

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

MODELO GRANULAR, PERCOLAÇÃO-
RESISTIVIDADE, RSE E MÓDULO
DE ELASTICIDADE DE MATERIAIS
CARBONOSOS: APLICAÇÃO AO
ENDOCARPO DE BABACU TRATADO
TERMICAMENTE ATÉ 2200°C

Por: Francisco Guilherme Emmerich

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo

*Este exemplar corresponde a redação final da Tese
defendida pelo aluno e aprovada pela comissão
julgaradora Carlos A. Luengo - Julho 8, 1987*

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

Campinas - SP, 1987

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Ao pai:

Obéd Emmerich,

sempre presente.

ÍNDICE

	Página

Lista de Tabelas	v
Lista de Figuras	vi
Agradecimentos	ix
Vita, Publicações, e Áreas de Estudo	xi
Resumo	xiii
Abstract	xv
 CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	 1
1.1 - preâmbulo	2
1.2 - Modelos estruturais e propriedades físicas de materiais carbonosos sólidos	4
1.3 - Objetivos do trabalho e organização	21
 CAPÍTULO II - MATERIAL E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	 23
2.1 - Materiais carbonosos de biomassa - O babaçu e o seu endocarpo	24
2.2 - Sistemas de tratamentos térmicos construídos	33
2.3 - Preparação das amostras	40
2.4 - Técnicas experimentais	44

CAPÍTULO III - MODELO GRANULAR PROPOSTO: APLICAÇÕES E DISCUSSÃO	47
3.1 - Definição da estrutura granular	48
3.2 - Cálculo da fração de volume da fase condutora da estrutura granular	50
3.3 - Modelo granular e teoria de percolação para a determinação da resistividade elétrica em função da temperatura de tratamento térmico	58
3.4 - Ressonância de spin eletrônico e sua conexão com as mudanças estruturais	64
3.5 - Modelo granular com a influência das ligações-cruzadas para a determinação do módulo de elasticidade em função da temperatura de tratamento térmico	79
CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES	94
APÊNDICES	97
A.1 - Parâmetros estruturais do endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200°C	98
A.2 - Parâmetros físicos e químicos do endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200°C	106
REFERÊNCIAS	123

LISTA DE TABELAS

Tabela	página
-----	-----
2.1 - Composição média do coco de babaçu	27
2.2 - Análise do endocarpo de babaçu em relação aos polímeros precursores	29
2.3 - Temperatura final em função da corrente nominal do sistema de altas temperaturas	39
3.1 - Densidades do grafite e do endocarpo de babaçu tratado termicamente à 2200°C	55
3.2 - Comprimento de penetração da microonda (6) no endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200°C para a frequência de 9,16 GHz	65

LISTA DE FIGURAS

Figura	página
-----	-----
1.1 - Diagrama esquemático comparativo entre a rede tridimensional do grafite e a estrutura turbostrática	7
1.2 - Modelo de Hirsch	9
1.3 - Modelo de Franklin	12
2.1 - Estrutura proeminente de uma lignina	26
2.2 - Corte transversal e longitudinal do coco de babaçu	28
2.3 - Sistema de trat. térmicos de médias temperaturas	34
2.4 - Vista geral do forno de altas temperaturas	36
2.5 - Corte transversal do cadinho de grafite e esquema de inserção do termopar no sist. de altas temperaturas	38
2.6 - Curva de carbonização e tempo de permanência para os tratamentos térmicos abaixo de 1100°C	41
3.1 - Fração de volume da fase condutora da estrutura granular (X) em função da temperatura de tratamento térmico (TTT)	57
3.2 - Resistividade elétrica experimental e teórica em função da fração de volume X	63
3.3 - Espectros característicos de ressonância de spin eletrônico (RSE)	66

Figura (cont.)	página
-----	-----
3.4 - Susceptibilidade magnética RSE de spins desemparelhados em função da TTT	67
3.5 - Largura de linha pico a pico em função da TTT	68
3.6 - Fator g em função da TTT	69
3.7 - Espectros da amostra com TTT de 1000°C em três temperatura absolutas diferentes	74
3.8 - Suscept. magnética RSE da linha estreita e da linha larga da amostra com TTT de 1000°C em função do inverso da temperatura absoluta	76
3.9 - Desenho esquemático da estrutura granular efetiva para a determinação do módulo de elasticidade	82
3.10 - Variação relativa do módulo de elasticidade teórico com as contribuições individuais dos termos multiplicativos em função da TTT	90
3.11 - Módulo de elasticidade experimental e teórico em função da TTT	91
 A.1 - Espectros de difração de raios-X	100
A.2 - Dimensões L_a e L_c em função da TTT	101
A.3 - Distância interplanar $d_{(002)}$ em função da TTT	102
A.4 - Gráficos de Guinier	104
A.5 - Ralo de giro médio em função da TTT	105

Figura (cont.)**página**

A.6 - Rendimento em massa em função da TTT	107
A.7 - Análise imediata em função da TTT	109
A.8 - Análise elementar em função da TTT	110
A.9 - Var. das dimensões geométricas em função da TTT	111
A.10 - Densidade aparente em função da TTT	113
A.11 - Densidade verdadeira em função da TTT	114
A.12 - Resistividade elétrica em função da TTT	116
A.13 - Módulo de elasticidade em função da TTT	118
A.14 - Tensão de ruptura em função da TTT	119
A.15 - Área superficial interna em função da TTT	120
A.16 - Poder calorífico superior em função da TTT	122

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Carlos Alberto Luengo, pela orientação, estímulo e apoio no transcurso deste trabalho.

Ao Professor S. Caticha-Ellis pelo incentivo e pelas observações feitas no Seminário Pré-Requisito.

Ao Professor J. Plínio Baptista pela ajuda na revisão da redação e pelo incentivo.

A Profa. Iris Torriani pelas discussões e pelas facilidades para a utilização do Laboratório de Cristalografia

Ao Prof. Carlos Rettori pelas discussões e pelas facilidades para a utilização do Laboratório de Ressonância Magnética.

Ao Prof. Mauro Carvalho pelas facilidades para a utilização dos equipamentos de medida de resistividade.

Ao Prof. Ricardo Medrano pelas consultas e pelas facilidades para a utilização do Laboratório de Propriedades Mecânicas.

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

A Universidade Federal do Espírito Santo pelo apoio oferecido para a realização dos estudos nesta Universidade.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutoramento.

Ao FINEP pelo financiamento parcial das pesquisas.

Ao colega Absair Rezende pelas amostras naturais de ba-
baçu.

Aos colegas Roberto Stein e Gino Ceotto pela ajuda nas
medidas de ressonância de spin eletrônico.

Ao colega Cândido Xavier (Prof. do Dep. de Ciência da
Computação - IMECC) pela oferta do "software" que permite a ob-
tenção de letras gregas, subíndices e caracteres especiais usa-
dos neste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Combustíveis Alternativos
pela salutar convivência nestes anos. Em particular: ao Fran-
cisco J. dos Santos e Mário Cencig pelas proveitosas discus-
sões; ao José C. de Sousa pela ajuda nas medidas de raios-X; ao
Gerson Ciampi e Sônia pela assistência nas análises físicas e
químicas; ao Edson Mello pela assistência na oficina mecânica;
ao Jeverson e Gláucia pelo apoio na secretaria; e à Suely pela
limpeza.

A todos os amigos do IFGW e do Espírito Santo pela con-
vivência e pelo grande incentivo.

A Dona Judith pelas orações para o filho distante.

E finalmente à Ada, Barbara, Guilherme e ao pequeno Fre-
derico pela "paciente" espera da conclusão deste trabalho.

VITA

1956, 19 de abril - Nascimento - Cariacica, Espírito Santo

1978 - Bacharel em Física, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

1978²/79 e 1984/87 - Auxiliar de Ensino e Prof. Assistente, Departamento de Física e Química, UFES

1982/84 e 1986²/87 - Bolsista de Doutorado (CNPq), Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

PUBLICAÇÕES

"Applications of a Granular Model and Percolation Theory to the Electrical Resistivity of Heat Treated Endocarp of Babassu Nut",
F.G. Emmerich, J.C de Sousa, I.L. Torriani e C.A. Luengo,
Carbon 25, 417 (1987)

"ESR Study of a Heat Trated Biomass Carbon Connecting the Transition Range with Adjacent Low and High HTT Ranges",

F.G. Emmerich, C. Rettori e C.A. Luengo, (1987), a ser publicado

"A Microscopic Model to the Determination of the Elastic Modulus of Non-Graphitic Carbons",

F.G. Emmerich e C.A. Luengo, (1987), a ser publicado

"Forno de Altas Temperaturas"

F.G. Emmerich e C.A. Luengo, (1987), submetido à
Rev. Fís. Apl. e Instr.

AREAS DE ESTUDO

Área Principal: Física

Estudos em Física da Matéria Condensada

Professor C. A. Luengo, Instituto de Física, UNICAMP

RESUMO

Nesta tese é apresentado um modelo microscópico (modelo granular) para materiais carbonosos sólidos tratados termicamente. Inicialmente uma estrutura granular é definida na matriz carbonosa, composta por microcristalites turbostráticos tipo grafite, ligações-cruzadas e microporos.

Depois, é desenvolvida uma expressão geral para calcular a fração de volume X da fase condutora da estrutura granular em função de parâmetros estruturais obtidos por difração de raios-X e espalhamento de raios-X a baixo ângulo.

Então, o modelo granular em conjunto com a teoria de percolação são utilizados para explicar o comportamento da resistividade elétrica com a temperatura de tratamento térmico (TTT), onde X é o parâmetro fundamental.

Na sequência, é feito um estudo com ressonância de spin eletrônico (RSE) abrangendo as regiões de baixas e altas TTT, incluindo-se a região de transição (700-1300°C). A elucidação da natureza dos centros de spin dessa região e a ligação com as regiões de baixas e altas TTT é cuidadosamente pesquisada.

Após isto, é desenvolvida uma expressão para o módulo de elasticidade, baseada na estrutura microscópica granular do material com a participação fundamental das ligações-cruzadas, objetivando-se explicar o comportamento do módulo com a TTT.

Também, o modelo granular com a expressão de X , a teoria de percolação-resistividade, o estudo de RSE, e a expressão do módulo de elasticidade são aplicados ao endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200°C, que pode ser classificado como um material carbonoso não-grafítico típico, sendo apropriado para pesquisar a validade do modelo e expressões propostas. É observado que as expressões teóricas conseguem descrever bem os respectivos comportamentos experimentais.

Finalmente, as medidas de parâmetros físicos e químicos do endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200°C são também apresentadas. Como muitos desses parâmetros não estavam disponíveis até a presente data, estes resultados contribuem para uma melhor caracterização do material.

ABSTRACT

In this thesis a microscopic model (granular model) is presented to study heat treated carbons. Initially, a granular structure is defined in the carbon matrix, composed of turbostratic graphite-like microcrystallites, cross-linkings and micropores.

Next, a general expression is developed in order to calculate the volume fraction X of the conducting phase of the granular structure as a function of structural parameters obtained from X-ray diffraction and small angle X-ray scattering.

Then, the granular model and the percolation theory are used to explain the electrical resistivity behaviour with the heat treatment temperature (HTT), where X is the fundamental parameter.

Next, an electron spin resonance (ESR) study of the low and high HTT ranges is presented, including the transition range (700-1300°C). The elucidation of the spin center nature in this range and the linking with the two adjacent ranges has been carefully pursued.

After this, an expression to calculate the elastic modulus (Young's modulus), based on the microscopic granular model with the fundamental participation of the cross-linkings,

is developed to account for the behavior of the modulus with the HTT.

Moreover, the granular model with the expression of X , the percolation-resistivity theory, the ESR study, and the expression of the elastic modulus are applied to the babassu endocarp carbon heat treated up to 2200°C. This material can be classified as a typical non-graphitic carbon, being useful to search the validity of the model and the proposed expressions. It is observed that the theoretical expressions describe with reasonable accuracy the respective experimental behaviours.

Finally, the measurements of physical and chemical parameters of the babassu endocarp treated up to 2200°C are also included in this thesis. Since most of these parameters are not available up to date, these results contribute to a better characterization of the material.

I - INTRODUÇÃO

1.1 - Preâmbulo

1.2 - Modelos estruturais e propriedades físicas de materiais carbonosos sólidos

1.2.1 - Modelos estruturais

1.2.1.1 - Estrutura turbostrática- Teo. de Warren

1.2.1.2 - Modelo de Hirsch

1.2.1.3 - Modelo de Franklin

1.2.2 - Estrutura porosa - Teoria de Guinier

1.2.3 - Propriedades eletrônicas

1.2.3.1 - Resistividade elétrica

1.2.3.2 - Ressonância de spin eletrônico

1.2.4 - Módulo de elasticidade

1.2.5 - Sumário e conclusões

1.3 - Objetivos do trabalho e organização

1.1 - Preâmbulo

Na Terra o elemento carbono corresponde a apenas 0,04 por cento da massa total, sendo que uma pequena porção do mesmo, cerca de uma parte em cinco mil, ocorre na forma capaz de reagir com oxigênio (carbono "dinâmico"). O conteúdo deste carbono "dinâmico" na massa total de nosso globo é conseqüentemente de uma parte em doze milhões [1].

Entretanto o carbono é considerado um dos elementos mais importantes, não apenas por ser indispensável para a vida, mas também por ser a principal fonte de energia. A maior parte dele ocorre na forma de combustíveis fósseis, que no curso de milhões de anos foram produzidos como acumulação de energia solar. Este grupo de combustíveis inclui: turfa, lignito e carvão (mineral), formados a partir de plantas terrestres de eras remotas; tendo-se ainda: petróleo e gás natural. Outra parte importante do elemento carbono ocorre na biosfera terrestre na forma de plantas vivas (vegetais), sendo estes denominados de **materiais carbonosos de biomassa**, como pode ser assim classificado o endocarpo de babaçu, pela sua origem vegetal.

Os materiais carbonosos de biomassa após serem submetidos a tratamentos térmicos sofrem transformações em suas estruturas, de forma que passam a apresentar semelhanças com os carvões minerais, sendo chamados de carvões vegetais.

Na próxima seção é feita uma resenha sobre os modelos estruturais e propriedades físicas dos materiais carbonosos só-

lidos, onde se incluem os carvões minerais e vegetais, detendo-se principalmente nas áreas de interesse deste trabalho. Em seguida, na seção 1.3, são apresentados os objetivos do trabalho e sua organização.

1.2 - Modelos estruturais e propriedades físicas de materiais carbonosos sólidos

Os materiais carbonosos como os carvões minerais e vegetais podem ser definidos como sólidos porosos quimicamente e fisicamente heterogêneos, consistindo de uma parte orgânica, formada principalmente de carbono, oxigênio e hidrogênio; e de uma parte mineral em quantidade bem menor, que coexiste com a primeira.

As técnicas físicas têm sido amplamente utilizadas no estudo de caracterização da estrutura dos materiais carbonosos sólidos [1-4]. Muitos avanços foram conseguidos, embora permaneçam várias questões a serem elucidadas [4]. A seguir é apresentada uma resenha com os modelos estruturais e com as propriedades físicas destes materiais mais relevantes a este trabalho.

1.2.1 - Modelos estruturais

1.2.1.1 - Estrutura Turbostrática - Teoria de Warren

A estrutura turbostrática é de importância básica para o conhecimento do material carbonoso. Sua obtenção deu-se a partir de experimentos de difração de raios-X realizados nas décadas de 1930 e 40, quando observou-se que os carvões e ou-

tros materiais carbonosos apresentavam espectros com linhas largas centradas em posições angulares próximas às correspondentes ao grafite, sendo verificadas reflexões tridimensionais do tipo (001), onde l é par, e bidimensionais (hk), não sendo observadas reflexões tridimensionais (hkl) com os três índices diferentes de zero. Em 1941 Warren apresentou uma análise teórica [5] considerando o material carbonoso composto por planos do tipo grafite numa estrutura de camadas randômicas. Ele obteve equações para a forma e a intensidade das linhas (hk), podendo-se então determinar a dimensão média L_a dos planos do tipo grafite em termos da largura $B_{(hk)}$ da reflexão bidimensional (hk)

$$L_a = 1,84 \lambda / [B_{(hk)} \cos \Theta] \quad (1.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação e Θ o ângulo de Bragg.

Algum tempo depois do desenvolvimento da teoria de difração por redes de camadas randômicas, Biscoe e Warren [6] mostraram experimentalmente que os planos sucessivos do tipo grafite estão dispostos aproximadamente paralelos e equidistantes, porém sem estarem mutuamente orientados como no grafite, sendo o espaçamento interplanar médio um pouco maior do que este último. Biscoe e Warren sugeriram o termo "turbostrático" para esta classe mesomórfica de sólido, sendo este termo aceito de forma geral. Estas partículas, que existem no material carbonoso, são então denominadas de microcristalites turbostráti-

cos (do tipo grafite). Na Figura 1.1 é comparado um cristal de grafite com um destes microcristalites.

Para a caracterização completa dos microcristalites falta a determinação da espessura L_c na direção perpendicular aos planos (direção do eixo c) e o espaçamento interplanar médio $d_{(002)}$. A primeira pode ser determinada pela largura $B_{(001)}$ das reflexões tridimensionais (001) através da equação usual de Scherrer

$$L_c = 0,89 \lambda / [B_{(001)} \cos \theta] \quad (1.2)$$

e o segundo pela lei de Bragg

$$d_{(002)} = \lambda / [2 \sin \theta_{(002)}] \quad (1.3)$$

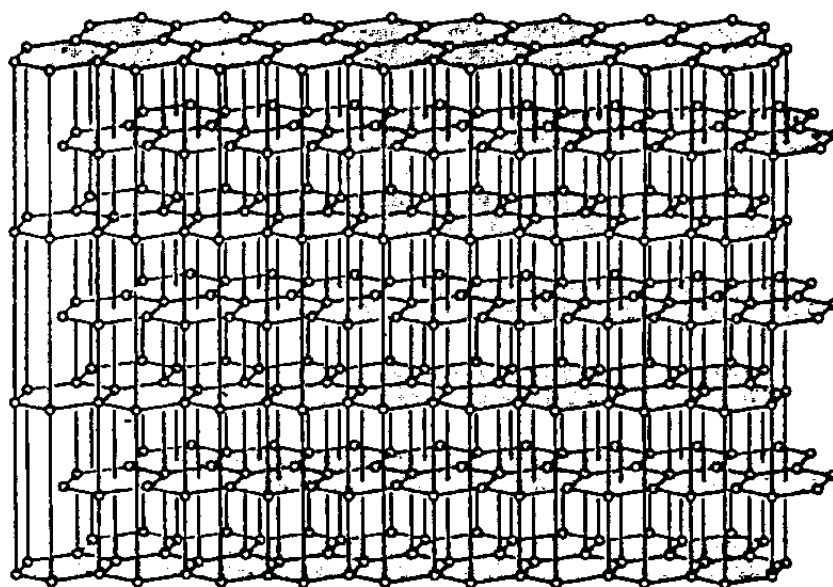
onde $\theta_{(002)}$ é a posição angular correspondente ao máximo da linha (002).

As dimensões L_a e L_c , determinadas pelas expressões acima, variam de valores próximos de uma dezena, a valores maiores que uma centena de angstroms, dependendo do estado natural e da temperatura de tratamento térmico (TTT) do material carbonoso, observando-se contudo que L_a localiza-se usualmente no intervalo $[L_c, 2L_c]$ [7]. O espaçamento interplanar $d_{(002)}$ também depende do tipo de material carbonoso, sendo que observam-se variações neste parâmetro de rede na faixa entre 4,0 Å e próximo do correspondente ao grafite ($d_{(002)\text{graf.}} = 3,354 \text{ Å}$).

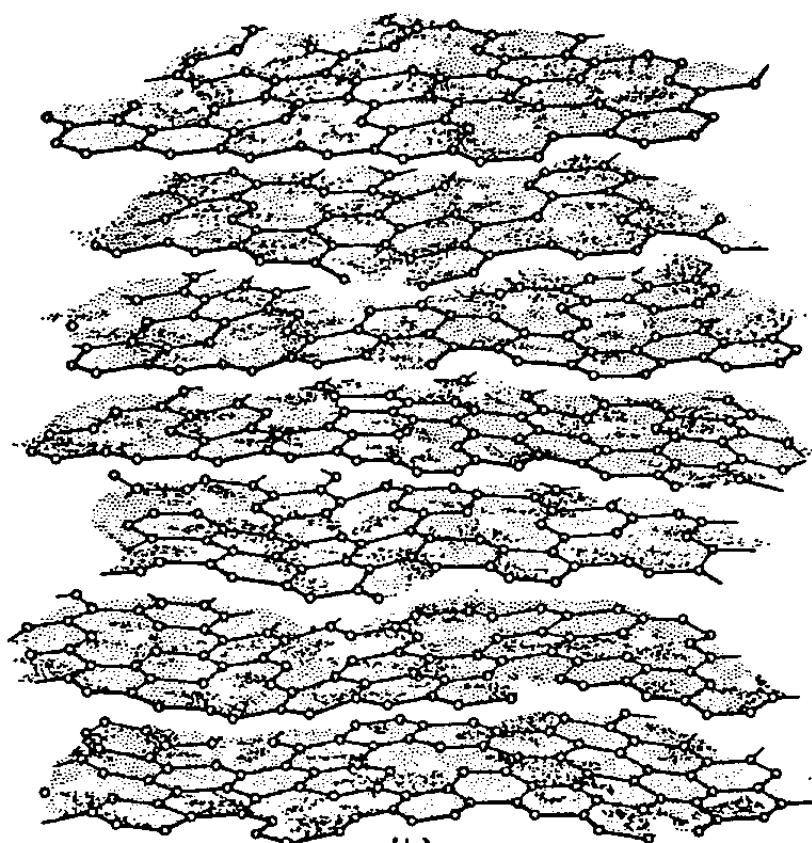
(anverso)

Figura 1.1 - Diagrama esquemático comparativo [7] entre:

- (a) Rede tridimensional do grafite
- (b) Estrutura turbostrática



(a)



(b)

1.2.1.2 - Modelo de Hirsch

Em base às suas investigações sobre carvões minerais naturais de vários "ranks" (teores de carbono) [8], Hirsch apresentou um modelo para a matriz carbonosa, como mostrado na Figura 1.2, onde distingue três tipos de estruturas:

- 1º "Estrutura aberta" (Figura 1.2 a), característica de carvões de baixo "rank" correspondentes a teores de carbono até 85%. As camadas do tipo grafite têm localização aleatória e são conectadas por ligações-cruzadas, formando um sistema altamente poroso.
- 2º "Estrutura líquida" (Figura 1.2 b), típica de carvões betuminosos correspondentes a cerca de 85 a 91% em carbono. As camadas mostram alguma orientação e a porosidade e as ligações ocorrem em menor quantidade que no caso anterior.
- 3º "Estrutura antracítica" (Figura 1.2 c), característica de carvões de alto "rank" correspondentes a teores de carbono acima de 91%. As estruturas de ligação praticamente estão ausentes e o grau de orientação dos planos é bem maior.

Embora muitos aspectos do modelo de Hirsch permaneçam válidos, existem algumas falhas, como por exemplo a suposição de que nos carvões betuminosos o número de ligações-cruzadas é pequeno, quando na verdade estes carvões vêm sendo recentemente destacados como um exemplo típico de rede polimérica macromolecular com alto grau de ligações-cruzadas [9,10].

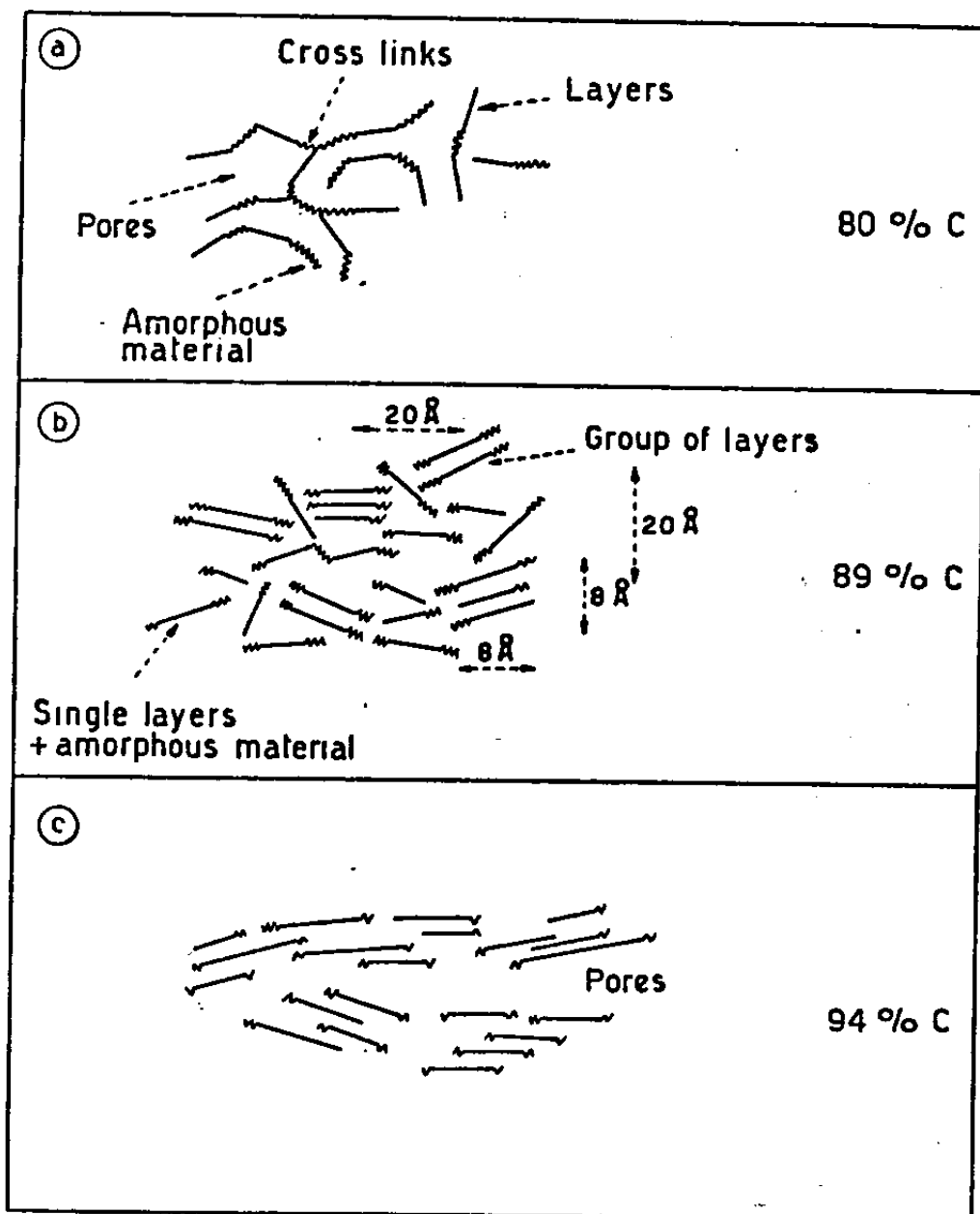
(anverso)

Figura 1.2 - Modelo de Hirsch [8]

(a) Estrutura aberta ("open structure")

(b) Estrutura líquida ("liquid structure")

(c) Estrutura antracítica ("antracitic structure")



1.2.1.3 - Modelo de Franklin

De acordo com van Krevelen [1], o mais importante - e ainda clássico - estudo de mudanças estruturais dos materiais carbonosos com o tratamento térmico foi feito por Rosalind Franklin [11].

Franklin mostrou que a evolução da estrutura dos materiais carbonosos com o tratamento depende em grande escala da natureza do material inicial. Ela identificou duas classes de materiais com naturezas distintas e bem definidas. A primeira delas corresponde àqueles que tratados termicamente à temperaturas entre 1700 e 3000°C formam materiais carbonosos grafíticos, ou seja, além das linhas usuais da estrutura turbostrática, é observado o desenvolvimento de linhas difusas (hkl) ($l \neq 0$), indicando que a estrutura tridimensional do grafite está parcialmente desenvolvida; eles são então chamados de **grafitizáveis**. Já a segunda classe corresponde àqueles que mesmo tratados até 3000°C não mostram nenhum sinal de desenvolvimento homogêneo de estrutura gráfica tridimensional; sendo assim chamados de **não-grafitizáveis**.

As diferenças nas duas estruturas são aparentes a partir dos primeiros estágios do processo de carbonização, e podem ser atribuídas principalmente à formação, nos materiais não-grafitizáveis (figura 1.3 a.), de um forte sistema de ligações-cruzadas, que imobiliza a estrutura e une os microcristalitos numa massa rígida. Os materiais carbonosos resultantes são duros,

mostram uma grande porosidade e apresentam os microcristalites orientados randômicamente. O diâmetro dos planos do tipo grafite não crescem além de 70 Å e o número de planos por microcristalite não excede 13 unidades. A não-grafitizabilidade resulta de seu sistema inerente de ligações-cruzadas e orientação randômica dos microcristalites.

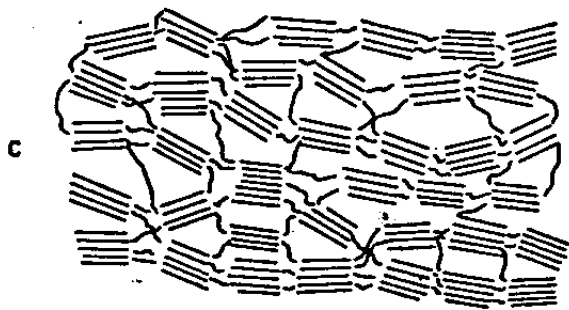
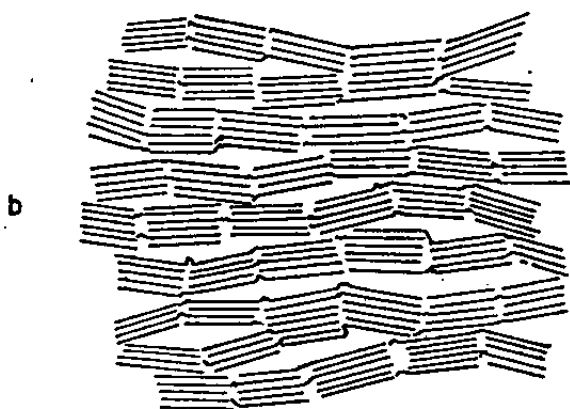
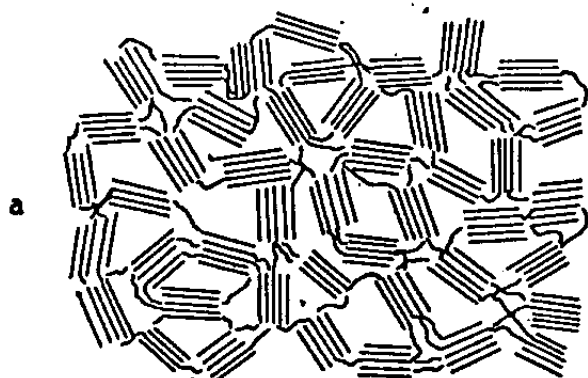
Nos materiais carbonosos grafitizáveis (Figura 1.3 b.), as ligações cruzadas são muito mais fracas, a estrutura é muito mais compacta e os microcristalites vizinhos apresentam uma grande tendência de alinhamento em orientação aproximadamente paralela. O processo de grafitização começa em torno de 1700°C e aumenta rapidamente com a temperatura.

Os antracitos (Figura 1.3 c.) formam na verdade uma terceira classe intermediária. Eles apresentam um forte sistema de ligações-cruzadas semelhante aos materiais não-grafitizáveis, mas diferindo na grande orientação preferencial dos microcristalites. Os antracitos tratados termicamente à temperaturas entre 1000 e 2000°C comportam-se como não-grafitizáveis. Entretanto, acima de 2500°C os antracitos comportam-se como quaisquer outros materiais carbonosos grafitizáveis. Isto ocorre devido à quebra das ligações-cruzadas e à orientação preferencial dos microcristalites, que resulta num rápido crescimento cristalino, ocorrendo então a formação de materiais carbonosos altamente grafiticos.

(anverso)

Figura 1.3 - Modelo de Franklin [11]

- a) Material carbonoso não-grafitizável ("non-graphitizing carbon")
- b) Material carbonoso grafitizável ("graphitizing carbon")
- c) Antracito de temperatura de carbonização moderada ("low-temperature antracite char")



1.2.2 - Estrutura porosa - Teoria de Guinier

Como foi explicitado anteriormente, os materiais carbonosos, como os carvões vegetais e minerais, são sólidos porosos. Segundo a classificação de Dubinin [12], os poros podem ser separados em três categorias em termos de seus diâmetros (D): **microporos** ($D < 20 \text{ \AA}$); **mesoporos** ($20 < D < 200 \text{ \AA}$) e **macroporos** ($D > 200 \text{ \AA}$). Para se estudar a porosidade podem ser empregadas várias técnicas físicas [1-4], destacando-se entre elas o espalhamento de raios-X a baixo ângulo.

Guinier desenvolveu uma teoria geral [13], que permite estudar-se a porosidade do material carbonoso. Segundo esta teoria, a intensidade espalhada de raios-X para ângulos suficientemente pequenos ($< 2^\circ$), devido a um sistema monodispersivo de partículas numa matriz homogênea, pode ser escrita como:

$$I(h) = N \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot V^2 \cdot \exp(-h^2 R_g^2 / 3) \quad (1.4)$$

onde $h = 4\pi \cdot \sin\theta / \lambda$, sendo 2θ o ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda da radiação. Para um sistema poroso N é o número de poros por unidade de volume; $\Delta\rho$ é a densidade eletrônica da matriz; V é o volume médio dos poros e R_g é o raio de giro médio dos poros.

Utilizando-se a expressão (1.4), o valor de R_g pode ser determinado experimentalmente através da inclinação da região linear do gráfico de Guinier ($\log I$ vs h^2).

Em termos gerais o volume médio V dos poros é proporcional a R_g^3 , sendo que se for assumido um modelo simples de poros esféricos obtém-se:

$$V = (4\pi/3) (5/3)^{3/2} R_g^3 \quad (1.5)$$

Utilizando-se outra vez a expressão (1.4), pode-se também, através do valor da intensidade $I(0)$, obtida por extrapolação da região linear do gráfico de Guinier para $h=0$, estimar a variação do número de microporos por unidade de volume, que com a substituição do valor de V (equação (1.5)), fica dado por:

$$N \propto I(0)/R_g^6 \quad (1.6)$$

Uma grande vantagem de utilização da técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo é a inexistência do problema de acessibilidade de poros, que existe com outras técnicas.

1.2.3 - Propriedades eletrônicas

1.2.3.1 - Resistividade elétrica

A resistividade à temperatura ambiente de muitos materiais carbonosos sólidos [14-17] apresenta um comportamento geral em função da temperatura tratamento térmico (TTT), que é caracterizado por um decréscimo exponencial até temperaturas de 1000°C. A partir daí atinge um patamar onde fica praticamente constante até 2000°C; um decréscimo ulterior de menor magnitude pode ocorrer em TTT mais elevadas para o qual a resistividade dos materiais grafitizáveis aproxima-se à do grafite policristalino ($\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$).

O primeiro modelo usado para explicar os resultados acima e o de outras propriedades eletrônicas de materiais carbonosos foi devido a Mrozowski [14,18], que utilizou teoria de bandas. Embora alguns progressos tenham sido alcançados, a aplicação desta teoria para os carvões é duvidosa, devido a não continuidade da matriz carbonosa, onde os microcristalites turbostráticos estão separados por poros, e também devido a não cristalinidade absoluta destes microcristalites. Boy e Marchand [19] foram os primeiros a explicitar as falhas do modelo de bandas para os carvões, mostrando a sua inadequabilidade.

Carmona e Delhaes [20] reforçaram a conclusão da não validade do modelo acima mencionado e propuseram outra interpretação. A transição não metal - metal que ocorre com o tratamen-

to térmico foi atribuída a uma transição de percolação, causada pelo crescimento da fase condutora dos microcristalitos, caracterizada experimentalmente por flutuações de densidade. Estes autores estimaram que a TTT crítica (TTT_c), onde começam a se estabelecer trajetórias de condução contínua através do material, situa-se entre 600 e 700°C.

Hernandez et al. [16], estudando o processo de condução eletrônica em alguns materiais carbonosos, assumiu que ela ocorre através de partículas condutoras do tipo grafite separadas por microporos. Estes autores também observaram que a dependência da resistividade elétrica com a temperatura na faixa entre 77 K e 300 K é similar à obtida por Abeles et al. [21] em metais granulares, onde nesses últimos o comportamento da resistividade à temperatura ambiente com a fração de volume da fase condutora é descrito como uma transição de percolação.

1.2.3.2 - Ressonância de spin eletrônico

Nas três últimas décadas a técnica de ressonância de spin eletrônico (RSE) vem sendo utilizada no estudo de materiais carbonosos, tendo prestado contribuições significativas.

No trabalho de revisão de Singer [22] e mais recentemente nos de Lewis e Singer [23,24] são analisados aspectos gerais da RSE em materiais carbonosos e em particular sua importância no entendimento dos processos e mecanismos da carbonização. É enfocada mais extensamente a região de temperaturas de tratamento térmico (TTT) abaixo de 700°C, caracterizada por apresentar uma alta concentração de centros de spins, principalmente em torno de 500°C, que é associada à presença de radicais livres orgânicos.

A região de TTT intermediárias (aproximadamente entre 700 e 1500°C), também denominada de região de transição, é normalmente caracterizada por espectros complexos e problemas de alargamento de linha. Os trabalhos experimentais de RSE na mesma são poucos, sendo que só mais recentemente Mrozowski [25,26] realizou um tratamento mais aprofundado, porém outros pesquisadores insistiram nas dúvidas a respeito da validade dos resultados de RSE desta região [27].

Vários autores [28-31] analisaram a RSE de materiais carbonosos na região de altas TTT (acima de 1300-1500°C). A ressonância observada nessa região está fortemente associada à presença dos portadores de cargas livres nos microcristalitos.

1.2.3.2 - Ressonância de spin eletrônico

Nas três últimas décadas a técnica de ressonância de spin eletrônico (RSE) vem sendo utilizada no estudo de materiais carbonosos, tendo prestado contribuições significativas.

No trabalho de revisão de Singer [22] e mais recentemente nos de Lewis e Singer [23,24] são analisados aspectos gerais da RSE em materiais carbonosos e em particular sua importância no entendimento dos processos e mecanismos da carbonização. É enfocada mais extensamente a região de temperaturas de tratamento térmico (TTT) abaixo de 700°C, caracterizada por apresentar uma alta concentração de centros de spins, principalmente em torno de 500°C, que é associada à presença de radicais livres orgânicos.

A região de TTT intermediárias (aproximadamente entre 700 e 1500°C), também denominada de região de transição, é normalmente caracterizada por espectros complexos e problemas de alargamento de linha. Os trabalhos experimentais de RSE na mesma são poucos, sendo que só mais recentemente Mrozowski [25,26] realizou um tratamento mais aprofundado, porém outros pesquisadores insistiram nas dúvidas a respeito da validade dos resultados de RSE desta região [27].

Vários autores [28-31] analisaram a RSE de materiais carbonosos na região de altas TTT (acima de 1300-1500°C). A ressonância observada nessa região está fortemente associada à presença dos portadores de cargas livres nos microcristalites.

1.2.4 - Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade (módulo de Young) de carvões e de outros materiais carbonosos sólidos tratados termicamente [32-34] apresenta uma dependência similar quando analisado em função da temperatura de tratamento térmico (TTT). Estudando-se as TTT superiores a 400°C, observa-se que o módulo sofre um aumento que se prolonga aproximadamente até 1000°C, onde apresenta um máximo, assumindo valores cerca de duas a três vezes superiores aos observados em 400°C. Acima de 1000-1100°C o módulo decresce continuamente, podendo em alguns materiais ocorrer um novo acréscimo acima de 2000°C [33].

O comportamento do módulo com a TTT é atribuído às modificações estruturais que acompanham o tratamento. Na literatura são apresentadas hipóteses indicativas [33,34] e certas correlações experimentais com parâmetros estruturais [35]; porém não se tem uma compreensão final a respeito de toda dependência, bem como uma expressão para o módulo baseada em primeiros princípios. Na verdade, segundo [4] (pág. S128): "existe muito pouco entendimento fundamental das relações entre as propriedades mecânicas dos carvões e sua estrutura física e química".

1.2.5 - Sumário e Conclusões

Com relação às propriedades eletrônicas a resenha precedente indicou que o modelo de bandas não pode ser estritamente aplicado aos materiais carbonosos sólidos como os carvões. O comportamento da resistividade elétrica, que apresenta um queda exponencial com a temperatura de tratamento térmico (TTT), pode ser explicado pelo crescimento de uma fase condutora, formada pelos microcristalites tipo grafite do material, que coexistem com uma fase porosa. Embora já tenha sido reportado que esse comportamento possa corresponder a uma transição de percolação, até o presente a teoria de percolação não foi diretamente aplicada, não tendo sido desenvolvida uma expressão apropriada para calcular a fração de volume da fase condutora, que é o parâmetro fundamental da transição.

Com relação à ressonância de spin eletrônico (RSE), existem muito poucos trabalhos experimentais cobrindo toda extensão de baixas e altas TTT, sendo que a região de transição é constantemente evitada, não se tendo uma elucidação clara de toda a evolução da ressonância dos centros de spin com a TTT.

Com relação ao módulo de elasticidade, seu comportamento com a TTT está associado às modificações estruturais do material, que acompanham o tratamento térmico. Embora vários autores apresentem hipóteses indicativas, não se tem uma compreensão final a respeito de toda dependência. Segundo [4]: "existe muito pouco entendimento fundamental das relações entre as pro-

priedades mecânicas dos carvões e sua estrutura física e química".

Finalizando, pode-se acrescentar particularmente o endocarpo de babaçu neste sumário, que apresenta várias propriedades físicas ainda não reportadas, com um comportamento em torno de 1300°C envolvendo uma transição estrutural em sua matéria mineral [36], não devidamente destacada em outros carvões, com reflexos em algumas propriedades físicas. Além disto, o endocarpo de babaçu tratado termicamente na faixa de TTT utilizadas, pode ser classificado como um material carbonoso não-grafítico típico, servindo portanto para pesquisar a validade do modelo e expressões propostas neste trabalho.

1.3 - Objetivos do trabalho e organização

Os objetivos deste trabalho são:

i) - Utilizar um modelo para a estrutura microscópica de materiais carbonosos tratados termicamente (modelo granular), e desenvolver uma expressão para calcular a fração de volume (X) da fase condutora da estrutura granular;

ii) - Utilizar o modelo granular, em conjunto com a teoria de percolação, para explicar o comportamento da resistividade elétrica com a temperatura de tratamento térmico (TTT), onde X é o parâmetro fundamental;

iii) - Estudar a ressonância de spin eletrônico em toda extensão de TTT até 2200°C, inclusive na região de transição, procurando elucidar a natureza dos centros de spin dessa região, e estabelecer ligações com as regiões de baixas e altas TTT;

iv) - Desenvolver uma expressão para o módulo de elasticidade, baseada na estrutura microscópica com o modelo granular, objetivando explicar o comportamento do módulo com a TTT;

v) - Apresentar os resultados de parâmetros físicos e químicos do endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200°C, contribuindo-se para uma melhor caracterização do material.

Organização do trabalho:

No Capítulo II é feito inicialmente um breve resumo sobre a composição e estrutura dos materiais carbonosos de biomassa, sendo apresentado o babaçu e o seu endocarpo. Em seguida são descritos os métodos experimentais empregados.

No Capítulo III (seção 3.1 e 3.2) é definido o modelo granular e desenvolvida a expressão para calcular a fração de volume da fase condutora da estrutura granular (objetivo i). A seguir (seção 3.3) é utilizado o modelo granular com a teoria de percolação para explicar o comportamento da resistividade elétrica dos materiais carbonosos com a TTT (objetivo ii), sendo feita uma aplicação ao endocarpo de babaçu. Na seção 4.4 é apresentado o estudo de RSE em toda extensão de TTT, estabelecendo-se ligações da região de transição com as regiões de altas e baixas TTT (objetivo iii). Na seção seguinte, utilizando-se o modelo granular, é desenvolvida a expressão para calcular o módulo de elasticidade em função da TTT (objetivo iv), sendo esta expressão aplicada ao endocarpo de babaçu.

No Capítulo IV são apresentadas as conclusões gerais do trabalho.

Finalmente nos Apêndices são apresentados os parâmetros estruturais e os parâmetros físicos e químicos do endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200°C (objetivo v).

II - MATERIAL E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 - Mat. carbonosos de biomassa - O babaçu e o seu endocarpo

2.1.1 - Composição e estrutura da biomassa natural

2.1.2 - O babaçu e o seu endocarpo

2.1.3 - Biomassa tratada termicamente (carvão vegetal)

2.2 - Sistemas de carbonizações e trat. térmicos construídos

2.2.1 - Sistema de médias temperaturas

2.2.2 - Sistema de altas temperaturas

2.3 - Preparação das amostras

2.3.1 - tratamentos térmicos em temp. menores que 1100°C

2.3.2 - tratamentos térmicos em temp. maiores que 1100°C

2.4 - Técnicas experimentais

2.4.1 - Difração de raios-X

2.4.2 - Espalhamento de raios-X a baixo ângulo

2.4.3 - Resistividade elétrica

2.4.4 - Ressonância de spin eletrônico

2.4.5 - Propriedades mecânicas

2.1 - Materiais carbonosos de biomassa - O babaçu e o seu endocarpo

2.1.1 - Composição e estrutura da biomassa natural

Uma descrição detalhada a respeito da composição e estrutura dos materiais carbonosos da biomassa naturais, em especial das madeiras, pode ser encontrado nas referências [37,38].

As madeiras e as plantas em geral são formadas por células alongadas, a maioria na direção longitudinal do caule, que servem para definir sua morfologia, prover a sustentação mecânica e controlar a passagem de líquidos e nutrientes. Embora a formação, organização e propriedades das células sejam complexa, elas consistem basicamente de três polímeros (celulose, hemicelulose e lignina). Uma visão simplificada da interligação destes componentes nas paredes celulares é que a celulose forma um esqueleto fibroso que é envolvido por uma matriz (hemicelulose) e um incrustante (lignina).

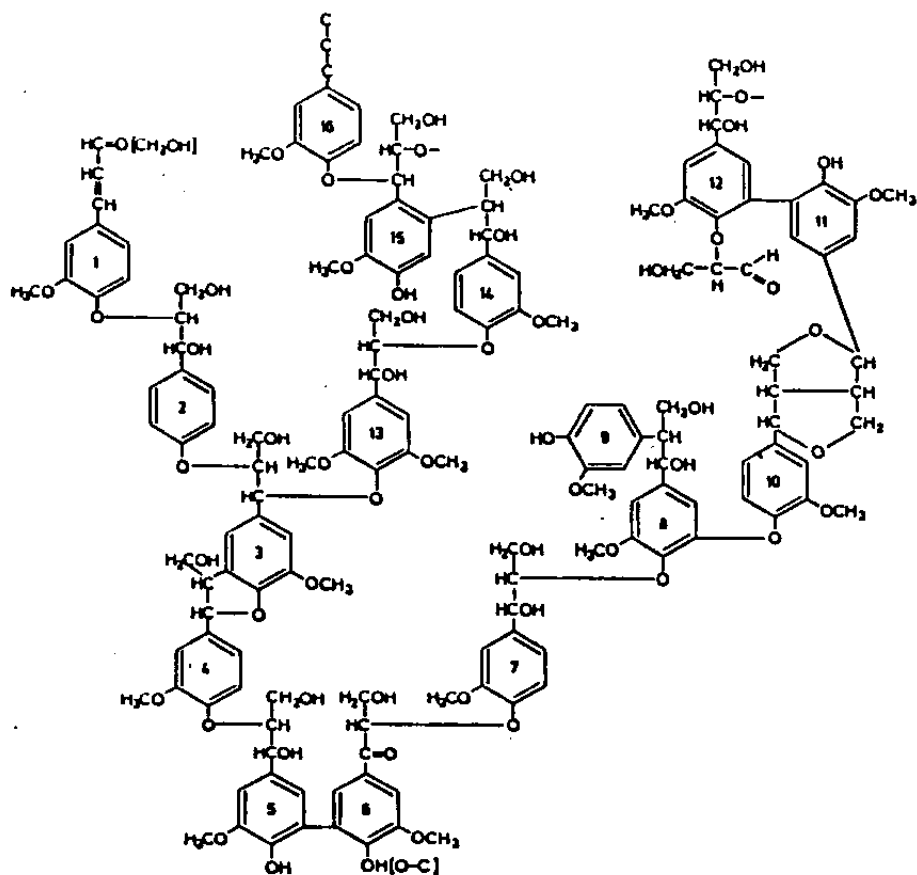
A celulose é o constituinte que normalmente se encontra em maior abundância na madeira, correspondendo a aproximadamente 40-45% da massa total seca. A celulose é um homopolissacarídeo resultado da polimerização da glicose (β -D-glicopirranose).

A hemicelulose é um heteropolissacarídeo formado por outros açúcares além da glicose. Sua quantidade na madeira seca está usualmente entre 20 e 30%, e sua composição e estrutura dependem do tipo de madeira.

A lignina é o outro constituinte necessário para uma planta ser classificada como madeira. Em termos do presente trabalho é o constituinte mais importante, como será visto na seção 2.1.3. Sua quantidade situa-se normalmente entre 20 e 30%. A lignina é um polímero tridimensional formado a partir de unidades de fenilpropano que têm um crescimento aleatório em direção a uma molécula complicada, com diferentes espécies de ligação entre os monômeros. Tal como a hemicelulose a composição e estrutura da lignina dependem do tipo da madeira. Na Figura 2.1 é mostrado a estrutura esquemática proeminente de uma lignina, onde se observa um aparente caráter aromático e fenólico. No estado natural a lignina forma uma rede polimérica tridimensional ilimitada com alto grau de ligações-cruzadas [37].

Além dos três componentes principais descritos acima, a biomassa contém outros materiais, destacando-se os extrativos, formados por uma série de compostos orgânicos, que podem representar até 10% da massa. A biomassa contém ainda elementos minerais. Sua quantidade é normalmente baixa, com valor médio em torno de 1%.

Figura 2.1 - Estrutura proeminente de uma lignina [38]



2.1.2 - O babaçu e o seu endocarpo

O babaçu é uma planta da família das palmeiras de espécie *orbignya martiana*, nativa do nordeste e centro do Brasil. É nos estados do Maranhão, Piauí, Goiás e Mato Grosso que se encontram as maiores ocorrências, sendo que o Maranhão concentra aproximadamente 2/3 da área nacional dos babaçuais. Uma boa descrição sobre o babaçu pode ser encontrada nos trabalhos de Froes Abreu [39] e Dinis Gonsalves [40], e mais recentemente no de Figueiredo et al. [41].

O coco do babaçu é constituído por quatro partes, como mostra o desenho esquemático da Figura 2.2. A distribuição média de cada componente em relação ao peso total é mostrada na Tabela 2.1. Observa-se que o endocarpo, que apresenta uma constituição lenhosa com fibras longitudinais, corresponde a mais da metade do peso do coco.

Tabela 2.1 - Composição média do coco de babaçu

componente	participação em peso (%)	
----- -----		
Epicarpo	12	
Mesocarpo	24	
Endocarpo	57	
Amendoas	7	

Figura 2.2 - Coco de babaçu

(a) Corte transversal

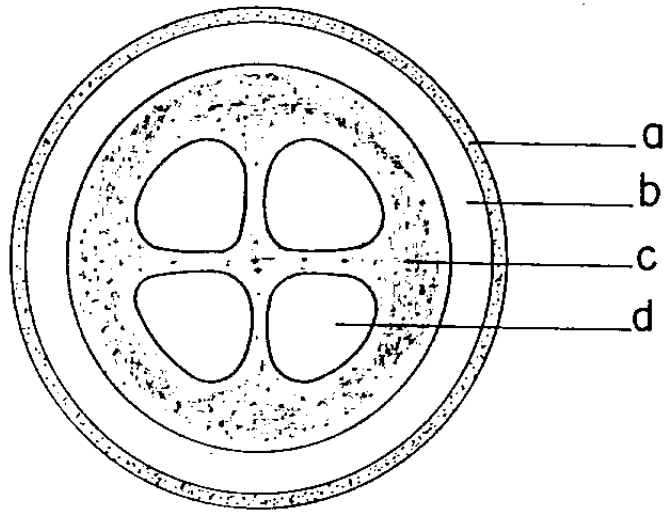
(b) Corte longitudinal

a. epicarpo

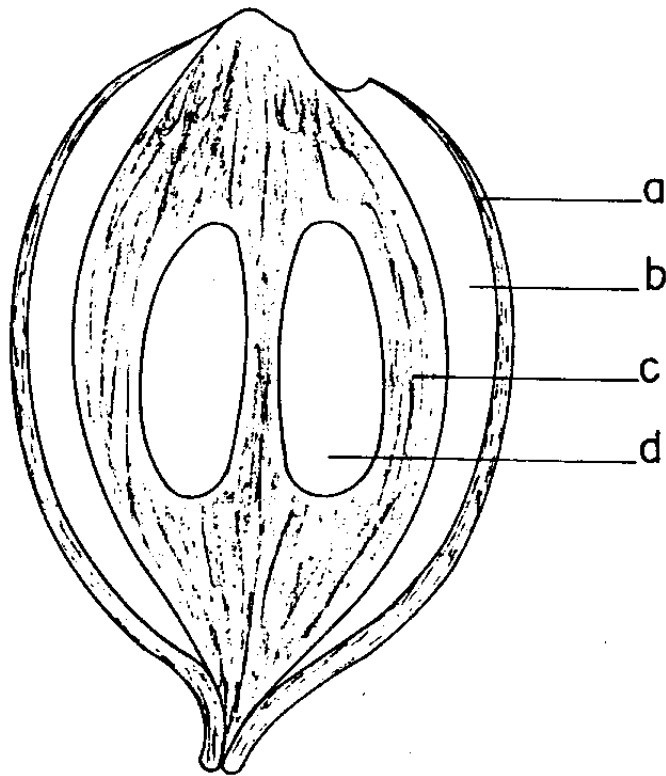
b. mesocarpo

c. endocarpo

d. amêndoa



(a)



(b)

A análise do endocarpo em relação aos polímeros precursores da biomassa é mostrada na Tabela 2.2, onde se conclui que ele pode ser classificado como uma madeira, destacando-se seu elevadíssimo teor de lignina em relação às demais [38,39].

Outra característica marcante do endocarpo de babaçu em relação a outras biomassas é a sua densidade aparente de 1,27 g/cm³, que é uma das maiores já reportadas [42].

Tabela 2.2 - Análise do endocarpo de babaçu em relação aos polímeros precursores [41]

polímero	participação em peso (%)
-----	-----
celulose	23
hemicelulose	22
lignina	39
outros	16

2.1.3 - Biomassa tratada termicamente (carvão vegetal)

O processo de tratamento térmico de um material onde ocorrem mudanças químicas recebe a denominação geral de **pirólise**. No caso de materiais carbonosos de biomassa, para evitar-se a combustão completa, a pirólise é realizada numa atmosfera restrita de ar (ou mais precisamente de oxigênio), resultando na degradação térmica incompleta do material carbonoso com a formação de um resíduo sólido (carvão vegetal), líquidos condensáveis (alcatrões, etc.) e produtos gasosos. Quando o principal produto de interesse é a parte sólida (nosso caso), a pirólise pode ser denominada de **carbonização**, sendo o material carbonoso da biomassa tratado termicamente um **carvão vegetal**.

Uma descrição mais completa sobre as etapas do processo de tratamento térmico da biomassa pode ser encontrada em [37,43]. O comportamento da madeira sob este processo de carbonização pode ser bem representado pelo somatório do que acontece individualmente com os seus três constituintes (celulose, hemicelulose e lignina). Entretanto, a lignina é o constituinte mais estável e importante, pois a celulose e a hemicelulose decompõem-se em escala muito maior e mais rapidamente com a progressão do tratamento térmico, existindo portanto uma forte correlação entre o teor de lignina e o rendimento em carvão [44,45]. Pode-se inclusive advir que o material carbonoso de biomassa tratado termicamente (carvão vegetal) em temperaturas superiores a 400°C seja em grande parte o produto de sua lig-

nina inicial transformada pelas reações de pirólise que acompanham o tratamento.

A composição e estrutura do carvão vegetal, além do tipo de madeira, depende de como se processa o tratamento térmico, ou seja:

- i) - da temperatura final de tratamento;
- ii) - da taxa de aquecimento;
- iii) - do tempo de permanência na temperatura final;
- iv) - da atmosfera de tratamento.

A temperatura final de tratamento térmico, simplesmente chamada de temperatura de tratamento térmico (TTT) ou temperatura de carbonização, é o parâmetro principal que define o tratamento, embora os outros fatores apresentem influências de menor escala no material final.

Uma descrição a respeito das características básicas dos carvões vegetais e dos processos de fabricação podem ser encontrados nas referências [43,46-48]

No Brasil o carvão vegetal, além de várias utilizações, tem um papel de destaque nos processos metalúrgicos [49,50], onde é usado como termo-redutor. Sua participação na siderurgia nacional corresponde a aproximadamente 40%, sendo o restante preenchido pelo outro termo-redutor tradicional, o coque, que é produzido a partir de carvões minerais importados. Esta posição nacional, impar em termos mundiais, enfatiza um estudo aprofun-

dados desses materiais de biomassa.

No caso do endocarpo de babaçu, seu carvão vegetal apresenta características básicas [41,51], que o credencia também como agente termo-redutor, apresentando inclusive vantagens em certas aplicações metalúrgicas [52,53]. Entretanto várias de suas propriedades físicas, que têm inclusive importância direta nos processos de utilização, como resistividade elétrica, área superficial interna, módulo de elasticidade e tensão de ruptura, não foram ainda reportadas.

2.2 - Sistemas de tratamentos térmicos construídos

2.2.1 - Sistema de médias temperaturas

O diagrama completo do sistema de carbonizações e tratamentos térmicos de médias temperaturas está mostrado na Figura 2.3 a).

O elemento principal deste sistema é um forno tubular de aquecimento elétrico resistivo, construído com potência de 1,8 kW, podendo atingir temperaturas de até 1100°C.

As amostras são colocadas na extremidade fechada do tubo de quartzo e a atmosfera de tratamento pode ser vácuo ou um gás inerte como argônio ou nitrogênio. O retentor de vidro ("trap"), que é mergulhado em nitrogênio líquido, tem por função absorver uma grande fração dos produtos condensáveis, produzidos no tratamento térmico, não permitindo que atinjam a bomba de vácuo.

A medição de temperatura da amostra é feita pelo termopar tipo K (cromel-alumel) e o controle de temperatura pelo sistema mostrado na Figura 2.3 b). Este sistema permite obter-se taxas de aquecimento e temperatura final controladas. Ele é composto de um controlador de taxa de aquecimento (Engro - modelo 900) e um controlador de temperatura final (Engro - modelo 6200 D), que estão acoplados respectivamente a dois contadores colocados em série. Na fase da elevação de temperatura o

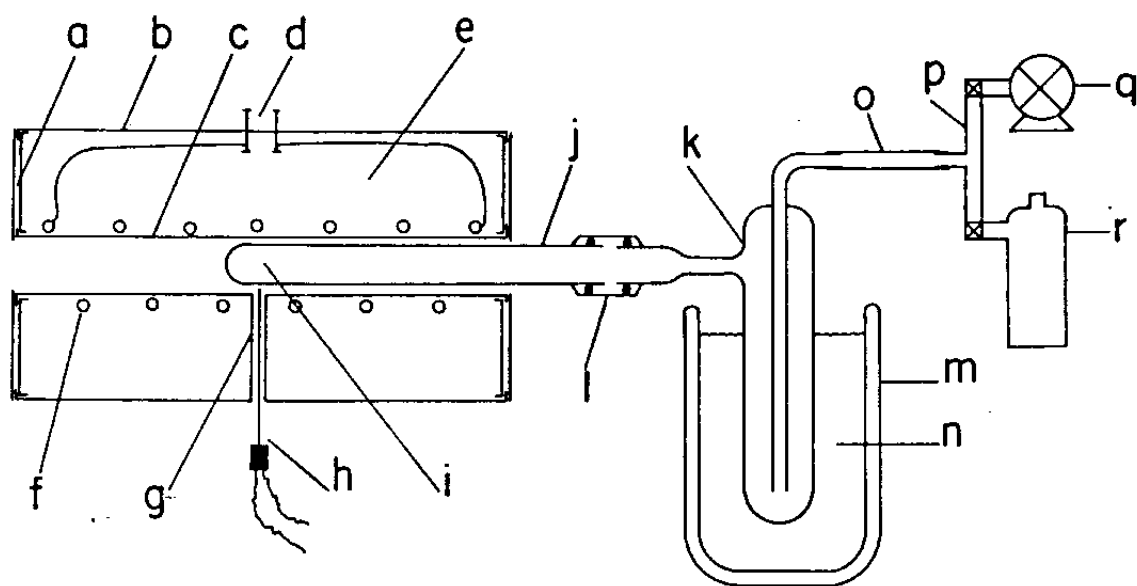
(anverso)

Figura 2.3 - Sistema de tratamentos térmicos de médias temperaturas

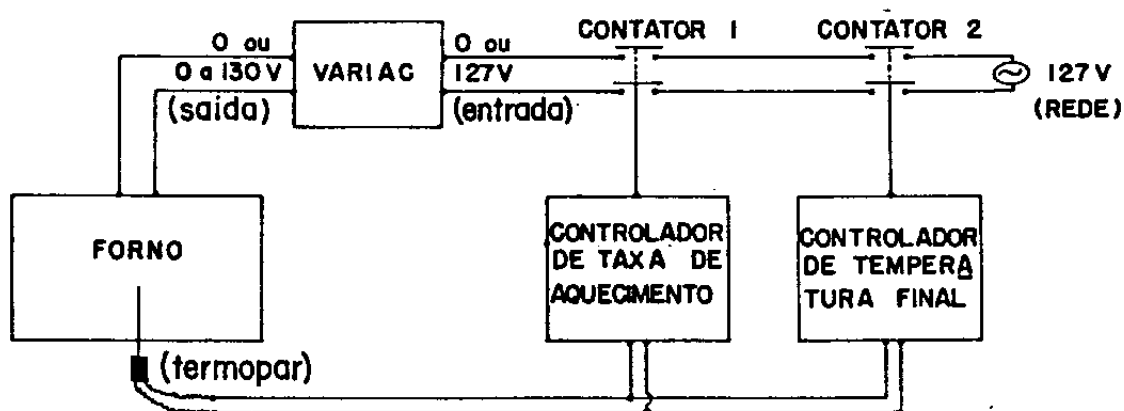
(a) - Diagrama em detalhes do forno e complemento

- a. discos de amianto
- b. tubo de amianto
- c. tubo de alumina
- d. parafusos de latão (p/ conexão elétrica)
- e. isolante térmico (lã de quartzo)
- f. fio de kanthal espiralado (el. resistivo)
- g. canal de acesso para termopar
- h. termopar
- i. posição da amostra
- j. tubo de quartzo
- k. condensador ("trap")
- l. conector
- m. recipiente térmico
- n. nitrogênio líquido
- o. conector
- p. bifurcador com medidor p/ vácuo e pressão
- q. bomba de vácuo
- r. cilindro com gás inerte

(b) - Sistema de controle de temperatura



(a)



(b)

contator 2 permanece fechado, enquanto o 1 fica atuando para manter a taxa de aquecimento requerida; quando atinge-se a temperatura final desejada acontece o oposto. A função do variac (variador de voltagem) é ajustar a potência elétrica entregue a valores compatíveis com as taxas de aquecimento, reduzindo-se deste modo os efeitos indesejáveis de inércia térmica do forno.

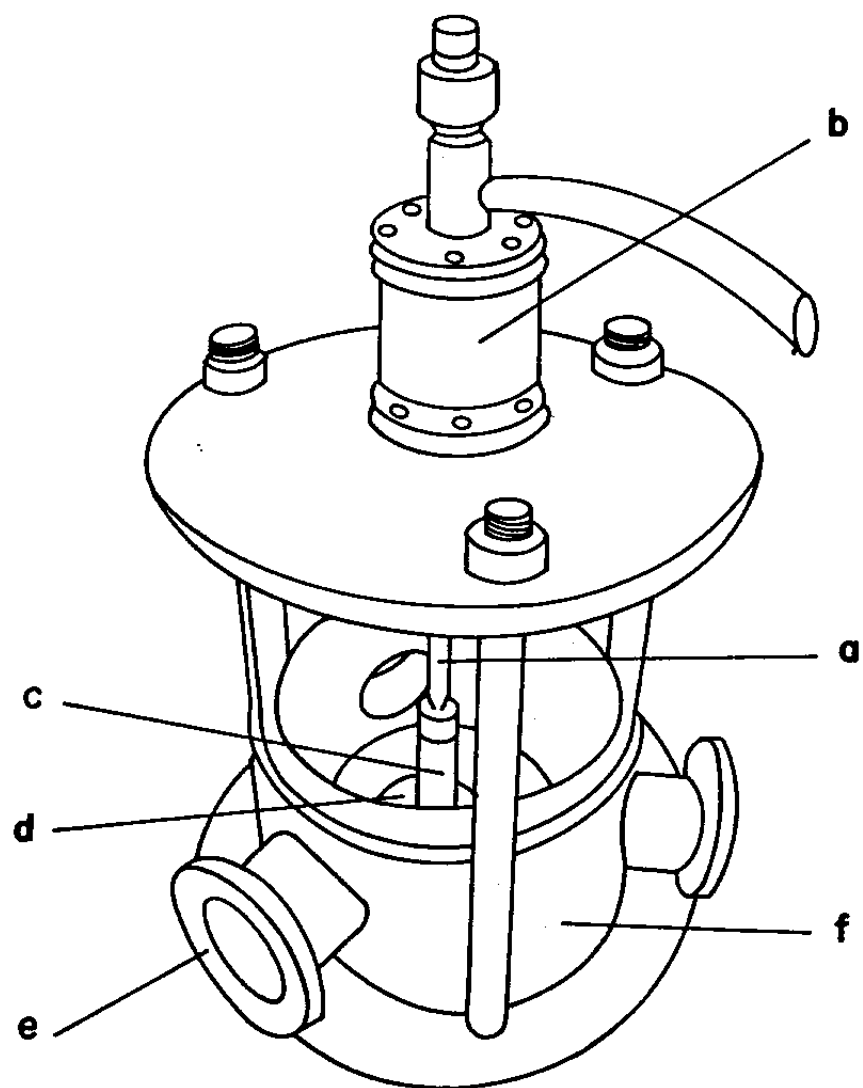
2.2.2 - Sistema de altas temperaturas

O sistema de altas temperaturas é composto por um forno [54,55] que pode ser operado em vácuo ou atmosfera inerte, podendo atingir temperaturas estáveis até 2200°C. O aquecimento é obtido pela entrega de potência a um elemento resistivo de grafite de geometria apropriada. A grande vantagem deste sistema é poder ser facilmente obtido a partir de um sistema de forno de arco voltáico já existente, ou a ser implantado, sendo intercambiável com o mesmo.

Na Figura 2.4 é mostrada uma vista geral do forno. Para sua execução partiu-se de um forno de arco voltáico [56], onde foram feitas modificações [54,55], inclusive no princípio de funcionamento. Em vez de arco voltáico, optou-se por aquecimento elétrico resistivo num cadinho de grafite, colocado entre os eletrodos existentes. Embora o fole do eletrodo móvel do forno de arco possa ser mantido, utilizando-se um imobilizador ade-

Figura 2.4 - Vista geral do forno de altas temperaturas

- a. eletrodo móvel ("")
- b. peça conectiva de latão
- c. cadinho de grafite
- d. base de cobre (eletrodo "+")
- e. porta de acesso (p/ termopar, alto vácuo, etc)
- f. colar de latão



quado, ele foi substituído pela peça conectiva de latão (Figura 2.4 b.), que assegura maior estabilidade mecânica ao conjunto; sendo que a troca do fole por essa peça pode ser prontamente executada se a fixação do primeiro for, por exemplo, através de anéis o'ring sob pressão, como é feito em [56].

Na figura 2.5 a) é mostrado um esquema detalhado do cadinho de grafite desenvolvido. A parede de aquecimento, que é o ponto crítico do mesmo, ficou num compromisso entre alta resistência elétrica, para haver o aquecimento por efeito Joule necessário (parede fina) e boa resistência mecânica (parede grossa). O valor ótimo encontrado foi 0,9 mm. As perdas por radiação, que seriam bem intensas nas temperaturas utilizadas, foram extremamente reduzidas pela colocação da camada de "zircar" (material refratário para altas temperaturas) em torno da parede de aquecimento. A folha de tantálio em torno do "zircar" é simplesmente para o manter seguro, podendo ser utilizado outro material ou dispositivo para este fim. As perdas por condução que se dariam principalmente entre o fundo do cadinho e a base de cobre (refrigerada a água) foram reduzidas pela inserção do fundo falso. Empregando-se tratamentos em vácuo as perdas por convecção são sempre reduzidas. Caso sejam feitos tratamentos em gás inerte, por exemplo argônio, deve-se aumentar a espessura da camada de "zircar".

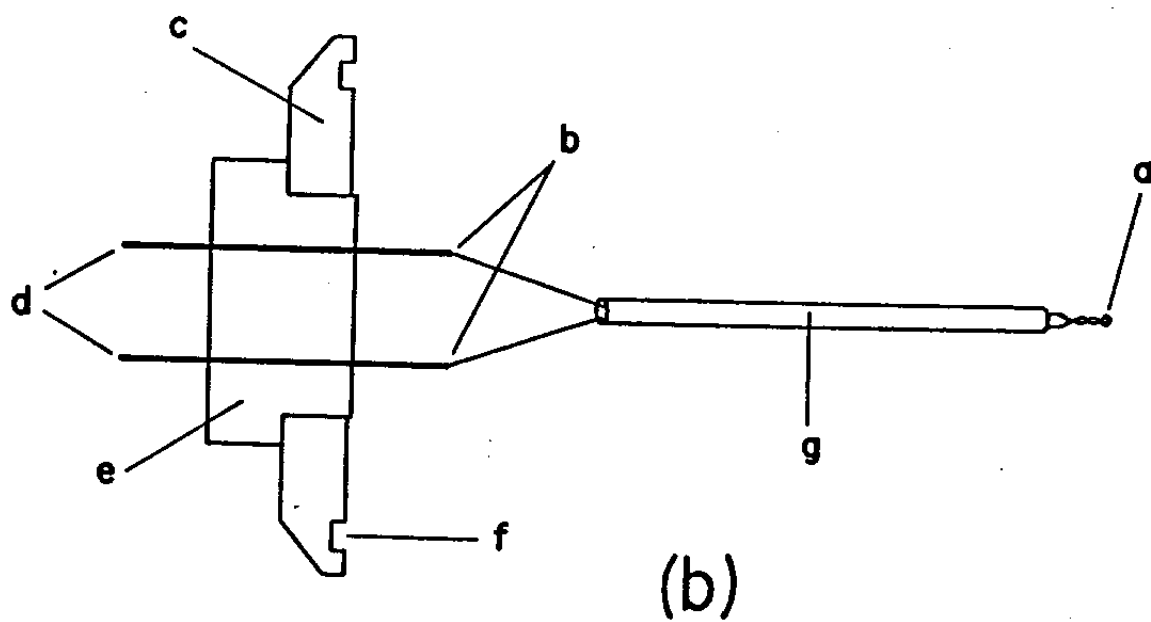
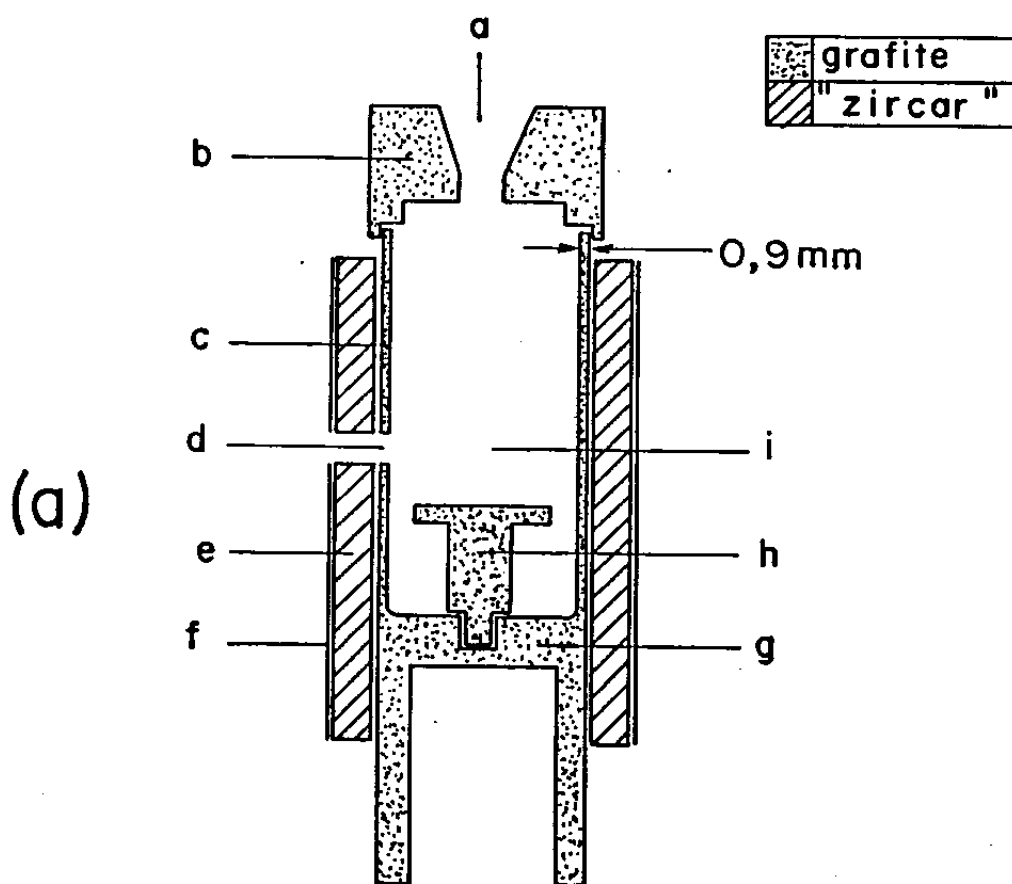
A medição de temperatura pode ser feita por pirômetro ótico ou termopar, que pode ser inserido pela porta de acesso do colar de latão. No nosso caso foi utilizado um termopar de

Figura 2.5 - (a) Corte transversal do cadinho de grafite

- a. encaixe para o eletrodo móvel
- b. tampa
- c. parede de aquecimento
- d. orifício de acesso p/ pirômetro ou termopar
- e. camada de "zircar"
- f. folha de tantálio
- g. fundo falso
- h. platô para a amostra
- i. posição da amostra

(b) Esquema de inserção do termopar

- a. junção quente
- b. junção fria
- c. peça de latão para conexão com porta de acesso
- d. fios de cobre
- e. peça de nylon
- f. rebaixamento para o anel o'ring
- g. tubo capilar de cerâmica



tungstênio / tungstênio-rênio 26%, com alcance de 2300°C . Na figura 2.5 b) é mostrado o esquema de sua inserção no forno.

O fornecimento de potência elétrica para o aquecimento é feito por uma fonte de corrente (Bambozzi - modelo TRR 2150). O controle de temperatura é feito pelo seletor de corrente nominal da fonte, através de uma calibração prévia de corrente nominal versus temperatura. A taxa de aquecimento requerida é implementada com valores dinâmicos dessa relação, enquanto a temperatura final com valores estáticos (de equilíbrio térmico). Na tabela 2.3 é fornecida a relação entre a corrente nominal e a temperatura final de equilíbrio.

Tabela 2.3 - Temperatura final em função da corrente nominal do sistema de altas temperaturas

Corrente nominal	Temperatura final
(A)	(°C)
-----	-----
185	1000
210	1200
235	1400
250	1600
275	1800
285	2000
295	2200

2.3 - Preparação das amostras

2.3.1 - Tratamentos térmicos em temperatur. menores que 1100°C

Para os tratamentos térmicos em temperaturas menores que 1100°C foi empregado o sistema de médias temperaturas descrito na seção 2.2.1.

Os tratamentos foram feitos em vácuo, empregando-se uma taxa de aquecimento constante de 2,0 °C/min, que é compatível com as taxas observadas em retortas de carbonização contínua [57] e em tratamentos de coqueificação [1].

Partindo-se do endocarpo seco foram preparadas amostras com temperaturas de tratamentos térmicos (TTT) entre 200 e 1000°C, com intervalos de 50°C.

O tempo de permanência (t_p) na TTT foi determinado como em [51], de forma que a área sob a curva de carbonização (temperatura versus tempo), mostrada na Figura 2.6 a), fosse constante. Esta condição implica num tempo de permanência função da TTT, dado por:

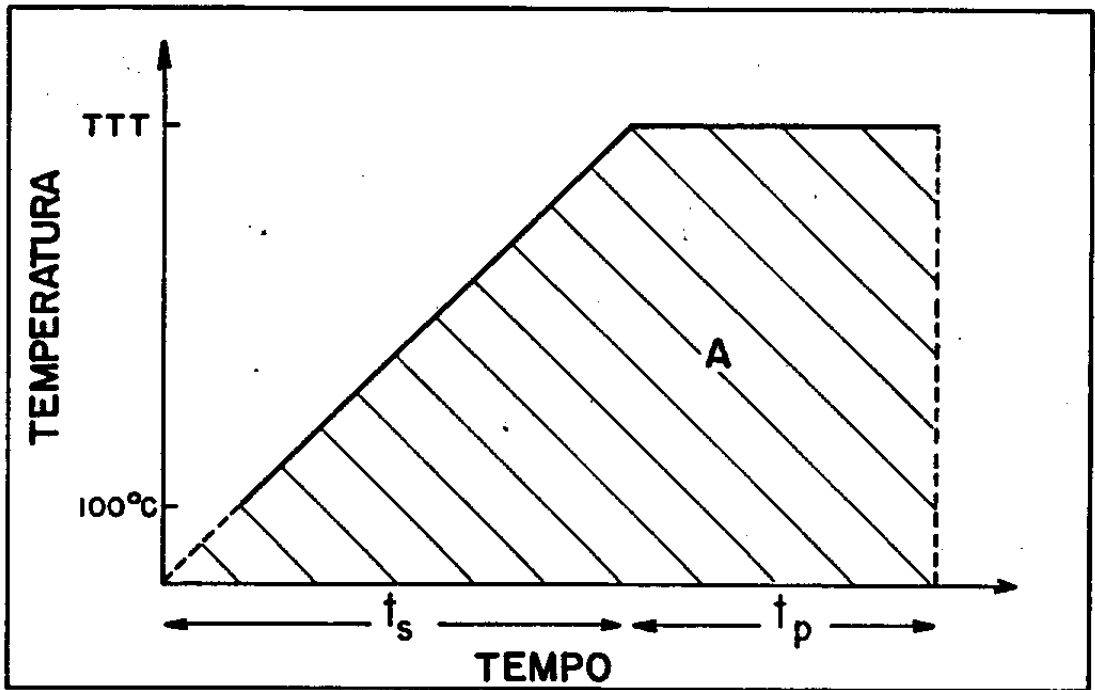
$$t_p = (A/TTT) - (TTT/2q) \quad (2.1)$$

onde A é o valor constante de área sob a curva de temperatura versus tempo e q a taxa de aquecimento. No nosso caso tomou-se $A = 3 \times 10^5$ °C.min, obtendo-se os valores de t_p mostrados

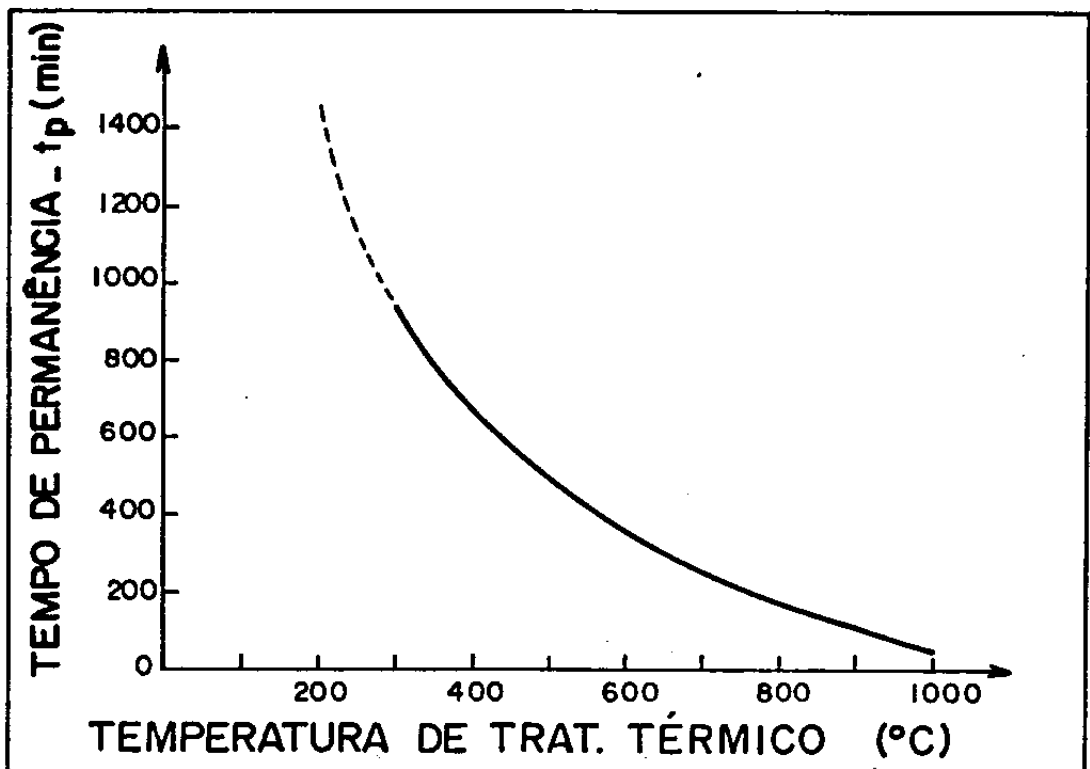
Figura 2.6 - Tratamentos térmicos abaixo de 1100°C

(a) Curva de carbonização

(b) Tempos de permanência nas temperaturas finais



(a)



(b)

na Figura 2.6 b) em função da TTT. Esse critério de área constante foi estabelecido para evitar carbonizações incompletas, ou seja, mesmo que o tratamento se prolongue além de t_p a massa da amostra não mais varia. Apenas as amostras com TTT de 200 e 250°C, que têm a cinética térmica das reações de carbonização se processando de forma extremamente lenta, requereram um tempo superior para satisfazer a condição de invariança da massa ($t_p(200^\circ\text{C}) = 150 \text{ h}$ e $t_p(250^\circ\text{C}) = 50 \text{ h}$). Essas amostras são inclusive morfológicamente mais próximas do material inicial, e a maioria dos trabalhos da literatura só trata com TTT superiores ou igual a 300°C.

2.3.2 - Tratamentos térmicos em temperatur. maiores que 1100°C

Para a obtenção das amostras de altas temperaturas, foram realizados tratamentos térmicos prévios até 1000°C, observando-se a sistemática descrita na seção anterior. Estes pré-tratamentos são necessários pois as amostras naturais produzem produtos condensáveis (alcatrões, etc.), principalmente entre 300 e 700°C, que danificariam o sistema de altas temperaturas.

Depois dos pré-tratamentos foi utilizado o forno de altas temperaturas descrito na seção 2.2.2. Os tratamentos foram então processados em vácuo, sendo empregada uma taxa de aquecimento média de 60°C/min. Foram preparadas amostras com TTT en-

tre 1200 e 2200°C, com intervalos de 200°C. Como houve um pré-tratamento anterior, as áreas totais sob as curvas de temperatura versus tempo de todas as amostras foram sempre superiores a 3×10^5 °C.min; portanto nestes tratamentos de altas temperaturas foi empregado um tempo de permanência constante de 5 min.

2.4 - Técnicas experimentais

2.4.1 - Difração de raios-X

Para as análises de difração de raios-X as amostras foram colocadas em forma de pó (200 mesh). As medidas foram feitas num difratômetro Philips, operado numa potência de 1kW (25 mA e 40 kV), utilizando-se radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). O feixe difratado foi monocromatizado com um cristal de LiF.

2.4.2 - Espalhamento de raios-X a baixo ângulo

Para as análises de espalhamento de raios-X a baixo ângulo as amostras foram cortadas em forma de plaquetas com 1 mm de espessura. As medidas foram realizadas num equipamento Rigaku (rotaflex RU-200), usando-se radiação CuK α monocromatizada por um monocristal de grafite.

2.4.3 - Resistividade elétrica

Para as medidas de resistividade elétrica foram utilizadas amostras cilíndricas, sendo usado uma amálgama de índio-mercúrio como contato elétrico em suas extremidades. Para as

resistividades superiores a $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ foi utilizada a técnica de dois contatos. Os instrumentos de medida usados foram um eletrômetro Keithley - modelo 610 e uma fonte de tensão HP- modelo 895. Para as resistividades inferiores a $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ foi utilizada a técnica de quatro contatos com um nanovoltímetro digital Keithley - modelo 180 e uma fonte de corrente Keythley - modelo 225.

2.4.4 - Ressonância de spin eletrônico

Para a realização dos experimentos de RSE as amostras foram colocadas em tubos de quartzo com 2 mm de diâmetro interno e após permanecerem 2 h à 150°C em $\sim 10^{-3}$ torr, foram seladas nessa atmosfera. Foram utilizadas amostras moídas em 200 mesh ($\Phi < 74 \mu\text{m}$, onde Φ é o diâmetro) e 400 mesh ($\Phi < 37 \mu\text{m}$); e amostras macroscópicas ($\Phi \sim 1 \text{ mm}$).

As medidas foram realizadas num espectrômetro Varian - modelo E-15, empregando-se 100 kHz de frequência de modulação e uma frequência de ressonância em torno de 9,16 GHz. O fator g e a susceptibilidade magnética absoluta RSE de spin foram determinados em comparação com um padrão de 1,1 difenil 2 picril hidrazil (DPPH).

2.4.5 - Propriedades Mecânicas

Para a realização das medidas do módulo de elasticidade estático e da tensão de ruptura utilizou-se a norma ASTM C 695 71 T. As amostras foram feitas em forma cilíndrica com diâmetro de 6 mm e altura de 12 mm, sendo as fibras do material paralelas ao eixo do cilindro. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente empregando-se um Instrumento de Ensaio de Resistência Mecânica MTS - modelo 810. Em cada teste foi graficado em papel milimetrado a força de compressão em função da variação de comprimento (altura) sofrida pela amostra, que pode ser imediatamente convertido em um gráfico de tensão versus deformação, de onde se obtém os parâmetros.

Nas TTT superiores a 1000°C foram encontradas maiores dificuldades de preparação das amostras cilíndricas. A quantidade obtida de amostras perfeitas foi menor, aumentando-se assim o desvio percentual médio, o que explica em grande parte as altas barras de erro dos valores de módulo e de tensão de ruptura dessas amostras.

III - MODELO GRANULAR PROPOSTO: APLICAÇÕES E DISCUSSÃO

- 3.1 - Definição da estrutura granular
- 3.2 - Cálculo da fração de volume da fase condutora da estrutura granular
- 3.3 - Modelo granular e teoria de percolação para a determinação da resistividade elétrica em função da temperatura de tratamento térmico
- 3.4 - Ressonância de spin eletrônico e sua conexão com as mudanças estruturais
- 3.5 - Modelo granular com a influência das ligações-cruzadas para a determinação do módulo de elasticidade em função da temperatura de tratamento térmico

3.1 - Definição da estrutura granular

Como foi discutido no Capítulo I, os carvões e outros materiais carbonosos sólidos têm sua matriz carbonosa composta de microcristalites turbostráticos tipo grafite, ligações-cruzadas orgânicas, microporos, mesoporos e macroporos, além de normalmente uma pequena fração de compostos minerais ligados à fase orgânica.

Os microcristalites têm dimensões da mesma ordem dos microporos, de forma que juntamente com as ligações-cruzadas formam o que será denominado de **estrutura granular**. Portanto a matriz carbonosa sólida é macroscopicamente formada pela estrutura granular (microcristalites, ligações-cruzadas e microporos) e pelos meso e macroporos.

A estrutura granular que é aqui definida pode ser bem visualizada através do modelo de Franklin, Figuras 1.3 a) e 1.3 c), que correspondem respectivamente aos materiais carbonosos não-grafitizáveis e antracitos na fase pré-grafítica (ambos podem ser classificados como materiais não-grafíticos). Note-se que nas figuras não são incluídos os meso e macroporos, que embora presentes no sólido, têm dimensões superiores aos três componentes da estrutura granular que estão interdispersos.

Os microcristalites, apesar de suas pequenas dimensões, tal como o grafite, têm boa condutividade elétrica [20], e formam o que denominamos de fase condutora da estrutura granular.

As ligações-cruzadas orgânicas provêm certamente da lignina da biomassa de origem, que já apresenta um caráter deste tipo de ligação no estado natural [37,38] (confira seção 2.1.1 e Figura 2.1). No caso dos carvões minerais a lignina seria de plantas remotas. A natureza destas ligações é desordenada, apresentando ao que tudo indica uma configuração complexa aro-mo-alifática. Note-se que o crescimento dos planos do tipo grafite pode acontecer com a absorção de átomos de carbono ou mesmo de anéis aromáticos das extremidades destas ligações. Deve-se observar que estamos incluindo na classe das ligações-cruzadas o que Hirsch designou como material amorfo, pois na verdade pode-se considerar este material como pertencente à estrutura e ao caráter das ligações-cruzadas, como pode ser concluído do modelo de Franklin [11] e de [10,11,37,38,57,58].

Analisando-se os valores de meso e macroporosidade de vários materiais carbonosos [59-63], chega-se à conclusão que a fração de volume desta porosidade aberta situa-se na faixa de 5 a 15%, com o complemento disto (85 a 95%) correspondendo à estrutura granular. Portanto, pode-se concluir que a estrutura granular, onde se incluem os microporos, ocupa a maioria do volume da matriz carbonosa.

3.2 - Cálculo da fração de volume da fase condutora da estrutura granular

Se V_c e V_i são respectivamente os volumes relativos das fases condutora e isolante da estrutura granular, a fração de volume da fase condutora (X) é dada por:

$$X = V_c / (V_c + V_i) = 1 / [1 + (V_i/V_c)] \quad (3.1)$$

Em princípio, X poderia ser determinado através de isotermas de adsorção de N_2 a 77 K e de medidas de densidade com hélio, mercúrio ou outro fluido que penetre seletivamente na fase porosa [63,64]. Entretanto em muitos materiais carbonosos esta determinação torna-se difícil, por causa da inaccessibilidade de alguns conjuntos de poros, que invalidam algumas assunções da teoria aplicada [63]. Em particular, o carvão de endocarpo de babaçu apresenta este problema com certo destaque, pois em torno da temperatura de tratamento térmico (TTT) de 1300°C ele sofre uma transformação estrutural com a formação de β -SiC cristalino que obsta a passagem de fluido para a microporosidade do material (confira seções A.1.1 e A.2.5). Portanto, torna-se necessário um outro método de determinação para X . Este problema é aqui resolvido com a proposição de utilização das técnicas de difração de raios-X e espalhamento de raios-X a baixo ângulo.

V_C pode ser obtido a partir dos experimentos de difração de raios-X, que fornece os valores das dimensões L_a e L_C dos microcristalites (expressão (1.1) e (1.2)), podendo-se escrever:

$$V_C = N_{mc} \cdot (\pi/4) L_a^2 L_C \quad (3.2)$$

onde N_{mc} representa o número de microcristalites por unidade de volume. Para determinar-se N_{mc} é conveniente analisar-se primeiro o comportamento de L_a e L_C com a temperatura de tratamento térmico (TTT), que são mostrados na seção A.1.1.

Pela Figura A.2 observa-se que L_a sofre um aumento praticamente linear no intervalo de TTT considerado, enquanto L_C fica praticamente constante até 1200°C, tendo um aumento geométrico em TTT mais elevadas. Estes fatos podem ser interpretados da seguinte forma: O aumento de L_a é produzido por processos de carbonização termicamente ativados que envolvem dehidrogenação, polimerização e condensação [23,24,65], que implicam num crescimento dos planos pela incorporação de átomos de carbono dos compostos arômo-alifáticos responsáveis pelas ligações-cruzadas, como foi explicitado na seção anterior. Já o aumento de L_C , que só se substancia efetivamente em TTT mais elevadas, corresponde na verdade a uma fusão de microcristalites (coalescência), que é um processo termicamente ativado envolvendo a superposição de dois grupos de planos (microcristalites) vizinhos. Note-se que a fusão de microcristalites com jun-

ção lado a lado dos planos é muito mais improvável do que a coalescência, devido à necessidade de um alto grau de orientação dos planos e à maior energia de ativação requerida. Nos materiais grafitizáveis pode ocorrer esta junção, mas mesmo assim em TTT mais elevadas, devido à grande orientação preferencial dos planos, estando o material muito compacto e com uma pequena fração de estruturas de ligações-cruzadas.

O número de microcristalites N_{mc} por unidade de volume pode ser agora estimado a partir dos valores de L_c e da distância interplanar $d_{(002)}$ dos microcristalites, pois com esses dois parâmetros o número de planos por microcristalites fica dado por $[(L_c/d_{(002)}) + 1]$, e como mesmo no processo de coalescência não ocorre criação de novos planos, mas sim superposição dos já existentes, o número de planos por unidade de volume (N_{pl}) não varia. Consequentemente tem-se:

$$N_{mc} = N_{pl} / [(L_c/d_{(002)}) + 1] \quad (3.3)$$

Como a fase condutora da estrutura granular é composta pelos microcristalites, restam para a fase isolante as ligações-cruzadas e os microporos. Pelos desenhos esquemáticos da estrutura granular (Figuras 1.3 a) e 1.3 c)), fica claro que a contribuição do volume das ligações-cruzadas pode ser perfeitamente desprezada frente ao dos microporos, cujos volumes são medidos através da técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo. A vantagem desta técnica é não apresentar os problemas

de inaccessibilidade de poros discutidos anteriormente. Portanto V_i fica dado por:

$$V_i = N_{mp} V_{mp} \quad (3.4)$$

onde N_{mp} representa o número de microporos por unidade de volume e V_{mp} o volume médio dos mesmos, que são dados respectivamente pelas expressões (1.6) e (1.5). Fazendo-se as substituições, obtém-se:

$$V_i = K_p I(0) / R_g^3 \quad (3.5)$$

onde K_p é uma constante de proporcionalidade.

Substituindo-se (3.2), (3.3) e (3.5) em (3.1), a fração de volume X pode ser escrita como:

$$X = \frac{1}{1 + K \cdot I(0) \cdot [(L_c/d_{(002)}) + 1] / (R_g^3 \cdot L_a^2 \cdot L_c)} \quad (3.6)$$

onde K é uma constante que substitui a relação entre as duas outras [$K = (4/\pi) \cdot K_p / N_{p1}$]. Existem dois métodos para se determinar o valor de K . O primeiro é a partir de uma única medida de X com outra técnica e o segundo método é a partir de um ajuste por mínimos quadrados de qualquer propriedade do material com uma dependência funcional conhecida em X .

Para o endocarpo de babaçu a determinação de K, usando o primeiro método, pode ser feita através do valor de densidade "verdadeira" para a amostra com a maior TTT, pois, acima de 1400°C esta densidade representa a densidade da estrutura granular (confira seção A.2.5 do Apêndice); além do mais, com o aumento da TTT, a razão entre a massa das ligações-cruzadas e a massa dos microcristalites torna-se gradualmente menor, portanto na maior TTT, a massa da primeira pode ser desprezada frente à massa do segundo e consequentemente a densidade livre de cinzas da estrutura granular ($D_{eg(l.c.)}$) pode ser escrita como:

$$D_{eg(l.c.)} = X \cdot D_{mc} \quad (3.7)$$

(para altas TTT)

onde D_{mc} é a densidade dos microcristalites, que pode ser expressa em função da densidade do grafite ($D_{graf.}$) na forma :

$$D_{mc} = D_{graf.} \cdot [d(002)_{graf.} / d(002)] \quad (3.8)$$

O valor de X na expressão (3.7) pode ser portanto explicitado como:

$$X = [D_{eg(l.c.)} / D_{graf.}] \cdot [d(002) / d(002)_{graf.}] \quad (3.9)$$

(para altas TTT)

K é então determinado pelo primeiro método, comparando o valor de X dado pela expressão (3.9) acima com o da equação (3.6). Utilizando-se os valores dos parâmetros da amostra com TTT mais elevada (a de 2200°C), fornecidos no Apêndice A.1, e os valores de densidade mostrados na tabela 3.1, obtém-se:

$$K = 1.3 \times 10^3 \text{ Å}^6 \quad (3.10)$$

Tabela 3.1 - Densidades do grafite [66] e do endocarpo de babaçu com TTT de 2200°C [da seção A.2.5]

Material	Densidade verdadeira (g/cm ³)
Grafite	2,26 ⁺
End. de babaçu (TTT=2200°C)	[1,38 ± 0,01]* 1,29§

⁺ igual à densidade do monocristal (D_{graf.})

* equivalente à densidade da estrutura granular (o fluido não penetra na fase microporosa, confira seção A.2.5)

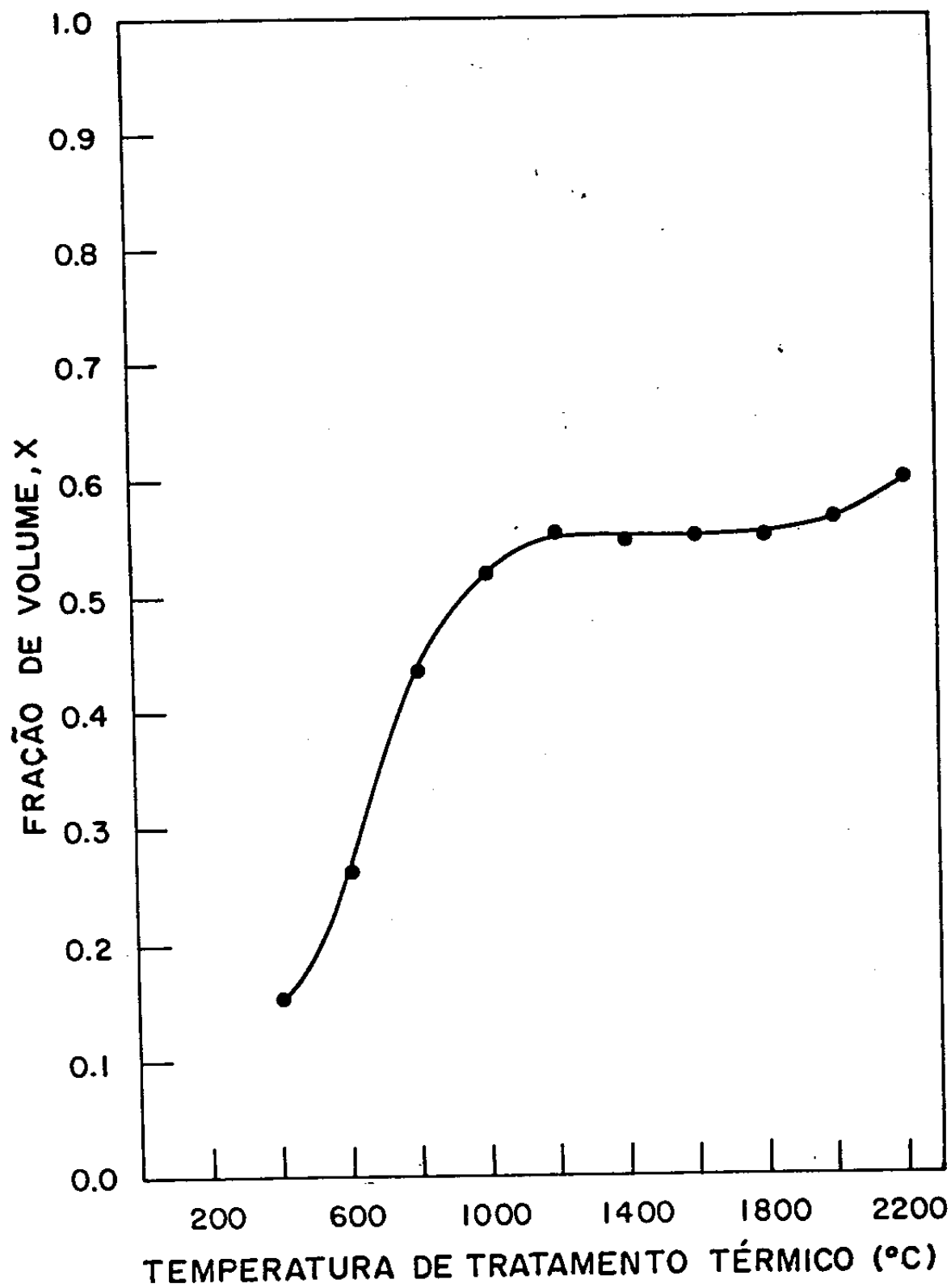
§ valor livre de cinzas (D_{eg(l.c.)})

A determinação de K pelo segundo método poderia ser feita, por exemplo, utilizando-se a dependência funcional da resistividade elétrica com X (seção 3.3). Foram feitos cálculos numéricos para esse método e o valor obtido para K foi comparável com o do primeiro.

Com o valor de K dado por (3.10) e com os parâmetros estruturais obtidos no Apêndice A.1 com as técnicas de difração de raios-X e espalhamento de raios-X a baixo ângulo, pode-se agora com a expressão (3.6) explicitar toda dependência de X com a TTT. O resultado é mostrado na Figura 3.1. Observa-se que X tem um acréscimo contínuo até a TTT de 1200°C, onde atinge um platô, permanecendo constante até 1900°C, para em seguida sofrer um novo acréscimo. Estas características são refletidas em certas propriedades do material, como resistividade elétrica, que será analisada na próxima seção.

(anverso)

Figura 3.1 - Fração de volume, X , da fase condutora da estrutura granular em função da temperatura de tratamento térmico (TTT) para o endocarpo de babaçu



3.3 - Modelo granular e teoria de percolação para a determinação da resistividade elétrica de materiais carbonosos em função da temperatura de tratamento térmico

Para sistemas contendo misturas randômicas de espécies condutoras e não condutoras a resistividade elétrica é função da fração de volume X da fase condutora e tem o seguinte comportamento típico. Para $X=0$, a resistividade tem o valor da fase isolante, e vai decrescendo lentamente até que um limiar é atingido. Então, ocorre uma queda abrupta, sendo que após passar uma fração de volume crítica (X_c) o decrescimento vai tornando-se progressivamente mais lento. Para $X=1$ a resistividade atinge o valor da fase condutora. Dentre os modelos e tratamentos usados para analisar-se este problema, a teoria de percolação é considerada a mais convincente [67]. Ela prediz que a resistividade elétrica ($\rho(X)$), para frações de volume acima de X_c , tem a dependência [68,69]:

$$\rho(X)/\rho_1 = (X-X_c)^{-t} \quad (3.11)$$

onde ρ_1 é da ordem da resistividade da fase condutora e t é um expoente característico cujo valor para sistemas 3D é próximo de 2,0 [70].

Deve ser mencionado que diferentemente de t , a fração de volume crítica X_c , varia sensivelmente de um sistema experimental para outro. A partir dos dados reportados por Clarke et al.

[67], observa-se que X_c assume valores de 0,07 a 0,75 . Embora existam cálculos teóricos de X_c para sistemas de redes ideais, que dependem apenas da dimensionalidade (2D ou 3D), do fator de empacotamento é do número de coordenação [71,72], Pike e Seager [73] concluíram que a aplicação destes cálculos para sistemas reais tem de ser feita com precaução. Quando os detalhes da microestrutura do material não são levados em conta os valores de X_c podem ser inacurados. Entretanto, o ponto mais importante é que X_c realmente existe e pode ser visto como uma constante característica de cada sistema estrutural particular [74].

Para $X \lesssim X_c$, no limiar de percolação, quando a queda da resistividade é abrupta, seu comportamento para muitos sistemas experimentais reais [21,75-78] pode ser expresso como uma exponencial decrescente

$$\rho(X)/\rho_1 = 10^{-A \cdot X + B} \quad (3.12)$$

onde B é uma constante de normalização e A uma constante que representa a inclinação da queda abrupta da resistividade num gráfico logarítmico dos dados. Como A depende da microestrutura particular do sistema [77], sua determinação permite a comparação entre os vários sistemas reais na região de limiar.

O ponto de junção dos dois domínios não pode ser tomado em $X = X_c$, pois a equação (3.11) diverge para este valor, mas acima de X_c . A partir da análise dos resultados dentro do domínio de validade de (3.11) mostrados em [67,74], observa-se

que esse ponto é tal que $\rho(X)/\rho_1$ fica entre 10^2 e 10^4 . O ponto de junção exato pode ser determinado, em conjunto com os valores de A e B, fitando a expressão teórica (3.12) aos pontos experimentais e satisfazendo as condições de continuidade de $\rho(X)$ e da sua derivada primeira.

A aplicação da teoria aos materiais carbonosos tratados termicamente deve ser feita com dois comentários adicionais. Em primeiro lugar o caso limite de $X = 1$, corresponderia a uma matriz carbonosa equivalente ao grafite policristalino, que inclusive apresenta uma meso e macroporosidade que é da ordem da dos materiais carbonosos tratados termicamente [79], o que corrobora a não inclusão dos meso e macroporos na estrutura granular e por consequência no cálculo de X. Em segundo lugar deve ser observado que a distância interplanar dos microcristalites é um pouco maior que a do grafite. Esta pequena variação pode ser levada em conta nas equações (3.11) e (3.12), tomando-se:

$$\rho_1 = \rho_1'' \cdot [d(002)/d(002)_{\text{graf.}}] \quad (3.13)$$

onde ρ_1'' é uma constante cujo valor é da ordem da resistividade do grafite policristalino.

Utilizando-se os valores de X em função da TTT calculados na seção anterior (Figura 3.1), o comportamento da resistividade elétrica do endocarpo de babaçu (Figura A.12) pode ser agora analisado no contexto das equações (3.11) e (3.12).

Os valores da fração de volume crítica X_c e de ρ_1'' são obtidos a partir de um ajuste por mínimos quadrados da expressão teórica (3.11) com $t=2.0$ aos dados experimentais. Apenas as amostras com $TTT \geq 700^\circ\text{C}$ são utilizadas, pois para as outras tem-se $\rho(X)/\rho_1 > 10^4$, ou seja, elas estão fora do domínio de validade de (3.11). Os cálculos numéricos foram feitos num microcomputador de 64 kbytes (Itautec I-7000), obtendo-se :

$$X_c = 0,32$$

$$\text{e } \rho_1'' = 4,2 \times 10^{-4} \Omega.\text{cm}$$

Os parâmetros A e B são obtidos através de um ajuste por mínimos quadrados, semelhante ao anterior, utilizando-se a equação (3.12) e os valores de resistividade das amostras com $TTT < 700^\circ\text{C}$, juntamente com as condições de continuidade de $\rho(X)$ e de sua derivada no ponto de junção dos dois domínios. Os valores obtidos são:

$$A = 49$$

$$B = 20,1$$

com o ponto de junção em: $\rho(X)/\rho_1 = 10^{3,5}$

Os valores obtidos para X_c , ρ_1'' , A e para $[\rho(X)/\rho_1]$ no ponto de junção estão em boa concordância com os dados de teoria de percolação que são fornecidos ou podem ser calculados da

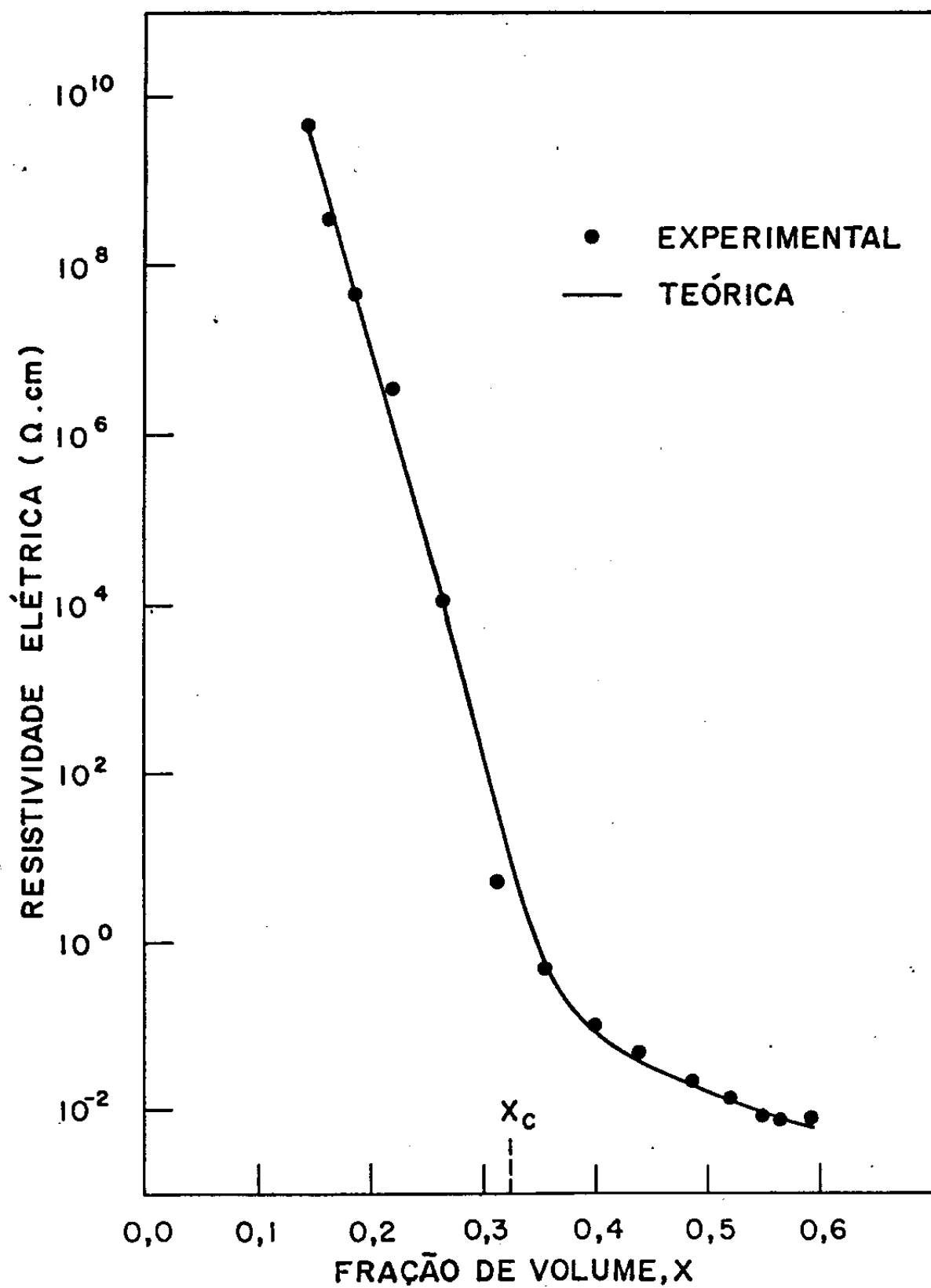
literatura para outros tipos de materiais [21,67,74-77]. Além do mais o valor de X_c , aqui calculado, corresponde a uma TTT crítica de 660°C , que situa-se dentro da faixa estimada por Carmona e Delhaes em 1978 [20].

Finalmente, a resistividade elétrica teórica, dada por (3.11) e (3.12) em seus respectivos domínios torna-se conhecida e é mostrada em função de X na Figura 3.2. Os pontos experimentais são também dispostos nesta figura. Pode-se observar que a teoria fita bem o comportamento experimental, havendo apenas uma maior discrepância na região em torno do encontro dos dois domínios.

Estes resultados configuram a validade de (3.6) e mostram que o comportamento da resistividade elétrica em função da TTT nos materiais carbonosos pode ser descrito como uma transição de percolação, com o mecanismo de condução eletrônica se processando na estrutura granular do material com o envolvimento de microcristalites e microporos.

(anverso)

Figura 3.2 - Resistividade elétrica experimental e teórica do endocarpo de babaçu tratado termicamente em função da fração de volume X



3.4 - Ressonância de spin eletrônico (RSE) e sua conexão com as mudanças estruturais

Os experimentos de RSE são particularmente sensíveis à resistividade elétrica dos materiais estudados. A partir dos valores de resistividade do endocarpo de babaçu tratado termicamente [79], é fornecido na Tabela 3.2 o comprimento de penetração da microonda (δ) em função da temperatura de tratamento térmico (TTT). Para levar em conta este aspecto, os experimentos foram desenvolvidos em amostras com partículas de diâmetro $\phi < \delta$ e $\phi > \delta$.

Os resultados obtidos indicaram que a RSE no endocarpo de babaçu pode ser separada em três regiões, em função da TTT. A primeira para as temperaturas inferiores a 650°C; a segunda para as temperaturas entre 700 e 1300°C; e a terceira para as temperaturas superiores a 1300°C.

Na Figura 3.3 são mostrados os espectros característicos obtidos nas três regiões. Nas Figuras 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7, são mostrados, respectivamente, os valores à temperatura ambiente da susceptibilidade magnética RSE de spins desemparelhados (χ), da largura de linha pico a pico (W) e do fator g em função da TTT, com cada gráfico cobrindo toda a extensão de TTT das três regiões.

Tabela 3.2 - Comprimento de penetração da microonda (δ)* no endocarpo de babaçu tratado termicamente para a frequência de 9,16 GHz.

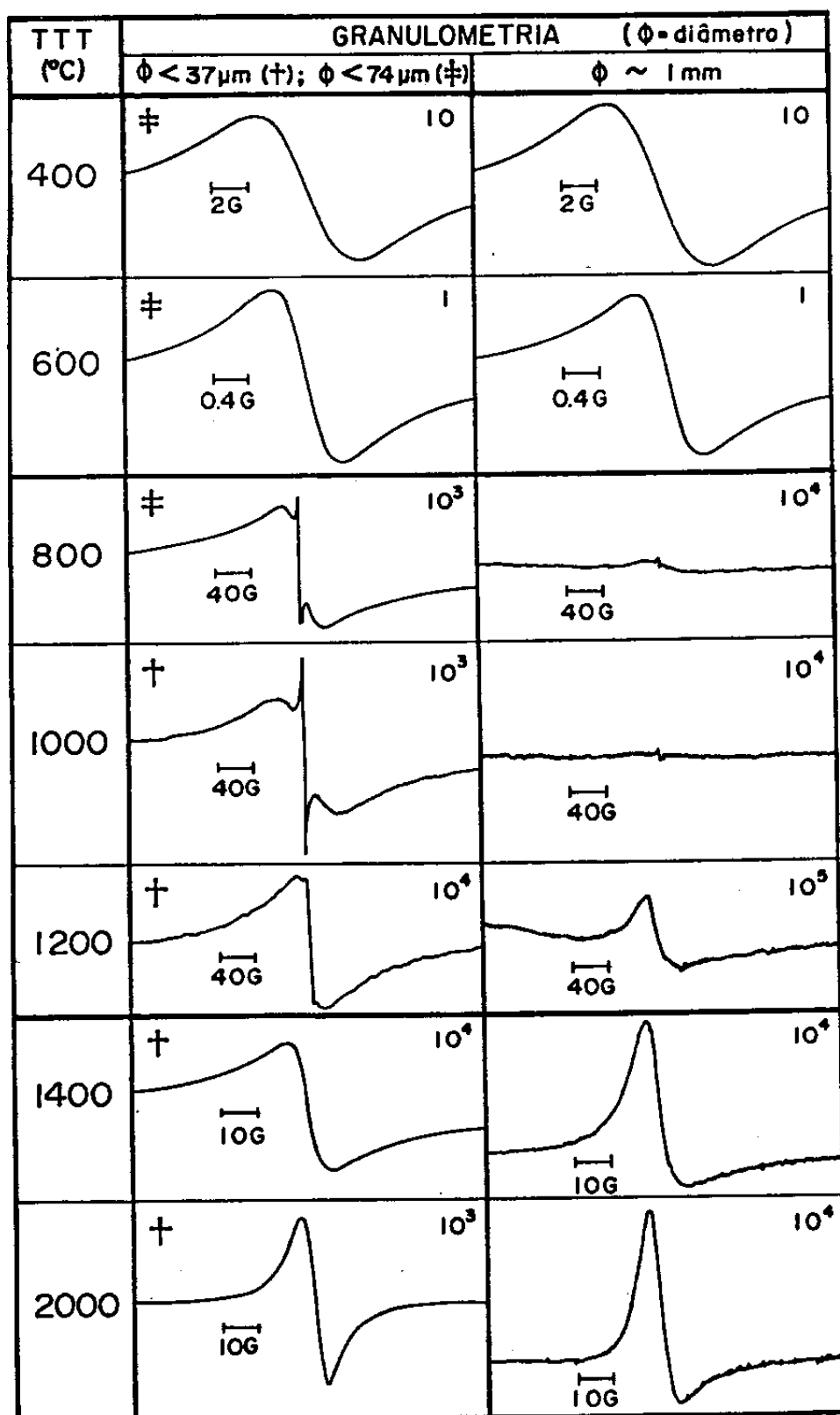
TTT	Comprimento de penetração , δ	
(°C)	(m)	
----- -----		
300	>100	
400	35	
500	3,5	
600	57×10^{-3}	
700	0.35×10^{-3}	
800	0.11×10^{-3}	
900	77×10^{-6}	
1000	60×10^{-6}	
1200	47×10^{-6}	
1400	47×10^{-6}	
1600	46×10^{-6}	
2200	45×10^{-6}	

* $\delta = (\rho / \pi \mu_0 f)^{1/2}$, onde ρ é a resistividade elétrica,
 μ_0 a permeabilidade magnética e f a frequência.

(anverso)

Figura 3.3 - Espectros característicos de ressonância de spin eletônico (RSE) do endocarpo de babaçu tratado termicamente

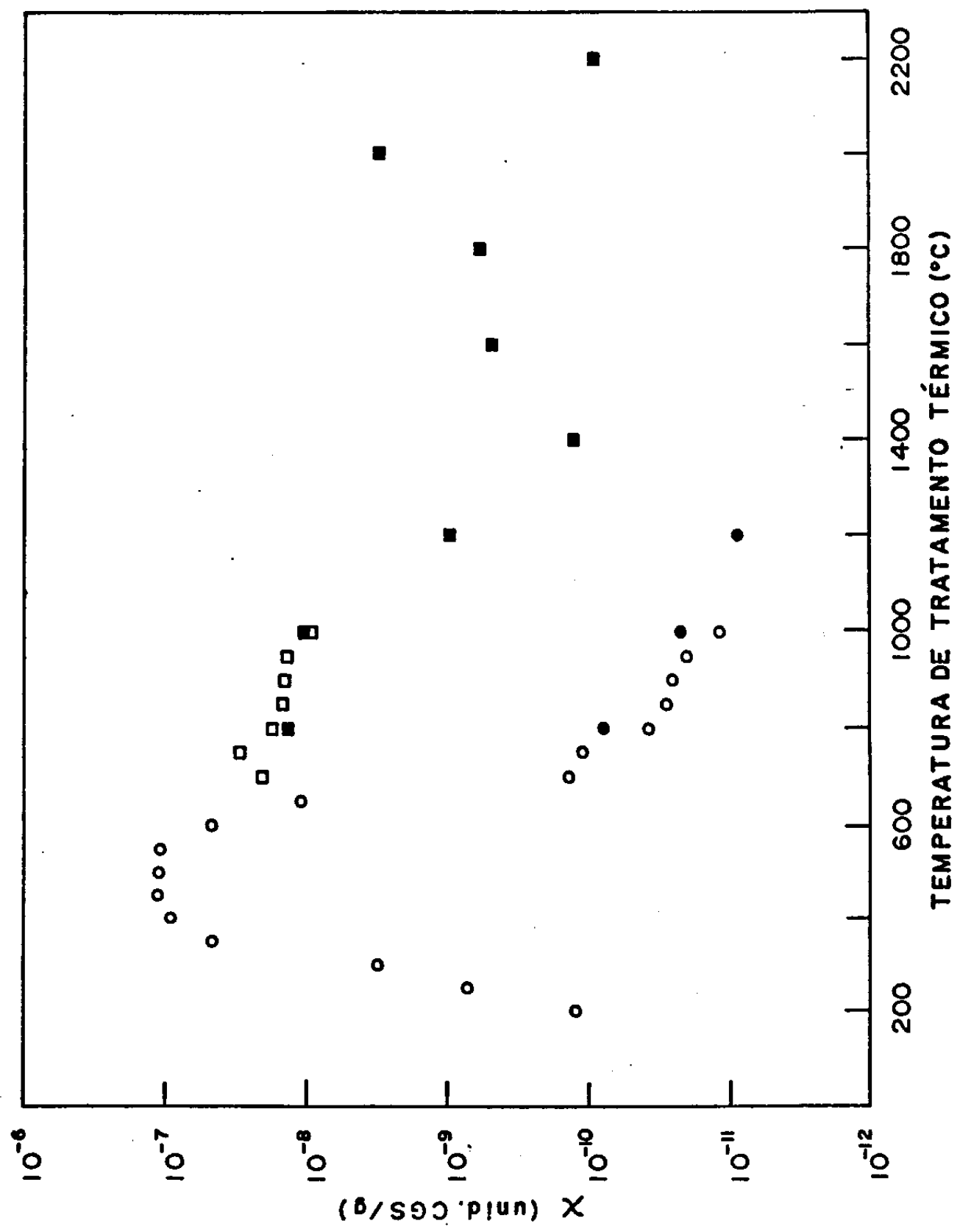
(no canto superior direito de cada espectro está indicada a ordem de grandeza do fator multiplicativo da escala vertical)



(anverso)

Figura 3.4 - Susceptibilidade magnética RSE de spins desemparelhados (%) em função da temperatura de tratamento térmico para o endocarpo de babaçu

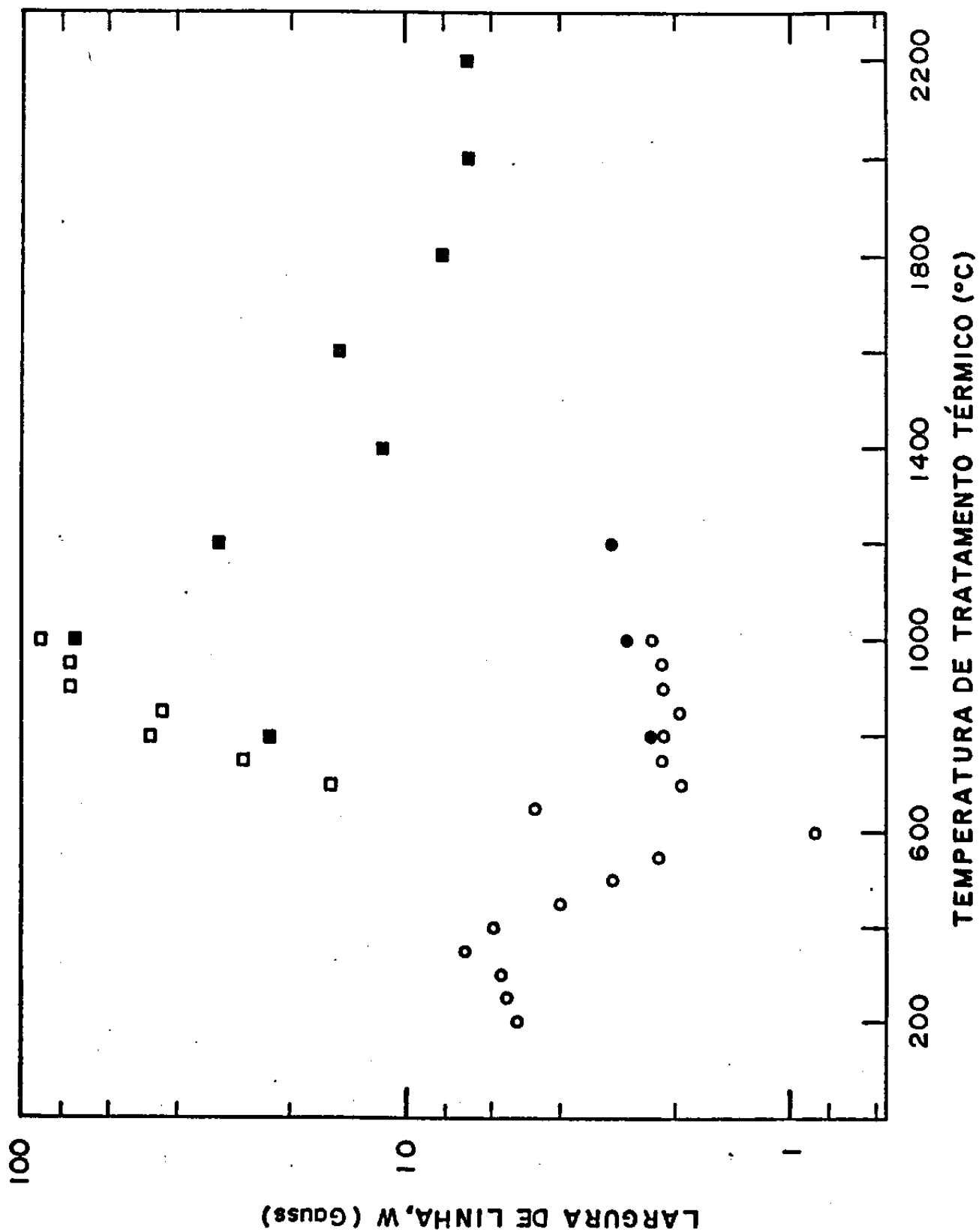
○ □ => $\phi < 74 \mu\text{m}$; ● ■ => $\phi < 37 \mu\text{m}$ (ϕ = diâmetro)



(anverso)

Figura 3.5 - Largura de linha pico a pico (W) em função da temperatura de tratamento térmico para o endocarpo de babaçu

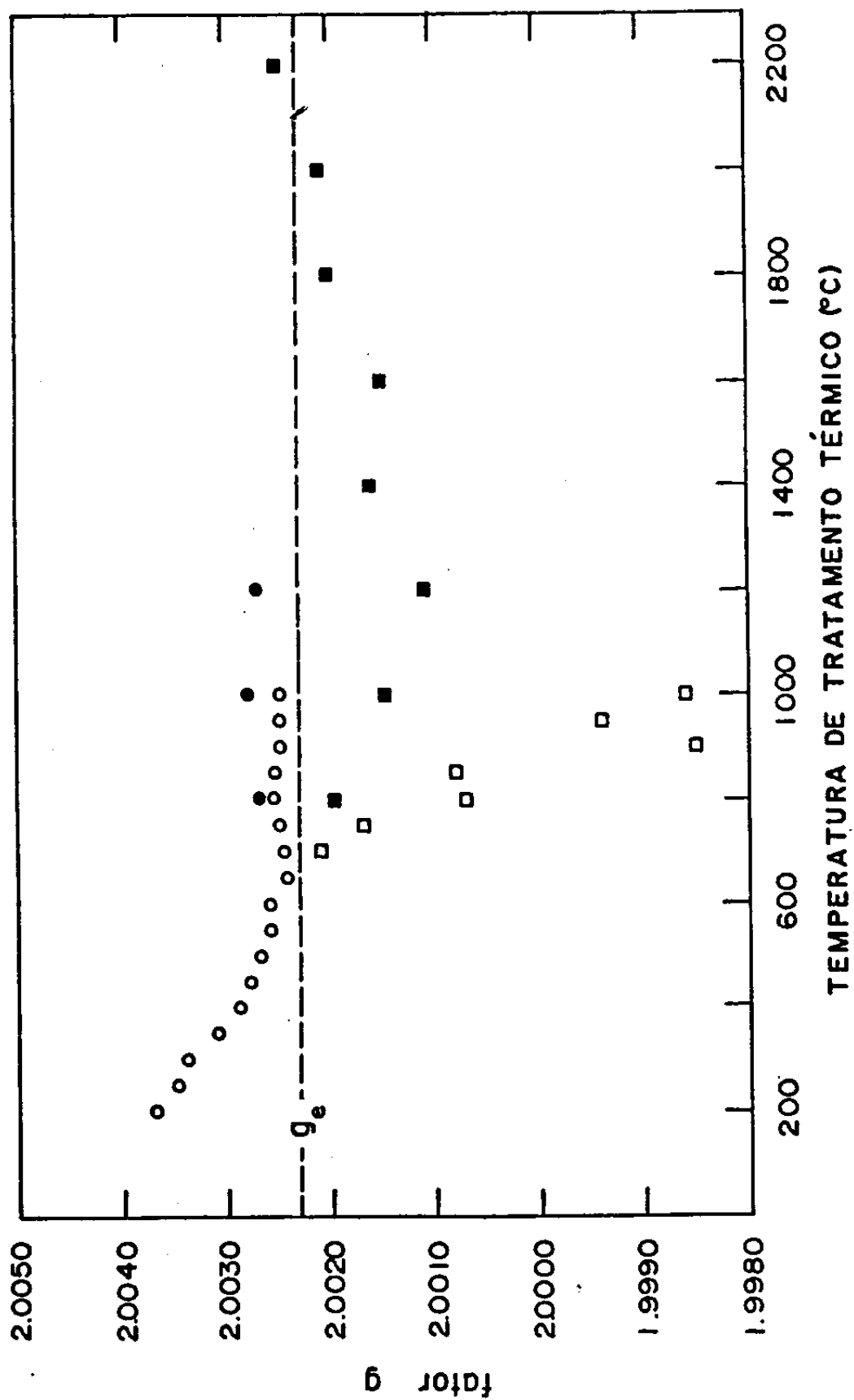
○ □ => $\Phi < 74 \mu\text{m}$; ● ■ => $\Phi < 37 \mu\text{m}$ (Φ = diâmetro)



(anverso)

Figura 3.6 - Fator g em função da temperatura de tratamento
térmico para o endocarpo de babaçu

○ □ $\Rightarrow \phi < 74 \mu\text{m}$; ● ■ $\Rightarrow \phi < 37 \mu\text{m}$ (ϕ = diâmetro)



3.4.1 - Região de TTT inferiores a 650°C

A RSE observada no endocarpo de babaçu nessa faixa de TTT (Figura 3.3) independe da granulometria das amostras. Ela é similar à verificada em outros materiais carbonosos [22-24, 80-83] e corresponde à presença de radicais livres orgânicos estáveis. Segundo Lewis e Singer tratam-se de radicais aromáticos tipo π .

Os valores medidos para o fator g (Figura 3.6) são compatíveis com os de radicais puros do tipo mencionado acima. O decréscimo observado em g com a TTT, que passa de 2,0037 para pouco acima do correspondente ao elétron livre ($g_e = 2,0023$) entre 200 e 650°C, é explicado pela diminuição da concentração de oxigênio, que acompanha o tratamento térmico, pois a constante de acoplamento spin-órbita elevada desse hetero-átomo implica em valores maiores para g.

Os valores da largura de linha e sua dependência com a TTT (Figura 3.5) estão relacionados com a interação dipolar spin-prótons e com a interação de troca spin-spin: a primeira explica os valores observados para W até 350°C; e a segunda, através de um processo de "exchange narrowing", que se dá pelo aumento da concentração de centros de spin, é responsável pela grande redução de W de 350 à 600°C, onde atinge valor abaixo de 1 Gauss.

O aumento da susceptibilidade em três ordens de grandeza entre 200 e 400°C (Figura 3.4) está associado à elevação da

concentração de radicais livres, pois já é bem estabelecido [22] que esses centros de spin seguem muito bem a lei de Curie-Weiss [84]:

$$\chi_{cw} = C / (T - \Theta) \quad (3.14)$$

onde T é a temperatura absoluta, Θ é a temperatura de Curie-Weiss, que no caso de materiais carbonosos é bem pequena [20,26], podendo ser tomada como zero [20], e C é a constante de Curie que é dada por $C = N \cdot \mu_B^2 \cdot g^2 \cdot J(J+1) / 3k$, onde N é o número de centros de spins de momento angular J e momento magnético $g \cdot J \cdot \mu_B$, μ_B é o magneton de Bohr e k a constante de Boltzman. Como para os radicais livres $J=1/2$ pode-se determinar a concentração de radicais (N), que atinge valores em torno de 4×10^{19} spin/g na TTT de 400°C. O aumento verificado na concentração, que corresponde a um intenso processo de formação de radicais, ocorre justamente quando o material carbonoso sofre sua maior variação de massa, caracterizada por uma grande saída de compostos voláteis e compostos condensáveis à temperatura ambiente. O máximo observado entre 400 e 550°C indica que a formação de novos radicais se reduz, anulando-se ou sendo igual à recombinação. A diminuição observada a partir de 550°C indica que a recombinação de radicais se sobrepõe à formação. Estas regiões são muito importantes, pois são aí que os radicais livres desempenham os papéis que ensejam os primeiros passos do fenômeno da carbonização, através de processos de poli-

merização [23,24,65], diretamente relacionados com o aumento da dimensão L_a dos planos grafíticos e também a outras propriedades físicas do material, como o módulo de elasticidade [seção 3.5].

3.4.2 - Região de TTT entre 700 e 1300°C

As baixas intensidades dos espectros das amostras macroscópicas nesta faixa de TTT (Figura 3.3), com a não observância de um sinal dysoniano, indica que a ressonância dos portadores de cargas livres está de certo modo bloqueada. Esse fenômeno pode ser explicado de forma especial para o endocarpo de babaçu tratado termicamente, como devido ao "efeito silício" [85], pois o teor de cinzas do material nesta faixa de TTT situa-se entre 5 e 8%, sendo 80% dessa fase mineral SiO_2 , que é a substância causadora do efeito. Segundo Singer e Wagoner, acima de 300°C as estruturas do tipo grafite podem reagir com o SiO_2 , formando compostos superficiais ou substitucionais com o Si que produzem efeitos nos experimentos de RSE, como o alargamento das linhas. Conclui-se que no caso do endocarpo de babaçu, o "efeito silício" ocorre a partir do processo de tratamento térmico, onde estas amostras garantidamente passam por temperaturas acima de 300°C, tendo como participantes seu SiO_2 intrínseco e os seus microcristalites. Por outro lado a

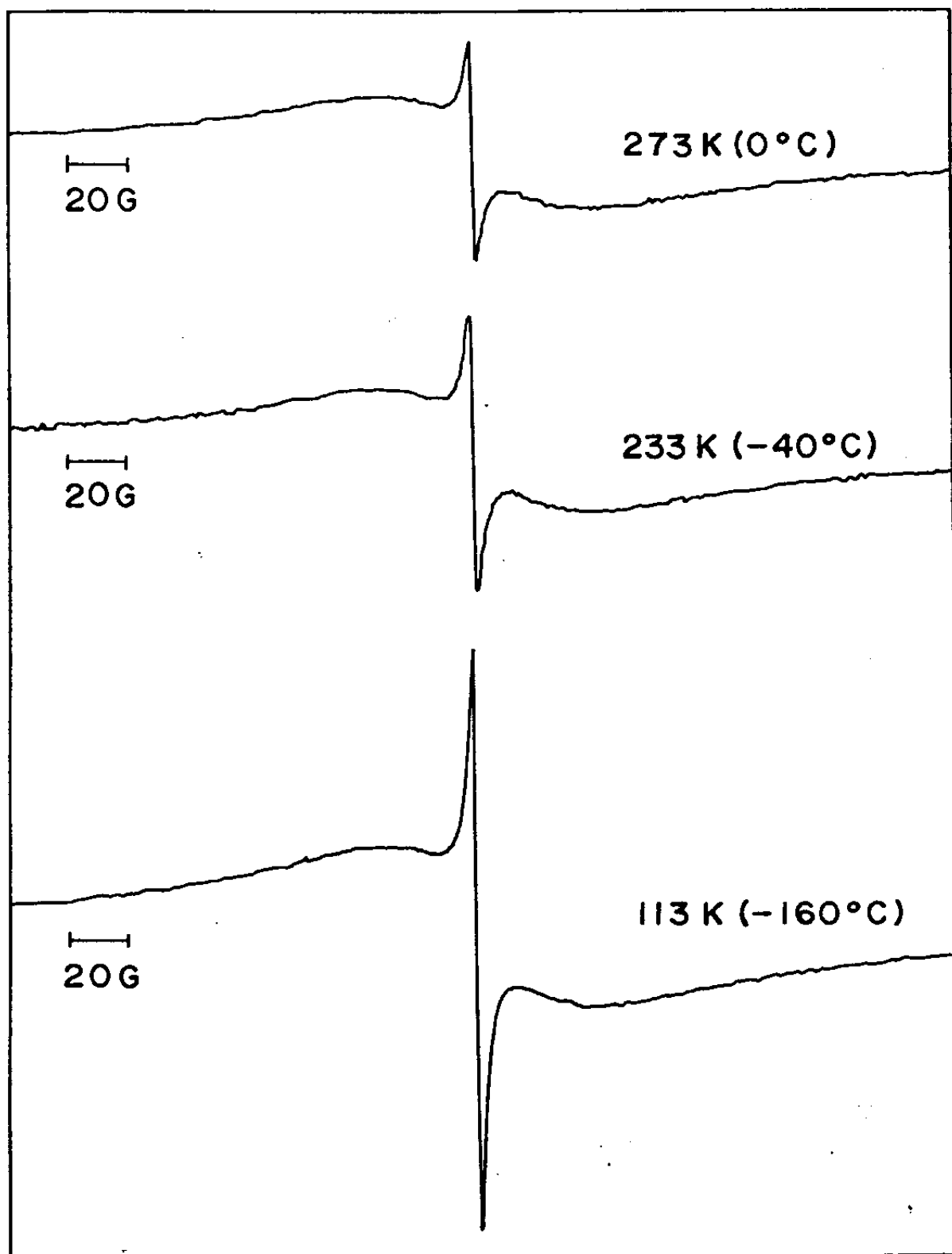
breve elevação e melhoria de definição da linha em 1200°C , que apresenta algumas características assimétricas no eixo vertical como a das linhas dysonianas, mas muito alargada no eixo horizontal, consubstancia a conclusão anterior, pois nessa TTT têm-se ainda o "efeito silício" provocando um alargamento de linha, mas só que em menor proporção que nas TTT anteriores, por estar-se na proximidade de 1300°C , que é a temperatura onde se processa uma transformação estrutural do material, envolvendo seu SiO_2 intrínseco, com reflexos importantes na RSE, que será discutida na seção 3.4.3.

No caso das amostras moídas, os espectros tiveram um comportamento não comum da região de transição, no sentido de serem bem definidos (Figura 3.3). Em cada espectro observou-se sempre a presença de duas linhas de larguras diferentes separáveis, uma fina com largura aproximadamente constante em todo o intervalo (Figura 3.5), e outra mais larga, cuja largura cresce cerca de uma ordem de grandeza até 1000°C , sofrendo um decréscimo a partir daí.

Para a elucidação da natureza dos centros de spin causadores destas duas linhas, além das informações fornecidas à temperatura ambiente pela variação dos valores de χ , W e g com a TTT (Figuras 3.4, 3.5 e 3.6), foram obtidos espectros em função da temperatura, reduzindo-se a mesma até 113 K (-160°C). Na Figura 3.7 é mostrado a evolução dos espectros para uma amostra moída típica desta região (TTT= 1000°C) em três temperaturas diferentes. Observa-se que a intensidade da linha larga

(anverso)

Figura 3.7 - Espectros da amostra de endocarpo de babaçu com
TTT de 1000°C ($\phi < 37 \mu\text{m}$) em três temperaturas
absolutas diferentes
(as escalas verticais apresentam o mesmo fator multiplicativo)



sofre pouca variação, enquanto a estreita apresenta uma grande elevação com a redução da temperatura.

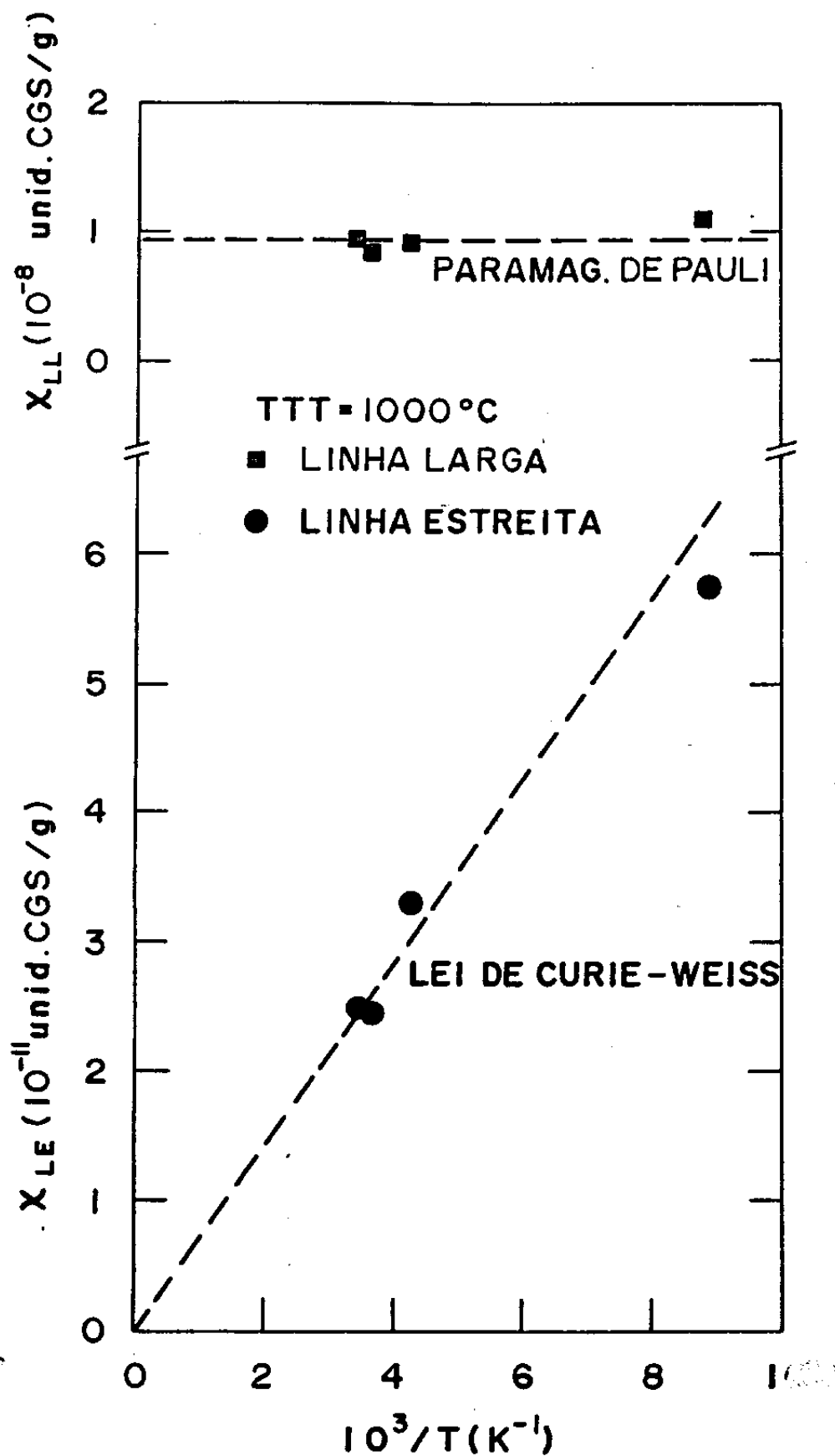
O comportamento da susceptibilidade das duas linhas é mostrado na Figura 3.8 em função do inverso da temperatura. Para verificar-se a contribuição dominante, são inseridos nesta figuras ajustes com a lei de Curie-Weiss (equação (3.14)), que dá uma contribuição inversamente proporcional à temperatura; e com o paramagnetismo de Pauli, que é independente da temperatura na faixa de temperaturas exploradas [31]. Observa-se que a linha estreita tem um comportamento dominante de Curie-Weiss, que é característico de centros de spin localizados, enquanto a mais larga apresenta um comportamento bem próximo ao de Pauli, característico de portadores de cargas livres.

Pode-se agora, com as informações acima e através das informações à temperatura ambiente em função da TTT, concluir sobre a origem das duas linhas.

A linha estreita corresponde a centros de spins desemparelhados localizados associados a radicais livres remanescentes, cuja concentração se reduz gradativamente com o tratamento térmico. Note-se que a largura de linha aproximadamente constante (Figura 3.5) e o fator g também constante e pouco acima de g_e (Figura 3.6), independentes portanto do aumento da condutividade elétrica e do "efeito silício", corroboram esta conclusão.

(anverso)

Figura 3.8 - Susceptibilidade magnética de spins da linha estreita (χ_{LE}) e da linha larga (χ_{LL}) para a amostra de endocarpo de babaçu com TTT de 1000°C ($\phi < 37 \mu\text{m}$) em função do inverso da temperatura absoluta



Já a linha mais larga corresponde a uma componente dominante devido a portadores de cargas livres dos microcristalites tipo grafite do material. A elevação de W dessa linha larga com a TTT (Figura 3.5) é explicada pelo alargamento de linha provocado pelo "efeito silício", que é proporcional à TTT [25] e se circunscreve aos microcristalites, onde justamente se situam os portadores de cargas livres. O decréscimo observado em W da linha larga em 1200°C , embora paradoxalmente ocorra numa TTT mais elevada, pode ser explicado e inclusive confirma a hipótese feita anteriormente, indicando que ele tem a mesma causa que a de melhoria de definição da linha das amostras macroscópicas em 1200°C , ou seja: redução de atuação do "efeito silício" pela sua vizinhança com 1300°C , como será analisado na próxima seção.

3.4.3 - Região de TTT superiores a 1300°C

O reaparecimento pleno da RSE das amostras macroscópicas nas TTT superiores a 1300°C (Figura 4.3) está em parte relacionado com o "efeito silício", só que de forma inversa à anterior. Em torno de 1300°C o endocarpo de babaçu sofre uma mudança estrutural, caracterizada pela transformação do seu SiO_2 intrínseco em carbetos de silício cristalino fase β ($\beta\text{-SiC}$) [8], sendo que isto ocorre de forma que não acontece difusão de

nenhuma quantidade apreciável de Si para as posições anteriores, em virtude do resfriamento rápido da amostra após o tratamento térmico [85], portanto a ressonância dos portadores de cargas livres dos microcristalites grafiticos pode ser plenamente observada. A forma dysoniana das linhas consubstancia esse fato, indicando que a ressonância observada tem uma participação fundamental dos portadores de cargas livres, como é requerido pela teoria de Dyson [86,87]. Essa teoria também explica a diferença entre a forma de linha das amostras macroscópicas (dysonianas) e das amostras moídas (lorentzianas). O primeiro caso ocorre devido a $\Phi \gg \delta$ e o segundo devido a $\Phi < \delta$.

Pode-se portanto concluir que essa linha é uma continuação da linha larga obtida em toda região de transição, como pode ser observado pela análise das Figuras 3.3 - 3.6 em conjunto com as informações anteriores referentes ao aparecimento e a posterior extinção do "efeito silício" com o tratamento térmico.

Deve-se finalmente acrescentar, que em vários trabalhos [26-31,88] são apresentadas indicações de que o comportamento da RSE dos portadores de cargas livres de materiais carbonosos, estejam associados às suas interações com defeitos de rede dos microcristalites, impurezas e também a mudanças estruturais que acontecem no material. Com relação ao endocarpo de babaçu o fato concreto a se apresentar neste trabalho é o papel de destaque desempenhado pelo "efeito silício".

3.5 - Modelo granular com a influência das ligações-cruzadas para a determinação do módulo de elasticidade em função da temperatura de tratamento térmico

Como foi explicitado anteriormente a matriz carbonosa que pretende-se aqui determinar o módulo, é composta por duas partes: pela **estrutura granular** (microcristalites, ligações-cruzadas e microporos), com módulo E_{eg} e fração de volume V_{eg} ; e pelos **meso e macroporos**, que formam uma fase porosa aberta com módulo nulo e fração de volume V_{pa} (onde $V_{pa} = 1 - V_{eg}$).

Os primeiros limites para o módulo de elasticidade de um material heterogêneo, composto por duas fases (ou mais) uniformes e isotrópicas, foram estabelecidos por Paul [89], que obteve uma expressão (equação (21) de [89]), que correlaciona muito bem seus valores experimentais de módulo. Utilizando-se esta expressão para a matriz carbonosa, obtem-se:

$$E = A \cdot E_{eg} \quad (3.15)$$

onde A é um fator multiplicativo que fica dado por:

$$A = \frac{1 - (1 - V_{eg})^{2/3}}{1 - (1 - V_{eg})^{1/3} \cdot [1 - (1 - V_{eg})^{1/3}]} \quad (3.16)$$

No caso de se ter alta concentração relativa de V_{eg} a equação (3.16) pode ser escrita como:

$$A = V_{eg} - (1-V_{eg})^{4/3} \cdot [1 - (1-V_{eg})^{1/3}] \quad (3.17)$$

(para $V_{eg}/V_{pa} \gg 1$)

Outro caso que vale a pena ser analisado é o do limite superior do módulo (equação (1) de [89]), onde obtem-se simplesmente: $A = V_{eg}$, ou seja, o fator A se resume a apenas o primeiro termo de (3.17). O fator A também se resume à V_{eg} caso seja empregada a regra das misturas para fases conjugadas em paralelo [90], o que em nosso caso seria teoricamente exato se os meso e macroporos fossem paralelos à direção de aplicação da carga. De qualquer forma os valores experimentais de módulo de materiais heterogêneos [89,91] diferem no máximo em 15% em relação à solução de limite superior do módulo, portanto pode-se afirmar, embora não seja direto ao observar-se a primeira vista na equação (3.16), que o fator A é aproximadamente proporcional a V_{eg} .

Há muito tempo vem sendo mencionado o papel importante desempenhado pelas ligações-cruzadas nas propriedades mecânicas de materiais carbonosos [1, 7, 11, 35], sendo que recentemente vem sendo enfatizado o tratamento de carvões como uma rede polimérica macromolecular tridimensional, com alto caráter de ligações-cruzadas [4, 9, 10, 57, 92-95].

Para se estudar a elasticidade de um sistema randômico, como num certo sentido pode ser encarada a rede polimérica, empregando-se um modelo randômico geral [96] tem-se que descrever o sistema por partículas massivas pontuais no espaço com localização randômica, conectadas aleatoriamente por molas com constantes de mola aleatórias. Entretanto este modelo geral com tantos parâmetros é intratável [96]. Consequentemente são analisados na literatura modelos efetivos, onde são feitas certas considerações, como por exemplo o modelo pseudo-aleatório [96], onde são consideradas molas apenas entre os primeiros vizinhos e com igual constante de mola. São também considerados certos casos particulares de rede, como a rede cúbica de face centrada [97], tratada teoricamente como uma transição de percolação na rede elástica.

No modelo proposto aqui as ligações-cruzadas terão a importância enfatizada nas referências [1,4,11,7,9-12,35,57, 92-95], mas será também levado em conta a presença dos microcristalites na estrutura granular. Portanto as partículas massivas, ao invés de serem pontuais, terão dimensão. Utilizando-se um modelo com rede cúbica simples, é mostrada na Figura 3.9 a estrutura granular efetiva. No modelo as "partículas" de dimensão efetiva L correspondem aos microcristalites, sendo L dado por:

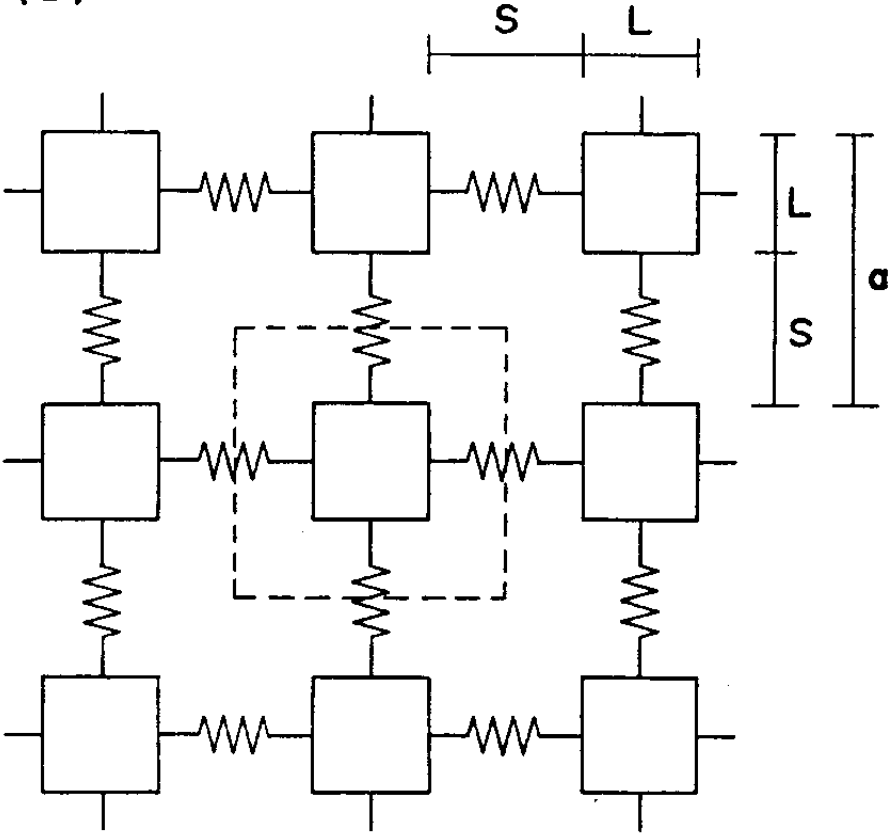
$$L = [(\pi/4) L_a^2 L_c]^{1/3} \quad (3.18)$$

(anverso)

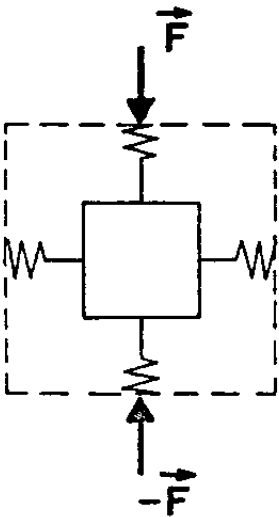
Figura 3.9 - Desenho esquemático da estrutura granular efetiva
para a determinação do módulo de elasticidade

- (a) Corte bidimensional
- (b) Cella unitária com esforço na direção vertical

(a)



(b)



onde L_a é a diâmetro médio dos planos tipo grafite e L_c a espessura do conjunto de planos que formam o microcristalite; as molas entre os microcristalites, consideradas apenas entre os primeiros vizinhos de comprimento S , correspondem às ligações-cruzadas; finalmente os espaços vazios entre "partículas" (microcristalites) e molas (ligações-cruzadas) correspondem aos microporos.

Se a estrutura granular for submetida a um esforço na direção vertical, uma cela unitária pode ser representada como mostra a Figura 3.9 b). Para pequenas deformações dentro do regime elástico do material, a lei de Hooke, expressa em termos de força (F), pode ser escrita como:

$$F = K (a - a') \quad (3.19a)$$

$$\text{ou ainda:} \quad F/a^2 = (K/a) \cdot [(a - a')/a] \quad (3.19b)$$

onde $(a - a')$ é a variação de comprimento da cela unitária, e K a constante elástica equivalente da associação em série das duas semi-molas de comprimento $S/2$ com o microcristalite.

A expressão (3.19b) corresponde à lei de Hooke expressa em termos de tensão e deformação. Portanto o módulo de elasticidade da estrutura granular é dado por:

$$E_{eg} = K/a \quad (3.20)$$

Como poderia ser esperado, a equação (3.20) corresponde exatamente ao coeficiente de rigidez ("stiffness") c_{11} de uma rede cúbica, que dá o módulo de elasticidade na direção de um dos eixos principais (confira, por exemplo, a equação (4.34) de [98]).

Para determinar-se K serão feitas algumas considerações sobre os microcristalites. Sabe-se que o módulo de elasticidade do grafite monocristalino [7,99,100], que tem alta anisotropia, é cerca de uma a três ordens de grandeza mais elevado que o dos materiais carbonosos sólidos tratados termicamente [32-34], incluindo-se até o grafite policristalino [99,100]. Embora estes valores numéricos refiram-se a monocristais com alto grau de perfeição, observa-se que monocristais pequenos pouco perfeitos apresentam altos valores de módulo [7,35]. Portanto, como aproximação, os microcristalites serão considerados corpos rígidos na estrutura granular, e assim o valor de K reduz-se ao da associação em série das duas semi-molas, que equivale ao de uma mola com comprimento S .

Já que as molas representam ligações-cruzadas entre microcristalites vizinhos, pode-se escrever (lembrando-se da expressão que fornece o resultado da associação em paralelo de molas):

$$K = N_{1c} k \quad (3.21)$$

onde N_{1c} é o número médio de ligações-cruzadas entre microcristalites vizinhos e k a constante média equivalente de uma única ligação.

Desde que o aumento dos planos do tipo grafite (aumento de L_a) com a TTT, pode ocorrer com a absorção de átomos de carbono ou mesmo núcleos aromáticos das ligações-cruzadas, este aumento se processa às expensas das extensões dessas ligações, pode-se portanto propor que as molas possuam constante k função apenas do comprimento S . Pode-se então escrever:

$$k = B/S \quad (3.22)$$

onde B é uma constante com dimensão de força.

Para determinar-se a variação do número médio N_{1c} de ligações-cruzadas entre microcristalites vizinhos é conveniente analisar-se primeiro a variação do número de microcristalites.

Considerando-se que: i) como foi mostrado na seção 3.2, embora a dimensão L_a dos planos grafíticos aumente, o número N_{mc} de microcristalites por unidade de volume, que é dado pela expressão (3.3), permanece constante numa extensa faixa de TTT (apenas a partir de 1000°C e principalmente em temperaturas mais elevadas este número começa a decrescer); ii) a perda de massa com o tratamento térmico, principalmente para as temperaturas superiores a 500°C, é pequena [37,101]; iii) as ligações-cruzadas apresentam grande estabilidade [11] (elas saem de uma face de um microcristalite e atingem outra face de outro

microcristalite), pode-se então assumir que o número de ligações permanece constante enquanto o número de microcristalites também o for. Portanto N_{lc} só começa a variar quando N_{mc} também o fizer.

Para determinar-se uma relação geral entre N_{lc} e N_{mc} será inicialmente examinado o caso em que os microcristalites se coalescem aos pares, ou seja, que N_{mc} passe de um valor inicial N_{mc_i} para um final: $N_{mc} = (N_{mc_i}/2)$ (no caso do endocarpo de babaçu isto acontece em torno da TTT de 2100°C). Com o decréscimo de N_{mc} , N_{lc} tende a aumentar, pois ao se juntar dois microcristalites o número de faces, em relação às faces iniciais aumenta de 6 para 10 (não são 12 pois se perdem 2 faces na coalescência). Sendo assim N_{lc} passa de um valor constante inicial N_{lc_i} para um valor final: $N_{lc} = N_{lc_i} \cdot (10/6) = N_{lc_i} \cdot (5/3)$.

O raciocínio anterior pode ser generalizado para o caso onde N_{lc} é dado por:

$$N_{lc} = N_{lc_i} (5/3)^n \quad (3.23)$$

sendo n definido pela relação: $N_{mc}/N_{mc_i} = (1/2)^n$, o que mostra que n corresponde ao número de vezes que o número inicial de microcristalites (N_{mc_i}) se reduz à metade, como numa P.G. decrescente de razão 1/2. Explicitando-se este número obtem-se:

$$n = \log_2 (N_{mc_i}/N_{mc}) \quad (3.24)$$

Utilizando-se a equação (3.3), pode-se escrever:

$$n = \log_2 \left(\left[(L_c / d_{(002)})^i + 1 \right] / \left[(L_c / d_{(002)})_i + 1 \right] \right) \quad (3.25)$$

onde $(L_c / d_{(002)})_i$ corresponde aos valores dos parâmetros numa fase inicial do tratamento térmico. No caso do endocarpo de babaçu esta fase inicial pode ser tomada na faixa de TTT entre 400 e 1000°C, quando a razão $L_c/d_{(002)}$ fica praticamente constante com valor igual a 2.0 .

Substituindo-se (3.20), (3.21), (3.22) e (3.23) em (3.15) o módulo de elasticidade fica:

$$E = A B N_{1c} (5/3)^n / (a S) \quad (3.26)$$

Nesta equação, a e S podem ser colocados em função da dimensão L dos microcristalites e da fração de volume X dos microcristalites na estrutura granular, pois na estrutura granular efetiva S é igual a $(a - L)$ e X equivale a (L^3/a^3) . Portanto:

$$E = C. (5/3)^n. (1/L^2). [X^{2/3} / (1 - X^{1/3})] \quad (3.27)$$

onde nessa expressão falta substituir o valor de X , que pode ser determinado como na seção 3.2. Os valores de L e de n são respectivamente dados pelas expressões (3.18) e (3.25). O fator multiplicativo C é definido por:

$$C = A.B.N_{1C} \quad (3.28)$$

Analisando-se os valores experimentais de meso e macroporosidade de alguns materiais carbonosos [59-63], o que corresponde a analisar a fração de volume V_{pa} , observa-se que embora as densidades dos materiais variem bastante com a TTT, a fração de volume $1-V_{pa}$ ($=V_{eg}$), é elevada e varia no máximo em 10%, ou seja, muito menor que as variações sofridas pelo módulo com o tratamento térmico, que chega a triplicar de valor. Portanto o fator A, que é aproximadamente proporcional a V_{eg} , pode ser considerado em primeira aproximação independente da TTT.

Consequentemente, pelo discutido acima sobre A e como B e N_{1C} são considerados constantes no desenvolvimento, o fator multiplicativo C pode também ser considerado em primeira aproximação como constante.

O fator C, que tem dimensão de tensão x (comprimento)², pode ser interpretado como uma constante característica da estrutura granular de cada material que representa seu respectivo grau de rigidez. Embora seja difícil determinar o valor absoluto de C de forma independente, já está garantido, com a expressão (3.27), o conhecimento sobre a variação relativa do módulo com a TTT. Caso seja possível a determinação de alguns, ou pelo menos um valor experimental do módulo, pode-se estimar o valor de C e assim determinar-se a variação teórica do módulo com a TTT, podendo-se então comparar o comportamento experimental com a previsão teórica.

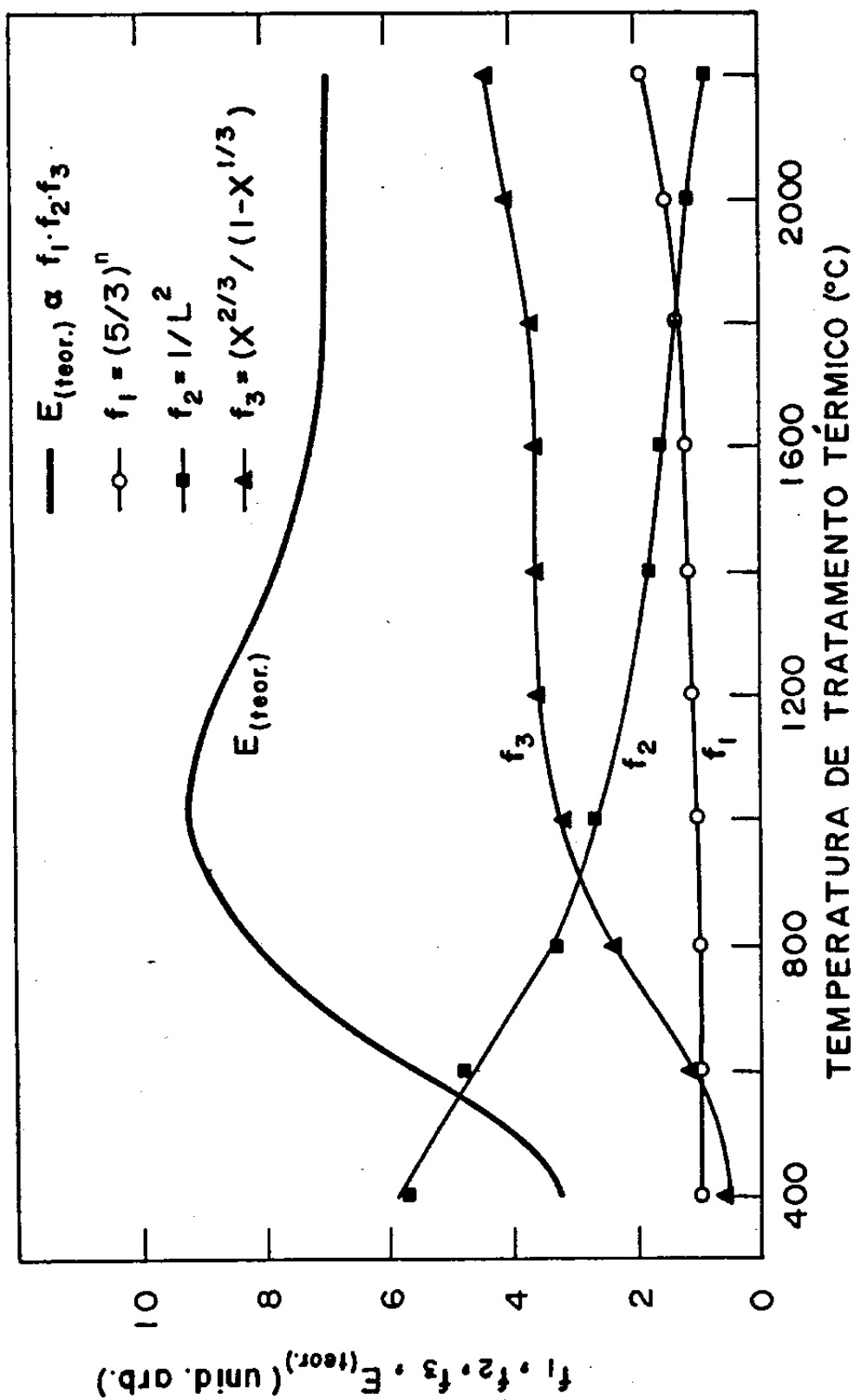
Para o uso da expressão (3.27), os valores dos parâmetros necessários estão dados ou calculados nas seções A.1 e 3.2. Na Figura 3.10 é mostrada a variação do módulo teórico e as contribuições individuais de seus termos multiplicativos $f_1 = (5/3)^n$, $f_2 = 1/L^2$ e $f_3 = X^{2/3}/(1-X^{1/3})$ em função da TTT. Para se obter os valores absolutos do módulo resta apenas o valor do fator C (equação (4.28)), que não pode ser obtido de forma independente, mas sim com alguns ou pelo menos um valor de módulo experimental. Utilizando-se os valores de módulo das amostras com TTT superiores a 700°C (seção A.2), obtém-se:

$$C = (9,7 \pm 0,7) \times 10^{11} \text{ Pa } \delta^2$$

Com o valor médio de C, pode-se agora colocar num gráfico a curva teórica absoluta do módulo em função da TTT. Esta curva é mostrada na Figura 3.11, linha cheia, juntamente com os valores experimentais. Observa-se que a curva teórica consegue reproduzir de forma razoável o comportamento experimental, e em particular o máximo de E que ocorre em torno da TTT de 1000°C. A existência deste máximo, que também ocorre em outros materiais carbonosos sólidos, pode ser entendida pela figura 3.10 em razão da rápida elevação da contribuição do termo f_3 até 900-1000°C que se estabiliza a partir de 1100°C, e do decréscimo da contribuição do termo f_2 , que embora apresente uma taxa de decréscimo menor que a de acréscimo inicial de f_3 , mantém seu decréscimo mesmo acima de 1000-1100°C. Como o termo

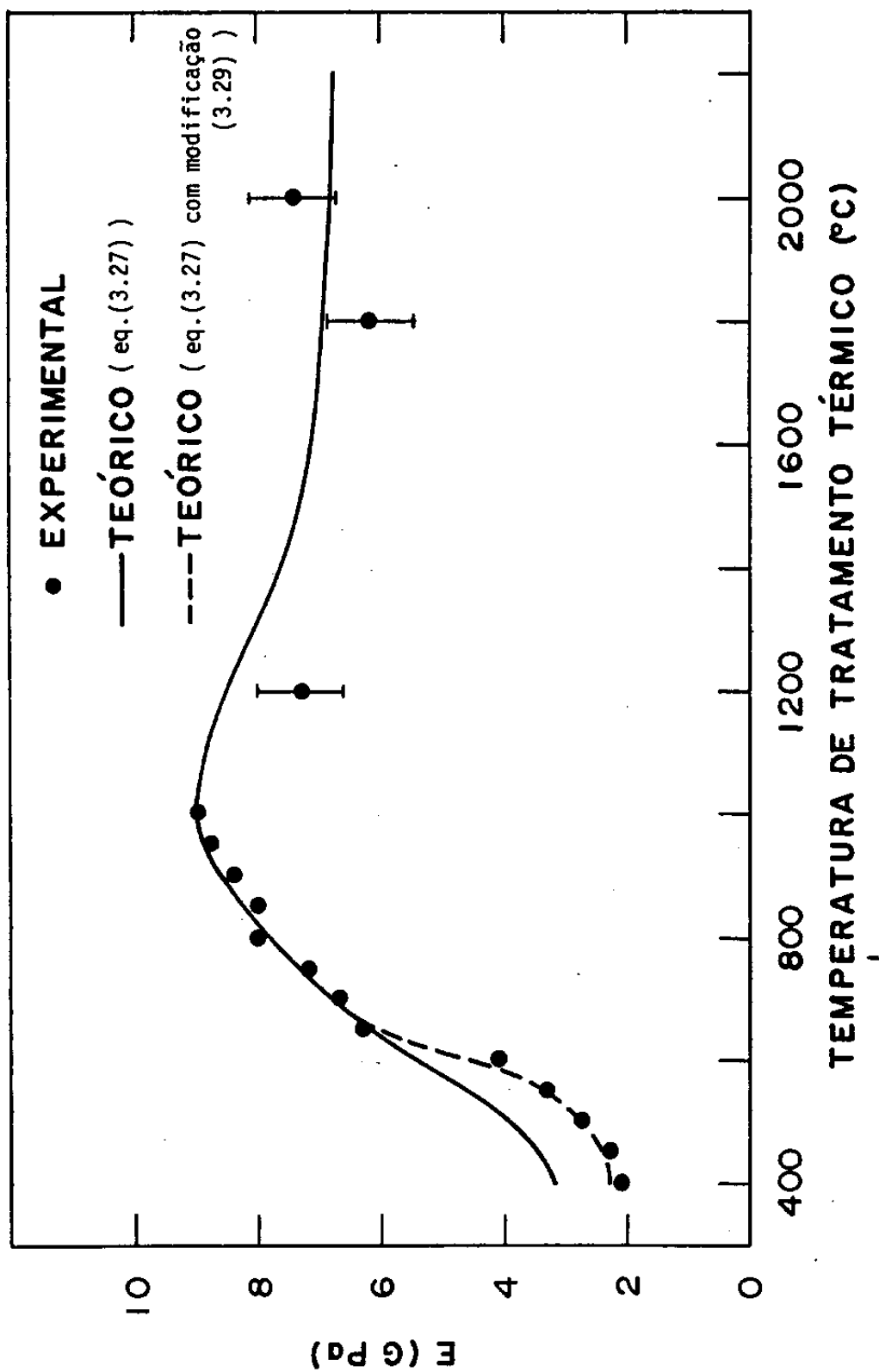
(anverso)

Figura 3.10 - Variação relativa do módulo de elasticidade teórico com as contribuições individuais dos termos multiplicativos em função da temperatura de tratamento térmico para o endocarpo de babaçu



(anverso)

Figura 3.11 - Módulo de elasticidade experimental e teórico do endocarpo de babaçu em função da temperatura de tratamento térmico



f_1 permanece inicialmente aproximadamente constante (até 1100°C sua variação é de pouco mais que 5%), pode-se concluir que o máximo se dá quando as inclinações das contribuições de f_2 e f_3 se igualam em valor absoluto.

A região de TTT entre 400 e 650°C é a que apresenta maiores diferenças entre os valores teóricos e experimentais do módulo. Além da possibilidade da não verificação absoluta de alguma das assunções feitas, uma hipótese que pode explicar tal comportamento é que nessa faixa de TTT tem-se na matriz carbonosa uma importante presença de radicais livres orgânicos [22-24,80-83], que estão intimamente ligados às mudanças estruturais que ocorrem no material pelo processo de carbonização [23,24,65]. Na seção 3.4.1 foi mostrado que com o tratamento térmico a concentração de radicais atinge um máximo em torno de 400°C, sofrendo apenas a partir de 550-600°C um decréscimo, ou seja, primeiramente tem-se uma grande formação de radicais, depois na região de máximo a formação de novos radicais se reduz, anulando-se ou sendo igual a recombinação e finalmente a recombinação se sobrepõe, com o número de radicais tornando-se insignificante acima de 650°C. Portanto a formação destes radicais, que se localizam na mesofase do material onde se situam as ligações cruzadas, pode resultar num "enfraquecimento" de parte das ligações, sendo que parte delas só estariam plenamente consolidadas a partir do processo de recombinação dos radicais.

Uma avaliação quantitativa absoluta referente a essa hipótese é difícil de ser conseguida, entretanto pode-se fazer uma estimativa, válida em termos comparativos, que corresponde a substituir N_{1C}^i da expressão (3.27) por:

$$N_{1C}^{i'} = N_{1C}^i (1 - D I) \quad (3.29)$$

onde I representa a concentração de radicais livres, que pode ser determinada por ressonância de spin eletrônico (RSE), e D uma constante de normalização, que é difícil de ser determinada independentemente, mas que pode ser estimada a partir de um valor de módulo de referência dessa faixa de TTT, podendo-se então para as outras amostras fazer-se uma comparação entre os outros valores experimentais e teóricos

Para o endocarpo de babaçu os valores experimentais de I estão dados na seção 3.4. Escolhendo-se como referência a amostra com TTT de 500°C, obtém-se:

$$D = 6.5 \times 10^{-24} \quad \text{g/spin}$$

Com o valor de D , a incorporação da modificação (3.29) na expressão teórica (3.27) pode ser quantificada, sendo mostrada na figura 3.11 pela linha tracejada. Observa-se que com isto consegue-se fitar muito bem os valores experimentais das outras TTT dessa faixa, além obviamente da amostra de 500°C, tomada como referência.

IV — CONCLUSÕES

O modelo granular e a expressão desenvolvida para a fração de volume X da fase condutora da estrutura granular, que foi aplicado ao endocarpo de babaçu, podem ser, em princípio, aplicados a outros materiais carbonosos não-grafíticos tratados termicamente, onde se incluem uma série de carvões minerais e vegetais. A expressão aqui obtida para X tem um amplo domínio de validade em termos de intervalo de temperaturas de tratamento térmico (TTT), sendo que os parâmetros estruturais necessários podem ser obtidos com confiabilidade com as técnicas não destrutivas de difração de raios-X e espalhamento de raios-X a baixo ângulo.

Os resultados obtidos com o modelo granular, através da expressão de X , juntamente com a teoria de percolação, conseguem explicar o comportamento geral da resistividade elétrica dos materiais carbonosos em função da TTT, onde a mesma reduz-se várias ordens de grandeza num curto intervalo de TTT, mostrando que este comportamento pode ser descrito como uma transição de percolação e que o mecanismo de condução eletrônica se processa na estrutura granular com o envolvimento de microcristalites e microporos. Por outro lado a fração de volume crítica, onde começam a se estabelecer trajetórias contínuas de con-

dução, foi aqui calculada para o endocarpo de babaçu, sendo o valor numérico obtido de 0,32 correspondente a uma TTT crítica de 660°C, que situa-se dentro da faixa prevista por Carmona e Delhaes em 1978 [20].

É importante ressaltar, que o platô observado de forma geral no comportamento da resistividade acima de 1100°C, a despeito do aumento das dimensões dos microcristalites, é aqui explicado de forma natural, tendo-se em conta a dependência de ρ com X e os valores obtidos para X nessa região (Figura 3.1).

Os resultados obtidos com o estudo da ressonância de spin eletrônico (RSE) no endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200°C foram de particular importância na elucidação da natureza dos centros de spin da região de transição (faixa de TTT entre 700 e 1300°C), mostrando uma conexão clara dessa região com as duas adjacentes. Foram aí observados centros de spin localizados associados a radicais livres orgânicos remanescentes da região de baixas TTT e portadores de cargas livres associados aos microcristalites tipo grafite, que se acham majoritariamente presentes na região de altas TTT. As interpretações a respeito da natureza dos centros de spin na região de transição confirmam várias conclusões do trabalho de Mrozowski utilizando RSE [26], e de Sarachik et al. utilizando técnicas estáticas [27], mostrando que o ceticismo dos últimos autores a respeito de estudos de RSE nessa região não é justificado.

Embora a condutividade elétrica torne-se apreciável a partir de 700°C, com a transição de percolação não metal - me-

tal, e seja praticamente constante acima de 1100°C , a contribuição da RSE dos portadores de cargas livres para as amostras macroscópicas de endocarpo de babaçu não é de início plenamente observada devido ao "efeito silício", que tem sua origem no SiO_2 intrínseco do material e que provoca alargamento de linha nos espectros de RSE desses portadores. Só acima de 1300°C , quando o material apresenta uma transição estrutural com a transformação do SiO_2 em $\beta\text{-SiC}$, pode-se observar plenamente a ressonância destes portadores nas amostras macroscópicas, obtendo-se então uma linha dysoniana.

A expressão desenvolvida para calcular o módulo de elasticidade de materiais carbonosos não grafíticos em função da TTT foi baseada num modelo microscópico envolvendo a estrutura granular com a participação fundamental das ligações-cruzadas. Embora várias simplificações tenham sido feitas, a expressão teórica, quando aplicada ao endocarpo de babaçu tratado termicamente de 400 a 2200°C , conseguiu descrever satisfatoriamente o comportamento do módulo, em especial o máximo que aparece em torno da TTT de 1000°C , que também acontece em outros materiais. Apenas na região abaixo de 650°C , ocorreram maiores diferenças explicadas como resultado da intensa formação de radicais livres orgânicos, que implica, segundo a hipótese desenvolvida, num "enfraquecimento" de parte das ligações.

APÊNDICES

A.1 - Parâmetros estruturais do endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200°C .

A.1.1 - Difração de raios-X (caracterização dos microcristalites)

A.1.2 - Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (caracterização da estrutura porosa)

A.2 - Parâmetros físicos e químicos do endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200°C

A.2.1 - Rendimento em massa

A.2.2 - Análise imediata e análise elementar

A.2.3 - Variação das dimensões geométricas

A.2.4 - Densidade aparente

A.2.5 - Densidade verdadeira

A.2.6 - Resistividade elétrica

A.2.7 - Módulo de elasticidade e tensão de ruptura

A.2.8 - Área superficial interna

A.2.9 - Poder calorífico

A.1 - Parâmetros estruturais do endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200°C

A.1.1 - Difração de raios-X (caracterização dos microcristalitos)

Na Figura A.1 são mostrados os espectros de difração de raios-X das amostras nas diversas temperaturas de tratamento térmico (TTT). Em todos os espectros observa-se a presença das linhas características da estrutura turbostrática dos microcristalitos tipo grafite, ou seja, linhas tridimensionais (001) com l par e bidimensionais (hk). A evolução dos microcristalitos em direção a um melhor ordenamento pode ser notada pelo estreitamento das linhas, aumento da intensidade e uma gradual mudança das posições angulares de máximo para as posições correspondentes às linhas do grafite. O crescimento dos microcristalitos é mostrado na Figura A.2, através das variações das dimensões L_a e L_c , determinadas pelas expressões (1.1) e (1.2), com a TTT. O espaçamento interplanar médio $d_{(002)}$, determinado por (1.3), é mostrado na Figura A.3 em função da TTT, onde observa-se uma clara tendência deste parâmetro, à medida que a TTT seja mais elevada, em direção ao do grafite.

Outra informação importante que pode ser obtida com os espectros de difração de raios-X do endocarpo de babaçu é que entre 1200 e 1400°C aparecem três novas linhas. O surgimento

dessas linhas é atribuído inequivocamente a uma transformação estrutural que acontece neste intervalo em que o dióxido de silício (SiO_2) da fase mineral do material (confira seção A.2.2) é transformado em carbeto de silício fase beta ($\beta\text{-SiC}$). Esta mudança estrutural tem reflexos importantes em algumas propriedades físicas do endocarpo de babaçu, como ressonância de spin eletrônico (analisada na seção 3.4) e densidade verdadeira (a ser analisada na seção A.2.5).

(anverso)

Figura A.1 - Espectros característicos de difração de raios-X do endocarpo de babaçu nas várias temperaturas de tratamento térmico

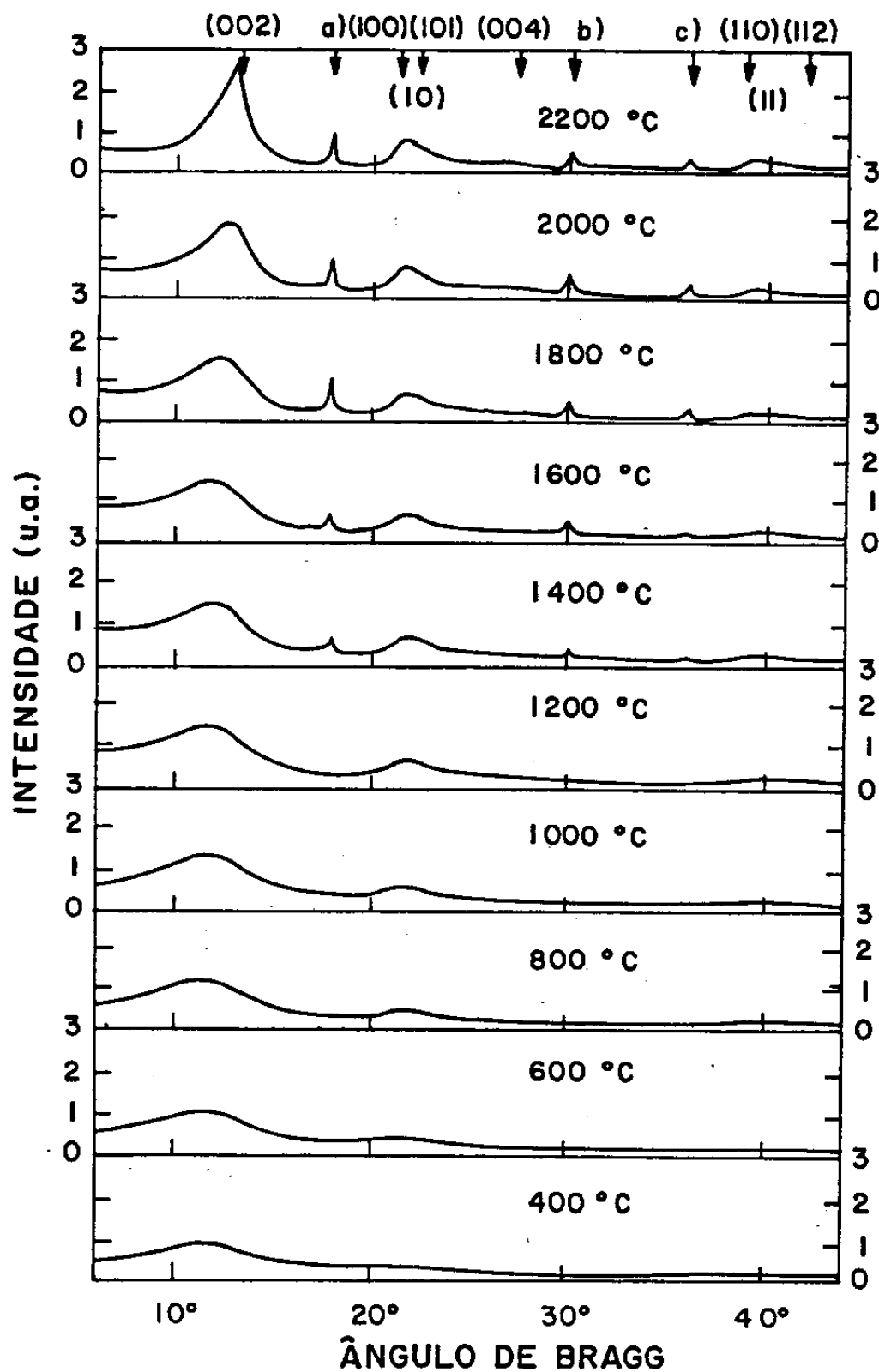
(hkl) - posições correspondentes às linhas do grafite

(hk) - linhas de reflexões bidimensionais da estrutura turbostática

a) - linha (001) do β -SiC

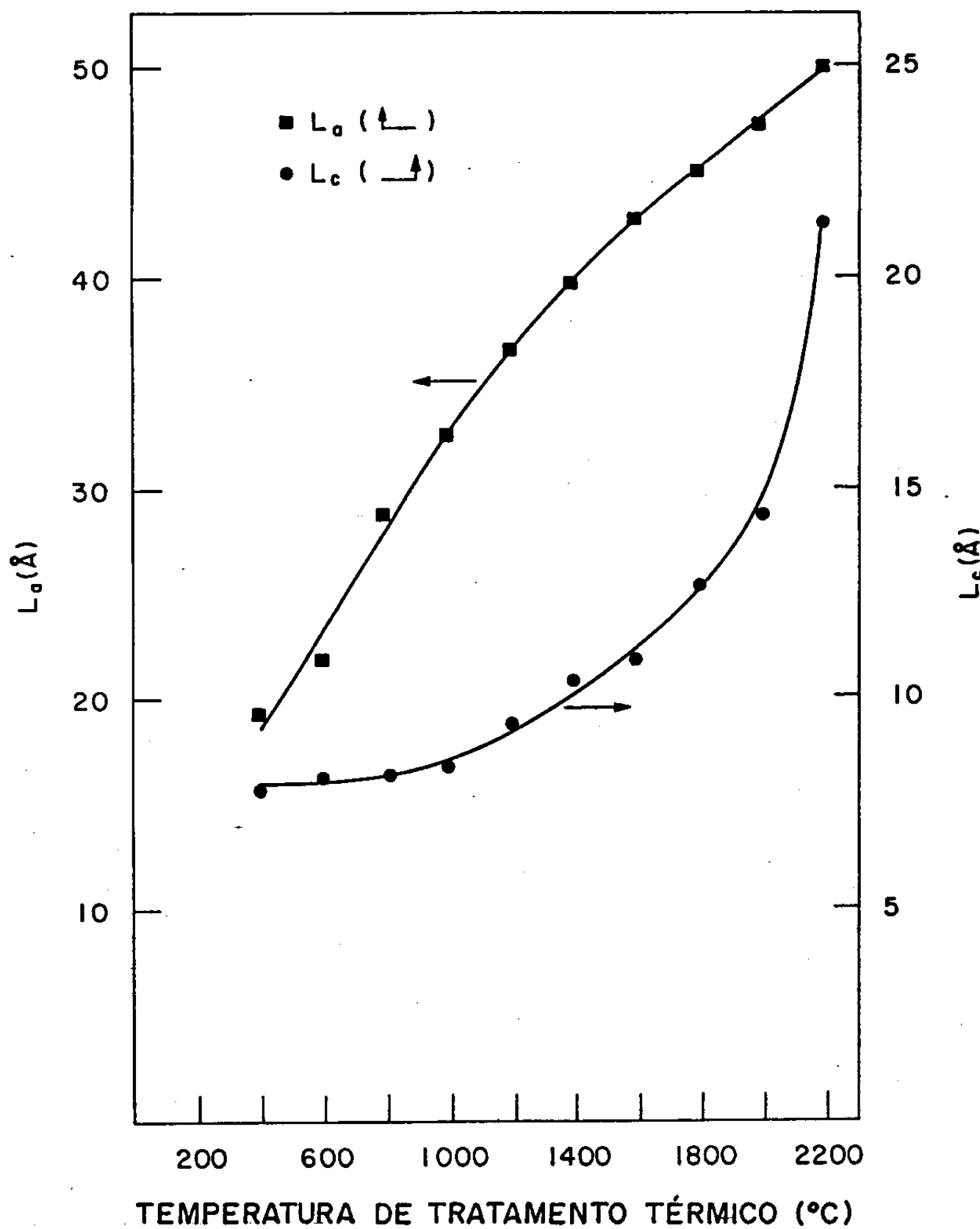
b) - linha (220) do β -SiC

c) - linha (311) do β -SiC



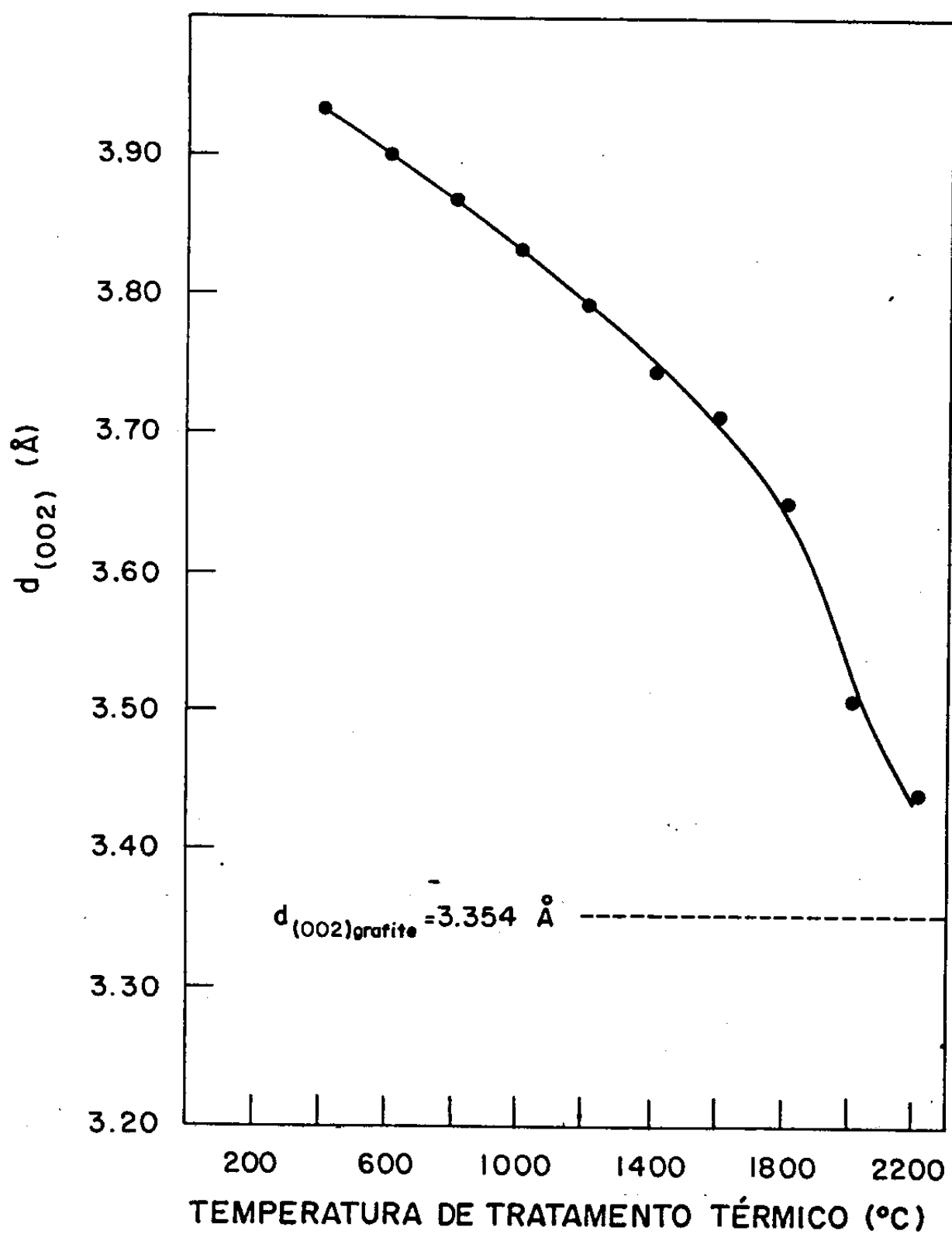
(anverso)

Figura A.2 - Dimensões L_a e L_c do endocarpo de babaçu em função da temperatura de tratamento térmico



(anverso)

Figura A.3 - Distância interplanar $d_{(002)}$ do endocarpo de babaçu em função da temperatura de tratamento térmico

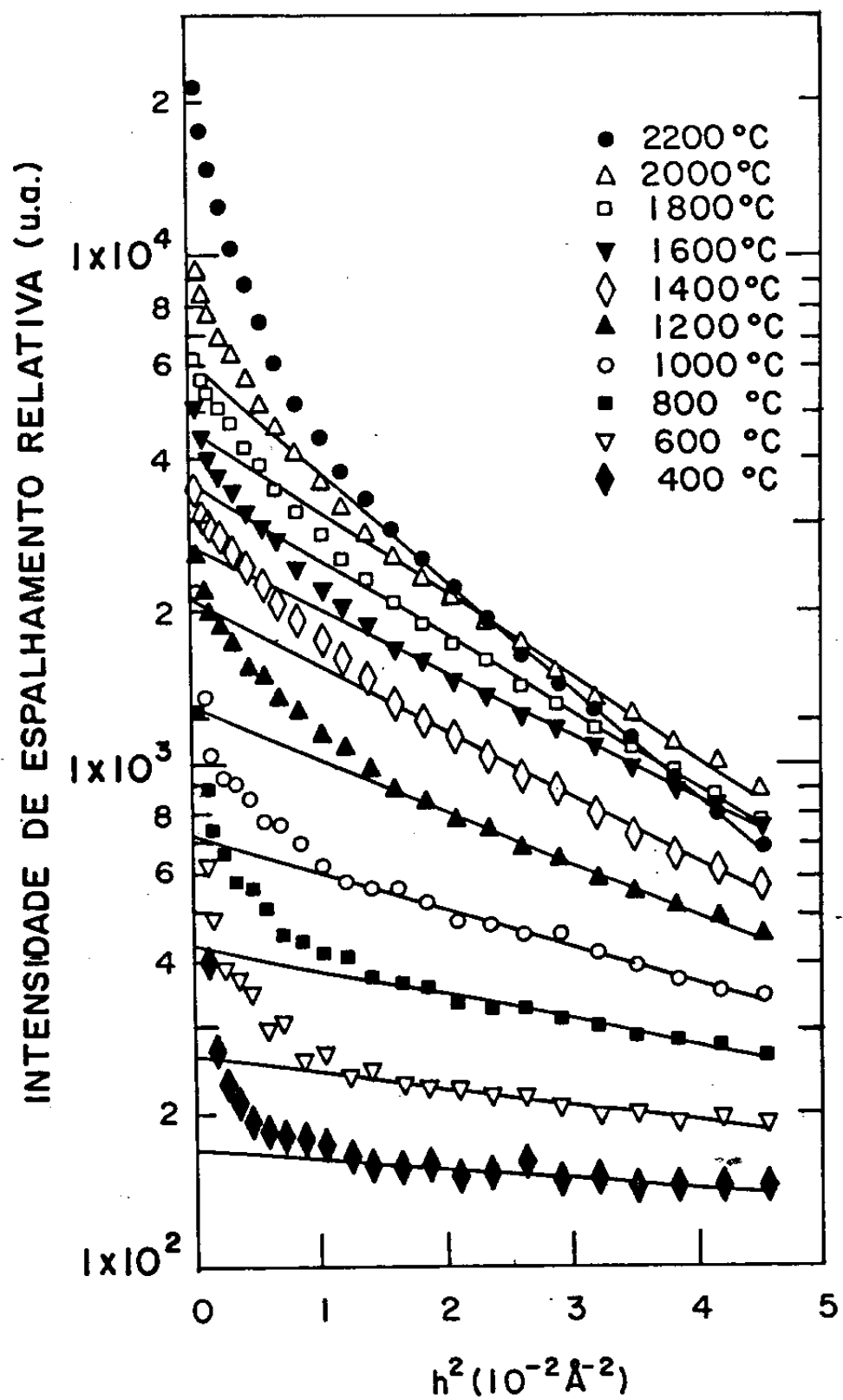


A.1.2 - Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (caracterização da estrutura porosa)

Os gráficos de Guinier das amostras nas diversas temperaturas de carbonização são mostrados na Figura A.4. Observa-se que as inclinações das regiões lineares e a intensidade $I(0)$, extrapolada para $h=0$, vão aumentando com a temperatura de tratamento. O raio de giro médio R_g dos poros (que aqui podem ser considerados microporos), calculado pelas inclinações das regiões lineares, é mostrado na Figura A.5 em função da TTT. Observa-se um aumento gradativo da dimensão dos poros com o tratamento térmico. Isto não implica, a princípio, numa elevação do volume total da fase porosa, pois o volume médio dos poros e o número de poros por unidade de volume apresentam dependências inversas em relação a R_g (expressões (1.5) e (1.6)), de forma que obtem-se uma dependência para o volume total proporcional a $I(0) R_g^{-3}$.

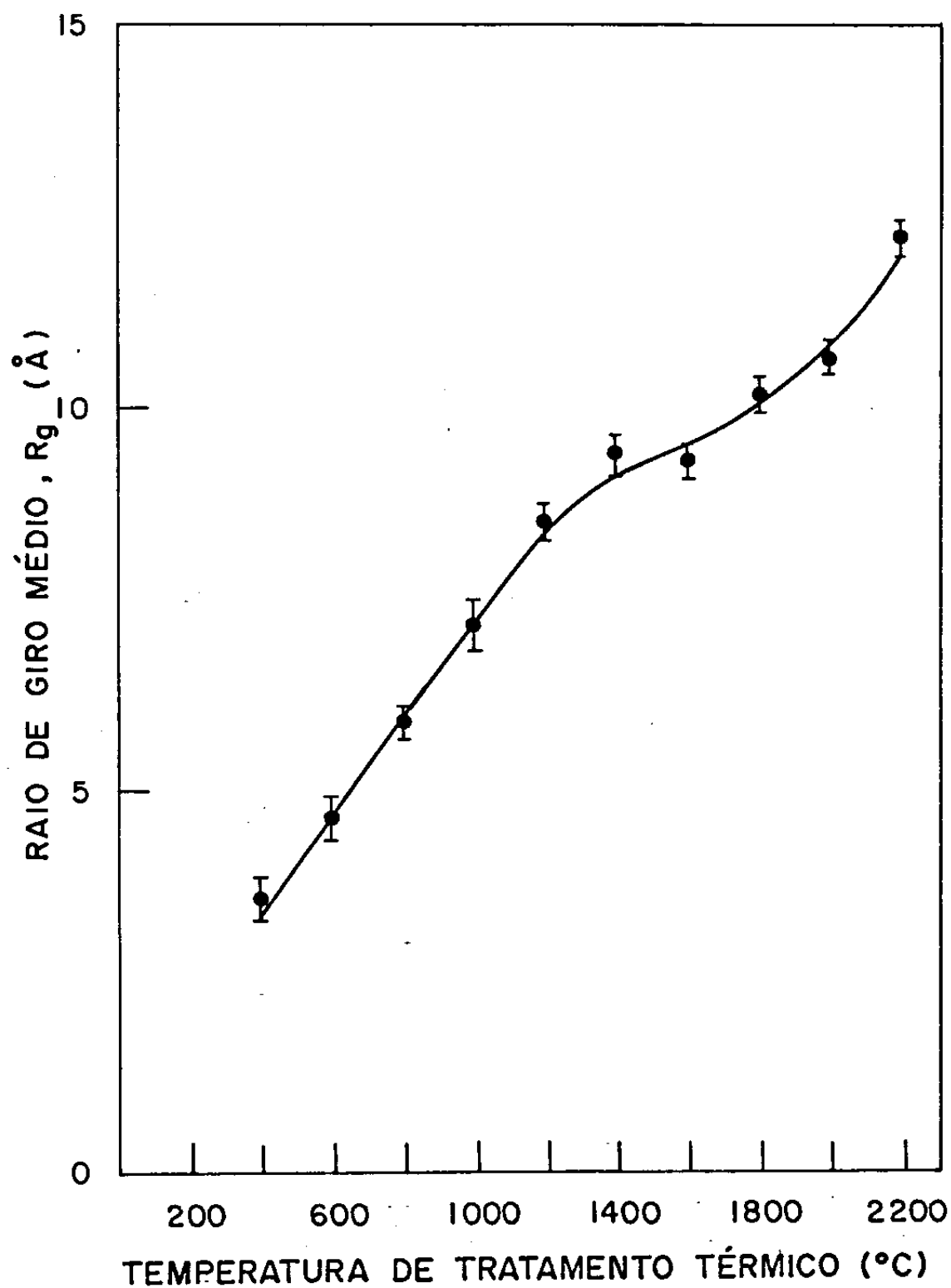
(anverso)

Figura A.4 - Gráficos de Guinier do endocarpo de babaçu nas várias temperaturas de tratamento térmico
($h = 4\pi \cdot \sin\theta / \lambda$, sendo 2θ o ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda da radiação)



(anverso)

Figura A.5 - Ralo de giro médio, R_g , do endocarpo de babaçu em função da temperatura de tratamento térmico



A.2 - Parâmetros físicos e químicos do endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200°C

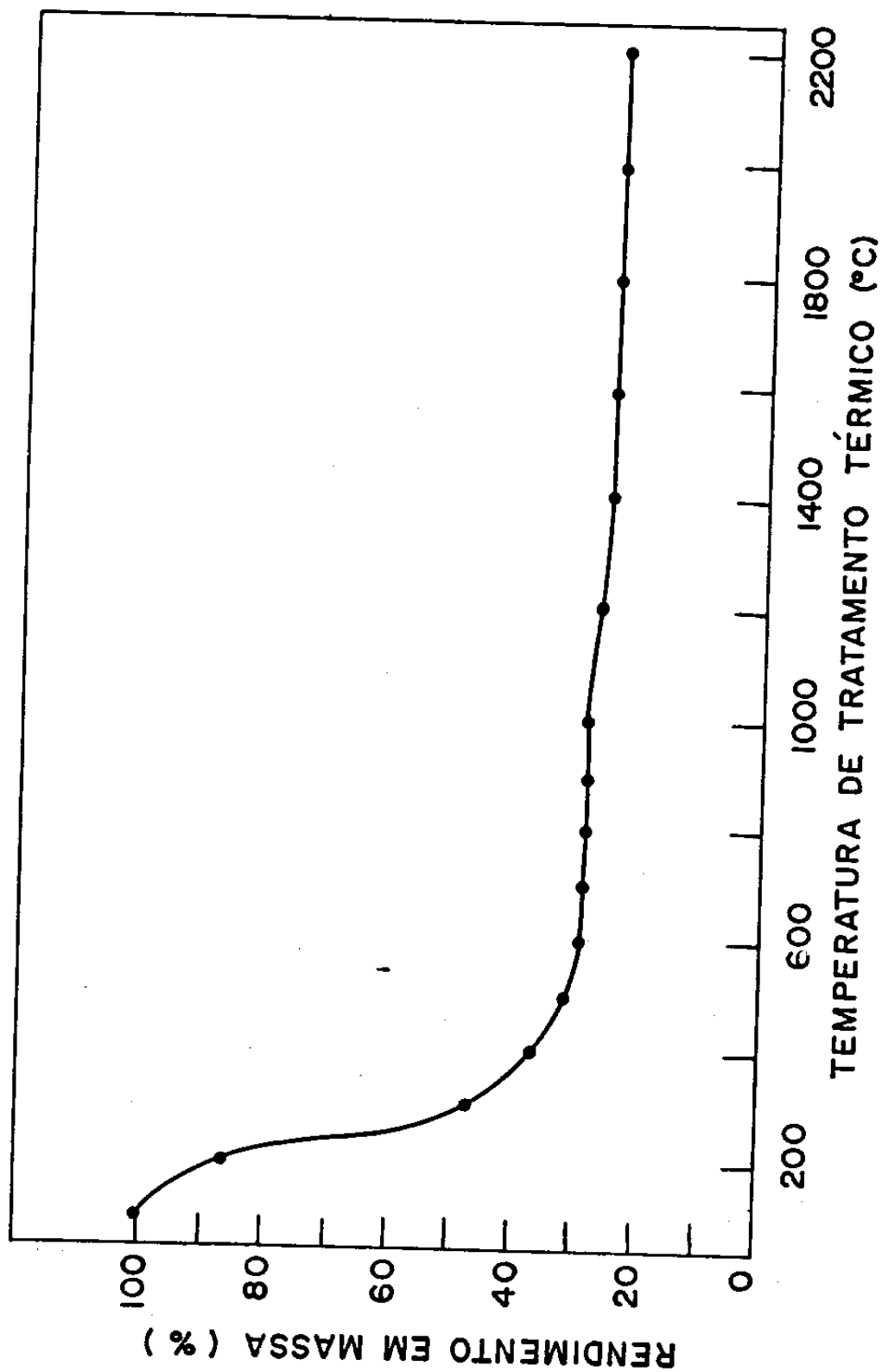
A.2.1 - Rendimento em massa

A fração em massa que resulta do tratamento térmico, em relação à amostra natural seca, é denominada de rendimento em massa (ou em peso), também chamada de rendimento da carbonização.

Na Figura A.6 é mostrado o rendimento em massa do endocarpo de babaçu em função da temperatura de tratamento térmico (TTT). A dependência observada é similar à verificada em outros materiais carbonosos de biomassa [37,43,46,102,103], sendo consequência direta das reações de carbonização que acompanham o tratamento, que vão degradando seletivamente a celulose, hemicelulose e lignina (confira a seção 2.1.3). Deve-se entretanto destacar, que os valores numéricos obtidos com o endocarpo de babaçu em cada TTT são superiores aos de outros materiais, o que é explicado pelo seu alto teor de lignina [44,45].

(anverso)

Figura A.6 - Rendimento em massa do endocarpo de babaçu em função da temperatura de tratamento térmico



A.2.2 - Análise imediata e análise elementar

Na Figura A.7 e A.8 são fornecidas, respectivamente, as curvas referentes à análise imediata e análise elementar em base seca do endocarpo de babaçu em função da TTT.

Note-se que o processo de tratamento térmico do material carbonoso implica num decréscimo do teor de oxigênio e hidrogênio, e um aumento paulatino do teor de carbono, daí resulta o termo "carbonização", que é também utilizado para definir o tratamento.

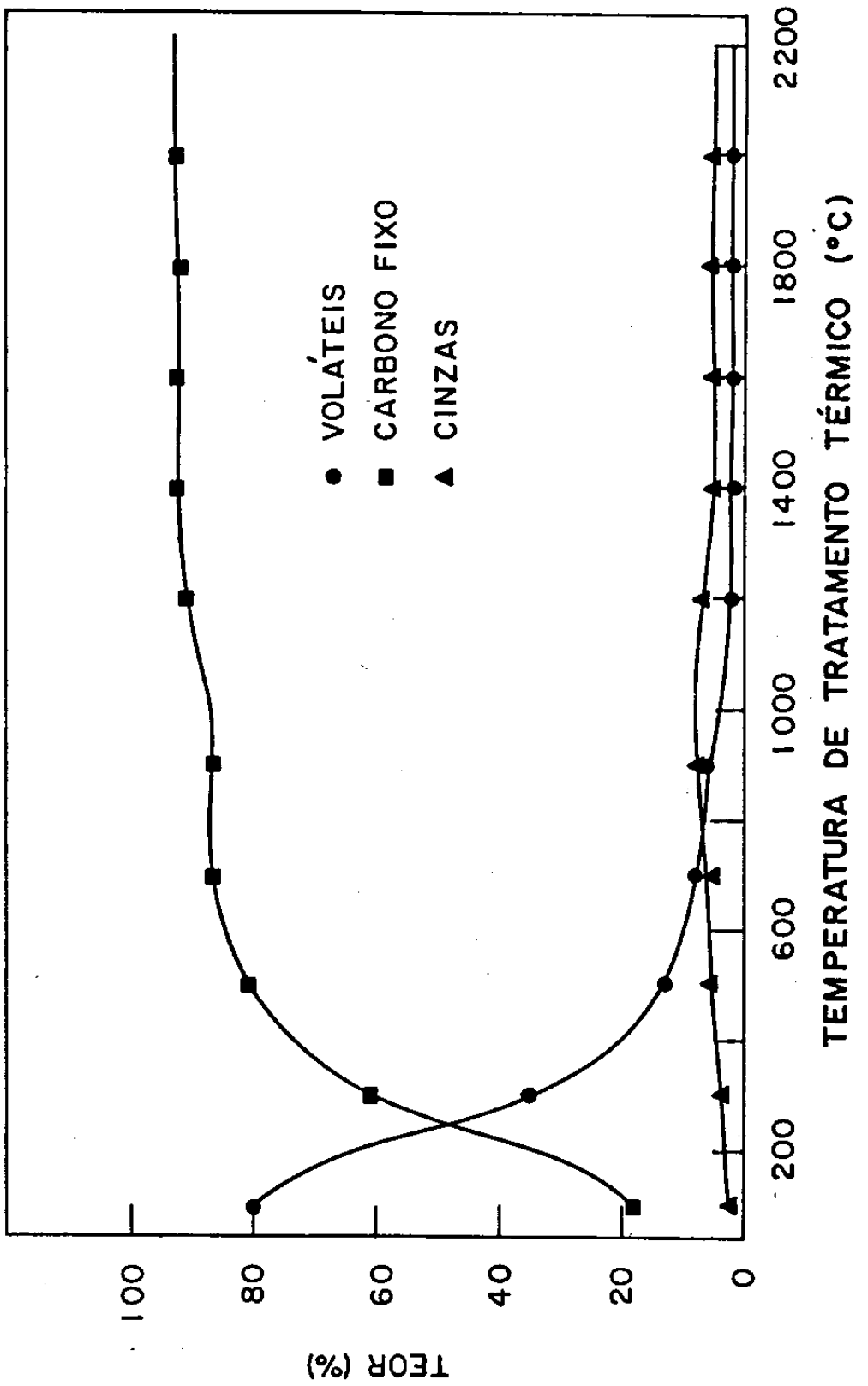
Deve-se destacar, que com relação às cinzas, o endocarpo de babaçu apresenta uma grande diferença em relações a outros materiais, no sentido de apresentar um elevado teor de dióxido de silício (SiO_2), que corresponde a aproximadamente 80% dessa fase mineral [39,51,52].

A.2.3 - Variação das dimensões geométricas

As variações macroscópicas observadas nas dimensões geométricas e no volume de amostras cilíndricas de endocarpo de babaçu com fibras paralelas ao eixo são mostradas na Figura A.9 em função da TTT. Estas variações, juntamente com o rendimento em massa, é que definem a densidade aparente do material.

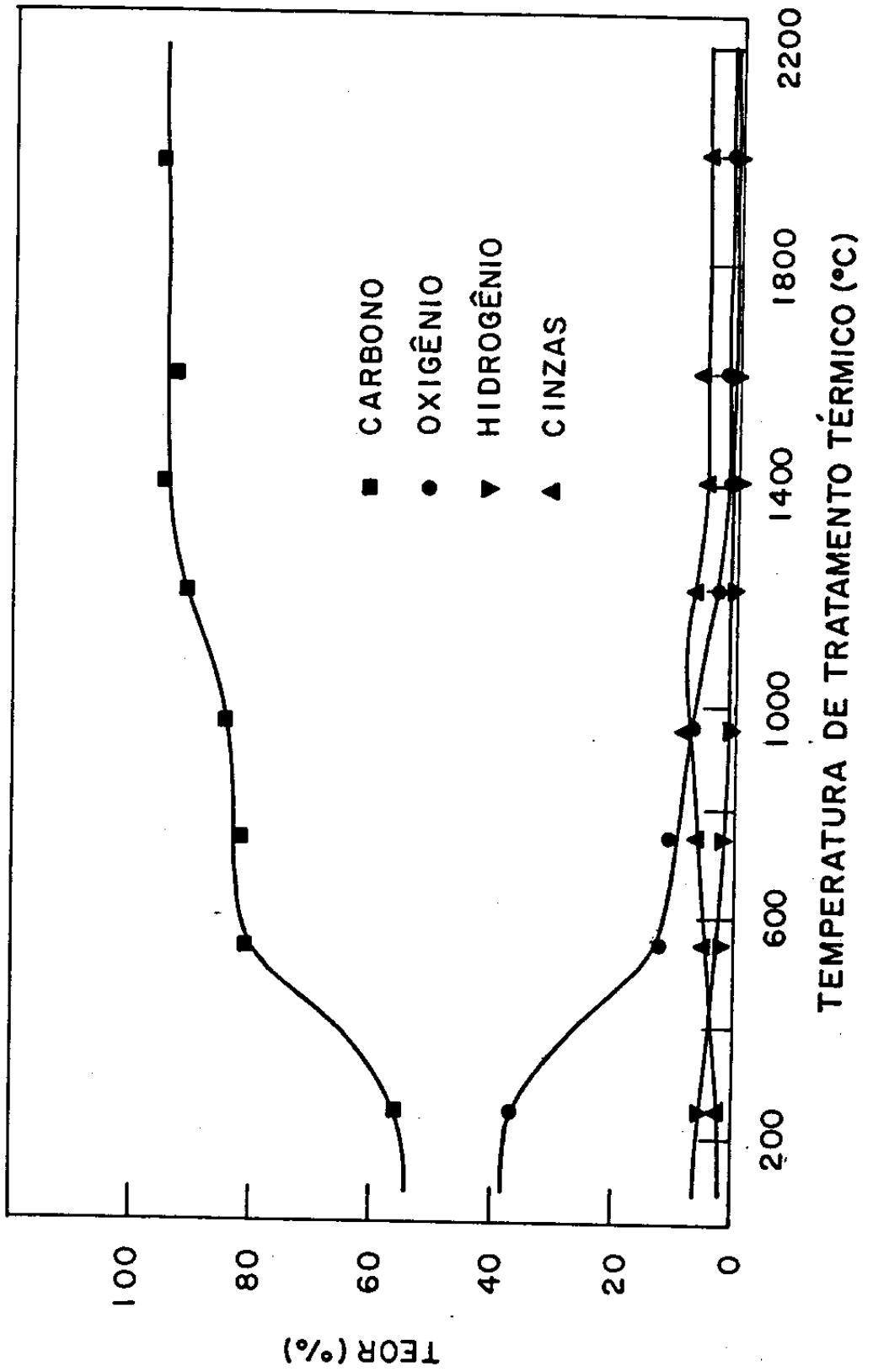
(anverso)

Figura A.7 - Análise imediata do endocarpo de babaçu em função da temperatura de tratamento térmico



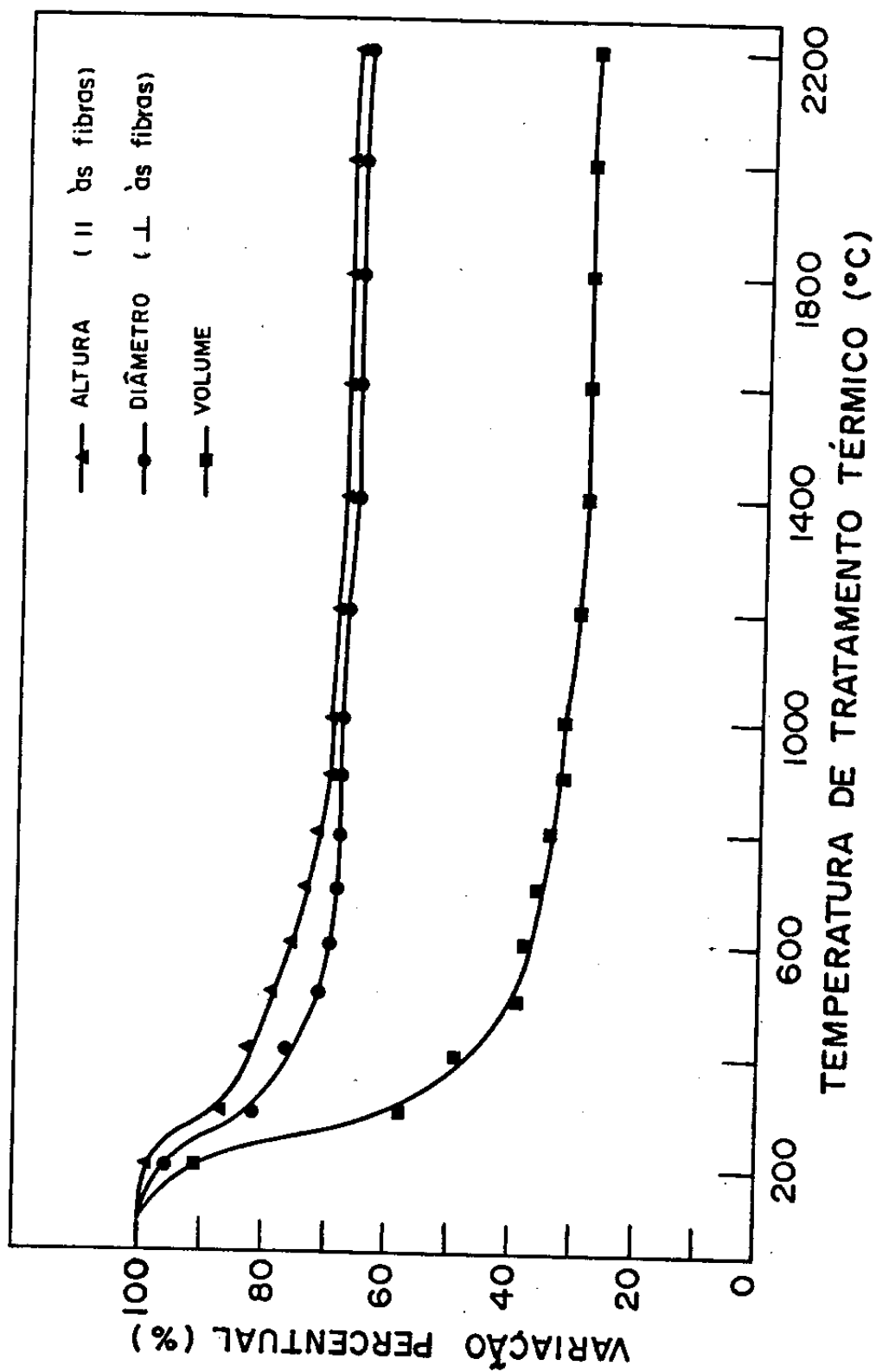
(anverso)

Figura A.8 - Análise elementar do endocarpo de babaçu em função da temperatura de tratamento térmico



(anverso)

Figura A.9 - Variação das dimensões geométricas do endocarpo de babaçu em função da temperatura de tratamento térmico



A.2.4 - Densidade aparente

A densidade aparente do endocarpo de babaçu, obtida diretamente da relação da massa pelo volume de amostras cilíndricas, é mostrada na Figura A.10 em função da TTT. O comportamento qualitativo é similar ao de outras biomassas tratadas termicamente, entretanto os valores numéricos são superiores, sendo cerca do triplo do eucalipto [43,102] e o quadruplo do pinus [103]; o que é de relevante importância em várias aplicações.

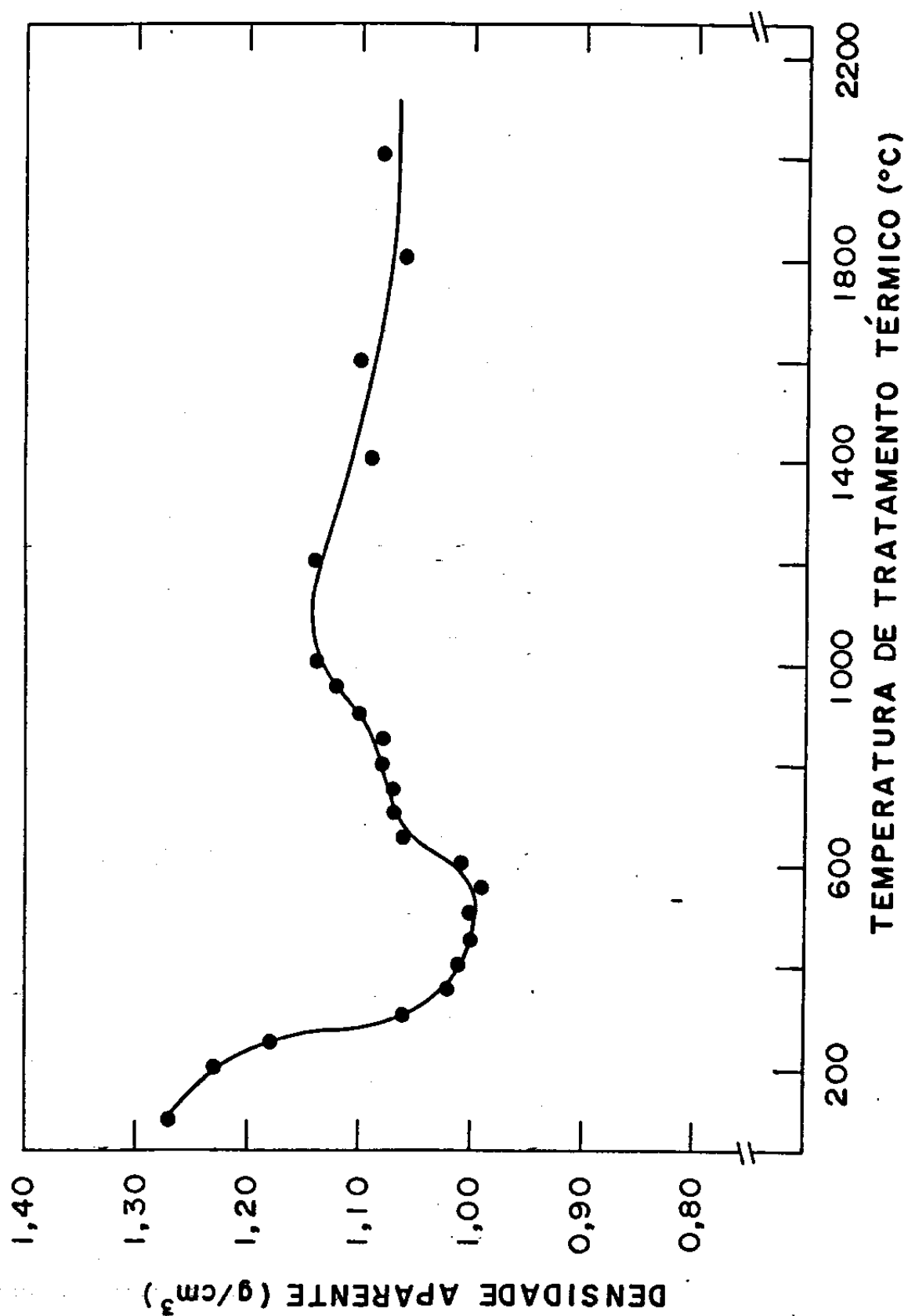
A.2.5 - Densidade verdadeira

O fluido de deslocamento utilizado para a determinação da densidade verdadeira foi água, empregando-se o método de picnometria. Em geral os valores medidos com esse fluido concordam com os medidos com hélio [63], que sendo a molécula menor, é a que em princípio possui maiores chances de penetração na estrutura porosa.

Na Figura A.11 é mostrada a densidade "verdadeira" do endocarpo de babaçu em função da TTT. Até 1000°C o comportamento é similar ao de outros materiais carbonosos [17,43]. Entretanto, a partir dessa TTT observa-se um comportamento anômalo, com um decréscimo não esperado, pois os microcristalites, que são os componentes principais para a definição do valor da densidade verdadeira, aumentam de densidade, já que a a distân-

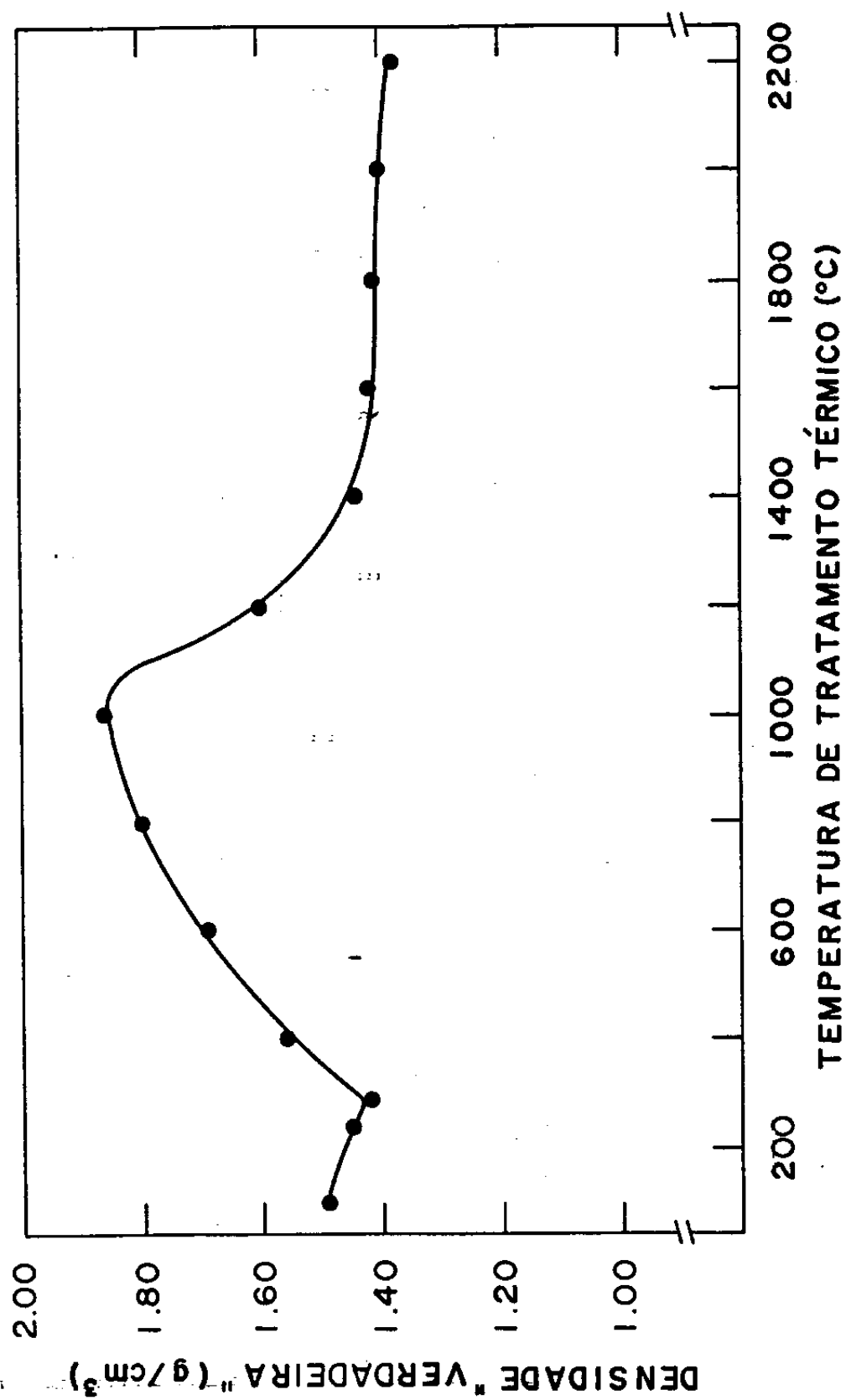
(anverso)

Figura A.10 - Densidade aparente do endocarpo de babaçu em função da temperatura de tratamento térmico



(anverso)

Figura A.11 - Densidade "verdadeira" do endocarpo de babaçu em
função da temperatura de tratamento térmico



cia interplanar $d_{(002)}$ se reduz.

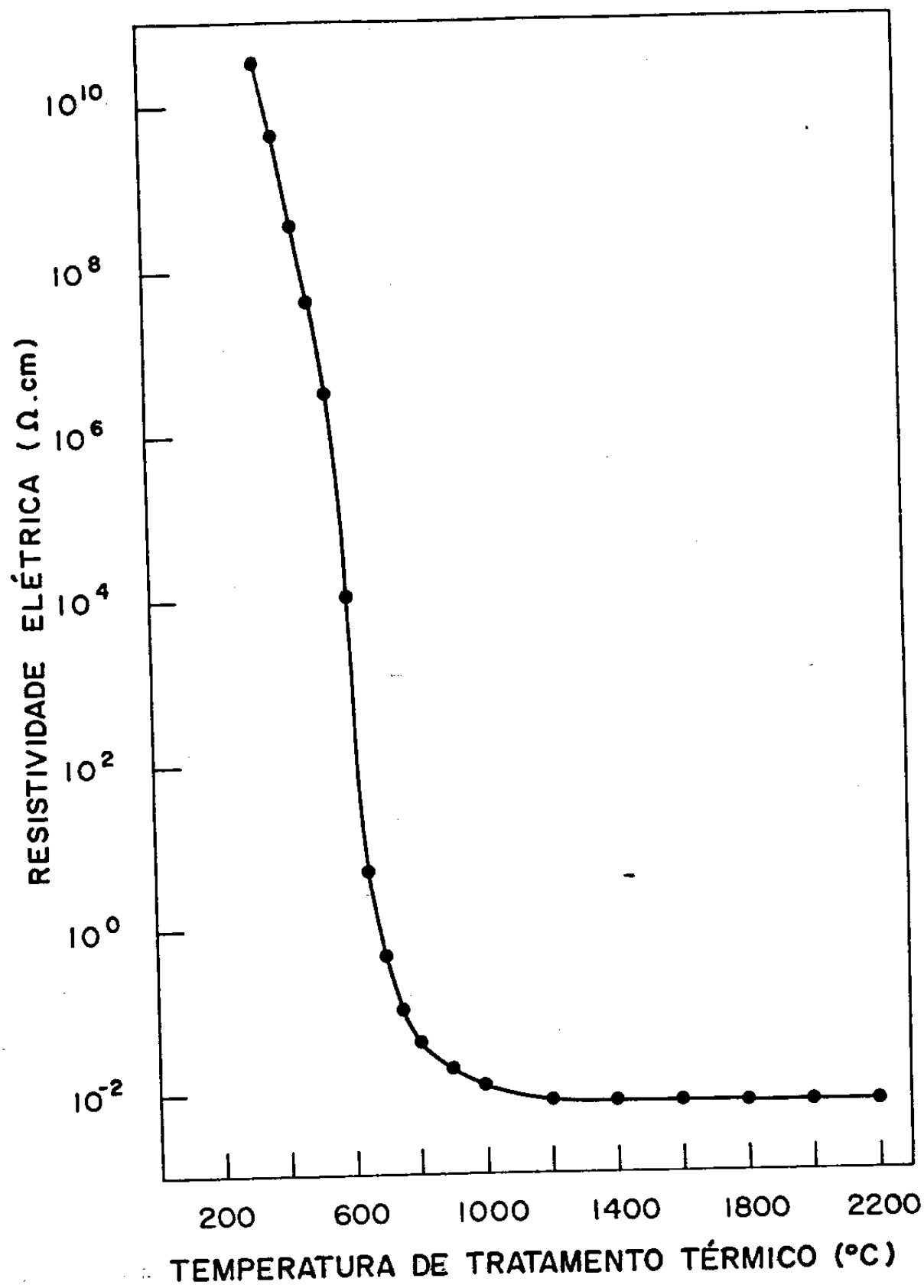
A causa do comportamento anômalo da densidade "verdadeira" acima de 1000°C pode ser explicado a partir da mudança estrutural com a formação do β -SiC cristalino (seção A.1.1), que obsta a passagem do fluido sonda pela estrutura microporosa do material, ou seja, a densidade que está sendo medida, principalmente acima de 1400°C , na verdade corresponde a um valor próximo da densidade da estrutura granular (como foi definida na seção 3.1). Deve-se observar que as aspas da palavra "verdadeira" são colocadas por esse motivo.

A.2.6 - Resistividade elétrica

A resistividade elétrica à temperatura ambiente do endocampo de babaçu é mostrada na Figura A.12 em função da TTT. O comportamento da resistividade, onde observa-se uma queda exponencial de doze ordens de grandeza entre 350 e 1200°C , é discutido e interpretado na seção 3.3.

(anverso)

Figura A.12 - Resistividade elétrica do endocarpo de babaçu em
função da temperatura de tratamento térmico



A.2.7 - Módulo de elasticidade e tensão de ruptura

Nas Figuras A.13 e A.14 são mostrados, respectivamente, o módulo de elasticidade e a tensão de ruptura do endocarpo de babaçu em função da TTT. O comportamento do módulo de elasticidade é discutido e interpretado na seção 3.5. Com relação à tensão de ruptura, é necessário observar-se que para efeitos comparativos com outros materiais, deve-se levar em consideração as dimensões dos corpos de prova [104].

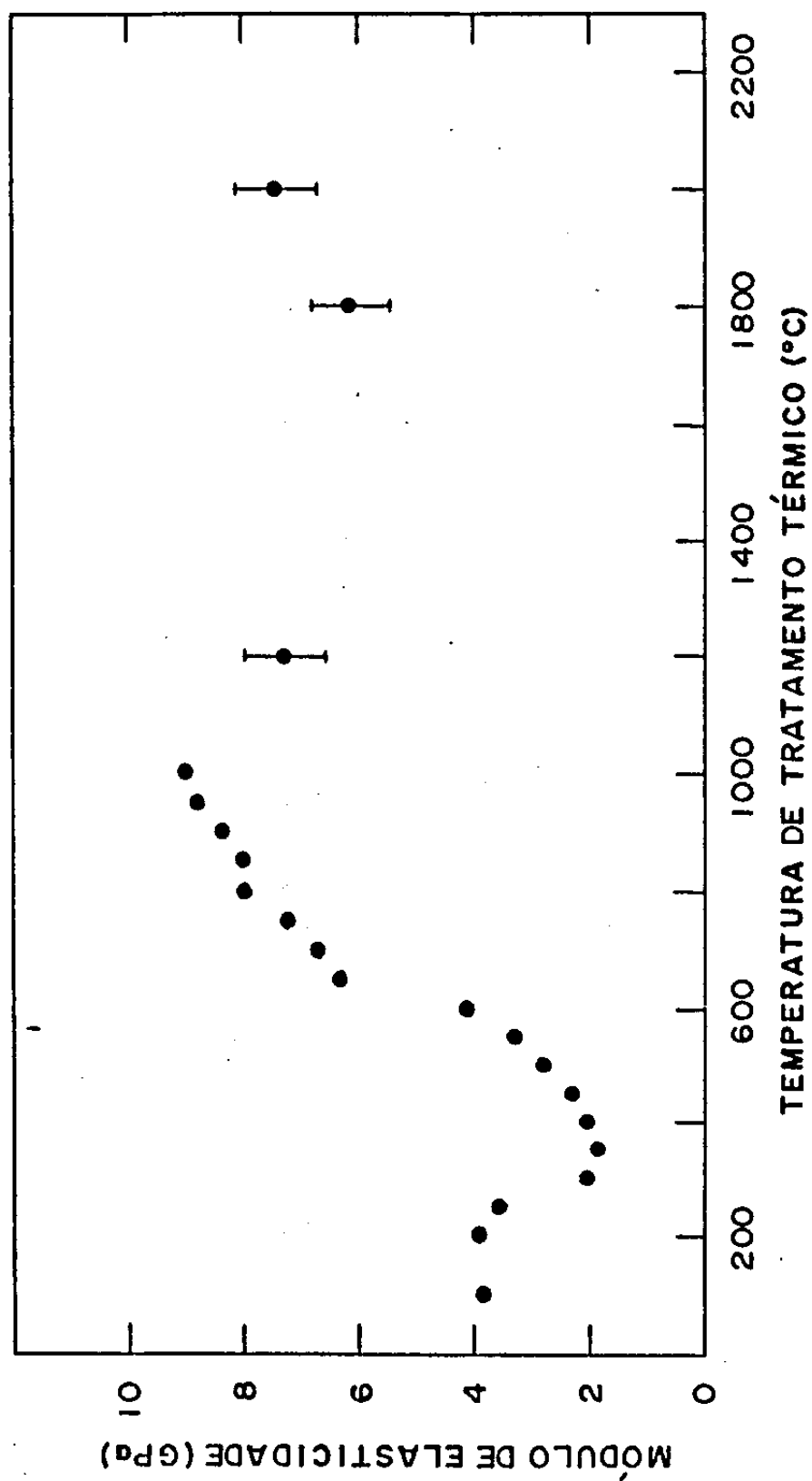
A.2.8 - Área superficial interna

As áreas superficiais internas do endocarpo de babaçu, determinadas pelo método BET através da adsorção e dessorção de CO_2 a 195 K e de N_2 a 77 K, estão mostradas na Figura A.15 em função da TTT. Os valores de área são elevados, principalmente em torno de 600°C, sendo que as medidas com CO_2 são sempre superiores às medidas com N_2 . As causas desta diferença são discutidas em [63].

(anverso)

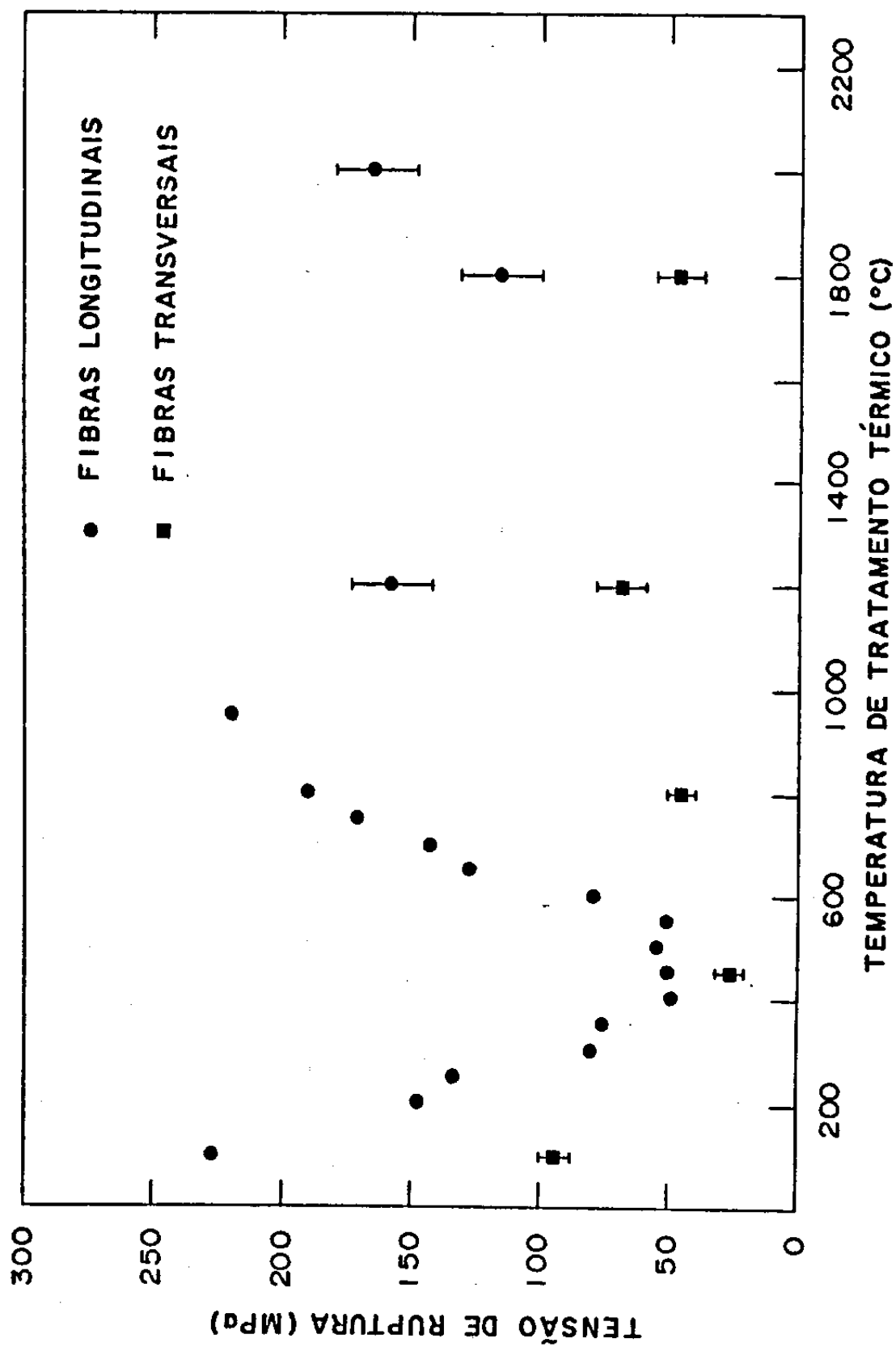
Figura A.13 - Módulo de elasticidade do endocarpo de babaçu em
função da temperatura de tratamento térmico

-



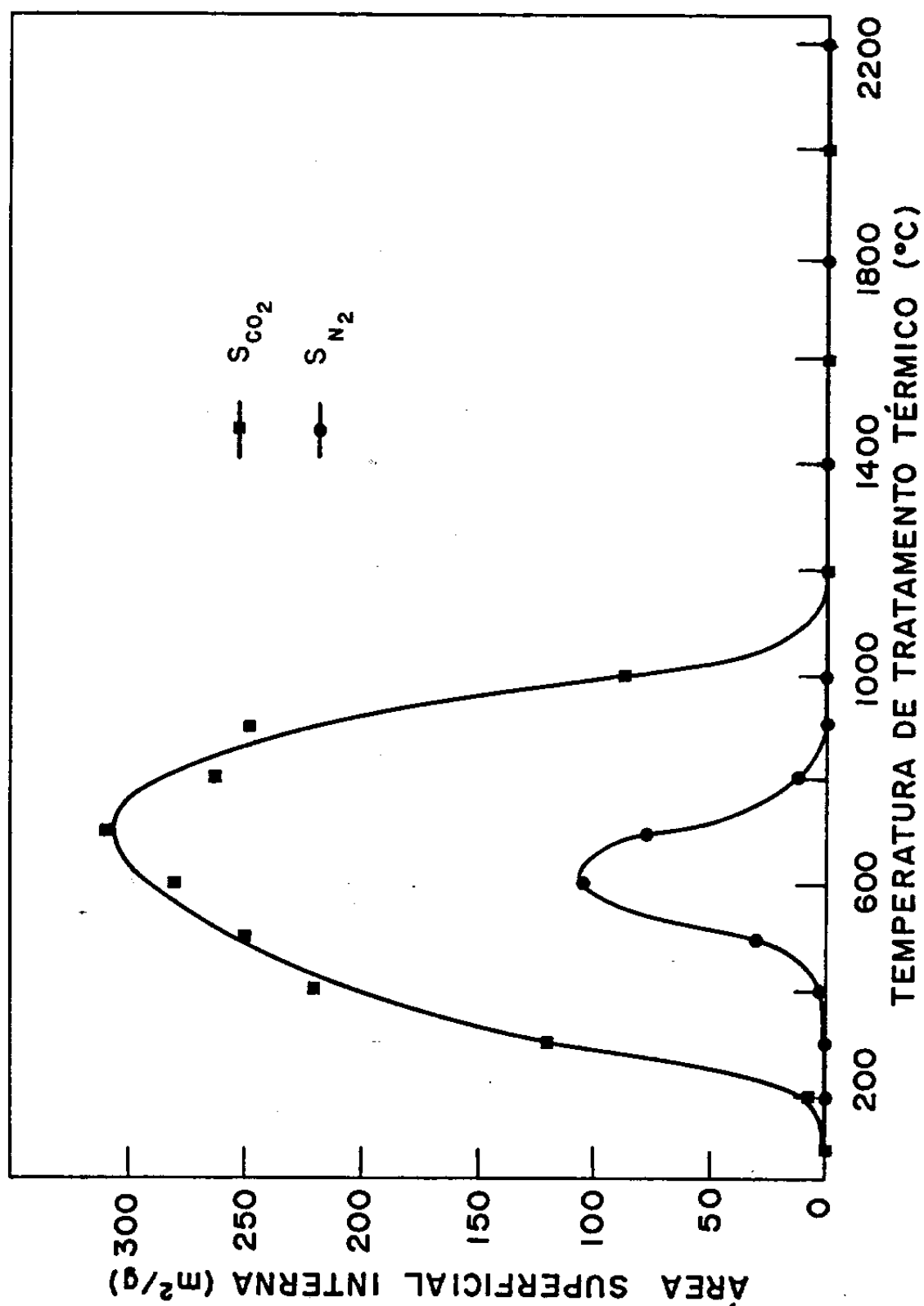
(anverso)

Figura A.14 - Tensão de ruptura do endocarpo de babaçu em função da temperatura de tratamento térmico (amostras cilíndricas com diâmetro de 6 mm e altura de 12 mm)



(anverso)

Figura A.15 - Áreas superficiais internas do endocarpo de baba-
çu por adsorção de CO_2 a 195 K e de N_2 a 77 K
- em função da temperatura de tratamento térmico

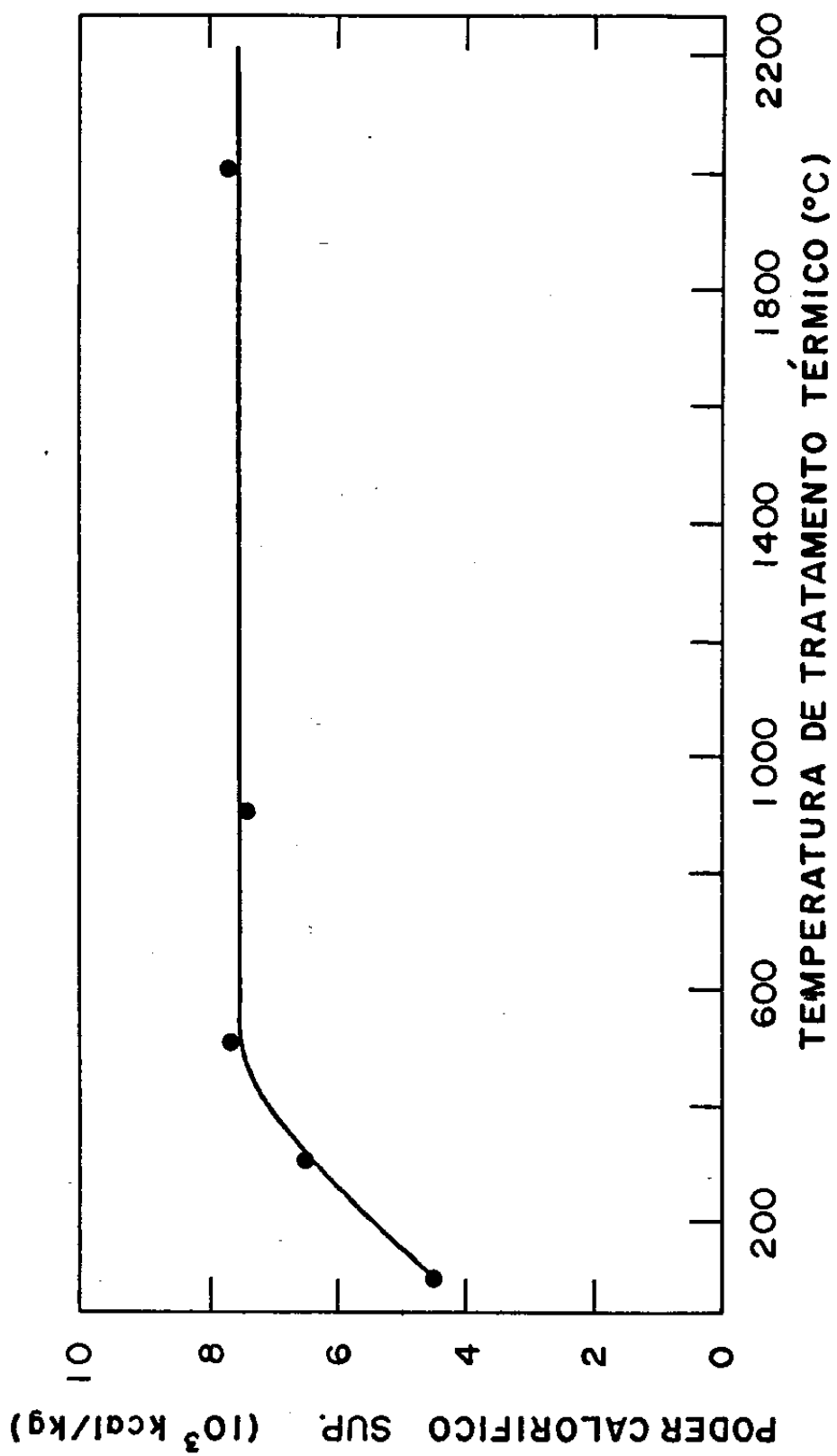


A.2.9 - Poder calorífico

O poder calorífico superior do endocarpo de babaçu, medido por uma bomba calorimétrica, é mostrado na Figura A.16 em função da TTT. A dependência observada poderia ser aproximadamente obtida a partir da análise elementar, pois existe correlação do poder calorífico com os teores de carbono, oxigênio e hidrogênio [105]. Os valores numéricos obtidos são similares aos de outras biomassas [43,46], devendo-se entretanto destacar a importância da densidade do material nas aplicações calorimétricas, o que favorece de forma especial o material aqui estudado.

(anverso)

**Figura A.16 - Poder calorífico superior do endocarpo de babaçu
em função da temperatura de tratamento térmico**



REFERÊNCIAS

1. Van Krevelen, *Coal*, Elsevier Scientific Pub.Co., Amsterdam (1981)
2. A. G. Sharkey e J. T. McCartney, em *Chemistry of Coal Utilization - Sec. Suppl. Vol.* (Editado por M. A. Elliott), pp. 241-252, John Wiley and Sons, New York (1981)
3. B. R. Cooper e L. Petrakis, *Chemistry and Physics of Coal Utilization - 1980*, AIP Conf. Proc. No. 70, New York (1981)
4. B. R. Cooper et al., *Report of the APS by the study group on research planning for coal utilization and synthetic fuel production*, Rev. Mod. Phys. 53, No. 4, Parte II, (1981)
5. B. E. Warren, *Phys. Rev.* 59, 693 (1941)
6. J. Blasco e B. E. Warren, *J. Appl. Phys.* 13, 364 (1942)
7. J. C. Bokros, em *Chemistry and Physics of Carbon* (Editado por P. L. Walker Jr.), Vol. 5, pp. 1-118, Marcel Dekker, New York (1965)
8. P. B. Hirsch, *Proc. Roy. Soc.* 226 A, 143 (1954)
9. L. M. Lucht e N. A. Peppas, em *Chemistry and Physics of Coal Utilization - 1980* (Editado por B. R. Cooper e L. Petrakis), pp. 28-48, AIP Conf. Proc. No. 70, New York (1981)
10. J. W. Larsen, T. K. Green e J. Kovac, *J. Org. Chem.* 50, 4729 (1985)
11. R. E. Franklin, *Proc. Roy. Soc.* 209 A, 196 (1951)
12. M. M. Dubinin, em *Chemistry e Physics of Carbon* (Editado por P. L. Walker Jr.), Vol. 2, p. 51, Marcel Dekker, New York (1966); Apud [60]
13. A. Guinier e G. Fournet, em *Small-Angle Scattering of X-ray*, John Wiley and sons, New York (1955)
14. S. Mrozowski, *Phys. Rev.* 85, 609 (1952) ; Errata em *Phys. Rev.* 86, 1056 (1952)
15. H. Honda, K. Egi, S. Toyoda, Y. Sanada e T. Furuta, *Carbon* 1, 155 (1964)

16. J. G. Hernandez, I. H. Calderon, C. A. Luengo e R. Tsu, *Carbon* 20, 201 (1982)
17. C. Otani, H. A. Polidoro, S. Otani e A. Cralevich, *J. Chim. Phys.* 81, 887 (1984)
18. S. Mrozowski, *Carbon* 9, 97 (1971)
19. F. Boy e A. Marchand, *Carbon* 5, 227 (1967)
20. F. Carmona e P. Delhaes, *J. Appl. Phys.* 49, 618 (1978)
21. B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts e Y. Arle, *Adv. Mod. Phys.* 24, 407 (1975)
22. L. S. Singer, em *Proceedings of the Fifth Carbon Conference*, Vol. 11, pp. 37-64, Pergamon Press, Oxford (1963)
23. I. C. Lewis e L. S. Singer, em *Chemistry and Physics of Carbon* (Editado por P. L. Walter, Jr. and P. A. Thrower), Vol. 17, pp. 1-77, Marcel Dekker, London (1981)
24. L. S. Singer e I.C. Lewis, *Appl. Spectrosc.* 36, 52 (1982)
25. S. Mrozowski, *Carbon* 17, 227 (1979)
26. S. Mrozowski, *Carbon* 20, 303 (1982)
27. M. P. Sarachik, F. Michelman, W. Li, F. W. Smith e J. P. Remeika, *J. Appl. Phys.* 58, 2681 (1985)
28. G. M. Arnold e S. Mrozowski, *Carbon* 6, 243 (1968)
29. S. Mrozowski, *Carbon* 6, 841 (1968)
- 30. A. Marchand e J. Amiel, *Carbon* 8, 707 (1970)
31. F. Carmona, J. Amiel e P. Delhaes, *Carbon* 17, 243 (1979)
32. J. F. Andrew e S. Sato, *Carbon* 1, 225 (1964)
33. H. Honda, Y. Sanada e T. Furuta, *Carbon* 3, 421 (1966)
34. P. R. Blankenhorn, D. E. Kline e F. C. Beall, *Carbon* 11, 603 (1973)
35. J. L. Kase, *Carbon* 9, 291 (1971)
36. F. G. Emmerich, J. C. Sousa, I. L. Torriani e C. A. Luengo, *Ciência e Cultura*, p. 288, supl. esp. julho (1985); apresentado na 37a. Reunião Anual da SBPC, Belo Horizonte-MG, julho (1985)

37. I. S. Goldstein (ed), *Organic Chemicals from Biomass* CRC Press, Boca Raton (1979)
38. E. Sjostrom, *Wood Chemistry*, Academic Press, New York (1981)
39. S. F. Abreu, *O coco de Babauçu*, Instituto Nacional de Tecnologia, 2a. ed., Rio de Janeiro (1940)
40. A. D. Gonsalves, *O Babauçu*, Série Estudos e Ensaio Nº 8, Ministério da Agricultura - Serviço de Informações Agrícolas, Rio de Janeiro (1955)
41. H. B. Figueiredo et al., *Atualidades do CNP* 9(57), 76 (1977)
42. R. C. Weast, em *Handbook of Chemistry and Physics* (Editado por R. C. Weast), 77nd ed., p. F 1, Chemical Rubber Co., Boca Raton (1981)
43. J. B. Oliveira, A. Vivacqua Fe, M. G. Mendes e P. A. Gomes, em *Produção e Utilização de Carvão Vegetal*, CETEC, SPT - 008, pp. 59-73, Belo Horizonte (1982)
44. J. D. Brito e L. E. G. Barrichelo, *IPEF* 14, 9 (1977)
45. G. Petroff e J. Doat, *Revue Bois et Forêts des Tropiques* 177, 51 (1978); Apud [43]
46. C. A. Elias, *Fabricação de Carvão Vegetal*, 2a. ed., Ministério da Agricultura - Serviço de Informações Agrícolas, Rio de Janeiro (1961)
47. J. T. Veado, E. Abdala, M. P. Fernandes e O. Kingl, *Metalurgia-ABM* 33, 596 (1977)
48. C. A. Luengo e F. G. Emmerich, *Fabricação de Carvão Vegetal*, Série Tecnologia Agroindustrial, Vol. 14, Editado pela Secretaria de Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo, São Paulo (1982)
49. L. J. S. Chevrant, V. F. Campos e P. S. Assis, *Máquinas e Metais* 16(174), p. 28, dez. (1979)
50. P. S. Assis, L. Z. A. Marinho e F. M. Porto, em *Produção e Utilização de Carvão Vegetal*, CETEC, SPT - 008, pp. 279-318, Belo Horizonte (1982)
51. J. B. Oliveira, P. A. Gomes e M. G. Mendes, em *Carvão Vegetal*, CETEC, SPT - 006, pp. 103-130, Belo Horizonte (1982)

52. M. Matos, L. T. Castro e L. J. Gonçalves, *CVRD-Revista* 2(2), 1 (1981)
53. A. Assi, F. L. Leal, M. B. Ulhôa, P. E. M. Borba e Y. I. A. Silva, *Metallurgia-ABM* 38, 125 (1982)
54. F. G. Emmerich e C. A. Luengo, *Ciência e Cultura* 35, p. 345, supl. esp. julho (1983); apresentado na 35a. Reunião Anual da SBPC, Belém-PA, julho (1983)
55. F. G. Emmerich e C. A. Luengo, submetido à *Rev. Fís. Apl. e Instr.*
56. B. H. Holt, J. V. Díaz, J. G. Huber e C. A. Luengo, *Rev. Bras. Fis.* 8, 155 (1978)
57. J. W. Larsen e J. Kovac, em *Am. Chem. Soc. Symposium Series*, Vol. 71, p. 36 (1978)
58. B. M. Benjamin, E. C. Douglas e D. N. Canonino, *Fuel* 63, 888 (1984)
59. S. P. Nandi, V. Ramadass e P. L. Walker Jr., *Carbon* 2, 199 (1964)
60. Y. Toda, M. Hatami, S. Toyoda, Y. Yoshida e H. Honda, *Carbon* 8, 565 (1970)
61. Y. Toda, *Fuel* 51, 108 (1972)
62. Y. Toda, *Fuel* 52, 99 (1973)
63. O. P. Mahajan and P. L. Walker Jr., em *Chemistry of Coal Utilization - Sec. Suppl. Vol.* (Editado por M. A. Elliot), pp. 173-186, John Wiley and Sons, New York (1981)
64. R. W. Cranston e F. A. Inkley, em *Advances in Catalysis*, Vol. 9, p. 143, Academic Press, New York (1957)
65. I. C. Lewis, *Carbon* 20, 519 (1982)
66. W. N. Reynolds, em *Physical Properties of Graphite*, p. 120, Elsevier Pub. Co., London (1968)
67. P. S. Clarke, J. W. Orton e A. J. Guest, *Phys. Rev. B* 18, 1813 (1978)
68. S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* 45, 574 (1973)
69. J. P. Straley, *J. Phys. C* 15, 2333 (1982)

70. B. Derrida, D. Stauffer, H. J. Herrmann e J. Vannimenus, *J. Physique Lett.* **44**, L-701 (1983)
71. H. Scher e R. Zallen, *J. Chem. Phys.* **53**, 3759 (1970)
72. V. K. S. Shante e S. Kirkpatrick, *Adv. Phys.* **20**, 325 (1971)
73. C. H. Seager e G. E. Pike, *Phys. Rev. B* **10**, 1435 (1974)
74. T. J. Coutts, *Thin Solid Films* **38**, 313 (1976)
75. A. Malliaris e D. T. Turner, *J. Appl. Phys.* **42**, 614 (1971)
76. S. M. Aharoni, *J. Appl. Phys.* **43**, 2463 (1972)
77. P. J. Ewen e J. M. Robertson, *J. Phys. D* **14**, 2253 (1981)
78. J. G. Hernandez, D. Martin, S. S. Chao e R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 672 (1984)
79. F. G. Emmerich, J. C. Sousa, I. L. Torriani e C. A. Luengo, *Carbon* **25**, 417 (1987)
80. S. Toyoda e H. Honda, *Carbon* **3**, 527 (1966)
81. H. L. Retcofsky, J. M. Stark e A. Friedel, *Anal. Chem.* **40**, 1699 (1968)
82. L. Petrakis e D. W. Grandy, *Anal. Chem.* **50**, 303 (1978)
83. H. L. Retcofsky, em *Chemistry of Coal Utilization - Sec. Suppl. Vol.* (Editado por M. A. Elliott), pp. 241-252, John Wiley and Sons, New York (1981)
84. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th. ed., John Wiley and Sons, New York (1976)
85. L. S. Singer e G. Wagoner, *J. Chem. Phys.* **37**, 1812 (1962)
86. F. J. Dyson, *Phys. Rev.* **98**, 348 (1955)
87. G. Feher e A. F. Kip, *Phys. Rev.* **98**, 337 (1955)
88. S. Toyoda, S. Sugawara, T. Furuta e H. Honda, *Carbon* **8**, 473 (1970)
89. B. Paul, *Trans. AIME* **218**, 36 (1960)
90. W. L. Hillig, em *Encyclopedia of Composite Materials and Components* (Ed. por M. Grayson), pp. 367-384, John Wiley and Sons, New York (1983)

91. Z. Hashin, *J. Appl. Mech.* **29**, 143 (1962)
92. J. W. Larsen, em *Chemistry and Physics of Coal Utilization - 1980* (Editado por B. R. Cooper e L. Petrakis), pp. 1-27, AIP Conf. Proc. No. 70, New York (1981)
93. C. A. Wert e M. Weller, *J. Appl. Phys.* **53**, 6505 (1982)
94. M. Weller e C. A. Wert, *Fuel* **63**, 891 (1984)
95. P. L. Walker Jr., *Carbon* **24**, 379 (1986)
96. H.J. Herrmann, *Mechanical Properties of Disordered Media*, Proc. of a Conf. in Israel (1987); preprint
97. S. Feng e P. N. Sen, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 216 (1984)
98. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 2nd. ed. pp. 85-102, John Wiley and Sons, New York (1956)
99. B. T. Kelly, *Phil. Mag.* **9**, 721 (1964)
100. W. N. Reynolds, em *Physical Properties of Graphite*, pp. 33-62, Elsevier Pub. Co., London (1968)
101. J. B. Howard, em *Chemistry of Coal Utilization - Sec. Suppl.. Vol.* (Editado por M. A. Elliot), pp. 665-784, John Wiley and Sons, New York (1981)
102. A. R. Coutinho, Tese de Mestrado, ESALQ (1984)
103. J. C. de Sousa, Tese de Doutorado em andamento, UNICAMP
104. T.J. Calcott e G. B. Smith, em *Chemistry of Coal Utilization - Sec. Suppl. Vol.* (Editado por M. A. Elliot), pp. 285-315, John Wiley and Sons, New York (1981)
105. N. Berkowitz, *An Introduction to Coal Technology*, pp. 21-56, Academic Press, New York (1979)