através de pirômetro ótico acoplado a uma janela de quartzo^H, via um caminho ótico feito através de um tubo de grafite^G. Para

temperaturas de até 2200 C, usa-se, também, termopar de tungstênio Rhenium. Para efeitos de segurança, a temperatura fora do núcleo é monitorada por um termopar tipo-K^L, o qual indica qualquer elevação da temperatura que possa comprometer o circuito de refrigeração externo e a operação do sistema.

O vácuo de 10^{-3} Torr é obtido por uma bomba de vácuo mecânica, monitorado por um sensor Varian e cuja vedação é realizada por anéis O'rings^B.

O FORNO-3000 é alimentado por uma fonte de 30 kVA de potência e 2000A de corrente máxima (ELMACTRON-15Vdc-2000A). O terminal positivo está ligado à base do forno^N, enquanto que o negativo está ligado no eletrodo móvel, que faz contato direto com a amostra ou resistência. O controle da temperatura é feito por um seletor de corrente (reostato) nominal da fonte, cuja regulagem é feita de acordo com a temperatura desejada no núcleo do forno.

Inicialmente, a amostra previamente devolatilizada é fixada no interior da resistência de grafite. Fecha-se o forno e liga-se a bomba de vácuo. Para eliminar elementos residuais, faz-se de três a quatro lavagens com argônio. Finalmente, deixa-se a bomba ligada até atingir vácuo da ordem de 10^{-3} Torr.

A seguir, o sistema de refrigeração da campânula, do eletrodo móvel e da base de cobre são ligados. A circulação de água é realizada de modo a garantir uma vazão de 0,6 litros/seg.

O aquecimento da amostra é feito de forma gradual variando-se manualmente a entrega de potência, até atingir a

temperatura desejada, na qual deixa-se o tempo suficiente para completar o tratamento térmico previsto. Ao ao fim do tratamento, desliga-se a fonte deixando o sistema resfriar sob vácuo e refrigeração. Depois de retirada a amostra, realiza-se um processo rotineiro de limpeza e manutenção das vedações de vácuo e do circuito de refrigeração.

O tempo para atingir temperaturas elevadas varia de acordo com o tipo de tratamento térmico, com as dimensões das amostras e com o tipo de material. Por exemplo, para uma amostra de eletrodo de grafite (devolatilizada), sob uma corrente de 300A, esta atinge uma temperatura de 2200°C em apenas dois minutos, mantendo-se uma estabilidade de $\pm 20^\circ\text{C}$ por várias horas de trabalho, com um consumo de energia de 6 kW.

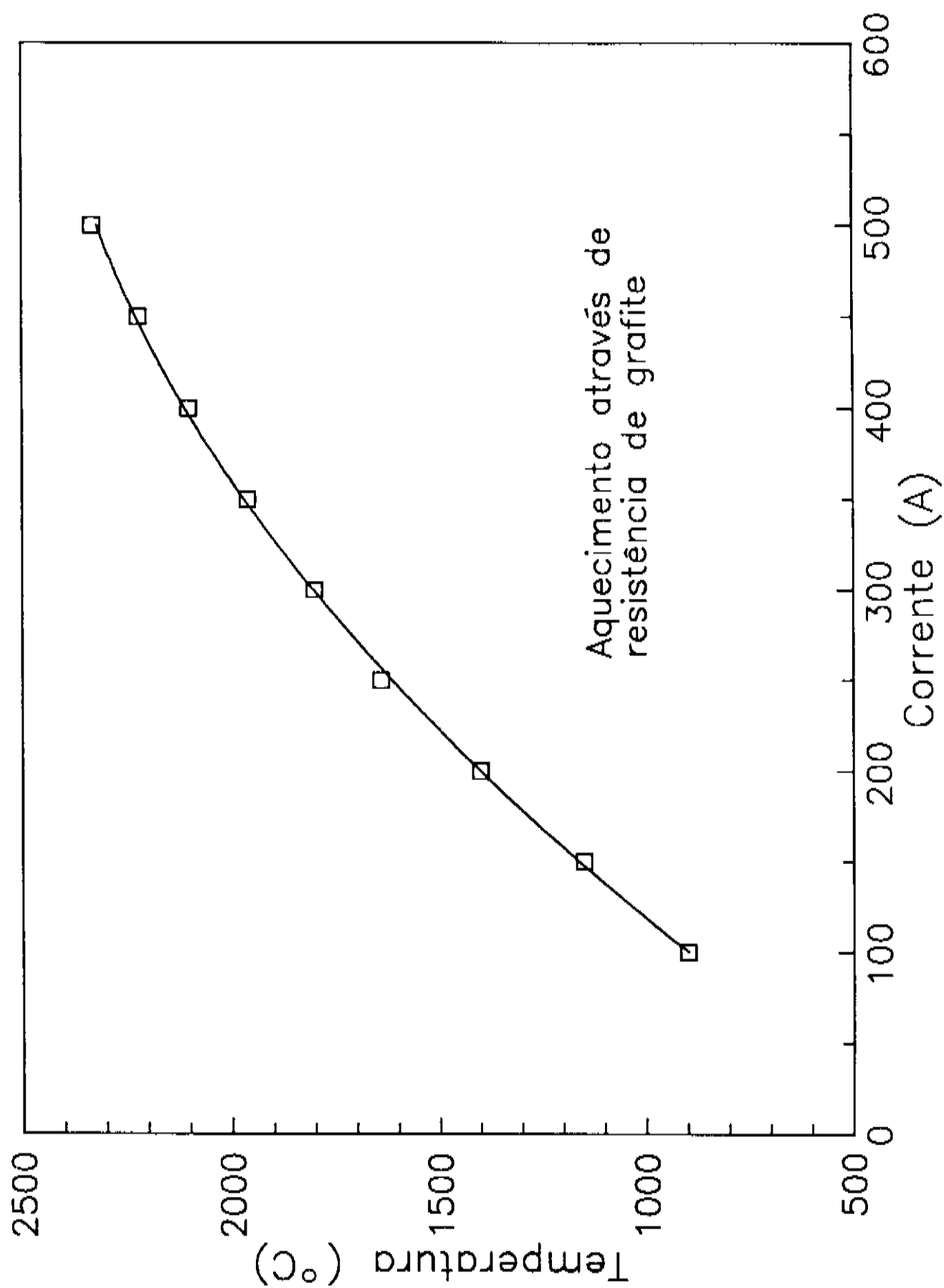
A fim de realizar um estudo detalhado sobre o efeito da TTT nos eletrodos carbonosos, foram realizados vários tratamentos, partindo de 1200°C até a temperatura máxima de 2700°C, com incrementos de 300°C, a cada 30 minutos, até atingir a faixa de temperatura desejada.

A pressão usada durante os tratamentos foi de 10^{-3} Torr. No entanto, durante o tratamento térmico, o fator limitante na elevação da corrente elétrica, foi o aumento da pressão no interior do forno. Com o aumento da temperatura, acima de 900°C, ainda ocorre eliminação de voláteis dos eletrodos o que causa a degradação da resistência de grafite, diminuindo sua vida útil.

A figura 18 mostra a variação da temperatura em função da corrente durante o tratamento térmico em um dos eletrodos.

Figura 3.18

Evolução da Temperatura de Tratamento Térmico em função da corrente elétrica, durante o processo de grafitização dos eletrodos calcinados



3.7 - Técnicas utilizadas na caracterização

A - Difração de raios-x a alto ângulo

A evolução do processo de grafitização dos eletrodos carbonosos foi acompanhada utilizando a técnica de difração de raio-X a alto ângulo. Foi empregado o sistema de varredura angular contínua, utilizando o difratômetro fabricado por FREIBERGER PRAEZISIOSMECHANICK, modelo URD-6. Foi utilizado o feixe de raio-X, monocromático, da radiação K_{α} do cobre, de comprimento de onda $\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$. A varredura angular de espalhamento (2θ) foi realizada a uma velocidade de $1^{\circ}/\text{minuto}$. As amostras foram moídas separadas a uma granulometria inferior a 100 mesh e depositadas sobre lâminas metálicas, com "janela" na região de incidência do feixe de radiação. Através dos difratogramas, obtiveram-se as larguras de linhas, distância interplanar e tamanho dos grãos.

B - Resistividade elétrica

Foram determinados os valores da resistividade elétrica dos protótipos de eletrodos carbonosos tratados termicamente desde 300°C até 2700°C , utilizando o método e quatro pontos. O equipamento utilizado foi composto de uma fonte de corrente contínua Keithley modelo 225 e um multímetro Keithley modelo 530. Para se obter maior reprodutibilidade dos resultados, foi construído um porta amostras, o qual permitiu manter constante a posição e os contatos com as extremidades dos corpos de prova.

C - Propriedades mecânicas

Os protótipos de eletrodos carbonosos foram submetidos a ensaios mecânicos de compressão, em amostras tratadas desde 300°C até 2700°C. Foram preparados corpos de prova em formato cilíndrico de diâmetro igual a 10 mm e altura de 20 mm, usinados na direção paralela ao eixo de compactação. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, empregando o Instrumento de Ensaio de Resistência Mecânica MTS, modelo 810.

Para cada ensaio, o equipamento forneceu gráficos da força de compressão (Kgf) em função da deformação longitudinal sofrida pelo corpo de prova. Os dados experimentais obtidos via gráficos foram convertidos em valores de Tensão de Ruptura, Deformação e em valores de módulo de elasticidade ou módulo de Young.

D - Propriedades térmicas: Coeficiente de Expansão Térmica - CTE

Os eletrodos carbonosos foram submetidos aos ensaios de expansão térmica, para determinar seus respectivos coeficiente de expansão térmica (CTE), através da utilização de um dilatômetro fabricado por ADAMEL LHOMARGY, modelo LK02. As amostras foram usinadas em formato cilíndrico de diâmetro igual a 3 mm e comprimento de 12 mm, e apoiadas sobre um suporte de quartzo, sendo o conjunto inserido num forno de aquecimento feito por irradiação luminosa. As medidas do CTE foram realizadas a uma temperatura compreendida entre 20°C e 400°C. Visando acompanhar o efeito da temperatura sobre a medida do CTE, uma das amostras (tratada a 2700°C) foi submetida a ensaios

entre 20°C e 1000°C. A dilatação sofrida pela amostra foi detectada por um sensor LVDT e registrada. Os valores graficados (ΔL em função de ΔT) foram convertidos em CTE.

E - Análise imediata

- **Materiais voláteis:** Este método determina o teor de material que se volatiliza sob temperatura de 950°C e em condições controladas, através da perda de massa da amostra, relacionada aos produtos gasosos. A metodologia consiste em aquecer certa quantidade de amostra (livre de umidade), a 950°C por 7 minutos, em cadinho de porcelana ou platina, em presença de ar atmosférico. O material carbonoso volátil é consumido por combustão. O material contido no cadinho, após resfriamento por 2 horas, indica o teor de voláteis em relação a massa inicial.

- **Cinzas:** O teor de cinzas é determinado pela quantidade de material inorgânico, contido na amostra, após combustão total do carbono, em condições controladas de tempo, temperatura e atmosfera. A amostra é aquecida em presença de ar sob temperatura de 750°C, por 5 horas. O resíduo contido no cadinho, após resfriamento por 2 horas, indica o teor de cinzas em relação a massa inicial.

- **Carbono Fixo:** O teor de carbono fixo de um material carbonoso indica a quantidade de carbono puro existente na amostra, em relação a massa inicial. É determinado por diferença entre 100% e a soma das porcentagens do teor de voláteis e de cinzas.

F - Densidade aparente (D_{Ap})

A densidade aparente das amostras foi calculada através da razão entre a massa e o volume de cada amostra. Portanto, a densidade aparente consiste de valores médios, onde estão incluídos os poros presentes nos eletrodos. As amostras foram usinadas em formato cilíndrico. A massa foi determinada por meio de uma balança analítica e as dimensões por meio de um paquímetro.

G - Densidade real (D_{real})

A densidade real foi determinada através do método do picnômetro, ou método de flutuação e afundamento. As amostras em forma de pó (granulometria < 74 μm) foram inseridas no interior do picnômetro, cheio de água, previamente calibrado e, após várias etapas, a densidade real foi devidamente calculada.

H - Porosidade macroscópica média (P_m)

A porosidade macroscópica média (P_m) foi determinada indiretamente, por meio da densidade aparente [D_{Ap}] e a densidade real [D_{real}], através da relação:

$$P_m = \left(1 - \frac{D_{Ap}}{D_{Real}} \right) \cdot 100 \quad (12)$$

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

- 4.1 - Balanço de massa do processo de produção dos eletrodos grafíticos a partir da pirólise do *Eucalyptus saligna*
- 4.2 - Avaliação composicional dos protótipos
 - 4.2.1- Análise termogravimétrica (ATG)
 - 4.2.2- Análise imediata (AI)
- 4.3 - Determinações estruturais
 - 4.3.1- Densidade aparente e real
 - 4.3.2- Evolução da porosidade macroscópica média
 - 4.3.3- Evolução dos microcristalites através de difração de raios-X (XRD)
- 4.4 - Resistividade elétrica e estrutura granular
 - 4.4.1- Medidas da resistividade elétrica em função da TTT
 - 4.4.2- A fração condutora da estrutura granular
- 4.5 - Propriedades mecânicas
 - 4.5.1- O módulo de Young e a estrutura granular
 - 4.5.2- A tensão de ruptura em função da Temperatura de tratamento térmico
- 4.6 - Propriedades térmicas: O coeficiente de expansão térmica

4.1 - Balanço de massa do processo de manufatura dos eletrodos

O balanço de massa do processo de produção dos eletrodos grafíticos a partir da pirólise do *Eucalyptus saligna* é mostrado na figura 19, onde estão relacionados a matéria prima, seus subprodutos e rejeitos, até a obtenção do produto final.

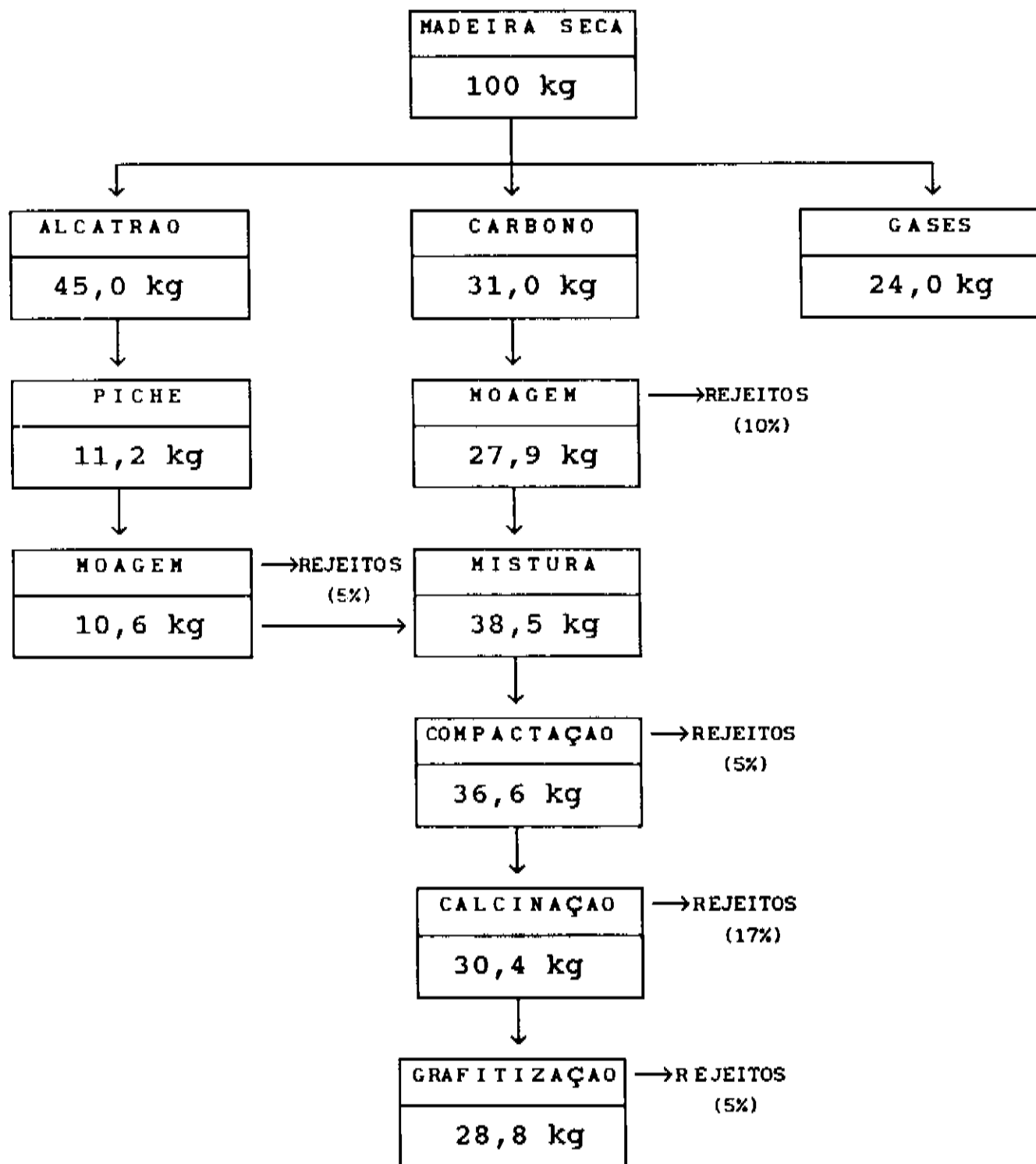
O balanço de massa do processo mostra que para 100 Kg de madeira seca, obtém-se 31,0 Kg de carvão vegetal e 11,2 Kg de material ligante, os quais depois de adicionados, compactados, calcinados e grafitizados, resultam em 28,8 Kg de eletrodo grafitizado, pronto para ser usinado. Portanto, partindo da matéria prima inicial, então pode-se conseguir uma eficiência no processo de produção de eletrodos grafíticos, derivados de biomassa florestal de aproximadamente 30,0%.

O processo de produção de eletrodos grafíticos a partir do coque de petróleo e piche mineral, apresenta uma eficiência de produção de 39,0%, segundo HARDER [4], o qual realiza o balanço do processo a partir da mistura coque + piche mineral, não considerando como ponto de partida as matérias primas iniciais, ou seja, o óleo bruto (matéria prima do coque de petróleo) e o carvão mineral (matéria prima do piche mineral).

Portanto, fazendo-se um paralelo entre os dois processos de produção de eletrodos grafíticos (considerando como ponto de partida a mistura sólido + ligante), a partir de matéria prima derivada de fonte mineral ou fóssil e derivadas de biomassa, observa-se que são praticamente equivalentes, apresentando eficiência produção em torno de 40%.

Figura 4.19

Balanço de massa do processo de produção dos eletrodos grafíticos a partir da pirólise do *Eucalyptus saligna*



4.2- Avaliação composicional dos protótipos

A influência do tratamento térmico na composição das amostras foi monitorada através da análise termogravimétrica (ATG) e análise imediata (AI). Estas técnicas permitiram estabelecer a evolução da massa inicialmente composta do carbono ativo e da fração ligante. A técnica de ATG indica a expulsão dos componentes voláteis e, portanto, a incorporação do material polimerizado ao carbono ativo como aglutinante.

A técnica de AI, entretanto, fornece a composição em termos de carbono fixo (o carbono na forma polimérica que consiste da matriz carbonosa) e do teor de materiais inertes remanescentes dos compostos inorgânicos, integrantes da matéria prima inicial, i.e., a madeira.

A porosidade macroscópica média (P_m) foi determinada a partir da relação entre as densidades aparente e real.

A evolução da estrutura carbonosa foi determinada a partir da técnica de difração de raios-X a alto ângulo (XRD), a qual permitiu verificar a forma de crescimento dos microcristalites, a forma de empilhamento dos planos grafíticos e a evolução da estrutura turbostrática.

Os resultados experimentais da resistividade elétrica foram utilizados na determinação da fração de volume (X) da fase condutora, a qual foi posteriormente empregada na determinação do módulo de Young teórico.

4.2.1- Análise Termogravimétrica (ATG)

Os eletrodos verdes apresentam alto teor de voláteis, devido a presença do material que atua como elemento aglutinante entre as partículas de carbono ativo. Para incorporar parte desse ligante na matriz carbonosa, é necessário submeter o eletrodo verde a várias etapas de tratamento térmico.

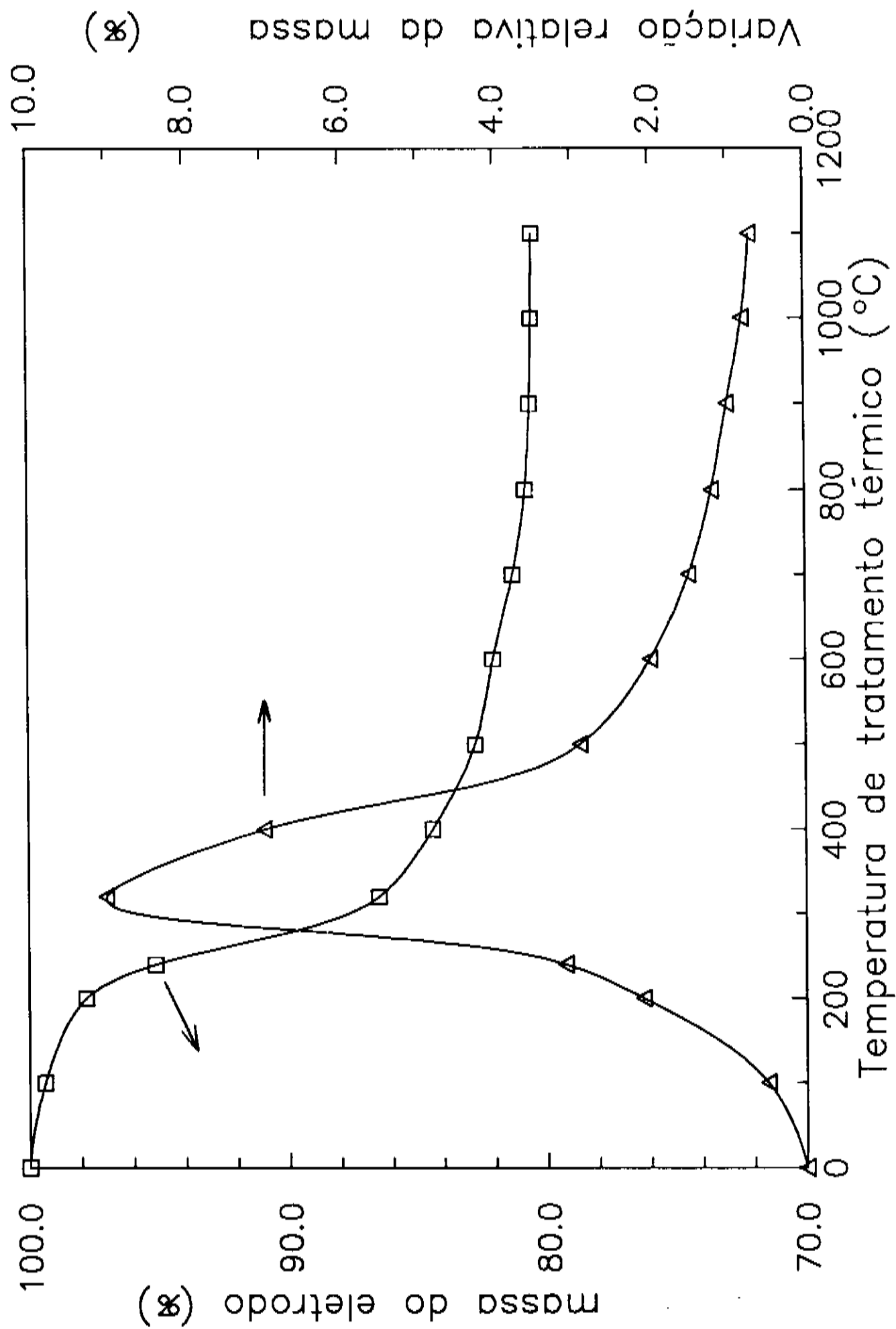
Apresentamos na figura 20 os resultados da análise termogravimétrica dos eletrodos verdes em função da temperatura de tratamento térmico, durante o processo de calcinação, até 1200°C. Acima desta temperatura a massa do eletrodo permanece praticamente constante.

Nessa figura, apresenta-se comportamento da perda de massa percentual do eletrodo em função da TTT. Nesta figura apresenta-se também o comportamento da variação relativa da massa do eletrodo em função da TTT. Observa-se que a maior perda de massa ocorre na região de tratamento térmico compreendida entre 200°C e 300°C, sendo esta a região em que ocorre o ponto final de destilação do alcatrão para a obtenção do piche. A partir de 500°C a perda de materiais voláteis se mantém num patamar constante, sendo o comportamento da curva, assintótico.

A análise termogravimétrica, indicou a proporção de voláteis removida durante o tratamento térmico. Aproximadamente, 17% da massa total do eletrodo foi removida, o que equivale a 70% da quantidade de piche presente na mistura da pasta eletródica. Assim, os outros 30% de material ligante permaneceram na matriz carbonosa, polimerizados, atuando efetivamente como ligante.

Figura 4.20

Rendimento em massa do eletrodo verde e variação
percentual relativa da massa em função da
Temperatura de Tratamento Térmico



4.2.2 - Análise imediata (AI)

Ao completar-se as várias etapas do tratamento térmico, os eletrodos apresentaram mudanças sistemáticas na composição, a qual foi monitorada pela AI. A tabela 8 apresenta os resultados da AI para os eletrodos, após os processos de calcinação e grafitização.

Tabela 8- Análise imediata dos eletrodos

Teor (%)	eletrodo		
	verde	calcinado	grafitizado(2700°C)
voláteis	22,3	3,8	0,9
cinzas	3,0	1,0	0,1
Carbono fixo	73,7	95,2	99,0

Os eletrodos apresentam alto teor de carbono fixo e teores de voláteis e cinzas praticamente nulos, quando tratados a temperaturas acima de 2400°C.

A figura 21 mostra o comportamento dos teores de carbono fixo e de voláteis dos eletrodos (já calcinados) depois de submetidos a tratamentos térmicos, a diferentes temperaturas, até 2700°C.

Analisando o comportamento do teor de carbono fixo dos eletrodos em função da TTT, observa-se que ocorre um aumento acentuado até o final do processo de calcinação. Em seguida, o teor de carbono fixo, continua crescendo lentamente, atingindo

valores próximos de 100%, para eletrodos tratados a temperaturas superiores a 2000°C. Assim, para TTT $\approx$ 2700°C, os eletrodos atingem pureza química elevada e, então, somente o elemento carbono torna-se responsável pela definição da estrutura turbostrática.

A variação nos teores de materiais voláteis dos eletrodos em função da TTT, apresentou um comportamento previsível e semelhante ao de outros materiais carbônicos. Observa-se que ocorre uma diminuição drástica no teor de voláteis do eletrodo verde quando submetido a calcinação. No entanto, a partir de 900°C, o teor de voláteis decresce lentamente em função da TTT, até atingir valores praticamente nulos, em temperaturas superiores a 2400°C.

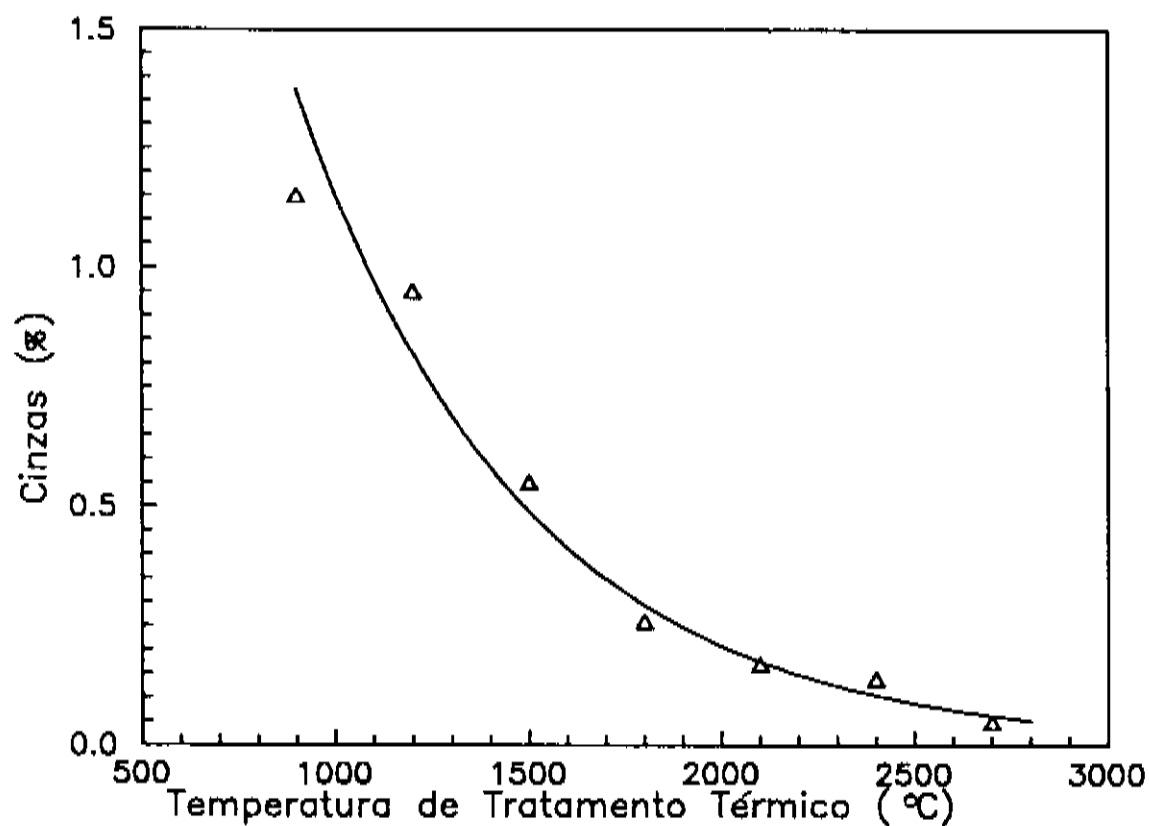
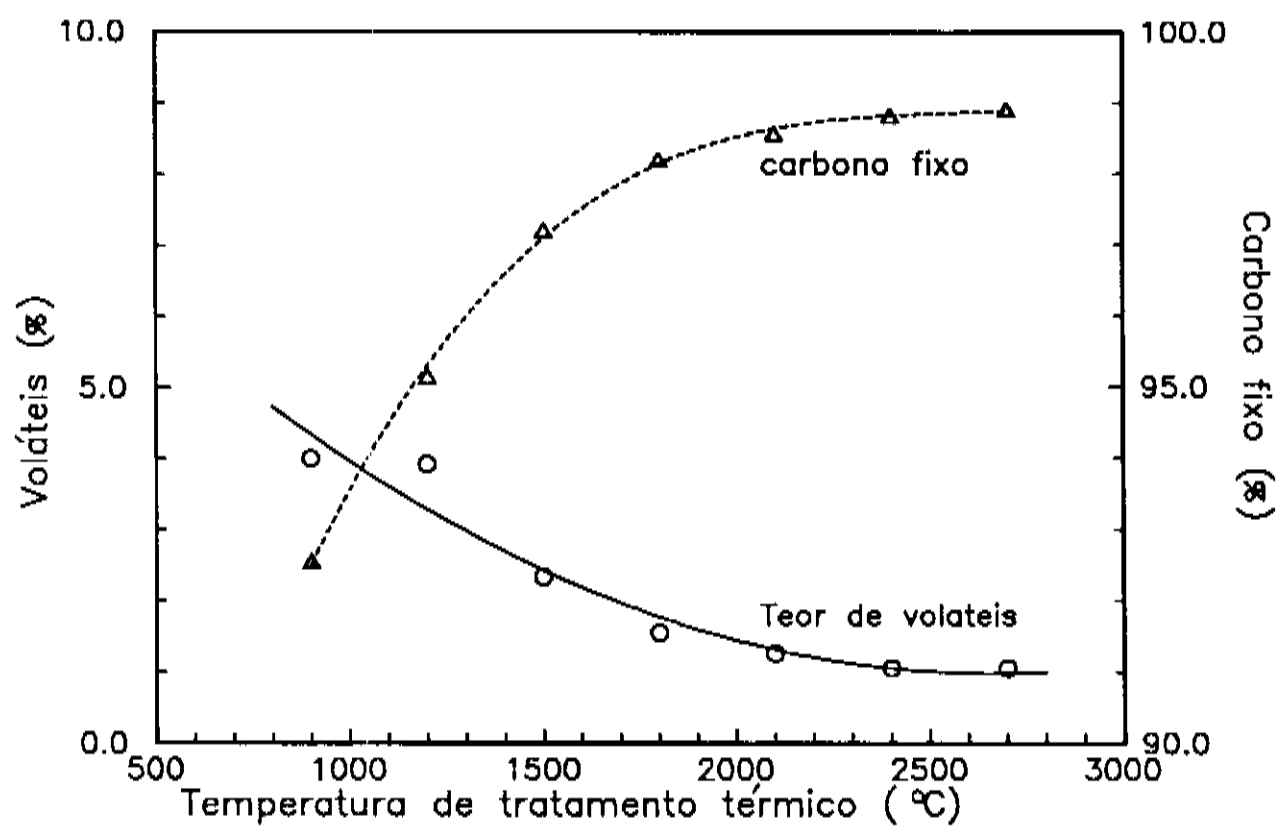
Analisando o comportamento do teor de cinzas dos eletrodos em função da TTT (figura 22), observa-se que este teor uma variação relativamente alta para baixas temperaturas de tratamento térmico, sendo resultado da volatilização de elementos inorgânicos que compõem as cinzas, o que também contribui para a diminuição da massa do eletrodo. Após o processo de calcinação, o teor de cinzas ainda remanescente nos eletrodos, decresce gradativamente até atingir valores praticamente nulos para temperaturas superiores a 2000°C. Isto mostra que a purificação obtida durante o processo de grafitização dos eletrodos torna-se eficiente à temperaturas elevadas (TTT > 2000°C).

Figura 4.21

Teor de carbono fixo e teor de voláteis dos eletrodos
em função da Temperatura de Tratamento Térmico

Figura 4.22

Teor de cinzas dos eletrodos em função da
Temperatura de Tratamento Térmico



4.3- Determinações estruturais

4.3.1- Densidades Aparente (D_{Ap}) e Real (D_{Real})

A figura 23 mostra o comportamento da densidade aparente dos eletrodos carbônicos em função da TTT e, para efeito de comparação, dos coques de lignina e de babaçu.

Os eletrodos carbonosos apresentam valores de D_{Ap} inferiores aos componentes similares derivados de coque de petróleo. Por exemplo, enquanto o eletrodo de grafite derivado de coque de petróleo tem sua densidade aparente em torno de 1,5 g/cm³, o eletrodo derivado de biomassa florestal, tratado a 2700°C, apresenta densidade aparente de 0,85 g/cm³.

A relativamente baixa D_{Ap} dos eletrodos derivados de biomassa está diretamente relacionada à matéria prima, ou seja, embora a madeira de *Eucalyptus saligna* apresente inicialmente densidade aparente média em torno de 0.55 g/cm³, depois de pirolisada a 1000°C a densidade de seu respectivo carvão está em torno de 0,18 g/cm³. No caso do coque de petróleo, sua densidade aparente média está em torno de 2,0 g/cm³.

Comparando os valores da D_{Ap} do eletrodo verde, obtido pela compactação da mistura carvão + piche, verifica-se que estes apresentam valores aproximadamente seis vezes superiores ao do carvão de origem. No caso dos eletrodos grafitizados estes valores estão aproximadamente quatro vezes superiores aos do carvão. Isto é justificado pelo efeito da compactação e devido

a contribuição do material ligante, remanescente nos eletrodos após os tratamentos térmicos.

O comportamento da densidade aparente dos eletrodos apresenta um decréscimo lento, desde o valor da D_{Ap} dos eletrodos verdes até a $TTT \approx 900^{\circ}\text{C}$; após esta TTT apresenta um crescimento até 1200°C e decresce novamente até 2700°C . Portanto, o decréscimo nos valores da D_{Ap} estão associados a perda de massa do eletrodo, que ocorre principalmente durante o processo de calcinação, pois, nesta etapa, a perda de massa está relacionada à eliminação dos materiais voláteis. Como esta perda de massa não é compensada pelo encolhimento volumétrico da amostra nesta fase de tratamento térmico, a criação de novos poros é responsável pelo decréscimo nos valores da D_{Ap} do material. Os valores praticamente constantes da D_{Ap} para TTT elevadas ($TTT > 2000^{\circ}\text{C}$) são resultantes de um encolhimento volumétrico maior em relação à perda de massa ocorrida durante a calcinação.

A figura 24 apresenta o comportamento da densidade real dos eletrodos carbônicos em função da TTT e, também, dos coques de lignina e babaçu.

No que se refere a densidade real (ou densidade verdadeira) verifica-se que esta aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico, até aproximadamente 2100°C , mantendo-se num patamar para temperaturas superiores. Isto é justificado devido ao processo de coalescência da camada lamelar, o que indica, também, o comportamento aproximadamente constante da porosidade

macroscópica e da fração de volume dos eletrodos. Ainda, a D_{Real} apresenta um pequeno acréscimo até $TTT \approx 2200^{\circ}C$, mantendo-se praticamente constante para TTT superiores.

Verifica-se que as densidades aparente e real dos eletrodos desenvolvidos neste trabalho, são inferiores às dos coques de lignina e de babaçu.

O comportamento da D_{Real} em função da TTT , será melhor explicado, somente com análise da variação da estrutura cristalina e da meso e microporosidade da matriz carbonosa.

Figura 4.23

Densidade aparente dos eletrodos em função da
Temperatura de Tratamento Térmico

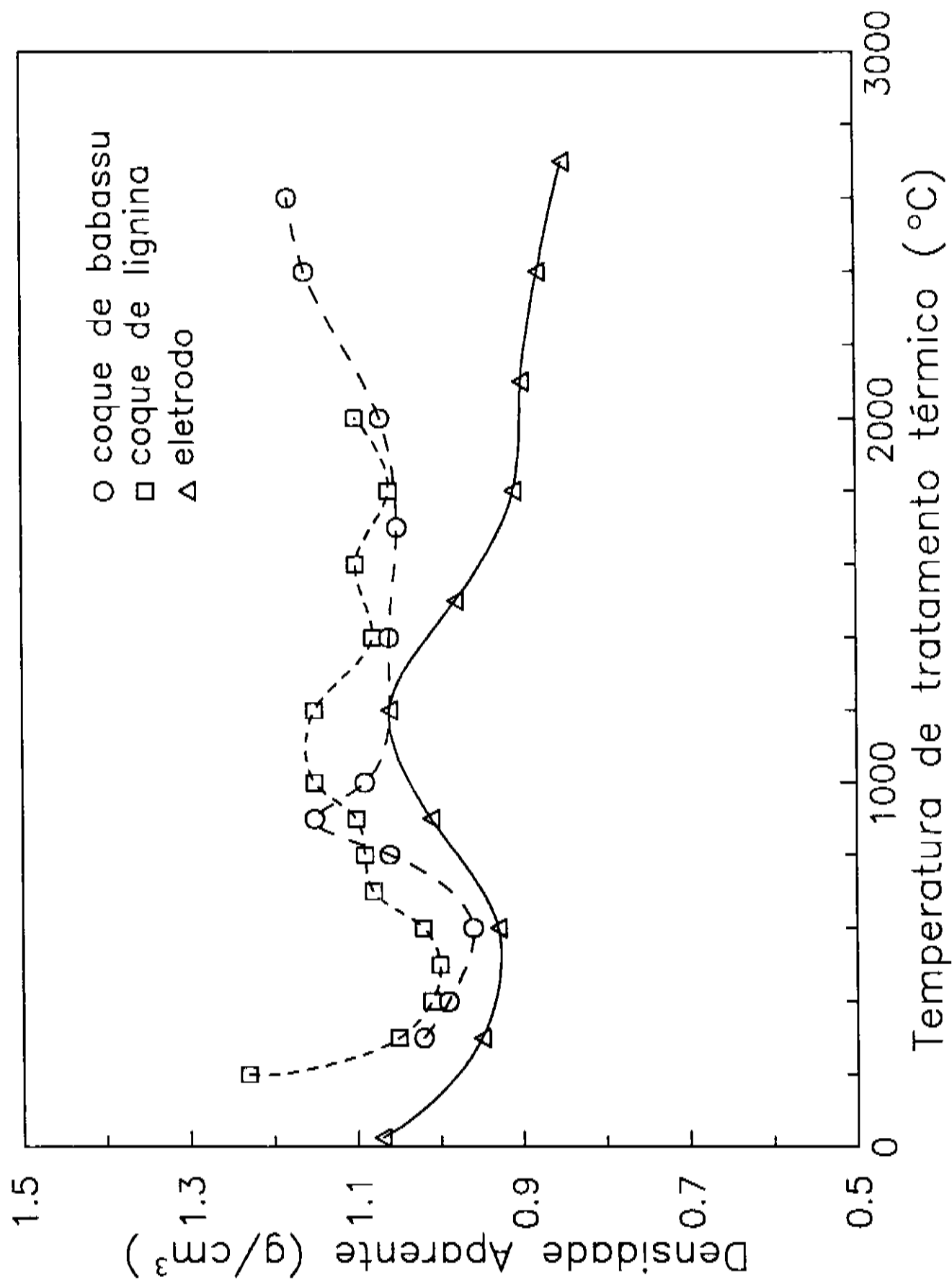
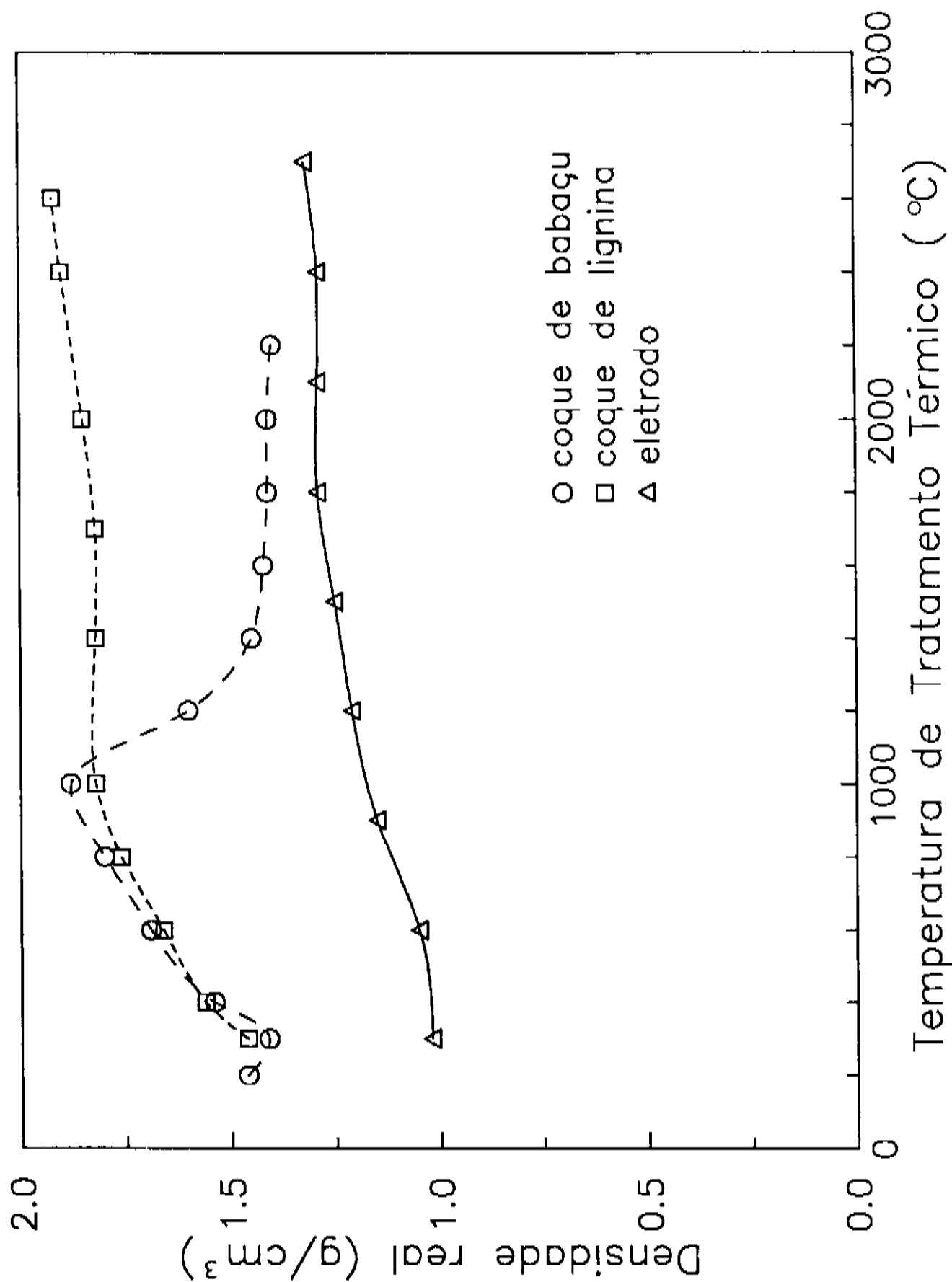


Figura 4.24

Densidade real dos eletrodos em função da
Temperatura de Tratamento Térmico



4.3.2 - Evolução da porosidade macroscópica em função da TTT

A evolução da porosidade macroscópica média em função da temperatura de tratamento térmico foi determinada indiretamente, de acordo com os valores das densidades aparente e real.

O comportamento da porosidade macroscópica média dos eletrodos em função da TTT é mostrado na figura 25. Ainda, para efeito de comparação, também é apresentado o comportamento da porosidade do coque de lignina e o coque de babaçu. Observa-se que a porosidade dos eletrodos apresenta um crescimento significativo entre as temperaturas de 900°C e 1500°C, partindo de aproximadamente 17% até valores da ordem de 30%. Para a faixa de TTT compreendida entre 1800°C e 2400°C, a porosidade permanece praticamente constante, com valores em torno de 30% e, em seguida, atinge valores próximos a 35% para a TTT de 2700°C.

A porosidade dos eletrodos derivados de *Eucalyptus saligna* apresenta-se semelhante à do coque de lignina [70], para temperaturas acima de 900°C. Observa-se que os valores referentes aos eletrodos são inferiores aos do coque de lignina. No entanto, para regiões de temperatura de tratamento térmico elevadas (TTT $\approx$ 2400°C), seus valores são aproximadamente iguais.

Por outro lado, comparando a porosidade dos eletrodos derivados de biomassa com os derivados do coque de petróleo [4], observa-se que eles possuem valores muito próximos, à altas TTT, como pode ser visto na tabela 9. Observa-se que os eletrodos derivados de biomassa apresentam porosidade inferior aos

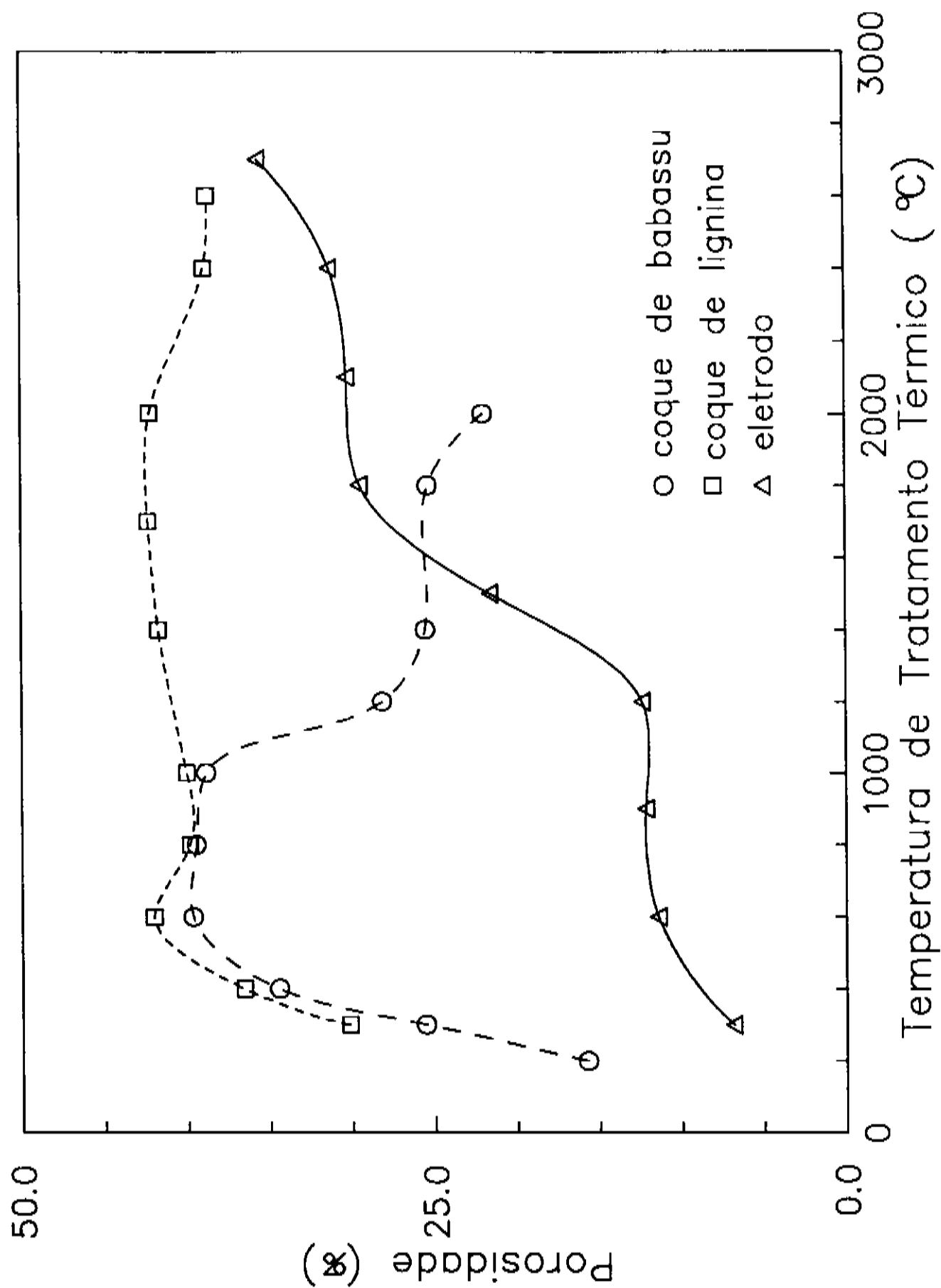
derivados do coque de petróleo, quando calcinados. No entanto, em temperaturas da ordem de 2700°C, ocorre uma inversão, ou seja, os eletrodos grafíticos derivados do coque de petróleo apresentam porosidade inferior (porém próxima) aos derivados de biomassa. Isto pode ser justificado exatamente pela característica da matéria prima de origem, ou seja, o coque de petróleo é um elemento que possui estrutura precursora da estrutura grafítica, enquanto os derivados de biomassa constituem nos materiais não-grafitizáveis. Portanto, os materiais grafitizáveis apresentam melhor empacotamento dos planos grafíticos, sob efeito de altas TTT, o que induz a uma redução dos espaços vazios e, conseqüentemente, numa diminuição da porosidade.

Tabela 9- Porosidade macroscópica média dos eletrodos derivados de biomassa e de coque de petróleo

eletrodo	calcinado	grafitizado
	porosidade (%)	
biomassa	17,0	35,0
coque de petróleo	24,5	31,2

Figura 4.25

Comportamento da porosidade macroscópica média dos eletrodos
em função da Temperatura de Tratamento Térmico



4.3.3 - Evolução dos microcristalites através de difração de raios-X

A evolução da estrutura carbonosa em direção a estrutura grafítica é mostrada na figura 26, que apresenta o comportamento das posições angulares (2θ) da linha (002), em função da temperatura de tratamento térmico. Observa-se que os microcristalites evoluem (desde 900°C) em direção a uma estrutura precursora da estrutura grafítica até 1800°C e, a partir desta TTT, ocorre um ordenamento em direção da posição referente a principal linha da estrutura dos grafites sintéticos.

Ainda, para reforçar a visualização da tendência em direção a estrutura grafítica, a figura 27 mostra os espectros de raios-X dos eletrodos em função da temperatura de tratamento térmico. Nestes espectros observa-se a presença das linhas características da estrutura turbostrática, destacando-se as linhas tridimensionais (00 l) com l par, e bidimensionais (hk). A evolução da estrutura pode, ainda, ser confirmado pelo estreitamento das linhas, aumento de intensidade e um deslocamento gradual em direção a posições angulares correspondentes às linhas dos grafites.

A distância interplanar d_{002} entre os planos dos microcristalites é mostrada pela figura 28, que foram determinadas a partir da expressão (3). Observa-se que ocorre um decréscimo acentuado entre as temperaturas de 900°C e 1500°C e, em seguida, continua decrescendo vagarosamente até por volta de

2700°C, onde atinge o valor de 3.372 Å, que é muito próximo ao do grafite (3.354 Å). O pequeno intervalo de variação do espaçamento interplanar representa um "empacotamento" dos planos a medida em que se aumenta a temperatura de tratamento térmico. Além disso, destaca-se a presença de um grande número de planos, cuja tendência de crescimento em função do aumento da temperatura de tratamento térmico é similar a da dimensão L_c .

A evolução das dimensões dos microcristalites turbostráticos, referentes aos parâmetros L_a e L_c é apresentada na figura 29.

Os eletrodos depois de compactados e tratados a altas temperaturas apresentam uma elevação altamente acentuada nos valores de L_c , desde a temperatura de 900°C, até temperaturas elevadas, da ordem de 2700°C. Por outro lado, os valores de L_a aumentam abruptamente até por volta de 1800°C e, em seguida, continuam crescendo de suave até temperaturas elevadas, da ordem de 2700°C.

A impossibilidade de criação de novos planos turbostráticos e o aumento acentuado nas dimensões L_a e L_c deve-se ao processo de coalescência dos microcristalites, os quais podem ser acoplados na direção dos planos (acoplamento lateral) e na direção normal aos planos (empilhamento). Este empacotamento da estrutura dos eletrodos, que resulta numa estrutura "compacta" é resultante da ocupação dos espaços vazios entre as partículas, cujos espaços devem ter dimensões da ordem de microporos, o que concorda com o modelo da estrutura granular proposta por

EMMERICH [57]. Portanto, para estes materiais, os eletrodos carbonosos derivados de biomassa florestal, o aumento nas dimensões dos microcristalites, devem estar associados à diminuição dos microporos que, ainda, devido ao deslocamento das partículas em direção a um melhor ordenamento, resultam na otimização do processo de coalescência.

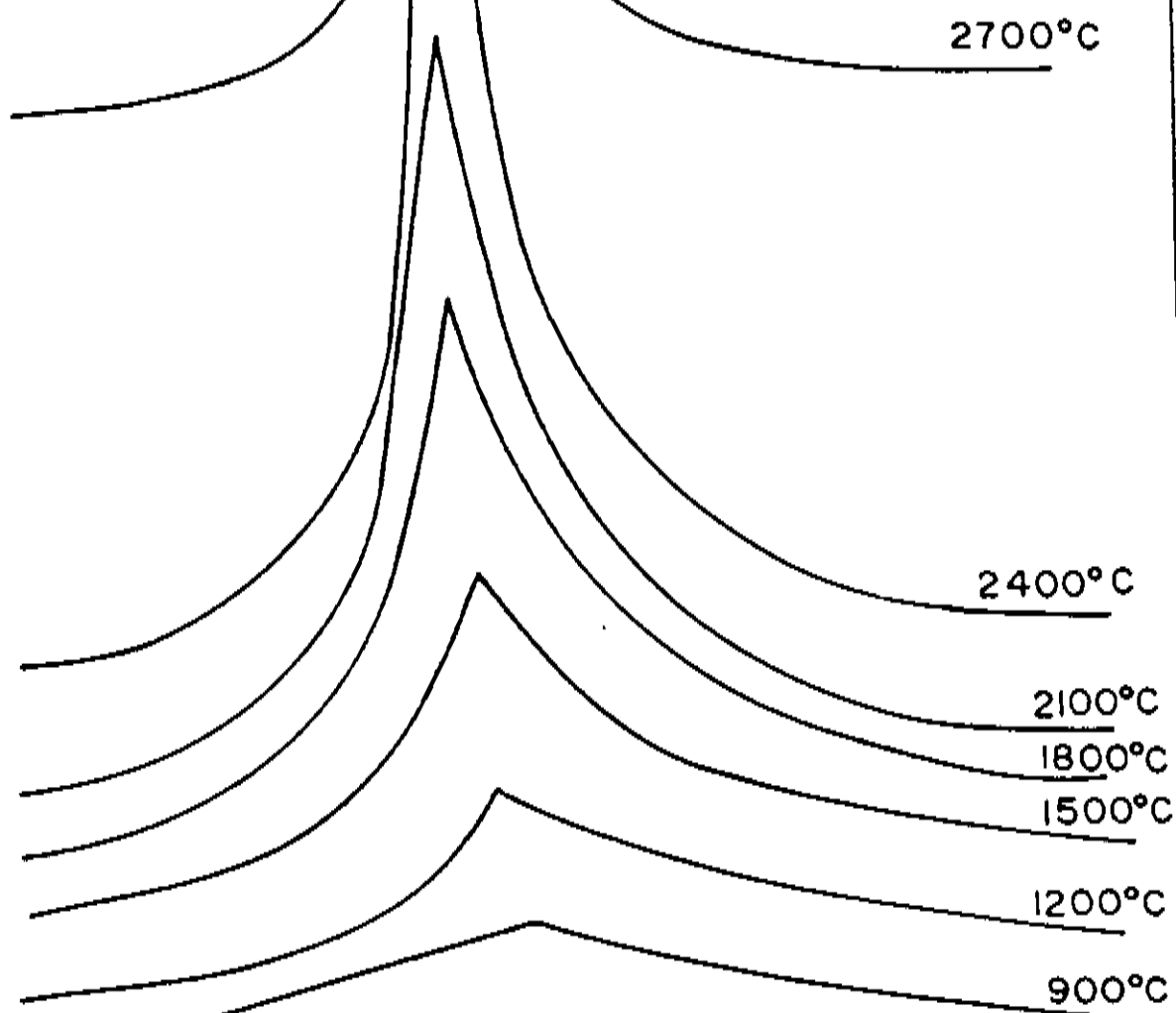
As dimensões dos microcristalites dos eletrodos apresentam valores várias vezes superiores às dimensões dos microcristalites de outros materiais derivados de biomassa tratados termicamente a altas temperaturas, como o coque de lignina [70], o carvão de babaçu [57] e o carvão de pinus [96]. Isto pode ser justificado pelo fato de que os eletrodos são materiais carbonosos sintéticos, preparados a base de agregado de partículas sólidas, unidas por material ligante e submetido a elevadas cargas de compressão.

Portanto, as elevadas dimensões dos microcristalites se devem principalmente à presença e à contribuição desempenhada pelo material ligante, nas propriedades dos eletrodos, pois, os ligantes apresentam em sua mesofase, estrutura ordenada e tendência em formar planos longos e coalescentes.

FIGURA 4.26

Evolução da posição angular (2θ), referente à
linha (002), dos eletrodos em função da
Temperatura de Tratamento Térmico

INTENSIDADE (unidade arbitrária)



← ÂNGULO DE BRAGG [2θ (graus)]

Figura 4.27

Espectros da difração de raios-X dos eletrodos
em função da Temperatura de Tratamento Térmico

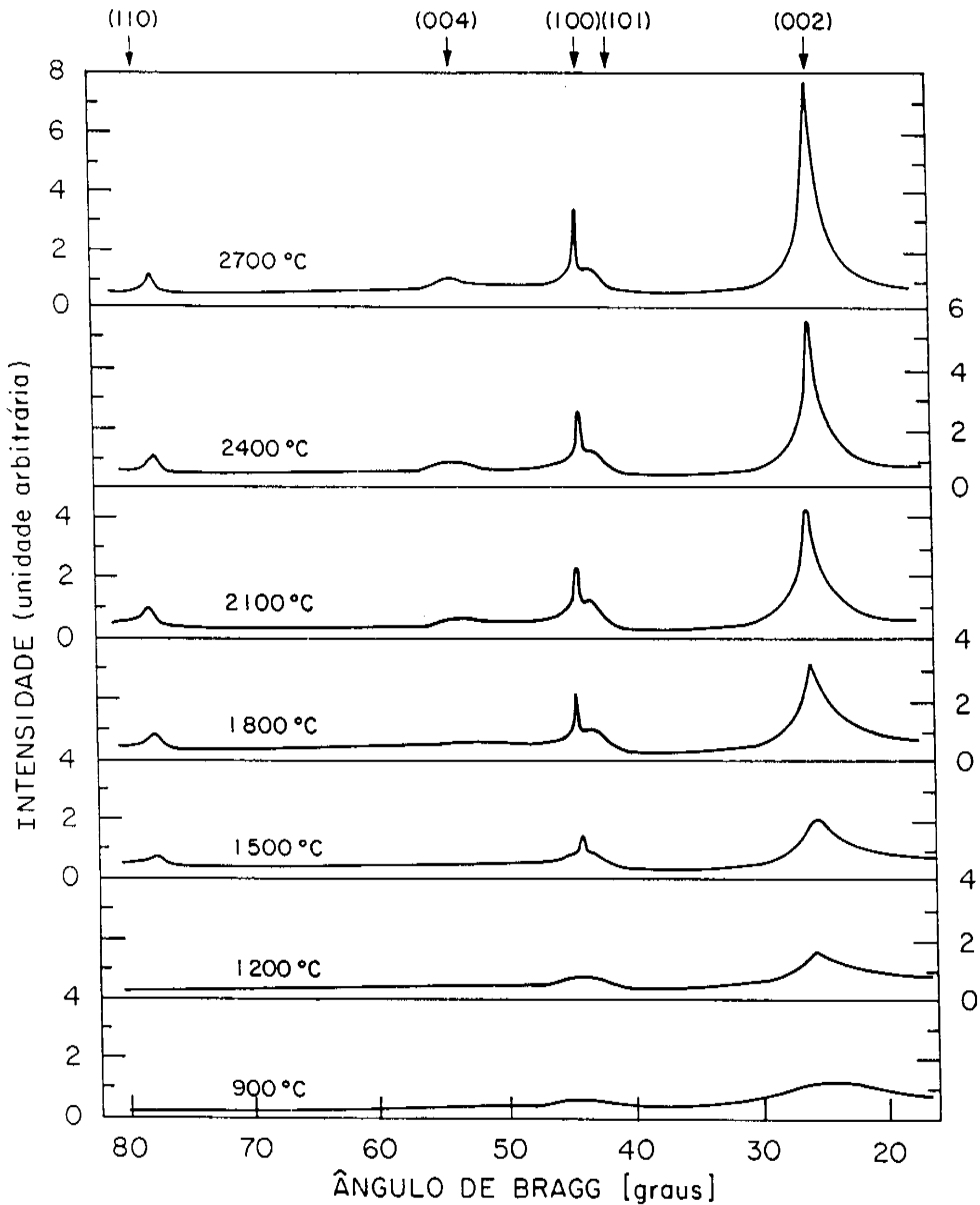


Figura 4.28

Comportamento da distância interplanar dos eletrodos
e de materiais carbonosos, em função da
Temperatura de Tratamento Térmico

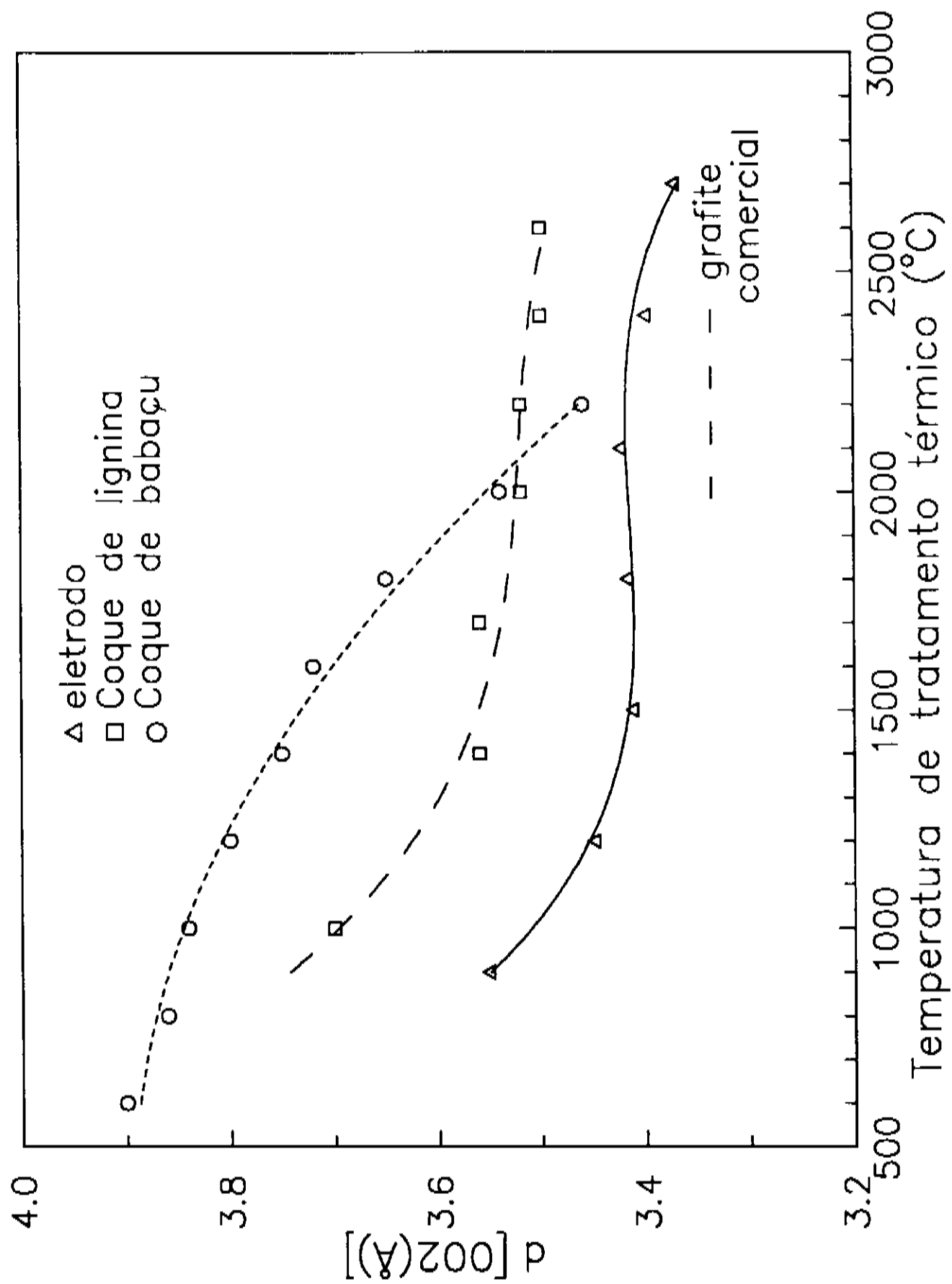
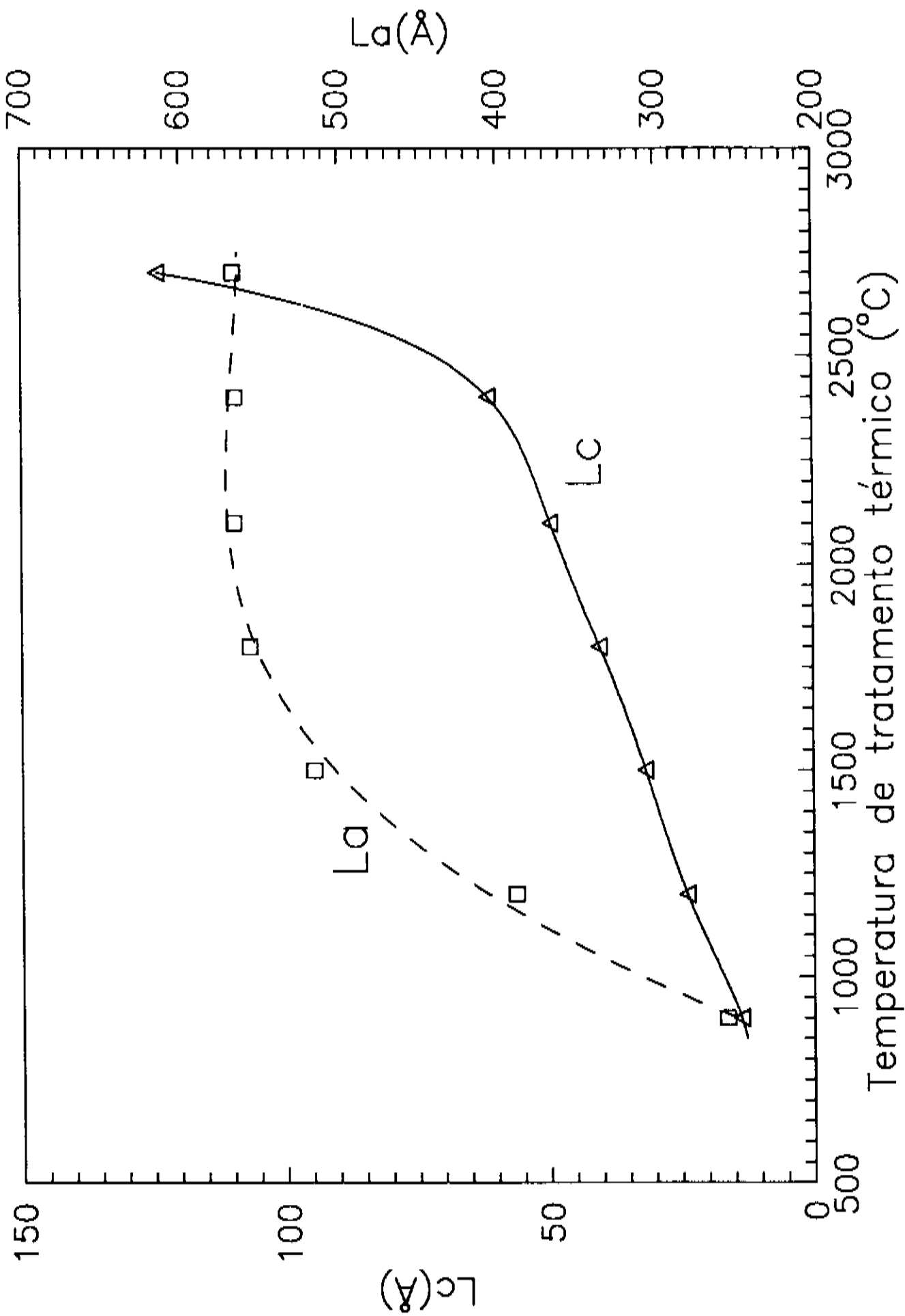


Figura 4.29

Evolução das dimensões dos microcristalites (L_a, L_c) dos eletrodos em função da Temperatura de Tratamento Térmico



4.4- Resistividade elétrica e estrutura granular

Os eletrodos carbônicos sintetizados a partir da pirólise do *Eucalyptus saligna*, quando aquecidos a temperaturas superiores a 500°C, são constituídos por pequenas partículas formando a estrutura turbostrática, a qual é característica para os materiais não-grafitizáveis quando tratados a altas temperaturas, como pode ser observada pelas análises microscópicas. Portanto, para que a condução eletrônica possa ocorrer, os elétrons devem ser transferidos de uma partícula para outra através de uma barreira de potencial. O mecanismo pelo qual se realiza esta transferência determina a resistividade dos materiais.

Apresentamos a seguir, os resultados experimentais das medidas da resistividade elétrica dos eletrodos e sua relação com a fração condutora da estrutura granular:

4.4.1- Medidas da resistividade elétrica em função da TTT

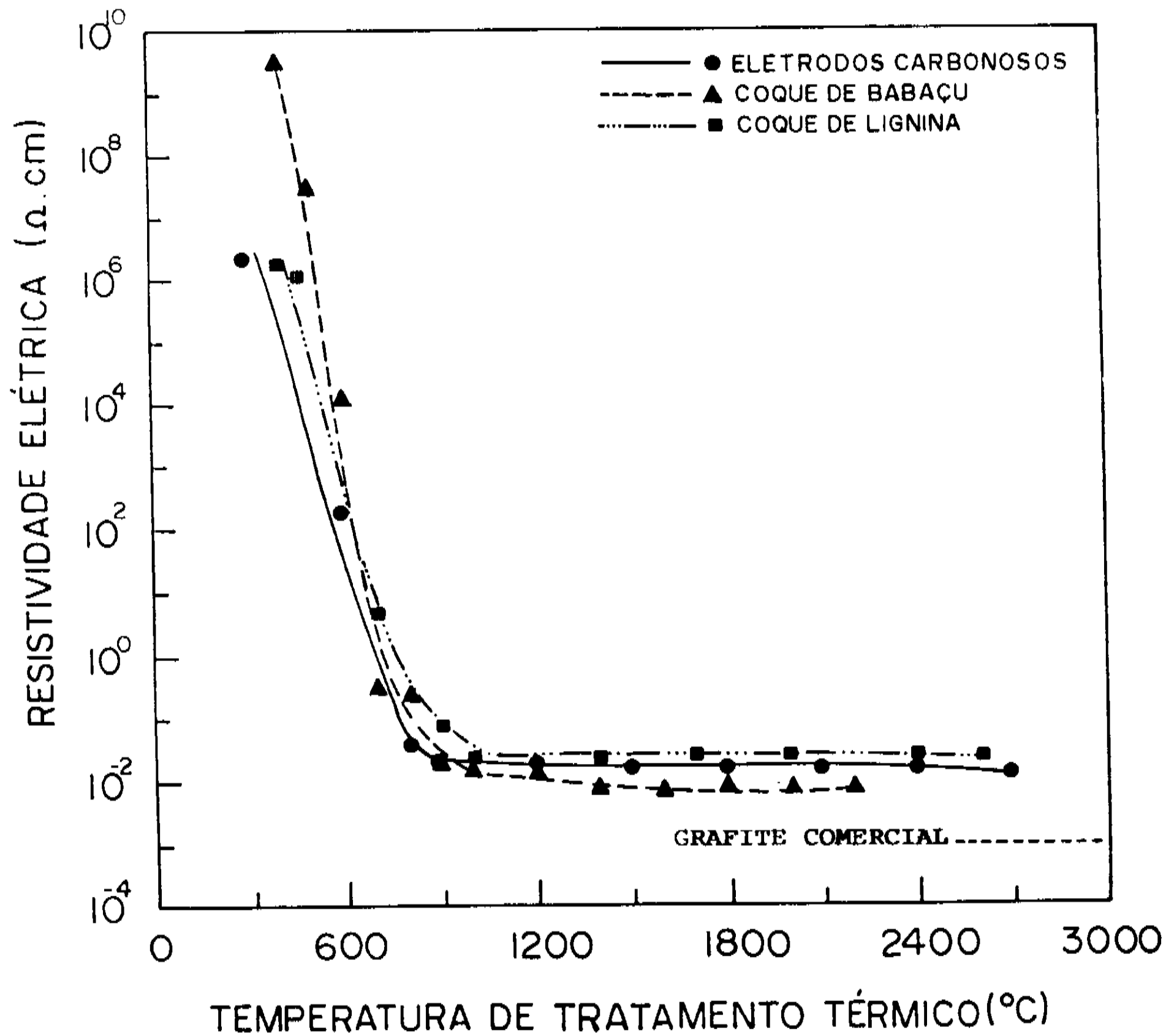
Os resultados experimentais da resistividade elétrica dos eletrodos em função da TTT são mostrados na figura 30. Para efeito de comparação, apresentamos na mesma figura o comportamento da resistividade elétrica de outros materiais derivados de biomassa: o coque de babassu [57,58] e o coque de

lignina [70]. A linha tracejada representa valores típicos da resistividade de um grafite comercial.

Analisando estes resultados, podemos reafirmar que a mudança estrutural, causada pelo efeito da elevação da temperatura pode induzir no comportamento das propriedades elétricas. Ou seja, os valores da resistividade dos materiais carbônicos possuem comportamentos similares, apresentando uma região em que a resistividade é da ordem dos valores dos materiais isolantes, que correspondem a condição dos eletrodos verdes. Em temperaturas da ordem de 1000°C , os valores da resistividade decrescem várias ordens de grandeza, apresentando valores compatíveis aos dos semicondutores, que corresponde a região em que se inicia a fase precursora da estrutura grafítica, mais precisamente, em direção à estrutura turbostrática. Em $TTT > 2400^{\circ}\text{C}$ os valores da resistividade decrescem assintoticamente, atingindo valores próximos aos dos grafites sintéticos ($10^{-3}\Omega.\text{cm.}$), região em que o material está completamente grafitizado ou parcialmente grafitizado, no caso dos materiais de biomassa, que apresentam estrutura turbostrática.

Figura 4.30

Comportamento da resistividade elétrica dos eletrodos e de materiais carbonosos derivados de biomassa florestal em função da Temperatura de Tratamento Térmico



4.4.2- A fração condutora da estrutura granular

O estudo da condutividade elétrica medida à temperatura ambiente em função da temperatura de tratamento térmico, realizada para amostras tratadas na faixa de 500°C à 1000°C, indica que a condução eletrônica resulta do transporte de elétrons e buracos por tunelamento de uma partícula para a seguinte [68].

Portanto, como a resistividade elétrica dos eletrodos, tratados entre 500°C e 1000°C apresentaram uma dependência exponencial e, sendo que o mesmo efeito foi observado para outros materiais como: o coque de lignina [70], o coque de babassu [57,58], o carvão mineral [69] e, ainda, para metais granulares, como observado por ABELES et al [61], então, foi possível basear-se no esquema teórico similar ao utilizado para os metais granulares.

Do ponto de vista estrutural, os materiais carbônicos derivados de biomassa, de fontes minerais e os metais granulares são similares. Os carvões e os materiais carbônicos compactados e tratados a altas temperaturas são formados por pequenas regiões com estrutura grafítica (ou semi-grafítica) e de alta condutividade, separados por espaços vazios, enquanto os metais granulares são constituídos por ilhas metálicas no interior de de um matriz dielétrica.

De acordo com a teoria da percolação para a estrutura granular, descrita na seção 2-3, foi determinada a fração de

volume da fase condutora (X) para os eletrodos, em função da temperatura de tratamento térmico e, também, a fração de volume crítica (X_c).

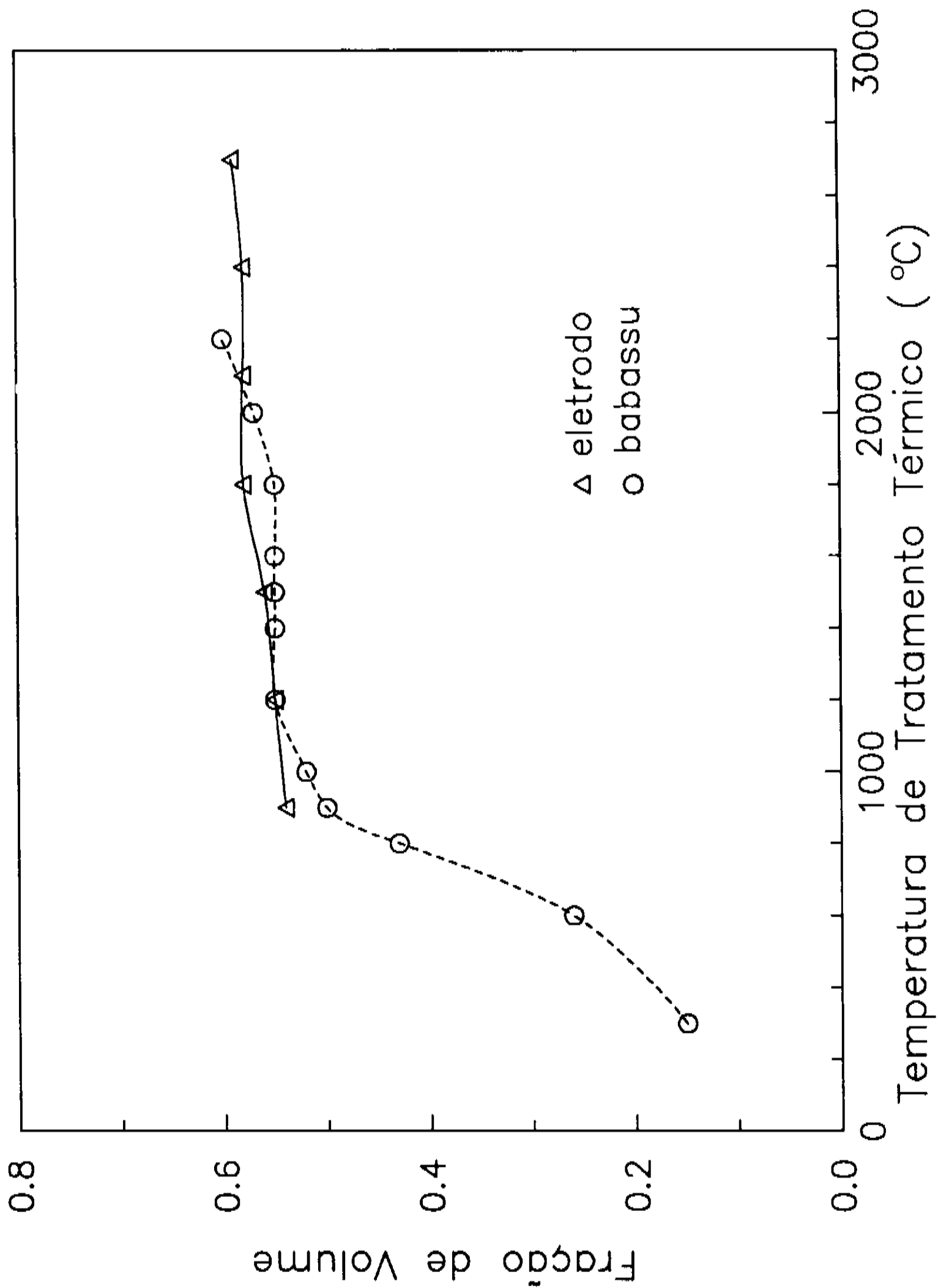
Para determinar X_c foi necessário utilizar o valor experimental de (ρ) na equação (5). O valor de (ρ) utilizado corresponde à resistividade elétrica do eletrodo tratado a 2700°C ($\rho = 1,6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$). Além disso, para a mesma faixa de temperatura, foi determinada a fração de volume (X), através da equação (7). O parâmetro (ρ_1) que aparece na equação (5), foi determinado empregando-se os valores de densidade $D_{\text{eg}(1c)} = 1,32 \text{ g/cm}^3$, e a distância interplanar $d_{(002)} = 3,37 \text{ \AA}$. Portanto, de acordo com estes valores, o cálculo da fração de volume resultou em $X = 0,59$ e, então foi determinado o valor $X_c = 0,35$, o qual é pouco superior ao X_c do endocarpo de babaçu ($X_c = 0,32$ [57]).

Assim, utilizando novamente a equação (5), foi determinada o valor da fração de volume para cada faixa de temperatura de tratamento térmico, cujo comportamento de (X) em função da TTT é mostrado na figura 31.

Para efeito de comparação, incluímos na figura 30 valores de (X) versus (TTT) para o endocarpo de babaçu [57,58]. Pode-se observar uma grande concordância para o comportamento de (X) em função da temperatura de tratamento térmico, para valores acima de 900°C.

Figura 4.31

Comportamento da fração de volume (X) da estrutura granular dos eletrodos e do coque de babaçu, em função da Temperatura de Tratamento Térmico



4.5 - Propriedades mecânicas

4.5.1- O Módulo de Young e a estrutura granular

Os eletrodos apresentam módulo de Young ou módulo de elasticidade (E) inferiores aos valores de outras biomassas tratadas a altas temperaturas. Por exemplo, o coque (ou carvão) de babassu apresenta valores aproximadamente três vezes superiores, quando submetidos a cargas de compressão. O mesmo ocorre quando comparados aos grafites sintéticos (grafite 1032-Molinox Rings Carbon). No entanto, se comportam de forma satisfatória quando comparados aos eletrodos comerciais de grafite derivados de coque de petróleo (no caso, o eletrodo de grafite da UCAR Co.)

O comportamento do módulo de Young com a temperatura de tratamento térmico do eletrodo apresenta valores mínimos na região da temperatura de 300°C. Em seguida, ocorre um acréscimo acentuado atingindo valores máximos na faixa de temperatura de 1200°C, atingindo valor três vezes superior ao mínimo. A partir de 1200°C, ocorre um pequeno decréscimo até por volta de 1800°C e daí em diante decresce bruscamente, atingindo valores mínimos para temperatura elevadas, da ordem de 2700°C, como pode ser observado pela figura 32.

Para verificar o comportamento do módulo de Young em função da temperatura de tratamento térmico e acordo com o

modelo granular proposto por EMMERICH [57,58], foram empregados os valores referentes aos eletrodos derivados de biomassa, para os materiais tratados a 2700°C sendo, a densidade da estrutura granular livre de cinzas, $D_{eg(1c)} = 1,32 \text{ g/cm}^3$, e a distância interplanar $d_{(002)} = 3.37 \text{ \AA}$. Portanto, de acordo com estes valores, o cálculo da fração de volume resultou em $X = 0,59$, o qual possibilitou determinar o valor de X_c , através da expressão 5, encontrando $X_c = 0,35$. Então, a partir dos valores de (X) , foram efetuados os cálculos para o módulo de Young teórico.

Para calcular E (teórico), foi preciso determinar inicialmente, o valor numérico da constante (C) da equação 8. Assim, utilizando o módulo de Young experimental dos eletrodos tratados a temperaturas acima de 700°C, obteve-se:

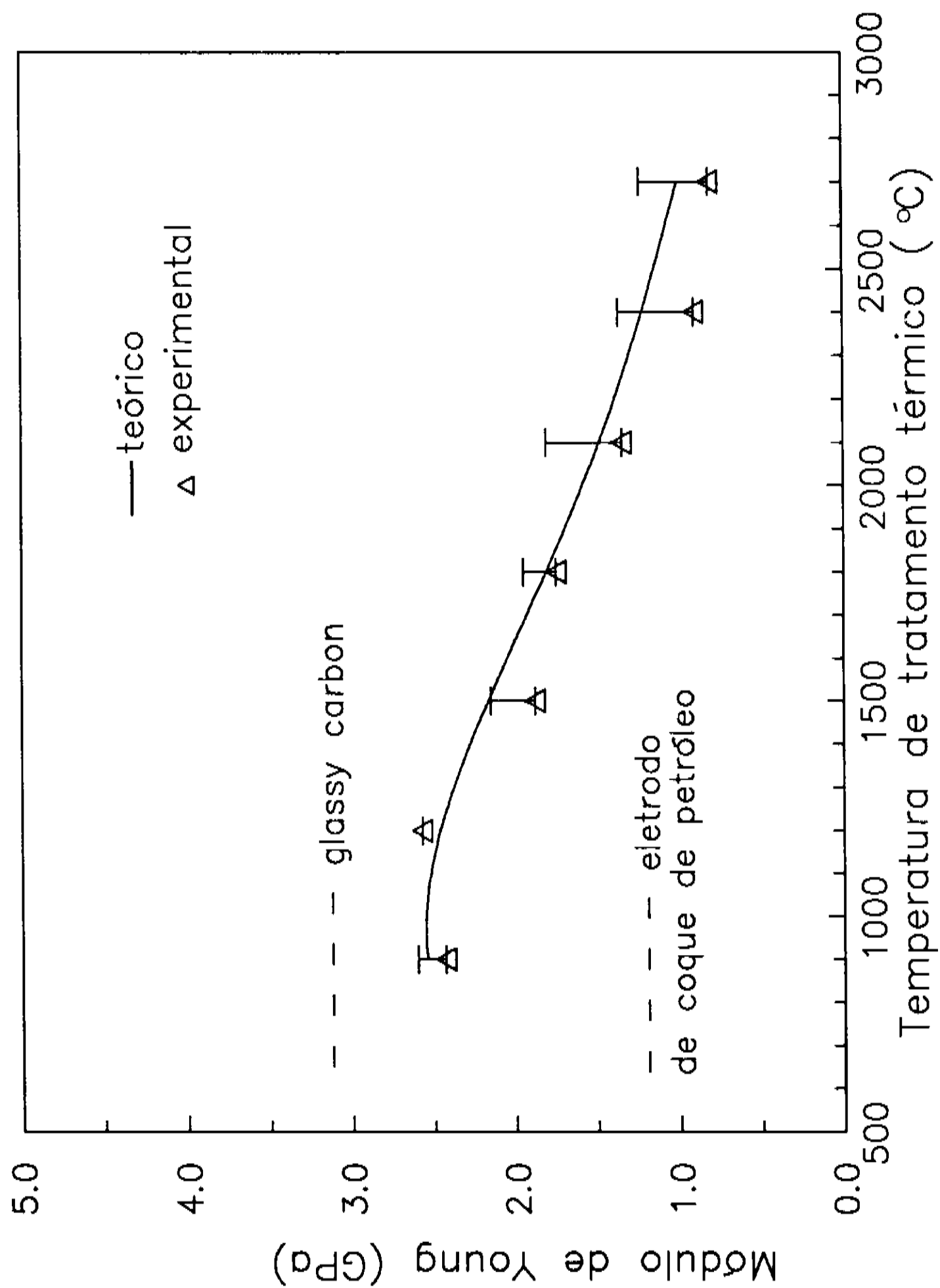
$$C = 3,1.10^{12} \text{ (Pa) \AA}^2$$

Portanto, com o valor de C , pode-se plotar a curva teórica de (E) em função da TTT, a qual é mostrada na figura 31, juntamente com os valores experimentais. Observa-se que o comportamento dos valores experimentais segue razoavelmente o da curva teórica, obtida de acordo com o modelo granular.

O comportamento de (E) com a temperatura de tratamento térmico, se comporta de acordo com o modelo teórico proposto por EMMERICH [57] e segue o comportamento da curva experimental obtida por HONDA [74].

Figura 4.32

Comportamento do módulo de Young teórico e experimental dos eletrodos em função da Temperatura de Tratamento Térmico



4.5.2- A tensão de ruptura em função da TTT

Apresentamos na figura 33 os resultados experimentais dos ensaios mecânicos realizados com os protótipos de eletrodos em função da TTT. Foram realizados ensaios de compressão, com aumento contínuo de carga, paralelo ao eixo de compactação, até atingir a ruptura do corpo de prova. A figura mostra que ocorre um acréscimo nos valores da tensão de ruptura, atingindo ponto máximo na região entre 800°C e 900°C e em seguida diminuindo acentuadamente em função do aumento da temperatura.

Os eletrodos de biomassa, depois de grafitizados apresentam tensão de ruptura compatíveis aos eletrodos derivados de coque de petróleo, em uso comercial (eletrodo da Union Carbide - UCAR). No entanto, apresentam tensão de ruptura inferiores aos valores dos grafites sintéticos (grafite-1032-Molinox Rings Carbon).

Outro comportamento dos eletrodos de biomassa quando sujeitos a forças (cargas) contínuas de compressão pode ser observado pela figura 34 onde tem-se a tensão em função da deformação longitudinal, para algumas faixas de temperatura de tratamento térmico. Pode-se verificar que para amostras tratadas a 900°C é preciso aplicar forças de compressão três vezes maior, em relação aos eletrodos tratados a 2700°C, até atingir deformações equivalentes.

Ainda, pela figura 34, pode-se comprovar que os eletrodos carbonosos derivados de biomassa apresentam comportamento apenas elástico, contrastando com outros materiais carbonosos, como

fibras de carbono, grafites cristalinos e principalmente com os materiais metálicos, os quais apresentam regiões distintas de comportamento elástico e plástico.

Os ensaios mecânicos mostram que os eletrodos quando sujeitos a forças de compressão, se comportam de acordo com a Lei de Hooke. Ou seja, a deformação do eletrodo aumenta linearmente com o aumento da tensão de compressão, até atingir a ruptura.

Figura 4.33

Tensão de ruptura dos eletrodos em função da
Temperatura de Tratamento Térmico

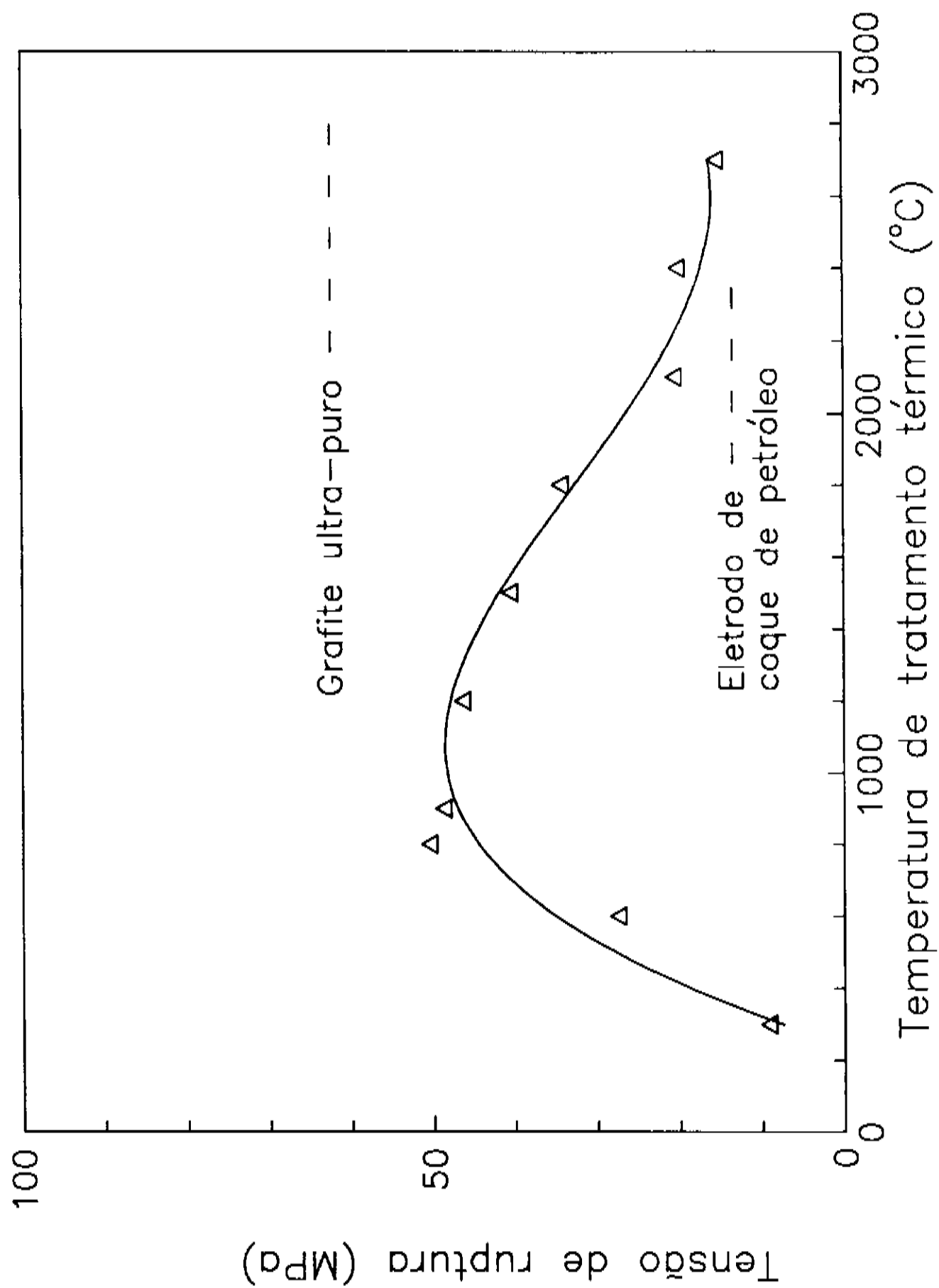
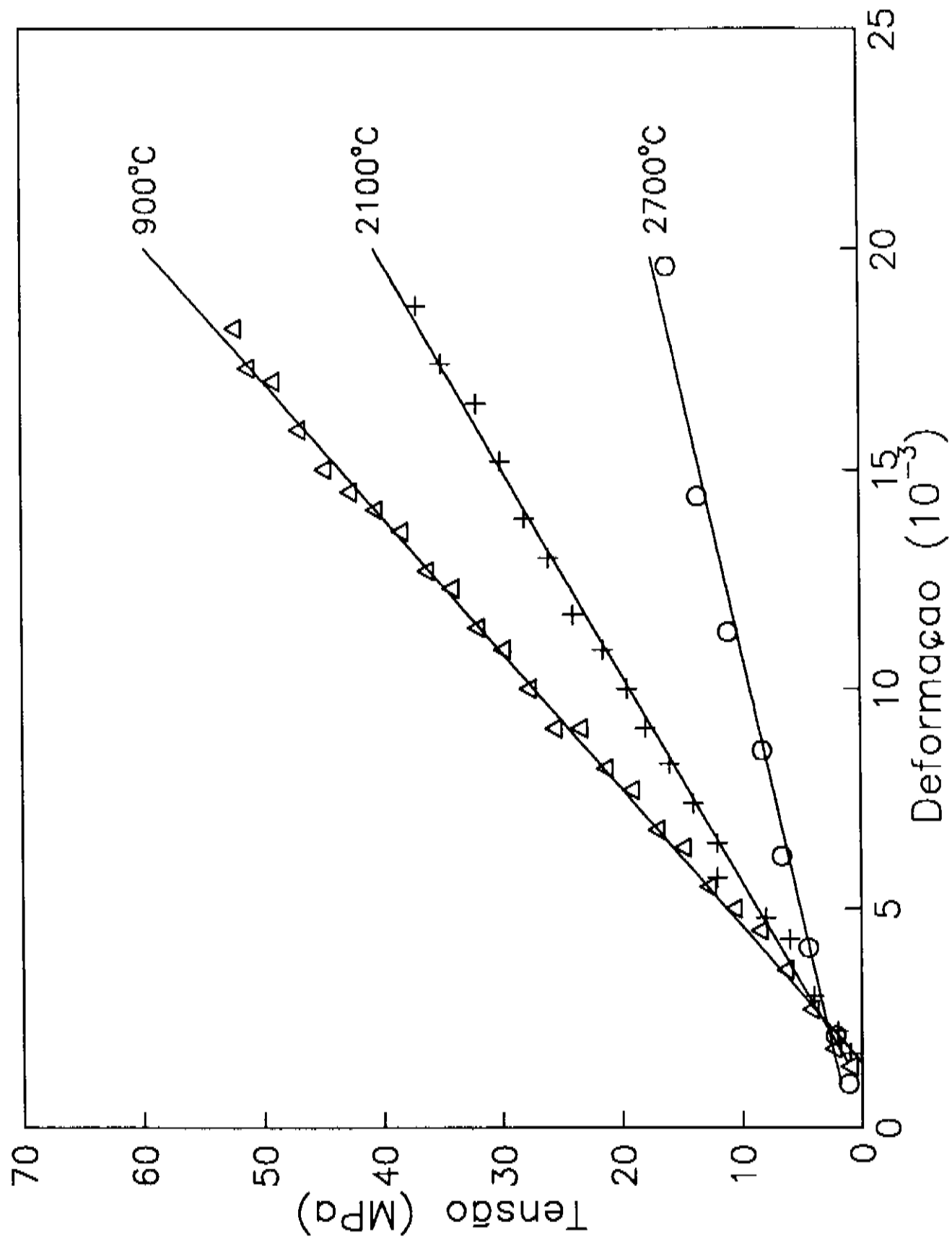


Figura 4.34

Tensão de ruptura dos eletrodos em função
da deformação longitudinal.



4.6 - Propriedades térmicas: o coeficiente de expansão térmica

O coeficiente de expansão térmica mede o grau de expansão ou dilatação dos eletrodos durante sua utilização. Por efeitos operacionais dos mais variados fornos a arco, tipos de tratamentos térmicos e regime de trabalho, são desejáveis eletrodos que apresentem o menor CTE possível.

No presente trabalho foram medidos o CTE dos eletrodos carbônicos derivados de biomassa e de eletrodos e grafites sintéticos produzidos a partir do coque de petróleo.

A figura 35, mostra o comportamento do coeficiente de expansão térmica longitudinal (CTEL, ou α_L) dos eletrodos em função da temperatura de tratamento térmico (TTT). Foram realizadas medidas do CTE para quatro faixas de temperatura: α_{20}^{100} , α_{20}^{200} , α_{20}^{300} e α_{20}^{400} . Observa-se que o coeficiente de expansão térmica decresce com o aumento da temperatura de tratamento térmico, atingindo um mínimo na região compreendida entre 1500°C e 2000°C, a partir da qual cresce com o aumento da TTT. Este mesmo comportamento foi observado por HONDA [74], o qual verificou uma região de mínimos nos valores do CTE, compreendida entre as temperaturas de 1000°C e 2000°C. Este comportamento foi atribuído à mudança ocorrida na estrutura complexa de cinco a sete anéis aromáticos produzidos por tratamentos a baixas temperaturas (TTT < 1000°C). Além disso este comportamento, na região de mínimos é atribuída a decomposição da estrutura tridimensional a produção de grandes

anéis aromáticos, formados justamente entre 1000°C e 2000°C. Além disso, segundo MASON [88], esta tendência de atingir uma região de mínimos pode ser explicada pela quebra das ligações cruzadas (C-C) com o aumento da TTT. Isto significa que, a partir de 2000 inicia-se o desenvolvimento da estrutura grafítica com o realinhamento dos microcristalitos.

A figura 36 apresenta o comportamento do coeficiente de expansão térmica de um dos eletrodos tratados a 2700°C, em função da variação da temperatura do ensaio. Observa-se que o CTE possui um aumento não-linear, partindo de $2 \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C})^{-1}$ até $5 \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C})^{-1}$ para a temperatura de 500°C e, continua aumentando lentamente até 1000°C, atingindo $6 \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C})^{-1}$. Este comportamento dos eletrodos carbônicos derivados de biomassa, contrasta com o comportamento do grafite policristalino, observado por MASON & KNIBBS [88], que observaram um aumento linear do CTE desde a temperatura de 20°C até a região de TTT de 2000°C.

No que se refere aos eletrodos derivados da biomassa, tratados a altas temperaturas, observa-se que seus valores de CTE são compatíveis aos dos eletrodos e grafites comerciais fabricados a partir de coque de petróleo, os quais apresentam $\alpha_{20}^{400} = 4 \times 5.10^{-6} (^{\circ}\text{C})^{-1}$, sendo similar aos valores experimentais obtidos por HARDER [4], HONDA [74] e MASON & KNIBBS [88]; e também, concordam com valores estimados teoricamente por RILEY [82] e KELLY [86].

Figura 4.35

Comportamento do coeficiente de expansão térmica dos eletrodos
em função da Temperatura de Tratamento Térmico

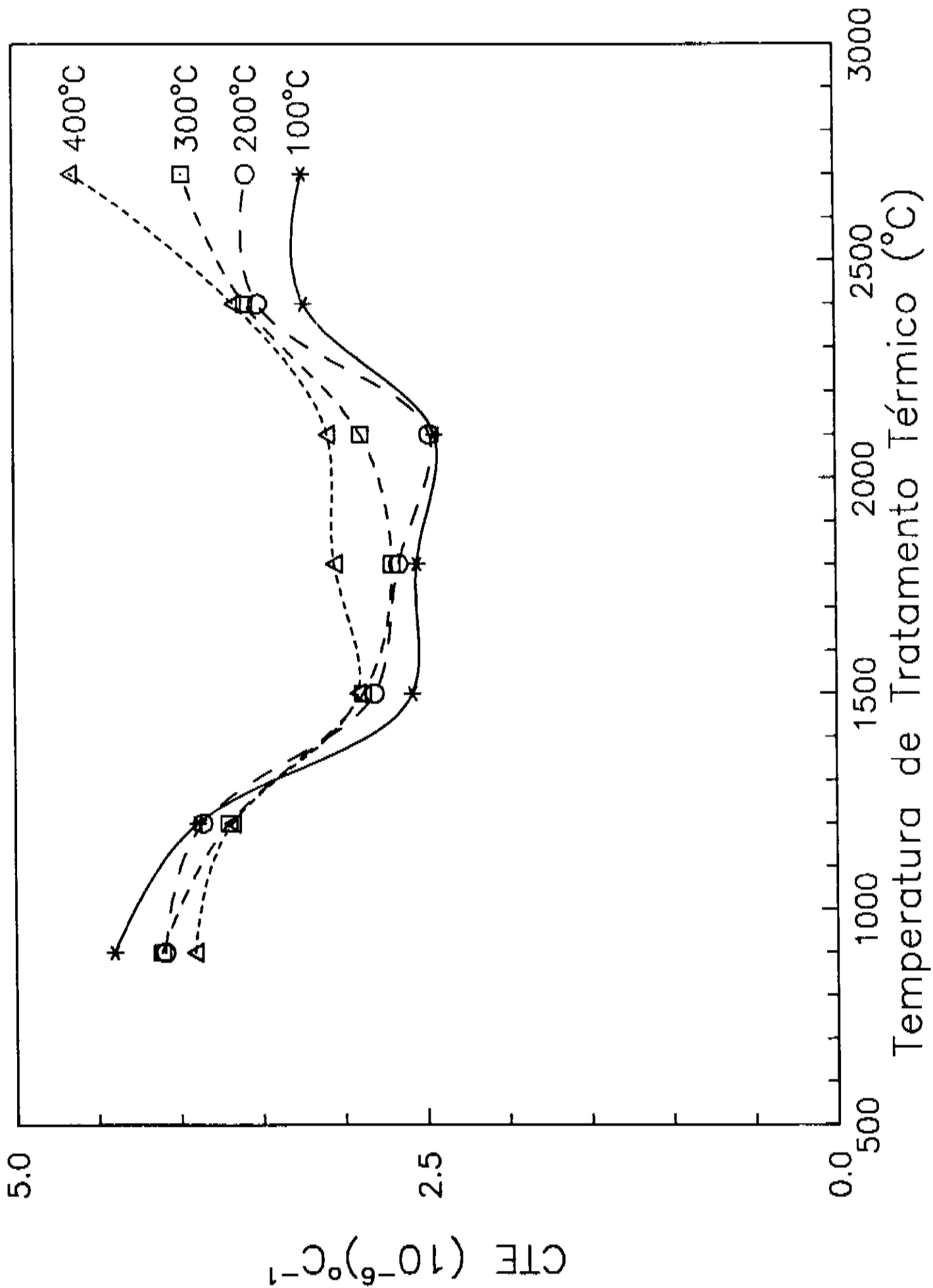
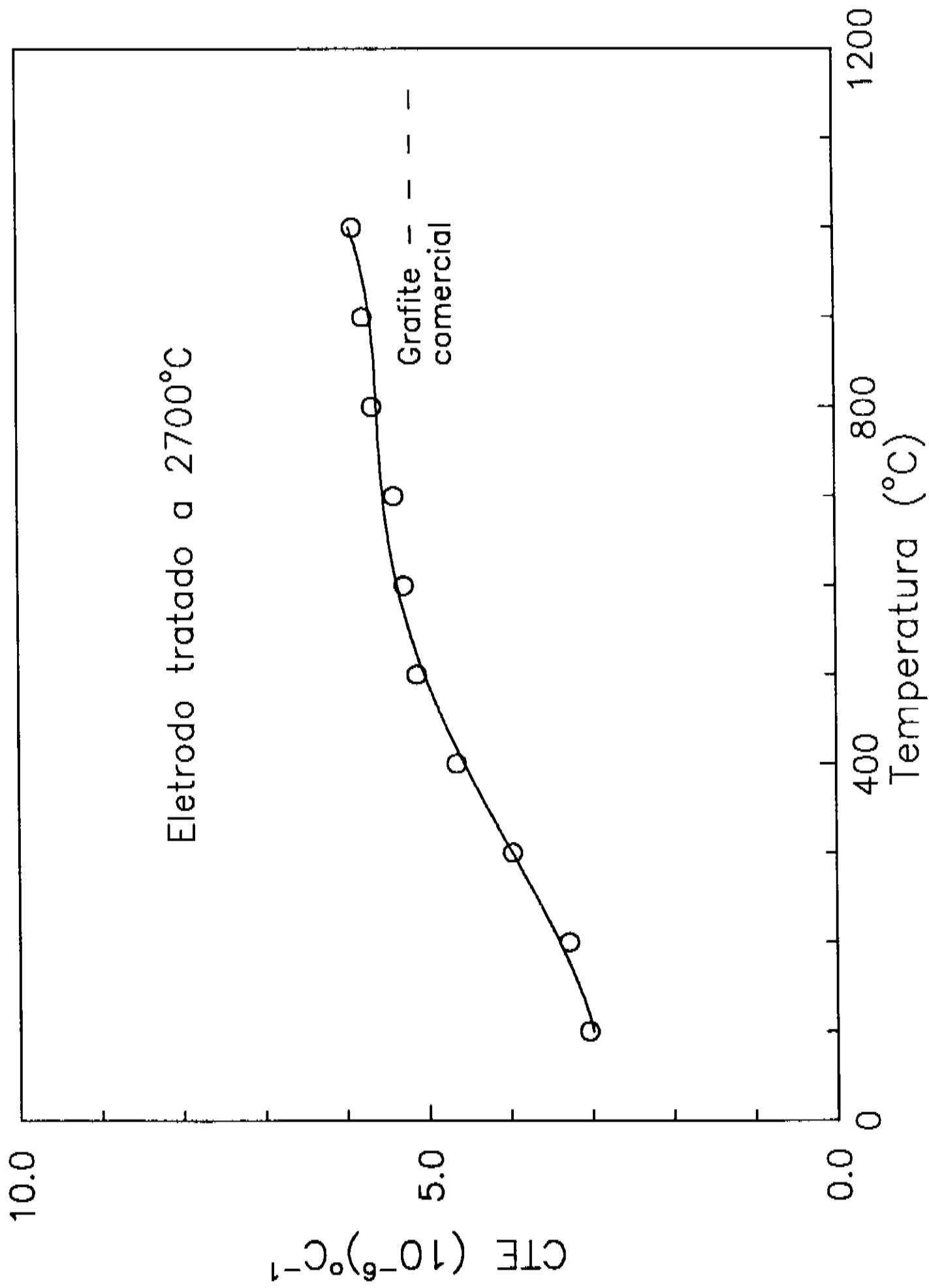


Figura 4.36

Comportamento do coeficiente de expansão térmica do eletrodo grafitizado à 2700°C, em função da temperatura do ensaio.



5.1- Processo de produção dos eletrodos e sua caracterização

A matéria prima utilizada se comportou de forma satisfatória no processo de manufatura dos eletrodos, pois apresentou rendimentos em carbono e materiais ligantes, suficiente para completar o ciclo da produção.

O processamento da matéria prima apresentou uma eficiência de aproximadamente 30%, desde a madeira seca até o produto final.

O carbono gerado pela pirólise do *Eucalyptus saligna* apresentou teor de carbono fixo compatível às matérias primas em uso atualmente.

O material ligante, resultante da destilação dos produtos condensáveis da pirólise do *Eucalyptus saligna*, apresentou propriedades compatíveis e outras superiores aos piches de origem mineral, destacando a ausência de enxôfre, cinzas, ponto de amolecimento elevado e, principalmente, carbono Conradson e os teores de insolúveis em quinolina e tolueno que favorecem o poder ligante entre as partículas sólidas.

O processo de manufatura dos eletrodos de biomassa apresentou protótipos mecanicamente resistentes e muito compactos. Isto foi resultado de mistura granulométrica, proporção de ligante pressão de compactação, apropriados.

A calcinação foi determinante no comportamento das propriedades dos eletrodos, pois, foi diretamente influenciada

pela combinação de fatores como: tipo de forno, taxa de aquecimento, atmosfera e a programação da temperatura de tratamento térmico.

Ainda, quanto ao processo de manufatura, destaca-se a importância da grafitização à altas temperaturas, o que, realmente, otimizou as propriedades finais dos eletrodos.

Quanto ao produto final, os eletrodos grafiticos derivados de biomassa apresentaram propriedades compatíveis aos eletrodos derivados de coque de petróleo em uso e, em alguns casos, propriedades superiores (até mesmo aos grafites sintéticos).

O teor de carbono fixo da ordem de 99% indica que os eletrodos desenvolvidos neste trabalho, podem ser considerados quimicamente puros, para as mais variadas aplicações. O teor de cinzas praticamente nulo, indica que o tratamento térmico a altas temperaturas ($\approx 2700^{\circ}\text{C}$) eliminou os componentes metálicos.

Os valores de densidade aparente apresentam-se inferiores aos dos eletrodos derivados de coque de petróleo. A indústria sidero-metalúrgica adquire comercialmente os eletrodos baseando-se em peso, o que pode resultar numa das vantagens em relação aos eletrodos derivados de biomassa. Por outro lado, em vários processos, como a utilização dos eletrodos grafiticos em baterias e diversos processos termoquímicos, são desejáveis eletrodos menos densos, onde se deseja a redução de dimensões e pesos de equipamentos e acessórios; o que, nesse caso, destaca-se como desejáveis os eletrodos derivados de biomassa.

As propriedades mecânicas (módulo de Young e tensão de

ruptura) apresentam valores da ordem dos eletrodos comerciais, o que permite submetê-los às condições que exijam resistência mecânica elevada.

O coeficiente de expansão térmica dos eletrodos de biomassa são compatíveis aos derivados do coque de petróleo e apresentam valores praticamente iguais aos dos grafites sintéticos, o que permite submetê-los às condições de trabalho sob altas temperaturas e que exijam mínimas variações possíveis em suas dimensões.

A porosidade média da ordem dos eletrodos gráficos indicam a potencialidade de sua atuação em processos químicos diversos, como oxi-redução, produção de insumos químicos, etc.

5.2- Estrutura dos eletrodos a partir das experiências de difração de raios-X

A estrutura microscópica dos eletrodos obtidos a partir do *Eucalyptus saligna* apresenta uma evolução em direção à estrutura grafítica, como pôde ser observado pelos diagramas de difração, pois, mostraram bandas correspondentes às posições das linhas com índices de Miller (002), (100), (110) e (004) de uma estrutura grafítica.

Não foram observadas bandas correspondentes a reflexões em três dimensões, tipo (*hkl*), indicando que os eletrodos não possuem estrutura cristalina tri-dimensional.

O processo de tratamento térmico às altas temperaturas,

provocou estreitamento e aumento na intensidade das bandas (001) e (hk0), o que indicou a ocorrência de uma mudança na estrutura dos eletrodos, passando de uma estrutura pouco ordenada (até TTT $\approx$ 1800°C) até uma estrutura direcionada à estrutura grafítica (para TTT > 2000°C).

Os parâmetros referentes às dimensões estruturais apresentaram valores elevados para L_c e mais elevados para L_a . A estrutura microscópica dos eletrodos apresenta um crescimento na direção paralela aos planos aproximadamente quatro vezes maior do que na direção normal, o que resulta na formação de planos grafíticos "longos", cujo processo de coalescência ocorre através de acoplamentos laterais. Quanto ao seu empilhamento, este ocorre de forma compacta, apresentando distância interplanar reduzida ($d = 3.372 \text{ \AA}$), tendendo aos grafites sintéticos.

Pelas características dos parâmetros obtidos pela difração de raios-x, mostrou-se que a estrutura microscópica dos eletrodos assemelha-se ao modelo estrutural proposto por WARREN, ou seja, apresentam estrutura turbostrática.

5.3- Resistividade elétrica e determinação da Fração de Volume:

De acordo com os valores experimentais da resistividade elétrica (ρ) dos eletrodos em função da TTT, observa-se que (ρ) apresenta queda exponencial de várias ordens de grandeza, partindo de valores correspondentes a de materiais isolantes e

decrece até valores próximos ao de materiais semi-condutores, na região próxima de 900°C. O mesmo comportamento foi observado para outros materiais carbonosos tratados termicamente (por exemplo: o coque de babaçu [57], coque de lignina [70], carvões minerais [67]).

O modelo granular proposto por EMMERICH, e o cálculo da fração de volume da fase condutora, que foi determinada a partir dos valores experimentais da resistividade, apresentou um amplo domínio de validade no que se refere sua aplicação para o cálculo do módulo de elasticidade dos eletrodos. Os resultados obtidos através do modelo granular, quanto aos valores calculados da fração de volume da fração condutora, pela resistividade elétrica, torna-se alternativo ao procedimento usado anteriormente, por EMMERICH, o qual utilizou a técnicas de difração de raios-X a baixos ângulos para a determinação de (X).

- 1- MANTELL, C.L.. "The technology of the carbon electrode industry (I - History of development)". *Chemical and Metallurgical Engennering*, vol 27, n. 3, Jul/1922.
- 2- MANTELL, C.L.. "The technology of the carbon electrode industry (II - Raw material for electrode manufacture)". *Chemical and Metallurgical Engennering*, vol 27, n. 4, Jul/1922.
- 3- MANTELL, C.L.. Carbon and graphite handbook. Interscience Publisher, pp. 538, 1968, New York.
- 4- HARDER, R.N.; GAMSON, B.L.; BAILEY, B.L.. "Graphite electrodes". *Industrial and Engennering Chemistry*, p.2-11, vol 46, n- 1, 1954.
- 5- McGEER, J.P.. "A produção do alumínio." *Metalurgia, ABM*, vol 33, n- 232, p.137-149, Mar/1977.
- 6- CARDOSO, J.J.. "Adições de finos de carvão vegetal à pasta carbonosa eletródica". *Metalurgia, ABM*, vol 28, n- 181, p. 931-938, Dez/1972.
- 7- HEINTZ, E.A.. "Influence of coke structure on the properties of the carbon. *Fuel*, vol 64, p. 1192-1196, set/1985.
- 8- CUMINAL, B.; DE BOUAR, M.. "Les graphites artificiels". *Chimie et Industrie Genie Chimique*, vol 105, n- 23, Nov/1972.
- 9- MANTELL, C.L.. "The technology of the carbon electrode industry (III - A critical review of the calcination process)". *Chemical and Metallurgical Enginnering*, vol 27, n- 7, Ago/1922.
- 10- CHRIS, S.H.. "Graphite electrodes". *Metal Bulletin Monthly*, p. 89-95, Out/1981.
- 11- SCOTT, C.B.. "Petroleum coke as a raw material for graphite and metallurgical carbon manufacture". *"Chemistry and Industry*, Jul/1967.
- 12- BARRILON, E.. "Evolution thermique de la texture des coques de petrole". *Carbon*, vol 5, p.167-171, 1967.
- 13- YARDLEY, J.L.M.. "Production of shrunk cokw in electrode manufacture". *Chemical and Metallurgical Enginnering*, vol 26, n- 7, Fev/1922.
- 14- LI, K.M.; FRIDAY, J.R.. "Simulation of coke calciners". *Carbon*, vol 12, n- 3-A, 1974.
- 15- WALLOUCH, R.W.; FAIR, F.V.. "Kinetics of the coke shrinkage processes during calcination". *Carbon*, vol 18, n- 2, p. 147-153, 1980.

- 16- KAKUTA, M.; TANAKA, H.. "A new calcination technology for manufacturing of coke with lower thermal expansion coefficient". *Carbon*, vol 19, n° 5, 1981.
- 17- KEGEL, K.; WILHEM, H.. "Colling of electric arc furnace electrodes". *Metallurgical Plant Technology*, n° 6, p. 18-25, 1983.
- 18- CLAUSE, J.; CORNAULT, P.. "Les graphites artificiels". *Chimie et Industrie - Genie Chimique*, vol 105, n°23, p.1569-1575, Nov/1972.
- 19- WALKER, Jr. P.L.. "Review article: coal derived carbons". *Carbons*, vol 24, n°4, p. 379-86, 1986.
- 20- WALKER, Jr. P.L.. "Carbon - an old but new material". *Carbon*, vol 10, p. 369-82, 1972.
- 21- WALKER, Jr. P.L.. "Carbon: and old but new material revisited". *Carbon*, vol 28, p. 261-79, 1990.
- 22- KAAE, J.L.. "Microstructure of isotropic pyrolytic carbons". *Carbon*, vol 13, p. 55-62, 1975.
- 23- JENKINS, M.G.; CARVALHO, F.X.. "Biomedical applications of carbon fibre reinforced carbon in implanted protheses". *Carbon*, vol 15, p.33-37, 1977.
- 24- TESNER, P.A.; ROBINOVICH, E.Y.; RAFALKES, I.S.; AREFIEVA, E.F. "Formation of carbon fibers from acetylene". *Carbons*, vol 8, p. 435-42, 1970.
- 25- ENGLE, G.B.. "Density and structural distributions in artificial graphites". *Carbon*, vol 8, p. 485-95, 1970.
- 26- SHON, K.Y.; OH, S.M.; LEE, J.Y.. "Failure behavior of carbon/carbon composites prepared by chemical vapor deposition". *Carbon*, vol 26, p. 157-62, 1988.
- 27- ŌYA, A.. "Review: Phenomena of catalytic graphitization". *Journal Materials Science*, vol 17, p. 309-22, 1982.
- 28- DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G.. "Intercalations compounds of graphite". *Advances in Physics*, vol 30, n° 2, P. 139-326, 1981.
- 29- HULL, A.W.. "A new method of x-ray crystal analysis". *Physical Review*, 10, p.661, Dez/1917.
- 30- HULL, A.W.. "Crystal structure of vanadium, germanium and graphite". *Physical Review*, 20, p.113, Abr/1922.
- 31- DEBYE, P.; SCHERRER, P.. *Physics Review* z. 18, 291, 1917.
- 32- REYNOLDS, W.N.. Physical Properties of Graphite, cap. 1, Elsevier Publications, 1968.
- 33- SCOTT, C.B.; CONNERS, J.W.. "Tends in the production of metallurgical grade petroleum coke". *Journal of Metals*, p. 19-25, Jul/ 1971.

- 34- JENKINS, G.M.; CARVALHO, M.J.X.. "Materiais para eletrodos". *Metalurgia, ABM*, vol 30, n° 205, p. 857-859, Dez/1974.
- 35- GARCIA, R.; REHIN, H.A.; VIOLA, A.. "A utilização do coque de petróleo na produção de eletrodos de grafite". *Centro de Pesquisa e Desenvolvimento - CENPES/PETROBRÁS (relatório único)*, Rio de Janeiro, Mai/1976.
- 36- PARISOT, C. "Graphite electrodes for arc furnace". *Metal Bulletin Monthly*, n° 130, p. 99-109, Out/1981.
- 37- CALDERON, I.H.. "Propriedades óticas de carvões minerais e grafites". Tese de doutorado, Instituto de Física, UNICAMP, 1981.
- 38- ANTALL, Jr. M. J.; "Biomass pyrolysis: A review of the literature part I - Carbohydrate pyrolysis"; Advances in solar energy, Ed. American Solar Societ, Boulder, Colo. p.61-112, 1982.
- 39- WENZEL, H.F.J.. The Chemical Technology of Wood, Academic Press, New York, 1970.
- 40- HAWLEY, L.F.. Wood distillation. Chemical Industrial catalog Company, New York, 1923.
- 41- OLIVEIRA, J.B.; FILHO, A.V.; MENDES, M.G.; GOMES, P.A.. "Produção e utilização de carvão vegetal (Série: Produção de Carvão vegetal - aspectos técnicos). CETEC - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1982.
- 42- BRITO, J.O.; BARRICHELO, L.E.G.. "Correlações entre as características físicas e químicas da madeira de eucalipto". IPEF-Instituto de Pesquisa e Estudos Florestais, ESALQ/USP, Piracicaba, 1977.
- 43- GUIMARÃES, D.P.; et alii.. "Avaliação silvicultural, dendrométrica e tecnológica de espécies de eucaliptos". EMBRAPA, *Boletim de Pesquisa*, n° 20, Jun/1983.
- 44- GOLFARI, L.; CASER, R.L.; MOURA, V.P.G.. "Zoneamento ecológico esquemático para reflorestamento no Brasil". PRODEPEF, Brasília, Série Técnica n° 11, 1978.
- 45- FOELKEL, C.E.B.; et alii.. "Variabilidade radial da madeira de *Eucalyptus saligna*". *Silvicultura*, vol 8, n° 28, p.782-791, Jan/Fev/1983.
- 46- COUTINHO, A.R.. "Qualidade do carvão vegetal correlacionada com as características da madeira de *Eucalyptus saligna* e temperatura de carbonização". Tese de mestrado, ESALQ/USP, Piracicaba SP, 1984.
- 47- DE PAULA, M.R.. "Piche para a indústria do alumínio e tendências". *Anais do I Encontro de Carboquímica, ABM*, p.57-67, Vitória ES, 1988.
- 48- LAHAYE, J.; EHRBURGER, P.. "Pitch coke interaction". *Fuel*, Vol 64, p. 1187-1191, Set/1985.

- 49- PASA, V.M.D.; OTANI, C.; CARVALHO, M.C.S.; CARAZZA, F.. "Caracterização do piche de alcatrão vegetal como precursor de materiais carbonosos". *Anais do II Encontro de Carboquímica, ABM*, p. 279-295, Salvador Ba, 1989.
- 50- PASA, V.M.D.; OTANI, C.; CARAZZA, F.. "Obtenção e caracterização do piche de alcatrão vegetal". *Anais do III Encontro de Carboquímica, ABM*, p.71-82, Guáruja SP, 1990.
- 51- WARREN, B.E.. "X-ray diffraction in random layer lattices". *Physics Review*, 59, n° 9, p. 693, Mai/1951.
- 52- BISCOE, J.; WARREN, B.E.; "An X-ray study of carbon black". *Journal Applied Physics*, vol 13, pag. 364-371, Jun/1942.
- 53- CULLITY, B.D.; "Diffraction I: The direction of diffracted beams". In: Elements of x-ray diffraction. Addison Wesley Pub. Co., cap 3, 1969.
- 54- WARREN, B.E.; X-ray diffraction. Addison Wesley Pub. Co., cap 3, 1969.
- 55- FRANKLIN, R.E.. "Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons". *Procedure of Royal Societ*, 209A, p. 196-219, 1951.
- 56- HONDA, H.; KOBAYASHI, K.; SUGAWARA, S.. "X-ray characteristics of non-graphitizing type carbon". *Carbon*, vol 6, p 517-523, 1968.
- 57- EMMERICH, F.G.. "Modelo granular, percolação-resistividade, RSE e módulo de elasticidade de materiais carbonosos: aplicação ao endocarpo de babacu tratado termicamente até 2200°C". Tese de doutorado, Instituto de Física, UNICAMP, Campinas SP, 1987.
- 58- EMMERICH, F.G.; SOUZA, J.C.; TORRIANI, I.L.; LUENGO, C.A.. "Applications of a granular model and percolation theory to the electrical resistivity of heat treated endocarp of babassu nut". *Carbon*, vol 25, n° 3, p. 417, 424, 1987.
- 59- SHANTE, V.K.S.; KIRKPATRICK, S.; "An introduction to percolation theory". *Advances in Physics*, vol.20, p.325-57, 1971
- 60- CLARKE, P.S.; ORTON, J.W.; GUEST, A.J.; "Electrical conductivity and Hall-effect measurements in semiconducting powders". *Physical Review B*, vol 18, n° 4, p.1813-17, 1978.
- 61- ABELES, B.; SHENG, P; COUTTS, M.D.; ARIE, Y.; "Structural and electrical properties of granular metals films". *Advances in Modern Physics*, vol 24, p. 407-61, 1975.
- 62- DERRIDA, B.; STAUFFER, D.; HERRMANN, H.J.; VANNIMENUS, J.. "Transfer matrix xalculation of conductivity in three-dimensional random resistor networks at percolation threshold"; *Le Journal de Phusique - Letters*, vol 44, n° 17, p. 701-06, sept/1983.

- 63- ADLER, D.; FLORA, L.P.; SENTURIA, S.. "Electrical conductivity in disordered systems". *Solid State communications*, vol 12, p. 9-12, 1973.
- 64- WALLACE, S.. "The band theory of graphite". *Physical Review*, vol 71, p. 622-634, 1947.
- 65- MROZOWSKI, S.. "Electronic properties and band model of carbons". *Carbon*, vol 9, 97-109, 1971
- 66- CARMONA, F.; DELHAES, P.. "Effect of density fluctuations on the physical properties of a disordered carbon". *Journal Applied Physics*, 49, 2, fev/1978.
- 67- HERNANDEZ, J.G.; CALDERON, I.H.; LUENGO, C.A.; TSU, R.. "Microscopic structure and electrical properties of heat treated coals and eucalyptus charcoal". *Carbon*, vol 20, n° 3, p. 201-205, 1982.
- 68- HERNANDEZ, J.G.. "Propriedades estruturais e elétricas de carvões brasileiros". Tese de doutorado, Instituto de Física UNICAMP, 1980.
- 69- GONZALEZ, J.H.; HERNANDEZ, I.C.; LUENGO, C.A.. "Modelo estrutural e propriedades elétricas dos carvões naturais e tratados termicamente". *Revista Brasileira de Física*, vol 11, n° 1, p. 121-143, 1981.
- 70- OTANI, C.. "Variações estruturais e de propriedades físicas do coque de lignina". Tese de doutorado, Instituto de Física e Química - USP - São Carlos, 1986.
- 71- OTANI, C.; POLIDORO, H.A.; OTANI, S.; CRAIEVICH, A.F.. "Estudo da correlação das características físicas e estruturais do coque de lignina com o processo de obtenção". *Anais do IV CBECIMAT*, T-22, p. 106, 112, PUC/RJ, Dez/1984.
- 72- HONGH, K.; MROZOWSKY, S.. "Studies of elastic modulus of carbons". *Proceedings of the 1st and 2nd Conference on Carbon*, Buffalo USA, Waverley Press, 1956.
- 73- MANSON, I.B.; KNIBBS, R.H.. "Variation with temperature of Young's Modulus of polycrystalline graphite". *Nature*, 1, pag. 33-35, Out/1960.
- 74- HONDA, H.; SANADA, Y.; FURUDA, T.. "Mechanical and thermal properties of heat treated coals". *Carbon*, vol 3, p. 421-428, 1966.
- 75- ANDREW, J.F.; SATO, S.. "Studies of Young's modulus of carbons at high temperature". *Carbon*, vol 1, pag. 225-234, 1964.
- 76- MANSON, I.B.; KNIBBS, R.H.. "The Young's modulus of carbon and graphite artefacts". *Carbon*, vol 5, pag. 493-506, 1967.
- 77- HASHIN, Z.. "The elastic moduli of heterogeneous materials". *Journal of Applied Mechanics*, p. 143-150, Mar/1962.

- 78- KELLY, B.T.. "The elastic constants of polycrystalline carbons and graphites". *Phil. Mag*, 9, p. 721-737, 1964.
- 79- BLANKENHORN, P.R.; KLINE, D.E.; BEALL, F.C.. "Dynamic mechanical behavoir of carbonized black cherry wood (*Prunus serotina* EHRH)". *Carbon*, 11, 6, 1, pag.603-611, Dez/1973.
- 80- PAUL, B.. "Prediction of elastic constants of multiphase materials". *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol 218, p. 36-41, Fev/1960.
- 81- HEINTZ, E.A.; "The measurement of the coefficient of thermal expansion of graphite artefacts". Letters to the Editor. *Carbon*,
- 82- NELSON, J.B.; RILEY, D.P.. "The thermal expansion of graphite from 15°C to 800°C: Part I - experimental". *Physical Societ*, vol 57, p.477-85.
- 83- NELSON, J.B.; RILEY, D.P.. "The thermal expansion of graphite Part II - Theoretical". *Physical Societ*, vol 57, p.477-85,
- 84- PRICE, R.J.; BOKROS, J.C.; KOYAMA, K.; "Themal expansivities and preferred orientation of pyrolitic carbons". *Carbon*, vol 5, p.423-30, 1967.
- 85- SLAGLE, O.D.; "Averraging techniques in polycrystalline graphytes". *Carbon*, vol 6, p. 111-21, 1968.
- 86- KELLY, B.T.; "The high temperature thermal expansion of graphyte parallel to the hexagonal axis". *Carbon*, vol 10, p. 435-38, 1972.
- 87- WASAN, V.P.; "Sag method for the determination of coefficient of linear thermal expansion of carbon fibres". *Carbon*, vol 17, p. 55-68, 1979.
- 88- MASON, I.B.; KNIBBS, R.H.; "The thermal expansion of polycrystalline carbon and graphite from -196°C to 2000°C". *Journal of Nuclear Energy, Parts A\B*, vol 18, p.311-29, 1964.
- 89- TURKDOGAN, E.T., OLSSON, R.G., VINTERS, J.V.; "Pore characteristics of carbons". *Carbon*, vol8, p. 545-61, 1970.
- 90- RITTER, H.L., DRAKE, L.C., "Pore-size distribution in porous materials". *Industrial Engeneering Chemistry*, vol 17, n- 12, p. 782-86, Dez/1945.
- 91- RITTER, H.L., DRAKE, L.C., "Macropore-size distributions in some typical porous substances" *Industrial and Engeneering Chemistry*, vol 17, n- 2, p. 787-91, Dez/1945.
- 92- DUBININ, M.M.; "Chemistry and Physics of Carbon, (Editado por P.L.Walker Jr.) Vol 2, p. 51, Marcel Dekker, New York, 1966.
- 93- DUBININ, M.M.; *Chem. Rev*, 60, 235 (1960)
- 94- GUINIER, A., FOURNET, G.; Small-Angle Scattering of X-ray, John Wiley and Sons, New York, 1955.

- 95- STOECKLI, H.F.; "Microporous carbons and their characterization: The present state of the art". *Carbon*, vol 28, n^o 1, p. 1-6, 1990.
- 96- SOUZA, J.C.; "Evolução das estruturas turbostrática e porosa de materiais carbonosos obtidos por tratamento térmico do *Pinus elliottii* entre 600°C e 2600°C. Tese de doutorado, IFGW - UNICAMP, Campinas SP, 1991.
- 97- ROCHA, J.D.; COUTINHO, A.R.; LUENGO, C.A.. "Estudo comparativo entre piches de origem vegetal e mineral". *Anais do I Encontro de Carboquímica, ABM*, p. 117-125, Vitória ES, 1988.
- 98- COUTINHO, A.R.; ROCHA, J.D.; LUENGO, C.A.. "Obtenção e caracterização de piches de biomassa". *Anais do II Encontro de Carboquímica, ABM*, p. 89-95, Salvador Ba, 1989.
- 99- ASTM 271-68 "Standart definitions of terms relating to coal and coke".
- 100- ASTM D 71-72a "Standart gravity of solid pitch and asphalt (displacement method)"
- 101- ASTM 2320-66 - "Specific gravity of solid pitch (picnometer method)"
- 102- ASTM 36-70 "Softening point of asphalt and tar pitches (Ringand-ball apparatus)"
- 103- ROMOVACEK, G.R.. "The determination of the Quinoline Insoluble (Q.I.) content of a tar and pitch". *Carbon*, vol 23, n^o 6, p. 609-611, 1985.
- 104- ASTM D 2318-66 "Quinoline Insoluble (Q.I.) content of tar and pitch"
- 105- ASTM D 2416-73 "Coquing value of a tar pitch (modified method)"
- 106- COUTINHO, A.R.; L.C.A.FERREIRA; LUENGO, C.A.. "Calcinação de materiais carbonosos". *Anais do III Encontro de Carboquímica, ABM*, p. 51-65, Guarujá SP, 1990.
- 107- "Medição de temperatura no controle de processos". *Revista C&T - Controle e Instrumentação*, p. 18, n^o 138, 1983. Ed. Técnica Gruenwald Ltda, São Paulo SP.
- 108- MELO, R.L.O.. "Implementação de controle digital PID com microcomputador". Tese de Mestrado, pag. 79, IFGW, UNICAMP, Campinas SP, 1985.
- 109- FERRAZ, L.F.M.; CASTRO, A.C.. "Multicontrolador programável de temperatura". *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, Vol 5, n^o 1, p. 104-114, 1990.
- 110- FERREIRA, L.C.A.; COUTINHO, A.R.; LUENGO, C.A.. "Programador de temperatura controlado por microcomputador". *Revista Ciência e Tecnologia (UNIMEP - Universidade Metodista de Piracicaba)* Vol 1, n^o 1, p. 67-77, 1991.

- 111-HOLT,B.H.; DIAS,J.V.; HUBER,J.G.; LUENGO,C.A.. "A made in Brazil metallic sample preparation facility". *Revista Brasileira de Física*, vol 8, n^o 1, p.155, 1978.
- 112- EMMERICH,F.G.; LUENGO,C.A.. "Forno resistivo para altas temperaturas". *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, Vol 2, n^o 4, p. 344, 1987.
- 113-COUTINHO,A.R.; FERREIRA,L.C.A.; LUENGO,C.A.. "Forno para tratamentos térmicos a altas temperaturas". *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, Vol 5, n^o 2, p. 168-174, Jun/1990.