

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

PROPRIEDADES ÓPTICAS DE CARVÕES MINERAIS
E GRAFITES

Por: Isaac Hernández Calderón

Orientador:

Professor Carlos Alberto Luengo

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

CAMPINAS, S. P. 1981

Aos meus pais
Gerônimo e Yolanda

A Sandra

A minha avô Anita e aos
meus irmãos Sergio, Rubên, Oscar
e Miriam Natalia

Í N D I C E G E R A L

	Página
Agradecimentos.	vi
Índice das tabelas principais.	viii
Índice das figuras.	x
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xvi
I. INTRODUÇÃO	1
a) Objetivo deste trabalho	2
b) O elemento carbono	5
c) Carvões minerais	5
d) Grafite	21
e) Materiais estudados	27
II. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA	30
a) Introdução	32
b) Detalhes experimentais	44
c) Resultados experimentais	48
d) Discussão e conclusões	64

	Página
III. REFLETIVIDADE	84
a) Introdução	86
b) Teoria	91
c) Método experimental	103
d) Detalhes experimentais	112
e) Resultados experimentais	117
f) Discussão e conclusões	127
IV. ESPALHAMENTO RAMAN E FOTOLUMINESCÊNCIA	137
a) Introdução	138
b) Detalhes experimentais	143
c) Resultados experimentais	145
d) Discussão e conclusões	156
V. PROJEÇÕES FUTURAS	173
VI. APÊNDICE I	175

Importância da determinação quantitativa da composição do minério na descrição química de materiais carbonosos

VII.	APÊNDICE II	183
------	-------------	-----

Ângulos característicos na reflexão
de ondas eletromagnéticas

VIII.	APÊNDICE III	185
-------	--------------	-----

Obtenção das equações que aproximam
os valores de $N=n+ik$ em função de θ_m
e $r = \frac{I(\theta_m)}{I(\theta_m)}$

IX.	BIBLIOGRAFIA	190
-----	--------------	-----

AGRADECIMENTOS.

Ao meu orientador de tese Carlos Alberto Luengo, pelo apoio e confiança outorgados no transcurso da elaboração deste trabalho.

A Raphael Tsu, o meu iniciador nas pesquisas desenvolvidas, pela ajuda e interesse brindados ao longo destes anos.

A Jesús González Hernández, velho amigo e colega, pelas discussões do dia a dia.

A José E. Ripper, Carlos Argüello e Navin Patel, que apoiaram a minha estadia na UNICAMP.

A Frederick C. Strong, da Faculdade de Tecnologia de Alimentos, pelas facilidades oferecidas para a realização das experiências de absorção infravermelha.

A Fernando Cerdeira, Jorge H. Nicola, José Carlos V. de Matos e C.A. Ferrari, pelas facilidades oferecidas para a realização das experiências de espalhamento Raman e de fotoluminescência.

A Nancy, Jeverson e Glaucia pela datilografia da tese e a Martha e Charles pelos desenhos.

Aos amigos do "Projeto Carvão" que direta ou indiretamente contribuíram a este trabalho.

Ao Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología do México e ao CNPq do Brasil, pela ajuda econômica outorgada para a

realização desta tese.

Ao Centro de Investigación de Estudios Avanzados del Instituto Politecnico Nacional do México, pelo apoio oferecido para a realização dos meus estudos na UNICAMP.

À FINEP, financiadora destas pesquisas através do contrato UNICAMP/FINEP/IF/CARVÃO.

L I S T A D A S T A B E L A S P R I N C I P A I S

TABELA		PÁGINA
I	Grupos de macerais dos carvões minerais.....	9
II	Classificação de carvões segundo normas da ASTM.	11
III	Análise elementar das amostras dos carvões minerais estudados em base seca.....	28
IV	Análise por espectroscopia ESCA das cinzas dos carvões estudados.....	28
V	Bandas de origem mineral nos espectros de absorção infravermelha de carvões.....	52
VI	Determinação da quantidade de caulim nos carvões usando a Lei de Beer-Lambert.....	63
VII	Relação das bandas de absorção dos carvões minerais na região infravermelha.....	74
VIII	Evolução das bandas de absorção dos carvões minerais com o tratamento térmico.....	75
IX	Fatores de correção para a determinação da composição elementar dos carvões em base seca e livre de minério.....	82
X	Análise elementar das amostras dos carvões minerais estudados em base seca e livre de minério..	83
XI	Variação do índice de refração e do coeficiente de extinção com o tipo de região analisada.....	121
XII	Valores para $N = n + ik$ dos carvões minerais....	122

TABELA		PÁGINA
XIII	Valores de $N = n + ik$ obtidos de pastilhas feitas com p̄o dos carvões minerais.....	123
XIV	Valores de $N = n + ik$ de grafites.....	126
XV	Tamanho médio das estruturas grafíticas dos carvões minerais em função do tratamento térmico....	132
XVI	Características dos picos Raman dos carvões minerais e dos grafites.....	147

L I S T A D E F I G U R A S

FIGURA		PÁGINA
1	Processo metamórfico dos carvões minerais.....	12
2	Modelo molecular de Given para uma vitrinita com 82%C.....	15
3	Modelo molecular de Wiser para um carvão betumi- noso.....	16
4	Estrutura cristalina dos grafites.....	24
5	Tipos de vibrações moleculares.....	34
6	Forno elétrico.....	44
7	Técnicas utilizadas na espectroscopia infraver- melha.....	46
8	Espectros de absorção infravermelha dos carvões minerais.....	49
9	Espectros de absorção do carvão Charqueadas, da sílica e do caulim.....	50
10	Espectros de absorção de carvões tratados termi- camente.....	58
11	Método da linha base para a aplicação da Lei de Beer-Lambert.....	61
12	Espectros de absorção do North Dakota, do Leão Butiã e de uma fração do alcatrão do Leão Butiã	60
13	Espectros de absorção de duas frações do alca- trão do carvão Charqueadas.....	69

14	Processo de grafitização dos carvões minerais com o tratamento térmico.....	77
15	Reflexão de ondas eletromagnéticas.....	92
16	Forma geral para as curvas de refletividade em função do ângulo de incidência.....	94
17	Gráfico n vs. k obtido da função $F(n,k,\theta_m)=0$...	100
18	Valores para n_{max} , $n = k$, $n > k$ e $n < k$ em função do ângulo θ_m	102
19	Modelo para a obtenção gráfica de $N=n+ik$	105
20	Curvas para o coeficiente de extinção e para sua aproximação k' em função de $r=I_n(\theta_m)/I_1(\theta_m)$	107
21	Comparação entre o valor exato de k e a aproximação k'	108
22	Comparação entre o valor exato de n e a aproximação n'	110
23	Refletômetro.....	115
24	Curvas de refletividade. Experimental e teórica	118
25	Modificação de $r=I_n(\theta_m)/I_1(\theta_m)$ e θ_m com o estado do polimento da superfície da amostra.....	120
26	Valores do índice de refração para carvões tratados termicamente.....	125
27	Gráfico n vs. %C dos carvões minerais.....	128
28	Aparência do corte transversal de uma pastilha feita com partículas transparentes no meio de uma matriz opaca.....	130

FIGURA		PÁGINA
29	Arranjo experimental para medição do espalhamento Raman e de fotoluminescência.....	144
30	Espectros Raman de 1a. ordem de carvões minerais.....	146
31	Espectros Raman de 1a. e 2a. ordem de grafites	148
32	Espectros de luminescência para os carvões naturais e para o grafite NG.....	150
33	Mudança gradual da estrutura de picos da luminescência com a potência do laser.....	151
34	Mudança violenta da luminescência com a potência do laser.....	154
35	Luminescência de carvões minerais tratados termicamente.....	155
36	Ilustração dos processos Raman de 1a. ordem...	157
37	Modos ópticos de vibração para o grafite no centro da zona de Brillouin.....	159
38	1a. zona de Brillouin para o grafite. Relações de dispersão.....	161

R E S U M O

Carvões minerais originários do Sul do Brasil, apresentando altos teores de minério, foram estudados por meio de espectroscopia infravermelha, medidas de refletividade, espalhamento Raman e fotoluminescência.

Para estabelecer referências, as mesmas medições foram realizadas em carvões dos EUA contendo baixos teores de minério e em vários tipos de grafites (que podem ser considerados do ponto de vista estrutural como os carvões minerais mais evoluídos). No caso dos carvões minerais, as experiências incluíram amostras em estado natural e tratadas termicamente a várias temperaturas até 2000°C. Visando uma adequada interpretação dos resultados, em todo momento foi considerada com atenção a influência dos materiais minerais.

A espectroscopia infravermelha foi aplicada para a obtenção de informações sobre a estrutura molecular e a composição dos diferentes carvões. Os espectros dos diferentes carvões brasileiros mostraram uma intensa estrutura de bandas de absorção entre os 600 cm^{-1} e os 1300 cm^{-1} originada nos materiais minerais. Estas bandas permitiram a identificação dos componentes majoritários do minério, assim como sua análise quantitativa "in situ". As mudanças das bandas de absorção com a temperatura do tratamento térmico foram relacionadas com os processos de pirólise e grafitização da parte orgânica, e também com transições de fase dos componen-

tes do minério.

Desenvolveu-se uma metodologia teórico-experimental para a determinação do índice de refração e do coeficiente de extinção, adequada inclusive para materiais altamente absorventes. O método é baseado em: i) medidas no ângulo para o qual a intensidade do feixe refletido com polarização paralela ao plano de incidência é mínima, e, ii) a função que relaciona este ângulo com $N = n + ik$. Este método foi aplicado aos carvões naturais e tratados termicamente e também a diversos grafites. Os resultados para os carvões naturais foram relacionados com o conteúdo de carbono das amostras e com o seu grau de aromaticidade. Os resultados para as amostras tratadas termicamente foram relacionados com o crescimento de estruturas grafíticas.

A análise dos espectros de espalhamento Raman de 1a. e 2da. ordem dos diversos grafites, mostrou algumas características não detectadas anteriormente. Vários picos dos grafites policristalinos foram atribuídos à relaxação de regras de seleção como consequência da perda de simetria ocasionada pelo tamanho finito dos micro-cristais.

O grafite policristalino mostrou uma banda larga de luminescência com pico em ~ 2.3 eV, o monocristal não apresentou este efeito. O grafite policristalino e os carvões minerais mostraram luminescência anti-Stokes.

Todos os carvões minerais estudados apresentaram praticamente idênticos espectros de espalhamento Raman e de luminescência.

cia, apesar de origens e composições bastante diferentes, o que indica que que esses efeitos são originados na matriz carbonosa formada por sistemas aromáticos, que é o elemento comum a todos os carvões.

Da comparação entre os espectros Raman e de luminescência dos carvões minerais e dos grafites policristalinos, pode-se afirmar que a matriz carbonosa dos carvões minerais tem um comportamento semelhante àquele exibido pelas estruturas grafíticas dos policristais.

Em todos os casos, os resultados das experiências com amostras de carvões tratados termicamente mostraram o desenvolvimento de estruturas grafíticas ao aumentar a temperatura do tratamento térmico, e que este processo é inibido pelo minério antes dos 1500°C nos carvões brasileiros.

A B S T R A C T

Coals from southern Brazil with high mineral matter content were studied with infrared absorption spectroscopy and reflectivity measurements. The results of Raman and photoluminescence experiments are also reported.

Reference measurements were performed on coals with low mineral content and graphites (which are structurally similar to the coals with the highest degree of coalification). Coal samples were also heat treated to several temperatures up to 2000⁰C. Special attention was given to the influence of mineral matter in the interpretation of experimental results.

Infrared spectroscopy was applied to determinations of molecular structure and composition of different coal samples. Between 600cm⁻¹ and 1300cm⁻¹ an intense band absorption structure was visible for the high mineral matter samples. These bands were used for 'in situ' identification and quantitative analysis of mineral components. Heat treatment induced drastic changes in the absorption bands which were related to pyrolysis and graphitization processes of organic phases as well as with phase transitions of some of the minerals.

It was developed a theoretical and experimental framework which allowed the determination of the index of refraction and the extinction coefficient, it is applicable to coals and also to highly absorbent materials. The method is based upon:

i) measurements at the angle for which the intensity of the in-plane polarized reflected beam is minimum, and, ii) the function relating this angle with $N=n+ik$. This methodology was applied to natural and heat treated coals and also to several kinds of graphites. The results for natural coals were related to the samples carbon content and to their degree of aromaticity. Results for the heat treated samples were related to the growth of graphitic structures.

The analysis of 1st. and 2nd. order Raman scattering spectra of graphites showed features detected for the first time. Several peaks of polycrystalline graphite were attributed to the relaxation of selection rules provoked by loss of symmetry induced by the finite size of graphitic micro-crystals.

The polycrystalline graphite showed a wide luminescence band peaked at 2.3 eV, the effect being absent in the single crystals. Mineral coal and polycrystalline graphite showed anti-Stokes luminescence. Raman and luminescence spectra were almost identical for all coal samples in spite of different compositions and origins, which may indicate that these phenomena are originated in the aromatic matrix, which is the structural feature common to all coals. From the comparison of Raman and luminescence spectra of coals and polycrystalline graphite it may be concluded that the carbonaceous matrix originating these optical properties behaves in this respect similarly to polycrystalline graphite.

The optical properties reported here for the heat treated

samples were sensitive to the development of graphitic structures, which is inhibited before 1500^oC in the brazilian coals due to the high mineral matter content.

I.	INTRODUÇÃO	Página
a)	<u>Objetivo deste trabalho</u>	2
b)	<u>O elemento Carbono</u>	5
c)	<u>Carvões minerais</u>	
	c.1. - Origem	5
	c.2. - Carbonização natural	6
	c.3. - Descrição e classificação	7
	c.4. - Estruturas propostas para carvões minerais.	13
	c.5. - Importância como insumo energético no Brasil e no mundo. Formas de utilização.	14
d)	<u>Grafite</u>	
	d.1. - Descrição, origem e usos	21
	d.2. - Estruturas cristalinas	22
	d.2.1. - Grafite hexagonal	23
	d.2.2. - Grafite romboédrico	23
	d.2.3. - Grafite turbostrático	25
e)	<u>Materiais estudados</u>	27

I. INTRODUÇÃO.

a) Objetivo deste trabalho.

No ano de 1975 estabeleceu-se na Universidade Estadual de Campinas o Grupo de Energia. No ano de 1976 foi criada uma linha de pesquisa em hidrogenação de carvões vinculada ao Programa de Hidrogênio. Posteriormente, no segundo semestre de 1977 foi iniciado o Programa Carvão propriamente dito. Este definiu-se pela finalidade de elaboração de processos adequados ao tipo de carvão brasileiro para o seu aproveitamento como insumo energético.

Daí, apresentou-se a necessidade de caracterizar os diversos carvões minerais que iam ser usados, para assim determinar as relações entre o comportamento das amostras ao serem processadas e suas características físicas e químicas.

Foi então que surgiu a idéia de aplicação de métodos de caracterização óptica utilizados tradicionalmente no Estado Sólido em materiais de alta pureza e alto grau de ordenação, para o estudo de materiais heterogêneos, tanto na sua estrutura como na sua composição: os carvões minerais.

Desta maneira, foram aplicadas as metodologias de Espectroscopia Infravermelha, Espalhamento Raman, Luminescência e Refletividade em carvões do Rio Grande do Sul. Com objetivo de comparação, foram feitas as mesmas experiências em alguns carvões dos EUA. Estudos em grafites monocristalinos e policristalinos também foram realizados com a finalidade de correlacionar os re-

sultados entre os carvões minerais e os grafites (que podem ser considerados do ponto de vista estrutural, como os carvões minerais mais evoluídos).

Considerando que na obtenção de produtos derivados de carvão, sempre estão envolvidos processos de aquecimento a diversas temperaturas, (geralmente maiores que 300 °C), as experiências anteriores foram realizados tanto em amostras de carvões naturais, como em amostras de carvões tratados termicamente a várias temperaturas até 2000 °C.

Quando um material, neste caso o carvão, apresenta uma variada composição e estrutura em diferentes regiões e elas apresentam comportamentos físicos e químicos diferenciados, é necessário que os vários tipos de medições sejam realizados na mesma região (ou porção) da amostra para poderem ser relacionados de forma válida. É por isso que o caráter não-destrutivo das metodologias empregadas é de importância relevante, sendo vantajosas sobre boa parte dos métodos tradicionalmente usados para o estudo de carvões, principalmente os químicos que são essencialmente destrutivos.

Os dados fornecidos pela espectroscopia infravermelha são utilizados para a descrição da estrutura molecular dos carvões. É estudada a evolução das bandas de absorção para amostras tratadas termicamente. Informação quantitativa e qualitativa dos principais componentes minerais é obtida por meio da análise de suas bandas de absorção.

Os resultados do espalhamento Raman e fotoluminescência de grafites são interpretados em função das suas estruturas cristalinas. Estes resultados, por sua vez, são usados para a análise de experiências semelhantes efetuadas nos vários carvões minerais, e assim, são explicadas as estruturas carbonosas presentes.

Desenvolve-se um método, que usando medidas de refletividade de luz polarizada, permite o cálculo das partes real e imaginária do índice de refração, e conseqüentemente, as correspondentes à constante dielétrica. A teoria em que se fundamenta o método é descrita, algumas das suas conseqüências importantes são analisadas. Este método foi aplicado aos carvões e grafites e os resultados são relacionados com sua estrutura e composição.

No processo da procura bibliográfica, evidenciou-se que a idéia de aplicação destas técnicas aos carvões não era nova, mas sim, muito pouco documentada e em amostras muito diferentes às das aqui estudadas. É interessante mencionar também, que a intensificação de pesquisas paralelas no mundo inteiro tem sido contemporânea à elaboração desta tese.

b) O elemento Carbono.

Encontra-se amplamente distribuído na natureza. É um componente abundante de estrelas, cometas e planetas.

Ocupa o sexto lugar na tabela periódica, 98,9% está representado na forma do isótopo C^{12} , com 1,1% do isótopo C^{13} e traços do isótopo radioativo C^{14} . Outros isótopos menos estáveis também têm sido identificados. Em estado natural, é encontrado em três formas alotrópicas: amorfo, grafite e diamante.

O carbono distingue-se dos outros elementos existentes devido ao grande número e variedade de compostos que pode formar.

Em forma amorfa e combinada, é encontrado em grande quantidade nos carvões minerais. É o componente maioritário das fases orgânicas.

c) Carvões minerais.

c.1. - Origem

A teoria geralmente aceita, considera duas grandes etapas para explicar a formação dos carvões minerais¹: A primeira consistiria no processo de acumulação de material vegetal, principalmente proveniente de bosques. Esta etapa se desenvolveria em um ambiente favorável, que evitasse a decomposição total do material acumulado. Esta primeira fase é conhecida como estágio bioquímico ou de turfa. O segundo estágio seria o dinamiquímico ou

metamórfico. Esta segunda fase representaria o período de transformação da turfa em carvão mineral.

O estágio de turfa é geralmente considerado um processo geológico, enquanto que o estágio metamórfico é tido como um processo físico-químico.

Aceita-se a existência de dois tipos de depósitos de carvões minerais²: o primeiro tipo representaria a acumulação que se faria no lugar de crescimento das plantas; o segundo tipo, por sua vez, seria representante do acúmulo de material vegetal em local diferente do de crescimento. O material teria sido transportado por ventos ou correntes de mares ou lagoas.

Os materiais que compõem a turfa variam de acordo com o material vegetal que a originou, condições de acumulação, diagênese e período de tempo anterior ao soterramento por processos geológicos.

c.2. - Carbonização Natural.

É o lento processo metamórfico (da ordem de 10^7 anos ou mais), pelo qual a turfa se transforma nos diversos tipos de carvão mineral.

Os principais agentes causadores destas mudanças foram movimentos tectônicos e o aumento de temperatura resultante da profundidade de soterramento ou da proximidade com intrusões ou extrusões ígneas.

O aumento de pressão afeta principalmente as propriedades

físicas: dureza, resistência, anisotropia ótica, porosidade, etc. O aumento de temperatura modifica a composição química: aumento do conteúdo de carbono e diminuição do conteúdo de hidrogênio e oxigênio e dos materiais voláteis, tendo em decorrência um aumento do carbono fixo.

A rápida carbonização do carvão ocasionada pela maior proximidade de fontes caloríficas, pode resultar na formação de coque, o que raramente ocorre.

Para nos referirmos ao grau de carbonização alcançado no transcurso da metamorfose do carvão, empregaremos a palavra inglesa "rank" (escala, graduação).

Os diferentes "ranks", de menor a maior, são denominados da seguinte maneira: lignito, sub-betuminoso, betuminoso e antracito. Estes, por sua vez, acham-se sub-divididos em "ranks" intermediários .

À medida que aumenta o "rank", aumenta o teor de carbono e diminuem os teores de hidrogênio e oxigênio para a amostra seca e livre de materiais minerais. .

c.3. - Descrição e classificação.

O carvão mineral está formado por uma parte orgânica constituída de C, H, N, O e S e uma parte inorgânica ou material mineral constituída de compostos (principalmente óxidos e argilas) de Si, Al, Fe, Ti, K, etc. Estas duas partes encontram-se intimamente misturadas, porém, não há evidência de que exista inte-

ração química entre as partes orgânica e mineral. O enxofre pode ser achado também na parte inorgânica em forma de piritas.

A descrição e classificação do carvão é baseada principalmente, no resultado de análises químicas, estas são de dois tipos: elementar ou última e comercial ou imediata.

A análise elementar fornece as porcentagens de C, H, N, O e S para o carvão seco e livre de materiais minerais.

A análise imediata, fornece as porcentagens para o carbono fixo, materiais voláteis, umidade e cinzas, todos estes componentes somando 100%.

Na descrição do carvão têm sido aplicadas com muito sucesso as técnicas petrográficas usadas comumente no estudo das rochas. Assim, no carvão, identificam-se quatro grupos de macerais com propriedades físicas diferentes: vitrinita, exinita, inertinita e inclusões minerais. Os macerais constituintes dos grupos anteriores são dados a seguir³:

(ver página seguinte).

Tabela I

MACERAIS	GRUPO DE MACERAIS
Colinita Telinita	Vitrinita
Esporitina Cutinita Resinita Alginita	Exinita
Micrinita Semifusinita Esclerotinita Fusinita	Inertinita
Estêreis	Inclusões Minerais

Descrição dos grupos de macerais nos carvões minerais

A inertinita é a fração mais densa ($d \sim 1.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e menos rica em materiais voláteis, tem alto teor de carbono e baixo de hidrogênio.

A exinita constitui a fração mais leve ($d = 1,0 \text{ g-cm}^{-3}$) e é a mais rica em materiais voláteis.

A vitrinita pode ser considerada intermediária das duas frações anteriores.

As diferenças físicas e químicas dos grupos de macerais vão se reduzindo ao aumentar o "rank" do carvão, sendo impossível identificá-las para os antracitos.

Existem diversos métodos para a classificação do carvão⁴. Estes são tão variados nas suas divisões como nos parâmetros utilizados.

Nós usaremos o método estabelecido pela American Society for Testing and materials (ASTM) que usa o "rank" como parâmetro de classificação.

Os carvões de alto "rank" são classificados de acordo com o seu conteúdo de carbono fixo e a quantidade de materiais voláteis para carvão seco e livre de materiais minerais. Para os carvões de baixo "rank" é usado o seu poder calorífico no carvão livre de material mineral. Na tabela II mostra-se a classificação de carvões segundo as normas da ASTM.

Um carvão de maior "rank", significa um carvão mais evoluído, isto quer dizer que os carvões de alto "rank" são muito mais velhos que os carvões de baixo "rank". Na figura 1 está ilustrada a evolução dos restos vegetais que deram origem ao carvão e a sua relação com o "rank"⁵.

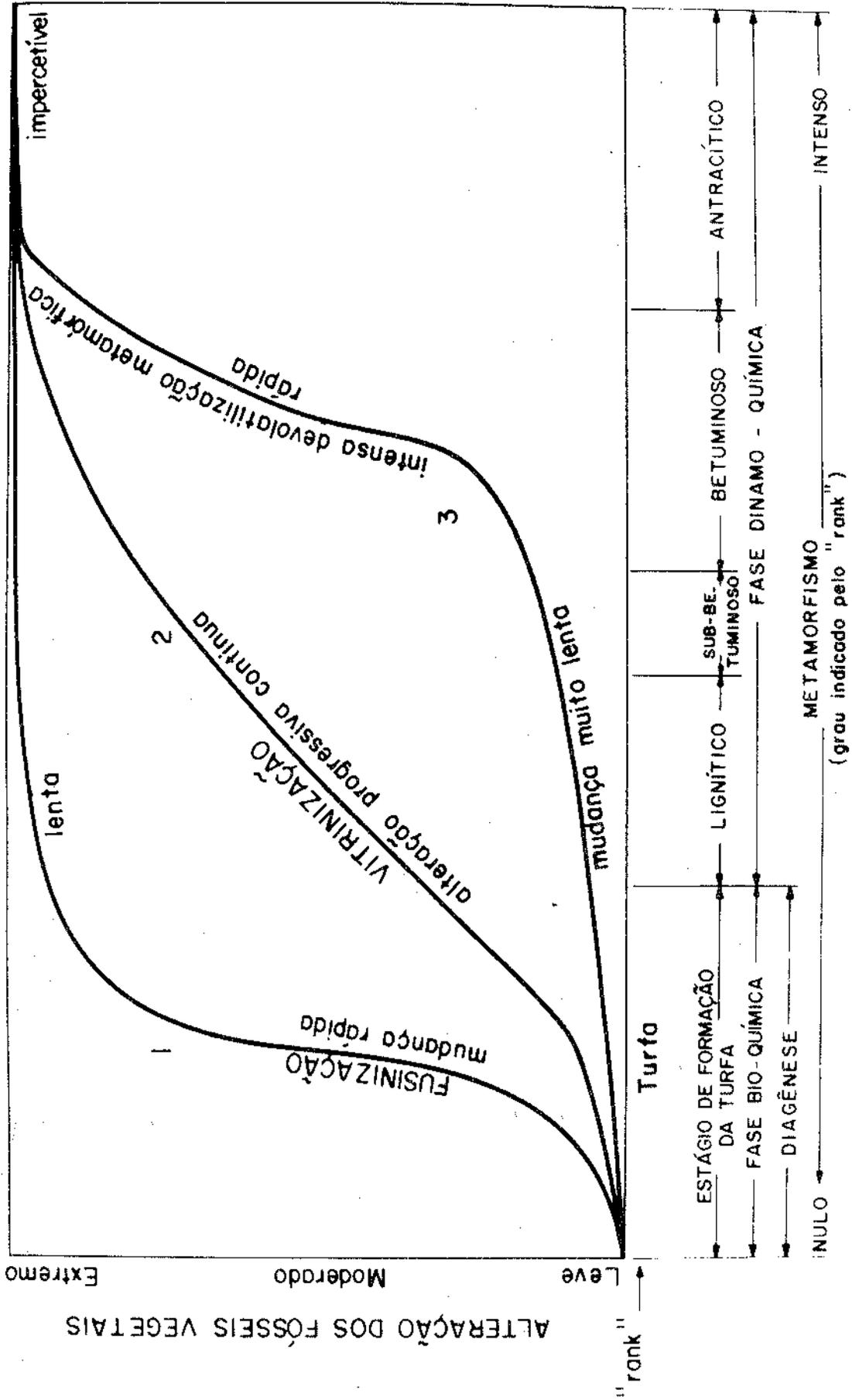
T A B E L A II

Composto	%C	%H	%O	%N	%S	H/C*
(base seca e livre de minério)						
Antracito	93,7	2,4	2,4	0,9	0,6	0,31
Betuminoso A	88,4	5,0	4,1	1,7	0,8	0,67
Betuminoso B	80,3	5,5	11,1	1,9	1,2	0,82
Lignito	72,7	4,2	21,3	1,2	0,6	0,69
Tolueno	91,3	8,7				1,14
Gasolina	86,0	14,0				1,94
Óleo Combustível						1,67
Octano	84	16,0				2,25

* relação entre o número de átomos.

Figura 1

Alteração metamórfica dos restos vegetais fósseis que deram origem aos carvões minerais⁶. 1) e 2): Fósseis de origens principalmente ligníticas e celulósicas. 3): Fósseis de origem-principalmente zero-resinosa. A relação com o "rank" está indicada no eixo horizontal.



c.4. - Estruturas propostas para carvões minerais.

No estudo dos carvões minerais, uma das áreas mais controvertidas é a que se refere à determinação da estrutura molecular do carvão (sem contar a parte inorgânica).

É muito difícil caracterizar uma "molécula de carvão". Em primeiro lugar, carvões de diferentes "ranks" precisam de diferentes moléculas, por outro lado um mesmo carvão está constituído de diferentes macerais (ver seção anterior), que requerem moléculas particulares. Outro problema surge do fato de que a "molécula" deveria ser bastante grande e portanto difícil de determinar-se o peso molecular (da ordem de $10^3 - 10^4$).

Uma "molécula" de carvão deve apresentar como características principais um alto grau de aromaticidade, com mais de dois terços do carbono em forma aromática, com núcleos condensados mostrando de 3 a 4 anéis aromáticos (aumentando para carvões de maior "rank"), cadeias alifáticas curtas (a maior parte do hidrogênio em radicais alifáticos CH_2), o oxigênio deve estar principalmente em ligaduras do tipo OH e em menor quantidade dos tipos C=O e C-O, alguns átomos de nitrogênio substituindo átomos de carbono nos anéis aromáticos (preferencialmente) e finalmente deve contar com uma quantidade muito reduzida de átomos de enxofre.

É de se notar que esta molécula não será totalmente plana, embora possa existir um empilhamento muito reduzido de núcleos aromáticos.

Existem vários modelos propostos, mas nem sempre satisfa-

zem as exigências de todos os pesquisadores. Como os modelos idealizados por Given e por Wiser, estão ilustrados nas figuras 2 e 3 respectivamente.

O que ocorre mais comumente é que os estudiosos do carvão propõem modelos que se ajustam aos resultados das suas experiências. Assim, vemos autores que interpretam as propriedades do carvão em termos da teoria de bandas de semi-condutores⁷, até modelos que consideram o carvão como um metal granular⁸. Infelizmente, um mesmo modelo em raras ocasiões chega a satisfazer duas propriedades diferentes simultaneamente.

c.5. - Importância como insumo energético no Brasil e no mundo. Formas de utilização.

Encontramo-nos vivendo em um momento em que é de vital importância que cada país trace uma adequada política energética de acordo com as suas necessidades e a sua capacidade de auto-fornecimento.

A pesquisa de fontes energéticas outras que o petróleo tem sido sempre objeto de estudo em muitas ocasiões. Porém, depois da crise do petróleo de 1973, esse tipo de pesquisas têm sido intensificadas de forma considerável. Como consequência do aumento do preço de petróleo e da relativamente baixa reserva conhecida, fontes alternativas de energia estão tornando-se economicamente viáveis. Entre estas, o carvão mineral (e derivados), parece ser um substituto promissório, sendo de relativa-

Figura 2

Modelo molecular proposto por Given⁶ para
uma vitrinita com 82% de carbono fixo.

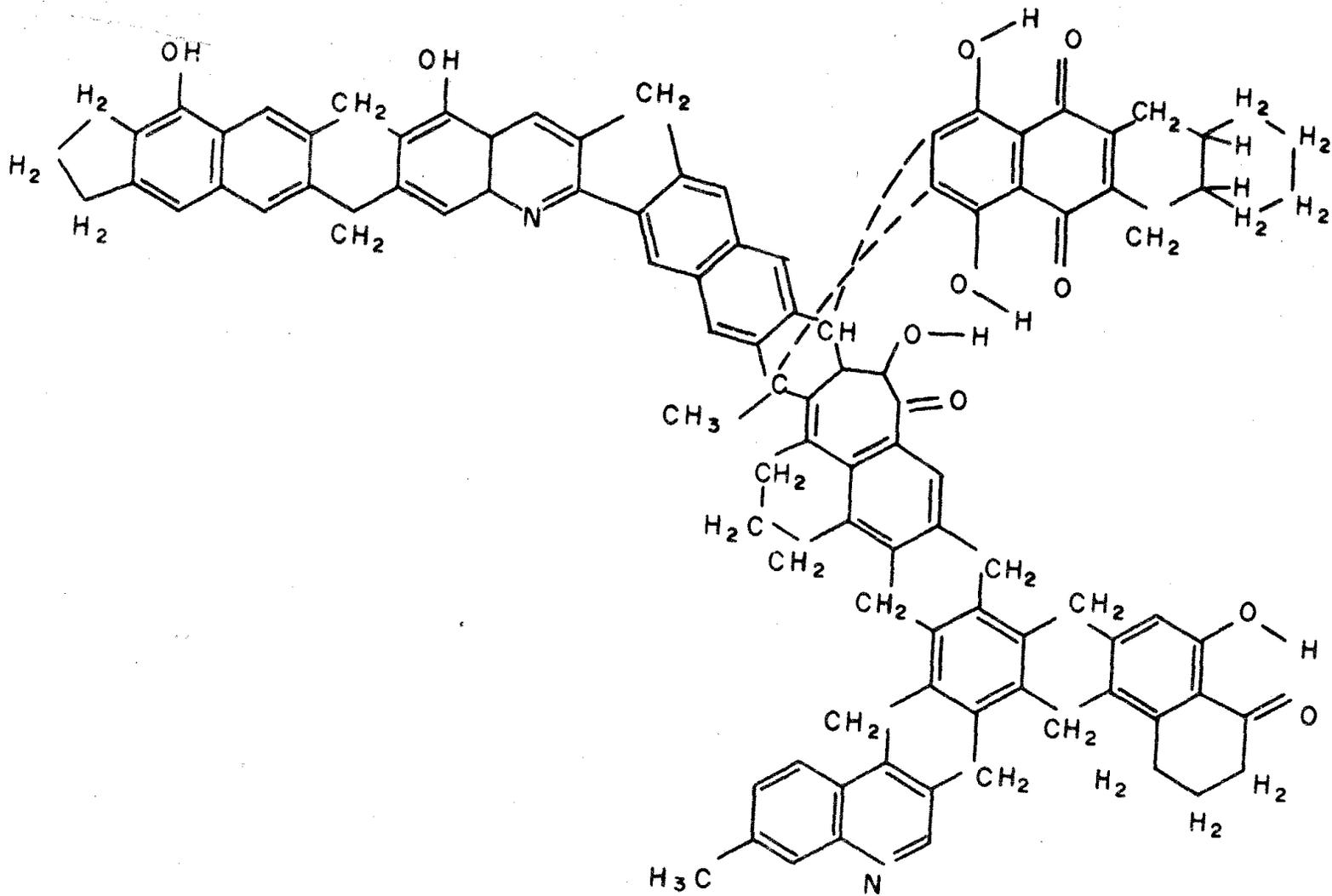
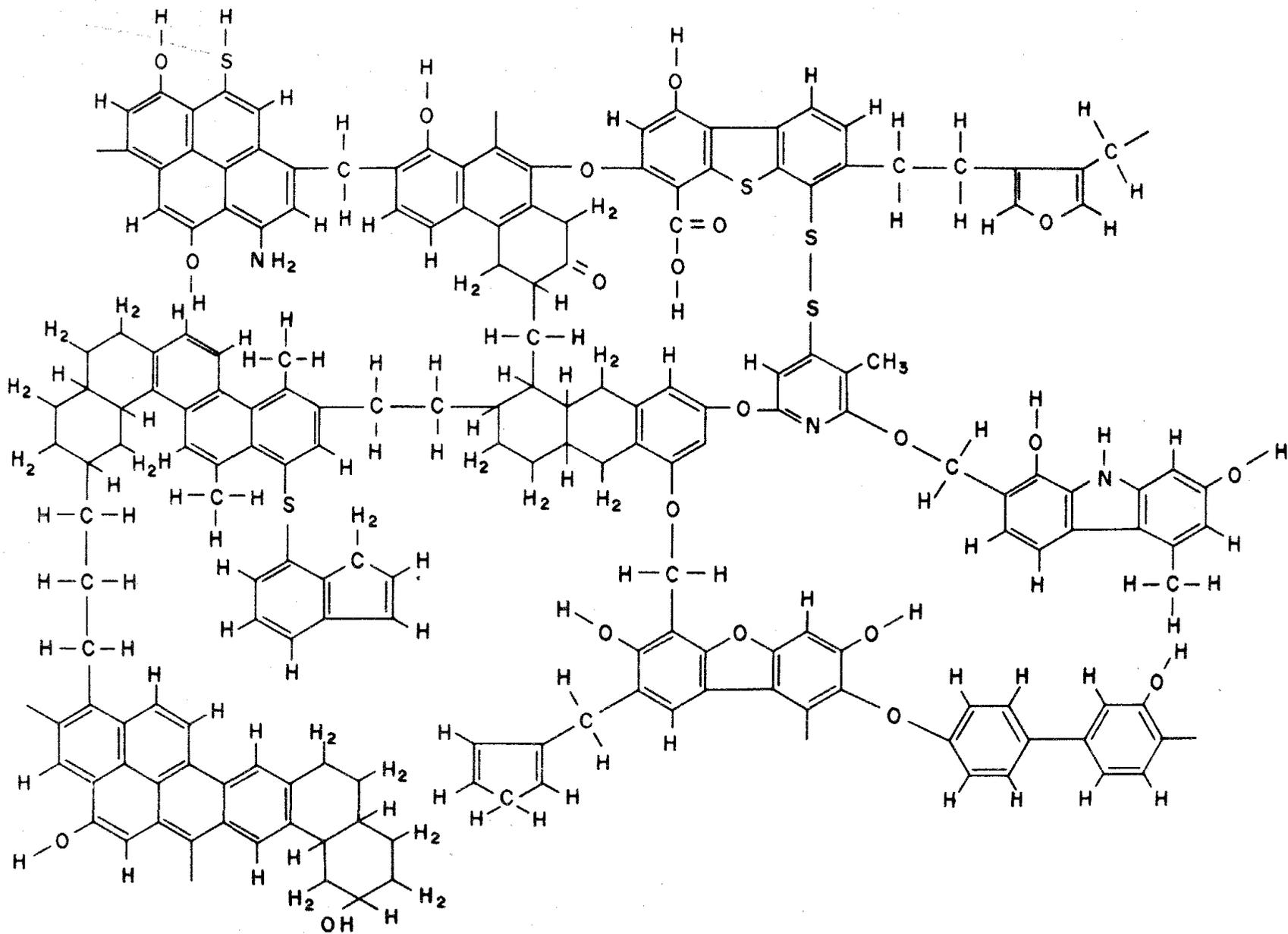


Figura 3

Modelo molecular proposto por Wiser
para um carvão betuminoso.



mente fácil obtenção.

A distribuição de reservas energéticas mundiais não renováveis está calculada como segue ⁹ :

Carvão mineral.....	76,0%
Petróleo.....	8,6%
Gás natural.....	4,4%
Xisto.....	7,0%
Urânio.....	3,0%

É interessante mencionar que 95% das reservas carboníferas conhecidas se localizam no hemisfério Norte.

Por outro lado, a contribuição para o consumo mundial de energéticos (excetuando os países do bloco socialista) em 1975 e a calculada para 1990 está por ¹⁰:

FONTE	1975	1990
Petróleo.....	53%	48%
Gás natural.....	19%	15%
Hidroeletricidade.....	7%*	6%
Carvão mineral.....	19%	19%
Nuclear.....	2%	11%

Dos números anteriores é visível que o carvão está sendo explorado em forma muito reduzida. O petróleo e o gás natural, representando apenas 14% das reservas, fornecem dois terços dos energéticos consumidos.

No Brasil, as reservas calculadas de carvão mineral são

em torno de $11,3 \times 10^9$ toneladas. As reservas de energéticos de fontes não renováveis em toneladas equivalentes de petróleo (TEP), estão dadas a seguir¹¹:

RECURSO	RESERVA TOTAL (TEP x 10 ⁶)	CONTRIBUIÇÃO
Petróleo.....	105,81 1,5%
Gás natural.....	26,46 0,4%
Xisto (céu aberto)....	198,5 2,9%
Carvão mineral.....	6339,8 92,3%
Urânio não-associado...	196,91 2,9%
<hr/>		
TOTAL	6867,48 100,0%

O consumo global do Brasil de energia em 1977 foi de 103 milhões de TEP, distribuídos da seguinte maneira:

Petróleo.....	41,7%
Gás natural.....	0,5%
Álcool motor.....	0,5%
Hidroeletricidade.....	26,1%
Carvão importado.....	2,6%
Carvão nacional.....	1,4%
Lenha, bagaço e carvão vegetal....	27,2%

Dos dados anteriores é evidente a excessiva dependência no petróleo (sobre tudo considerando-se que o 83% é importado) e a insignificante contribuição do carvão nacional, quando as suas reservas representam mais de 90% da energia fossil disponível.

Formas de utilização.

Os principais processos de aproveitamento do carvão mineral são:

1) Combustão ou queima direta: Esta é a primeira e a mais simples maneira de utilização do carvão. O calor produzido é aproveitado diretamente para a produção de vapor de água e energia elétrica, principalmente.

O processo de combustão em leito fluidizado que apresenta uma maior eficiência que os convencionais, vem sendo intensamente pesquisado no âmbito nacional. Na UNICAMP, um projeto vem se desenvolvendo a este respeito¹².

2) Carbonização ou pirólise direta: É o processo tradicional para a obtenção de gases leves, alcatrão e coque siderúrgico. Consiste no aquecimento a temperaturas superiores a 400°C em ausência de oxigênio.

Devido à sua grande quantidade de materiais minerais, o carvão brasileiro não é dos mais adequados para a produção de coque¹⁴, mas tem sido usado em mistura com coques importados.

3) Gaseificação: É a conversão do carvão em produtos gasosos pela reação com ar, oxigênio, vapor de água, dióxido de carbono, ou misturas das substâncias anteriores. Os produtos consistem de dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio, metano e outros compostos químicos em uma proporção que depende do processo utilizado.

Mesmo sendo um processo de gaseificação, a reação de carvão com ar ou com oxigênio para a produção de calor e CO_2 , é mais propriamente classificada como combustão.

Nas cidades de Rio de Janeiro e São Paulo, até o ano de 1970 foi usado o carvão para a produção de gás. Atualmente, existem iniciativas que visariam à construção de grandes usinas gaseificadoras no Sul do Brasil¹³.

4) Liquefação ou hidrogenação: É a conversão do carvão em combustíveis líquidos análogos aqueles derivados do petróleo. Esta conversão é realizada aumentando a relação H/C, que para os carvões é muito baixa, ver tabela I (página 11).

Em princípio, só existem dois caminhos para a liquefação dos carvões: por degradação ou por síntese. Os produtos obtidos por degradação seriam quase inteiramente aromáticos, enquanto que os obtidos por síntese seriam predominantemente alifáticos.

Pesquisas nesta área vem sendo desenvolvidas na COPPE/UFRJ e na UNICAMP¹⁴.

d) Grafite.

d.1) Descrição, origem e usos.

As duas formas alotrópicas mais comuns do carbono são o diamante e o grafite. A formação do diamante requer pressões bem maiores que aquelas necessárias para a formação do grafite. Formas alotrópicas mais raras têm sido encontradas em meteoritos ou sintetizadas em laboratórios.

Algumas das propriedades físicas do grafite e do diamante são radicalmente opostas: o grafite tem uma cor cinza metálica, é condutor de eletricidade e muito brando; enquanto que o diamante é transparente, isolante e uma das substâncias mais duras conhecidas até agora.

O grafite natural é originado de materiais carbonosos não expostos a ambientes oxidantes, também pode ser formado em ambientes altamente redutores, onde o hidrogênio reduz o CO_2 .

As principais fontes de grafites estão associadas com gnaisses e xisto, onde aparece em massas folhadas misturadas principalmente com micas e quartzo.

Artificialmente é produzido a partir de materiais orgânicos (principalmente coque de petróleo) que deixam altos resíduos de carbono quando aquecidos a altas temperaturas ($2500-3200^\circ\text{C}$) em ausência de oxigênio.

Grafites com conteúdo de cinzas menor que 20 partes por milhão, são necessários para uso em reatores nucleares ou usos de

tipo eletrolítico, isto é, conseguido aquecendo eletricamente as formas de grafite a temperaturas em torno dos 2500°C em um banho de gás purificador.

Grafites com alto grau de cristalinidade de até 6 mm de espassura podem ser obtidos pirolizando gases orgânicos em condições controladas a temperaturas de 1400 a 2000°C .

A densidade do grafite pirolítico a temperatura ambiente chega a ser de 2,22; 98% da densidade do grafite monocristal que é de 2,26.

Formas de utilização.

Principalmente na indústria siderúrgica, sobretudo na produção de aço; como material refratário; na produção de pilhas, de cadinhos, de lápis; como parte de foguetes espaciais; moderador de reatores nucleares; usos médicos; ânodos, fibras de alta resistência à tensão mecânica, etc.

d.2) Estruturas cristalinas.

A configuração eletrônica para um átomo de carbono isolado é $1s^2 2s^2 2p^2$. Possuindo quatro elétrons de valência, são várias as possibilidades que tem de formar diversas estruturas ao combinar-se com outros elementos.

Em particular, ao se unir com outros átomos de carbono para formar o grafite, um elétron é excitado a um estado p; três

elétrons formam ligaduras coplanares do tipo sp^2 e o outro elétron no estado $2p_z$ vai ter influência tanto nas ligaduras coplanares e interplanares, como também na condução elétrica^{15,16}.

O grafite é formado por planos paralelos de estrutura hexagonal, os átomos de carbono estando localizados nos vértices dos hexágonos. A separação entre os átomos de carbono vizinhos é de 1.415 Å. O tipo de estrutura cristalina depende da forma em que esses planos sejam empilhados.

d.2.1. - Grafite hexagonal.

É o tipo de empilhamento ABABA....., primeiramente sugerido por Hull¹⁷. Os planos são colocados de tal forma que metade dos átomos de carbono estão situados diretamente sobre outros de camadas adjacentes e a outra metade sobre os centros vazios destes planos vizinhos.

Na figura 4 está ilustrada esta estrutura, mostram-se também os vetores base e a célula unitária contendo quatro átomos. A separação entre os planos é: $c=3.3539 \pm 0.0001$ Å. Uma estrutura deste tipo contém 1.146×10^{23} átomos/cm³ e conseqüentemente a sua densidade seria de 2.27 gr/cm³.

d.2.2. - Grafite romboédrico.

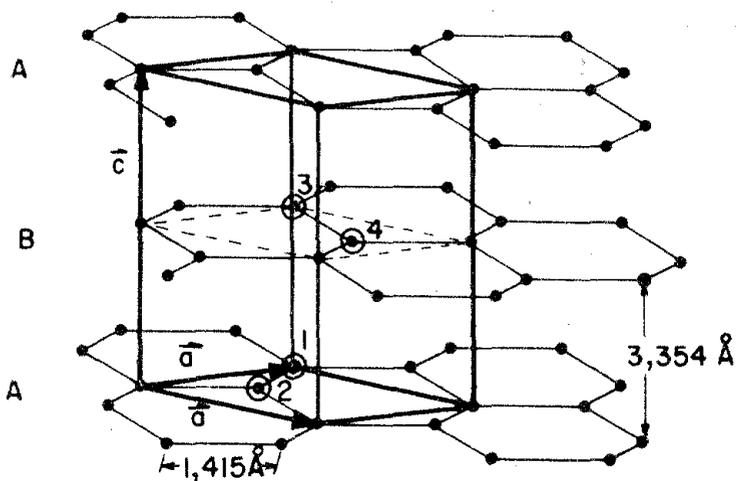
Este outro tipo de estrutura cristalina foi sugerida por Debye e Scherrer¹⁸, consistiria em ciclos de empilhamento do tipo ABCA

Figura 4

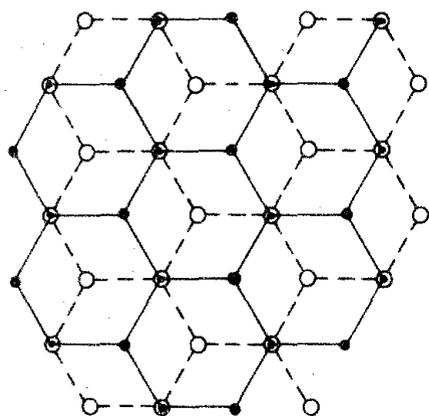
a) Estrutura do grafite hexagonal. A célula unitária contendo quatro átomos está indicada pelas linhas grossas. Também estão ilustrados os vetores base.

b) Empilhamento do grafite hexagonal: ABABAB

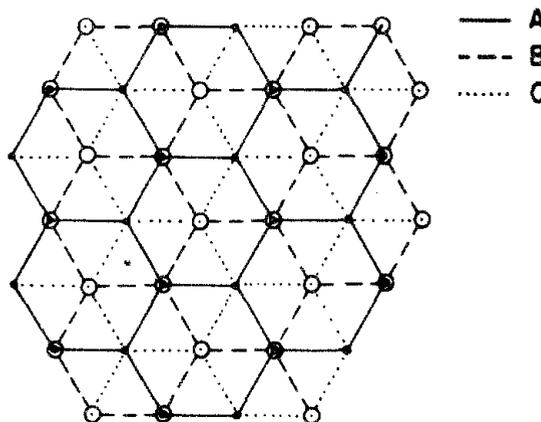
c) Empilhamento do grafite romboédrico: ABCABCA



a) Grafite hexagonal : ABABA...



b) Empilhamento do grafite hexagonal:
ABABAB...



c) Empilhamento do grafite romboédrico
ABCABCA...

BCABC..... Os lugares que ocupariam os átomos de carbono no plano C, seriam aqueles obtidos das projeções dos átomos do plano A sobre um plano paralelo situado a uma distância $2c$, quando o plano A é girado um ângulo de 60° em torno de um eixo perpendicular que passa por um átomo de A que fique acima do centro de um hexágono em B. Esta estrutura está ilustrada na figura 4.

É importante notar que este tipo de estrutura não tem sido obtida de forma isolada, sempre estando associada ao grafite hexagonal. Tratamento térmico sempre a leva à forma hexagonal¹⁶.

d.2.3.- Grafite turbostrático

Neste modelo, que não é uma estrutura cristalina propriamente dita, existem planos paralelos sem ter simetria de translação nem de rotação com respeito a um eixo normal aos planos, foi proposto por Warrem como consequência dos resultados obtidos em experiências de raios X em materiais carbonosos^{19,20}. Os seus padrões de difração mostravam simplesmente reflexões do tipo $(hk0)$ e $(00l)$, a distância entre os planos sempre era um pouco maior que a dos grafites cristalinos.

Os modelos anteriores apresentam-se bastante adequados para a explicação de propriedades físicas relacionadas com a disposição estrutural dos átomos de carbono. Outros tipos de estruturas têm sido propostos e discutidos por vários pesquisadores^{21,22}.

A peculiar estrutura uniaxial do grafite lhe dá caráter altamente anisotrópico. A resistividade elétrica nos planos é da

ordem de $5 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$ enquanto que na direção C é de $3\Omega\text{-cm}$, como se vê uma diferença de 5 ordens de grandeza. A alta condutividade de nos planos é devida a que os elétrons π que estão em orbitais $2p_z$, são não-localizados, podendo então mobilizar-se através do plano como elétrons de condução.

A condutividade térmica, o módulo de compressibilidade, o coeficiente de dilatação, constantes ópticas, etc, vão ser bastante diferentes para direções paralela e perpendicular aos planos.

As forças que ligam os planos de grafite entre si, do tipo Van der Waals, são muito fracas comparadas com as forças que mantêm unidos os átomos de carbono em um mesmo plano. Como consequência, uma camada pode deslizar sobre outra facilmente, por isso é possível usá-lo como lubrificante e para fabricação de lápis. É nesses planos que o grafite pode ser clivado facilmente.

Devido à sua muito fraca interação entre planos, o grafite muitas vezes é considerado como um cristal bidimensional.

e) Materiais Estudados

Foram usadas amostras de carvões brasileiros provenientes das jazidas de Charqueadas, Candiota e Leão Butiã no Rio Grande do Sul. Todas estas amostras classificadas como sendo do "rank" sub-betuminoso, apresentavam um alto conteúdo de materiais minerais: maior do que 35% em peso. Para comparação, também foram estudadas amostras dos EUA, originárias das jazidas de North Dakota (lignito), Illinois nº 6 (sub-betuminoso) e Pennsylvania (betuminoso). Estes carvões minerais apresentaram um baixo teor de minério: menor de 13%.

A análise química para cada tipo de carvão, segundo as normas da ASTM, é mostrada na tabela III.

É importante mencionar que alguns pesquisadores têm atribuído efeitos catalíticos ao mineral contido nos carvões^{23,24}.

Experiências recentes¹⁴, mostraram que os carvões brasileiros de alto teor de minério apresentaram reatividades mais altas do que carvões similares dos EUA com menor teor de minério. A aplicação da técnica ESCA às cinzas dos carvões aqui estudados para a determinação dos componentes deu os resultados mostrados na tabela IV²⁵. Observa-se a presença nos carvões brasileiros de ferro, titânio e metais alcalinos, substâncias que podem mostrar atividade catalítica.

Por outro lado, os materiais minerais são causadores de sérios problemas, tais como corrosão de equipamento, contamina-

TABELA III

Carvão	"rank"	%cinzas*	%C*	%H*
Charqueadas	Sub-betuminoso	36.7	48.5	3.4
Candiota	Sub-betuminoso	44.3	40.4	3.5
Leão Butiã	Sub-betuminoso	37.0	46.6	3.8
Pennsylvania	Betuminoso	5.1	79.8	6.3
Illinois N96	Sub-betuminoso	8.8	64.7	5.5
North Dakota	Lignito	8.3	60.2	5.0

* base seca

TABELA IV

Tipo	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Candiota		26(3)	50(3)	5(1)*		5(1)	13(6)
Charqueadas		24(2)	38(2)	3(1)	15(1)	10(2)	10(5)
Leão Butiã		37(4)	49(3)	1(3)	1(3)	3(1)	8(4)
North Dakota	6(1)	11(2)	9(3)		57(6)		6(3)
Illinois n96	2(6)	28(2)	35(2)	5(1)	5(1)	6(3)	7(4)
Pennsylvania		28(1)	41(2)	3(3)	7(1)	10(2)	11(5)

Os números indicados entre parenteses indicam a incerteza no último dígito.

ção ambiental, etc.

Neste trabalho é prestada grande atenção à influência do minério na interpretação dos resultados obtidos para as amostras naturais como para aquelas submetidas a tratamento térmico.

As amostras dos carvões sempre foram tomadas do material tal como era colhido na jazida. Os resultados apresentados são valores representativos para cada série de amostras dos carvões estudados.

As amostras de grafite utilizadas foram grafite monocristalino de grau ZYA proveniente da Union Carbide; grafite policristalino de alta pureza usado como moderador nos reatores nucleares e outros grafites policristalinos de grau comercial.

II.	ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA	Página
a)	<u>Introdução</u>	
a.1.	Breve descrição	32
a.2.	Aplicação da EI ao estudo de carvões minerais	
a.2.1.	Estrutura molecular da parte orgânica.	36
a.2.2.	Composição do material mine- ral.	37
a.3.	Antecedentes bibliográficos.	38
b)	<u>Detalhes experimentais</u>	
b.1.	Preparação de amostras. Tratamento térmico.	44
b.2.	Técnicas usadas. Aparelhagem.	45
c)	<u>Resultados experimentais</u>	
c.1.	Carvões naturais.	
c.1.1.	Bandas de origem mineral.	48
c.1.2.	Bandas de origem orgânica.	52
c.2.	Carvões tratados termicamente.	57
c.3.	Determinação quantitativa de mate- riais minerais.	61

d) Discussão e conclusões

d.1. - Carvões naturais	64
d.2. - Carvões tratados termicamente.	73
d.3. - Estimação da quantidade de minério original no carvão.	79

II. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA

a) Introdução

a.1. - Breve descrição

A porção do espectro eletromagnético compreendida entre a região visível e a região das microondas é chamada de região infravermelha. Na espectroscopia infravermelha é estudada a "região fundamental", que é a compreendida entre 2,5 microns e 16,7 microns. Neste trabalho, esta região é do nosso interesse e será denominada simplesmente por região infravermelha.

Å	7800	25000	16.7×10^4	8.3×10^6
cm^{-1}	12820.5	4000	600	12.05
eV	1.59	0.50	0.07	1.5×10^{-3}

visível | infravermelho próximo | infravermelho | infravermelho longínquo | microondas

Todas as moléculas estão formadas por átomos unidos por enlaces químicos. Estes átomos encontram-se em um movimento vibratório contínuo, os enlaces químicos podem ser representados como molas que unem os átomos. Cada molécula tem o seu próprio conjunto de frequências vibracionais; diferentes conjuntos de frequências serão relacionados com diferentes moléculas. As frequências destas vibrações estão na faixa de frequências da região infravermelha do espectro eletromagnético.

A interação entre matéria e radiação infravermelha pode ser observada como um processo de absorção ou de emissão de energia, mas isto só ocorrerá nas seguintes condições: 1) que a molécula tenha uma frequência de vibração igual à da radiação incidente, 2) que exista um câmbio de momento dipolar durante a vibração. Estas condições foram preditas primeiramente pela eletrodinâmica clássica e posteriormente confirmadas pela Mecânica Quântica.

Se as condições anteriores são satisfeitas, as vibrações moleculares poderão ser observadas como bandas "ativas no infravermelho" no espectro de absorção. O número de bandas contidas no espectro, dependerá do tipo e número de átomos, assim como da simetria da molécula (ou do grupo de átomos) envolvidos na vibração.

Cada vibração poderá ser relacionada com uma banda de absorção que terá como características a sua frequência (energia) e a sua intensidade. A intensidade da banda, estando relacionada com o número de grupos absorventes e com a grandeza do câmbio do momento dipolar. A frequência estará relacionada com a espécie dos átomos e o tipo de ligação envolvidos na vibração.

As vibrações moleculares podem ser classificadas em duas classes: vibrações de esticamento e vibrações de flexão ou deformação. Esta última classe, por sua vez, é dividida em vários tipos de deformações (ver Fig. 5).

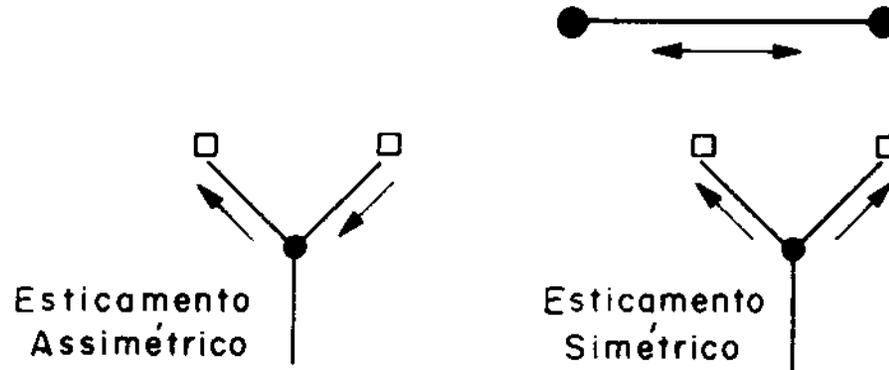
Existem agrupamentos de átomos que têm frequências de

Figura 5

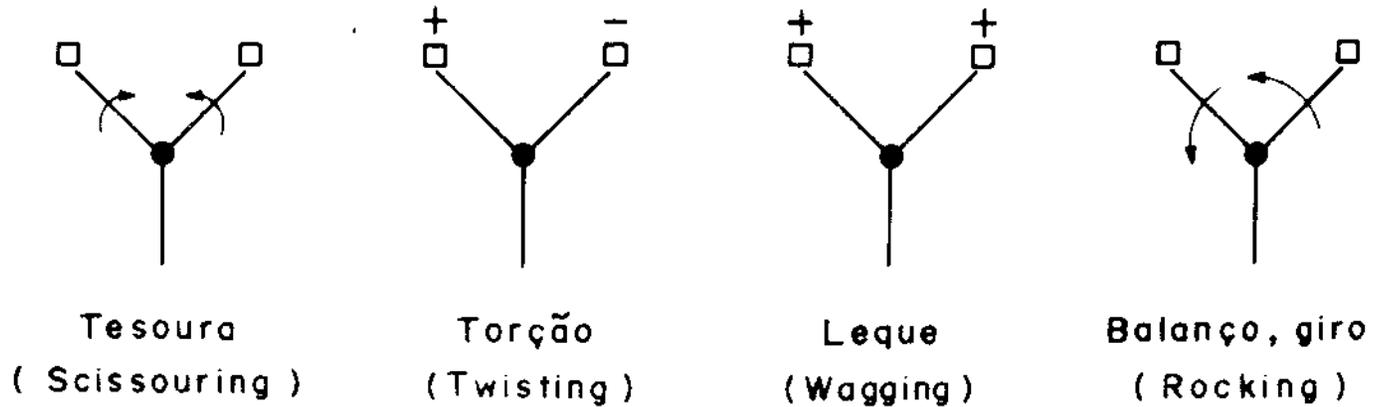
Vibrações moleculares que dão origem
a bandas de absorção no infravermelho.

VIBRAÇÕES MOLECULARES

a) Esticamento :



b) Flexão ou Deformação :



vibração características, quase independentes do resto da molécula a qual estão unidos, estes são chamados "grupos funcionais".

Sendo o espectro de absorção de uma molécula equivalente à sua impressão digital, a identificação de uma substância poderá ser feita tirando o espectro de absorção e comparando-o com espectros de substâncias conhecidas, até encontrar aquele que corresponda ao da substância em questão.

Um conhecimento aproximado da fórmula molecular e do peso molecular junto com o espectro de absorção, em geral são suficientes para determinar a estrutura molecular de um composto (outras propriedades físicas e químicas também podem ser de grande utilidade).

Considerando a descrição anterior, vemos porque a Espectroscopia Infravermelha tem-se tornado uma das mais poderosas metodologias para o estudo quantitativo e qualitativo de estruturas moleculares (sobretudo, compostos orgânicos), além de ter a vantagem de ser uma técnica não-destrutiva.

Os problemas começam a aparecer quando existe superposição de bandas e a complicação aumenta quando existe desconhecimento da fórmula molecular e do peso molecular. E isto é o que acontece exatamente quando estudamos os espectros de absorção de carvões minerais: a "molécula" é muito grande (ver seção I.c.4) e o peso e a fórmula moleculares estão indeterminados.

Apesar das dificuldades anteriores, a espectroscopia infravermelha é uma das técnicas que maior informação tem fornecido acerca da estrutura molecular do carvão.

a.2- Aplicação da E.I. ao estudo de carvões minerais.

a.2.1- Estrutura molecular da parte orgânica.

A seguir serão descritas as experiências realizadas em três carvões brasileiros de alto conteúdo de minério: Charqueadas, Candiota e Leão Butiã; todos pertencendo ao "rank" sub-betuminoso. Para comparação as mesmas experiências também foram feitas em três carvões americanos de baixo teor de minério: Pennsylvania de "rank" betuminoso, Illinois N^o 6 de "rank" sub-betuminoso e North Dakota de "rank" lignito (ver tabela III).

Como o espectro de absorção nos proporciona informação sobre os átomos presentes, a que tipo de ligaduras estão submetidos e o grupo funcional ao qual correspondem, podemos conhecer como estão unidos os átomos de C, H e O que são responsáveis por mais do 95% da parte orgânica. Com respeito aos átomos de N e S é muito difícil obter informações dos espectros, já que as bandas respectivas devem ser muito fracas e com certeza estar sendo mascaradas por outras de origem diferente na mesma posição.

Sendo muito grande o grau de superposição de bandas para a parte orgânica, a informação quantitativa fica bastante reduzida, mesmo assim, é de um grande valor para ter uma idéia aproximada da quantidade de átomos que se encontram unidos em algum tipo determinado de ligadura e também para a diferenciação de carvões com seu respectivo "rank".

Neste trabalho os seis carvões anteriormente mencionados

foram estudados como são colhidos das minas. As experiências foram realizadas em carvões naturais e carvões tratados termicamente em vácuo a diversas temperaturas até 3000 °C.

Efetuuou-se a identificação mais provável para cada banda, assim como a análise da sua evolução com o tratamento térmico.

O aumento do fundo de absorção para as amostras tratadas termicamente foi relacionado com o crescimento dos planos aromáticos ("processo de grafitização").

a.2.2. - Composição do material mineral dos carvões.

A determinação da composição da parte inorgânica do carvão na sua forma original, e não a partir das cinzas como tradicionalmente é feito, tem sido uma das maiores dificuldades encontradas e que até agora não tem sido completamente solucionada.

Devido a que o minério se encontra geralmente em íntima mistura com a parte orgânica, procedimentos mecânicos (por exemplo, moagem e posterior separação gravimétrica) nem sempre satisfatórios, além de que podem produzir transformações em certas substâncias minerais.

Variados métodos físicos e químicos têm sido usados, mas são tem se mostrado eficientes para a identificação de um número reduzido de materiais minerais e, muitas vezes, sobretudo nos métodos químicos, a determinação de um componente implica a des-

truição de outros.

Um dos maiores avanços tem sido propiciado pelo estudo dos resíduos obtidos a partir da oxidação da parte orgânica em um plasma de oxigênio a baixas temperaturas (Low Temperature Ashing)^{26,27}. Esta técnica deixa inalteradas uma grande parte dos componentes minerais, mas mesmo assim, alguns outros componentes importantes chegam a ser transformados, além do mais, este método tem se mostrado inadequado para carvões de baixo "rank"²⁷, que é o caso dos carvões brasileiros.

É aqui que a espectroscopia infravermelha se apresenta como uma ferramenta poderosa, já que além de ser uma técnica não-destrutiva, permite estudar "in situ" as substâncias minerais presentes.

Assim, a lei de Beer-Lambert²⁸ pode ser aplicada para a determinação quantitativa da composição do minério das amostras estudadas.

Considerando os resultados anteriores, são feitos os cálculos necessários para a introdução de fatores de correção para a determinação da composição da parte orgânica dos carvões com base na fórmula estabelecida no Apêndice I.

a.3- Antecedentes bibliográficos.

É notável que a quase totalidade dos dados publicados sobre espectroscopia infravermelha refere-se a carvões com porcentagens de carbono acima de 80% (em base seca livre de cinzas),

além do mais, em geral os dados são obtidos para componentes particulares do carvão, dos quais têm-se retirado o material mineral, ou está presente em quantidades muito pequenas. O componente mais comumente selecionado é a vitrinita. É praticamente inexistente a literatura sobre carvões de baixo "rank", como é o caso dos carvões brasileiros aqui analisados.

No ano de 1943 Sutherland et. al.²⁹ reportam a existência de um espectro de absorção discreto para o carvão. Pouco mais tarde, em 1945 Cannon e Sutherland³⁰ publicam um artigo que pode ser considerado o pioneiro na espectroscopia infravermelha de carvões. Neste trabalho, eles comparam os espectros de secções finas de carvões de alto "rank" obtidas por polimento, com extratos e produtos refinados obtidos de carvões e outras substâncias carbonosas. Tentativas feitas para a obtenção de espectros de carvão em Nujol (parafina líquida), deram resultados pouco satisfatórios.

Devido à grande dificuldade de obtenção de secções finas de carvão de boa qualidade para experiências de transmissão e a grande absorção apresentada, os resultados de Cannon e Sutherland referem-se basicamente à identificação das características gerais dos espectros. Assim, eles assinalam frequências em torno dos 3300 cm^{-1} a vibrações O-H e N-H ligados, a banda em 3100 cm^{-1} a C-H de hidrocarbonetos insaturados e talvez com algum grau de aromaticidade; a banda em torno dos 1620 cm^{-1} à presença de material aromático simples, a banda em 1450 cm^{-1} a grupos CH_2 e CH_3 e a banda em 1380 cm^{-1} a grupos CH_3 .

Pouco depois, nesse mesmo ano, Cannon e Sutherland melho-

ram a preparação de soluções de carvão em Nujol³¹ por redução das partículas de carvão a tamanhos de um micron ou menores, obtendo resultados semelhantes aos anteriores, sã que com um outro problema: o Nujol tem várias bandas de absorção nas mesmas posições que algumas do carvão, dificultando a sua identificação.

É principalmente nos anos 50 que a espectroscopia infravermelha de carvões desperta o interesse de muitos pesquisadores.

Devido à grande dificuldade para associar estruturas moleculares aos espectros obtidos, diversas substâncias carbonosas de estruturas conhecidas são estudadas e os seus espectros comparados com aqueles de carvões minerais.

Assim temos, por exemplo, que Gordon, Adams e Jenkins comparam carvões betuminosos, antracito e pixe. Observam que o pixe apresenta algumas das características visíveis nos carvões³².

Friedel e Pelipetz comparam os espectros do carvão betuminoso, açúcar carbonizado e celulosa carbonizada; da aparente semelhança dos resultados, afirmam que a celulose deve ser um importante precursor do carvão³³.

Um notável avanço para o estudo dos espectros de carvões é introduzido por Bergman et. al.³⁴ e Gordon et. al.³⁵. Eles misturam pequenas quantidades de pó de carvão com KBr e depois são feitas pastilhas utilizando uma prensa hidráulica. Como o KBr é transparente na região infravermelha, espectros de boa qualidade são obtidos por esta técnica, obtendo-se melhores resultados quanto menor o tamanho da partícula e maior o grau de homogeneização da mistura. Mas esta técnica não foi rapidamente assimilada por

muitos pesquisadores que continuaram usando secções finas de carvão e soluções em Nujol.

Logo, foi publicado um trabalho bastante organizado por Brown³⁶. Ele analisa os espectros de vitrinitas de uma série de carvões de alto "rank" e baixo teor de minério (menos de 1,2% em peso). Observa uma diminuição da quantidade de grupos OH ligados com o aumento do "rank"; para carvões com 90% de C, esta banda praticamente desaparece. Usando as bandas de absorção em 3030 cm^{-1} (vibrações CH de tipo aromático) e em 2920 cm^{-1} (vibrações CH de tipo alifático), mede a relação das densidades ópticas D_{ar}/D_{al} . Para amostras com teores de carbono dos 84% aos 89%, D_{ar}/D_{al} varia pouco: de $\sim 0,12$ a $\sim 0,25$; dos 90% aos 94% de C, a variação é muito grande e chega perto de 1,0.

Considerando que:

$$\frac{D_{ar}}{D_{al}} = \frac{k_{ar}n_{ar}}{K_{al}n_{al}}$$

onde k é o coeficiente de extinção para a ligação CH e n é o número de ligações do tipo respectivo, Brown determina que k_{ar}/k_{al} varia entre 0,3 e 1,0 para compostos aromáticos de referência contendo de 3 a 5 anéis aromáticos. Supondo o valor de $k_{ar}/k_{al} = 0,5$ para os carvões, seus cálculos indicam que a 92% de C há uma ligação C-H_{ar} por cada C-H_{al} e que a 84% de C, por cada C-H_{ar} existem aproximadamente 4 C-H_{al}.

Junto com o trabalho anterior, Brown publica um outro artigo sobre espectroscopia em carvões tratados termicamente até temperaturas de 800°C ³⁷. Compara os resultados entre um carvão com 82% de C e outro com 89% de C. Até 400°C as mudanças são muito poucas. A 460°C as bandas de absorção diminuem marcadamente para os dois carvões e $D_{\text{ar}}/A_{\text{al}} \approx 1$. A 800°C as amostras de Brown são opacas à radiação infravermelha e não obtêm nenhum espectro.

Brown e Hirsch reúnem os seus resultados de espectroscopia infravermelha e difração de raios-x, respectivamente, e publicam um artigo de grande importância³⁸.

Nesse trabalho, eles calculam o número de anéis condensados e o diâmetro do plano aromático em função do conteúdo de carbono. Para carvões de 78 a 89% de C o número de anéis é de 3 a 5 e o diâmetro do plano aromático ao redor de 8 \AA . Para teores de carbono de 90 a 94% os valores anteriores mudam rapidamente até 30 anéis e 16 \AA respectivamente. Supondo que o número de carbonos alifáticos era a metade do número de hidrogênios alifáticos (grupos CH_2 predominantes), a fração de carbono aromático foi calculada. Esta aumenta de um valor de 0,72 para 84% de C, até 0,92 para 93% de C. Também observaram que o grau de substituição aromática diminuía com o conteúdo de carbono.

Estas pesquisas significam os primeiros passos na aplicação da espectroscopia infravermelha aos carvões minerais, os seus resultados forneceram uma grande quantidade de informações úteis à interpretação da estrutura molecular do carvão.

Trabalhos posteriores têm tido como objetivo um maior

esclarecimento e ampliação dos resultados anteriores. Assim, tem sido introduzida uma série de refinamentos na técnica e nos métodos de estudo para a obtenção de novos dados³⁹, mas estes têm sido até agora insuficientes para tirar conclusões definitivas acerca da origem da totalidade das bandas observadas nos espectros.

b) Detalhes Experimentais

b.1. - Preparação de amostras. Tratamento térmico.

Em todas as medições realizadas, as amostras eram utilizadas em forma de pó com tamanho de partícula da ordem de 1 micron. A moagem foi feita manualmente utilizando um almofariz de ágata.

Os espectros de carvão natural foram obtidos de amostras secas em vácuo a uma temperatura de 80°C por 5 horas.

Para o tratamento térmico dos carvões a diversas temperaturas até 1000°C, foi usado um forno elétrico. O carvão era colocado em pequenas quantidades dentro de um tubo de quartzo. A montagem experimental deste sistema é mostrada na figura 6. A medição da temperatura foi realizada usando-se um termopar Cromo-Alumínio.

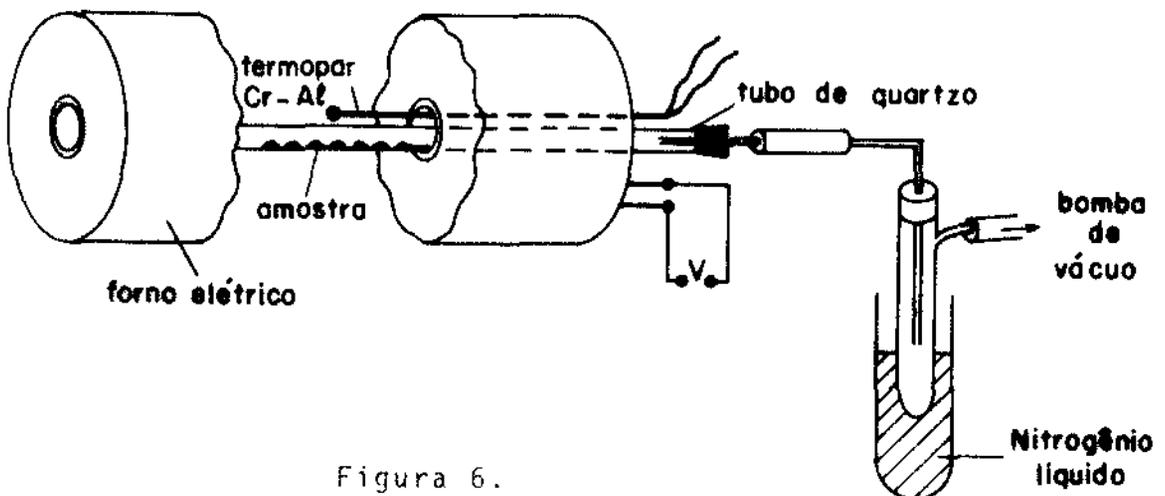


Figura 6.

Para o tratamento térmico entre 1000°C e 2000°C foi usado um forno de resistência de nióbio, a medição da temperatura foi realizada mediante um pirômetro ótico.

Nos casos anteriores o aquecimento era efetuado em vácuo, mantendo a temperatura de tratamento por duas horas. As amostras eram esfriadas lentamente.

Para levar as amostras até 3000°C foi usado um forno de arco construído na UNICAMP⁴⁰, o tratamento foi feito em uma atmosfera de argônio. A temperatura de tratamento era mantida durante alguns minutos.

b.2. - Técnicas usadas. Aparelhagem.

Para a obtenção dos espectros na faixa dos 4000 aos 600 cm^{-1} foi usado um espectrofotômetro Perkin-Elmer 267 com rede de difração. Duas técnicas foram utilizadas:

- i) Transmissão: A montagem ótica é mostrada na figura 7,b. A amostra seca com tamanho de partícula da ordem de 1 micron é misturada com pó de KBr por tempo prolongado até obter uma mistura homogênea. Em geral foram usadas concentrações de carvão de 0.4%. Posteriormente, esta mistura é seca em vácuo por períodos de aproximadamente 5 horas (o KBr é altamente higroscópico). Esta mistura é prensada para obter uma pastilha de aproximadamente 1 cm de diâmetro e 0.6 mm de espessura, pesando sempre

Figura 7

Técnicas usadas para a obtenção dos espectros de absorção. a) Reflexão total atenuada. b) Transmissão usando discos de KBr.

em torno dos 200 mg. Uma pressão de 7 toneladas é mantida durante doze minutos para formar as pastilhas. Neste caso, a reflexão $R \sim 0$.

ii) Reflexão total atenuada (ATR): Para este tipo de experiência utiliza-se uma montagem ótica como mostra a figura 7 a. O feixe infravermelho viaja através de um cristal de ZnSe sendo refletido várias vezes nas interfaces ZnSe-pó de carvão. O ângulo de incidência é escolhido de tal forma que seja maior ou igual ao ângulo para o qual existe a reflexão total entre os dois meios. Utilizando-se esta técnica obtém-se informação dos 4000cm^{-1} aos 750cm^{-1} , onde começa a aparecer uma larga banda de absorção característica do cristal de ZnSe. Para este tipo de medição tivemos que a transmissão $T \sim 0$.

Esta segunda técnica foi usada como uma técnica auxiliar para corroboração dos dados obtidos pela técnica de transmissão, que serão os dados analisados no decorrer deste trabalho.

c) Resultados experimentais

c.1. - Carvões naturais.

Espectros típicos representativos dos carvões naturais previamente secos são ilustrados na figura 8.

Os carvões brasileiros de alto teor de minério mostram uma estrutura de bandas muito mais acentuada na faixa dos 600 cm^{-1} aos 1200 cm^{-1} do que os carvões americanos. Dos 1200 cm^{-1} aos 4000 cm^{-1} todos os espectros mostram praticamente as mesmas características básicas, sendo estas em alguns casos mais pronunciadas nos carvões americanos de baixo teor de material mineral.

A primeira região (600 cm^{-1} aos 1200 cm^{-1}) é principalmente caracterizada pela presença de materiais minerais no carvão, sendo que a principal contribuição à segunda região é originada na parte orgânica.

c.1.1. - Bandas de origem mineral

Estas bandas são muito mais intensas para os carvões brasileiros do que para os americanos, fato que era de esperar-se ao se considerar os seus altos teores de minério.

O caulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e a sílica (SiO_2) são indicados como os principais causadores das intensas bandas de absorção na região das baixas frequências. Isto é evidente na figura 9 onde

Figura 8

Espectros de absorção infravermelha dos carvões minerais brasileiros de alto teor de minério e americanos de baixo teor.

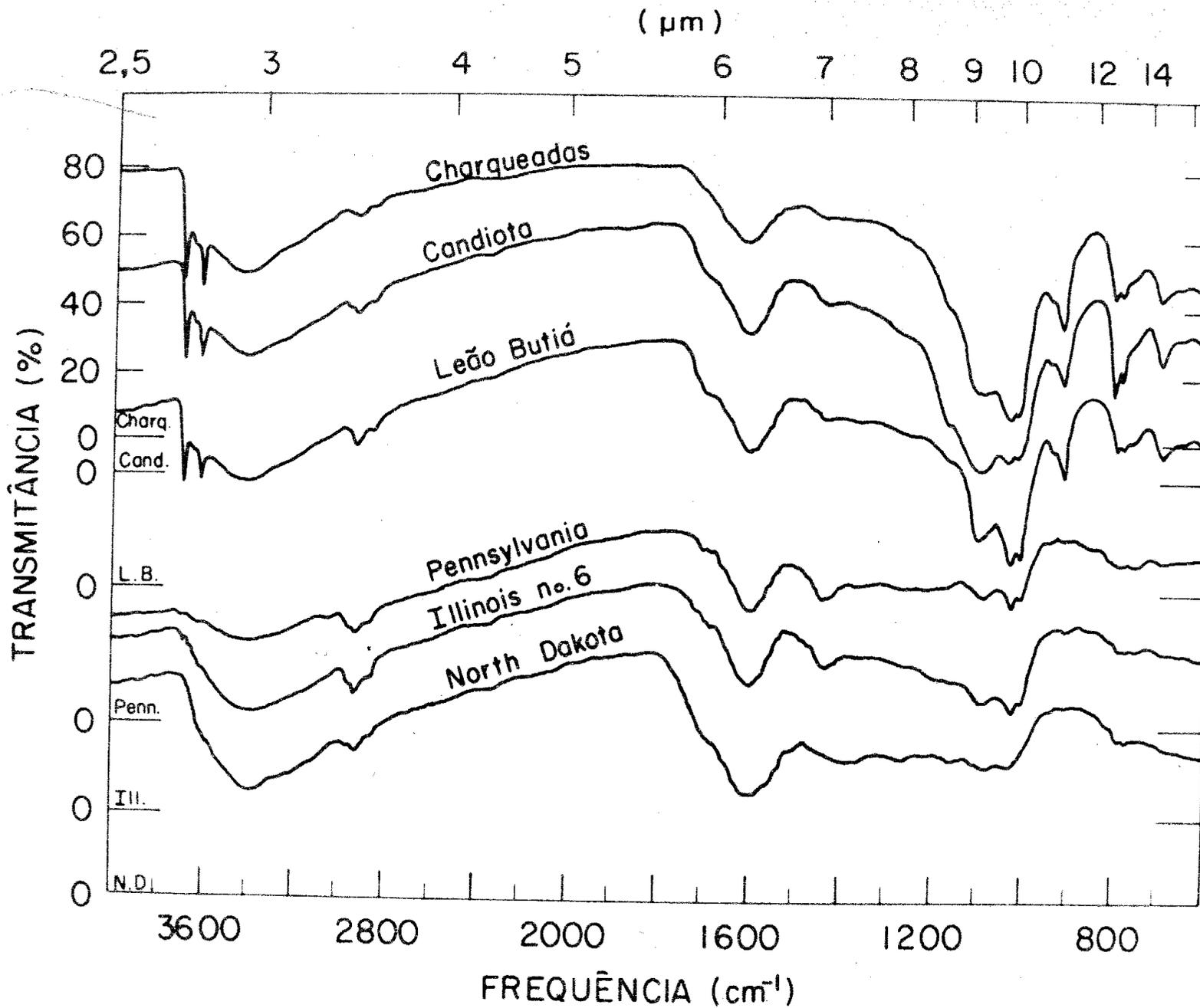
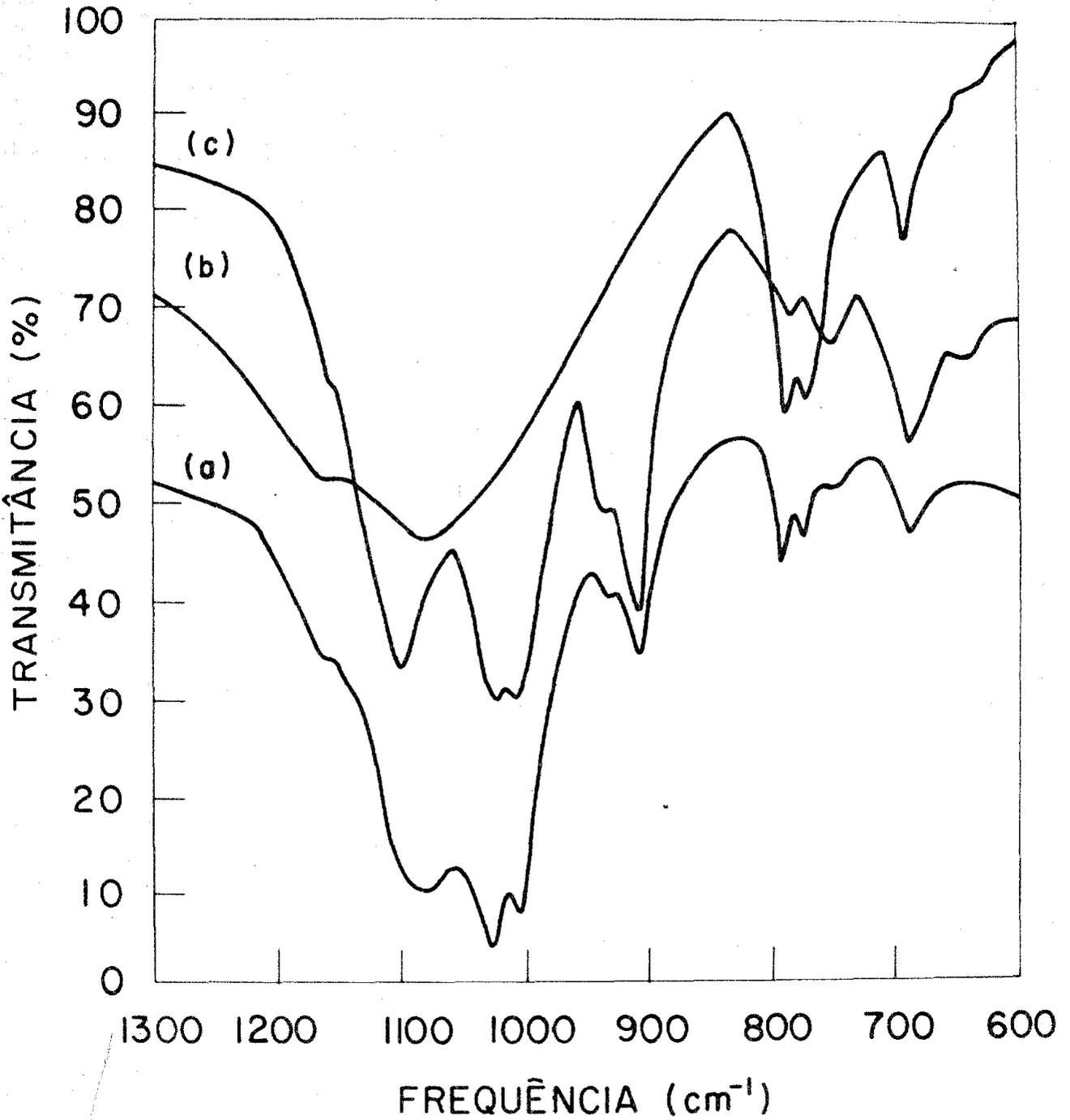


Figura 9

Espectros de absorção na região dos 600
aos 1300 cm^{-1} para: a) Charqueadas;
b) SiO_2 ; c) caulim.



os espectros do carvão brasileiro Charqueadas, do caulim e da sílica são mostrados.

A banda em 690 cm^{-1} e a protuberância em 1160 cm^{-1} são devidas ao caulim e à sílica ($\alpha\text{-SiO}_2$). A banda em 745 cm^{-1} e as bandas duplas em $910\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ e em $1005\text{-}1028\text{ cm}^{-1}$ são provenientes do caulim, enquanto uma outra banda dupla em $775\text{-}795\text{ cm}^{-1}$ é devida à sílica. É de se notar que os espectros da sílica hidratada (não mostrado) e do caulim mostram uma banda simples em 790 cm^{-1} em vez da banda dupla anterior. A banda larga em 1080 cm^{-1} deve ser originada pela sobreposição da banda do caulim em 1100 cm^{-1} e a banda larga da sílica em 1075 cm^{-1} . Finalmente, mais três bandas originadas no OH livre do caulim são encontradas em 3615 cm^{-1} , 3645 cm^{-1} e 3690 cm^{-1} .

Nos carvões americanos estas bandas se apresentam bem mais fracas do que nos brasileiros, e no caso do North Dakota, indicam que a concentração do caulim é muito baixa, sendo mais importante a do SiO_2 .

Devido às baixas concentrações de outras substâncias minerais (como argilas, FeS_2 , óxidos, etc.), sua contribuição ao espectro de absorção é insignificante, além de que muitas destas vibrações se encontram em frequências mais baixas que as que são estudadas neste trabalho.

Na tabela V encontram-se as bandas de tipo inorgânico junto com as suas respectivas assinalações.

TABELA V

Bandas de origem mineral

FREQUÊNCIA (cm^{-1})	ORIGEM
690	SiO ₂ caulim
745	caulim
775 795	SiO ₂
910 930	caulim
1005 1028	caulim
1080	SiO ₂
1160	caulim SiO ₂

c.1.2. - Bandas de origem orgânica.

As bandas devidas à matéria orgânica no espectro de absorção são causadas por vários tipos de ligaduras de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. É difícil caracterizar bandas de absorção de grupos funcionais contendo nitrogênio, já que sua concentração é muito baixa (menor que 2% na base seca livre

de minério) e as suas bandas seriam facilmente ocultas por outros grupos absorvendo nas mesmas regiões. O mesmo pode-se dizer do enxofre orgânico.

A seguir, apresenta-se a identificação das bandas de origem orgânica. Algumas bandas não aparecem em todos os carvões; frequentemente são obliteradas, especialmente pelo conteúdo mineral na região dos 600 cm^{-1} aos 1200 cm^{-1} .

Vibrações C-H

São visíveis, na região das baixas frequências, estruturas correspondentes a sistemas aromáticos com diversos graus de substituição: as bandas em 690 cm^{-1} , 745 cm^{-1} e 1028 cm^{-1} devem ter origem em anéis benzênicos monosubstituídos; porém, também existe contribuição a estas bandas da parte mineral.

As bandas em 810 cm^{-1} e em 860 cm^{-1} podem ser atribuídas a anéis benzênicos disubstituídos, podendo aparecer também em sistemas condensados de anéis aromáticos com outros tipos de substituição, juntamente com uma banda em 765 cm^{-1} .

Todas as bandas anteriores, excetuando a de 1028 cm^{-1} corresponderiam a vibrações C-H fora dos planos aromáticos⁴¹.

É interessante notar que em espectros observados de compostos aromáticos que contêm de dois a cinco anéis⁴², sempre existia pelo menos uma intensa banda de absorção que caía em torno das bandas situadas em 690 , 745 e 860 cm^{-1} .

Vibrações C-O

Os espectros apresentam em geral uma banda pouco intensa em torno dos 1250 cm^{-1} , esta banda corresponde a vibrações de esticamento dos átomos de carbono e oxigênio, que deve ter origem em éteres aromáticos e, principalmente, em compostos fenólicos, esta banda é obliterada para os carvões com alto teor de minério, mas é bastante clara no espectro de carvão North Dakota, que contém o mais alto teor de oxigênio.

Vibrações C-H₂

Podem ser facilmente identificadas as bandas para este grupo metileno: 2915 cm^{-1} , esticamento assimétrico; 2845 cm^{-1} , esticamento simétrico; 1440 cm^{-1} , deformação. As estruturas mais prováveis onde estaria presente o grupo metileno seriam do tipo $C_{ar}-CH_2-R_{al}$ ou $C_{ar}-CH_2-C_{ar}$, onde R é um grupo hidrocarbono alifático e C_{ar} é um átomo que pertence a um anel aromático.

Vibrações C-H₃

Para o grupo metila, muito menos abundante que o grupo metileno CH_2 , temos dois tipos de contribuições ao espectro de absorção: $R_{al}-CH_3$ e $R_{ar}-CH_3$. No que respeita à primeira estrutura, aparece uma pequena banda em 2950 cm^{-1} (esticamento assimétrico) e outra muito fraca ao redor de 1370 cm^{-1} (deformação simétrica), sendo que a banda em 2860 cm^{-1} (esticamento simétrico),

aparece apenas para alguns carvões. A banda em 1440 cm^{-1} , citada anteriormente, poderá também ter uma certa contribuição devida à deformação simétrica deste grupo metila.

Apenas para o carvão Pennsylvania é visível uma banda fraca não resolvida em 2925 cm^{-1} (esticamento assimétrico) que é acompanhada por outra em 2860 cm^{-1} (esticamento simétrico) corresponderá a uma estrutura do tipo $R_{ar}-CH_3$. Isto pode ser observado inspecionando estas bandas quando são ampliadas.

Vibrações C=C e C=O

Em torno dos 1600 cm^{-1} aparece uma larga e intensa banda de absorção característica de quase todos os materiais carbonosos. É uma banda muito complexa, já que é a sobreposição de absorções devidas a vibrações do tipo C=C (esticamento) de origem aromática e vibrações do tipo C=O (esticamento) provenientes de vários grupos funcionais presentes no carvão e que contêm este tipo de ligação. A contribuição à absorção correspondente a cada uma das vibrações anteriores não é um assunto muito simples e será discutido posteriormente.

A frequências um pouco mais altas, existe uma protuberância situada aproximadamente em 1700 cm^{-1} e que vai diminuindo conforme aumenta o conteúdo de carbono. Esta é inquestionavelmente devida ao esticamento da ligação C=O. Como a maioria das ban

das nos espectros do carvão, esta deve ser a sobreposição de vibrações provenientes de vários grupos funcionais contendo o grupo carbonila. A tentativa de identificar as estruturas, as quais originam a absorção, torna-se muito difícil, já que, por ser a concentração destes grupos muito baixa, a intensidade de outras bandas que ajudariam a reconhecê-los, deve estar facilmente oculta total ou parcialmente por outras bandas de diferente origem, situadas nas mesmas frequências.

Vibrações O-H.

A banda de absorção de grande largura centrada em torno dos 3400 cm^{-1} devida ao esticamento do grupo hidroxila O-H, é originada essencialmente em estruturas fenólicas. Porém, também existe uma contribuição de água intersticial retida dentro de poros fechados do carvão e que não pôde ser retirada durante o processo de secagem.

O fato desta banda ser tão larga (em geral dos 3700 cm^{-1} até os 2700 cm^{-1}), pode ser uma indicação de que existem fortes pontes de hidrogênio na estrutura do carvão. Encontrou-se que a intensidade desta banda é maior no caso do carvão North Dakota, que apresenta o maior teor de oxigênio.

Vibrações N-H

Na mesma região anterior, poderia-se esperar alguma contribuição à absorção por parte de vibrações de esticamento N-H, mas a concentração de nitrogênio é baixa demais, de modo que a banda correspondente deve estar facilmente obliterada por aquela banda devido ao esticamento O-H.

c.2. - Carvões tratados termicamente

O tratamento térmico das amostras foi como descrito na seção II.b.1.

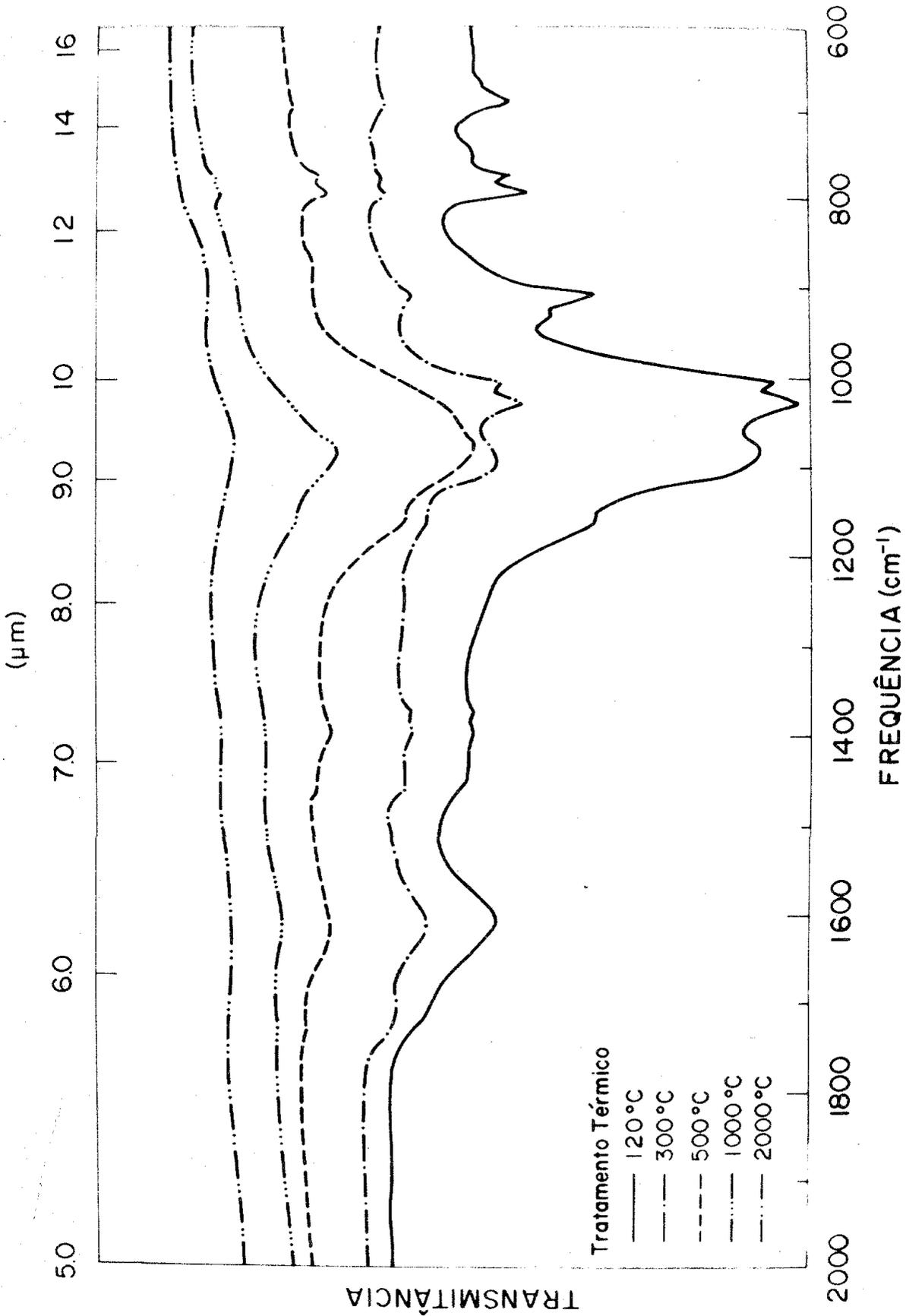
A modificação das bandas de absorção foi seguida para diversas temperaturas de tratamento térmico (TTT) até os 3000°C. Os dados experimentais estão mostrados na figura 10.

Até os 250°C os espectros não mostram praticamente nenhuma mudança com respeito aos espectros dos carvões naturais. Só acontece uma pequena diminuição na banda larga em torno dos 3400 cm^{-1} devido à perda de umidade que não foi retirada a temperaturas inferiores.

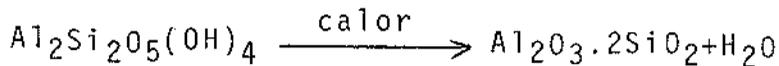
Aos 300 °C as amostras apresentam um aumento na absorção de fundo (background), mas as características dos espectros permanecem (Fig. 10). Já entre os 300 e os 400 °C observa-se uma mudança para a absorção situada entre os 600 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} ; em vez da estrutura de bandas do caulim aparece a correspondente

Figura 10

Espectros de absorção para amostras de carvão de alto teor de minério. Observe que os espectros foram colocados arbitrariamente com respeito à escala vertical para maior clareza.



ao SiO_2 devido à sua transformação em aluminossilicatos e H_2O , fato observado também em experiências de difração de raios-X⁸ :



As bandas do caulim em 3615, 3640 e 3690 cm^{-1} também desaparecem.

É a partir dos 300°C de TTT que os espectros começam a mostrar sinais de enfraquecimento na estrutura de bandas de origem orgânica. Esta redução, sendo maior entre os 400 °C e os 600 °C, já que é nesta temperatura que acontece a extração de uma grande quantidade de materiais voláteis, devido à pirólise do carvão (ver pág. 19).

Aos 500 °C, os espectros dos carvões apresentam sô as bandas correspondentes ao SiO_2 (mais intensas para os carvões brasileiros com alto teor de minério) e sinais muito fracos de bandas em 1395 cm^{-1} , ~ 1455 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} ; esta última provavelmente devida à hidratação do KBr, composto altamente higroscópico. Aos 800 TTT a amostra resultou muito opaca à radiação infravermelha, foi preciso o uso do atenuador no feixe de referência do espectrofotômetro para a obtenção dos espectros, mesmo para concentrações abaixo de 4% da amostra em KBr.

A absorção de fundo continua aumentando com a TTT para todos os carvões. Aos 1000 °C de TTT sô é possível a identificação de bandas muito fracas de SiO_2 nos carvões brasileiros.

Aos 2000°C praticamente todo o material mineral tem sido extraído e só é possível observar uma linha de absorção, sem nenhum tipo de estrutura, proveniente da intensa absorção de fundo.

O comportamento dos três carvões brasileiros de alto teor de minério foi praticamente indistinguível.

Para os carvões de baixo teor de minério, observaram-se o mesmo tipo de mudanças com algumas diferenças de tipo quantitativo: para o North Dakota (lignito) foi observada uma notável diminuição, começando aos 300°C TTT, das bandas de absorção em 3400 cm^{-1} e em 1700 cm^{-1} devidas ao oxigênio em ligaduras O-H e C=O, respectivamente.

O carvão Pennsylvania foi o que apresentou o aumento mais intenso da absorção de fundo para TTT a partir dos 500°C depois o Illinois nº 6 e o North Dakota e, finalmente, os carvões brasileiros.

c.3- Determinação quantitativa de materiais minerais.

A relação entre a quantidade de luz infravermelha absorvida por uma substância e a sua concentração, está dada pela lei de Beer-Lambert²⁸ (também conhecida como Lei de Bourger-Beer):

$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = e^{-\alpha(\nu)CD}$$

onde ν é a frequência da luz, I_0 a intensidade do feixe incidente, I a do feixe transmitido, $\alpha(\nu)$ o coeficiente de absorção da substância, C a sua concentração e D a espessura da pastilha. Para o cálculo de I e de I_0 foi usado o método da linha base; figura 11.

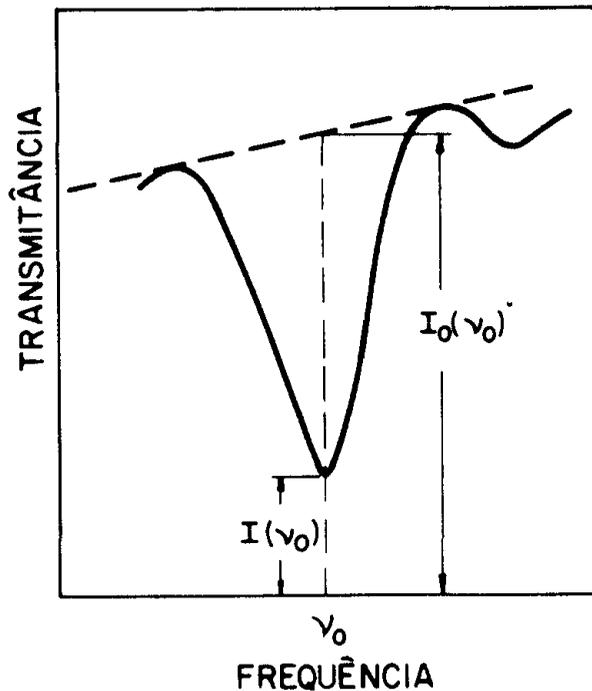


Figura 11. Método da linha base.

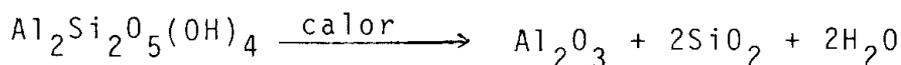
A escolha da banda de absorção adequada é muito importante; a desejável é aquela para a qual a superposição com outras seja desprezível.

A grande maioria dos materiais minerais que podem estar presentes nos carvões, têm bandas de absorção características entre os 1200cm^{-1} e os 250cm^{-1} . Neste trabalho, são acessíveis os espectros entre os 4000 e os 600cm^{-1} , e na região dos 1200 aos 600cm^{-1} existe uma grande superposição entre bandas de origem orgânica, mas no caso do caulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) é possível obter informação a partir da banda em 910cm^{-1} , já que da comparação dos espectros de carvões e do caulim, a sobreposição pode ser considerada desprezível nesta frequência⁴³.

O valor do coeficiente de absorção do caulim em 910cm^{-1} foi calculado a partir da absorção de uma amostra dessa substância pura, usando várias pastilhas de KBr com diferentes concentrações e verificando a consistência dos valores obtidos.

Como a concentração de carvão na pastilha era conhecida, a fração correspondente ao caulim foi facilmente determinada usando a lei de Beer. Os resultados são listados na tabela VI

Se consideramos a transformação que acontece com o caulim quando é aquecido pelo processo de queima para a medição das cinzas (ver Apêndice I):



podemos ver que a fração de água despreendida na transformação é de 0.14 com respeito ao peso inicial do caulim. Então a porcentagem de caulim contribuindo às cinzas estará dada por:

$$\frac{\% \text{ caulim} \times (1 - 0.14)}{\% \text{ cinzas}} \times 100$$

Os resultados estão mostrados na tabela VI (as porcentagens de cinzas foram tomadas da tabela III).

Tabela VI

Carvão	%caulim b.s.	% cinzas b.s.	contribuição do cau- lim às cinzas, %
Charqueadas	19.1	36.7	44.8
Candiota	25.8	44.3	50.1
Leão Butiã	23.0	37.0	53.5
Pennsylvania	2.0	5.1	33.7
Illinois nº 6	2.9	8.3	30.0

b.s. - base seca

No caso do carvão North Dakota a concentração do caulim é tão baixa que a medição não é possível.

d) Discussão e conclusões

d.1. - Carvões naturais.

Essencialmente, todas as amostras dos carvões apresentaram características similares. As bandas de absorção aparecem com intensidades que variam de um carvão para outro e, em alguns casos não aparecem claramente nos espectros, figura 8.

Essas variações servem como indicadores das abundâncias relativas de certos grupos funcionais, que, desta forma, permitem a idealização, pelo menos parcial, das estruturas moleculares do carvão. De fato, o modelo molecular proposto por Given, página 15, foi baseado fundamentalmente nos dados da espectroscopia infravermelha.

É importante notar que os diversos espectros da figura 8 não podem ser comparados diretamente para obter informações de tipo quantitativo sem antes considerar as proporções relativas entre a parte orgânica e a parte mineral para cada carvão. Porém, uma grande quantidade de dados úteis são obtidos da inspeção das estruturas das bandas de absorção.

As bandas orgânicas na região dos 700 aos 900 cm^{-1} são indicativas da existência de sistemas aromáticos com diversos graus de substituição (os átomos de H têm sido trocados por outros tipos de átomos ou por radicais químicos). Estas bandas aparecem com maior intensidade para o Pennsylvania, indicando maior grau de substituição; para o Illinois nº 6 aparecem muito fracas

e nos outros casos não são visíveis. No caso dos carvões brasileiros as intensas bandas de origem mineral impedem a identificação das anteriores.

Uma forma indireta de estudar as bandas em torno dos 740, 810 e 860 cm^{-1} para os carvões brasileiros é pela observação dos espectros de produtos da pirólise, que são basicamente o resultado da degradação das estruturas orgânicas pelo aquecimento em vácuo ou em atmosfera inerte. Assim, na figura 12 é ilustrado o espectro de uma fração do alcatrão obtido do carvão Leão Butiã a $\sim 600^\circ\text{C}$ em vácuo. As três bandas mencionadas são claramente visíveis, porém isto não significa que no carvão apareçam com essas intensidades. Também pode-se observar que o espectro mostra uma certa semelhança com o carvão original.

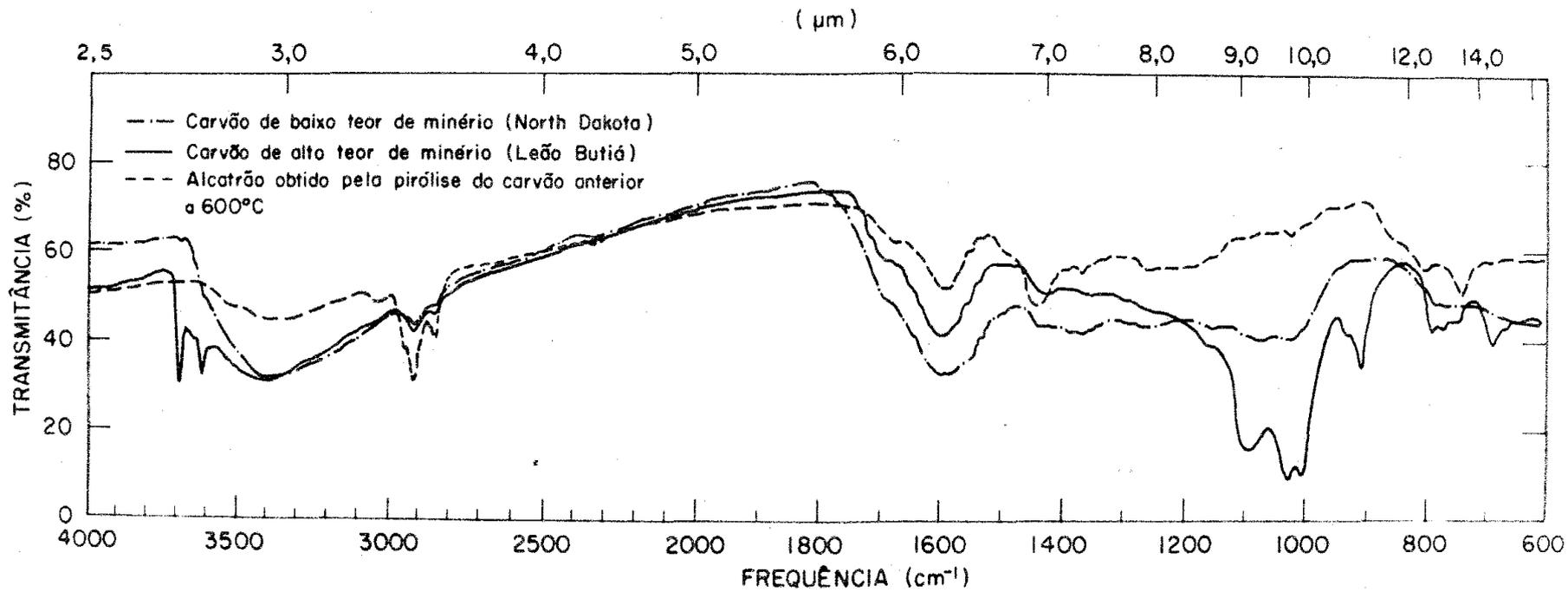
Na mesma figura é também visível uma pequena banda em 1160 cm^{-1} para o alcatrão e para o North Dakota; isto pode ser indicativo de que essa banda orgânica, correspondente a vibrações C-H de anéis aromáticos⁴¹, poderá também estar presente nos outros carvões, existindo sobreposição com absorções do SiO_2 e do caulim nessa mesma frequência, o que dificultaria sua identificação.

Uma informação importante sobre a quantidade de carbono e de hidrogênio alifático pode ser obtida pela análise das bandas correspondentes aos grupos funcionais metila, CH_3 , e metileno, CH_2 .

No que respeita ao primeiro, pode-se observar da fi-

Figura 12

Espectros de absorção do Leão Butiã (alto teor de minério), North Dakota (baixo teor de minério) e de uma fração do alcatrão do Leão Butiã.



gura 8, que a banda em $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ é muito fraca para todos os carvões, com exceção do North Dakota, para o qual aparece com intensidade pouco mais acentuada, isto quer dizer que a concentração de radicais metila em geral é muito baixa.

Já que o metilene, CH_2 , as bandas em ~ 1440 , 2845 e 2915 cm^{-1} presentes em todos os espectros com boa intensidade (sendo aparentemente um pouco menor para o Charqueadas e para o North Dakota) são sinais de uma alta concentração de radicais metilene. Por outra parte, da falta de estruturas de bandas de absorção acentuadas entre 722 e 740 e entre 1182 e 1347 cm^{-1} , pode-se concluir que os grupos CH_2 devem estar em cadeias alifáticas curtas⁴¹.

Um fato interessante é que para os grupos alifáticos CH_2 e CH_3 uma das bandas características normalmente deve aparecer entre os 1450 e os 1475 cm^{-1} , sendo que para os carvões estudados aparece em torno dos 1440 cm^{-1} . A contribuição proveniente do grupo CH_3 deve ser muito baixa e até pode não ser importante nesta região; mas no caso do grupo CH_2 , a baixa frequência da sua vibração de deformação, pode ser devida à presença de grupos carbonila (C=O) ou de átomos de silício adjacentes ao grupo metilene⁴¹. Considerando a presença inevitável de materiais minerais contendo Si, este último caso, poderia sugerir a existência de ligaduras entre a parte orgânica e a parte mineral dos carvões, do que até agora não existe nenhuma confirmação.

Na mesma região anterior, uma outra contribuição em torno

dos 1450 cm^{-1} poderia vir de anéis aromáticos substituídos ou de sistemas condensados de anéis.

Para os carvões Charqueadas e Candiota (sobretudo para o primeiro), apareceu uma banda em $\sim 1395\text{ cm}^{-1}$ que anteriormente não tinha sido reportada em nenhum outro carvão. Quando o Charqueadas foi tratado termicamente, como parte do alcatrão foram obtidas duas frações de aparência diferente: uma viscosa de cor marrom e outra líquida cor laranja; o espectro desta última apresentou uma intensa banda de absorção em $\sim 1395\text{ cm}^{-1}$ (figura 13), que, sem dúvida, é a mesma que apareceu no carvão. Esta é possivelmente originada em vibrações de um grupo OCH_2 em estruturas aromáticas (isto sugerido pelas bandas na região dos 1600 cm^{-1}), mas uma adequada assinalação é dificultada pela ausência de outras bandas definidas que ajudem a sua identificação. Um estudo recente de espectroscopia infravermelha em produtos obtidos da liquefação de carvões³⁹ não reportou nenhuma absorção nessa frequência.

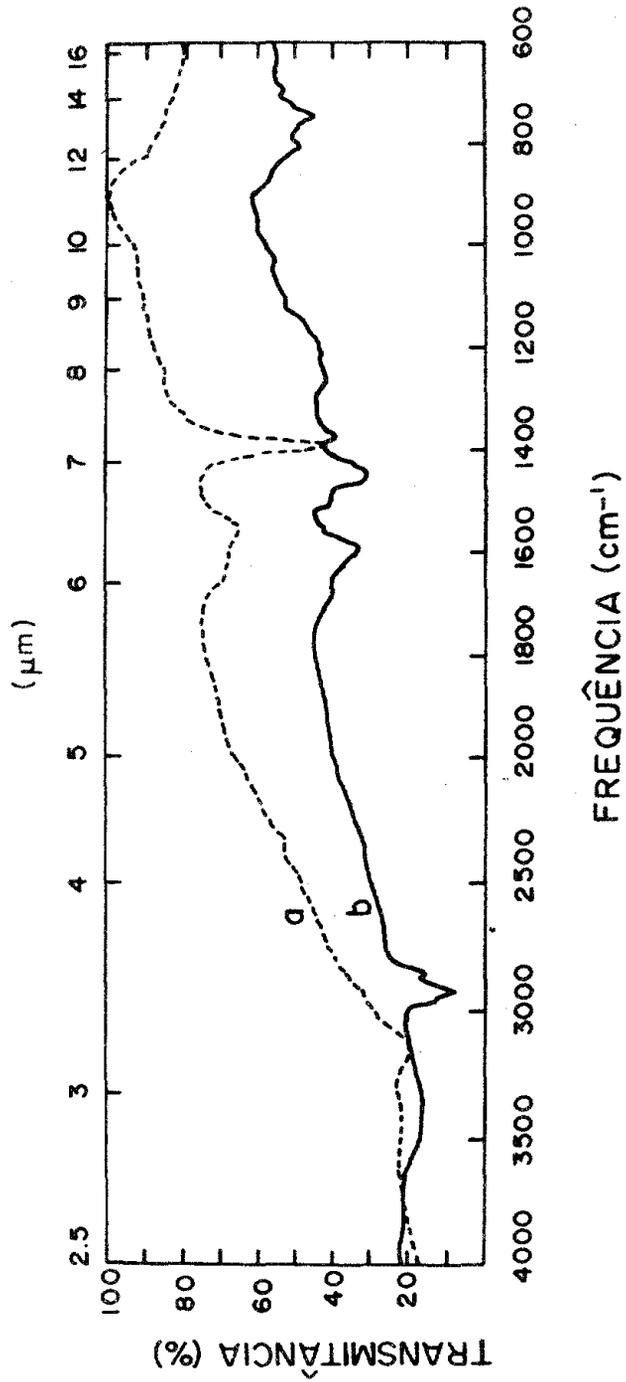
Em todos os espectros dos carvões minerais apareceu uma intensa e larga banda de absorção em torno dos 1600 cm^{-1} . A assinalação da origem desta banda característica de materiais carbonosos tem sido um dos principais objetos de discussão.

No carvão estão presentes uma grande quantidade de sistemas aromáticos, desde simples anéis benzênicos até estruturas condensadas contendo às vezes mais do que quatro anéis (em carvões de alto "rank"). Esses sistemas apresentam várias bandas na

Figura 13

Espectros de absorção de duas frações do alcatrão obtidas pela pirólise do carvão Charqueadas a uma $T \sim 600^{\circ}\text{C}$.

- a) Substância líquida cor laranja
- b) Substância viscosa cor marrom.



região dos 1620 cm^{-1} aos 1440 cm^{-1} . A intensidade das bandas vai depender da sua concentração, assim como do seu grau de substituição. É importante notar que, para sistemas aromáticos sem substituição a banda em torno dos 1600 cm^{-1} ou é inativa como no caso do benzeno, ou é muito fraca, como acontece em muitos dos sistemas condensados (por exemplo: pireno, antraceno, criseno, perileno, etc.), então da absorção dos espectros dos carvões pode-se dizer que o grau de substituição é alto.

Também, pode-se dizer que a contribuição a essa banda provém, principalmente, de sistemas condensados de anéis. Isto é sugerido considerando-se que uma banda de absorção em aproximadamente 1500 cm^{-1} , típica de ligaduras C=C em anéis aromáticos e já observada em materiais predecessores dos carvões⁴⁴, não aparece nas amostras estudadas. Isto pode ser explicado pelo fato de que, ao aumentar o grau de substituição, esta banda vai enfraquecendo⁴⁴ e que, ao aumentar o grau de condensação de anéis aromáticos, a banda é deslocada para frequências menores^{44,45}, até chegar a se perder na banda situada em 1440 cm^{-1} . Essa banda em 1500 cm^{-1} , apenas aparece como uma protuberância no espectro do alcatrão, constituído basicamente por compostos aromáticos.

Poderia também esperar-se uma contribuição à absorção devida a vibrações C=C provenientes de estruturas de tipo grafítico, cuja presença foi sugerida por experiências de espalhamento Raman (capítulo IV). Mas essa contribuição originada no modo E_{1u} do grupo de simetria D_{6h} (veja figura 37), e que recentes cálculos⁴⁶

índicam uma frequência de 1588 cm^{-1} , não parece ser de fácil confirmação. Experiências de espectroscopia infravermelha em diversos tipos de grafites não mostraram senão um contínuo fundo de absorção devido à absorção causada pelos elétrons π que se comportam como elétrons de condução¹⁵.

A participação na absorção nesta mesma região de grupos funcionais contendo oxigênio na ligação carbonila C=O, tem sido muito discutida⁴. A presença deste tipo de grupos funcionais no carvão é completamente comprovada, mas o problema ao falar em contribuição à absorção destes grupos, é que é difícil assinalar uma frequência tão baixa como 1600 cm^{-1} a vibrações do tipo C=O. Mas tem-se observado que compostos contendo este tipo de ligações podem apresentar redução nas frequências de vibração se existirem fortes pontes intramoleculares de hidrogênio⁴¹. Por outro lado, várias experiências feitas com diversos tipos de hidrocarbonetos tratados termicamente para reproduzir os espectros de absorção do carvão, tem mostrado bandas em torno dos 1600 cm^{-1} as quais foram identificadas como vibrações C=O⁴⁷. A existência de quinonas policíclicas³⁶ e de vários tipos de quelatos, poderiam ser contribuintes à absorção desta banda característica dos carvões.

Em possível acordo com a explicação anterior, o North Dakota, que é o que contém o maior teor de oxigênio, foi o que mostrou uma banda um pouco mais larga e mais intensa em torno dos 1600 cm^{-1} .

A frequências pouco mais altas, ao redor dos 1700 cm^{-1} , encontra-se outra banda (em forma de protuberância) que indis-

tivelmente corresponde a vibrações C=O com origem diferente à que ela dos 1600 cm^{-1} . Observando os espectros da fig. 8 é evidente que vai diminuindo conforme aumenta o conteúdo de carbono da amostra (maior %C para o Pennsylvania). Esta banda deve estar constituída pela sobreposição de várias absorções de estruturas diversas contendo o radical C=O. Considerando que está centrada entre os 1670 cm^{-1} e os 1715 cm^{-1} , poder-se-ia pensar em aldeídos aromáticos, ácidos carboxílicos e em cetonas⁴¹. Esta banda tem sido usada recentemente para estudar a oxidação do carvão em diferentes condições de estocagem e localização nas jazidas^{48,49}.

No que respeita à região restante do espectro, dos 1800 aos 4000 cm^{-1} , pode-se observar que todas as amostras apresentaram praticamente o mesmo tipo de estrutura de bandas de absorção: bandas alifáticas devidas às vibrações C-H entre os 2845 e os 2950 cm^{-1} e a intensa banda de absorção em torno dos 3400 cm^{-1} , cuja largura é uma indicação de que existem fortes pontes de hidrogênio na estrutura molecular dos carvões. Observe-se que esta banda é mais intensa para o North Dakota e menor para o Pennsylvania, isto é, diminui conforme aumenta o "rank" do carvão.

Devido à alta aromaticidade das estruturas moleculares do carvão, era de se esperar uma banda em torno dos 3030 cm^{-1} devida ao esticamento C-H em anéis aromáticos. Esta banda é apenas visível para o carvão Pennsylvania e muito clara no espectro do alcatrão. As causas pelas quais estas bandas não aparecem no resto dos carvões têm uma origem comum: para menor conteúdo de car-

bono, menor número de sistemas aromáticos e maior o número de ligaduras O-H, então a banda devida às poucas ligaduras aromáticas C-H é facilmente obliterada pela intensa banda O-H.

As bandas acima dos 3600 cm^{-1} são originárias do caulim, e são proporcionais à sua concentração no minério dos carvões.

Na tabela VII, está dada a relação de todas as bandas identificadas, assim como as respectivas assinalações.

d.2. - Carvões tratados termicamente

Na figura 10 encontram-se os espectros para diversas temperaturas do tratamento térmico (TTT) correspondentes a um carvão de alto teor de minério. A evolução da intensidade das bandas de absorção com a TTT está ilustrada na tabela VIII.

Aos $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ TTT houve um certo aumento da absorção de fundo (background) e a banda em 1440 cm^{-1} parece ter se deslocado para 1455 cm^{-1} . O que realmente pode ter acontecido foi que, com a diminuição do material alifático com o tratamento térmico, reduziu-se a obliteração na banda de origem aromática situada em 1455 cm^{-1} . O resto do espectro permaneceu com as mesmas características anteriores.

Pode-se observar que grandes mudanças na absorção aconteceram aos 500° TTT. Uma devida à transformação do caulim em alumínio silicatos e água (página 61), aparecendo em forma predominante o espectro correspondente ao SiO_2 (figuras 9 e 10 respectivamente).

TABELA VII

FREQUÊNCIA		BANDAS ORGÂNICAS		BANDAS MINERAIS
microns	cm ⁻¹	TIPO DE LIGADURA	ORIGEM	
14.49	690	C-H	Anéis aromáticos mono-substituídos	Caulim SiO ₂
13.42	745	C-H	Anéis aromáticos mono-substituídos	Caulim
12.90 12.58	775 795			SiO ₂
12.34 11.63	810 860	C-H	Anéis aromáticos di-substituídos. Sistemas condensados de anéis aromáticos	
10.99 10.75 9.95	910 930 1005			Caulim
9.73	1028	C-H	Anéis aromáticos substituídos.	Caulim
9.26	1080			SiO ₂
8.62	1160	C-H	Anéis aromáticos com vários graus de substituição.	Caulim SiO ₂
7.93	1260	C-O	Eteres aromáticos, compostos fenólicos.	
7.30	1370	C-H	R _{al} -CH ₃	
7.17	1395		OCH ₂ ?	
6.94	1440	C-H Si-H ?	C _{ar} -CH ₂ -R _{al} C _{ar} -CH ₂ -C _{ar} R _{al} -CH ₃ Possivelmente sistemas aromáticos com ligaduras entre a parte orgânica e a mineral.	
-6.23	-1605	C=C C=O	Sistemas de anéis aromáticos. Quelatos, quinonas e outras estruturas com pontes intramoleculares de hidrogênio.	
-5.88	-1700	C=O	Aldeídos aromáticos, cetonas, ácidos carboxílicos.	
3.51 3.43	2845 2915	C-H	R _{al} -CH ₂	
3.39	2950	C-H	R _{al} -CH ₃	
3.50 3.42	2860 2925	C-H	R _{ar} -CH ₃	
3.30	3030	C-H	Anéis aromáticos	
-2.94	-3400	O-H	OH ligado (existem fortes pontes de hidrogênio).	
2.77 2.75 2.71	3615 3640 3690	O-H		OH livre do caulim.

R_{al}: radical alifático; R_{ar}: radical aromático

TABELA VIII

FREQUÊNCIA (cm^{-1})	Nat.	TEMPERATURA DO TRATAMENTO TÉRMICO ($^{\circ}\text{C}$)						
		120	300	500	800	1000	1500	2000
690	M	M	F	MF	+	--	--	--
745	F	F	MF	--	--	--	--	--
775 795	M	M	F	F	F	MF	+	--
910 930	M	M	F	--	--	--	--	--
1005 1028	M	M	M	--	--	--	--	--
1080	I	I	I	I	I	I	M	F
1160	F	F	F	F	F	F	F	+
1260	MF	MF	MF	--	--	--	--	--
1370	MF	MF	MF	MF	--	--	--	--
1395	MF	MF	MF	MF	MF	--	--	--
1440	F	F	+	--	--	--	--	--
1455	--	--	F	MF	MF	--	--	--
1605	I	I	M	M	MF	MF	+	+
1700	F	F	F	MF	+	+	--	--
2845 2915	M	M	M	F	+	+	--	--
2950	F	F	F	MF	+	--	--	--
3400	I	M	M	F	F	+	--	--
3615 3640 3690	M	M	M	--	--	--	--	--

Nat.=natural, I=intensa, M=média, F=fraca, MF=muito fraca, +=traças.

Outra grande mudança, o enfraquecimento das bandas de origem orgânica, foi ocasionada pela perda dos materiais voláteis (gases leves, alcatrão) com o processo da pirólise.

Isto significa que a maior contribuição ao espectro de absorção vem daqueles sistemas menores que estão debilmente unidos ao "esqueleto" constituído primordialmente por átomos de carbono em arranjos hexagonais (planos aromáticos).

Devido à quebra de estruturas causada pela pirólise, as ligaduras livres dos carbonos de diferentes planos aromáticos se uniriam produzindo ligaduras cruzadas entre vários planos. Com a continuação do tratamento térmico, após a pirólise, essas ligaduras cruzadas seriam removidas, dando lugar ao crescimento de estruturas gráficas, como foi observado por experiências de difração de raios-X⁸, figura 14.

Esse processo de grafitização seria o responsável do contínuo aumento do fundo de absorção com a TTT, já que o incremento nas dimensões das estruturas gráficas provocaria uma grande absorção de origem eletrônica ao aumentar a quantidade de elétrons π (ver página 26) que se comportariam como cargas livres^{15, 50, 37}.

Desta forma, foi obrigatório o uso do atenuador no feixe de referência do espectrofotômetro a partir dos 8000 TTT para obter as curvas da figura 10.

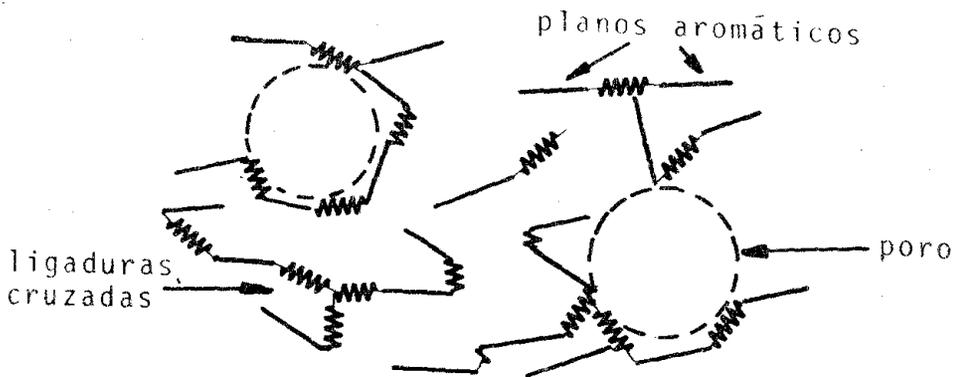
Aos 20000 TTT as amostras são muito opacas à radiação infravermelha, mostrando duas protuberâncias fracas de grande largura em ~ 1070 e ~ 870 cm^{-1} .

Aquela em ~ 1070 cm^{-1} é provável que seja originada em

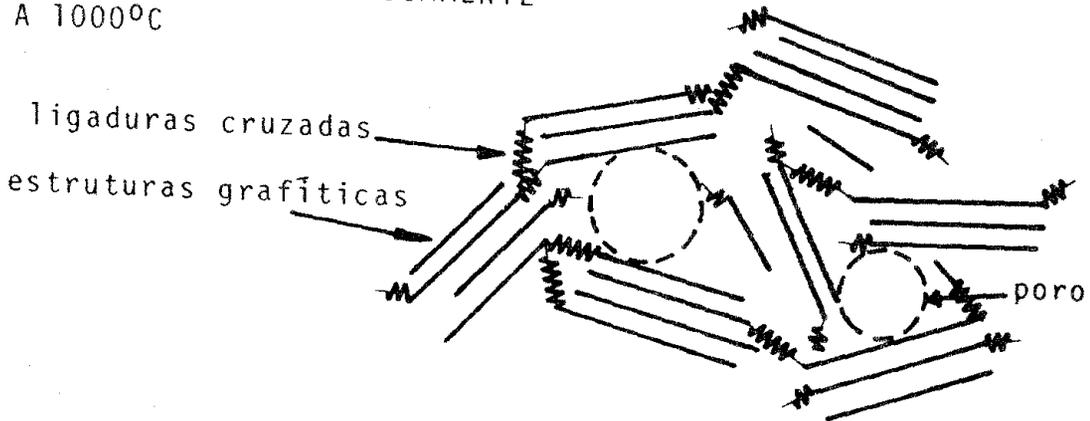
Figura 14

Representação esquemática do processo de grafitização dos carvões minerais com o tratamento térmico.

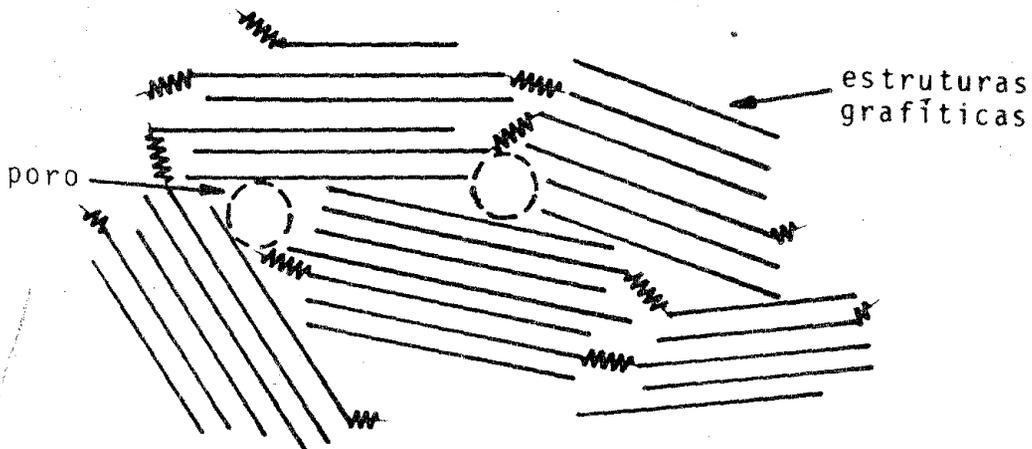
a) CARVÃO NATURAL



b) CARVÃO TRATADO TERMICAMENTE A 1000°C



c) CARVÃO TRATADO TERMICAMENTE A 2000°C



quantidades muito pequenas de SiO_2 no carvão, a segunda não foi identificada.

Observe que a absorção em 2000 cm^{-1} em relação àquela em 600 cm^{-1} aumenta com a TTT, o que indica que o limite da banda de absorção é deslocado para menores energias.

O aumento na absorção de fundo sempre foi mais acentuado na carvão Pennsylvania. Considerando que este é um carvão de alto "rank", no seu estado natural teria estruturas aromáticas pouco maiores que os outros, além de possuir baixo teor de materiais voláteis, o que facilitaria o processo de grafitização.

Depois do Pennsylvania os maiores fundos de absorção foram para o Illinois nº 6, para o North Dakota e finalmente para os carvões brasileiros. O anterior, significaria que o processo de grafitização foi mais lento para os carvões brasileiros, o que estaria de acordo com os resultados obtidos pelos estudos de difração de raios-X e resistividade⁸, assim como por aqueles obtidos para o índice de refração, que serão discutidos em um capítulo posterior.

d.3. - Estimacão da quantidade de minério original no carvão.

Os resultados obtidos pela aplicacão da Lei de Beer-Lambert na análise das bandas de absorco do caulim nos espectros dos carvões naturais, tabela VI, assim como os obtidos pela análise das cinzas desses carvões efetuada por meio de espectroscopia ESCA²⁵, tabela IV, serão utilizados para a estimacão aproximada do minério original nos carvões naturais.

No minério do carvão encontram-se uma variada quantidade de componentes que perdem peso quando são transformados nas cinzas do carvão. Desses os principais são as argilas (caulim, ilita, montmorilonita, etc.), CaCO_3 e FeS_2 (pirita), que são convertidos nos respectivos óxidos.

Se na tabela IV consideramos que todo CaO estava originalmente como CaCO_3 , que a única argila presente era o caulim nas porcentagens dadas pela tabela VI e que o resto dos óxidos se encontravam inicialmente no minério em esse estado, teremos que a quantidade de minério com relao às cinzas estará dada por:

$$r_c = \frac{\text{minério}}{\text{cinzas}} = \frac{1}{100} \sum_x c_x f_x$$

onde c_x  a porcentagem do óxido x nas cinzas ($\sum_x c_x = 100$) e

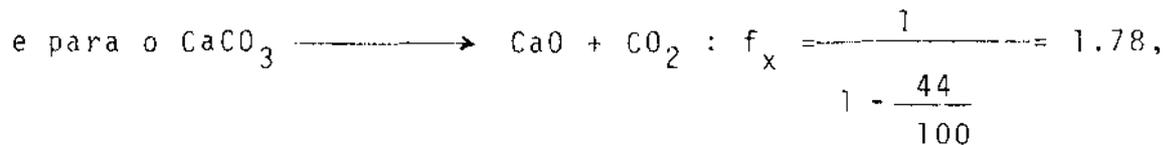
$$f_x = \frac{1}{1-p_x}$$

com p_x sendo a fração em peso perdida pelo material que originou o óxido x.

Assim para o caulim:



$$f_x = \frac{1}{1 - \frac{36}{258}} = 1.16$$



e para o resto dos óxidos teremos $p_x=0$, então $f_x=1$.

Procedendo na forma indicada pela expressão dada para r_c , os valores para cada carvão foram calculados, tabela IX (no caso do carvão Charqueadas foi usado um valor de 5% para o CaO, obtido de uma média para várias amostras).

Agora bem, na suposição anterior, ao considerar que o caulim era o único minério hidratado, sobrava sempre uma certa quantidade de Al em forma de óxido e supunha-se que já estava assim originalmente. Na realidade, o alumínio raramente é encontrado como óxido no minério dos carvoes⁴, como regra é encontrado formando alumino-silicatos hidratados e em outras estruturas hidratadas mais complexas como illita e montmorilonita. Em acordo com o anterior, estudos realizados com uma microsonda eletrônica nas amostras anteriores, encontraram que sempre que existia sinal devida ao Al, também existia o correspondente ao Si⁵¹.

Dos materiais hidratados com possível existência no carvão, o caulim é o que apresenta a maior perda em peso quando transformado em óxidos. Se é suposto que todo o Al que se encontrava nas cinzas pertencia ao caulim, obteremos o valor máximo para r_c , este valor foi calculado e está ilustrado como r_c^{\max} na tabela IX.

Então, podemos considerar que

$$r_c = \frac{r_c + r_c^{\max}}{2}$$

é um valor razoável para ser adjudicado aos carvões estudados.

Nas mesmas suposições anteriores para a constituição do minério, foram calculadas as porcentagens correspondentes ao hidrogênio e ao carbono da parte mineral que devem ser consideradas na aplicação das fórmulas para obter os teores correspondentes em base seca e livre de minério, da forma indicada no apêndice I. O hidrogênio provém da média para os materiais hidratados e o carbono da CaCO_3 . Os valores calculados também estão ilustrados na tabela IX.

TABELA IX

Carvão	r_c	r_c^{\max}	\bar{r}_c	%H _m	% C _m
Charqueadas	1.111	1.225	1.12	0.75	0.6
Candiota	1.081	1.091	1.09	0.78	--
Leão Butiã	1.094	1.136	1.12	1.04	0.12
Pennsylvania	1.109	1.152	1.13	0.73	0.84
Illinois nº6	1.087	1.106	1.10	0.71	0.6
North Dakota	1.445	1.482	1.46	0.36	6.84

*Apresentou valores muito altos devido à grande quantidade de CaCO₃ (> 50%) no minério.

Utilizando os valores da tabela anterior, foram obtidos os valores ilustrados na tabela X para a análise elementar das amostras em base seca e livre de minério (b.s.l.m.), segundo o Apêndice I.

Os valores que seriam obtidos para a %C em base seca e "livre de cinzas" para os carvões anteriores seriam: 76.6, 72.5, 74.0, 84.0, 71.0 e 64.7 respectivamente. Pode ser observado que sobretudo para os carvões brasileiros, existem grandes diferenças com os respectivos para b.s.l.m. Quanto maior seja o teor de minério, maior será o erro cometido ao supor cinzas = minério para efe-

tuar a análise elementar do carvão (veja o exemplo da tabela no final do Apêndice I).

Dos resultados anteriores, também é evidente o equívoco comumente cometido de comparar propriedades dos carvões em função das porcentagens em base seca e "livre de cinzas" dos seus componentes. Não pode se esperar que, por exemplo, um certo parâmetro que depende do teor de carbono da parte orgânica seja o mesmo para carvões com idêntico teor de C em base seca e "livre de cinzas", já que este teor depende da quantidade de minério inicial e do tipo de materiais minerais presentes.

TABELA X

Carvão	Base Seca				Base seca e livre de minério	
	%cinzas	%C	%H	%minério	%C	%H
Charqueadas	36.7	48.5	3.4	41.1	81.9	5.25
Candiota	44.3	40.4	3.5	48.3	78.1	6.04
Leão Butiã	37.0	46.6	3.7	41.4	79.5	5.8
Pennsylvania	5.1	79.8	6.3	5.8	84.6	6.6
Illinois nº6	8.8	64.7	5.5	9.7	71.6	6.0
North Dakota	8.3	60.2	5	12.1	67.6	5.6

III. REFLETIVIDADE

Página

a) Introdução

86

Aplicação ao estudo de carvões minerais
Antecedentes bibliográficos.

b) Teoria

b.1. - Reflexão de ondas eletromagnéticas. 91

b.2. - A função $F(n, k, \theta_m)$ 95

b.3. - Soluções para $F(n, k, \theta_m) = 0$

b.3.1. - Soluções para $k=0$ 98

b.3.2. - Soluções para $k \neq 0$ 99

b.3.3. - Soluções para $n=k$ 101

c) Método experimental

c.1. - Determinação exata de $N = n + ik$ 103

c.2. - Aproximações para n e k 104

d) Detalhes experimentais

d.1. - Preparação de amostras 112

d.2. - Aparelhagem. 114

e) Resultados experimentais

e.1. - Carvões naturais	117
e.2. - Carvões tratados termicamente	124
e.3. - Grafites.	126

f) Discussão e Conclusões

f.1. - Carvões naturais.	127
f.2. - Carvões tratados termicamente.	131
f.3. - Grafites.	135

III. REFLETIVIDADE

a) Introdução

No estudo das propriedades óticas de qualquer tipo de material, existem dois parâmetros cuja determinação é imprescindível devido à grande quantidade de informações que estão contidas neles: o índice de refração $N=n+ik$ e a constante dielétrica

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2.$$

Além do mais, como consequência da dependência de N e ϵ com o tipo de estrutura cristalina ou molecular, anisotropia, distribuição eletrônica, estrutura de bandas, etc., os seus valores estarão relacionados com outros parâmetros físicos e químicos do material.

Assim vemos, que N e ϵ são elementos importantes do conjunto de informações que nos permite a caracterização de uma substância em função de parâmetros óticos. É com a finalidade anterior que foram desenvolvidos os trabalhos que serão descritos posteriormente.

Devido a que a constante dielétrica não é acessível diretamente de medidas óticas, sua determinação é feita através de experiências nas quais é obtido o índice complexo $N=n+ik$, onde n é o índice de refração e k o coeficiente de extinção. Depois, é usada a relação $\epsilon(\omega) = N^2(\omega)$.

Entre os tipos de experiências mais comuns temos:

- i) Medidas de reflectância para incidência normal em uma ampla faixa de frequências; depois estes dados são analisados, usando-se as relações de Kramers-Kronig e fazendo as extrapolações consideradas melhores para os casos $\omega \rightarrow 0$ e $\omega \rightarrow \infty$.
- ii) Experiências de interferometria onde são usadas secções muito finas do material estudado. Às vezes são realizadas em diferentes meios óticos.
- iii) Medidas de transmissão para a determinação de k .
- iv) Medidas de reflectância em dois meios óticos diferentes.

No que se refere aos carvões minerais, a aplicação dos métodos usuais não parece ter sido bem sucedida. Isto pode ser evidenciado pela escassa informação existente sobre valores de $N=n+ik$. Por outro lado, os poucos dados reportados em ocasiões chegam a apresentar discrepâncias notáveis, sobretudo no que se refere a valores de k ^{52, 55}.

Uma das causas reside na dificuldade de trabalhar com materiais bastante heterogêneos, muito difíceis de polir adequadamente e mais difíceis ainda (na maioria das vezes praticamente impossível) de serem seccionados finamente. Quando as secções finas são conseguidas, dificilmente estarão isentas de pequenos buracos (poros) que podem falsear as medições.

Muitas vezes a obtenção de n e de k é feita com métodos e hipóteses diferentes, o que pode produzir resultados inconsistentes. Por exemplo: no cálculo de n é suposto que $k=0$ e o índi-

ce de refração \bar{n} é calculado de medições de reflectância normal, usando-se a fórmula $R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$ com $k=0$. Depois, o valor de k é obtido a partir de medidas de transmissão de secções finas de carvão^{52,54}.

Na intenção de determinar o valor de n para carvões minerais, até fórmulas empíricas têm sido propostas em forma de aproximações pouco elaboradas⁴.

Outro problema pode ser causado em muitos casos pelas condições de medição (que em princípio deveriam levar aos mesmos valores). Quanto mais parâmetros estejam envolvidos na medição, menor será a precisão dos resultados.

Assim, temos, por exemplo, que um dos métodos mais usados na determinação simultânea de n e k em carvões (e muitos outros materiais) é o de reflectância normal para a amostra colocada em dois meios óticos diferentes^{4,53,56}. Para isto é necessário o conhecimento de $N=n_j+ik_j$ de cada meio no comprimento de onda utilizado, além de que é usada uma outra superfície refletora para comparação. Então a precisão deste método estará ligada ao correto conhecimento desses valores. Em particular, este método tem se mostrado pouco satisfatório para a medição de k .

Da mesma forma, outros métodos têm se mostrado pouco adequados na determinação de N para os carvões minerais^{55,57}.

Tendo em consideração os fatos anteriores, em particular às dificuldades apresentadas pelos carvões, foi desenvolvido um método para a medição do índice de refração complexo $N=n+ik$,

baseado em medições de refletividade de luz polarizada em função do ângulo de incidência. Entre as principais vantagens estão: não precisa de espelho padrão, não é requerido um alto grau de polimento da superfície refletora, é aplicável também a outros materiais altamente absorventes e não é preciso o conhecimento de dados a frequências diferentes da usada para realizar a medição.

Foi desenvolvida a teoria em que se fundamenta o método e são analisadas algumas de suas consequências mais importantes. Além do método exato, são propostas fórmulas simplificadas que aproximam os valores exatos de $N=n+ik$ em mais de 95% para um número grande de casos de interesse, principalmente dielétricos e semicondutores.

Assim, este método foi aplicado para o cálculo dos valores de N para uma grande quantidade de amostras dos materiais estudados.

Para os carvões naturais foi determinada a relação entre n e a porcentagem de carbono e é relacionado com o tamanho dos planos aromáticos. O valor de k foi relacionado com a presença de materiais minerais na parte orgânica.

No caso de amostras tratadas termicamente, os resultados são explicados em termos do processo de grafitação determinado a partir de experiências de difração de raios-X. É discutida a influência dos materiais minerais neste processo.

Também foram realizadas medições em diversos grafites e

os resultados são relacionados com as suas respectivas estruturas cristalinas.

Mostra-se que, no caso dos carvões minerais, a Lei de Brewster pode ser usada para calcular o índice de refração n em uma aproximação maior que 98% e com base neste parâmetro propõe-se um método simples e não destrutivo para a determinação do teor de carbono em carvões minerais.

b.- Teoria.

b.1- Reflexão de ondas eletromagnéticas.

Consideremos a reflexão de ondas planas monocromáticas entre dois meios homogêneos isotrópicos tendo como fronteira um plano infinito.

Suponhamos que o meio 1 em que viaja o feixe incidente é um dielétrico de índice de refração n_1 e o meio 2 é um meio absorvente com índice de refração complexo $N = n_2 + ik_2$. Chamemos de plano de incidência ao plano formado pelo feixe incidente e pelo feixe refletido e consideremos o vetor \vec{E} como indicador da polarização.

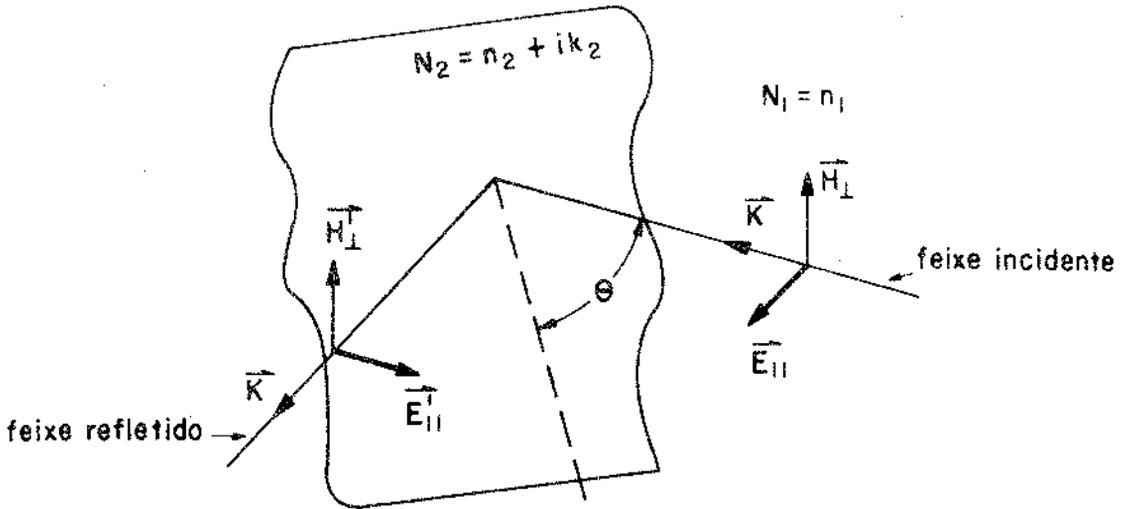
Usando as equações de Maxwell e as condições de contorno que estipulam que as componentes tangenciais \vec{E} e \vec{H} devem ser contínuas entre os dois meios, são obtidas as equações que relacionam as amplitudes dos feixes transmitido e refletido com a amplitude do feixe incidente, estas relações conhecidas como equações de Fresnel⁵⁸ nos dizem que para o feixe refletido teremos:

i) Polarização paralela (\parallel) ao plano de incidência, figura 15a:

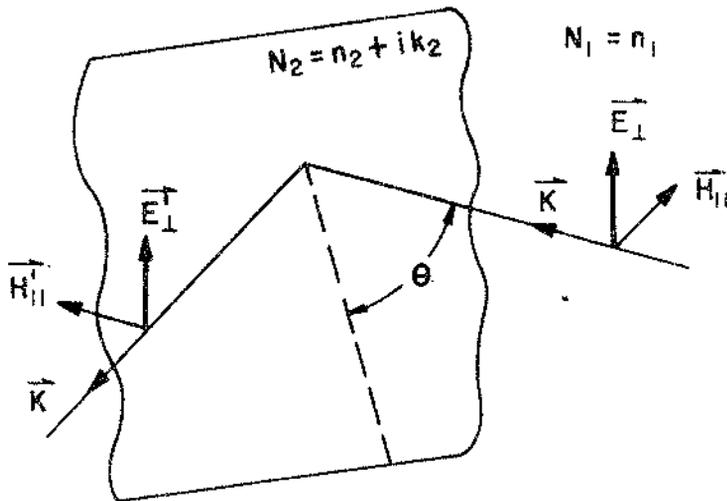
$$R_{\parallel} = \frac{E'_{\parallel}}{E_{\parallel}} = \frac{N \cos \theta - \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta}{N^2}}}{N \cos \theta + \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta}{N^2}}} \quad \text{---} \quad 1)$$

FIGURA 15

Reflexão de ondas eletromagnéticas entre dois meios homogêneos isotrópicos. O plano de incidência é definido pelos feixes incidente e refletido. \parallel e \perp denotam paralelo e perpendicular ao plano de incidência.



a) Polarização paralela ao plano de incidência.



b) Polarização perpendicular ao plano de incidência.

ii) Polarização perpendicular (\perp) ao plano de incidência, figura 15b,

$$R_{\perp} = \frac{E'_{\perp}}{E_{\perp}} = \frac{\cos\theta - N\sqrt{1 - \frac{\sin^2\theta}{N^2}}}{\cos\theta + N\sqrt{1 - \frac{\sin^2\theta}{N^2}}} \quad \text{--- 2)}$$

onde θ é o ângulo de incidência e $N = \frac{N_2}{n_1}$

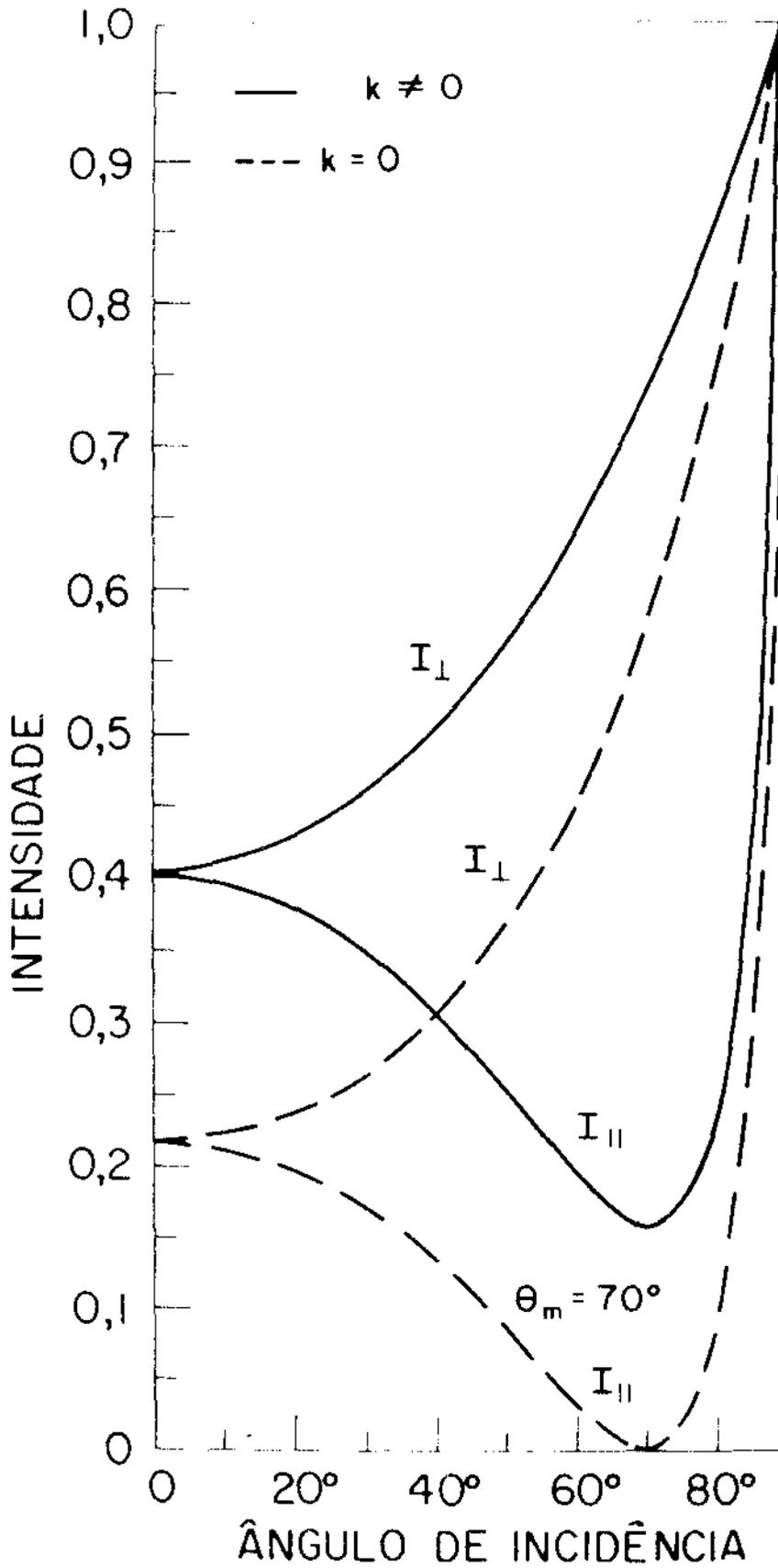
O que é medido experimentalmente é a intensidade do feixe que é dada pelas relações:

$$I_{\parallel}(n, k, \theta) = R_{\parallel}R_{\parallel}^* = \rho_{\parallel}^2 \quad \text{--- 3)}$$

$$I_{\perp}(n, k, \theta) = R_{\perp}R_{\perp}^* = \rho_{\perp}^2 \quad \text{--- 4)}$$

onde * denota complexo conjugado.

A forma geral das curvas obtidas pela medição de I_{\parallel} e I_{\perp} é ilustrada na figura 16. Vemos que I_{\parallel} sempre apresenta um mínimo para certo ângulo θ_m . No caso de ter $k_2 = 0$ (dielétrico transparente), $I_{\parallel}(\theta_m) = 0$ e este ângulo é conhecido como "ângulo de polarização" ou "ângulo de Brewster", em honra a David Brewster (1781-1868) que em 1815 dizia: "para luz incidente neste ângulo, o vetor elétrico da luz refletida não terá componente no plano de incidência". No caso mais geral, teremos $I_{\parallel}(\theta_m) \neq 0$ para $k \neq 0$.



b.2. - Relação entre θ_m , n e k

A função $F(n, k, \theta_m)$.

A seguir, será obtida a condição que define o ângulo para o qual $I_{||}$ é mínima em função de n e k .

É interessante observar que, por razões desconhecidas, esta relação não pareceu despertar interesse nos estudiosos da ótica. A primeira tentativa foi realizada em 1961 por Humphrey - Owens⁵⁹. Ele disse ter obtido uma relação que define θ_m em função de n e de k , mas, na realidade (ele não menciona isto) é unicamente válida para valores $n > k$.

A condição que determina o ângulo para o qual $I_{||}$ toma um valor extremo é:

$$\left. \frac{dI_{||}(n, k, \theta)}{d\theta} \right|_{\theta = \theta_m} = 0, \quad 0 < \theta < 90^\circ \quad \text{--- 5)}$$

Agora bem,

$$\frac{dI_{||}}{d\theta} = \frac{d}{d\theta} (R_{||} R_{||}^*) = R_{||} \frac{dR_{||}^*}{d\theta} + R_{||}^* \frac{dR_{||}}{d\theta} = \begin{cases} 2\text{Re} \left\{ R_{||} \frac{dR_{||}^*}{d\theta} \right\} \\ \text{ou} \\ 2\text{Re} \left\{ R_{||}^* \frac{dR_{||}}{d\theta} \right\} \end{cases}$$

Então 5) pode escrever-se como:

$$\text{Re} \left\{ R_{||}^* \frac{dR_{||}}{d\theta} \right\} = \text{Re} \left[\frac{N^{*2} \cos \theta - \sqrt{N^{*2} - \sin^2 \theta}}{N^{*2} \cos \theta + \sqrt{N^{*2} - \sin^2 \theta}} \right] \left[\frac{2N^2 \sin \theta - 2N^4 \sin \theta}{(N^2 \cos \theta + \sqrt{N^2 - \sin^2 \theta})^2 \sqrt{N^2 - \sin^2 \theta}} \right] =$$

Racionalizando a equação anterior e simplificando obtemos:

$$\operatorname{Re} \left\{ \frac{N^2 N^2 (N^2 - 1) - N^2 \operatorname{sen}^2 \theta (N^2 - 1) - N^2 \cos^2 \theta (N^2 - 1)}{(N^2 - \operatorname{sen}^2 \theta)^{1/2}} \right\} = 0$$

Fazendo $N = n + ik$ (lembrando que $n = \frac{n_2}{n_1}$ e $k = \frac{k_2}{k_1}$),

a raiz quadrada \bar{e} obtida e depois de um trabalho algébrico demorado e uma laboriosa simplificação, chegamos finalmente à equação que, em termos de

$$s = n^2 + k^2$$

e

$$d = n^2 - k^2$$

--- 6)

pode se escrever como:

$$\left\{ s^2(2d - s^2 - 1) + \left[(s^2 - d)(s^2 - 1) + 2(s^2 - d^2) \operatorname{sen}^2 \theta \right] \sqrt{(d - \operatorname{sen}^2 \theta)^2 + s^2 - d^2} + \right. \\ \left. (d - \operatorname{sen}^2 \theta)^{1/2} - (s^2 - d^2)^{1/2} (2d - s^2 - 1) \operatorname{sen}^2 \theta \sqrt{(d - \operatorname{sen}^2 \theta)^2 + s^2 - d^2} - d + \operatorname{sen}^2 \theta \right\}^{1/2} = 0,$$

onde: $\theta = \theta_m$

--- 7)

que para abreviar nós escreveremos como:

$$F(n, k, \theta_m) = 0$$

--- 8)

Então, dado $N = n + ik$, a equação 8) determina o ângulo para o qual I_m é mínima, ou o que realmente será de maior utilidade: conhecido θ_m , podem ser calculados os valores de n e k que satisfazem $F = 0$.

Além do mais, na função F estão contidos dois resultados importantes: o primeiro é uma consequência lógica da natureza

do m̃nimo para a intensidade I_{11} ; o ângulo θ_m é uma das condições que definem as propriedades óticas do material. Isto implica, por outra parte, que é preciso fazer s̃o uma medição experimental da intensidade (podendo ser o valor $I_{11}(\theta_m)$) para determinar os valores n e k . O segundo resultado significa que a relação entre a parte real (n) e a parte imaginária (k) do índice de refração complexo, pode ser estabelecida em termos de um s̃o parâmetro, o ângulo θ_m .

É possível, através de um outro laborioso trabalho algébrico, passar da equação 7) ao polinômio de 6º grau em $\text{sen}\theta_m$:

$$\alpha \text{sen}^6 \theta_m + \beta \text{sen}^4 \theta_m + \gamma \text{sen}^2 \theta_m + \lambda = 0 \quad \text{--- 9)}$$

com:

$$\begin{aligned} \alpha &= 2 \left[(s^2 - d)(s^2 - 1) + 2(s^2 - d^2) \right] (2d - s^2 - 1) \\ \beta &= -(2d - s^2 - 1) \left\{ 2d \left[(s^2 - d)(s^2 - 1) + 2(s^2 - d^2) \right] - 2s^2(2d - s^2 - 1) - (s^2 - d^2) \right\} \\ &\quad \cdot (2d - s^2 - 1) \left[(s^2 - d)(s^2 - 1) + 2(s^2 - d^2) \right]^2 \\ \gamma &= -2ds^2(2d - s^2 - 1)^2 - 2s^2(2d - s^2 - 1) \left[(s^2 - d)(s^2 - 1) + 2(s^2 - d^2) \right] \\ \lambda &= -s^4(2d - s^2 - 1)^2 \end{aligned} \quad \text{--- 10)}$$

É importante mencionar que a equação 9) contém as soluções de $F(n, k, \theta_m) = 0$, mas, não é a mesma função.

Na continuação serão analisados alguns dos casos importantes para soluções da função F .

b.3 - Soluções de $F(n,k,\theta_m)=0$

b.3.1 - Soluções para $k=0$.

Quando $k=0$, das eqs. 6) temos que $s=d$ e então, $F(n,k,\theta_m)$ pode escrever-se como:

$$F = n^2(n^2-1)^2[-n^2+(n^2+1)\text{sen}^2\theta_m][n^2-\text{sen}^2\theta_m]^{\frac{1}{2}} = 0 \quad \text{--- 11)}$$

Além das soluções triviais $n=0$ e $n=1$, teremos dois casos:

i) $n = \frac{n_2}{n_1} > 1$; reflexão externa.

Neste caso a única solução não-trivial de 11) será:

$$\text{sen}^2\theta_m = \frac{n^2}{n^2+1}, \text{ ou como } \text{sen}\theta_m > 0:$$

$$\text{tg}\theta_m = n = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{--- 12)}$$

que é a conhecida relação de Brewster.

ii) $n = \frac{n_2}{n_1} < 1$, reflexão interna.

Existiram duas soluções não-triviais de 11):

novamente a relação de Brewster $\text{tg}\theta_m = n$, e

$$\text{sen}^2\theta'_m = n^2$$

ou:

$$\text{sen}\theta_c = n = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{--- 13)}$$

que neste caso corresponde a um máximo para $I_r(\theta_c)$, reconhecemos a θ_c como o ângulo "crítico", a partir do qual a reflexão é total.

Agora passaremos ao caso mais geral, isto é, quando o meio 2 absorve uma fração da energia do feixe incidente.

b.3.2- Soluções para $k \neq 0$

Para cada ângulo θ_m vai existir um conjunto de pares (n,k) satisfazendo a condição $F=0$, existindo para cada valor de k , um certo valor de n , veja a figura 17a.

É observado que para ângulos θ_m menores que 55° , n aumenta suavemente a partir de $n=\text{tg}\theta_m$ com $k=0$, até chegar a um valor máximo n_{max} e depois diminui passando novamente pelo valor $n=\text{tg}\theta_m$ para um certo $k_0 \neq 0$. Isto significa que para $\theta_m < 55^\circ$ a função F terá duas soluções para k com $n=\text{tg}\theta_m$, estas soluções estão ilustradas na figura 17b, uma das raízes corresponde a $k=0$, um caso discutido anteriormente. Então $n_{\text{max}} > \text{tg}\theta_m$, mesmo assim, em particular para ângulos maiores que 30° , esta diferença não é muito grande:

$$\frac{n_{\text{max}}}{\text{tg}\theta_m} < 1.05, \quad \theta_m \geq 30^\circ \quad \text{--- 14a)}$$

Para ângulos maiores que 55° já não acontece o anterior e temos que $n_{\text{max}} = \text{tg}\theta_m$ e assim:

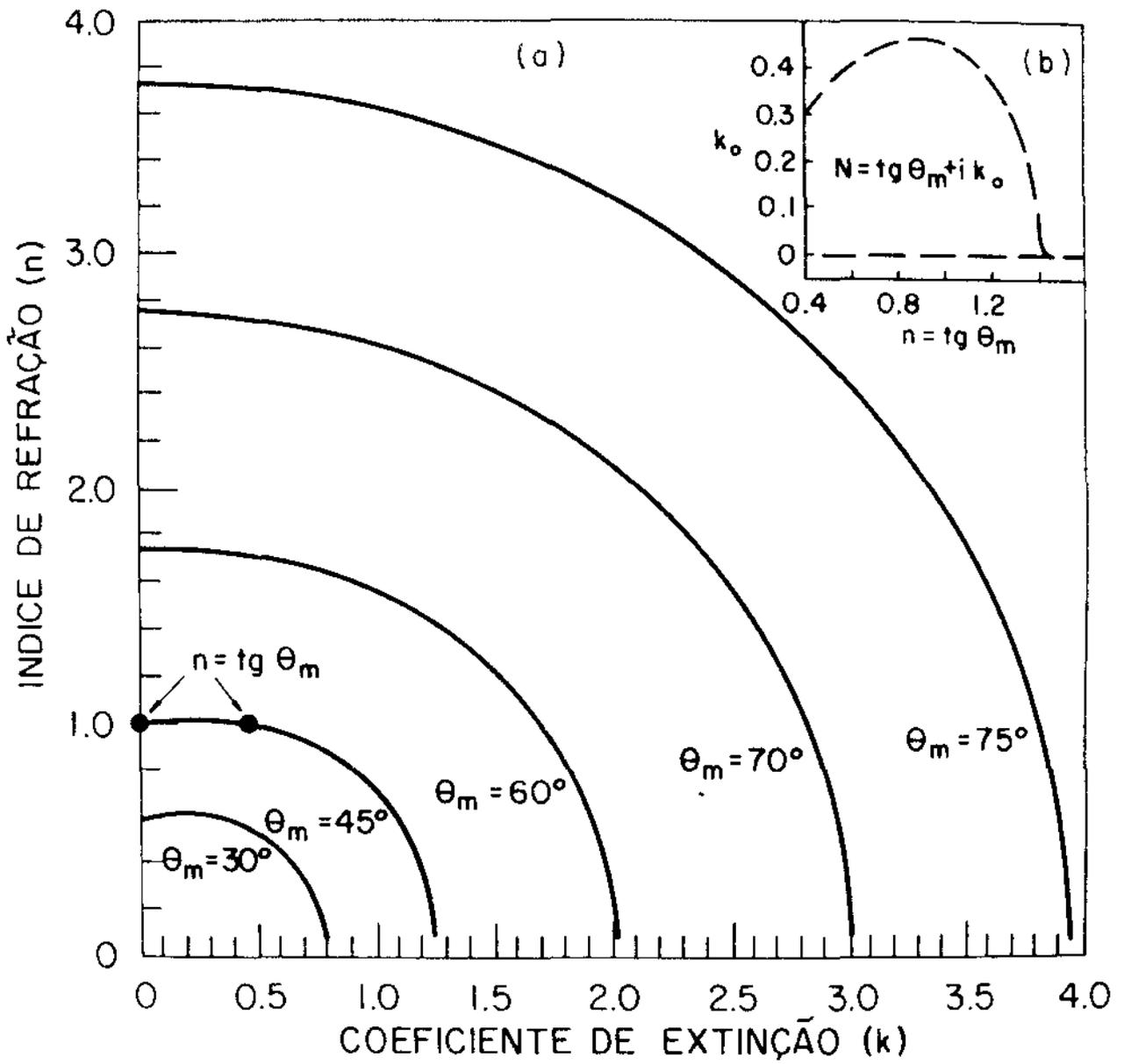
$$0 < n \leq \text{tg}\theta_m, \quad 55^\circ \leq \theta_m \leq 90^\circ \quad \text{--- 14b)}$$

Com exceção da pequena faixa de valores a esquerda de n_{max} para $\theta_m < 55^\circ$ na figura 17a, conforme n diminui k aumenta; a faixa de variação de k sendo aproximadamente um pouco maior que a de n , indo de zero a valores pouco maiores que $\text{tg}\theta_m$.

Os resultados anteriores são de grande utilidade, já que o simples conhecimento de θ_m nos permite estabelecer limites pa-

FIGURA 17

- a) Soluções da função $F(n, k, \theta_m)$.
- b) As linhas pontilhadas representam as soluções de F quando $n = \text{tg}\theta_m$. Para $\theta_m > 55^\circ$ sã existe a solução $k=0$.



ra os valores possíveis de n e k de uma determinada substância.

b.3.3- Soluções para $n=k$.

Das eqs. 6), $d=0$, sendo assim a equação 9) pode ser escrita como:

$$2s^2 \operatorname{sen}^6 \theta_m - (3s^2 - s^4) \operatorname{sen}^4 \theta_m - 2s^4 \operatorname{sen}^2 \theta_m + s^4 = 0 \quad \text{--- 15)}$$

e então $s^2 = (n^2 + k^2)^2 = 4n^4 = 4k^4 = \operatorname{tg}^4 \theta_m (3 - 2\operatorname{sen}^2 \theta_m)$

e assim:

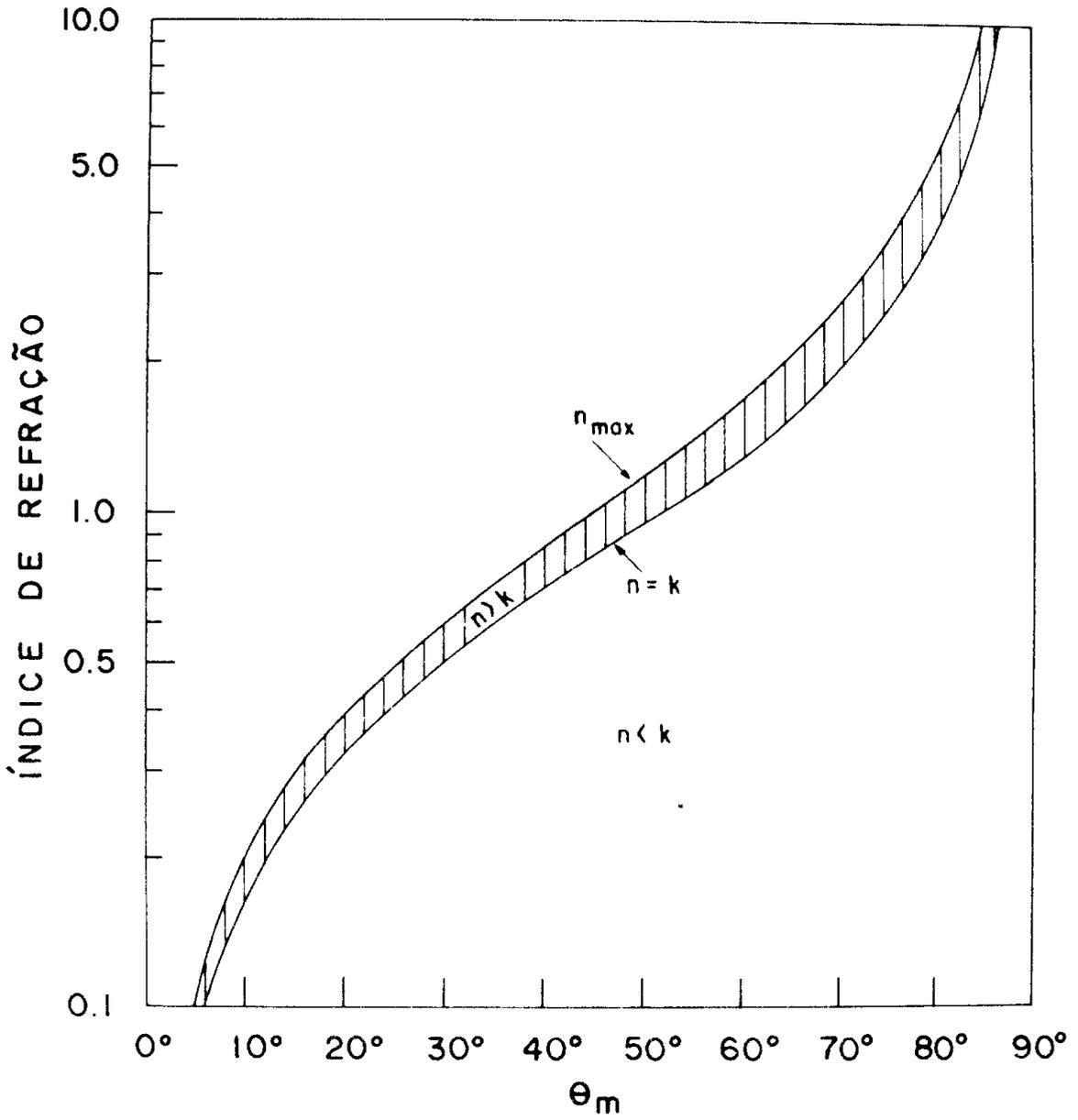
$$n=k = \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{tg} \theta_m (3 - 2\operatorname{sen}^2 \theta_m)^{1/4} \quad \text{--- 16)}$$

então para cada θ_m , existirá sô um $N=n+ik$ com $n=k$.

Na figura 18, está ilustrada a curva $n=k$ em função do ângulo θ_m , também são ilustrados a curva $n=n_{\max}$ e as regiões $n < k$ e $n > k$.

FIGURA 18

Valores possíveis para n em função de θ_m . São mostradas as curvas $n = n_{\max}$, $n = k$ e as regiões $n < k$ e $n > k$.



c) Método experimental

c.1. - Determinação exata de $N=n+ik$

Na secção anterior foi encontrada a condição que define o ângulo θ_m para o qual a intensidade I_{\parallel} é mínima:

$$F(n,k,\theta_m) = 0 \quad \text{--- 8)}$$

onde $n = \frac{n_2}{n_1}$ e $k = \frac{k_2}{n_1}$, sendo 1 para o meio do feixe incidente (um dielétrico transparente) e 2 para a amostra.

Agora bem, o ângulo θ_m pode ser encontrado experimentalmente, mas este dado não é suficiente para determinar N , já que existe um conjunto de valores para n e k satisfazendo a relação $F=0$. Então uma outra medição é necessária. A escolha que parece ser a mais adequada é a medição do quociente das intensidades para as polarizações paralela (I_{\parallel}) e perpendicular (I_{\perp}) em $\theta = \theta_m$:

$$r(n,k,\theta_m) = \frac{I_{\parallel}(\theta_m)}{I_{\perp}(\theta_m)} \quad \text{--- 17)}$$

Entre as principais vantagens deste tipo de medição estão:

- i) não é preciso um espelho padrão,
- ii) é aplicável a materiais nos quais é difícil atingir um alto grau de polimento,
- iii) sendo feitas as medições em θ_m se obtém uma melhor precisão experimental, já que uma vez encontrado θ_m , só é preciso mudar a polarização, e neste ângulo o valor de

r é muito sensível aos parâmetros n_2 , k_2 da amostra a ser medida.

Uma vez determinados θ_m e r , de 8) e 17) obtemos um sistema de duas equações com duas incógnitas que pode ser resolvido computacionalmente.

Um processo iterativo pode ser o seguinte:

Primeiramente o ângulo θ_m é substituído na condição

$F(n, k, \theta_m) = 0$. Depois os valores obtidos para os pares (n, k) são substituídos nas eqs. 3) e 4) para $I_{||}$ e I_{\perp} em $\theta = \theta_m$ e assim são obtidos os valores para r_{calc} , equação 17). Quando $r_{calc} = r_{exp}$, teremos determinado os valores de n e de k .

Um outro procedimento é a utilização de um gráfico relacionando n e k com θ_m e r do tipo ilustrado na figura 19.

Assim, por exemplo, supondo uma interfase vácuo-amostra (então $n_1=1$), com resultados experimentais $\theta_m=60^\circ$ e $r=0.0350$, obteremos $n_2=1.7016$, $k_2=0.499$. Os valores usando o método gráfico estão ilustrados na figura.

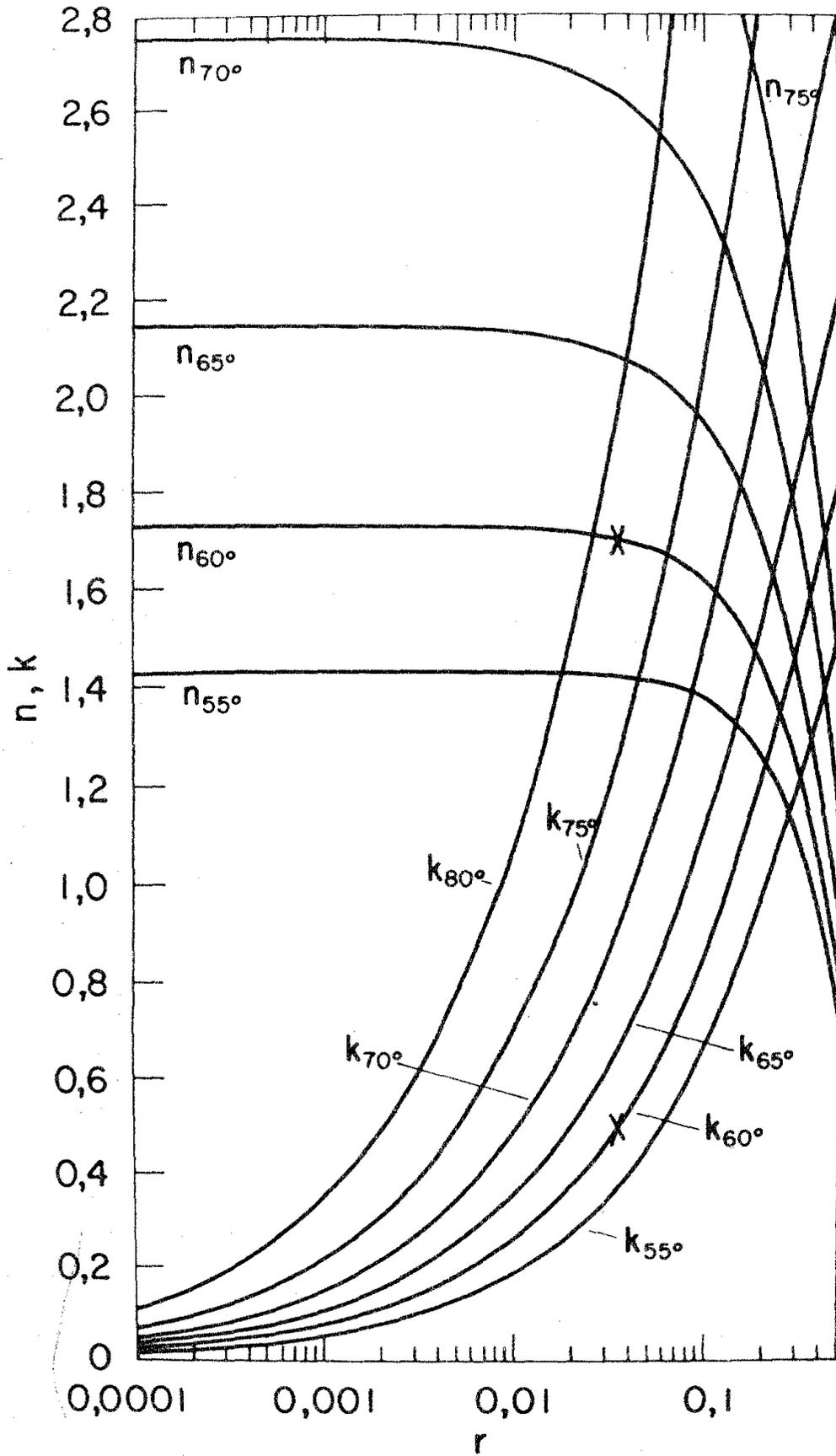
É importante mencionar que a exatidão dos valores de n e k só depende da precisão com que são realizadas as medições experimentais, já que a condição $F=0$, foi obtida a partir de relações gerais e sem a introdução de nenhuma aproximação.

c.2. - Aproximações para n e k

A seguir serão descritas algumas fórmulas para a determina-

Figura 19

Determinação gráfica de $N=n+ik$ a partir dos valores experimentais θ_m e r . Como exemplo, estão indicados os valores $n=1.7016$ e $k=0.499$ para o caso $\theta_m=60^\circ$ e $r=0.0350$.



ção aproximada de n e k para ângulos $\theta_m > 45^\circ$ e $n > 1$. Estas aproximações são apropriadas especialmente quando $\theta_m > 55^\circ$. O seu uso é conveniente quando se deseja um cálculo rápido e a precisão obtida seja suficiente aos fins correspondentes. A obtenção destas relações é mostrada no Apêndice III.

Medidos θ_m e r , o valor do coeficiente de extinção pode ser obtido pela fórmula ($\theta_m > 45^\circ$):

$$k = 4r \operatorname{tg}^2 \theta_m \operatorname{sen}^4 \theta_m \quad \text{--- 18a)}$$

quando $\frac{k}{n} \ll 1 \quad \text{--- 18b)}$

Na figura 20 estão ilustrados os valores corretos de k e os obtidos pela fórmula anterior para vários ângulos θ_m .

Quando não se tem alguma idéia sobre o comportamento das condições anteriores (já que, em princípio, n e k são desconhecidos), pode-se recorrer a um gráfico semelhante ao da figura 21. Nela são mostrados os valores obtidos pela fórmula 18) com relação aos valores exatos de k para vários valores de r e de θ_m .

Assim, por exemplo, para ângulos $60^\circ \leq \theta_m < 70^\circ$ e $r \leq 0.2$, o erro é menor que 6%. (inclusive para valores de $\frac{k}{n} = 2.3$ e $n < 1$, no caso de $\theta_m = 60^\circ$).

Na região visível do espectro eletromagnético, a fórmula 18) apresenta-se de grande utilidade. Nesta região, o coeficiente de extinção para a maioria dos dielétricos e semicondutores

Figura 20

As linhas cheias representam o valor de k dado pela função F . As linhas pontilhadas representam o valor obtido usando a aproximação para k .

$$r = \frac{I_{\parallel}(\theta_m)}{I_{\perp}(\theta_m)} .$$

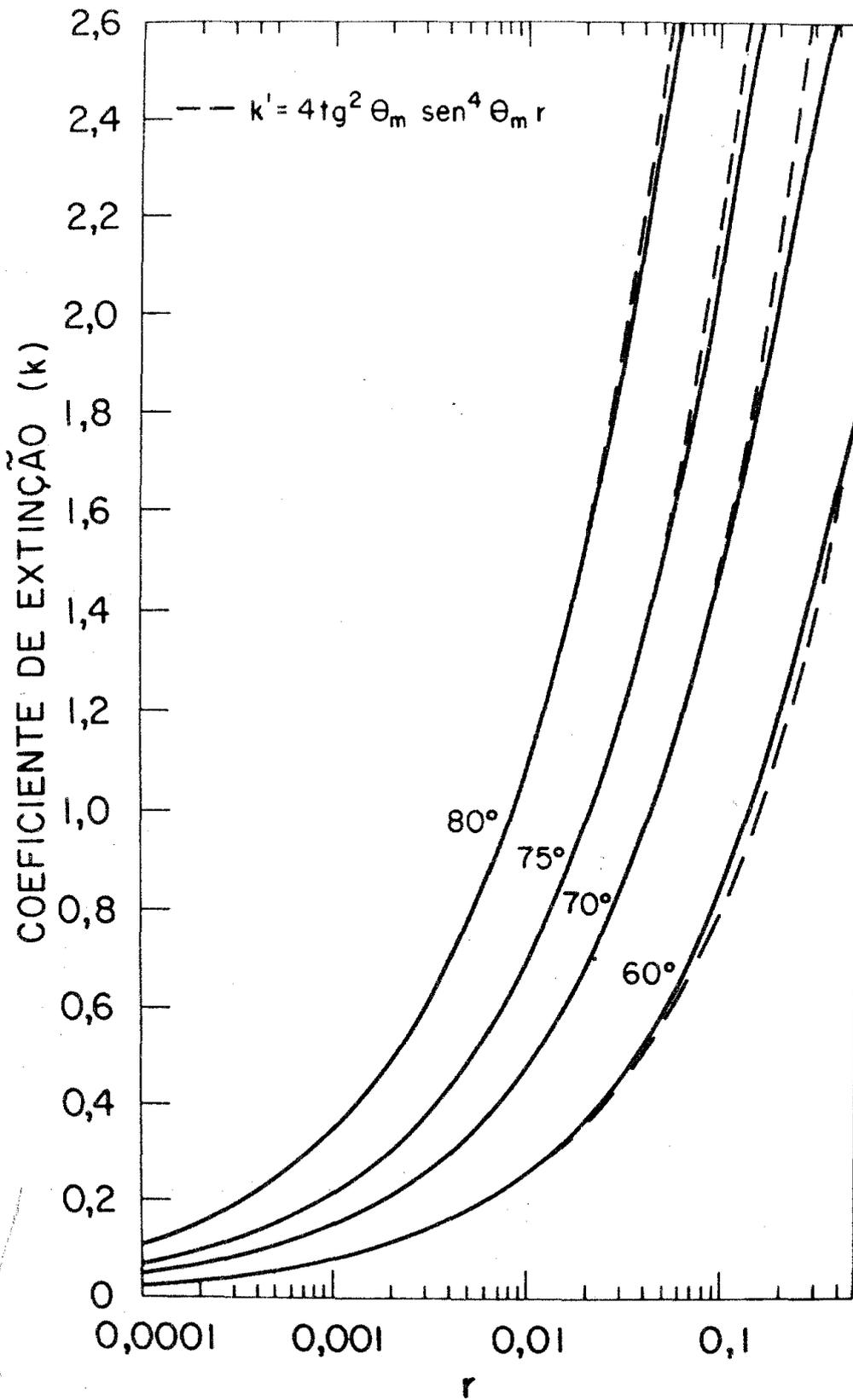
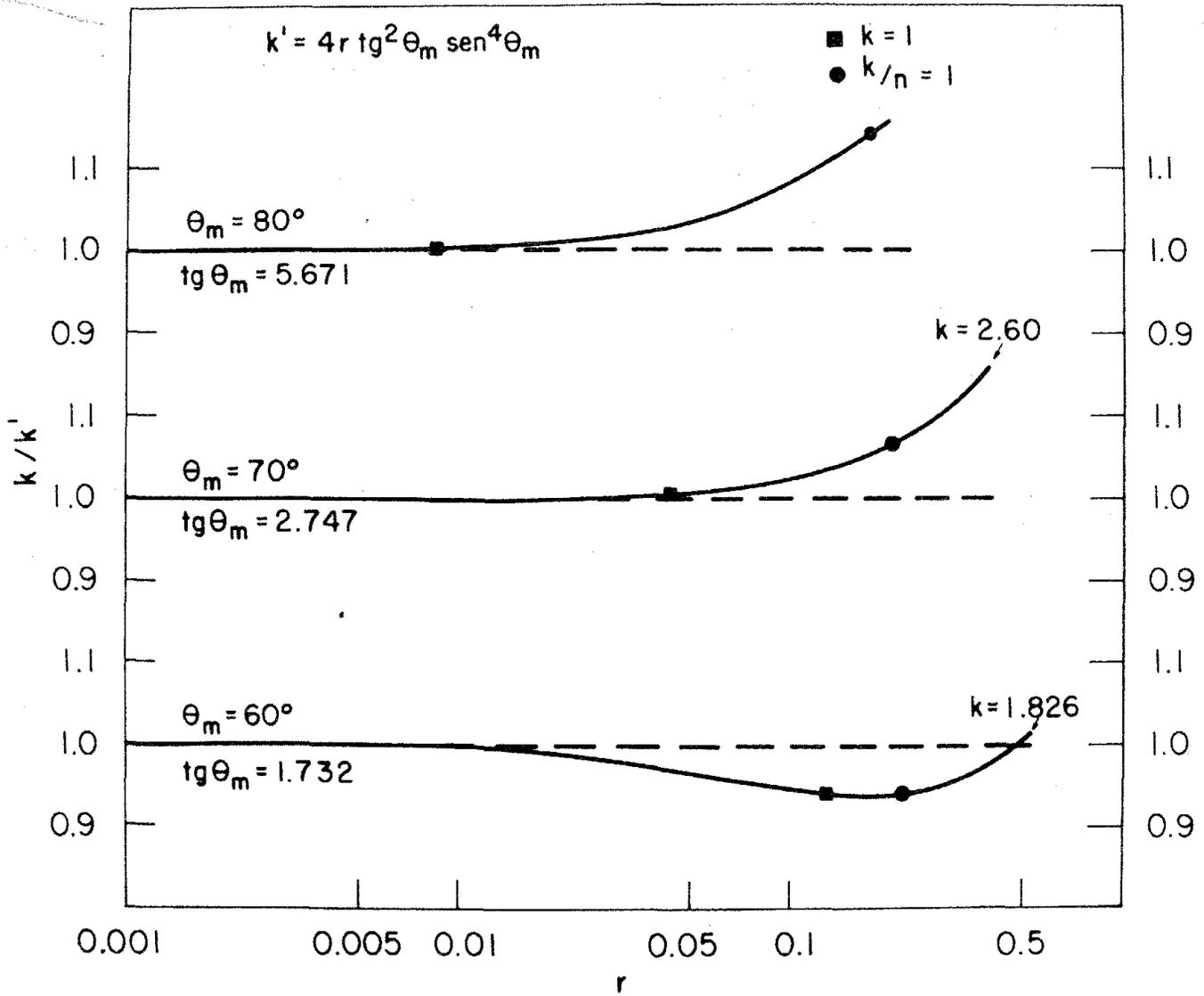


Figura 21

Comparação entre os valores k' obtidos pela aproximação para k e os valores obtidos a partir da função F . São mostrados os pontos para os quais $k=1$ e $\frac{k}{n} = 1$



é menor que 1.0 e a condição 18b) é facilmente satisfeita*.

Em particular, para $\theta_m = 60^\circ$ e $k \leq 1$, o valor determinado por 18) dá uma aproximação maior que 95%. Para $\theta_m = 70^\circ$ e $k \leq 1$ é melhor que 99%. Esta aproximação, melhorando rapidamente com a diminuição do valor de r (equivalente à diminuição de k), e o aumento de θ_m (ver figuras 20 e 21). Para valores $r \leq 0.01$ e $\theta_m > 55^\circ$ o erro é praticamente desprezível.

No que se refere a fórmulas para aproximar n , uma vez calculado o valor de k temos: ($\theta_m > 45^\circ$ e $n > 1$):

$$n = \operatorname{tg} \theta_m - \frac{k^2}{4 \operatorname{tg} \theta_m} \quad \text{--- 19a)}$$

quando

$$\frac{k}{n} \leq 1.2 \quad \text{e} \quad k \leq 1.2 \quad \text{--- 19b)}$$

$$n = \left[\operatorname{tg}^2 \theta_m (3 - 2 \operatorname{sen}^2 \theta_m)^{1/2} - k^2 \right]^{1/2} \quad \text{--- 20a)}$$

$$\text{quando} \quad \frac{k}{n} \leq 1.2 \quad \text{e} \quad k > 1.2 \quad \text{--- 20b)}$$

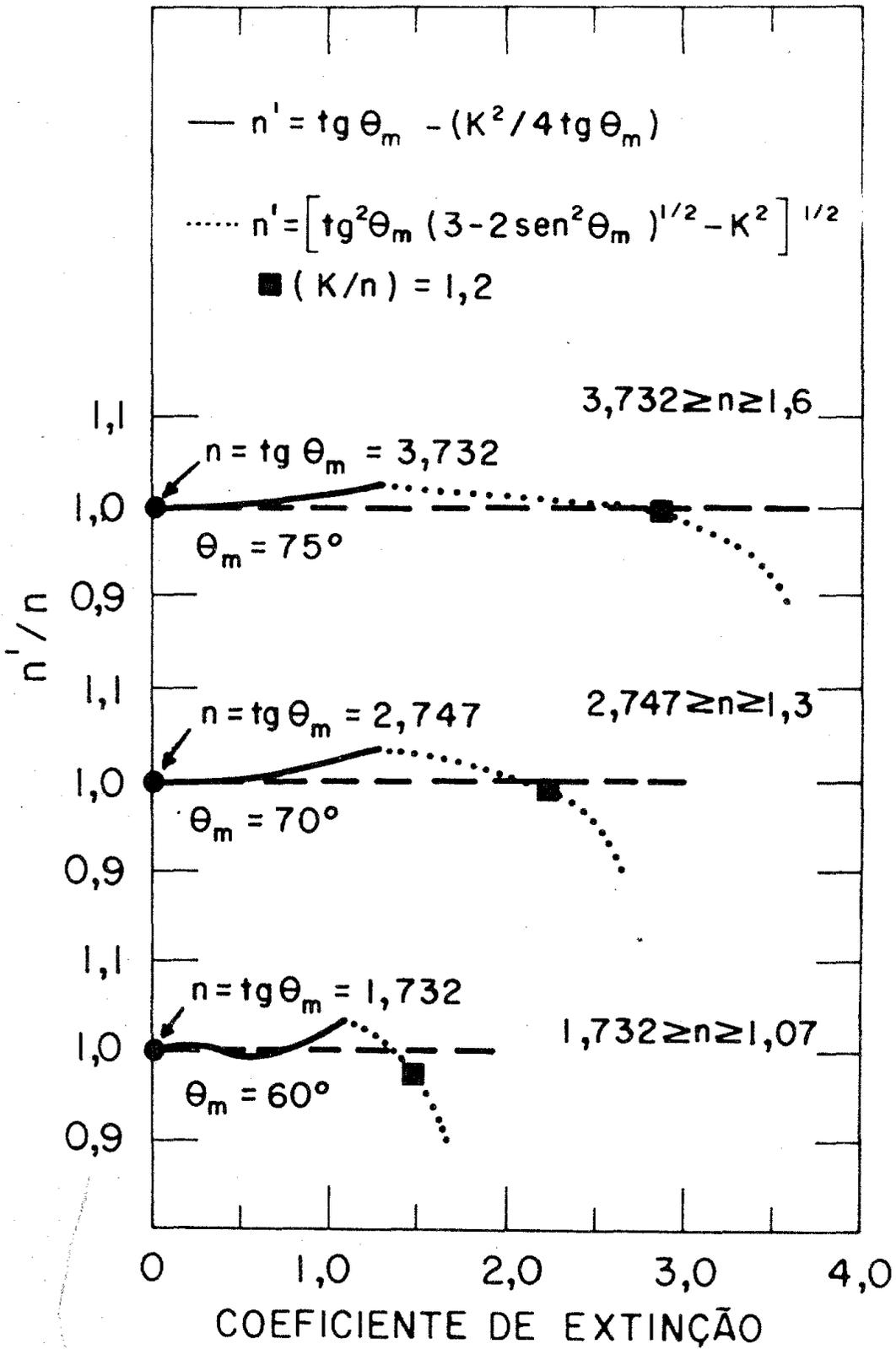
Na figura 22 estão ilustrados os valores obtidos para n em acordo com as expressões anteriores em relação aos valores corretos para n obtidos de $F(n, k, \theta_m) = 0$.

Assim vemos, que as eqs. 19a) e 20a) aproximam n em mais que 96% nas condições indicadas por 19b) e 20b), funcionando em forma razoável inclusive para valores $\frac{k}{n} > 2$ para ângulos $\theta_m > 70^\circ$ (fig. 22).

* $k < 1$, em termos do coeficiente de absorção $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$, para $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ (He-Ne), é equivalente a $\alpha < 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$

Figura 22

Comparação entre os valores de n obtidos pelas respectivas aproximações, com os valores obtidos da Função $F(n, k, \theta_m)$. São mostrados os pontos para os quais $\frac{k}{n} = 1.2$



As equações 19) e 20) também podem ser usadas para a determinação de k quando o valor de n é conhecido.

Desta forma, as equações 18)-21) nos permitem conhecer os valores do índice de refração e do coeficiente de extinção com aproximações que chegam a ser suficientemente boas para muitas substâncias de interesse. Em geral o valor de N poderá ser determinado com uma precisão maior que 95% ($n > 1$; $\frac{k}{n} \leq 1$).

Havendo necessidade de valores mais precisos, deveremos recorrer à função $F(n, k, \theta_m) = 0$.

É importante fazer uma diferenciação entre os métodos e lipsonométricos e o método aqui desenvolvido. Nos elipsométricos, os parâmetros medidos experimentalmente são: relações de intensidade de luz polarizada e as diferenças de fase entre as diferentes polarizações, todo isto realizado por meio de aparelhos sofisticados. No método apresentado neste trabalho, o que se mede é simplesmente o ângulo θ_m e $r = I_{\parallel}(\theta_m) / I_{\perp}(\theta_m)$.

d) Detalhes experimentais

d.1. - Preparação de amostras.

Foram estudadas as amostras correspondentes aos materiais descritos na secção I-e).

Para os carvões minerais, a superfície refletora, na maioria dos casos, foi obtida por polimento; em ocasiões por "clivagem", quando era possível, para comparação com os resultados obtidos em superfícies polidas.

Os carvões são materiais que muito dificilmente atingem a qualidade de polimento que seria desejável para a realização de experiências de refletividade.

São muito porosos e quebradiços, tendo uma consistência levemente plástica. O polimento com pó de diamante ou com alúmina não é muito satisfatório, além de que as partículas do abrasivo chegam a incrustar-se na amostra. O polimento químico não é adequado, já que este afetaria o estado original do carvão.

Um método que resultou ser o mais prático, simples e rápido foi obtido pelo uso de diferentes lixas para polimento de metais.

Começa-se com uma lixa grossa para dar a forma desejada ao bloco da amostra (geralmente de 10mmx10mmx3mm) e é escolhida a superfície refletora. Depois vai mudando-se a lixa até chegar à mais fina. Posteriormente é usada uma folha de papel "sulfite"

e finalmente o acabamento é dado com um pano fino.

Os carvões brasileiros (de alto teor de minério), foram os mais difíceis de polir, sobretudo o Leão Butiã e o Candiota. Este último se desmanchava com muita facilidade na hora do polimento. Para estes carvões a melhor superfície era obtida polindo a amostra numa pequena região da última lixa até que esta ficasse saturada com uma pequena camada do material. Em certa forma, este procedimento era equivalente a ter, no final, um polimento carvão-carvão. Depois passava-se diretamente ao pano.

Para os grafites policristalinos usava-se um procedimento similar, com a vantagem de que na última etapa podia ser usada uma solução de "synton".

No caso do grafite monocristalino, as superfícies eram obtidas por "descascamento" do material usando uma fita adesiva durex. Estas superfícies são perpendiculares ao eixo c (ver figura 4).

Também foram feitas medições em pastilhas feitas com pó de carvão (de partícula menor que 37 microns). Estas eram feitas em uma prensa hidráulica com uma pressão de 7 tons/cm².

O tratamento térmico foi feito em pequenos blocos do material na forma indicada na secção IIb.1).

Não foi possível medir todos os carvões tratados termicamente. O Leão Butiã e o Candiota se transformavam em pó com o tratamento. O Pennsylvania inchava-se, mostrando uma superfície irregular, cheia de buracos. Foi tentada a feitura de pastilhas,

mas mesmo a altas pressões, estas não compactavam.

No caso dos carvões Charqueadas, Illinois nº 6 e North Dakota tratados termicamente, as superfícies obtidas foram muito porosas, atingindo só um polimento regular em pequenas regiões.

Todas as amostras foram medidas imediatamente após o polimento.

d.2. - Aparelhagem

As medições foram feitas usando um reflectômetro construído nos nossos laboratórios (figura 23).

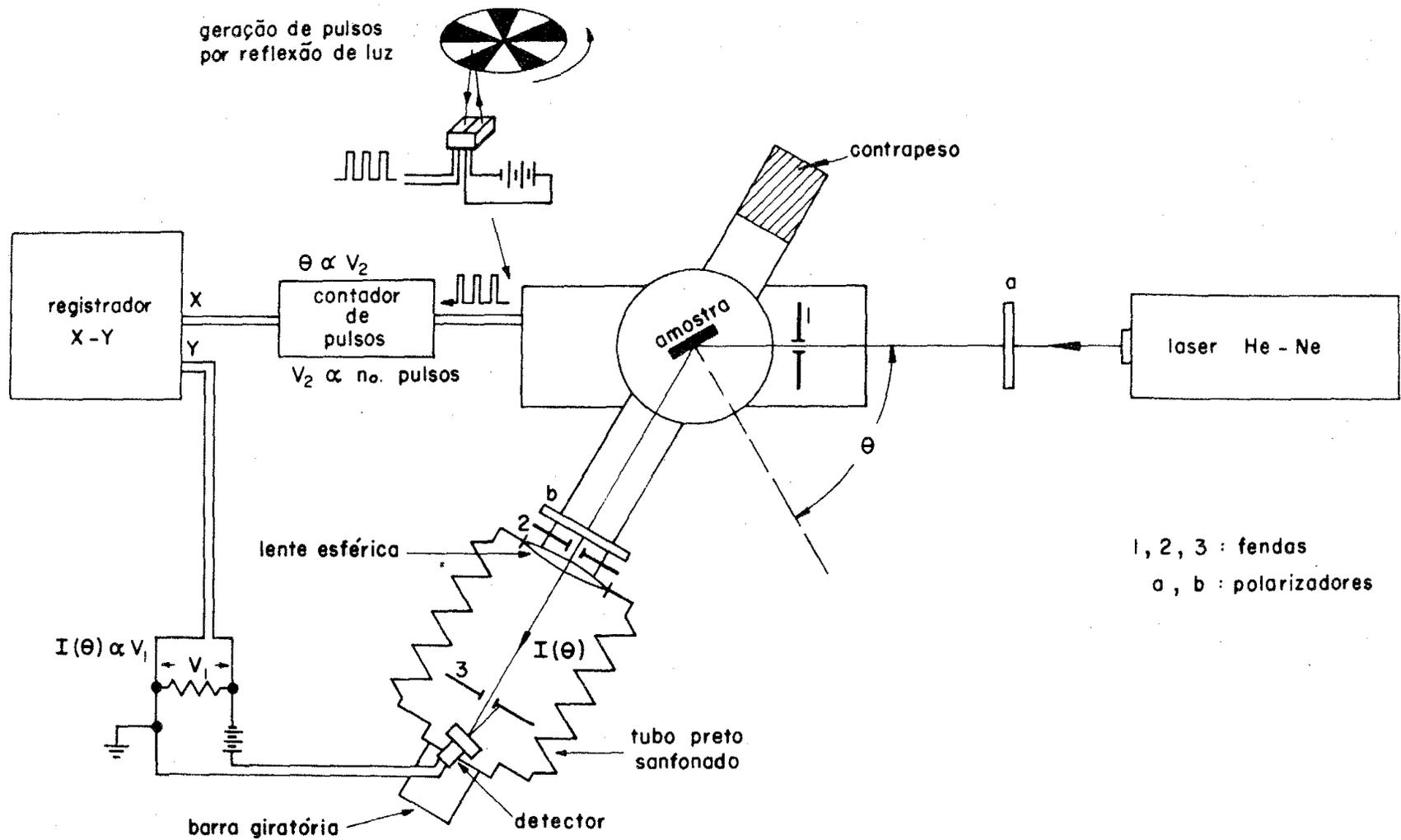
O material a ser medido é colocado em um porta-amostras de tal forma que a superfície refletora contém o eixo de rotação e é perpendicular ao plano de incidência; o feixe incide sobre um ponto situado no eixo.

Quando a amostra gira um ângulo θ , uma barra contendo o sistema de detecção gira um ângulo 2θ para realizar a medição do feixe refletido, isto é feito por um sistema de engrenagens tipo relógio. O sistema de detecção contém um fotodiodo Pin-100 (United Detector Technology) e a intensidade do feixe refletido é medida no canal Y de um registrador X-Y.

O ângulo θ girado pela amostra é medido por meio da contagem de pulsos que são gerados por um "chopper" acoplado ao mecanismo de relógio, figura 23. O número de pulsos convertido em voltagem é enviado ao canal X do registrador. Desta forma, a me-

Figura 23

Refletômetro construído nos nossos
laboratórios para medições de inten-
sidade do feixe refletido em função
do ângulo de incidência. -



dição do ângulo θ é feita com alta precisão, esta podendo ser modificada variando o número de zonas claras e obscuras do "chopper". A medição do ângulo também pode ser realizada pela leitura de uma escala situada na base do porta-amostras. A rotação do sistema pode ser feita de forma manual ou usando um motor acoplado ao sistema de engrenagens.

Os elementos do sistema de detecção situados na barra giratória, estão contidos num tubo de tipo sanfona de borracha preta, no extremo oposto da barra foi colocado um contrapeso para balancear o sistema. A normal à superfície do detector faz um pequeno ângulo com o feixe refletido para evitar que a reflexão saída do detector faça um "loop" e volte novamente a ele. As fendas 2 e 3 têm 2mm de diâmetro. A fenda 2 está situada a 150mm do eixo de rotação. O tipo de arranjo anterior permite que a medição, mesmo para baixas intensidades, não seja afetada por uma iluminação fraca no laboratório.

A qualidade e localização dos polarizadores resultou satisfatória. Isto pôde ser observado do fato que, quando eram colocados com polarização cruzada, o sinal era inferior a 10^{-2} vezes o sinal obtido para a mesma orientação da polarização. O tamanho da região iluminada da amostra foi de 1mm de diâmetro.

As medições foram realizadas a temperatura ambiente e como fonte de luz foi usado um laser de He-Ne com comprimento de onda de 6327 \AA .

e) Resultados experimentais.

e.1. - Carvões naturais.

Quando é examinada uma amostra polida de carvão, são visíveis vários tipos de regiões, desde as foscas até as brilhantes, passando por regiões intermediárias. Também é possível observar regiões contendo praticamente sã materiais minerais.

Em geral, nas regiões foscas existe uma mistura da parte orgânica com uma boa quantidade de minério, conforme esta diminue o brilho aumenta, existindo regiões puramente orgânicas. As várias regiões anteriores, particularmente as brilhantes, foram estudadas usando o método já descrito.

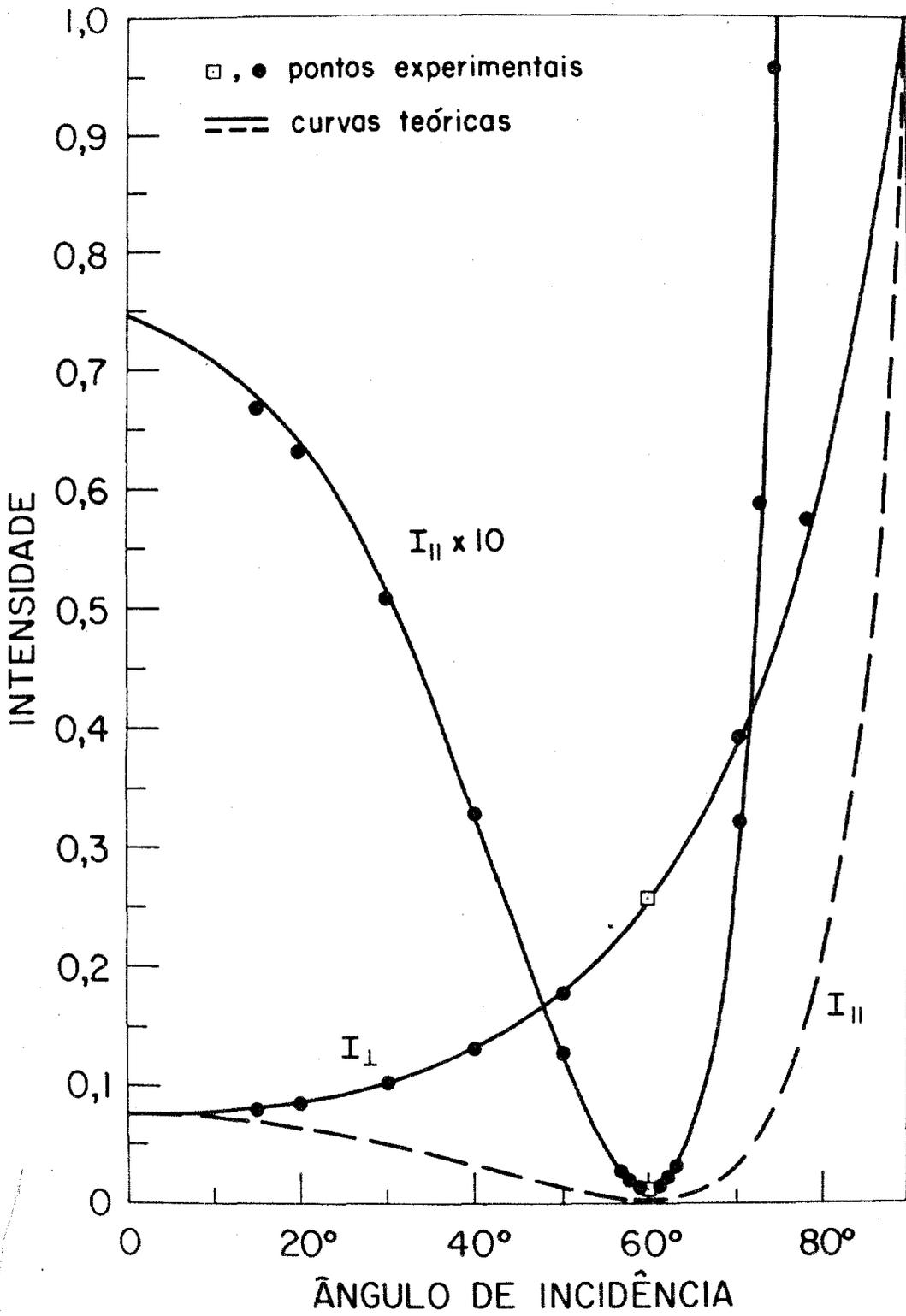
O tamanho das diversas regiões era muito variável, desde minúsculas áreas até aquelas que cobriam praticamente toda a superfície da amostra. Sempre foram escolhidas regiões em que o feixe ficasse completamente contido (o diâmetro do feixe era de 1mm). Isto permitiu que em muitos casos uma amostra pudesse ser examinada em um grande número de pontos.

Curvas típicas de refletividade são mostradas na figura 24. Observe que mesmo parecendo existir um mínimo pouco definido para a intensidade I_{\parallel} (linha pontilhada) quando esta intensidade é aumentada por um fator 10 (linha cheia), o mínimo aparece perfeitamente definido.

Para calcular as curvas teóricas são usados o ângulo θ_m e o quociente das intensidades I_{\parallel} e I_{\perp} em θ_m , como foi descrito

Figura 24

Curvas de refletividade obtidas de uma amostra de carvão Charqueadas. Os pontos \bullet e \square representam os dados experimentais. As curvas teóricas foram calculadas usando o ângulo θ_m e a relação das intensidades indicadas por \square .



na seção IIc). Assim, é resolvido o sistema de equações

$$e \quad F(n, k, \theta_m) = 0$$

$$r(n, k, \theta_m) = \frac{I_{\parallel}(\theta_m)}{I_{\perp}(\theta_m)}$$

onde tem sido feita a suposição de uma interfase amostra-vácuo. Depois, o valor obtido para $N=n+ik$ é substituído nas eqs. 3) e 4), pág. 92, e as curvas são traçadas. Para comparar com curvas experimentais, é feita a normalização dos dados tomando como referência o valor $I_{\parallel}(\theta_m)$.

Foi observado que quando o ângulo θ_m era determinado em superfícies obtidas por clivagem e depois estas eram polidas o mesmo valor de θ_m era obtido. Também foi observado que quando as medições eram realizadas em superfícies ásperas, o ângulo θ'_m era menor que θ_m e que $r' > r$, figura 25; mas um polimento moderado conduzia rapidamente aos valores corretos (como consequência da diminuição do espalhamento de luz pelas irregularidades da superfície). Desta forma o ângulo θ_m não se modificava nas últimas etapas do polimento e conforme este melhorava, aumentavam-se os valores de $I_{\parallel}(\theta_m)$ e de $I_{\perp}(\theta_m)$, mas o quociente mantinha-se constante.

Estes fatos apresentaram-se como grandes vantagens do método, já que não é precisa a obtenção de superfícies refletoras com a qualidade requerida por outras técnicas.

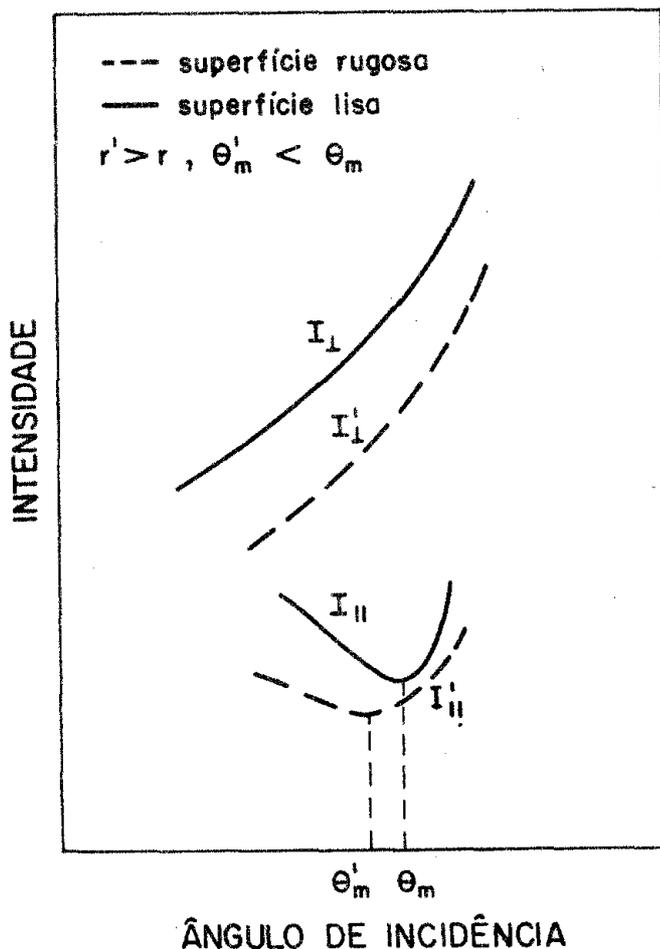


Figura 25. Modificação de r e de θ_m com o estado de polimento da superfície.

Desta maneira foram calculados os valores de $N=n+ik$ para as amostras de carvão. A precisão nas medições experimentais para o ângulo foi de $\frac{\Delta\theta}{\theta} < 10^{-3}$ e para r de $\frac{\Delta r}{r} < 0.03$; sendo assim, os valores típicos obtidos para os carvões podem escrever-se com uma aproximação melhor que ± 0.002 para n e ± 0.003 para k .

As superfícies das diversas amostras apresentavam variações nos valores de N para diferentes regiões. Alguns exemplos correspondentes aos carvões Charqueadas (alto teor de minério) e Pennsylvania

(baixo teor de minério) são ilustrados na tabela XI, as medições foram realizadas em zonas com predomínio de material carbonoso (mais escuras e brilhantes).

T A B E L A XI

Amostra	n	k	região
Charqueadas	1.723	.181	mista
Charqueadas	1.692	.165	brilhante
Charqueadas	1.674	.129	fosca
Pennsylvania	1.791	.098	brilhante
Pennsylvania	1.816	.081	brilhante
Pennsylvania	1.789	.111	opaca

Varição de $N = n+ik$, para diferentes regiões.

Considerando regiões do tipo anterior, foi realizado um grande número de medições para cada carvão e assim foram obtidos valores médios para o índice de refração e o coeficiente de extinção, assim como as suas respectivas faixas de variação, tabela XII.

Para regiões diferentes das consideradas anteriormente, com maior quantidade de minério, a tendência era de obter valores menores para n e maiores para k com respeito aos listados na tabela anterior. Assim, por exemplo, para o carvão Charqueadas, foram calculados valores tais como $n=1.619$ e $k=0.302$. Esse mesmo tipo de comportamento foi observado ao realizar medições em pastilhas feitas com pó das amostras anteriores, os valores estão

TABELA XII

Carvão	% minério*	%C**	\bar{n}	variação em n	\bar{k}	variação em k
Charqueadas	41.1	81.9	1.693	± 0.052	0.155	± 0.026
Candiota	48.3	78.1	1.667	± 0.033	0.122	± 0.045
Leão Butiã	41.4	79.0	1.675	± 0.045	0.132	± 0.036
Pennsylvania	5.8	84.6	1.781	± 0.036	0.092	± 0.018
Illinois nº 6	8.8	71.6	1.628	± 0.035	0.112	± 0.009
North Dakota	12.1	67.6	1.613	± 0.038	0.085	± 0.014

* base seca

**base seca e livre de minério

listados na tabela XIII

T A B E-L A XIII

Amostra	minério*	\bar{n}	n_p	\bar{k}	k_p
Charqueadas	41.1	1.693	1.577	0.155	0.302
Candiota	48.3	1.667	1.528	0.122	0.357
Leão Butiã	41.4	1.675	1.607	0.132	0.322
Pennsylvania	5.8	1.781	1.723	0.092	0.167
Illinois nº 6	8.8	1.628	1.575	0.112	0.210
North Dakota	12.1	1.613	1.568	0.085	0.194

*base seca; pastilha; \bar{n} e \bar{k} da tabela anterior.

Pode ser observado que as diferenças maiores correspondem aos carvões brasileiros com maior conteúdo de minério. A variação dependendo da sua quantidade e composição.

É importante notar que a tabela anterior tem por finalidade mostrar a influência em n e em k do minério mais em forma qualitativa do que quantitativa, já que as pastilhas foram feitas com frações das amostras estudadas, não correspondendo, portanto a uma média sobre o total das amostras para cada carvão.

e.2- Carvões tratados termicamente.

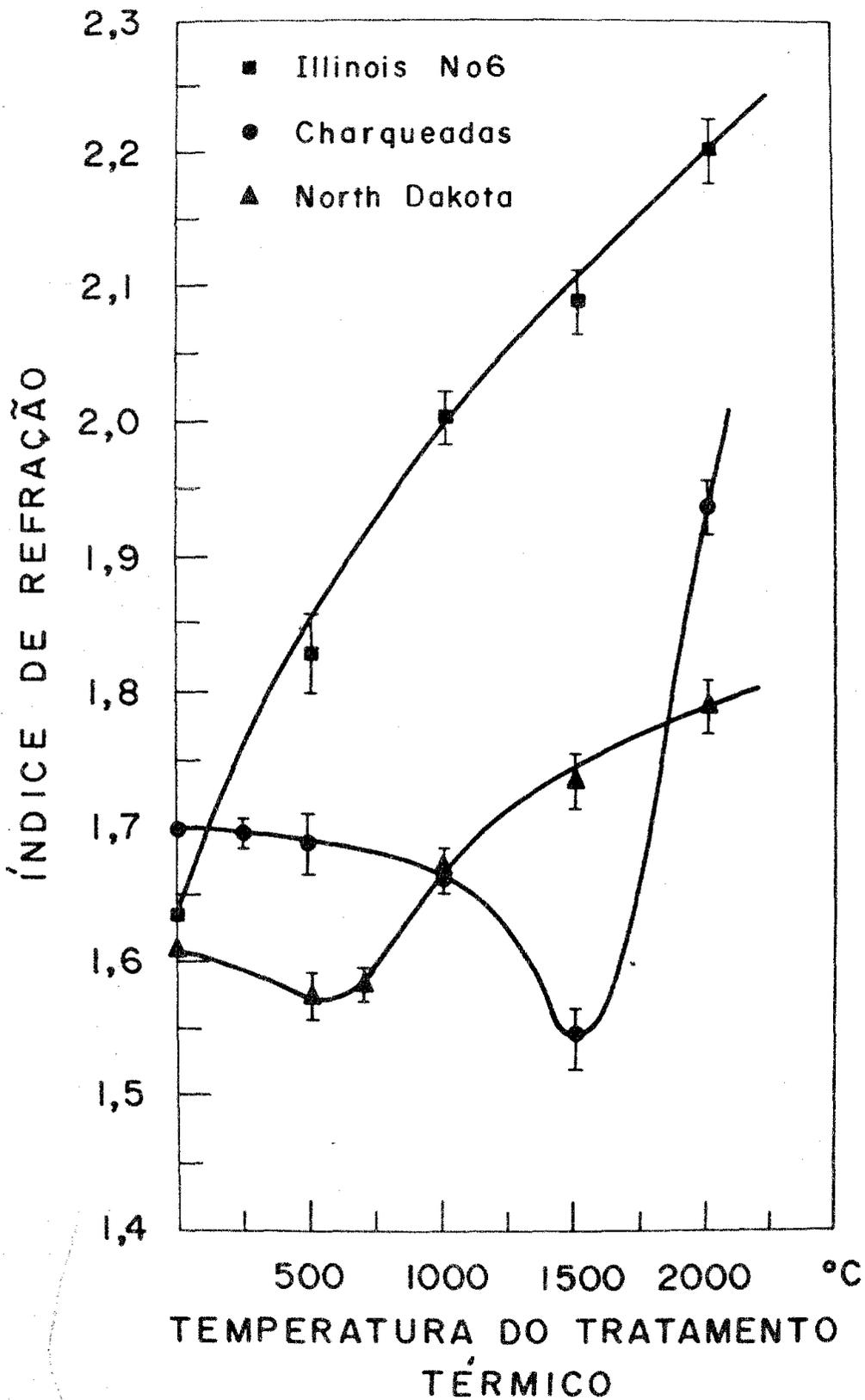
A medição de N para as diversas amostras submetidas a tratamento térmico foi dificultada pela baixa qualidade das superfícies refletoras. Depois dos 600°C de temperatura de tratamento térmico (TTT), quando a maioria dos voláteis têm sido extraídos e conforme é aumentada a TTT, os blocos das amostras de carvão vão apresentando superfícies muito porosas e difíceis de polir. Os carvões Candiota e Leão Butiã desmanchavam-se na hora do polimento. O Pennsylvania inchava-se adquirindo uma estrutura esponjosa muito frágil. Desta forma sã as amostras de Charqueadas, Illinois Nº 6 e North Dakota foram examinadas. Mesmo assim, muito poucas regiões atingindo polimentos apenas regulares foram obtidas.

Os valores reportados a seguir, figura 26, referem-se ao índice de refração na aproximação $n = \text{tg}\theta_m$, que para os ângulos θ_m medidos nestas amostras, entre 57° e 63° e supondo que $k \leq 0.6$ (que como se verá posteriormente é uma boa suposição), nos dará uma incerteza no valor de n entre 0 e - 0.05 como máximo, como pode ser observado na figura 19.

Devido à alta porosidade que apresentam as amostras tratadas termicamente, o valor $r = I_{\parallel}(\theta_m) / I_{\perp}(\theta_m)$ é afetado pelo estado da superfície refletora (ver pág. 120), resultando em uma grande incerteza na determinação de k , já que o coeficiente de extinção apresenta uma dependência muito sensível ao valor de r , no que respeita ao índice de refração esta dependência é pouca (para valores pequenos

Figura 26

Valores para o índice de refração de carvões
minerais tratados termicamente (as medições
foram realizadas a temperatura ambiente),
 $\lambda = 6328 \overset{0}{\text{Å}}$.



de r), figura 19.

e.3- Grafites.

Os resultados para o índice de refração e do coeficiente de extinção para os diversos grafites examinados estão coletados na seguinte tabela:

TABELA XIV

tipo	\bar{n}	\bar{k}
1. Comercial	2.09	0.78
2. Cadinho	2.30	0.93
3. Reator	2.33	1.01
4. Natural	2.29-2.75	1.06-1.36
5. Monocristal	3.06	1.84

O grafite comercial é do tipo usado para fins gerais, o número 2 é usado como cadinho para crescimento de cristais de GaAs e o tipo 3 é usado como moderador em reatores nucleares; os tipos 2 e 3 são grafites de alta pureza. O tipo 4 é um grafite natural do México que apresenta uma estrutura folhada de forma irregular e devido a isso, apresenta variações em n e k para diferentes regiões em que são efetuadas as medições.

Para o grafite monocristalino, as medições foram realizadas nos planos perpendiculares ao eixo C.

f) Discussão e conclusões.

f.1 - Carvões naturais.

Pode-se observar da tabela XII que o índice de refração aumenta conforme aumenta o conteúdo de carbono da amostra medida. Se esses resultados são colocados em um gráfico n versus %C, o resultado é o ilustrado na figura 27. Deve ser notado que as barras significam a variação observada no índice de refração para as amostras examinadas de cada carvão e não incerteza na medição. (A %C é medida para o total da amostra, não considerando variações presentes para regiões diferentes).

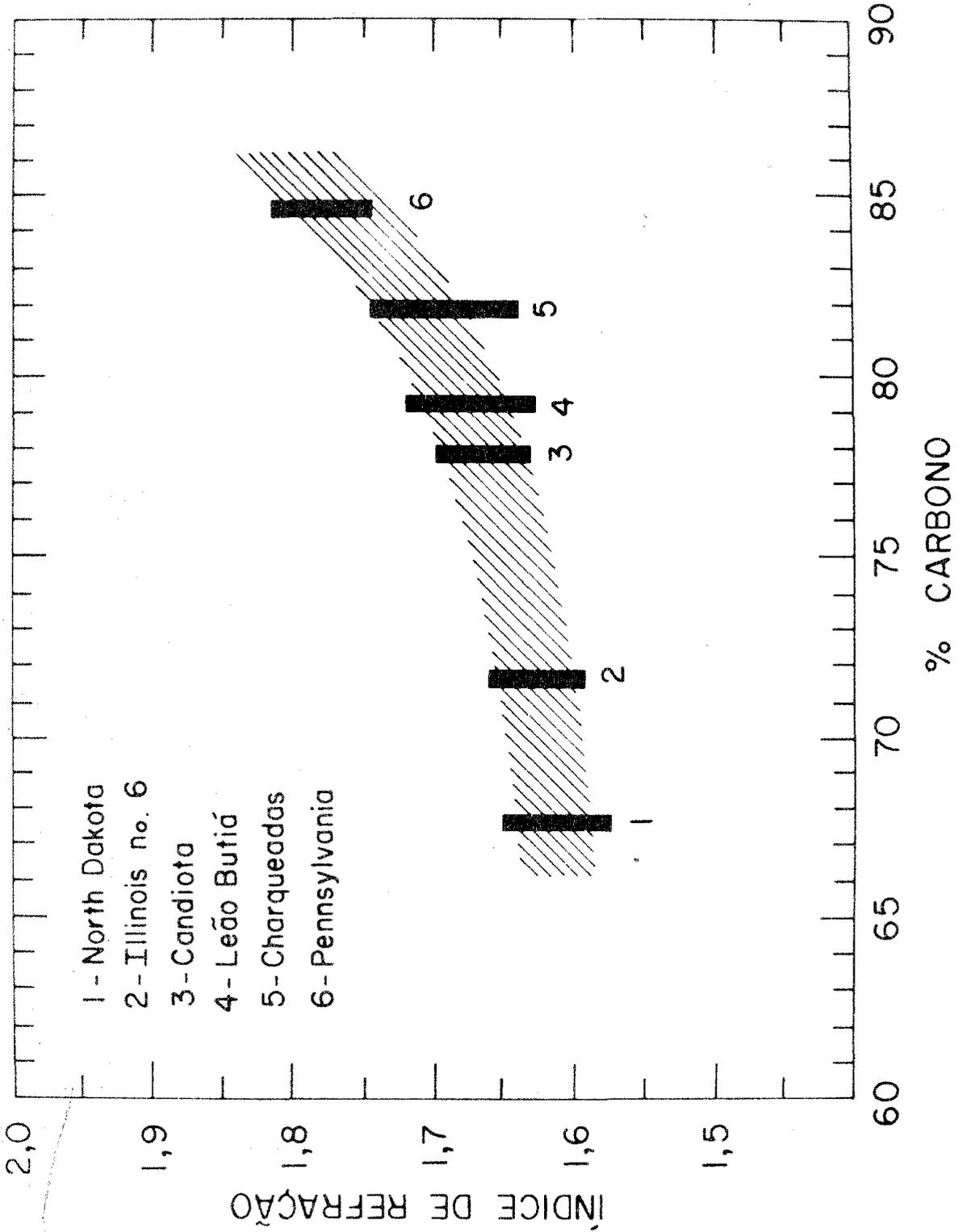
Valores reportados por Van Krevelen e Schuyer⁵⁶ em experiências de reflectância normal e por McCartney e Ergun⁵⁷ em experiências de interferometria em secções ultrafinas de carvão, mostram comportamentos semelhantes se colocados em gráficos do mesmo tipo.

No que respeita aos valores do coeficiente de extinção da tabela XII, não parece existir uma relação semelhante àquela do índice de refração, mas pode observar-se que os carvões brasileiros apresentam os maiores valores de k .

Na literatura existem muito poucos dados relativos a este parâmetro e muitos deles referem-se a um carvão com 84% de carbono^{52-54,56}. Valores obtidos a 5641 Å para o índice de absorção dado pela relação k/n , deram 0.025 para Friedel⁵⁷, 0.04 - 0.06 para Huntjens e Van Krevelen⁵³ e 0.01 para McCartney e Ergun⁵⁷. Como

Figura 27

Variação do Índice de refração em função do conteúdo de carbono dos carvões minerais (em base seca e livre de minério). As barras verticais indicam a variação de n para diversas regiões da amostra.



se vê, existe uma grande divergência entre esses valores, atribuível a dificuldades de tipo experimental dos métodos empregados, sobretudo no caso de medições de transmissão em secções finas que podem conter pequenos buracos (poros), produzindo valores muito baixos para k .

No presente trabalho o valor de \bar{k}/\bar{n} para o carvão com 84% C (Pennsylvania) foi de 0.05 para 6328 Å, em melhor acordo com os resultados de Huntjens e Van Krevelen (comparação feita considerando que a variação de k/n entre 5461 Å e 6328 Å é pequena^{52,54}.

Como se explicará posteriormente, era de se esperar que as medições nas diferentes amostras apresentassem um pequeno aumento de k ao aumentar o teor de carbono, do tipo mostrado pelas medições de McCartney e Ergun⁵⁷. Porém, o comportamento observado nos valores de k da tabela XII não corresponde ao esperado e possivelmente possa ser atribuído à presença de materiais minerais "diluídos" nas fases orgânicas do carvão. Como foi visto na secção III-e .1), os valores para as pastilhas feitas com pó de carvão (onde a parte orgânica e mineral têm se misturado homogeneamente) são bem maiores que os correspondentes a \bar{k} obtidos em regiões selecionadas onde o conteúdo mineral é muito baixo. Isto possivelmente tem duas origens: uma seria a presença de partículas minerais com $k \ll 1$ (praticamente transparentes) que, estando na superfície na forma ilustrada na figura 28 provocariam um efeito semelhante àquele observado em superfícies rugosas, figura 25. Outra causa poderia ser a existência de componentes minerais com $k_m > k$ das fases orgânicas.

Então o valor do coeficiente de extinção é sensivelmente modificado (muito mais do que n) pela composição da região estudada, aumentando com a quantidade de minério na fase orgânica.



Figura 28. Aparência do corte transversal de uma pastilha feita com partículas transparentes no meio de uma matriz opaca.

O aumento observado no índice de refração dos carvões com o teor de carbono assim como aquele que deve estar presente para o coeficiente de extinção (k e que é mascarado pelo minério), pode ser explicado nos seguintes termos: uma maior quantidade de átomos de carbono significa um maior número de anéis aromáticos na estrutura molecular do carvão, isto é, de estruturas hexagonais com átomos de carbono nos vértices, ver figuras 2 e 3. Isto contribui ao aumento de elétrons π que estão em orbitais $2p_z$ e são não-localizados, podendo mobilizar-se através desses planos como elétrons de condução. Desta forma, existe uma contribuição de origem eletrônica aos valores de n e de k conforme aumenta o conteúdo de carbono.

A explicação anterior parece ser confirmada por medições de condutividade elétrica realizadas nos carvões anteriores⁵⁹, esta vai de um valor $\sim 10^{-11} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ para o lignito (67.6%C) até $10^{-7} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ para o betuminoso (84.6%C), em uma relação aproxi-

madamente exponencial entre a porcentagem de carbono e a condutividade.

A relação existente entre %C e o índice de refração pode ser utilizada em forma prática para a determinação do conteúdo de carbono dos carvões minerais. Uma das vantagens deste método é seu caráter não-destrutivo da amostra, além do mais, uma simples medição do ângulo θ_m nos dá o valor de n em uma aproximação melhor que 98% se se usa a lei de Brewster $n = \text{tg}\theta_m$, suficiente para usar uma curva do tipo da figura 27. Que a aproximação é superior a 98% pode ser confirmado, examinando-se a figura 19: os ângulos medidos para os carvões naturais estiveram no intervalo $57.5^\circ < \theta_m < 63^\circ$ e k não ultrapassou o valor 0.2, nestas condições o índice de refração é praticamente constante com valor $n = \text{tg}\theta_m$.

f.2. - Carvões tratados termicamente.

Os resultados para amostras dos carvões Illinois N96, Charqueadas e North Dakota estão mostrados na figura 26.

Cada carvão apresentou um comportamento diferente para a evolução dos valores do índice de refração como a temperatura do tratamento térmico (TTT).

Esses comportamentos devem ser considerados como casos particulares das amostras estudadas e não como característicos dos carvões em geral, já que a composição química das partes orgânica e mineral, suas quantidades relativas e o grau de homogeneidade entre essas partes são os parâmetros propostos como responsáveis dos diversos tipos de modificações apresentadas.

Os resultados podem ser interpretados em função do processo de grafitação dos carvões^{10,81}, isto é, o aumento com o tratamento térmico do tamanho das estruturas gráficas nas direções paralelas aos planos hexagonais (L_a) e perpendicular a estes (L_c), tabela XV, figura 14.

TABELA XV

tamanho médio da partícula								
Temperatura do tratamento térmico	$L_c(\text{Å})$				$L_a(\text{Å})$			
	Char.	Ill.	Penn.	N.D.	Char.	Ill.	Penn.	N.D.
Natural	< 8	10	10	< 8	----	---	----	---
500 °C	~ 8	---	---	10	----	---	----	8
700 °C	~ 8	---	---	12	----	---	----	15
1000 °C	~ 8	10	16	14	----	25	30	22
1500 °C	12	---	---	18	20	---	----	40
2000 °C	27	35	54	32	40	82	115	70
3000 °C	60	90	115	85	85	165	217	148

O tipo de estrutura que se desenvolve foi determinado pelas experiências de raios-X como sendo do tipo turbostático (ver página 25). Ao aumentar o tamanho dessas estruturas, de acordo com o exposto na secção anterior, o índice de refração aumentará. No caso do Illinois nº 6, de baixo teor de minério, esse processo

parece efetuar-se de forma contínua, aumentando sempre L_a e L_c com a TTT.

Para todos os carvões minerais entre os 400 e os 600°C acontece a pirólise do carvão (página 19), e como o tratamento térmico é realizado em vácuo, são extraídos a maioria dos materiais voláteis (gases leves, alcatrão, etc.), isto produz uma quebra das grandes estruturas moleculares do carvão. Em torno dos 400°C as argilas do minério decompõem-se e o carvão passa por uma fase plástica (entre os 400 e os 700°C) na qual deve produzir-se uma maior mistura entre as partes orgânica e mineral. Tudo isso introduz uma certa desordem que causa um decréscimo no índice de refração. Este decréscimo podendo ser maior para os carvões de menor "rank", ou seja os lignitos, que tem o maior teor de materiais voláteis e portanto sofrem a maior desmembração da sua estrutura, como é o caso do North Dakota, que apresenta um mínimo acentuado em torno dos 500°C. Posteriormente, ao aumentar a TTT, começa uma reorganização da matriz carbonosa, formando estruturas grafíticas produzidas pela união de pequenos planos hexagonais.

No que respeita ao carvão Charqueadas, poderia se esperar um comportamento parecido ao do carvão Illinois N96, já que ambos os dois são de "rank" sub-betuminoso, mas o que acontece é muito diferente.

O Charqueadas tem um alto teor de minério (41.1% em peso da amostra seca); além do mais, mostrou uma grande mistura entre o minério e a matriz carbonosa, desta forma o crescimento das es-

truturas gráficas é inibido e tem início só aos 15000 TTT em que quase todo o minério tem sido extraído, como é mostrado pela análise de raios-X⁸ e pela espectroscopia infravermelha. E, então, que o índice de refração aumenta, antes disso, o decréscimo em n é causado pelas razões expostas nos parágrafos anteriores.

Que o valor de n seja maior para o Charqueadas que para o North Dakota aos 20000 TTT, e que este último apresente um tamanho de partícula maior, tabela XV, pode ser atribuído ao fato de que as medições do índice de refração foram realizadas em regiões selecionadas das amostras (aquelas que apresentavam melhor superfície) e que os valores da tabela anterior são valores médios para o total da amostra. O anterior significava que o crescimento foi mais uniforme no carvão North Dakota do que no Charqueadas.

É de se esperar que, com a continuação do tratamento térmico, os valores de $N=n+ik$ para os carvões estejam em torno dos correspondentes ao grafite policristalino.

f.3. - Grafites

Para estes materiais carbonosos (100%C) foram obtidos os maiores valores para o índice de refração e o coeficiente de extinção. As amostras estudadas foram colocadas na tabela XIII de tal forma que as larguras médias das bandas (hk0) e (00k) dos espectros de difração de raios-X vão diminuindo com o tipo de grafite⁶⁰, isto significa que as dimensões das estruturas gráficas vão aumentando. Assim vemos que existe uma correlação direta entre os valores de $N=n+ik$ com o tamanho das "partículas gráficas" que compõem esses materiais, até chegar ao valor do grafite monocristalino, que corresponderia a um tamanho de partícula infinito.

Da mesma forma que para os carvões, a contribuição para n e k é de origem eletrônica⁶¹. Tendo essas "partículas gráficas" tamanhos superiores a 10^3 \AA a quantidade de átomos formando os planos hexagonais é muito grande, de tal forma que existe uma grande densidade de elétrons π de condução¹⁵, dando lugar a valores para a resistividade elétrica da ordem de $10^{-2} \Omega\text{-cm}$ para grafites comerciais e de $10^{-5} \Omega\text{-cm}$ para o grafite monocristalino.

É importante lembrar que a condição $F(n,k,\theta_m) = 0$ usada para a determinação de N , foi desenvolvida para materiais isotrópicos, portanto, para os grafites natural e monocristal, os valores encontrados não corresponderiam aos valores verdadeiros, sobretudo no caso do monocristal que é altamente anisotrópico, já que, neste caso, em vez da expressão para R_{\parallel} dada pela eq. 1 (pág.91)

deveria ser usada a expressão⁶² :

$$R_{11} = \frac{-(n_x + ik_x)(n_c + ik_c)\cos\theta + \sqrt{(n_c + ik_c)^2 - \sin^2\theta}}{(n_x + ik_x)(n_c + ik_c)\cos\theta + \sqrt{(n_c + ik_c)^2 - \sin^2\theta}}$$

onde x e c referem-se a direções perpendicular e paralela ao eixo c. Resultados obtidos por Ergun⁶³ em 5461 Å deram $n_x = 2.15$, $n_c = 1.81$, $k_x = 1.42$ e $k_c \sim 0$. Greenaway et. al⁶⁴ obtiveram em 6328 Å os valores $n_x = 2.73$, $n_c = 1.53$, $k_x = 1.4$ e $k_c = 0$.

Mesmo assim, observando a tabela XIV, vemos que o valor dado por n para os grafites natural e monocristal, está relacionado com o grau de cristalinidade e pode ser usado como um parâmetro para a sua descrição.

IV.	ESPALHAMENTO RAMAN	
	E FOTOLUMINESCÊNCIA	Página
a)	<u>Introdução</u>	138
	Aplicação ao estudo dos carvões minerais.	
	Antecedentes bibliográficos.	
b)	<u>Detalhes experimentais</u>	143
c)	<u>Resultados experimentais</u>	
	c.1. - Espalhamento Raman	145
	c.2. - Fotoluminescência	149
d)	<u>Discussão e conclusões</u>	
	d.1. - Espalhamento Raman de 1a. ordem.	
	d.1.1 - Grafites.	156
	d.1.2 - Carvões minerais	163
	d.2. - Espalhamento Raman de 2a. ordem.	167
	d.3. - Fotoluminescência.	170

IV. ESPALHAMENTO RAMAN E FOTOLUMINESCÊNCIA

a) Introdução.

Aplicação ao estudo dos carvões minerais.

O efeito Raman, que consiste no espalhamento inelástico de fótons por moléculas ou cristais, tem sido aplicado amplamente como uma técnica espectroscópica para a caracterização da estrutura e composição de materiais.

Foi observado pela primeira vez por Sir C.V. Raman em 1922 e o seu primeiro trabalho foi publicado em 1928. Simultaneamente, na URSS, o mesmo efeito era descoberto por Landsberg e Mandelstamm⁶³.

Inicialmente era usada uma lâmpada de mercúrio como fonte de excitação e o espectro era registrado por meio de chapas fotográficas. Nos primeiros anos posteriores à descoberta do efeito Raman, foi publicado um grande número de trabalhos, mas as limitações experimentais (principalmente falta de monocromaticidade e baixa intensidade das linhas de excitação, assim como um sinal fraco) dificultaram o seu progresso, ficando relegado como uma técnica de reconhecimento de substâncias químicas ao lado da espectroscopia infravermelha.

Com o advento do laser e de espectrômetros sofisticados, o espalhamento Raman recobrou a sua importância na Física. Antigamente, a observação do espalhamento Raman era praticamente

limitada a isolantes transparentes com "gaps" maiores que 2.3 eV, correspondente à linha de menor energia da lâmpada de Hg. Com o uso do laser, que proporciona altas densidades de energia, esta restrição foi eliminada e medições podem ser realizadas em semicondutores e em materiais opacos, desta forma o efeito Raman tornou-se uma importante fonte de informação no estudo do Estado Sólido.

Em 1962 Porto e Wood⁶⁴ usaram um laser pulsado de rubi para a realização das suas experiências e nos últimos quinze anos a quantidade de trabalhos publicados é imensa.

O espalhamento Raman em cristais é normalmente associado a fônons (vibrações relacionadas com a periodicidade da rede cristalina), mas outros tipos de excitações do cristal também podem produzir o espalhamento Raman⁶⁵ : estados eletrônicos, plasmons ondas de spin (magnons), níveis de Landau, etc. Em moléculas o espalhamento Raman está associado aos modos de vibração e de rotação moleculares.

O espalhamento Raman de fônons é uma importante fonte de informação para a determinação das frequências de vibração da rede. Conjuntamente com o espalhamento de nêutrons, permite-nos conhecer a estrutura de fônons (relações de dispersão) de um cristal.

A dependência deste efeito na simetria e tipos de ligações entre os átomos é de grande ajuda para o estudo da microestrutura da matéria. Com esta finalidade, experimentos de espalhamento Raman foram realizados nos diversos carvões minerais des-

critos anteriormente. Para comparação, as mesmas experiências foram realizadas em diversos grafites mono e policristalinos. Os espectros obtidos dos grafites foram interpretados em função das suas estruturas cristalinas. Baseados nestes resultados foram analisados os espectros dos carvões minerais.

Foram obtidos os espectros de fotoluminescência de carvões naturais e de grafite policristalino (o monocristalino não exibiu este efeito). Foi seguida a evolução da fotoluminescência com a temperatura do tratamento térmico, os resultados são relacionados com o processo de grafitização dos carvões observado em experiências de difração de raios-X⁸. Também foram observadas mudanças no espectro da luminescência dos carvões naturais com a intensidade do feixe do laser. Dos espectros é evidente a existência de luminescência anti-Stokes.

Antecedentes bibliográficos.

A espectroscopia Raman de materiais carbonosos é recente. O seu estudo foi intensificado a partir de 1977, mesmo ano em que se deu o começo desta tese. Uma das possíveis razões do início tardio deste tipo de pesquisas pode ser a grande dificuldade em medir o efeito em materiais negros, como é o caso dos materiais carbonosos. Além do problema que representa a medição de um sinal muito fraco.

O primeiro trabalho foi publicado em 1970 por Tuinstra e Koenig⁶⁶. Eles reportaram os resultados obtidos para grafites

monocristalino e policristalino e para um carvão ativado. Observaram dois picos, em 1575 cm^{-1} e em 1355 cm^{-1} , o grafite monocristal apresentou somente o primeiro. Nesse mesmo trabalho eles afirmam que a intensidade relativa da linha em 1355 cm^{-1} com respeito àquela em 1575 cm^{-1} e inversamente proporcional ao tamanho das estruturas grafíticas que compõem os policristais.

De 1971 até 1974 alguns outros trabalhos em diversos tipos de materiais carbonosos são publicados⁶⁷⁻⁷⁰. Alguns dos resultados obtidos por Nakamizo et. al.⁶⁹ mostram-se em desacordo com a relação proposta com Tuinstra e Koenig entre o tamanho das estruturas e a intensidade dos picos Raman. Por outro lado, Nathan et. al.⁷² afirmam que os seus resultados em carbono vítreos concordam com a relação anterior.

O único espectro Raman de um carvão mineral anterior a esta tese foi publicado por Nakamizo et. al.⁶⁹ em 1974, corresponde a um antracito ($> 93\%C$).

Todos os trabalhos anteriores reportam picos Raman em frequências ao redor dos 1360 cm^{-1} e dos 1600 cm^{-1} .

Depois de uma lacuna em 75 e 76, a partir de 1977 começa a aparecer um bom número de artigos, muitos deles motivados pelo crescente interesse em compostos intercalados de grafite, isto é, sólidos nos quais substâncias químicas em forma atômica ou molecular podem ser inseridas entre os planos formados pela distribuição hexagonal dos átomos de carbono. Estes compostos apresentam interessantes propriedades elétricas. Nesse ano, são publicados os nossos primeiros resultados em carvões minerais e grafites⁷¹.

No que respeita a fotoluminescência de carvões e grafites, os únicos resultados publicados são os nossos, no mesmo trabalho anterior.

b) Detalhes experimentais

Os espectros foram obtidos de amostras "clivadas", em forma de pastilhas ou polidas de acordo como foi descrito na secção III-d.1). O tratamento térmico dos carvões foi realizado seguindo as indicações da secção II-b.1).

A montagem experimental usada é típica para este tipo de medições, figura 29. Foi usado um laser de argônio de Coherent Radiation modelo CR-8, espectrômetro duplo Spex II modelo 1401, fotomultiplicadora resfriada por água FW.1300 da ITT, eletrômetro Keithley modelo 610, etc.

Em geral, o laser incidia sobre a amostra, fazendo um ângulo de $\sim 60^\circ$ com a normal à superfície da amostra ("configuração de Brewster"), ocasionalmente foi usada uma geometria de "back-scattering".

O feixe do laser foi focalizado usando uma lente cilíndrica para evitar o sobreaquecimento da amostra. As medições foram realizadas a temperatura ambiente usando as linhas do laser em 5145, 4880 e 4765 Å.

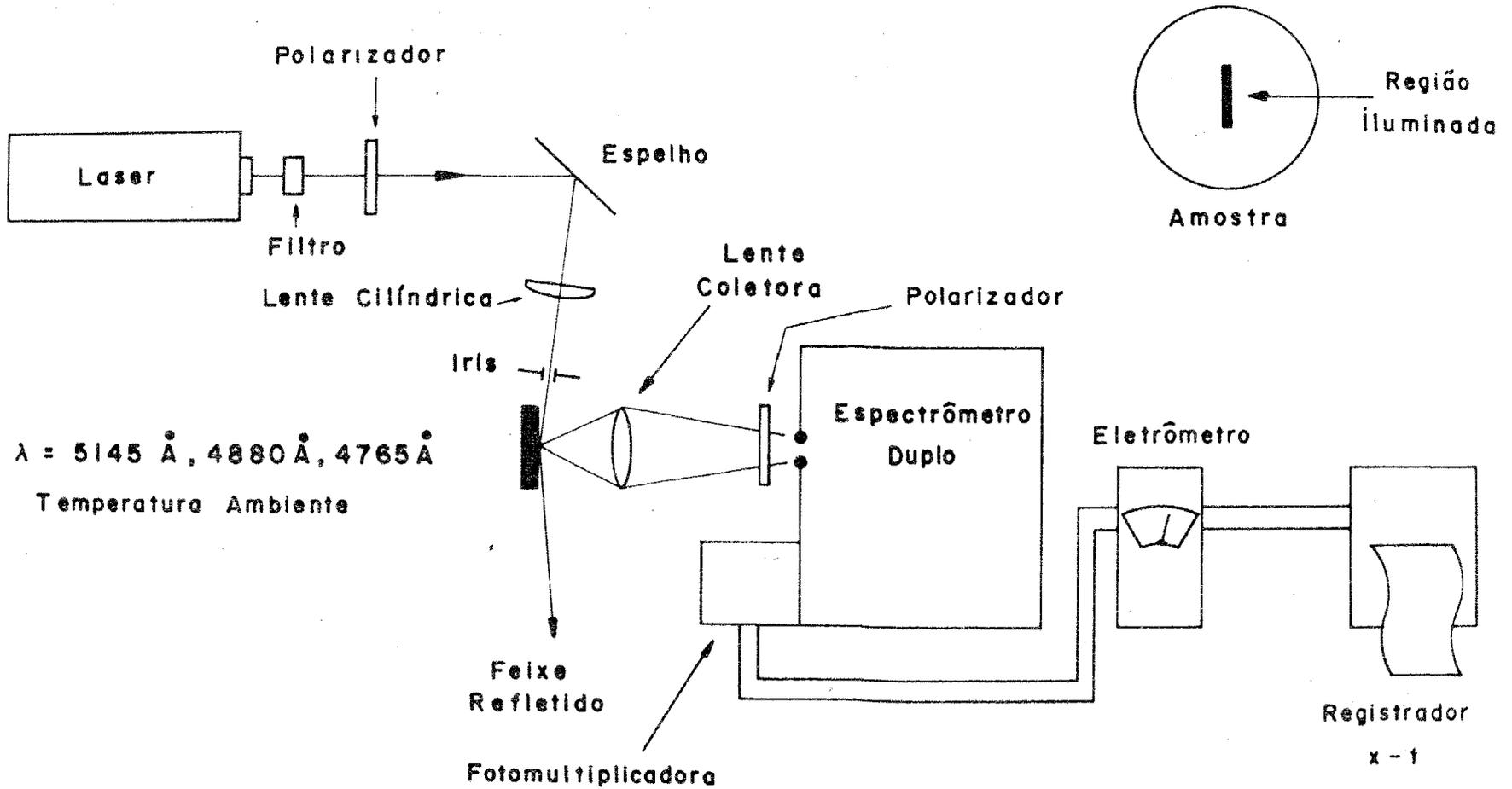
Para evitar as linhas de fluorescência do laser, foram usados filtros de multicamadas dielétricas correspondentes à linha utilizada. Uma íris colocada antes da lente cilíndrica também serviu para a finalidade anterior, assim como para colimar o feixe.

Para a maioria das experiências foram usadas potências do laser entre os 50 e 250 MW (na saída).

Figura 29

Arranjo experimental para a medição do espalhamento Raman e da fotoluminescência.

MONTAGEM EXPERIMENTAL



c) Resultados experimentais

c.1. - Espalhamento Raman

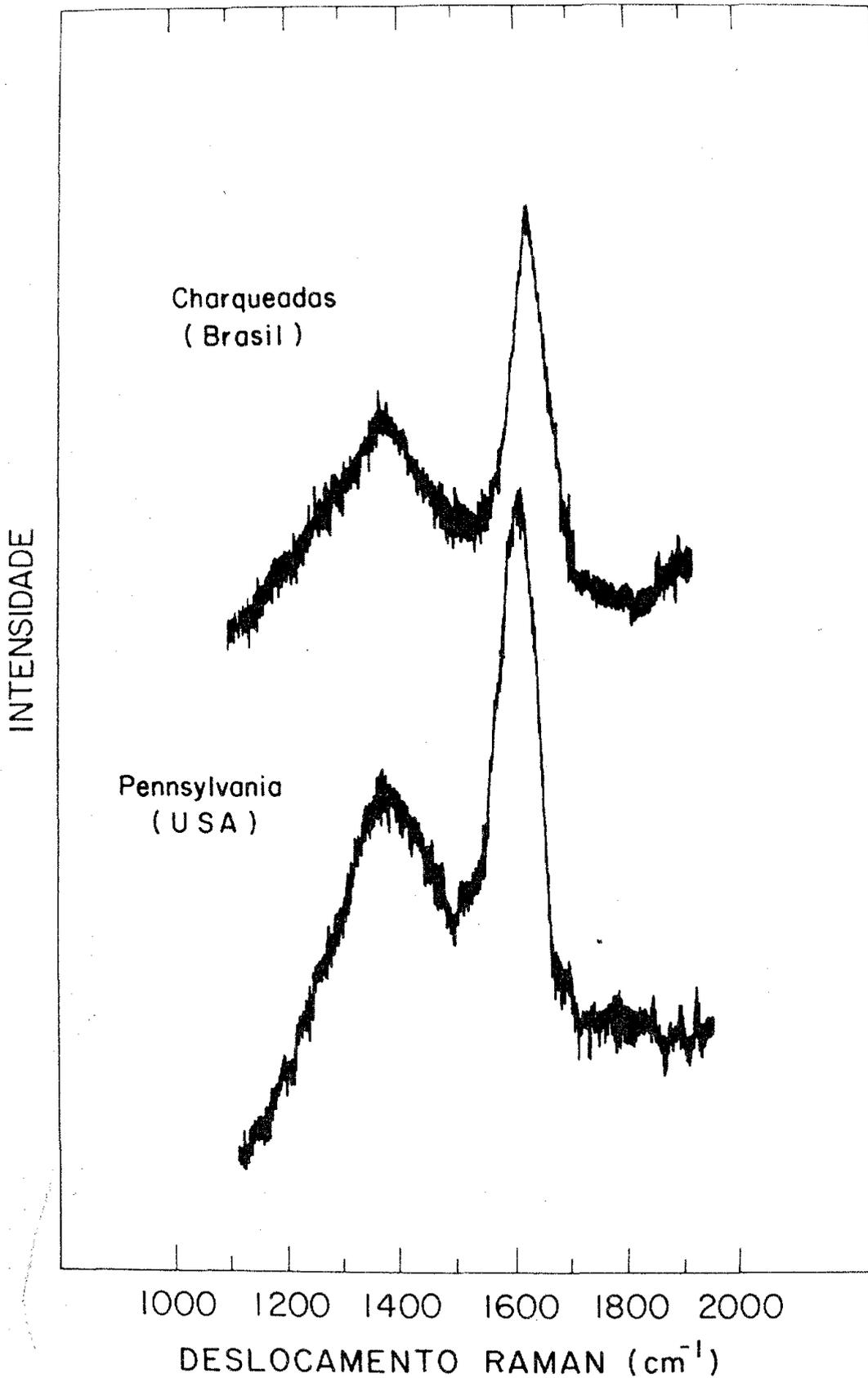
Na figura 30 são mostrados espectros típicos para espalhamento Raman de carvões minerais no seu estado natural. Todos apresentam as mesmas características: um pico em $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ de largura média entre 75 e 100 cm^{-1} e outro pico menor em $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ com largura média entre 190 e 230 cm^{-1} . Existe incerteza na largura média dos picos anteriores originada pela forte luminescência exibida pelas amostras, o que dificultou o estabelecimento de uma referência para a medição da altura dos picos. A intensidade relativa do pico em 1370 cm^{-1} com respeito ao outro foi de 0.52 a 0.63 (a variação podendo ser causada em grande parte pelas razões anteriores). O efeito da luminescência na forma dos picos pode ser observado na figura 30 onde a curva para o Charqueadas foi tomada com a linha $4765 \overset{\circ}{\text{Å}}$ e a do carvão Pennsylvania foi com a linha em $4880 \overset{\circ}{\text{Å}}$.

Os espectros obtidos de pastilhas feitas com pó da amostra usando uma pressão de 4.5 tons/cm^2 foram indistinguíveis daqueles obtidos com a amostra clivada.

Para os carvões estudados, os espectros Raman não parecem mostrar diferenças notáveis de tipo qualitativo com o "rank" ou com o conteúdo de minério. O carvão que mostrou o melhor sinal Raman foi o Pennsylvania, depois o Illinois n^o6 e o Charqueadas;

Figura 30

Espectros Raman para o carvão Charqueadas (alto teor de minério) e para o Pennsylvania (baixo teor de minério). O primeiro foi tomado usando a linha $4765 \overset{\circ}{\text{Å}}$ do laser de Argônio, o outro foi com a linha $4880 \overset{\circ}{\text{Å}}$, desta forma é ilustrado o efeito da luminescência na forma geral dos picos Raman.



o resto dos carvões mostraram sinais bastante baixos. Em geral, a intensidade era baixa, leituras de 10^{-11} e 10^{-12} no eletrômetro eram comuns nas experiências. Era preciso um bom alinhamento óptico do sistema para a obtenção dos sinais.

Os espectros de espalhamento Raman obtidos dos diversos grafites examinados, estão ilustrados na figura 31. MPG corresponde a um grafite policristalino usado nas microsondas eletrônicas NG corresponde a um grafite usado como moderador nos reatores nucleares e SCG é um grafite monocristalino.

A maiores frequências temos uma série de picos Raman foram evidenciados nos carvões minerais. Para o grafite MPG temos um pico em 2725 cm^{-1} para o NG o correspondente aparece em 2742 cm^{-1} e para o SCG este localiza-se em 2744 cm^{-1} . Adicionalmente, para o MPG aparece outro pico em 2945 cm^{-1} , mais detalhes estão ilustrados na tabela XVI.

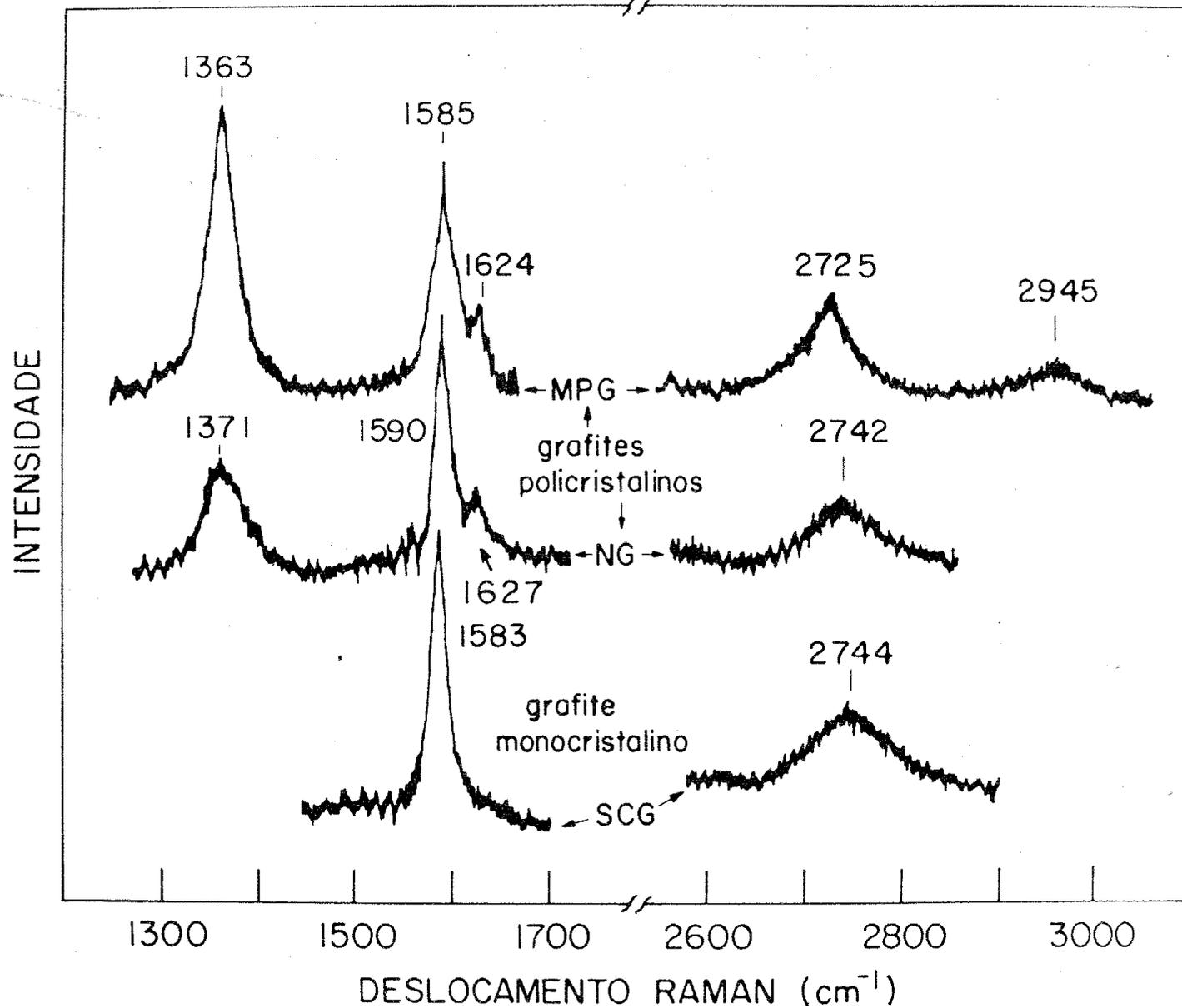
Tabela XVI

Amostra	Δ_{1370} (cm^{-1})	Δ_{1583} (cm^{-1})	Δ_{1624} (cm^{-1})	Δ_{2744} (cm^{-1})	Δ_{2945} (cm^{-1})	$\frac{I_{1370}}{I_{1583}}$
MPG	35	29	~17	69	68	1.5
NG	48	25	~24	78	---	0.55
SCG	---	15	---	86	---	0
Carvão Mineral	190-230	75 - 100 (em $\sim 1605 \text{ cm}^{-1}$)	---	---	---	0.52-0.63

Δ = largura média do pico situado em torno da frequência indicada.

Figura 31

Espectros Raman de 1a. e 2a. ordem de grafites mono e policristalinos.



Os espectros anteriores foram medidos com o vetor de polarização do feixe incidente paralelo à superfície da amostra, (que para o SCG correspondeu aos planos perpendiculares ao eixo c), não foi colocado polarizador na entrada do espectrômetro, $(\perp, 0)$. No caso do monocristal, o sinal Raman em 2744 cm^{-1} analisado com polarização cruzada (\perp, \parallel) , mostrava uma redução por um fator ~ 2 com respeito ao espectro (\perp, \perp) .

c.2 - Fotoluminescência.

Foram obtidos os espectros da luminescência para as amostras dos carvões mencionados anteriormente, assim como para o grafite policristalino NG. O grafite monocristalino não apresentou este efeito. Foi usada a mesma geometria experimental empregada para a medição do espalhamento Raman. A linha 4880 \AA do laser de argônio foi usada como excitação para as experiências descritas a seguir.

Todos os carvões apresentaram o mesmo tipo de espectro: um pico em 2.19 eV e uma protuberância situada em torno dos 1.93 eV . O grafite NG mostrou uma curva com um só pico em 2.27 eV . Na figura 32 estão ilustrados os dados obtidos para o carvão Charqueadas e para o grafite NG.

Todas as amostras dos carvões, assim como o grafite NG apresentaram luminescência anti-Stokes, isto é, para energias maiores que aquela da excitação, esta região está ilustrada para o carvão Pennsylvania na figura 33.

FIGURA 32

Espectros de fotoluminescência para o carvão natural Charqueadas e para o grafite policristalino NG.

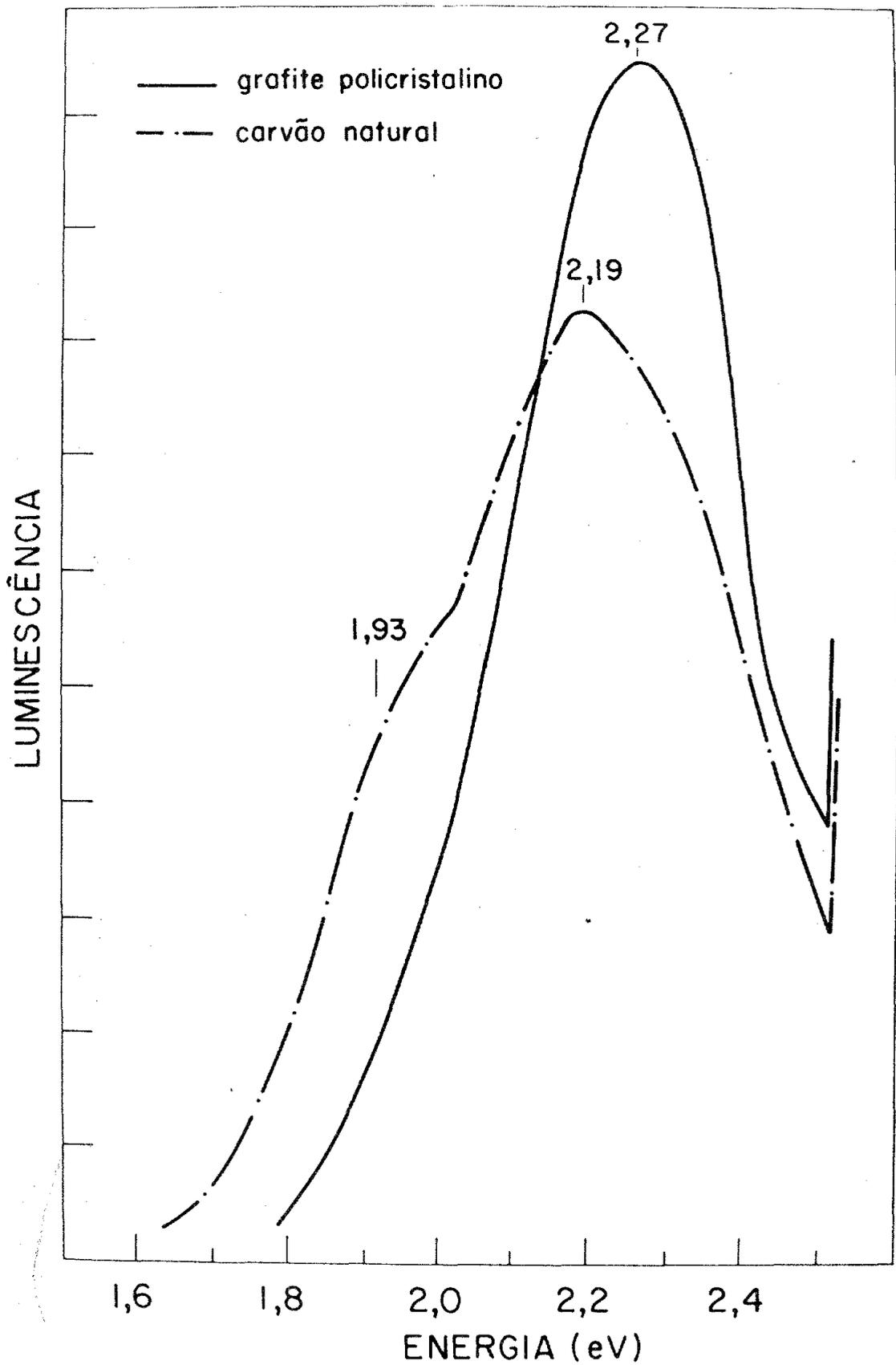
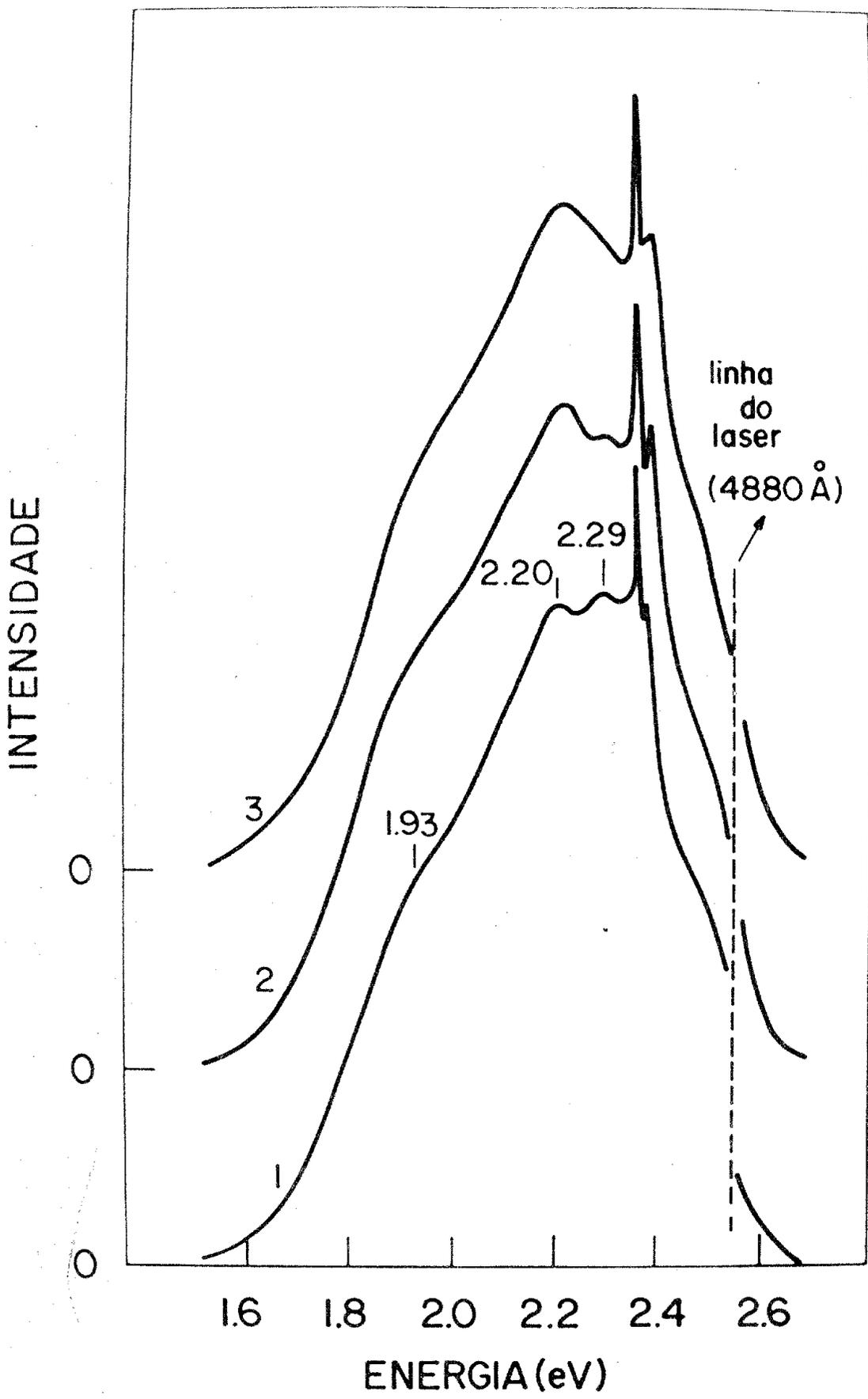


FIGURA 33

Mudanças na estrutura do espectro da luminescência com a intensidade do feixe de excitação. Observe a presença de luminescência anti-Stokes na região à direita da linha de laser.

1) 35mW; 2) 320mW; 3) 550mW (medidas na saída do laser).



Na mesma figura anterior pode-se observar a mudança na estrutura de picos da luminescência com o nível de excitação. Inicialmente, para baixos níveis, além do Raman e da protuberância em 1.93 eV, aparecem picos em 2.20 e 2.29 eV, este último ligeiramente maior que o de menor energia, o espectro foi obtido com 35 mW na saída do laser. Para uma potência de 320 mW o pico em 2.20 eV tem se desenvolvido, sendo notavelmente maior que o situado em 2.29 eV. Já para uma excitação de 550 mW, unicamente aparece o pico em 2.20 eV, o outro contribuindo simplesmente à assimetria do topo da curva. Os três espectros anteriores, foram normalizados com respecto ao pico em 2.20 eV.

Os espectros anteriores foram tomados para a amostra colocada em vácuo produzido por uma bomba mecânica. Para isto foi utilizado um porta-amostras com janelas de vidro acoplado a um sistema que permitia inclusive a obtenção de alto vácuo. O feixe incidia fazendo um ângulo de $\sim 10^\circ$ com superfície de amostra.

O mesmo tipo de curvas pode ser obtido; com a amostra exposta ao ar, mas o arranjo anterior foi usado para minimizar a oxidação da amostra devida ao aquecimento local produzido pelo laser.

Se a potência do laser era aumentada ainda mais, eram observadas mudanças de diferentes tipos: se a amostra estava exposta ao ar, a luminescência aumentava até chegar o momento em que reduzia-se notavelmente em poucos segundos. A superfície tinha sido destruída pelo aquecimento.

Se a potência do laser era aumentada quando a amostra es-

tava em vácuo, a luminescência continuava aumentando, mas a partir de um certo nível da potência de excitação, esta se modifica violentamente. O pico deslocava-se para menor energia, situando-se em 1.93 eV, no mesmo valor em que aparecia a protuberância antes da mudança a intensidade cresce bruscamente. Isto está ilustrado na figura 34, onde o espectro antes de ser modificado (1), está multiplicado por um fator 10.

Os espectros de luminescência para amostras tratadas termicamente correspondentes a um carvão de alto teor de minério estão ilustrados na figura 35.

Pode-se observar que aos 1000° TTT aparece uma estrutura de picos bastante diferente àquela do carvão natural. Na realidade as amostras tratadas a esta temperatura apresentaram diferentes espectros de luminescência de acordo com a região estudada. As variações iam de espectros muito parecidos àquela da amostra natural até os semelhantes ao mostrado na figura 35. Isto deve estar relacionado com a composição química particular de cada região, sendo afetadas em forma diferente pelo tratamento térmico.

Já aos 2000° TTT todas as regiões apresentavam praticamente o mesmo tipo de espectro. A esta temperatura a maior parte do minério tem sido extraída. Observe que a curva de luminescência aos 2000° TTT é muito parecida com aquela do grafite policristalino, figura 32.

FIGURA 34

Mudança violenta da luminescência do carvão Pennsylvania com o aumento da potência do feixe laser depois de um certo valor crítico. As experiências foram realizadas com a amostra em vácuo.

1) antes (x10)

2) depois

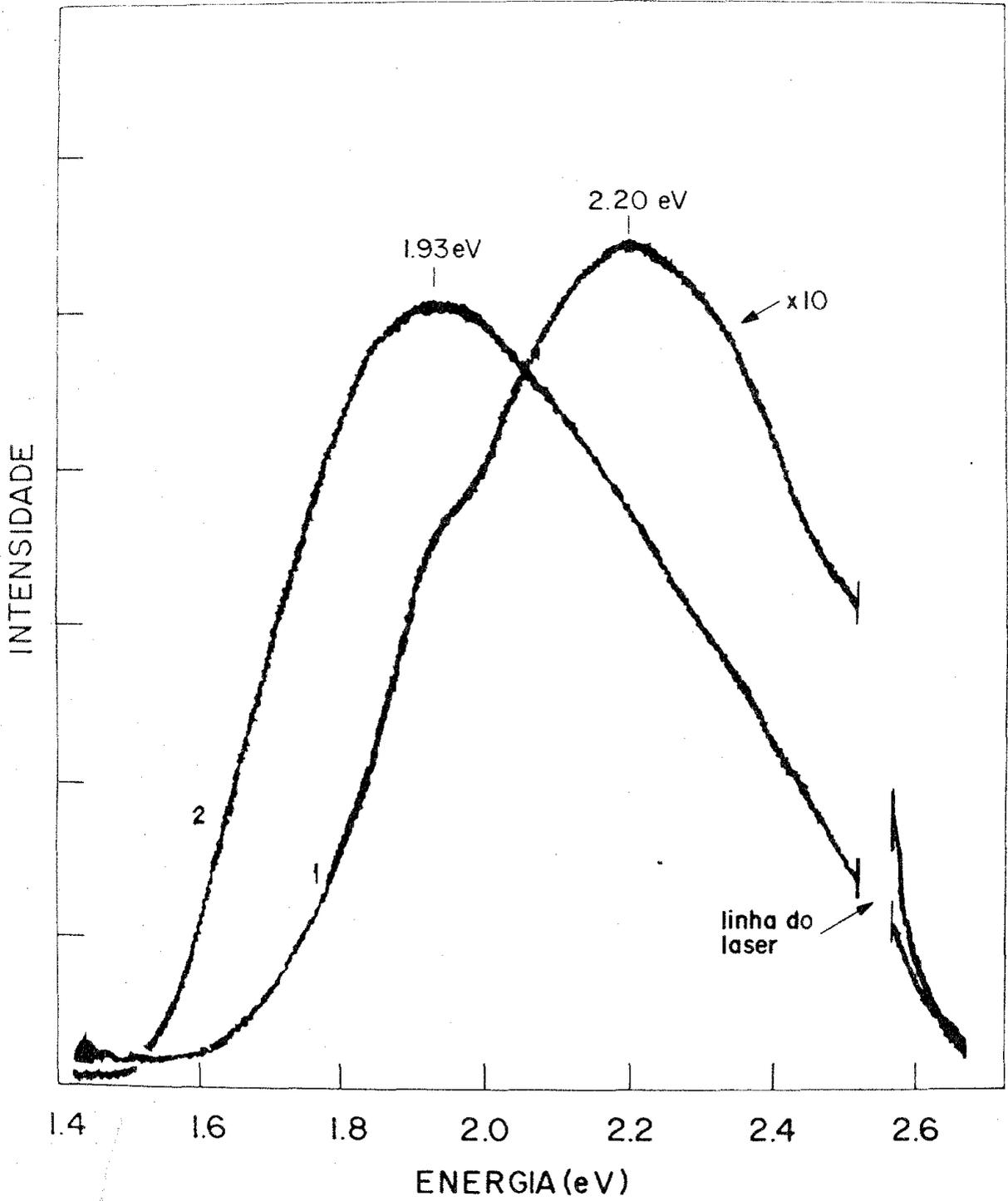
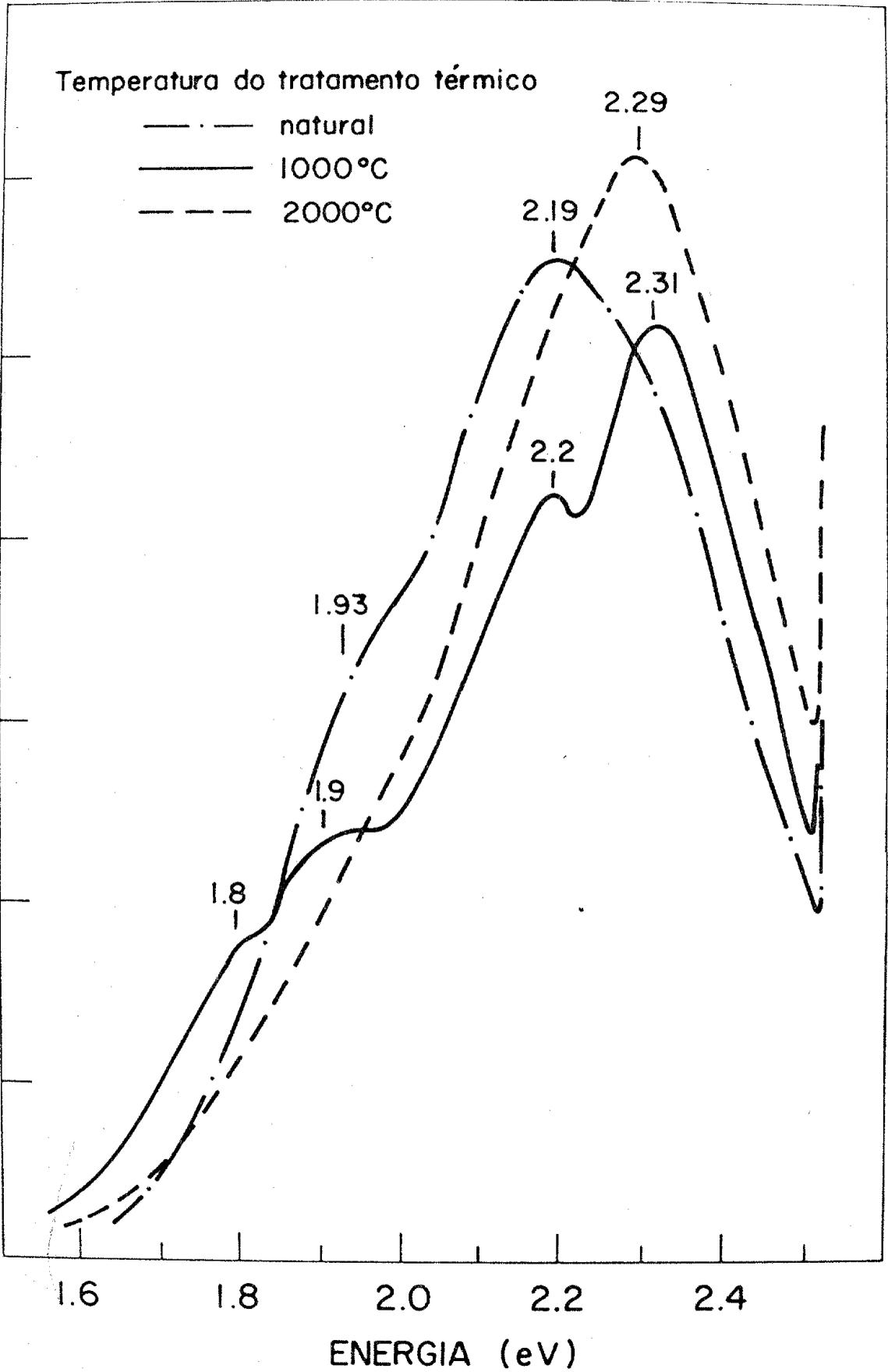


FIGURA 35

Espectros de luminescência para o carvão Charqueadas tratado termicamente em vácuo às temperaturas indicadas.

LUMINESCÊNCIA



d) Discussão e conclusões

d.1. - Espalhamento Raman de 1a. ordem.

É muito notável que os carvões minerais, heterogêneos e de estruturas moleculares bastante complexas, mostrem curvas de espalhamento Raman com características similares às aquelas dos grafites policristalinos, figuras 30 e 31, respectivamente.

A circunstância anterior sugere que a interpretação dessas curvas seja iniciada pela análise, do ponto de vista do estado sólido, dos resultados obtidos para os diversos grafites.

d.1.1. - Grafites

A estrutura cristalina do grafite hexagonal está ilustrada na figura 4. A cela unitária contém 4 átomos, então as relações de dispersão apresentaram 9 ramos ópticos e 3 acústicos.

Agora bem, no caso de espalhamento Raman de 1a. ordem temos as seguintes condições:

$$\omega_i = \omega_s + \Omega \quad \text{--- 1)}$$

para a conservação de energia, e

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s \pm \vec{K}$$

para a conservação do quase-momento. O sinal + refere-se a processos Stokes (criação de fônons) e o outro a processos anti-Stokes (destruição de fônons). Estes processos estão ilustrados na figura 36.



Figura 36. Espalhamento Raman de 1a. ordem.

A intensidade relativa entre os dois processos anteriores está dada pela equação⁷²:

$$\frac{\text{anti-Stokes}}{\text{Stokes}} = \frac{I(\omega + \Omega)}{I(\omega - \Omega)} = \frac{\langle n_k \rangle}{\langle n_k \rangle - 1} = \exp(-\hbar\Omega/k_B T) \quad \text{---3)}$$

onde $\langle n_k \rangle$ é a população de fônons dada pela distribuição de Planck $1/[\exp(\hbar\Omega/k_B T) - 1]$ e k_B é a constante de Boltzman. Então vemos que o espalhamento Stokes será sempre visível com maior intensidade.

Se é usada luz visível como excitação, teremos que $|\vec{k}_i| \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$, o que implica que $|\vec{K}|$ na equação 2) deva ser também desta ordem. Esta quantidade é muito pequena comparada com as dimensões da primeira zona de Brillouin ($\sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$), então os fônons Raman estão muito próximos do centro dessa zona.

No grafite os quatro átomos da cela unitária estão colocados na geometria correspondente ao grupo de simetria D_{6h} . Das propriedades deste grupo e da necessidade de que todas as celas unitárias vibrem com a mesma fase ($K \sim 0$, equação 2), a representação irreduzível para os modos ópticos no centro da zona de Brillouin está dada por^{66,73}:

$$\Gamma_{\text{opt}} = 2E_{2g} + E_{1u} + 2B_{2g} + A_{2u}$$

(os modos acústicos sendo $A_{2u} + E_{1u}$). As vibrações anteriores estão ilustradas na figura 37, onde estão indicados os correspondentes tipos de atividade. Vemos que unicamente os modos E_{2g} são Raman ativos, correspondendo a vibrações dentro dos planos.

O modo E_{2g_1} representa vibrações rígidas dos planos hexagonais e experiências de espalhamentos de nêutrons realizadas por Niclow et. al.⁷⁴ indicam que teria uma frequência de $\sim 50\text{cm}^{-1}$.

Desta forma, o pico observado para o monocristal de grafite (SCG, na figura 31), em $\sim 1583\text{cm}^{-1}$ corresponderia ao modo E_{2g_2} , em acordo com Tuinstra e Koenig⁶⁶. Para verificar que esta frequência estaria na região adequada, foi usada a teoria de vibrações para o grafite de Yoshimori e Kitano⁷⁵ com as constantes de força dadas por Young e Koppel⁷⁶, foi calculada uma frequência de $\sim 1635\text{cm}^{-1}$, em acordo razoável se consideradas as limitações do modelo.

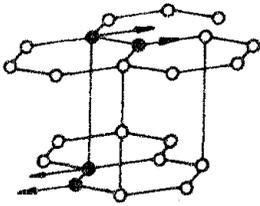
Para os grafites policristalinos o espalhamento Raman mostrou picos adicionais na região abaixo dos 1700cm^{-1} : um em torno dos 1624cm^{-1} e outro em torno dos 1370cm^{-1} .

A origem destes picos deve estar relacionada com a quebra das regras de seleção devida à perda de simetria causada pelo tamanho finito das partículas que compõem os policristais, assim como as distorções da rede cristalina.

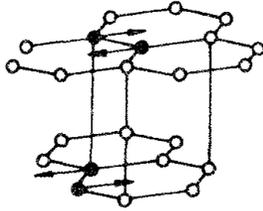
A relação de intensidades I_{1370}/I_{1580} para o grafite MP foi maior que a correspondente ao grafite NGC e foi zero para o mono-cristal, tabela XVI. Curvas de difração de raios-X mostraram que

FIGURA 37

Representação das vibrações dos modos ópticos do grafite no centro da zona de Brillouin.

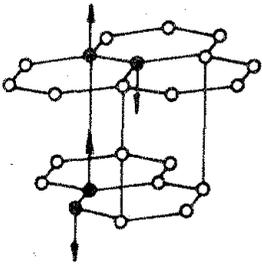


E_{2g_1}

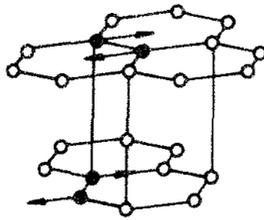


E_{2g_2}

RAMAN ATIVOS

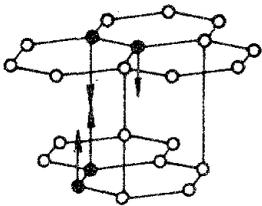


A_{2u}

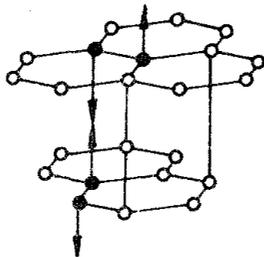


E_{1u}

INFRAVERMELHO ATIVOS



B_{2g_1}



B_{2g_2}

OPTICAMENTE INATIVOS

para o MPG o tamanho de partícula seria menor que para o NGC. Isto significaria que o pico em $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ aumenta conforme diminui o tamanho de partícula, em acordo com os resultados obtidos por Tuinstra e Koenig (que inclusive propuseram uma relação empírica entre I_{1370}/I_{1580} e o tamanho das partículas⁶⁶). Também o anterior foi verificado por Nakamizo et. al.⁷⁷, que realizaram experiências de espalhamento Raman em pastilhas feitas com grafite natural (Ceylan) com diferentes períodos de moagem; conforme os períodos aumentavam, o pico em $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ ia se desenvolvendo, chegando a ultrapassar aquele em $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$, que inicialmente era o único.

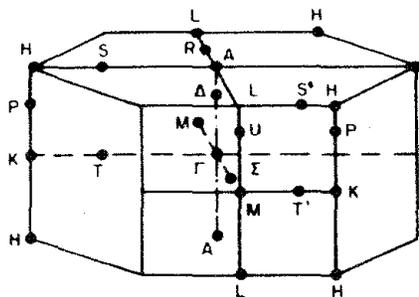
Assim vemos que o pico em $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ é induzido pela desordem da estrutura cristalina que provoca a relaxação das regras de seleção, os fônons não estando necessariamente no centro da zona de Brillouin.

Se no modelo de Yoshimori e Kitano⁷⁵ são utilizadas novamente as constantes de força dadas por Young e Koppel⁷⁶, nos pontos M e K do contorno da zona de Brillouin existem frequências de modos transversais ópticos (TO) em 1373 e 1336 cm^{-1} respectivamente. Por outro lado, Young e Koppel calcularam a densidade de estados $G(\omega)$, para grafites policristalino e monocristalino, resultando picos com altas densidades em torno dos 1390 cm^{-1} .

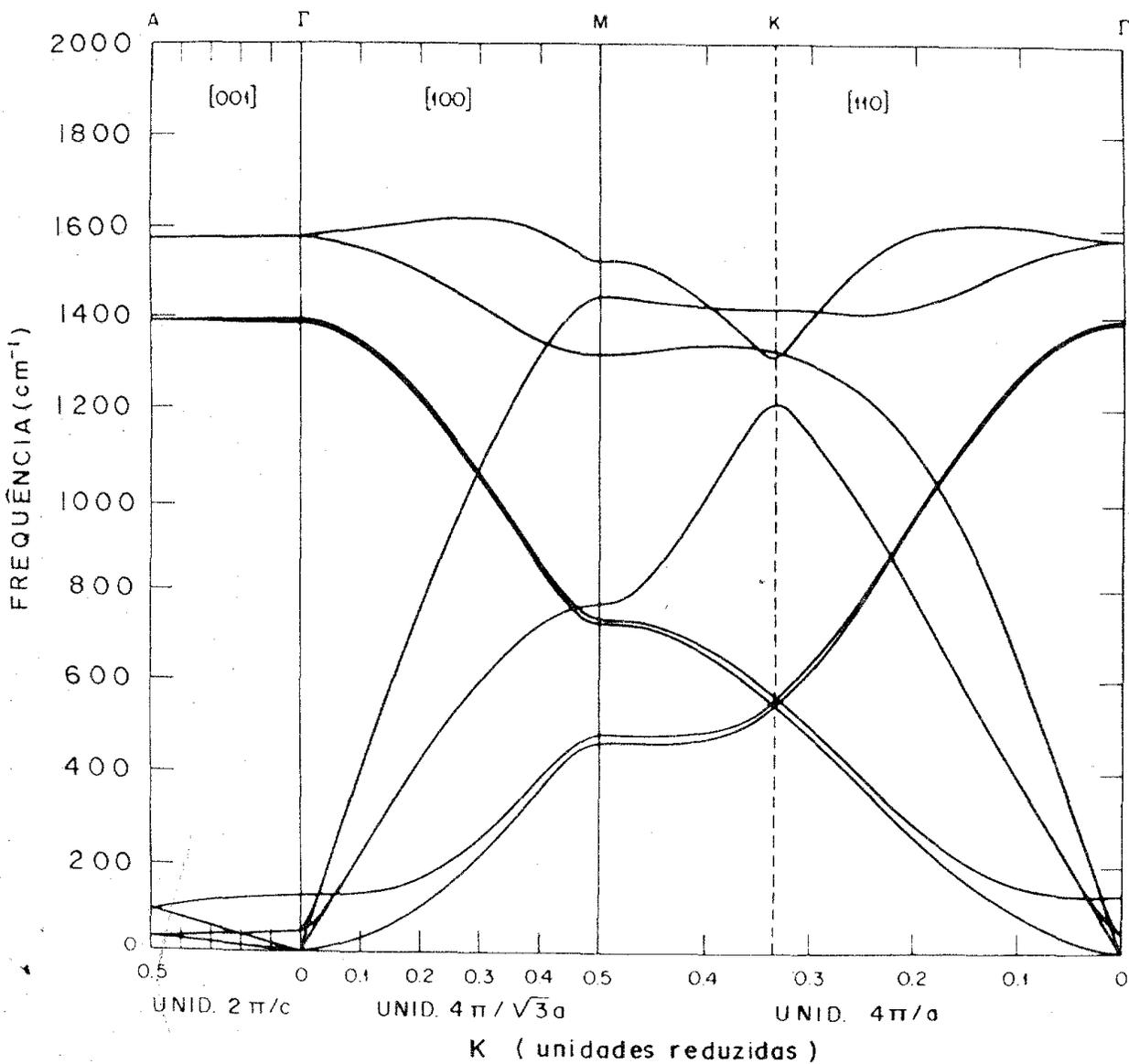
Cálculos mais recentes por Niclow et. al.⁷⁴ para as relações de dispersão, figura 38, mostram dois ramos quase horizontais entre os pontos K e M com frequências próximas a 1370 cm^{-1} , além do mais, a função $G(\omega)$ que eles obtêm apresenta uma alta densidade de estados para frequência ao redor dos 1400 cm^{-1} .

FIGURA 38

Ilustração da 1ª. zona de Brillouin do grafite.
Relações de dispersão para o grafite obtidas por
Nicolow et. al.⁷⁴.



1a. ZONA DE BRILLOUIN DO GRAFITE.



Por todo o anterior, é possível afirmar que o pico em torno dos 1370 cm^{-1} , induzido por desordem, corresponde a fônons no contorno da zona de Brillouin como consequência da alta densidade de estados para essa frequência. (Em um processo Raman com regras de seleção, não existe dependência de $G(\omega)$).

No que respeita o pico em $\sim 1624 \text{ cm}^{-1}$ (identificado pela primeira vez no decorrer do presente trabalho⁷⁸), sua presença pode estar relacionada com distorções da rede cristalina introduzidas por defeitos, interação entre as partículas do policristal (interações nas interfases partícula-partícula) ou por impurezas, além do efeito causado nas regras de seleção pelas características do policristal.

As distorções provocariam a quebra da degenerescência do modo E_{2g_2} no centro da zona de Brillouin, produzindo um dublete em $1585 \text{ cm}^{-1} - 1624 \text{ cm}^{-1}$ a semelhança daquele presente em $1585 \text{ cm}^{-1} - 1604 \text{ cm}^{-1}$ no benzeno⁷⁹.

Experiências realizadas em compostos intercalados de grafite⁸⁰ mostraram que a introdução de camadas de vários tipos de átomos entre aquelas do grafite, origina dois picos: o correspondente ao grafite monocristalino em $\sim 1583 \text{ cm}^{-1}$ e outro acima dos 1600 cm^{-1} , aumentando esta última frequência com a quantidade de camadas intercaladas. O modo anterior poderia estar relacionado com a distorção produzida pelos átomos estranhos à estrutura do grafite.

O pico em $\sim 1624 \text{ cm}^{-1}$ poderia também ter uma origem semelhante àquele em $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$: o relaxamento da conservação do

quase-momento permitiria transições para qualquer valor de K na zona de Brillouin. Isto pode acontecer, já que os cálculos de Niclow et. al.⁷⁴ e de Mani et. al.⁷³, para as relações de dispersão, mostram ramos de Γ para M e de Γ para K tendo frequências maiores que para o centro da zona de Brillouin, figura 38. Além do mais, a função $G(\omega)$ de Niclow et. al. apresenta um pico pronunciado para a densidade de estados em $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$.

d.1.2. - Carvões minerais

Da semelhança entre os espectros, poder-se-ia afirmar que os picos em $\sim 1605 \text{ cm}^{-1}$ e em 1370 cm^{-1} dos carvões minerais, tem a mesma origem que os que aparecem nos grafites policristalinos.

O anterior, também sugere a existência de estruturas grafíticas no carvão, que seriam responsáveis pelas características dos espectros.

Mas essas estruturas grafíticas não devem ser muito abundantes no carvão e seus tamanhos devem ser muito reduzidos. Por outro lado, os picos exibem grandes larguras médias, bem maiores que as observadas nos grafites, tabela XVI. Desta forma a análise deve incluir considerações sobre a estrutura molecular do carvão.

A parte inorgânica (ou mineral) do carvão não pareceu afetar em alguma forma os espectros. Estes foram praticamente idênticos para as amostras dos seis carvões estudados (que apresentam grande variação no conteúdo de minério, veja tabela X). Se existem diferenças devem ser muito pequenas e a forte luminescência impede

que estas sejam registradas. Mesmo para um carvão particular, os mesmos espectros foram obtidos para as amostras clivadas, polidas ou em forma de pastilha feita com pó de carvão.

Nakamizo et. al.⁶⁹ reportaram o espectro de um antracito com picos em $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ e em $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ de larguras médias ~ 50 e $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente, I_{1350}/I_{1610} deu ~ 0.61 ; como pode ser visto, todos estes parâmetros caem praticamente nas mesmas faixas que para os carvões estudados neste trabalho.

O anterior significaria que os espectros não seriam sensivelmente afetados pela composição química da parte orgânica, o que implicaria que as características do espectro Raman são originadas pelo "esqueleto" das estruturas moleculares do carvão.

Esse esqueleto é formado por estruturas aromáticas e é conhecido^{69,81} que sistemas aromáticos condensados apresentam picos Raman intensos entre 1340 e 1420 cm^{-1} devidos a vibrações dos anéis aromáticos (expansões e contrações) e entre 1550 e 1650 cm^{-1} correspondentes ao esticamento da ligação C=C. Se existe uma possível participação de vibrações de deformação C-H na região dos 1000 aos 1400 cm^{-1} de sistemas aromáticos⁸¹ que contribuiriam à largura da banda em $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ deve ser desprezível, já que para carvões de baixo "rank" a quantidade de hidrogênio aromático é muito baixa e para carvões de alto "rank" a porcentagem total de hidrogênio é também muito baixa. Além do mais, espectros Raman do carvão Charqueadas tratado termicamente a 500°C mostraram-se idênticos àqueles dos carvões naturais; se houvesse contribuição notável do hidrogênio, alguma modificação deveria ter ocorrido, já que a esta TTT

maior parte dele tem sido extraído.

Na estrutura molecular do carvão deve existir uma grande variação de sistemas aromáticos formando parte do esqueleto carbonoso, como a intensidade e posição dos picos nas regiões mencionadas anteriormente, dependem do tamanho e da forma desses sistemas, deve esperar-se que exibam grandes larguras.

Estas mesmas características estão presentes em materiais grafíticos com pouca cristalinidade, como os carbonos vítreos, que apresentam estruturas turbostráticas em regiões microscópicas (ver página 25). Um destes carbonos obtido a 5000°C de TTT⁶⁹ apresenta uma largura média de 62 cm⁻¹ para a banda em torno dos 1600 cm⁻¹ e de ~ 230 cm⁻¹ para aquela em ~ 1370 cm⁻¹ (mesmos valores que para o antracito). Quando este mesmo carbono vítreo é tratado a 2000°C as duas bandas tem ~ 65 cm⁻¹ de largura média. Esta redução é um reflexo do processo de grafitização, que tende a uniformizar e aumentar os tamanhos das estruturas grafíticas.

Por todo o anterior, é evidente que os picos Raman são originários do esqueleto carbonoso do carvão formado por estruturas aromáticas diversas, e que este esqueleto seria o precursor imediato das estruturas grafíticas.

Desta forma podemos estabelecer certas correlações entre os espectros dos grafites e dos carvões minerais.

Se bem que não é possível usar o mesmo tipo de formalismo aplicado aos grafites, já que não teria sentido dizer que o pico em ~ 1600 cm⁻¹ corresponde ao modo E_{2g2} do grupo de simetria D_{6h},

porque um simples exame das possíveis estruturas moleculares do carvão (por ex., figuras 2 e 3) não mostra essa simetria, é possível afirmar que os picos ao redor de 1600 cm^{-1} tem a mesma origem nos carvões e nos grafites: vibrações C=C de anéis hexagonais.

No que respeita ao pico em $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ este é originário das vibrações dos anéis dos vários tipos de sistemas aromáticos presentes no esqueleto do carvão.

Isto também estaria diretamente relacionado com a causa desse mesmo pico nos grafites policristalinos: o tamanho finito das partículas produziria estruturas com características moleculares na periferia dessa partículas, que agiriam como os sistemas aromáticos no carvão.

d.2. - Espalhamento Raman de Segunda Ordem.

As condições para o efeito Raman de segunda ordem são:

$$\omega_i = \omega_s \pm \Omega_1 \pm \Omega_2 \quad \text{---4)}$$

para a conservação da energia, e

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s \pm \vec{K}_1 \pm \vec{K}_2 + \vec{G} \quad \text{---5)}$$

para a conservação do quase-momento. Tem sido incluída a participação de um vetor \vec{G} da rede recíproca, isto antes não era possível porque $|\vec{k}_i - \vec{k}_s| \ll \vec{G}$.

Então, da condição 5) vemos que agora é possível obter espalhamento de fônons de qualquer parte da zona de Brillouin, já que $\pm \vec{K}_1 \pm \vec{K}_2 + \vec{G}$ pode variar de zero a G . Considerando novamente que k_i e k_s são muito pequenos comparados com as dimensões dessa zona, vamos ter que:

$$|\vec{K}_1| = \pm |\vec{K}_2| \quad \text{---6)}$$

Os picos observados nos espectros de espalhamento Raman de segunda ordem, refletem a dependência da frequência da função densidade de estados combinada para pares de fônons mantendo a relação indicada por 6)⁶⁵.

Como $\omega(k) = \omega(-k)$, as relações de dispersão para dois fônons podem ser obtidas simplesmente pela soma (de frequências para um mesmo k) por pares de todos os ramos de dispersão de 1 fônons.

Desta forma, para o grafite com 9 ramos acústicos e três

óticos, obteremos um total de 78 ramos de dispersão. Quando um destes ramos de dois fônons é obtido pela soma de um ramo de um fônons com ele mesmo (2X), teremos um "sobretom", quando é obtido de ramos diferentes, teremos uma "combinação".

A densidade de estados para dois fônons pertencentes a um sobretom pode ser visualizada como aquela de 1 fônons com a escala de frequências multiplicadas por um fator 2.

Então, voltando aos grafites e considerando o anterior, a possibilidade de que aqueles picos que foram atribuídos a uma alta densidade de estados na função $G(\omega)$, ($\sim 1370\text{cm}^{-1}$ e $\sim 1624\text{cm}^{-1}$), exibam espalhamento Raman de segunda ordem é muito grande, sobretudo agora que não há restrição para os fônons serem próximos ao centro da zona de Brillouin.

Pois bem, existe plena confirmação do anterior: todos os grafites da figura 3) exibem em torno de 2740cm^{-1} o pico que seria o correspondente à segunda ordem Raman daquele em $\sim 1370\text{cm}^{-1}$, induzido por desordem nos policristalinos (a primeira ordem não é visível no monocristal). Um pico em $\sim 3248\text{cm}^{-1}$ foi observado inicialmente por Nemanich e Solin⁸² para grafites de alto grau de cristalinidade. Como eles não observaram o pico em 1624cm^{-1} introduzido pela distorção da estrutura cristalina, interpretaram o pico em $\sim 3248\text{cm}^{-1}$ como sendo a segunda ordem daquele em 1583cm^{-1} , deslocado para maiores energias por uma provável anomalia semelhante à presente nos espectros Raman de segunda ordem do diamante. Posteriormente este pico em $\sim 3248\text{cm}^{-1}$ também foi observado em gra-

fites policristalinos⁸³.

Então, agora é claro que esse pico corresponde à segunda ordem daquele em 1624cm^{-1} .

No caso do grafite MPG é visível outro pico em torno dos 2945cm^{-1} . (Foi observado simultaneamente no decorrer deste trabalho⁷⁸ e por Sato et. al.⁸³ pela primeira vez).

Este poderia ser proveniente de vibrações C-H devidas a impurezas de hidrogênio nos grafites, mas a ausência de uma banda semelhante nos carvões minerais, faz essa possibilidade muito remota.

Parece existir uma maior evidência de que este pico seja uma combinação daqueles em $\sim 1585\text{cm}^{-1}$ e em $\sim 1363\text{cm}^{-1}$, figura 31, já que a soma destas frequências é $\sim 2948\text{cm}^{-1}$.

Agora, bem, o pico em $\sim 1585\text{cm}^{-1}$ corresponde ao modo E_{2g_2} do centro da zona de Brillouin, então o vetor de onda $\vec{K}_{1585} = 0$, e aquele em $\sim 1356\text{cm}^{-1}$ seria originário de fônons com $\vec{K}_{1356} \neq 0$, (já que deve estar próximo ao contorno dessa zona); dessa forma não se cumpriria a condição 5).

Mas a circunstância de que este pico só foi observado no grafite policristalino com o menor tamanho de partícula, estando ausente no monocristal, nos indica que este é mais um pico induzido pela desordem devida à falta de simetria provocada pelo tamanho finito dessas partículas, o que conduz ao relaxamento das regras de seleção.

d.3. - Fotoluminescência

As curvas de luminescência dos carvões minerais apresentam uma grande quantidade de características interessantes e pouco usuais, figuras 32-35.

O estudo da luminescência em carvões e grafites é praticamente inexplorado. Os únicos espectros publicados são os correspondentes ao Charqueadas e ao Pennsylvania em estado natural e aquele do grafite policristalino NG⁷⁷. Estes espectros marcaram o ponto de partida e junto com os outros reportados aqui, representam resultados importantes para a obtenção de informações que permitam esclarecer a origem e comportamento deste tipo de efeito nos materiais carbonosos mencionados.

Já que o grafite monocristalino não apresentou este efeito, no caso do grafite policristalino a luminescência deve ser originada em defeitos relacionados com o tamanho finito dos microcristais ou em impurezas; considerando que o grafite NG é de alta pureza (melhor que 99.998%) é possível que os defeitos estruturais sejam os responsáveis da luminescência.

No caso dos carvões minerais, a interpretação dos espectros é dificultada pela sua complexa composição, contendo um número considerável de componentes minerais, assim como de estruturas orgânicas.

Como aconteceu no espalhamento Raman, é notável que os diversos carvões com origens, "ranks" e teores de minério muito

diferentes, apresentem praticamente o mesmo espectro de fotoluminescência.

Isto indicaria que a maior contribuição ao espectro viria ou da parte orgânica ou da parte mineral. Se é proveniente da parte orgânica, deve ser principalmente originada no esqueleto carbonoso formado por sistemas aromáticos, que seria o elemento comum em todos os carvões. Se viesse da parte mineral, os compostos que produzem a luminescência estariam presentes em todas as amostras.

Os espectros dos carvões tratados termicamente mostraram que um pico em ~ 2.3 eV vai se desenvolvendo enquanto os outros vão diminuindo ao aumentar a TTT. Em amostras tratadas a 20000° TTT sô aparece um pico em 2.29 eV, a esta temperatura praticamente todo o minério tem sido extraído (o tratamento térmico é feito em vácuo). Pode ser observado que o espectro é muito semelhante àque le do grafite policristalino, figuras 35 e 32 respectivamente. Enção, a luminescência aos 20000° TTT deve ser originada pelas estruturas grafíticas desenvolvidas pelo tratamento térmico.

Da observação da figura 33, é evidente que o pico em ~ 2.3 eV já estava presente originariamente no espectro, mas era obliterado por aquele em ~ 2.2 eV quando a potência do laser era suficientemente alta (espectro 3).

O material mineral não pode ser considerado como o causador exclusivo do pico em ~ 2.2 eV e da protuberância em 1.93 eV, já que, se fosse assim, os carvões brasileiros com altos teores

de minério, os apresentariam mais intensamente que os americanos de baixo teor, e, em particular, a assimetria no topo da curva devida à presença do pico em ~ 2.3 eV com origem na matriz carbonosa, não seria visível nos carvões brasileiros.

Tendo em conta que as características em ~ 1.93 eV e em ~ 2.2 eV são diminuídas com o processo do tratamento térmico que é eliminador dos materiais minerais, pode-se afirmar que o minério age mais na forma de impurezas na matriz carbonosa, que como o gerador da luminescência. Por outro lado, os compostos aromáticos apresentam uma grande quantidade de bandas de luminescência⁸⁴ na região em que este mesmo efeito é mostrado pelos carvões minerais. A intensidade (geralmente grande) e a posição dependendo da estrutura de cada composto.

Sendo assim, os fatos anteriores parecem ser indicativos de que a luminescência dos carvões minerais teria origem na matriz carbonosa formada por sistemas aromáticos, sendo intensificada pela presença dos materiais minerais. Da existência de luminescência anti-Stokes, isto é, para energias maiores que aquela da excitação, são evidentes processos múltiplos de absorção.

V. PROJEÇÕES FUTURAS

A experiências reportadas neste trabalho compreendem em muitos casos, resultados iniciais obtidos pela aplicação de técnicas tradicionais do estado sólido aos carvões minerais.

A quantidade de experiências que podem ser desenvolvidas é inumerável e a continuação serão mencionadas brevemente algumas que estão diretamente relacionadas com os trabalhos desenvolvidos.

Espectroscopia infravermelha

i) Estudo sistemático das frações do alcatrão obtidas a temperaturas diferentes. A análise da composição e estrutura molecular dos componentes destas substâncias pode fornecer importantes informações sobre a estrutura do carvão original, já que o alcatrão é praticamente um produto da degradação das grandes estruturas moleculares do carvão.

ii) Estudos de absorção infravermelha variando "in situ" a temperatura do tratamento térmico. Desta forma seria possível detectar no momento certo as transições de fase do minério, assim como as transformações que ocorrem nas fases orgânicas durante a pirólise.

iii) Estudo quantitativo da mudança do fundo de absorção das amostras tratadas termicamente. Estes resultados estariam diretamente relacionados com o desenvolvimento de estruturas grafíti-

cas e com a resistividade elétrica.

Refletividade

i) Estender as medições do índice de refração a uma ampla faixa de frequências. Isto permitiria a identificação de características relacionadas com as diversas estruturas das amostras.

ii) Automatização do refletômetro. O acoplamento com os dispositivos adequados e com um monocromador (ou com um laser de corrente), permitiria a obtenção de dados ópticos em uma determinada faixa do espectro electromagnético em poucos minutos.

iii) Obtenção de expressões que relacionem a modificação das curvas de refletividade com o grau de rugosidade da superfície.

Espectroscopia Raman e fotoluminescência

i) Estudar o comportamento desses efeitos em baixas temperaturas.

ii) Estender os estudos a outros materiais carbonosos. Por exemplo frações do alcatrão e carvões vegetais.

iii) Estudar sistematicamente a mudança da luminescência com o nível de excitação quando a amostra de carvão é colocada em vácuo. A existência de transições de fase ou de processos de "annealing" podem ser as causas de espectros como aquele mostrado na figura 34.

IMPORTÂNCIA DA DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DA COMPOSIÇÃO DO MINÉRIO
NA DESCRIÇÃO QUÍMICA DE MATERIAIS CARBONOSOS.a) Composição de materiais carbonosos

Podemos pensar que um material carbonoso está constituído da forma seguinte:

Minério + Parte orgânica + Umidade = M+P+U onde o minério pode estar constituído de argilas, óxidos, carbonatos, pirita, etc. e a parte orgânica de C,H,O,N e S.

A descrição química do material é feita dando as percentagens dos diferentes componentes em relação ao peso da amostra inicial. Isto pode ser feito de diferentes maneiras:

- i) $M+P+U=100$
- ii) $M+P=100$, base seca
- iii) $P=100$, base seca livre de minério

Na chamada análise imediata, a percentagem de materiais voláteis, de carbono fixo, de umidade e de cinzas são dadas de acordo com i). Também pode ser feita a análise imediata em base seca de acordo com ii).

Na análise elementar são fornecidas as percentagens de cinzas em base seca e as percentagens dos elementos C,H,N,O e S em base seca ou em base seca livre de minério.

Acontece, que, em muitos casos, os dados fornecidos de acordo com os critérios anteriores não representam uma verdadeira descrição química do carvão. Isto é devido à suposição comumente feita de que o minério não se transforma e que o peso das cinzas é igual ao do minério original, considerando $P=100$ -cinzas. A suposição anterior é evidente quando se vê na literatura que a composição é dada em base seca e livre de cinzas.

No caso dos carvões minerais, a medição das cinzas é realizada mediante a queima de uma amostra de carvão em ambiente oxidante a temperaturas em torno dos 800 °C. O resíduo da queima é pesado e comparado com o peso da amostra inicial para dar a porcentagem das cinzas.

Como consequência do processo anterior vai existir uma diminuição de peso do minério devido à perda de H_2O de compostos hidratados, de CO_2 proveniente de carbonatos, de SO_2 proveniente da pirita e de outras substâncias inorgânicas que sofram alguma decomposição. Esta perda é muito importante no caso de carvões de alto teor de minério, podendo também ser significativa mesmo em carvões de baixo teor de minério.

Por outro lado, a suposição $P=100$ -cinzas, origina cálculos errados na análise elementar, já que neste caso deve-se considerar $P=100-M$.

Outro tipo de erros estão presentes nas medições de outras quantidades quando estas são feitas mediante processos de aquecimento a temperaturas superiores à decomposição do minério, por exemplo:

% voláteis, %C medindo CO_2 em ambiente oxidante a alta temperatura, %H medindo a quantidade de H_2O nas condições anteriores, etc. Nestes casos existiram contribuições do material mineral que em geral são ignoradas ao considerar que os dados obtidos são correspondentes sã ã parte orgânica.

b) Cálculo das porcentagens

Uma amostra de carvão seco estará constituída da forma seguinte:

$$\text{Carvão seco} = M + P + A,$$

onde M=minério; P=parte orgânica; A=água retida (que não pôde ser retirada no processo de secagem).

Se $A = 0$, então:

$$\text{Carvão seco} = M + P \quad \text{--- 1)}$$

Suponhamos que nos interessa a determinação da substância X do carvão. Sejam:

$$M = M_0 + M(X) \quad \text{--- 2)}$$

$$P = P_0 + P(X)$$

X podendo ser C, H, N, S, etc.* $M(X)$ e $P(X)$ são as quantidades que contribuem na medição de X (por exemplo, $M(\text{H})$ é a contribui-

* A formulação que está sendo desenvolvida permite a sua aplicação ã medição de qualquer quantidade X que possa ser escrita como $X = X_{\text{orgânica}} + X_{\text{minério}}$. Desta forma, X poderá ser também umidade, materiais voláteis, poder calorífico, etc.

ção da parte mineral ao hidrogênio que é medido na amostra, P(H) seria a correspondente da parte orgânica). A decomposição de M em M₀ e M(X), dependerá das condições em que a medição é realizada.

Desta forma teremos:

$$\%X_p = \frac{P(X)}{P} \times 100 \quad : \text{ porcentagem da componente } \text{--- 3)}$$

orgânica X em base seca e livre de minério.

$$\%X'_p = \frac{P(X)}{M + P} \times 100 \quad : \text{ porcentagem da componente } \text{--- 4)}$$

orgânica X em base seca.

$$\%X_m = \frac{M(X)}{M} \times 100 \quad : \text{ porcentagem do minério da } \text{--- 5)}$$

componente inorgânica X.

$$\%X_t = \frac{P(X) + M(X)}{P + M} \times 100 \quad : \text{ porcentagem } \underline{\text{total}} \text{ da com- } \text{--- 6)}$$

ponente X em base seca.

Como em geral as medições são feitas determinando primeiramente %X_t, veremos como determinar a partir desta o valor de %X_p. Usando 3), 5) e 6):

$$\%X_t = \frac{P(X) + M(X)}{P + M} \times 100 = \frac{(\%X_p)P + (\%X_m)M}{P + M} ,$$

assim:

$$\%X_p = \frac{(P + M)(\%X_t) - (\%X_m)M}{P} \quad \text{--- 7)}$$

e fazendo $P + M = 100$, as duas equações anteriores podem escrever-se como:

$$\%X_t = \%X_p + \frac{M}{100} (\%X_m - \%X_p), \text{ base seca} \quad \text{---- 8)}$$

e

$$\%X_p = \frac{100(\%X_t) - (\%X_m)M}{100 - M}, \text{ base seca e} \quad \text{--- 9)}$$

livre de minério

Da equação anterior, vemos que X_p pode ser conhecida corretamente se \bar{e} conhecida a quantidade de minério. Portanto, \bar{e} evidente que uma adequada análise do minério seja feita quando se deseja fazer uma correta descrição de materiais carbonosos contendo materiais minerais.

Além do mais, se temos que, para uma certa região de uma jazida as composições da parte orgânica e da parte mineral variam muito pouco ($\%X_p \sim \text{cte.}$ e $\%X_m \sim \text{cte.}$), o conhecimento de $\%X_t$ nos fornece o valor de M ou vice-versa.

Por outro lado, para uma determinada composição do minério, sempre existirá uma relação entre este e às suas respectivas cinzas. Desta forma as equações anteriores poder-se-ão escrever em função do teor de cinzas.

Isto poderá ser feito incluindo um certo fator de correção para a quantidade de cinzas. Este pode ser de dois tipos:

aditivo: $M = \text{cinzas} + r_c$

multiplicativo: $M = r_c \times \text{cinzas}$

(ou combinações dos dois tipos, quando os componentes das cinzas

sejam considerados separadamente).

Estes fatores de correção poderão ser calculados a partir do conhecimento da composição do minério presente e serão característicos para materiais carbonosos com a mesma composição do material mineral.

Assim, em função das cinzas teremos:

$$M + P = r_c \text{ cinzas} + P = 100 \quad \text{--- 10)}$$

e desta forma as eqs. 8) e 9) se transformam em:

$$\%X_t = \%X_p + \frac{r_c \text{ cinzas}}{100} (\%X_m - \%X_p), \text{ base seca --- 11)}$$

e

$$\%X_p = \frac{100(\%X_t) - \%X_m r_c \text{ cinzas}}{100 - r_c \text{ cinzas}}, \text{ base seca e li --- 12)}$$

vre de minério

Como exemplo ilustrativo, consideremos a determinação de %C em base seca e livre de minério para três amostras de carvão Leão Butiã que deram diferentes porcentagens de cinzas.

As medições de %C_t e de cinzas em base seca foram:

Amostra	%C _t	% cinzas
Leão Butiã I	20.0	65.0
Leão Butiã II	46.6	37.0
Leão Butiã III	54.9	25.0

Dos resultados obtidos na secção IId.3, tabela IX:

$$r_c = 1.12$$

$$\%C_m = 0.12$$

Supondo que a composição do minério nas três amostras é a mesma, para obter $\%C_p$ usamos a equação 12):

$$\begin{aligned} \%C_p &= \frac{100(\%C_t) - (\%C_m)r_c \text{ cinzas}}{100 - r_c \text{ cinzas}} \\ &= \frac{100(\%C_t) - 0.1344 \text{ cinzas}}{100 - 1.12 \text{ cinzas}}, \text{ (b.s.l.m)} \end{aligned}$$

Para comparação, também calcularemos os valores de $\%C'$ correspondentes ao teor de carbono em base seca e "livre de cinzas" por meio da fórmula:

$$\%C = \frac{100 (\%C_t)}{100 - \text{cinzas}}$$

de acordo com as suposições normalmente feitas. Os resultados estão mostrados na seguinte tabela:

Amostra	$\%C_p$	$\%C'$
I	73.2	57.1
II	79.5	73.9
III	76.2	73.2

Como pode ser observado, o erro cometido é apreciável, sendo maior para altos teores de minério.

ÂNGULOS CARACTERÍSTICOS NA REFLEXÃO DE ONDAS
ELETROMAGNÉTICAS.

A intenção deste apêndice é a de indicar as diferenças entre os vários ângulos característicos que são utilizados ao estudar refletividade de ondas eletromagnéticas em função do ângulo de incidência.

Temos cinco tipos de ângulos:

- 1) O ângulo de polarização ou ângulo de Brewster; θ_B , que é aquele para o qual $I_{\parallel}=0$, isto é, quando $k=0$. Neste caso teremos $n=\text{tg}\theta_B$
- 2) O ângulo que temos chamado θ_m , que é aquele para o qual a intensidade I_{\parallel} é mínima ($k \neq 0$), sem ser $I_{\parallel}=0$ que corresponderia ao caso anterior.
- 3) O ângulo principal, θ_p , que é aquele para o qual existe uma diferença de fase entre I_{\parallel} e I_{\perp} igual a $\pi/2$.
- 4) O ângulo de quase-polarização, θ_{qp} , que é aquele para o qual I_{\parallel} é um mínimo.
- 5) O ângulo crítico, θ_c , para o qual a reflexão é total (reflexão interna).

Em ocasiões, confusões são cometidas com relação aos pri-

meiros quatro ângulos. Assim temos que, curiosamente, Humphreys-Owen⁵⁹ na sua tentativa de fazer a diferenciação entre os três primeiros ângulos, chamou ao primeiro ângulo de polarização e a θ_m ângulo de Brewster, o que é incorreto, já que o nome foi dado em homenagem a David Brewster por ter dito que esse ângulo $I_{\parallel}=0$ (ver pág. 92), então $k=0$ e $n=\text{tg}\theta_B$. Um exemplo mais recente é o livro "Introduction to Modern Optics" de G.R.Fowles (Holt, Rinehart e Winston, Inc., 1968), que chama de θ_p ao ângulo θ_m .

O ângulo θ_B pode ser pensado como um caso especial de θ_m , isto é, quando $k=0$. Neste caso, também teríamos $\theta_B=\theta_{qp}$.

O ângulo principal, θ_p , só tem sentido quando $k \neq 0$, já que quando $k=0$, só acontece uma repentina diferença de fase em θ_B , passando de 0 para $0 < \theta < \theta_B$ a π para $90^\circ > \theta > \theta_B$, portanto, nunca sendo igual a $\pi/2$ que é o que define θ_p .

Que θ_m , θ_p e θ_{qp} são diferentes entre si pode ser ilustrado se examinarmos os valores que definem os ângulos anteriores nas curvas de refletividade para valores-dados de $N=n+ik$. Assim, por exemplo, se $N=1.701+i0.499$ vemos que:

$$\theta_m = 60^\circ; \theta_p = 61.16^\circ; \theta_{qp} = 60.90^\circ.$$

Uma das possíveis causas das confusões entre esses ângulos pode ser o fato de que quando $\theta_m \rightarrow 90^\circ$ ou quando $k \rightarrow 0$ estes três ângulos vão se aproximando. Por exemplo, para $N=3.38+i1.70$
 $\theta_m = 75^\circ; \theta_p = 75.39^\circ; \theta_{qp} = 75.36^\circ$
e para $N=1.731+i0.104$
 $\theta_m = 60^\circ; \theta_p = 60.06^\circ; \theta_{qp} = 60.04^\circ$

OBTENÇÃO DAS EQUAÇÕES QUE APROXIMAM OS VALORES DE $N = n + ik$ EM

FUNÇÃO DE θ_m E $r \equiv \frac{I_{||}(\theta_m)}{I_{\perp}(\theta_m)}$.

a) Aproximação para o coeficiente de extinção.

Consideremos as equações de Fresnel dadas nas páginas 91 e 92, (veja a figura 15) :

$$R_{||} = \frac{E_{||}^r}{E_{||}^i} = \frac{N \cos \theta - \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta}{N^2}}}{N \cos \theta + \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta}{N^2}}} \quad \text{---- 1)}$$

para polarização paralela ao plano de incidência, e

$$R_{\perp} = \frac{E_{\perp}^r}{E_{\perp}^i} = \frac{\cos \theta - N \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta}{N^2}}}{\cos \theta + N \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta}{N^2}}} \quad \text{---- 2)}$$

para polarização perpendicular. Suponhamos que

$$k \ll n \quad \text{---- 3)}$$

então:

$$N^2 = (n+ik)^2 = n^2 - k^2 + 2ink = n^2 + 2ink$$

e assim:

$$\frac{1}{N^2} \sim \frac{1}{n^2 + 2ink} = \frac{1}{n^2 \left(1 + \frac{2ik}{n}\right)}$$

$$\sim \frac{1}{n^2} \left(1 - \frac{2ik}{n}\right)$$

Considerando os radicais das equações 1) e 2):

$$\left(1 - \frac{\text{sen}^2\theta}{N^2}\right)^{1/2} \sim \left[1 - \frac{\text{sen}^2\theta}{n^2} + \frac{2ik\text{sen}^2\theta}{n^3}\right]^{1/2} \quad \text{---- 4)}$$

como $k \ll n$, podemos fazer

$$\text{tg}\theta_m = n \quad \text{---- 5)}$$

onde θ_m é o ângulo para o qual $I_{||} = R_{||}^* R_{||}$ tem o seu valor mínimo.

Se realizamos as medições em $\theta = \theta_m$, teremos para 4):

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{\text{sen}^2\theta_m}{N^2}\right)^{1/2} &\sim \text{sen}\theta_m \left(1 + \frac{2ik}{\text{tg}^3\theta_m}\right)^{1/2} \sim \\ &\sim \text{sen}\theta_m \left(1 + \frac{ik}{\text{tg}^3\theta_m}\right) \quad \text{---- 6)} \end{aligned}$$

onde usou-se a relação $(1+2x)^{1/2} \sim 1+x$ se $x \ll 1$, o que requer

que $\frac{1}{\text{tg}^2\theta_m} \ll 1$ ou $\theta_m \geq 45^\circ$ além da condição $k \ll n = \text{tg}\theta_m$.

Substituindo 6) em 1) para $\theta = \theta_m$ e simplificando:

$$R_{||} = \frac{ik\cos\theta_m \left(1 - \frac{1}{\text{tg}^2\theta_m}\right)}{2\text{sen}\theta_m + ik\cos\theta_m \left(1 + \frac{1}{\text{tg}^2\theta_m}\right)} \quad \text{---- 7)}$$

Agora bem, a quantidade que se mede experimentalmente é a intensidade $I_{||} = R_{||}^* R_{||}$. Então fazendo o produto e as simplificações necessárias obtemos:

$$I_{\parallel}(\theta_m) = \frac{k^2 (\operatorname{tg}^2 \theta_m - 1)^2}{4 \operatorname{tg}^6 \theta_m + k^2 (1 + \operatorname{tg}^2 \theta_m)^2} \quad \text{--- 8)}$$

da equação anterior podemos obter k^2 :

$$k^2 = \frac{4 \operatorname{tg}^6 \theta_m I_{\parallel}(\theta_m)}{(\operatorname{tg}^2 \theta_m - 1) - (\operatorname{tg}^2 \theta_m + 1)^2 I_{\parallel}(\theta_m)} \quad \text{--- 9)}$$

considerando que para $k \ll \operatorname{tg} \theta_m$ temos $I_{\parallel} \ll 1$

$$k^2 = \frac{4 \operatorname{tg}^6 \theta_m}{(\operatorname{tg}^2 \theta_m - 1)^2} I_{\parallel}(\theta_m) \quad \text{--- 10)}$$

Trabalhando da mesma forma com a equação 2) chegamos à equação para R_{\perp} :

$$R_{\perp} = \frac{(1 - \operatorname{tg}^2 \theta_m) - ik(\operatorname{tg} \theta_m + \frac{1}{\operatorname{tg} \theta_m})}{(1 + \operatorname{tg}^2 \theta_m) + ik(\operatorname{tg} \theta_m + \frac{1}{\operatorname{tg} \theta_m})} \quad \text{--- 11)}$$

Obtendo a expressão para $I_{\perp} = R_{\perp} \bar{R}_{\perp}$ e considerando novamente $k \ll \operatorname{tg} \theta_m$:

$$I_{\perp}(\theta_m) = \frac{(1 - \operatorname{tg}^2 \theta_m)^2}{(1 + \operatorname{tg}^2 \theta_m)^2} \quad \text{--- 12)}$$

Fazendo $r = \frac{I_{\parallel}(\theta_m)}{I_{\perp}(\theta_m)}$ e usando as equações 10) e 12) obtemos:

$$k^2 = \frac{4 \operatorname{tg}^6 \theta_m}{(\operatorname{tg}^2 \theta_m + 1)^2} r \quad \text{--- 13a)}$$

ou

$$k^2 = 4 \operatorname{tg}^2 \theta_m \operatorname{sen}^4 \theta_m r \quad \text{--- 13b)}$$

onde $\theta_m \geq 45^\circ$

O fato de que esta relação tenha sido obtida na suposição $k \ll n$ e funcione bem inclusive para valores $k > n$ (ver secção III c.2) pode ser atribuído ao termo $-(1 + \operatorname{tg}^2 \theta_m)^2 I_{..}$ na equação 9). Para $k \ll n$ esse termo é desprezível, e conforme k aproxima-se a n , a presença desse termo produz uma divergência acentuada entre o k exato e o dado por 9), o que felizmente não acontece quando é desprezado como foi feito na equação 10), utilizada na obtenção da expressão para k^2 .

b) Aproximações para o índice de refração:

Nos casos em que $k \ll n$, como foi dito anteriormente, é possível usar a relação de Brewster $n = \operatorname{tg} \theta_m$. Tendo em vista que obtivemos a expressão 13) que nos permite calcular valores de k quando $k \sim n$, seria desejável também contar com expressões adequadas para os casos em que k não é muito pequeno.

O procedimento foi diferente daquele utilizado para a obtenção do coeficiente de extinção. Foram tentadas várias expressões simples e a seguir serão descritas aquelas que resultaram

mais convenientes.

Supondo conhecidos k e θ_m , ($\theta_m \geq 45^\circ$), não foi possível obter uma única relação para n . Uma das equações adequadas foi a parábola:

$$k^2 = 4 \operatorname{tg} \theta_m (n - \operatorname{tg} \theta_m)$$

ou

$$n = \operatorname{tg} \theta_m + \frac{k^2}{4 \operatorname{tg} \theta_m} \quad \text{--- 14)}$$

A aproximação é suficientemente boa quando $\frac{k}{n} \leq 1.2$ e $k \leq 1.2$, como pode apreciar-se na figura 22, inclusive para valores pouco maiores que $k=1.2$ para os exemplos mostrados.

A relação que nos permite calcular n para valores de $k \geq 1.2$ foi obtida da seguinte forma: consideremos $n \sim k$, então $d = n^2 - k^2 \sim 0$, sendo assim, a equação 9) do capítulo III transforma-se em:

$$-2s^2 \operatorname{sen}^6 \theta + (3s^2 - s^4) \operatorname{sen}^4 \theta + 2s^4 \operatorname{sen}^2 \theta - s^4 = 0 \quad \text{--- 15)}$$

simplificando e substituindo $s = n^2 + k^2$ obtemos:

$$n = \left[\operatorname{tg}^2 \theta_m (3 - 2 \operatorname{sen}^2 \theta_m)^{1/2} - k^2 \right]^{1/2} \quad \text{--- 16)}$$

pode-se observar da figura 22 que quando $\frac{k}{n} \leq 1.2$ e $k \geq 1.2$, os valores obtidos para n da eq. 16) estão bastante próximos dos valores exatos e que funciona satisfatoriamente inclusive para valores $\frac{k}{n} > 2$ quando $\theta_m > 70^\circ$.

1. White D., Econ. Geol., 3, 292(1918).
2. Lapedes D.N., "Encyclopedia of Energy", McGraw Hill, 1976.
3. Nahuys J., Boletim Nº 38 do ITERS, Rio Grande do Sul, 1966.
4. Lowry H.H., editor, "Chemistry of Coal Utilization", volume suplementar, John Wiley and Sons, Inc., 1963.
5. Schopf J.M., Econ. Geol., 43, 207(1948).
6. Given P.H., Fuel, 39, 147(1960).
7. Mrozowski S., Carbon, 9, 97(1971).
8. González-H. Jesús, tese doutorado, UNICAMP, 1980.
9. Pereira A.P., Primeiro Congresso Brasileiro do Petróleo, Rio de Janeiro, 1978.
10. International Petroleum Encyclopedia, 1977, citada na ref. 9.
11. Ministério das Minas e Energia, "Balanço Energético Nacional", 1978.
12. Peel R.B., Luengo C.A., I Congresso Brasileiro de Energia, 1978.
13. Peel R., The Chemical Engineer, nº 337, 1978.
14. Peel R., Díaz J.S.V., Luengo C.A., Fuel, 58, 298(1979).
15. Wallace P.R., Phys. Rev., 71, 622(1947).
16. Reynolds W.N., "Physical Properties of Grafite", Elsevier, London, 1968.
17. Hull A.W., Phys. Rev., 10, 661(1917); 20, 113(1922).
18. Debye P., Scherrer P., Phys. Rev. Z., 18, 291(1917).
19. Warren B.E., Phys. Rev., 59, 693(1941).
20. Bisco J., Warren B.E., J. Appl. Phys., 13, 364(1942).

21. Baker C., Carbon, 7, 293(1969) e referências neste artigo.
22. Pauling L., Proc. Nat. Acad. Sci. (USA), 56, 1646(1966).
23. Mukherjee D.K., Chowdehury P.B., Fuel, 55, 4(1976).
24. Walter Jr. P.L., Shelef M., Anderson R.A., Chem. and Phys. of Carbon, 4, 287(1968) e referências.
25. Schneider W.D., Luengo C.A., Int. J. of Energy Research, 2, 123(1978).
26. Gluskoter H.J., Fuel, 44, 285(1965).
27. Miller R.N., Yarzab R.F., Given P.H., Fuel, 58, 4(1979).
28. Strong F.C., Anal. Chem., 24, 338(1952).
29. Sutherland, Fellgett, Willis, The Ultra-fine Structure of Coals and Cokes, B.C.U.R.A., 1943.
30. Cannon C.G., Sutherland G.B.B.M., Trans. Farad. Soc., 41, 279(1945).
31. Cannon C.G., Sutherland G.B.B.M., Nature, 156, 240(1945).
32. Gordon R.R., Adams W.N., Jenkins G.I., Nature, 170, 317(1952).
33. Friedel R.A., Pelipetz M.G., J. Op. Soc. Am., 43, 1051(1953).
34. Bergman, Huck, Karweil, Luther, Brennstoff-Chem., 35, 175(1954).
35. Gordon R.R., Adams W.N., Pitt G.J., Watson G.H., Nature, 174, 1098(1954).
36. Brown J.K., J. Chem. Soc., (England), 744(1955).
37. Brown J.K., J. Chem. Soc., (England), 752(1955).
38. Brown J.K., Hirsch P.B., Nature, 175, 229(1955).
39. Painter P.C., Coleman M.M., Fuel, 58, 301(1979).
40. Holt B.J., Díaz J.S.V., Huber J.G., Luengo C.A., Rev. Bras. Fís., 8, (1978).

41. Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, 1964.
42. Sadtler Res. Labs., "The Standar Spectra", Philadelphia.
43. Minerais como ilita e montmorilonita, quase sempre presentes nos carvões, apresentam fracas bandas de absorção nesta frequência.
44. Kinney C.R., Doucette E.I., Nature, 182, 785(1958).
45. Elofson R.M., Can. Jour. Chem., 35, 926(1957).
46. Nemanich R.J., Lucovsky J., Solin S.A., Solid State Comm., 23,117(1977).
47. Friedel R.A., Appl. Opt., 2, 1109(1963).
48. Bowman R., Freriks I.L.C., Fuel, 59, 315(1980).
49. Painter P.C., Snyder R.W., Pearson D.E., Kwong J., Fuel, 59, 282(1980).
50. Kmetko E.A., Phys. Rev., 812, 456(1951).
51. Arantes D., comunicação privada, UNICAMP.
52. Friedel R.A., Science, 130, 220(1959); Nature, 179, 1237(1957).
53. Huntjens F.J., Van Krevelen D.W., Fuel, 33, 88(1954).
54. Ergun S., McCartney J.T., Walline R.E.; Nature, 187, 1014(1960).
55. Foster P.J., Howart C.R., Carbon, 6, 719(1968).
56. Van Krevelen, Schuyer J., "Coal Science"., Elsevier, 1957.
57. McCartney J.T., Ergun S., Jour. Op. Soc. Am., 52, 197(1962).
58. Born Marx, Emil Wolf, "Principles of Optics", 4a. Edição, Pergamon Press, 1970.
59. Humphreys-Owen S.P.F., Proc. Phys. Soc. (London), 77, 949(1961).

60. González-H. Jesús, comunicação privada, UNICAMP.
61. Philip H.R., Phys. Rev., B16, 2896(1977).
62. Drude P., Ann. Physik, 32, 584(1887).
63. Jacobs F.S., Sargent M., Scott J.F., Scully M.O., (editores), "Physics of Quantum Electronics", Vol. 2, pág. 286, Addison-Wesley, 1975.
64. Porto S.P.S., Wood D.L., Jour. Op. Soc. Am., 52, 251(1962).
65. Loudon R., Adv. Phys., 13, 423(1964).
66. Tuinstra F., Koenig J.L., Jour. Chem. Phys., 53, 1126(1970).
67. Friedel R.A., Carlson G.L., Chem. Ind., 40, 1128(1971), idem, Fuel, 51, 194(1972).
68. Brillson L.J., Burstein E., Maradudin A.A., Stark T., "Physics of Semimetals and Narrow Gap Semiconductors", editado por Carter e Bate, Pergamon, 1971, página 187.
69. Nakamizo M., Kammereck R., Walker Jr. P.L., Carbon, 12, 259(1974).
70. Nathan M.I., Smith Jr. J.E., Tu K.N., Jour. App. Phys., 45, 2370(1974).
71. Tsu R., González-H. J., Hernández-C. I., Luengo C.A., Solid State Comm., 24, 809(1977).
72. Kittel C., "Introduction to Solid State Physics", 5a. edição, John Wiley and Sons, Inc., 1976.
73. Mani K.K., Ramani R., Phys. Stat. Sol. (b), 61, 659(1974)
74. Niclow R., Wakabayashi N., Smith H.G., Phys. Rev., B5, 4951(1972).
75. Yoshimori A. Kitano Y., Jour. Phys. Soc. Jap., 11, 352(1956).

76. Young J.A., Koppel J.U., Jour. Chem. Phys., 42, 357(1965).
77. Nakamizo M., Honda H., Inagaki M., Carbon, 16, 281(1978).
78. Tsu R., González-H. J., Hernández-C. I., Solid State Comm., 27, 507(1978).
79. Damen T.C., Leite R.C.C., Porto S.P.S., Phys. Rev. Lett., 14, 9(1965).
80. Lau C.L., Dresselhauss M.S., Phys. Rev., B21, 3635(1980).
81. Tobin M.C., "Laser Raman Spectroscopy", Wiley-Interscience, 1971.
82. Nemanich R.J., Solin S.A., Solid State Comm., 23,417(1977).
83. Sato Y., Kamo, Setaka N., Carbon, 16, 279(1978).
84. Ver por exemplo:
Lim E.C. (editor), "Molecular Luminescence", W.A. Benjamin, Inc., 1969.
Szigeti G. (editor), Procc. Int. Conf. on Luminescence (1966), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968.