

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

Propriedades Estruturais e Elétricas dos
Carvões Minerais Brasileiros

Por: Jesús González Hernández

Orientador:

Professor Carlos Alberto Luengo

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

CAMPINAS, S. P. 1980

Aos meus pais

Francisca e

Pablo

ÍNDICE

	Página
Lista de tabelas	v
Lista de figuras	vi
Agradecimentos	x
Resumo	xii
Abstract	xiv
I INTRODUÇÃO	1
a) . Carvões minerais	3
b) . Carvão vegetal	15
c) . Modelos estruturais para materiais carbonosos	18
d) . Teoria das propriedades elétricas dos materiais carbonosos	32
e) . Objetivos do presente trabalho	38
II DETALHES EXPERIMENTAIS	40
a) . Difração de raios-X a alto ângulo	41
b) . Difração de raios-X a baixo ângulo	45
c) . Resistividade elétrica	50
III RESULTADOS EXPERIMENTAIS	57
a) . Difração de raios-X a alto ângulo	58

	em amostras naturais e carboniza- das até 3000 °C	
	b) . Difração de raios-X a baixo ângulo em amostras naturais e carboniza- das até 2000 °C	70
	c) . Resistividade elétrica de amostras naturais e carbonizadas até 2000°C	79
IV	DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	94
	a) . Estabelecimento de um modelo es- trutural microscópico para os carvões brasileiros, a partir das experiências de difração de raios-X	96
	b) . Resistividade elétrica	111
	c) . Projeções futuras	129
	Apêndice I	133
	Apêndice II	142
	Referências	146

LISTA DE TABELAS

Tabelas		Página
I	Composição química elementar dos carvões utilizados. Base seca e livre de cinzas	6
II	Análise imediata dos carvões utilizados	6
III	Elementos constituintes da parte mineral dos carvões estudados	7
IV	Tamanho médio das partículas grafiticas em carvões naturais e tratados termicamente	68
V	Distância média entre dois planos vizinhos - em uma partícula grafitica	69
VI	Diâmetro médio de poro em carvões naturais e tratados termicamente	72
VII	Valor da "energia de ativação" no processo de condução eletrônica para as amostras carbonizadas	124

LISTA DE FIGURAS

Figura - Parte I	Página
1 Vetores base que definem a posição dos átomos em uma estrutura turbostática	21
2 Geometria do difratômetro utilizado	44
3 Câmara utilizada na difração de raios-X a baixo ângulo	46
4 Disposição dos contatos elétricos utilizados nas amostras com resistividade menor do que $10^2 \Omega\text{-cm}$	54
5 Difração de raios-X para o carvão de Charqueadas natural e tratado termicamente as temperaturas de 350 e 1500°C	59
6 Difração de raios-X para o carvão de Charqueadas tratado termicamente a 2000 e 3000°C	60
7 Espectro "ESCA" para o carvão natural de Charqueadas	63
8 Espectro "ESCA" para o carvão de Charqueadas natural e tratado termicamente a 1000 e 3000°C	65
9 Difração de raios-X para o carvão de Illinois	67

	nº 6 natural e tratado termicamente	
10	Gráfico de Guinier para as amostras naturais	71
11	Gráfico de Guinier para o carvão vegetal tratado termicamente	73
12	Gráfico de Porod para os carvões naturais	75
13	Area Superficial Interna(ASI) vs teor de carbono para as amostras naturais	76
14	ASI vs temperatura de carbonização para o carvão de Charqueadas, North Dakota e carvão vegetal	78
15	Resistividade elétrica vs ASI e vs teor de carbono para as amostras naturais	80
16	Resistividade elétrica vs temperatura de carbonização para as amostras estudadas	82
17	Resistividade elétrica vs tempo de exposição ao ambiente úmido para o carvão de Charqueadas	85
18	Resistividade elétrica vs quantidade de água absorvida para o carvão de Charqueadas	87
19	Resistividade elétrica em função da temperatura (77 a 300°K) para o carvão natural de Char	90

	queadas	
20	Resistividade elétrica em função da temperatura (77 a 300°K) para o carvão de Charqueadas tratado termicamente	91
21	Resistividade elétrica em função da temperatura (77 a 300°K) para o carvão de North Dakota tratado termicamente	92
22	Resistividade elétrica em função da temperatura (77 a 300°K) para o carvão vegetal tratado termicamente	93
23	Diâmetro médio do poro vs temperatura de carbonização para os carvões estudados	103
24	Modelo estrutural proposto para carvão natural e tratado termicamente	109
25	Modelo utilizado para o cálculo da energia de carga	122
26	Rede cubica de partículas grafiticas esféricas	125
27	Comportamento da energia de ativação para o processo de condução com a fração do volume ocupada pelas partículas grafiticas	127
28	Perfil da intensidade do feixe primário ao longo da sua altura, durante as experiências de difração a baixo ângulo	135

29	Analizador de carbono, hidrogênio e cinzas, para materiais carbonosos. (construído de acordo com as normas da ASTM)
----	---

144

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Carlos A. Luengo, orientador da presente tese, pela eficiente e decisiva ajuda para a conclusão da mesma.

A Raphael Tsu pelas inúmeras sugestões recebidas, sobretudo na fase inicial do trabalho.

A Iris L. C. Torriani pelo apoio dispensado e em particular pelas discussões e sugestões na parte de difração de raios-X. Agradeço também as facilidades encontradas para a utilização dos laboratórios do grupo de cristalografia.

A Isaac Hernández Calderón pelas discussões cotidianas.

A Boris F. O'Donovan pela sua ajuda nas medidas de resistividade elétrica.

Aos amigos do grupo "carvão" que indireta ou diretamente contribuíram para este trabalho.

A Feliciano Sánchez Sinencio e Elias López Crúz - pela ajuda na interpretação das medidas de resistividade elétrica.

A Marcio D'Olne Campos pelas facilidades para a utilização do laboratório onde foram realizadas as experiências de resistividade elétrica.

A V. S. Sundaram e Rita por ajudarem nas experiências

cias de ESCA.

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

A Sidival Dias e Francisco J. X. de Carvalho do departamento de Materiais do Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento do Centro Técnico Aero Espacial - S. J. dos Campos, pela ajuda oferecida durante a carbonização das amostras a altas temperaturas.

A Aldo Craievich pelas úteis observações. A L.M. Falicov por suas sugestões.

A J. Ellis Ripper, Carlos Arguello, Navin Patel e John D. Rogers pelo seu apoio durante a minha estadia - na Unicamp.

Resta-me agradecer à FINEP, responsável pelo financiamento desta pesquisa, através do contrato UNICAMP/FINEP/IF:615/CARVÃO.

Ao Consejo Nacional de Ciencia e Tecnologia de México e ao CNPq pela ajuda econômica brindada durante a realização deste trabalho.

Ao Centro de Investigación e Estudios Avanzados do Instituto Politecnico Nacional de México pelo apoio oferecido para a realização dos estudos realizados nesta-Universidade.

RESUMO

A estrutura de carvões minerais brasileiros, naturais e tratados termicamente, foi estudada com as técnicas de difração de raios-X a alto e baixo ângulo. As amostras naturais inicialmente amorfas apresentaram uma evolução até um estado ordenado induzido por tratamentos térmicos a altas temperaturas (de 500 a 3000 °C). A estrutura das amostras carbonizadas a temperaturas superiores a 2000 °C é similar àquela que possuem os grafites policristalinos - comerciais.

A matriz carbonosa dos carvões tratados a várias temperaturas foi parametrizada microscopicamente em termos da teoria desenvolvida por Warren para materiais com estruturas turbostáticas. Os tamanhos de "partícula grafítica" encontrados são da ordem de 50 Å. O material carbonoso é poroso, com diâmetros de poro da ordem de 10 Å determinados a partir da aplicação da teoria de Guinier e com áreas superficiais internas da ordem de 100 m²/g derivadas segundo o método sugerido por Porod.

Estudos das propriedades de transporte eletrônico realizaram-se em carvões naturais e tratados termicamente até 2000 °C. A resistividade elétrica a temperatura ambiente dos carvões naturais (10¹⁰ Ω-cm) diminuiu até doze ordens de magnitude quando estas amostras foram carbonizadas a

2000 °C. Este último fato foi atribuído, de acordo com os resultados das experiências de difração de raios-X a mudanças irreversíveis na estrutura do material.

Medidas da resistividade elétrica em função da temperatura (entre 77 e 300°K) nos carvões naturais foram interpretadas em termos do modelo sugerido por Mott para a condução eletrônica de materiais que não possuem estrutura cristalina.

Carvões tratados termicamente, segundo os estudos de difração, estão constituídos por pequenas partículas com estrutura grafítica isoladas pelos poros. Medidas de resistividade em função da temperatura (entre 77 e 300°K) nestas amostras, indicam que o mecanismo de condução para campos elétricos pequenos consiste, primeiramente, na criação de portadores termicamente ativados, envolvendo - transferência de carga entre partículas inicialmente neutras, e, depois, no arrasto dos portadores no campo elétrico aplicado. A transferência de carga entre partículas vizinhas ocorre por tunelamento. A dependência da resistividade " ρ " com a temperatura " T " observada nas amostras analisadas foi exponencial do tipo $\ln \rho \sim A/\sqrt{T}$ onde " A " é uma constante que depende da estrutura da amostra.

ABSTRACT

Inspection of X-ray diffraction patterns revealed that the amorphous structure of brazilian natural coals evolve towards a more ordered state after heat treatment at high temperatures. The structure of samples carbonized in vacuum above 2000 °C is similar to that of commercial graphite.

The microscopic particles with graphitic structure which characterized the carbonaceous matrix of heat treated samples were parametrized in terms of Warren's theory for random layer structures.

The pore diameter and Internal Surface Area were used in order to characterize the porosity of natural and heat treated samples, according with Porod's theory.

Electronic transport studies were carried out on natural and carbonized coals. The room temperature electrical resistivity of natural coals ($\sim 10^{10}$ Ω-cm) decreased almost twelve orders of magnitude after heat treated in vacuum at 2000 °C. This was attributed, as suggested by the X-ray data to irreversibles changes in the coal structure.

Resistivity measurments at low temperatures (77 to 300 °K) in natural coal samples, showed that the temperature dependence of the conductivity at low applied field was of the type predicted by Mott for non-crystalline materials.

Heat treated coals, according to our diffraction data are formed by small particles ($\sim 50 \text{ \AA}$). Resistivity measurements from room temperature down to 77°K in these samples indicated that the conduction process at low applied fields is characterized by thermally activated charge carriers involving charge transfer between initially neutral particles and also by the drift velocity of these charges in an applied field. The mechanism of charge transfer between particles is tunneling. The temperature dependence of the electrical resistivity " ρ " was of the type, $\ln \rho \sim A/\sqrt{T}$ where "A" is a constant depending on the sample structure.

I - INTRODUÇÃO

	Página
a). Carvões minerais	3
a.1 . Origem e descrição	3
a.2 . Áreas de utilização no Brasil	7
a.3 . Importância dos materiais inertes nos carvões brasileiros em processos de utilização	12
b). Carvão vegetal	15
b.1 . Aspecto e composição	15
b.2 . Áreas de utilização no Brasil	17
c). Modelos estruturais para materiais carbono- sos	18
c.1 . Estrutura turbostática em materiais- carbonosos	19
c.2 . Estrutura porosa. Importância nos mate- riais carbonosos	25
c.3 . Métodos utilizados para a caracteriza- ção de estruturas porosas	26
c.4 . Teoria de Guinier para a difração de raios-X a ângulos pequenos. Determina- ção dos tamanhos de poro	28

c.5 . Análise de Porod para o cálculo da Área Superficial Interna	30
d). Teoria das propriedades elétricas dos materiais granulares	32
d.1 . Estrutura eletrônica de grafites e materiais carbonosos	32
d.2 . Modelos de condutividade elétrica propostos anteriormente para <u>sis</u> temas carbonosos e para alguns <u>ma</u> teriais granulares	33
e). Objetivos do presente trabalho	38

I. INTRODUÇÃO

a). Carvões minerais

a.1 . Origem e descrição

A acumulação de plantas em épocas remotas com condições ambientais favoráveis e que foram, posteriormente, afetadas por diferentes agentes físicos e químicos deram origem à formação do carvão mineral (1).

O carvão mineral é constituído, por uma parte orgânica e outra inorgânica. A primeira consiste de uma mistura de compostos químicos contendo carbono, hidrogênio e oxigênio, junto com pequenas quantidades de enxôfre e nitrogênio.

Em coexistência com a parte orgânica encontra-se a parte inorgânica, que é fundamentalmente formada por compostos de silício, alumínio, ferro e cálcio, com pequenos traços de outros elementos como titânio, sódio, magnésio e potássio.

As diferenças nos materiais vegetais que deram origem ao carvão mineral, assim como o seu grau de decomposição natural sobretudo nas primeiras etapas de sua formação, definiram os vários componentes petrográficos conhecidos como macerais, (assim chamados pela sua analogia com os minerais nas rochas inorgânicas). A ação posterior de pressões das capas terrestres e aquecimentos contínuos, causaram os diferentes estados

metamórficos nos quais existe atualmente.

Para indicar o grau de carbonização natural, no carvão mineral, utiliza-se a palavra inglesa "rank" (escala, graduaçao), que será usada sem tradução, por não ter sido encontrado um termo adequado e conveniente. O "rank" do carvão aumenta gradualmente desde o lignito até o antracito, existindo dois estados intermediários: o sub-betuminoso e o betuminoso.

Existem vários métodos de classificação de carvão, sendo alguns deles baseados no conteúdo de carbono, outros na relação entre carbono e matéria volátil, poder calorífico, na análise elementar e até em suas características petrográficas. O método utilizado nos EUA é aquele estabelecido pela American Society for Testing Materials (ASTM), que usa como base o carbono fixo e a sua relação com o material volátil para os carvoes de alto "rank" e o poder calorífico para os de baixo "rank". Na Inglaterra são utilizados o material volátil em base seca sem a parte mineral e o poder coqueificante.

As propriedades físicas e químicas mudam como consequência do estado metamórfico no qual existem, por exemplo:

- O conteúdo de carbono varia de 65% em um lignito a 98% em um antracito, entretanto o hidrogênio (o oxigênio) cai de 6% (20%) até 2% (2%).
- A refletividade aumenta com o incremento dos compostos aromáticos na amostra.

- A densidade aumenta continuamente ao aumentar o "rank".
- A resistividade elétrica varia desde os limites isolante-semicondutor (baixo "rank") até semimetal-metal (alto "rank").

Os macerais são comumente divididos em três grupos: a vitrinita, exinita e inertinita (2). Estes podem ser identificados por microscopia, refletividade e outras técnicas de análise, sendo que as suas propriedades físico-químicas são marcadamente diferentes, embora estas diferenças tornem-se menores em carvões de alto "rank".

A vitrinita, é o maceral que existe em maior quantidade e o mais consistente em suas propriedades, podendo ser isolado facilmente para seu estudo. Geralmente é este componente que define as propriedades do carvão.

As amostras utilizadas neste trabalho, foram caracterizadas de acordo com as normas da ASTM. A análise elementar da parte orgânica é mostrada na tabela I. Os resultados das análises de cinzas, voláteis, umidade e enxofre são detalhados na tabela II. Note-se que os resultados para cinzas são bem maiores nos carvões das jazidas de Charqueadas, Candiota e Leão Butiã.

TABELA I

carvão	tipo	% C *	% H *	% C **	% H **
Charqueadas	Sub-betuminoso	49	3.4	77	5.0
Illinois nº6	Sub-betuminoso	64	5.5	71	6.0
Pennsylvania	Betuminoso	80	6.3	84	6.7
Noth Dakota	Lignito	61	5.0	65	5.5
Candiota	Sub-betuminoso	41	3.5	73	6.4

* base seca

** base seca e livre de minerais

TABELA II

carvão	tipo	cinzas wt %	voláteis wt %	umidade wt %	enxofre wt %
Candiota	Sub-betuminoso	54	33	6.0	0.5
Charqueadas	Sub-betuminoso	40	21	6.5	0.3
Leão Butiã	Sub-betuminoso	65	24	4.0	0.6
Noth Dakota	Lignito	10-13	56	20.0	0.6
Illinois nº6	Sub-betuminoso	8.5-9.5	42	7.0	2.9
Pennsylvania	Betuminoso	5.2-6.0	62	2.0	0.8

A composição das cinzas destes carvões foram objeto de um estudo mais rigoroso, usando a técnica de Espectroscopia de Foto-elétrons para Análise Química (ESCA) . Os resultados daquelas determinações são agrupados na Tabela III(3) . Silica e alumina foram os compostos mais abundantes.

Tabela III

carvão	componentes das cinzas (wt%)						
	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 (3)	10 (2)	10 (5)
Leão Butiã	----	37 (4)	49 (3)	1.0 (3)	3 (1)	8 (4)	---
North Dakota (lignito)	6 (1)	11 (2)	9 (3)	---	57 (6)	----	6 (3)
Illinois nº 6 (sub-betuminoso)	1.7 (.6)	28 (2)	35 (2)	5 (1)	5 (1)	6 (3)	7 (4)
Pennsylvania (betuminoso)	---	28 (1)	41 (2)	3.0 (3)	7 (1)	10 (2)	11 (5)

a.2 . Áreas de utilização no Brasil

O carvão mineral constitui a maior reserva fóssil do planeta. As estimativas indicam um total de 22 trilhões (22x10¹²) de toneladas, das quais aproximadamente 600 bi-

lhões (600×10^9) poderiam ser recuperadas em condições econômicas favoráveis. Comparativamente isto equivale a 3 trilhões de barris de petróleo, i.e., mais de cinco vezes as reservas mundiais conhecidas deste último.

Apesar da abundância de carvão no mundo, a sua utilização como fonte de energia e matéria prima apresenta desvantagens em comparação com combustíveis líquidos e gasosos. A sua natureza sólida e as dificuldades de extração e manuseio contribuíram fortemente para torná-lo pouco atrativo em relação a outras fontes de energia.

No Brasil, até 1977 as reservas verificadas somaram um total de 20 bilhões de toneladas. As principais jazidas - estão localizadas no sul de Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. As minas em exploração atualmente nestes lugares são as de Candiota, Charqueadas e Leão Butiá e constituem em volta de 70% das reservas totais do país.

Em novembro de 1976, segundo fontes da Petrobrás(4), as reservas energéticas brasileiras não renováveis obedeciam à seguinte distribuição:

-- carvão mineral	: 92.3 %
-- xisto a céu aberto	: 2.9 %
-- urânio não associado ..	: 2.9 %
-- petróleo	: 1.5 %
-- gás natural	: 0.4 %

Estas reservas somam 6.9 bilhões de toneladas de petróleo-equivalente contribuindo o carvão com 6.3 bilhões.

É portanto óbvio, que o carvão nacional deve ser considerado em qualquer programa de desenvolvimento de novas fontes de energia no Brasil.

Do ponto de vista de utilização diversificada, torna-se conveniente transformar o carvão em produtos líquidos e gasosos por serem mais facilmente adaptáveis aos perfis atuais de consumo. Entretanto ao compararmos o carvão com outros combustíveis líquidos e gasosos, verifica-se que a sua relação Hidrogênio/Carbono (H/C) é muito baixa, o que traz como consequência uma limitação natural na quantidade de líquidos e gases que podem ser obtidos diretamente do carvão.

As dificuldades para o processamento do carvão brasileiro são particularmente acentuadas pelos altos teores de material mineral, em geral na faixa de 30 a 50%. Os carvões brasileiros são do tipo sub-betuminoso e portanto, inadequados à produção de coque siderúrgico em coqueiras convencionais.

Contudo, o carvão brasileiro tem sido usado predominantemente para fins siderúrgicos nos altos fornos a coque em adição ao carvão importado em proporções variáveis (atualmente 20%), vindo em segundo lugar a geração de energia em usinas termoelétricas.

Algumas possibilidades de utilização diversificada do carvão brasileiro estão sendo já exploradas. Mencionaremos en

tre outras, as originadas através de processos como:

Combustão

Carbonização

Liquefação (hidrogenação)

Gaseificação

Combustão

A combustão ou queima direta é a forma mais simples de utilização do carvão e já é praticada há algum tempo no Brasil, principalmente na geração de energia elétrica no Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Em princípio não há qualquer dificuldade na utilização dos carvões brasileiros, na geração de vapor e energia elétrica. Algumas das termoelétricas brasileiras operam já com carvões que possuem de 40 a 50% de material inorgânico.

O processo de combustão em leito fluidizado vem sendo intensamente pesquisado no exterior e também no Brasil pela CIENTEC e a UNICAMP, onde protótipos de caldeiras de dimensões reduzidas encontram-se em operação (5).

Carbonização

Na carbonização ou pirólise direta, o carvão mineral

é aquecido a temperaturas acima de 400°C , na ausência de ar, liberando os seus componenetes voláteis, dando lugar a produção de compostos gasosos e líquidos. Estes últimos representados pelo alcatrão que refinado, constitue parte de diversas matérias primas intermediárias importantes como compostos orgânicos alifáticos, fenóis e piche. Do processo resulta ainda um resíduo sólido que, dependendo das características coqueificáveis ou não do carvão, poderá ter utilização na produção de eletrodos, acetileno, na redução de minérios, etc.

Para os carvões brasileiros, o emprego da carbonização só deverá ser viabilizada através do seu beneficiamento prévio, já que o alto teor de minerais no resíduo produzido pela carbonização dificulta sua utilização.

Liquefação

Na liquefação, o carvão moído é misturado com solventes originados no próprio processo e com gases ricos em hidrogênio, (ou diretamente com gás hidrogênio). A suspensão é alimentada em reatores a elevadas temperaturas (400°C) e pressões (200 Atm), onde o carvão é hidrogenado, elevando a sua relação H/C até aquela próxima dos combustíveis líquidos e gasosos.

No Brasil, as iniciativas relacionadas com hidrogenação são ainda incipientes. Pesquisas em escala de laboratório

rio estão sendo realizadas na UNICAMP e na COPPE/UFRJ e visam o desenvolvimento de processos de hidrogenação adequados aos carvões brasileiros.

Gaseificação

Na gaseificação, o hidrogênio é incorporado ao carvão pela sua reação com vapor de água a temperaturas elevadas e a pressões que dependem do processo utilizado. Através desta tecnologia o carvão pode ser usado para a produção de gás combustível de poder calorífico baixo, gás de síntese, gás redutor ou gás de poder calorífico médio.

No Brasil, as iniciativas relativas a empreendimentos de gaseificação de carvão estão sendo conduzidas pela PETROBRÁS, prevendo-se a implantação de uma unidade de síntese de amônia a partir do carvão do Leão no Rio Grande do Sul. Prevê-se ainda a construção de unidades de geração do gás combustível de baixo poder calorífico em Santa Catarina.

a.3 . Importância dos materiais inertes nos carvões brasileiros em processos de utilização

Os carvões minerais de alto teor de material mineral são normalmente utilizados na Índia e na África do Sul. A presença do material inorgânico, traz consigo problemas ineren-

tes durante o seu processamento, tais como a erosão da maquinaria utilizada e poluição ambiental. Estes problemas são mais sérios ainda quando é utilizado carvão com alto teor de minério.

Algumas reações químicas como gaseificação e hidrogenação dependem fortemente da composição e estrutura do carvão. Recentemente foi sugerido (6,7) que materiais tais como óxidos de ferro, titânio, etc., frequentemente encontrados na parte inorgânica podem acelerar reações de hidrogenação de sólidos carbonosos.

Uma série de amostras de carvões brasileiros de alto teor de minério das minas de Candiota, Charqueadas e Leão Butiã, foram hidrogenados a altas temperaturas e pressões. Paralelamente amostras de carvões de baixo teor de minério, como: betuminoso de Pennsylvania, sub-betuminoso de Illinois e lignito de North Dakota, foram processados em idênticas condições.

Os resultados indicaram que os carvões de alto teor de minério, apresentaram reatividades maiores que as amostras de baixo teor utilizadas como controle (7). Isto sugere que a reação de hidrogenação pode ser catalisada pelos próprios constituintes da parte mineral.

Neste trabalho apresentam-se resultados de análise com raios-X para carvões tratados termicamente a temperaturas similares às utilizadas em condições de processamento. Os re-

sultados documentam algumas das transformações estruturais -
dos materiais minerais induzidas pelos tratamentos térmicos.

b). Carvão vegetal

b.1 . Aspecto e composição

Geralmente o carvão vegetal conserva a estrutura da madeira da qual foi gerado, caso a carbonização seja lenta e a baixas temperaturas (menores que 500°C). Sendo esta muito rápida, a estrutura será parcial ou totalmente destruída, devido à saída brusca dos gases.

Um bom carvão vegetal tem a seguinte composição, quando carbonizado a temperaturas da ordem de 500°C .

carbono	84.5%
hidrogênio	2.5%
oxigênio	4.4%
minério	1.2%
água	7.5%

Desde o ponto de vista de composição elementar, esta tabela indica-nos que o carvão vegetal carbonizado aproximadamente a 500°C , é similar ao carvão mineral de baixo teor de minério.

Tanto as proporções dos elementos antes mencionados - como a natureza das ligações químicas entre eles podem variar dependendo do tipo da madeira utilizada na produção do carvão.

A água e a parte mineral são de grande importância pois um bom carvão não deverá ter nem mais de 3% de minério e nem mais de 8% de água (combinada ou livre).

Quanto ao carbono, vimos que ele não era o único constituinte do carvão. Sua proporção torna-se cada vez maior, quanto maior for a temperatura de carbonização. Assim:

carvão obtido a	250°C	contém	65%	de carbono
"	"	"	300°C	" 73% " "
"	"	"	400°C	" 80% " "
"	"	"	1500°C	" 96% " "

A importância do carbono é que quanto maior for a sua proporção, maior será o poder calorífico do carvão.

Os outros elementos que acompanham o carbono decrescem, à medida que aumenta a temperatura de carbonização. Assim:

a	250°C	a proporção destes elementos é	1/2	do peso total
"	300°C	"	"	" 1/3 " " "
"	400°C	"	"	" 1/20 " " "
"	1500°C	"	"	" 1/100 " " "

b.2 . Áreas de utilização no Brasil

O Brasil é um dos maiores produtores de carvão vegetal no mundo. A maior parte deste carvão se destina à indústria siderúrgica, onde funciona como redutor e combustível. Exclusivamente para uso siderúrgico, a contribuição do carvão vegetal ao consumo brasileiro de energia primária foi de 3.2%.

Antes da instalação do primeiro forno a coque em Volta Redonda em 1946, o Brasil tinha toda sua produção siderúrgica baseada no carvão de madeira que foi diminuindo sua participação no total produzido, passando a 55% em 1961 e atingindo o mínimo de 36% em 1966.

c). Modelos estruturais para materiais carbonosos

Muitos métodos físicos e químicos têm sido usados na tentativa de se caracterizar a microestrutura dos diferentes carvões naturais e tratados termicamente (8). Estes materiais atraíram considerável atenção, particularmente nos anos 50 e embora avanços notáveis tenham sido realizados até agora, devido a sua complexa estrutura, ainda existem múltiplas dificuldades na interpretação de alguns resultados obtidos com técnicas convencionais.

Ainda que a correlação entre as altas reatividades e o teor de minerais observada ao hidrogenar amostras de carvões brasileiros sugira a existência de efeitos catalíticos, diversas experiências de caracterização foram realizadas e outras continuam-se realizando em uma tentativa de estabelecer uma ampla evidência experimental. Assim, estudos de espalhamento Raman, difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, microsonda eletrônica e ESCA forneceram informações consideráveis sobre a composição, morfologia e estruturas químicas dos compostos orgânicos e inorgânicos destes carvões.

A possibilidade do emprego do espalhamento Raman, para determinar o estado de agregação da parte orgânica de amostras naturais, foi sugerida pela semelhança encontrada nos espectros de difração de raios-X entre carvão mineral e alguns policristais de grafite. Os resultados obtidos utilizan-

do esta técnica, sugerem que nos carvões minerais existem regiões com estrutura molecular similar à observada nos polí-cristais de grafite (9,10).

c.1 . Estrutura turbostática em materiais carbonosos.

Teoria de Warren

O trabalho de Warren (11) publicado em 1941, mostra o desenvolvimento de uma teoria geral, que permite interpretar o padrão de difração de raios-X dos materiais que possuem uma estrutura a base de planos aproximadamente paralelos e equi-distantes, sem simetria de translação e sem nenhuma orienta-ção ao respeito da normal aos planos; este tipo de estrutura é chamado de "estrutura turbostática". Normalmente, esta es-trutura é ilustrada da forma seguinte: imagine um maço de ba-ralho jogado em cima de uma mesa; as cartas do baralho, fica-rão uma em cima da outra, sem nenhuma orientação especial e de modo geral deslocadas uma ao respeito da outra. Neste exem-plo, cada carta do baralho corresponderia a um dos planos da estrutura turbostática.

De acordo com o modelo de Warren, o esquema de repeti-ção em cada plano é definido pelos vetores de translação $a_1 a_2$. A separação entre planos é dada pelo vetor a_3 , perpendi-cular a a_1 e a_2 . Então a posição do átomo n na célula $m_1 m_2$, no plano m_3 será dada pelo vetor:

$$R_m^n = m_1 a_1 + m_2 a_2 + m_3 a_3 + r_n + \delta m_3 a_1 + \epsilon m_2 a_2 \quad (I-1)$$

onde r_n é o vetor de base para os átomos de tipo n , e δ e ϵ têm valores completamente arbitrários, observe figura 1.

Na aproximação de ondas planas, a intensidade de radiação difratada em unidades eletrônicas será:

$$I = \sum_{n,m} f_n [\exp \{ (2\pi i / \lambda) (S - S_0) \cdot R_m^n \}] \quad [\text{complexo conjugado}] \quad (I-2)$$

onde S_0 e S definem respectivamente as direções do feixe primário e do difratado.

Colocando R_m^n na expressão (I.2), e realizando a soma-tória sobre n e m , a intensidade difratada "I" por um material com estrutura turbostática, pode ser escrita da seguinte forma:

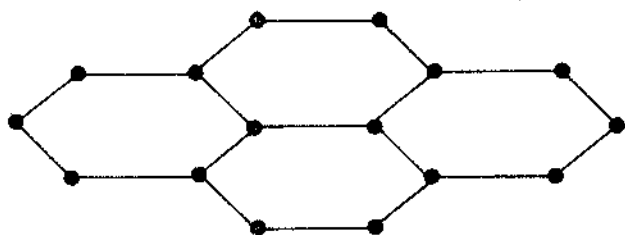
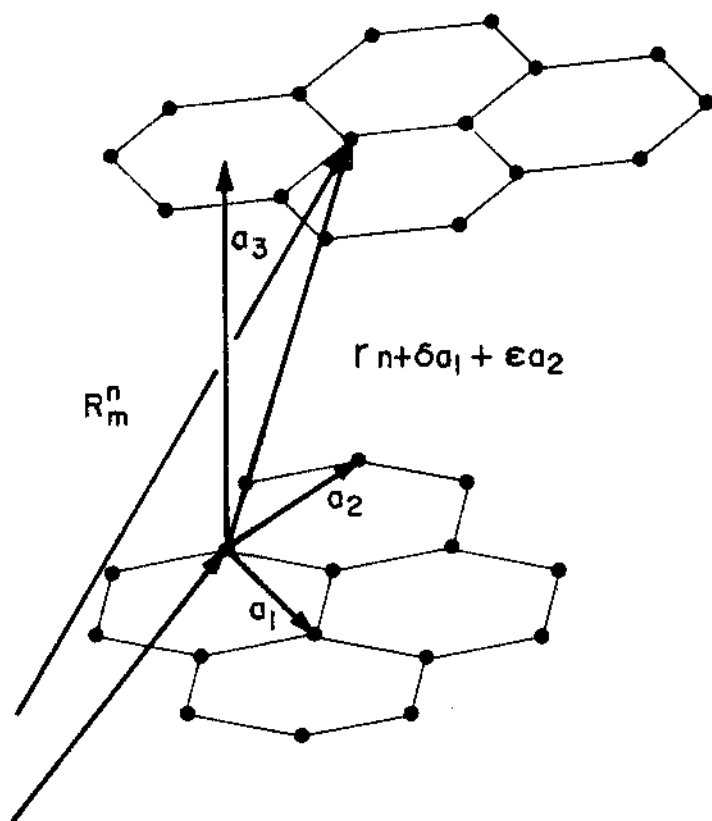
$$I = F^2 \frac{\sin^2(\pi/\lambda) (S - S_0) \cdot N_1 a_1}{\sin^2(\pi/\lambda) (S - S_0) \cdot a_1} \times \frac{\sin^2(\pi/\lambda) (S - S_0) \cdot N_2 a_2}{\sin^2(\pi/\lambda) (S - S_0) \cdot a_2} \times$$

$$[\sum_{m_3} \exp \{ (2\pi i / \lambda) (S - S_0) \cdot (m_3 a_3 + \delta m_3 a_1 + \epsilon m_3 a_2) \}] \quad (I-3)$$

onde $N_1 a_1$ e $N_2 a_2$ são as dimensões dos planos, assumindo estes com forma de paralelogramos, e F é o fator de estrutura, defi

FIGURA 1

**Vetores base que definem a posição
dos átomos em uma estrutura turbostática**



nido por:

$$F = \sum_n f_n \exp [(2\pi i/\lambda) (S-S_0) \cdot r_n] \quad (I-4)$$

A diferença entre a expressão para a intensidade difratada por um material cristalino e aquela para materiais com estrutura turbostática é que no último caso existe o fator de fase, indicado entre colchetes na expressão (I-3).

Se h e k , definidos pelas relações de Laue

$$(S-S_0) \cdot a_1 = h\lambda \quad \text{e} \quad (S-S_0) \cdot a_2 = k\lambda$$

são ambos zero, a eq. (I-3) é independente da desordem do sistema e assume a forma usual de uma reflexão cristalina, ou seja:

$$I = F^2 \frac{\sin^2(\pi/\lambda) (S-S_0) \cdot N_1 a_1}{\sin^2(\pi/\lambda) (S-S_0) \cdot a_1} \times \frac{\sin^2(\pi/\lambda) (S-S_0) \cdot N_2 a_2}{\sin^2(\pi/\lambda) (S-S_0) \cdot a_2} \times$$

$$\times \frac{\sin^2(\pi/\lambda) (S-S_0) \cdot N_3 a_3}{\sin^2(\pi/\lambda) (S-S_0) \cdot a_3} \quad (I-5)$$

se h e k não são zero, as fases do fator na somatória sobre m_3 são completamente arbitrárias, assim a radiação difratada - por planos individuais será completamente incoerente, não se

obtendo portanto, a distribuição de intensidades normalmente observada nas reflexões cristalinas.

Da relação (I.3) a intensidade para um plano individual é dada por:

$$I_{hk} = F^2 \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(S-S_0) \cdot N_1 a_1}{\sin^2(\pi/\lambda)(S-S_0) \cdot a_1} \times \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(S-S_0) \cdot N_2 a_2}{\sin^2(\pi/\lambda)(S-S_0) \cdot a_2} \quad (I-6)$$

O padrão de difração de materiais com estrutura turbotática consistirá de acordo com o discutido acima, de dois tipos de reflexões: i) reflexões cristalinas do tipo (00 ℓ) e, ii) reflexões bidimensionais do tipo (hk0). Não haverá reflexões do tipo (hk ℓ).

Para obter a distribuição exata da intensidade da radiação difratada originada por uma reflexão do tipo (hk0), é somada a contribuição de todos os planos, considerando todas as suas orientações espaciais igualmente prováveis.

Uma vez obtida esta distribuição de intensidades, as dimensões dos planos (L_a) podem ser calculadas da largura média (B) das bandas (hk0) obtidas no padrão de difração, por meio da seguinte relação:

$$L_a = \frac{1.84\lambda}{B \cos\theta} \quad (I-7)$$

Onde 2θ é o ângulo de difração e λ o comprimento de onda da radiação usada.

A dimensão (L_c) de um grupo de planos paralelos, na direção perpendicular aos planos, pode ser estimada da equação de Scherrer (12), a qual permite o cálculo do tamanho da partícula, a partir da largura média (B) das linhas quando estas originaram-se de uma reflexão cristalina ordinária. A relação que define esta lei, é dada por:

$$L_c = \frac{0.89\lambda}{B \cos\theta} \quad (I-8)$$

Os primeiros estudos de difração de raios-X realizados em materiais carbonosos (13), foram interpretados em termos da teoria estabelecida por Laue (14) para materiais cristalinos. A posição das bandas observadas correspondeu aproximadamente à posição das reflexões (002), (100), (110) e (004) de uma estrutura haexagonal, característica do grafite monocristalino. Reflexões em três dimensões não foram observadas.

A análise das transformadas de Fourier das curvas de difração mostrou que a distribuição de átomos vizinhos é exatamente igual à observada em um plano individual de uma estrutura grafítica (54).

Estudos posteriores (15) em substâncias orgânicas carbonizadas a altas temperaturas, indicam que a estrutura destes carvões é constituída por planos nos quais os átomos formam -

uma rede hexagonal (planos aromáticos) tipo grafite, justapostos em forma aproximadamente paralela e equidistante. Neste caso, também não foram observadas reflexões tridimensionais, o que sugere orientações arbitrárias dos planos aromáticos ao respeito da sua normal. Esta estrutura pelas suas características é semelhante à estrutura turbostática descrita por Warren (11).

Mais recentemente, diferentes autores (16,17) tem parametrizado, com sucesso, os resultados de difração obtidos em diferentes materiais carbonosos, em termos da teoria de Warren. De acordo com esta, o tamanho efetivo dos planos pode ser calculado na direção (hk0) sempre que estiver presente no padrão de difração, a linha correspondente ao conjunto de planos que definem essa direção.

c.2 . Estrutura porosa. Importância nos materiais carbonosos

A alta porosidade na maioria dos materiais carbonosos é causada pela orientação arbitrária das grandes moléculas que os constituem.

A estrutura dos poros no carvão mineral e vegetal têm grande importância pois é através destes pequenos condutos que os reagentes devem passar durante as reações químicas, ou os

gases durante o mecanismo de adsorção ou absorção. Os resultados destes processos são, evidentemente, influenciados pela estrutura dos poros, como: o número de poros por unidade de volume, diâmetro do poro, etc..

O poder absorvente do carvão é devido a sua grande porosidade. Daí suas aplicações práticas como desinfetante e descorante.

A porosidade de um material é caracterizada, usualmente, pelos seguintes parâmetros: O tamanho médio e densidade de poros e a Área Superficial Interna (ASI) devida à estrutura porosa.

c.3 . Métodos utilizados para a caracterização de estruturas porosas

Vários trabalhos que analisam a microestrutura de carvões naturais e tratados termicamente têm sido realizados. - Rosalind Franklin (18) pesquisou sistematicamente a porosidade de alguns materiais carbonosos naturais e também a sua evolução com a temperatura de carbonização. O método utilizado aproveitou medidas da densidade de massa em hélio, água e metanol.

Dubinín (19,20) mediante a técnica de adsorção de gases utilizando vários adsorventes e empregando diferentes misturas gasosas, demonstrou que com este método é possível esti

mar o volume ocupado pelos poros e a ASI da amostra analisada. Esta técnica é baseada nos trabalhos preconizados por Nelson e Eggertsen (21) e consiste fundamentalmente na medida da quantidade do gás adsorvido, quando a mistura gás-amostra é submetida a diferentes pressões, com temperaturas apropriadas.

Resultados de adsorção, realizados por vários autores (22,23) em materiais carbonosos têm levado a interpretações contraditórias. A medida da ASI, com esta técnica parece depender do tipo de gás empregado. Experiências com moléculas inertes (24), tais como nitrogênio, oxigênio e argônio deram valores para a ASI muito menores daqueles esperados de acordo com a estrutura do carvão analisado. Por outro lado, estudos com moléculas polares (25) como água, CO_2 e álcool mostraram ASI até 30 vezes maiores que as obtidas em amostras similares quando gases inertes foram utilizados.

Mais recentemente, a técnica de difração de raios-X a baixo ângulo tem sido usada para estudar a estrutura de materiais não cristalinos, mas que possuem flutuações na sua densidade eletrônica.

Estudos de difração para ângulos pequenos foram introduzidos quando desejou-se caracterizar materiais nos quais distâncias maiores do que $10\text{\AA}$, definem a "periodicidade" da sua estrutura, como é o caso de alguns polímeros e proteínas. Por exemplo, com a radiação K_α do cobre, para "parâmetros de rede" de $100\text{\AA}$, o ângulo de difração é igual a 0.45° . Radiação

difratada para ângulos desta ordem é difícil de ser analisada com os difratômetros convencionais.

Tem sido observado experimentalmente que certos materiais apresentam uma intensa difração para ângulos menores - que aproximadamente 2° , sem produzir a difração usual, devida à cristalinidade da rede. As primeiras observações são devidas a Krishnamurti (26) em alguns tipos de carbono vítreo e outras substâncias, todas elas tendo em comum a característica de serem constituídas por partículas de tamanhos microscópicos. Atualmente é sabido que a difração para ângulos pequenos, está relacionada à existência de heterogeneidades na matéria, sendo estas de dimensões comparáveis a algumas dezenas o comprimento de onda da radiação utilizada.

c.4 . Teoria de Guinier para a difração de raios-X a ângulos pequenos. Determinação dos tamanhos de poro

De acordo com a teoria de Guinier (27), um sistema de partículas idênticas, orientadas arbitrariamente no espaço e com uma densidade eletrônica uniforme, apresentará uma potência difratada para ângulos pequenos, dada pela relação:

$$I(h) = N \Delta \rho^2 v^2 \exp(-h^2 R^2 / 3) \quad (I-9)$$

onde $h = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 2θ é o ângulo de difração, N o número de partículas por cm^3 e v o volume das partículas. $\Delta\rho$ representa a diferença na densidade eletrônica entre as partículas e a matriz que as contém. Geometricamente, os centros dispersores estão caracterizados pelo raio de giro " R ", definido pela expressão:

$$R^2 = \int_V \frac{r^2 dv}{v} \quad (\text{I-10})$$

A dependência do tamanho dos centros dispersores com o padrão de difração, pode ser ilustrada com um modelo simples como o descrito a continuação.

Se consideramos uma partícula irradiada por um feixe de raios-X, todos os elétrons serão fontes de ondas difratadas. A diferença de fase " φ " entre dois raios difratados em pontos separados, uma distância " r " é dada por $2\pi/\lambda (r \sin \theta) = \varphi$, onde 2θ é o ângulo de difração. De acordo com a relação anterior as ondas difratadas para ângulos de difração suficientemente pequenos, terão interferência destrutiva mínima, já que a sua diferença de fase será praticamente zero. Quando o ângulo de difração aumenta a diferença de fase torna-se significativa, incrementando-se assim, a interferência destrutiva. A amplitude da onda difratada será zero quando a interferência destrutiva seja máxima, isto ocorrerá para $\varphi = \pi$ ou equivalentemente quando o ângulo de difração for da ordem de λ/D , onde

$D(=2r)$ é aproximadamente o tamanho da partícula; demonstrando assim como o padrão de difração para baixo ângulo oferece um método para se obter as dimensões das partículas. Este método é aplicável somente para partículas com tamanhos situados dentro de certos limites. Se D for muito grande, a radiação difratada será produzida para ângulos tão pequenos que serão inacessíveis experimentalmente mas, se ao contrário, D for muito pequeno, da ordem do comprimento de onda da radiação utilizada, a radiação difratada ocorrerá para ângulos altos e a sua intensidade será fraca. Pode ser mostrado (27) que a difração a baixo ângulo é praticamente independente da "ordem a curto-alcance" ou estrutura interna das partículas, dependendo somente da forma e dimensão das mesmas.

c.5 . Análise de Porod para o cálculo da Área Superficial Interna (ASI)

Porod no seu trabalho publicado em 1951 (28), mostrou que para valores suficientemente grandes de $h(= \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda})$, o valor da ASI (S) da fase dispersora em um sistema binário, aproxima-se da quantidade $h^2 I(h)/2\rho^2$, onde $I(h)$ é a intensidade difratada e " ρ " a diferença na densidade eletrônica entre os centros dispersores e a matriz que os contêm, matematicamente esta lei pode ser escrita da forma:

$$S = \lim_{h \rightarrow \infty} \frac{h^4 I(h)}{2\pi\rho^2} \quad (\text{I-11})$$

Esta relação é válida mesmo em sistemas nos quais a distribuição do tamanho das inhomogeneidades não é uniforme (58).

d). Teoria das propriedades elétricas dos materiais granulares

d.1 . Estrutura eletrônica de grafites e materiais carbonosos

É de importância desenvolver um modelo satisfatório para a estrutura eletrônica dos materiais carbonosos, não somente para entender as suas propriedades elétricas e magnéticas, como também para compreender melhor o seu comportamento químico.

A condutividade elétrica em grafites e nos materiais carbonosos, tem sido atribuída à sua estrutura molecular (71), formada por planos com estrutura hexagonal, nos quais as ligações entre átomos de carbono consistem; i) uma ligação simples tipo σ , simétrica com respeito à direção C-C e localizada nesta região, e ii) um enlace π entre orbitais p_z , perpendicular ao plano dos átomos. Devido à superposição entre estes orbitais, os elétrons π que neles participam, ficam deslocados e portanto ligados ao plano com menor energia que os correspondentes aos enlaces σ . A existência destes elétrons móveis definem as propriedades elétricas dos materiais carbonosos e grafites.

Cálculos realizados por Wallace (29) para uma rede infinita, mostraram que ao longo dos planos, o grafite é um se-

micondutor com uma energia de ativação zero. Por esta razão a resistividade nesta direção, medida a temperatura ambiente, é praticamente metálica ($5 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$), enquanto que na direção perpendicular aos planos é aproximadamente de $3 \Omega\text{-cm}$ (71), como resultado desta grande anisotropia, nos grafites e materiais carbonosos, a corrente flue preferencialmente ao longo dos planos.

No trabalho realizado por Akamatu (30), em compostos aromáticos de diferente peso molecular, foi mostrado que a resistividade deste tipo de substâncias, depende tanto do número de anéis benzênicos condensados em uma molécula, como também do arranjo em que são encontrados. As resistividades medidas variam desde 10^7 até $10^{10} \Omega\text{-cm}$, em compostos com menos de 10 anéis benzênicos por molécula. As substâncias com menor peso molecular mostraram sistematicamente resistividades maiores.

d.2 . Modelos de condutividade eletrônica propostos - anteriormente para sistemas carbonosos e para alguns materiais granulares

De acordo com estudos recentes (16,17), a estrutura dos materiais carbonosos é constituída por partículas microscópicas, as que possuem uma estrutura semelhante àquela do grafite. Este tipo de estrutura, pelo seu caráter discreto é

chamada de "estrutura granular". Existem outros tipos de materiais artificiais com estruturas semelhantes, como: i) filmes finos de metal evaporado e ii) metais granulares. A seguir são apresentados brevemente os principais modelos propostos anteriormente para o transporte eletrônico nestes materiais granulares.

Materiais carbonosos

Nos anos 50, o grupo dirigido por Mrozowski (31) propôs um modelo que explicava satisfatoriamente algumas propriedades elétricas dos materiais carbonosos, usando os conceitos da teoria de bandas, originalmente desenvolvidos para semicondutores cristalinos. Contudo, a aplicação da teoria de bandas nos materiais carbonosos é duvidosa, porque assume que a estrutura carbonosa é contínua. Esta suposição não seria válida para os carvões onde as partículas com estrutura grafítica provavelmente estariam isoladas. Neste modelo é assumido também, que a transferência de carga entre as partículas ocorre através de ligações entre átomos de carbono periféricos de duas partículas vizinhas. Ao longo destas cadeias (C-C) os portadores passarão através de barreiras de menor potencial.

Estudos mais recentes como os realizados por Kupperman (32) em filmes finos de carbono evaporado, que de acordo com a análise do padrão de difração de raios-X possuem uma es

estrutura semelhante ao resto dos materiais carbonosos, indicaram que o mecanismo de condução para temperaturas baixas ocorre por tunelamento assistido termicamente através de barreiras de potencial que separam estados localizados. Kupperman - encontrou que a dependência da condutividade (σ) com a temperatura foi do tipo $\ln \sigma \sim T^{-1/4}$ para temperaturas na faixa de 4 a 20°K, sendo que para temperaturas maiores o comportamento - foi do tipo $\ln \sigma \sim T^{-1}$.

Hamilton et al (33) sugeriram um modelo mais complexo. Segundo eles, as amostras carbonosas são estruturalmente anisotrópicas mas, existem cadeias compridas ou regiões conectadas por átomos onde a condutividade será alta, provavelmente metálica, e a transferência de carga entre estas cadeias - seria por saltos (hopping process). Neste trabalho foi observado que a condutividade aumenta com a temperatura sendo, portanto, termicamente ativada; mas a dependência do $\ln \sigma$ com a temperatura foi mais próxima a $T^{-1/2}$ do que a T^{-1} .

A dependência exata da condutividade elétrica com a temperatura dos materiais carbonosos é de relevante importância. O uso de resistências de carbono, como termômetros secundários, a baixas temperaturas (34), é preferido por sua alta sensibilidade, seu baixo calor específico e suas reduzidas dimensões.

As resistências de carbono são semicondutores que a baixa temperatura, apresentam um comportamento aproximadamen-

te exponencial, do tipo $\ln \rho \propto A/T$, porém quando uma grande precisão é requerida, não é possível utilizar uma fórmula tão simples como a anterior e assim, recorre-se a expressões empíricas mais complicadas e que de um modo geral são válidas para um determinado tipo de resistências e para uma determinada faixa de temperaturas.

Em geral a função proposta por Balcombe (38):

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(A/T)^{1/C} \quad (I-12)$$

descreve o comportamento da resistividade em função da temperatura, o valor de "C" depende do tipo de resistência.

Comportamentos como o descrito pela relação (I-12) já foram observadas. Mott (35), verificou que a dependência da resistividade com a temperatura de alguns materiais amorfos - pode ser expressa pela relação (I-12) com o valor da constante "C" igual a quatro. O modelo por ele desenvolvido, propõe que a temperaturas suficientemente baixas e para campos elétricos pequenos, o mecanismo de condução eletrônica ocorre por tunelamento assistido termicamente, através de barreiras de potencial separadas por estados localizados.

Metais granulares

O mecanismo de condução em filmes metálicos finos, foi

estudado por Goter (36). Estes, quando a sua espessura é menor do que $\sim 100\text{\AA}$, estão formados por partículas metálicas - discretas depositadas em um substrato isolante. O processo de condução nestes materiais, consiste primeiramente, na criação de portadores termicamente ativados envolvendo transferência de carga entre partículas inicialmente neutras, e depois, na velocidade de arrastro dos portadores em um campo elétrico uniforme. A transferência de carga entre partículas ocorre por tunelamento. O modelo para a condução eletrônica sugerido por Goter, propõe uma dependência exponencial entre a resistividade e a temperatura.

Materiais granulares, preparados por "co-sputtering" simultâneo de um metal (Ni, Pt ou Au) e um isolante (SiO_2 ou Al_2O_3) são materiais compostos, cuja estrutura e propriedades elétricas dependem da fração do volume ocupado pelo metal. Frações menores do que 40% normalmente originam estruturas nas quais pequenas partículas de metal encontram-se dispersas em um meio dielétrico contínuo formado pelo isolante.

Neste sistema como nos filmes metálicos, o transporte elétrico é devido ao tunelamento dos elétrons entre partículas vizinhas. A dependência da resistividade com a temperatura foi do tipo (37)

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(b/T) \quad (\text{I-13})$$

e). Objetivos do presente trabalho

Neste trabalho são apresentados e discutidos resultados obtidos nos diferentes carvões quando analisados com as técnicas de Difração de Raios-X, Difração de raios-X a baixo ângulo, ESCA e resistividade elétrica.

Os dados obtidos por difração de raios-X, são parametrizados em termos da teoria desenvolvida por Warren (11) para materiais com estrutura turbostática. Os tamanhos de partícula calculados das relações 1.7 e 1.8, são mostrados em diferentes tabelas e em forma gráfica nos próximos capítulos.

O método baseado na teoria estabelecida por Guinier (27) é utilizado para estimar o tamanho médio do poro em amostras de carvão natural e a sua evolução com a temperatura, nas amostras tratadas termicamente.

A Área Superficial Interna (ASI) dos carvões aqui estudados, é analisada de acordo com a teoria proposta por Porod (28). Os resultados obtidos neste trabalho, observaram uma boa concordância com os obtidos por outros autores, em amostras similares e utilizando técnicas diferentes.

Com base nos resultados de difração de raios-X, é proposto um modelo estrutural microscópico para a matriz carbonosa das amostras estudadas. Considerando este modelo, é sugerido o mecanismo de condução eletrônica tanto nos carvões naturais como nos tratados termicamente. Foram realizadas medidas

da resistividade elétrica a temperatura ambiente e em função da temperatura (77 a 300°K), para estabelecer evidências experimentais sobre o processo de transporte eletrônico aqui proposto.

II - DETALHES EXPERIMENTAIS

Página

a) . Difração de raios-X a alto ângulo	41
b) . Difração de raios-X a baixo ângulo	45
c) . Resistividade elétrica	50
c.1 . Preparação das amostras	50
c.2 . Técnicas de medida e contactos elétricos	51
c.3 . Resistividade elétrica a baixa temperatura	55

a). Difração de raios-X a alto ângulo

Três tipos de carvão foram estudados com a técnica de difração de raios-X:

- i). Carvão mineral de alto teor de minério, amostras representativas deste tipo de carvão foram das minas de Charqueadas, Candiota e Leão Butiã no Rio Grande do Sul.
- ii). Carvão mineral de baixo teor de minério, das jazidas de Pennsylvania, North Dakota e Illinois nº 6 no Estados Unidos da América.
- iii). Carvão vegetal obtido pela carbonização da madeira de eucalipto.

As amostras estudadas com esta técnica, foram previamente moídas e passadas por uma peneira de 200 mesh.

A medida da intensidade do feixe difratado foi realizada com um difratômetro Philips; este aparelho, como a maioria dos difratômetros comerciais na atualidade, tem o seu sistema ótico no plano horizontal. O difratômetro empregado nestas experiências é constituído pelas seguintes unidades:

- | | |
|-----------------------------------|-----------|
| a. gerador de raios-X | (Philips) |
| b. goniômetro horizontal | " |
| c. sistema de contagem e registro | " |

Foi usado como fonte de raios-X um tubo de cobre. Para separar a linha $\text{CuK}\alpha$ de feixe primário, foi usado um filtro de Níquel, esta última linha com um comprimento de onda de $(1.54\text{\AA})$. O difratômetro foi operado em todas as experiências com uma potência de 1 Kw (25 mA e 40 Kvolts). As velocidades típicas de varredura no goniometro foram de $0.5^\circ/\text{min}$ na escala 2θ .

O sistema de fendas utilizado para controlar a divergência do feixe de raios-X, tanto no plano do difratômetro - (plano horizontal) como no perpendicular a este (plano vertical), consistiu de cinco fendas, montadas sobre suportes fixos próprios do difratômetro.

As fendas tipo soller " S_1 " e " S_2 " (figura 2) foram usadas para controlar a divergência do feixe no plano vertical.

As fendas F_1 , F_2 e F_3 tem a finalidade de controlar a divergência do feixe no plano horizontal. A abertura selecionada na fenda monocromadora " F_2 " foi de 0.1 mm.

O sistema de detecção consiste de um contador de cintilação acoplado a um analisador de altura de pulsos. Os resultados podem ser coletados em um registrador e/ou impressos numericamente pela impressora.

Em todos os espectros, a intensidade parasita (background) foi subtraída, sendo que a sua contribuição principal foi a radiação espalhada no sistema colimador e a difratada -

pelo suporte, onde foram colocadas as amostras durante as medidas.

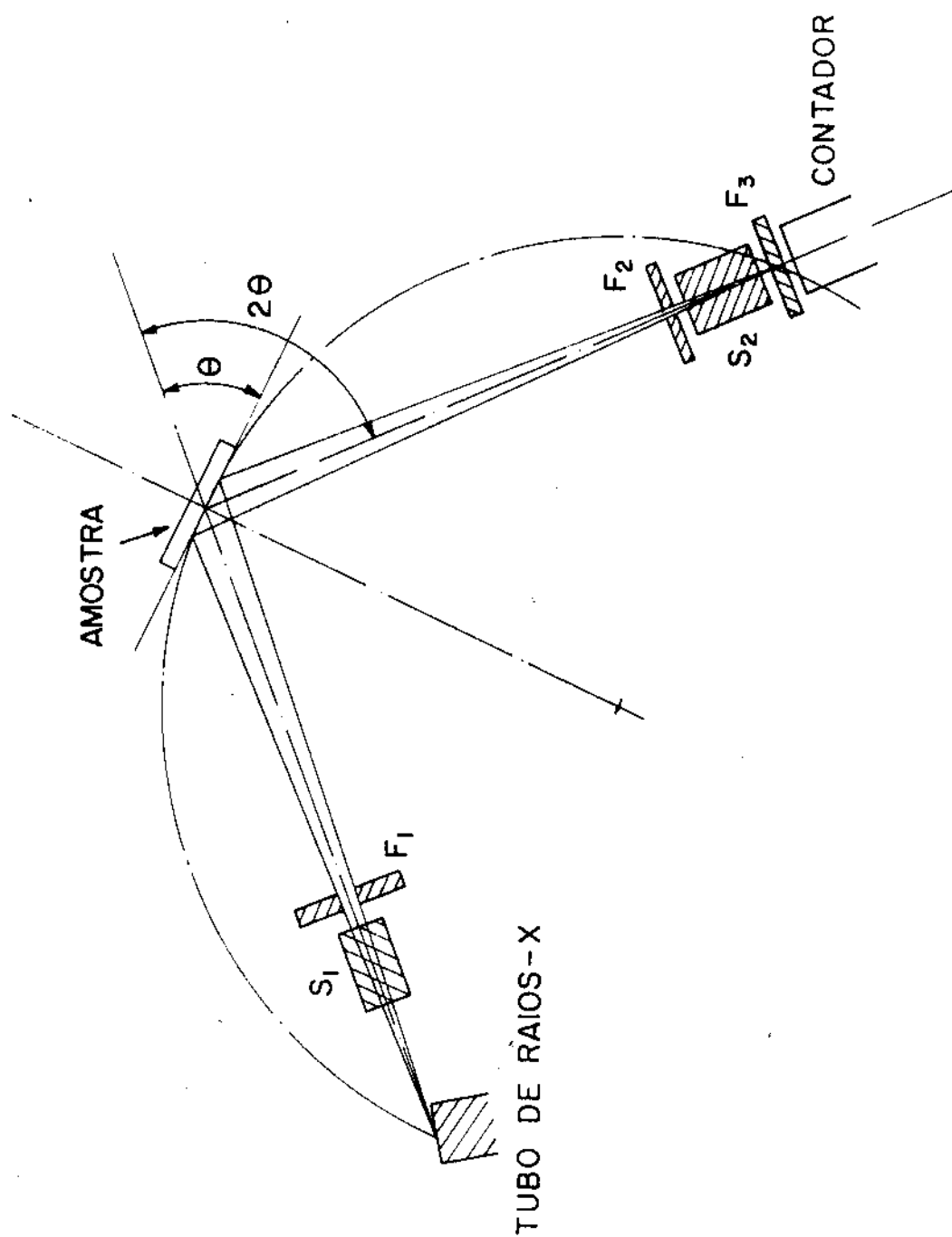
A largura de linha das reflexões observadas, devido a fatores instrumentais, foi fixada no valor obtido para um monocristal de grafite fornecido pela Union Carbide e medido em condições experimentais similares.

As amostras de carvão mineral das diferentes jazidas, assim como o carvão vegetal, foram tratadas termicamente sob vácuo (carbonizadas) a diferentes temperaturas nas condições seguintes: Na faixa de 500 a 1000°C foram carbonizadas dentro de um tubo de quartzo em um forno de resistência. Para temperaturas entre 1000 e 2000°C foi usado um forno de vácuo com resistência de nióbio, sendo a velocidade média de aquecimento de aproximadamente 5°C/minuto. Para temperaturas de carbonização até 2000°C, o tempo que as amostras ficaram expostas à temperatura desejada foi de 2 horas.

Um forno de arco com atmosfera de argônio foi utilizado para carbonizar as amostras a 3000°C. A velocidade de aquecimento neste caso foi maior que a acima mencionada e as amostras ficaram expostas à temperatura máxima a intervalos de 10 minutos.

FIGURA 2

Geometria do difratômetro de
braço horizontal, utilizado nas experiênci
as de difração a baixo ângulo.



b). Difração de raios-X a baixo ângulo

Com esta técnica foram estudados os três tipos de carvão já citados: carvões minerais de alto e baixo teor de minerais e carvão vegetal. Estudos sistemáticos foram realizados em amostras naturais e carbonizadas a diferentes temperaturas. As amostras das jazidas de Charqueadas e North Dakota serão considerados neste trabalho como representativas dos carvões de alto e baixo teor de minério, respectivamente.

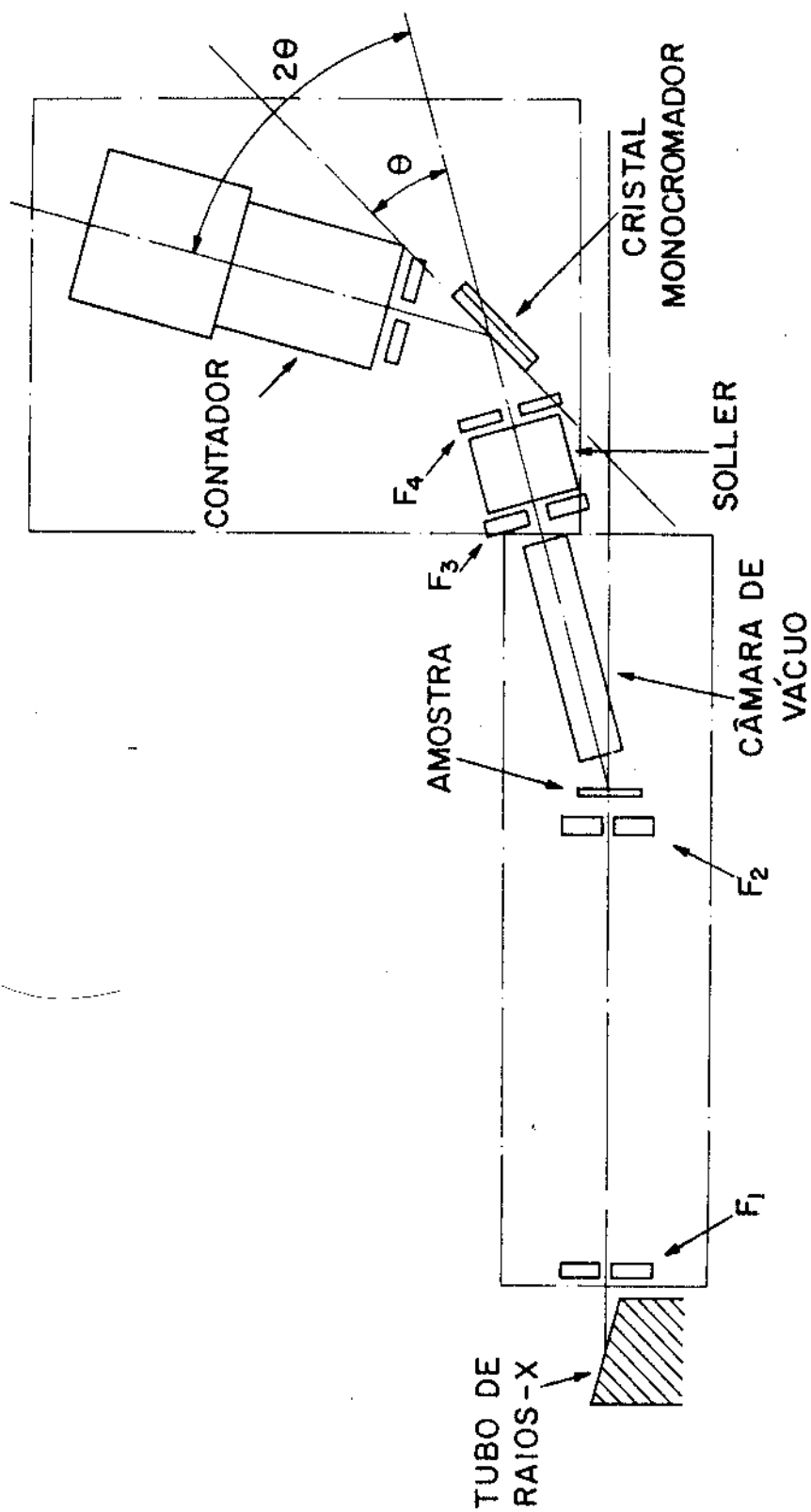
As amostras preparadas a partir do carvão natural foram cortadas e polidas em forma de paralelepípedos, de aproximadamente um milímetro de espessura e uma área transversal de aproximadamente $15 \times 10 \text{ mm}^2$. Todos os carvões foram secados - antes de serem analisados.

Na obtenção das curvas de difusão de raios-X, foi utilizada uma câmara de baixo ângulo tipo Kratky, equipada - com um goniômetro comercial Rigaku, provido de um tubo monocromador de grafite. O gerador com tubo de cobre de foco fino, operou em todas as experiências com uma potência de 0.8 Kw (20mA e 40Kvolts).

As condições de colimação na câmara de baixo ângulo - são mostradas no quadro seguinte (ver figura 3).

FIGURA 3

Câmara de baixo ângulo utilizada nas experiências de difração de raios -X para ângulos pequenos.



Fendas	abertura (mm)	altura (mm)	distância ao tubo de raios-X (mm)
F_1	0.2	10	85
F_2	0.1	4	311
F_3	0.6	10	500
F_4	0.8	10	606

Para evitar o espalhamento do feixe difratado pelo ar antes de ser analisado, foi colocada uma câmara de vácuo entre a amostra e o monocromador (fig. 3). A fenda tipo soller colocada depois da câmara de vácuo controlou a divergência vertical do feixe difundido.

O sistema de detecção foi similar àquele utilizado nas experiências de difração a alto ângulo. A intensidade da radiação difratada foi registrada em função do ângulo de difração, no intervalo angular de 0.1 a 2.0 graus da escala 2θ . Nestas medidas foi utilizado o sistema de "step-scanning" já integrado na parte eletrônica do aparelho, os intervalos de medida foram de 0.05 graus e o tempo de contagem foi de 200 segundos.

A medida da intensidade absoluta do feixe primário, em condições experimentais similares as utilizadas durante o es-

tudo das amostras, foi feita empregando papel de alumínio comercial como atenuador, cada folha com uma espessura de 0,0135 mm. Com o goniômetro colocado em zero graus foi medida a intensidade transmitida por N folhas de papel de alumínio superpostas. Repetindo a medida para um outro valor diferente de N, pode ser calculado o coeficiente de absorção do alumínio utilizado. O valor obtido foi de 123.6 cm^{-1} para a linha K_{α} (1.542Å) do cobre, sendo que o valor encontrado na literatura é de 131.2 cm^{-1} . A partir da relação:

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (2-1)$$

calculou-se o valor da intensidade do feixe incidente (I_0), onde μ é o coeficiente de absorção do alumínio para o comprimento de onda utilizado. A espessura das N folhas de papel de alumínio foi chamado de "t" e a intensidade transmitida de "I". O valor calculado para I_0 foi de 5.11×10^5 contas/seg., com o gerador operando a 1 Kw de potência. Medidas da intensidade absoluta do feixe incidente com atenuadores de níquel deram valores similares para I_0 .

A altura da fenda "F₂" (figura 2) foi limitada a 4 mm com lâminas de níquel, o que permitiu aproximar o perfil vertical (ao longo da sua altura) de intensidades do feixe primário por uma gaussiana no plano de observação. Isto permite a aplicação do método desenvolvido por Schmidt (39) para corri-

gir a aberração das curvas experimentais pelo erro de colimação. Os detalhes do método de Schmidt são apresentados no Apêndice I. As amostras estudadas com esta técnica foram submetidas a tratamentos térmicos similares aos já citados na seção anterior deste capítulo.

c). Resistividade elétrica

c.1 . Preparação das amostras

A complexa composição química do carvão, assim como as possíveis diferenças na sua estrutura, permitem variações - aleatórias das suas propriedades fisicoquímicas, inclusive em amostras das mesmas jazidas. Portanto, a caracterização de qualquer propriedade física ou química, em materiais como o carvão requer o estudo de um número suficientemente grande de amostras. Os resultados aqui reportados para a resistividade elétrica são a média dos valores obtidos para várias amostras similares. Aproximadamente 20 amostras de cada uma das jazidas foram cortadas e polidas em forma de paralelepípedo, com espessura entre 1.5 mm e 2.0 mm e área transversal de $15 \times 5 \text{ mm}^2$.

Os carvões naturais, assim como os tratados termicamente, foram secados antes de serem medidos. Para isto, foram aquecidos sob vácuo à temperatura de 150°C durante duas horas, o que garantiu que as medidas fossem realizadas com as amostras perfeitamente secas. Cuidados especiais foram tomados para evitar a rehidratação dos carvões durante as experiências.

c.2 . Técnicas de medida e contactos elétricos utilizados

Na medida da resistividade elétrica do carvão foram utilizadas duas técnicas com corrente direta (DC), que serão classificadas aqui, pelo número de eletrodos ou contactos elétricos empregados.

Técnica de dois contactos (resistividades maiores do que $10^2 \Omega\text{-cm}$)

Com este método, mede-se a corrente (I) que circula - através da amostra provocada pela diferença de potencial aplicado (V). Diferentes tipos de contactos elétricos foram preparados para o estudo das propriedades de transporte elétrico - nos materiais carbonosos. Vários contactos elétricos soldados foram testados e aquele preparado com uma amálgama de índio, teve características de contacto ôhmico, embora em algumas - amostras, comportamentos não lineares no gráfico corrente vs. voltagem tenham sido observados. Um contacto ôhmico é definido como aquele que sempre pode fornecer mais portadores do que o isolante (ou semicondutor) pode transportar, de tal forma que, se a tensão for dobrada, a corrente também dobrará.

Utilizando contactos mecânicos preparados com diferentes metais, tais como prata, índio, ouro e cobre observaram-

-se, de um modo geral, condutividades menores que aquelas obtidas quando contactos soldados foram preparados na mesma amostra, isto provavelmente devido à alta queda de potencial na interface eletrodo-amostra.

O ponto de fusão da amálgama índio-mercúrio utilizada como contacto elétrico, podia ser variada entre as temperaturas, ambiente e 150°C (temperatura de fusão do índio metálico) e tornava-se mais próxima da temperatura ambiente quanto maior era a quantidade relativa de mercúrio. Esta propriedade nos permitiu preparar um contacto resistente e com boa aderência a temperaturas suficientemente baixas, evitando assim a oxidação das amostras durante sua preparação. No presente caso, a amálgama usada tinha aproximadamente um volume de mercúrio por quatro de índio, sendo o seu ponto de fusão para esta composição em torno de 70°C . Com a finalidade de se ter um campo elétrico uniforme através da amostra, os contactos foram soldados cobrindo toda a superfície das faces opostas de menor área. As correntes superficiais foram eliminadas, com anéis de guarda.

A medida da corrente foi feita e um eletrômetro Keithley modelo 610B, e a tensão aplicada com uma fonte de voltagem regulável da Hewlett Packard modelo 895A. A tensão aplicada variou-se de 100 mV a 200 Volts.

Técnica de quatro contactos (resistividades menores do que $10^2 \Omega\text{-cm}$)

Com esta técnica foi medida a queda de potencial entre dois pontos da amostra, quando esta é percorrida por uma corrente constante.

A figura 4, mostra a forma como os contactos foram preparados. O par de eletrodos, A e B, foi usado para fornecer a corrente (I) que circula pelo circuito; os contactos com a amálgama de índio soldaram-se cobrindo faces opostas da amostra. O par de contactos M e N foi usado para medir a diferença de potencial (V), sendo a distância (ℓ) entre eles muito maior que a sua largura. Estes dois últimos contactos também foram preparados com a amálgama índio-mercúrio.

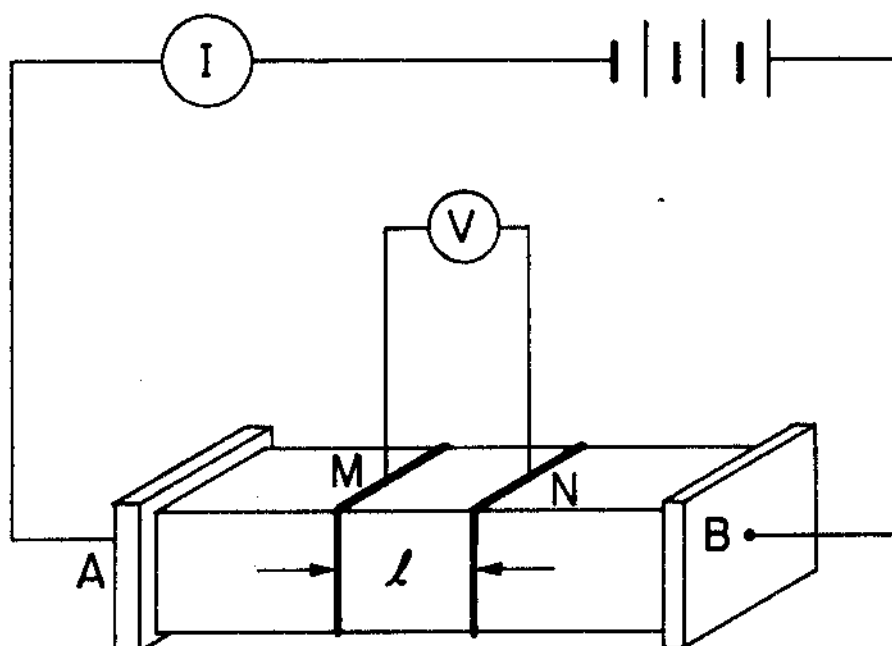
A resistividade da amostra pode ser calculada a partir dos valores de "I" e "V" medidos com esta última técnica, utilizando a relação:

$$\rho = \frac{VS}{I\ell} \quad (2-2)$$

onde "S" é a área transversal da amostra e " ℓ " o espaçamento entre os contactos M e N. A diferença de potencial foi medida com um nanovoltímetro digital da Keithley modelo 180 e a fonte de corrente utilizada foi o modelo 225 também da Keithley.

FIGURA 4

Disposição dos contatos elétricos
utilizados nas amostras com resisti-
vidade menor do que $10^2 \Omega\text{-cm}$.



c.3 . Resistividade a baixa temperatura

Estudos da resistividade elétrica em função da temperatura, na faixa de 77 a 300°K, foram realizados nos carvões naturais e os tratados termicamente. Amostras cuja resistividade, a temperatura ambiente, era maior do que $10^2 \Omega\text{-cm}$, foram analisadas com a técnica de dois contactos. Amostras menos resistivas foram estudadas utilizando quatro contactos elétricos.

No criostato utilizado nestas experiências foi adaptado um porta amostras com liberdade de movimento na direção vertical, sendo portanto possível deslocar a amostra dentro do criostato à altura desejada. O carvão foi colocado dentro de uma armação de cobre completamente fechada, obtendo-se assim maior estabilidade térmica durante a medida.

A seguir será descrito o método usado para medir a resistividade em função da temperatura:

A câmara principal do criostato (130 cm de comprimento e 10 cm de diâmetro) foi preenchida com nitrogênio líquido até aproximadamente um quinto do seu volume. Colocado o carvão no porta amostras móvel, foi fechada a câmara sendo deixados apenas dois pequenos furos (1 cm de diâmetro) na parte superior, para expulsar o nitrogênio evaporado. Após esperar o tempo necessário para se atingirem condições térmicas estacionárias dentro da câmara, criou-se um gradiente de temperatura ao longo do eixo vertical do criostato, sendo as temperaturas

limites 77°K e a temperatura ambiente. Portanto, devido a este gradiente foi possível variar a temperatura da amostra variando a sua posição ao longo do eixo vertical. Cada leitura foi feita quando atingido o equilíbrio térmico dentro da armação onde havia sido colocada a amostra. A temperatura foi medida com um termopar de Au (0,07% Fe)-Chromel; tendo sido obtidos valores da resistividade a intervalos de 10°K e o tempo requerido para cobrir o intervalo de temperatura de 77°K a 300°K foi de 7 a 8 horas.

III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

	Página
a) . Difração de raios-X a alto ângulo em amostras naturais e carbonizadas até 3000 °C	58
a.1 . Influência do tratamento térmico	58
a.2 . Aplicação da teoria de Warren para determinação do tamanho da partícula	68
b) . Difração de raios-X a baixo ângulo em amostras naturais e carbonizadas até 2000 °C	70
b.1 . Aplicação da teoria de Guinier - para determinação dos tamanhos de poro	70
b.2 . Aplicação da teoria de Porod para determinação da Área Superficial Interna	74
c) . Resistividade elétrica de amostras naturais e carbonizadas até 2000 °C.	79
c.1 . Resistividade elétrica a temperatura ambiente	79
c.2 . Resistividade elétrica a baixas temperaturas	88

a). Difração de raios-X a alto ângulo, em amostras naturais e carbonizadas até 3000°C

a.1 . Influência do tratamento térmico

As figuras 5 e 6 mostram os espectros característicos de difração de raios-X para uma amostra representativa do carvão das jazidas de Charqueadas no seu estado natural e quando aquecido sob vácuo, às temperaturas de 350, 1500, 2000 e 3000°C. A intensidade da radiação difratada é representada graficamente em função do parâmetro "S", sendo este definido pela relação: $S = 2\sin\theta/\lambda$, onde 2θ é o ângulo de difração e λ o comprimento de onda da radiação utilizada.

Resultados de experiências de difração com amostras das jazidas de Candiota e Leão Butiã, não serão apresentados aqui por terem sido similares aos obtidos no carvão das minas de Charqueadas e portanto este último será considerado como representativo dos carvões brasileiros de alto teor de minerais.

Na figura 5-a) é mostrado o espectro de difração para o carvão no seu estado natural, nele foram identificadas reflexões de Bragg características do silicoaluminato $Al_2Si_2(OH)_4$. Materiais com esta composição química pertencem ao grupo de caólim, no caso do carvão estes minerais encontram-se com a estrutura da dikite (40). Esta figura mostra também a existên

FIGURA 5

Espectros de difração de raios-x, obtido para o carvão das minas de Charqueadas, considerado representativo das amostras de alto teor de minério.

- a). Carvão natural
- b). Carbonizado a 350°C
- c). Carbonizado a 1500°C

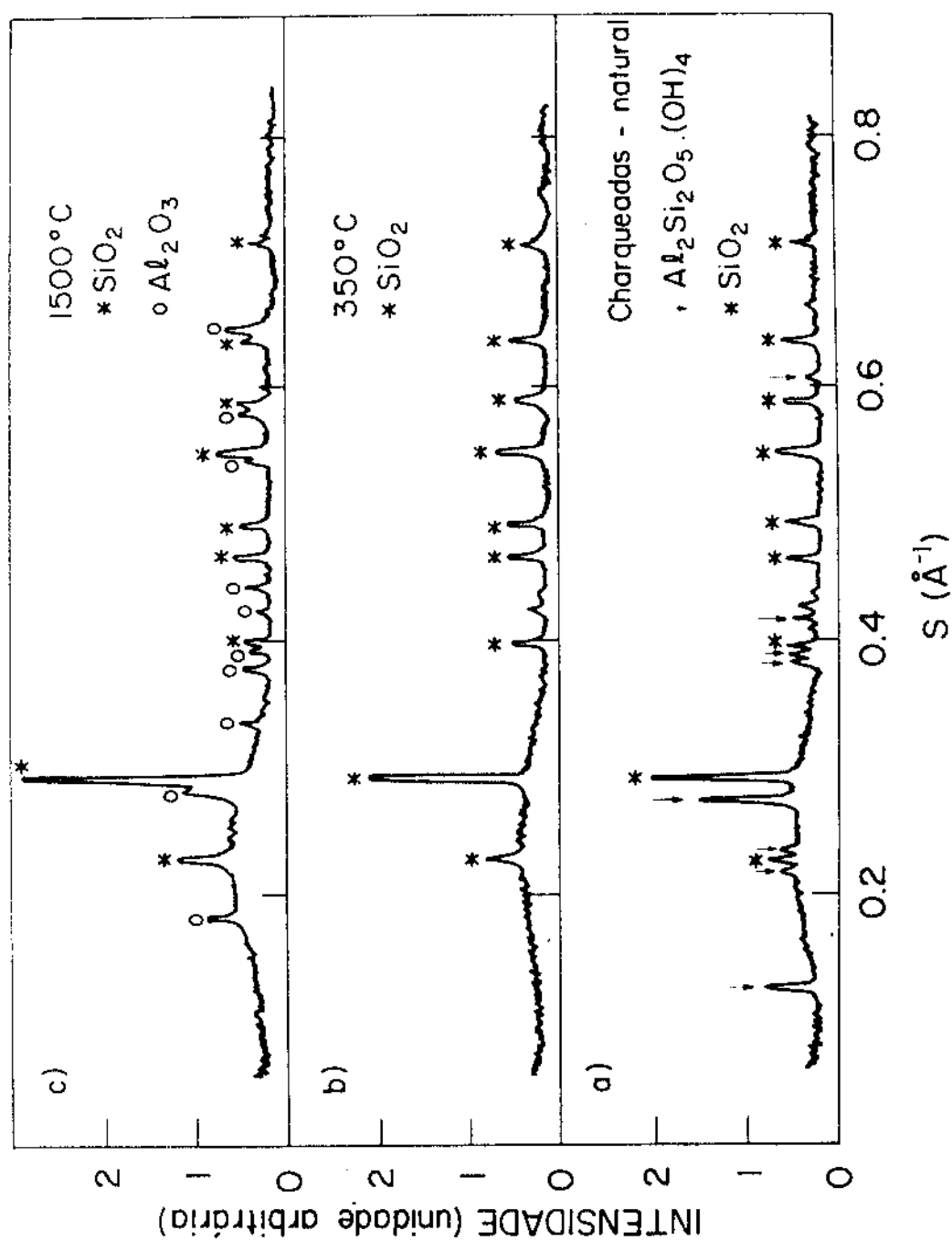
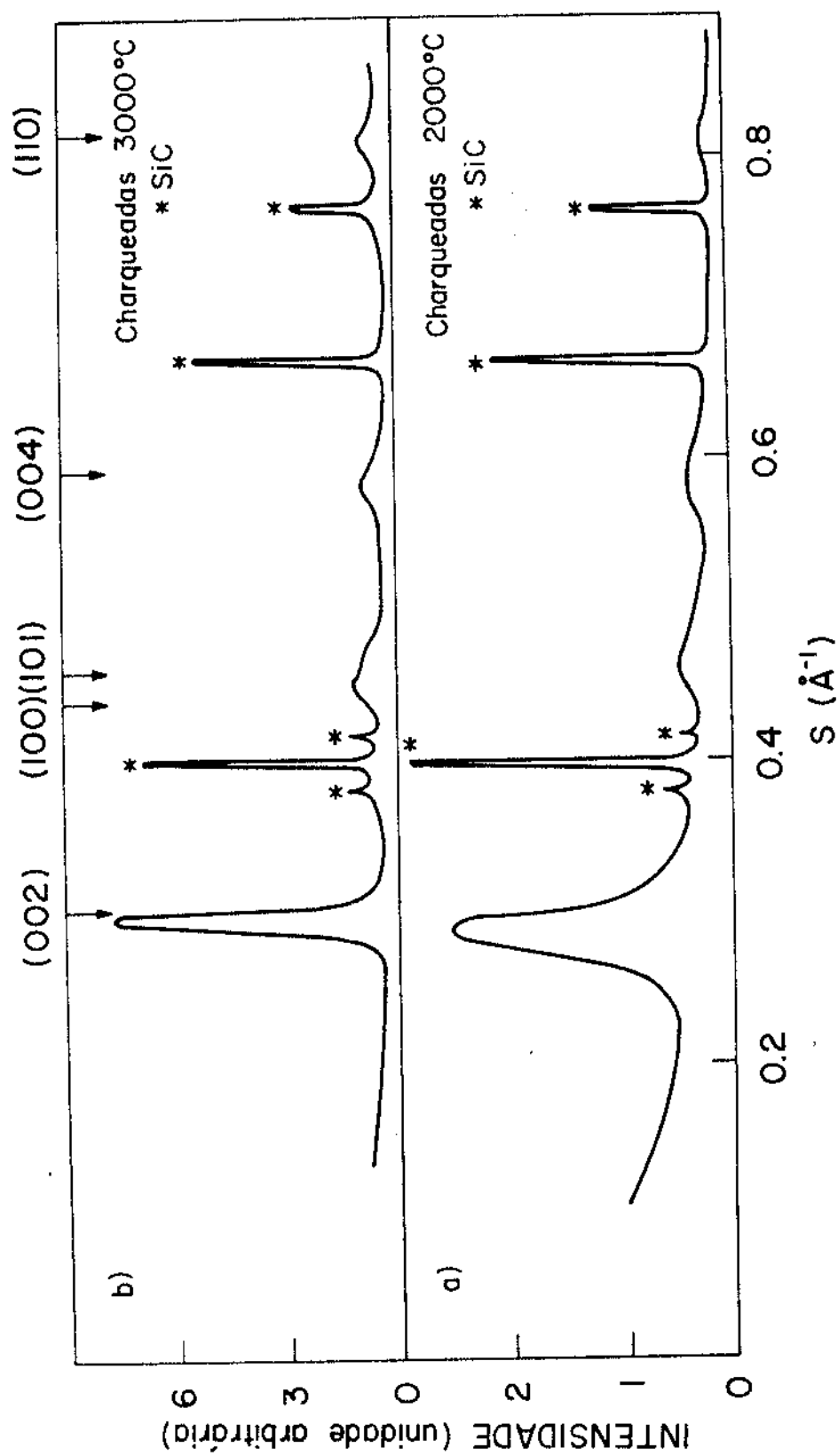


FIGURA 6

Espectro de difração de raios-x, obtido para o carvão das minas de Charqueadas, - considerado representativo das amostras de alto teor de minério.

a). Carbonizado a 2000°C

b). Carbonizado a 3000°C



cia de sílica livre no espectro correspondente ao carvão natural, sendo que a estrutura cristalina na qual encontra-se é a chamada fase alfa (41).

Espectros obtidos usando a técnica de absorção de luz infravermelha em amostras naturais de alto teor de minerais, mostraram uma forte contribuição na região de 1300 cm^{-1} a 600 cm^{-1} . Bandas de absorção características do caulim e da sílica apareceram sistematicamente no espectro nesta região. Os resultados destas experiências serão discutidos com detalhe em um trabalho posterior (42).

Alguns minerais, que existem no carvão em pequenas quantidades (3% ou menos em peso) não foram detectados devido provavelmente a limitada resolução do difratômetro utilizado ou a sua existência em forma não cristalina. Com a finalidade de estudar a natureza química destes elementos minoritários, foi usada a técnica "ESCA" - Espectroscopia de Fotoelétrons para Análise Química. Com esta técnica mede-se a distribuição de energia dos elétrons emitidos por uma amostra quando excitada por raios-X. Cada linha do espectro, pode ser associada sem ambiguidades a um determinado nível atômico de energia. Um fundo originado por elétrons que sofrem perdas de energia ao saírem da amostra, justapõe-se às linhas discretas características de cada elemento. Se bem a penetração dos raios-X na amostra é da ordem de alguns microns, a profundidade efetiva examinada é determinada pelo livre caminho médio dos fotoelê-

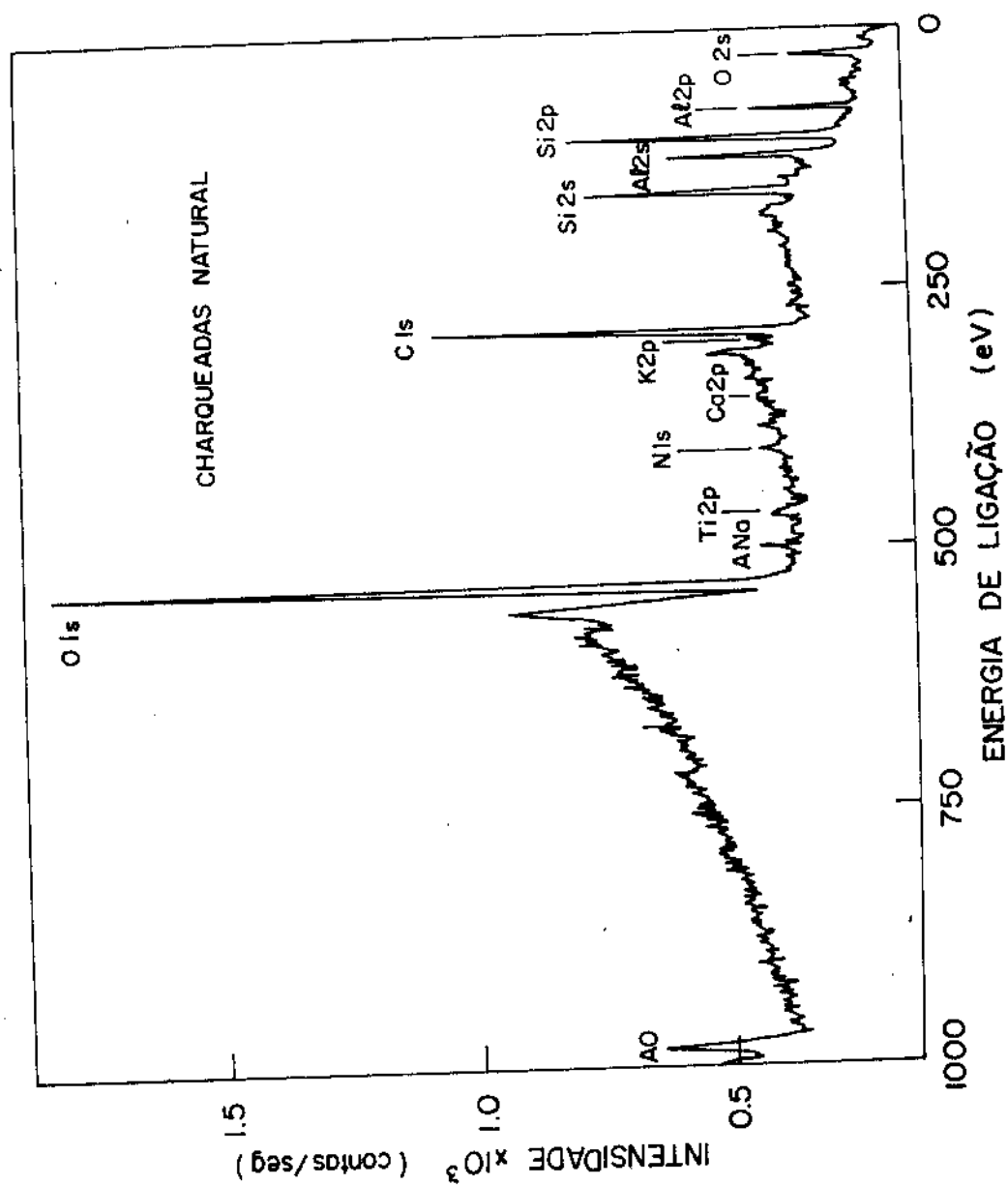
trons, já que são os que não sofrerem perdas de energia contribuíram para o pico. Este caminho livre médio é função da energia e varia entre 5 e 20Å (43)

A composição das cinzas destes carvões já foi objeto de um estudo mais detalhado com a mesma técnica "ESCA" (3). Na figura 7 é mostrado o espectro ESCA do carvão natural das minas de Charqueadas. Este registra, no seu eixo horizontal a energia de ligação dos elétrons fotoemitidos na região de 0 a 1000 eV e na escala vertical a intensidade em contas/seg. Na mesma figura são indicados os níveis atômicos que originaram cada pico. As várias linhas do silício e do alumínio são facilmente identificadas e como já foi discutido anteriormente existem em forma de caolim e sílica livre. Distinguem-se também picos correspondentes ao titânio, sódio, potássio, nitrogênio, cálcio e magnésio assim como ao carbono e oxigênio próprios da amostra. A técnica "ESCA" é um dos poucos métodos de espectroscopia que fornece informações sobre a natureza química da ligação e assim, ficou comprovado, pela posição dos picos, que o silício e o alumínio estão totalmente oxidados.

A primeira mudança de fase no minério, induzida pela temperatura de carbonização, ocorreu quando a amostra foi tratada a temperaturas entre 200 e 400°C. Nesta faixa, ao aumentar a temperatura foi observada a diminuição progressiva da intensidade das linhas correspondentes ao caolim, desaparecendo totalmente quando a temperatura de 400°C foi atingida. O

FIGURA 7

Espectro obtido com a técnica ESCA para o carvão natural das minas de Charqueadas, considerado representativo das amostras de alto teor de minério. Na figura são indicados os níveis atômicos que provavelmente originaram cada pico.



espectro de difração para amostras tratadas a esta última temperatura é constituído unicamente pelas linhas característi - cas da sílica, o que pode ser observado na figura 5-b). Tal fato foi, provavelmente, devido ao caolim ter sido decomposto em água e mulita amorfa, razão pela qual esta última não é de - tectada.

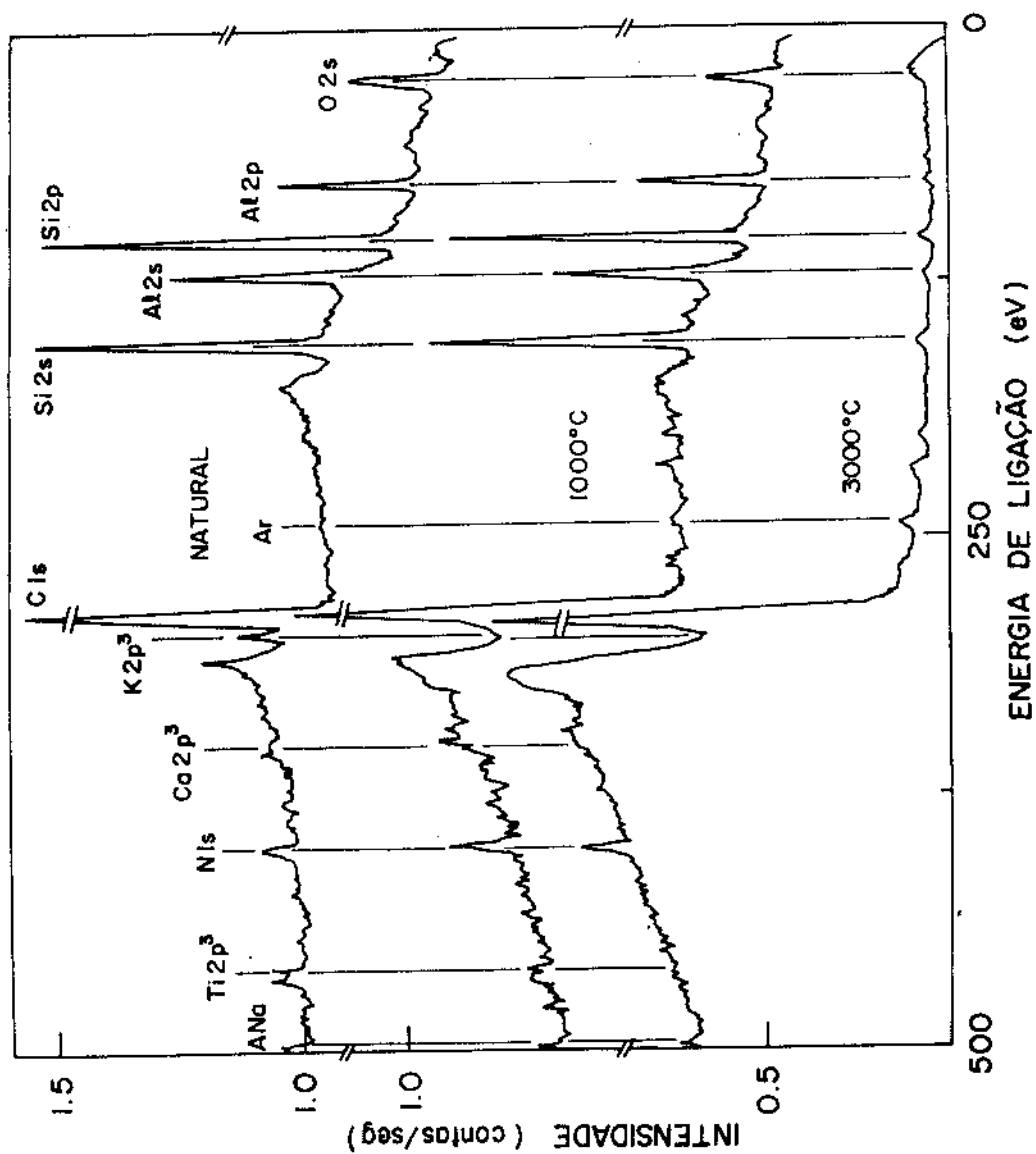
Quando a temperatura de carbonização atingiu os 1000°C , foram expulsos os elementos alcalinos (sódio, potás - sio), existentes no carvão principalmente em forma de óxidos, este fato foi confirmado com a técnica ESCA. A figura 8 mos - tra os espectros típicos (entre 0 e 500 eV) para o carvão na - tural e após este ter sido carbonizado as temperaturas de 1000 e 3000°C . Observe-se a presença da linha do potássio (~ 300 eV) e o pico Auger do sódio ($\sim 500^{\circ}\text{C}$) no espectro cor - respondente ao carvão natural, sendo que ambos os sinais desa - pareceram do espectro no carvão tratado a 1000°C .

Aumentando a temperatura do tratamento térmico a 1500°C ocorreu uma nova mudança de fase na parte mineral. A mulita foi decomposta em alumina com a estrutura γ (44) e sílica com a estrutura α (41).

O espectro do carvão brasileiro, tratado a 2000°C , é mostrado na figura 6-a). Linhas bem definidas, característi - cas do carbeto de silício (SiC) na sua fase β (45) tem apa - recido, estas são assinaladas com asteriscos na própria figu - ra. Pode-se notar que a amostra carbonizada a esta temperatu -

FIGURA 8

Espectro obtido com a técnica ESCA para o carvão natural das minas de Charqueadas, assim como após ter sido carbonizado as temperaturas de 1000°C e 3000°C . Os níveis atômicos que originaram cada pico estão indicados na figura.



ra não apresentou as linhas correspondentes ao óxido de alumínio. O espectro indica também a presença de um conjunto de bandas, cuja largura média foi consideravelmente maior que a obtida nas linhas correspondentes ao SiC. A origem destas bandas foi atribuída a matriz carbonosa, a qual aparentemente condensa em uma estrutura hexagonal do tipo grafite, por esta razão estas bandas serão chamadas de "bandas grafíticas". Na parte superior da mesma figura são indicadas com flechas as posições das principais linhas, obtidas quando colocado um policristal de grafite no lugar da amostra.

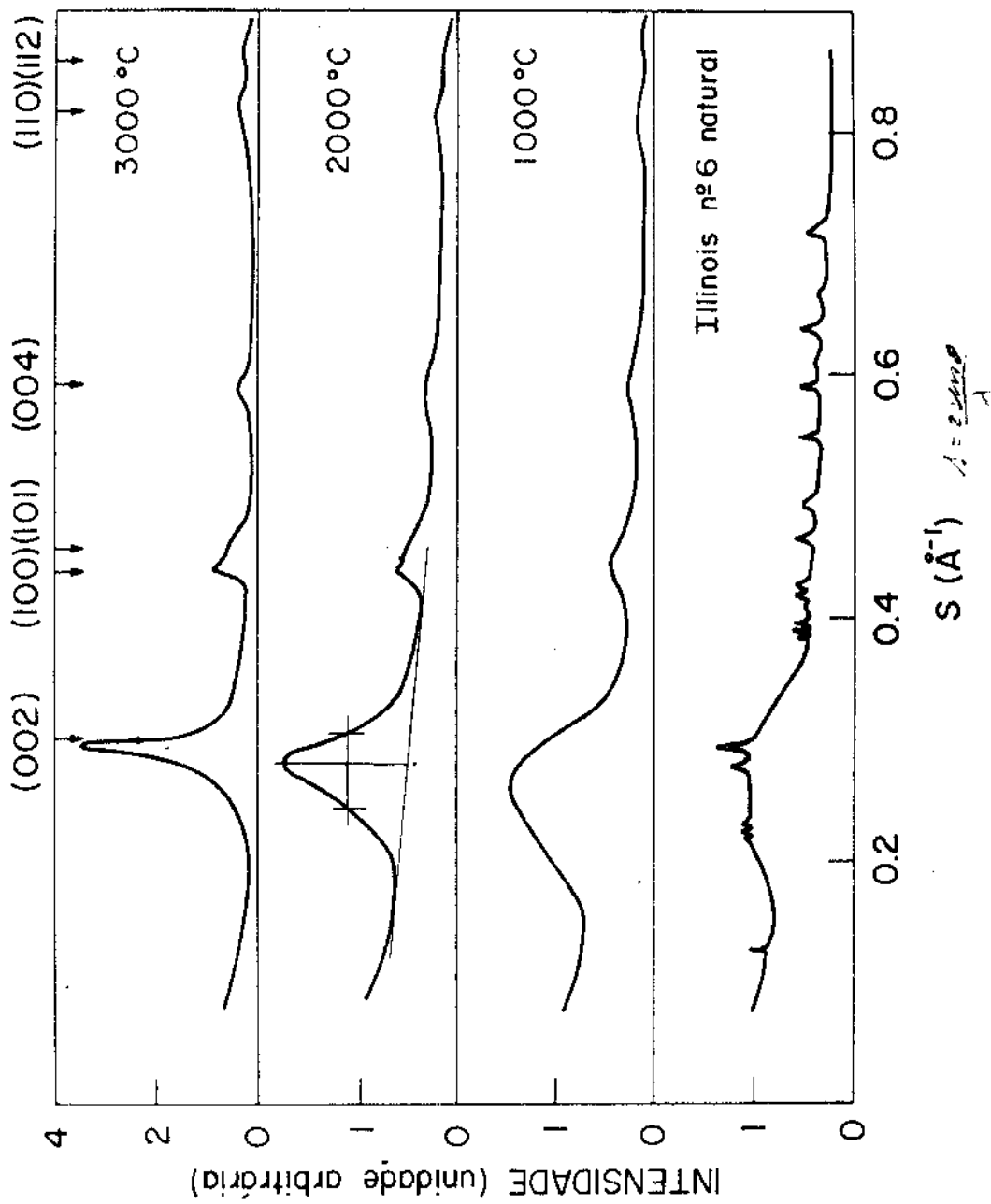
Finalmente tratamentos térmicos à 3000°C provocaram o estreitamento das linhas grafíticas, assim como um aumento na sua intensidade, isto é ilustrado na figura 6-b). O espectro das amostras carbonizadas a esta temperatura ainda conservou as linhas do carbeto de silício.

A figura 9 mostra como a estrutura carbonosa de um carvão natural de baixo teor de minério (Illinois nº 6) evoluiu quando foi tratado as temperaturas de 1000, 2000 e 3000°C . Resultados similares aos mostrados nesta figura foram obtidos para o carvão vegetal, quando analisado as mesmas temperaturas.

FIGURA 9

Espectros de difração de raios-x para o carvão das minas de Illinois nº 6 considerado representativo das amostras de baixo teor de minério.

- a). Carvão natural
- b). Carbonizado a 1000°C
- c). Carbonizado a 2000°C
- d). Carbonizado a 3000°C



a.2 . Aplicação da teoria de Warren para a determinação dos tamanhos de partícula

A largura média (B) das bandas gráficas, obtida das figuras 6 e 9, foi utilizada nas relações I.7 e I.8 para calcular os valores de L_a e L_c que caracterizam os tamanhos das ilhas gráficas. Os resultados são coletados na tabela IV.

TABELA IV

Tamanho médio da partícula										
Temperatura do tratamen- to térmico	L_c (Å) <i>ool</i>					L_a (Å) <i>hko</i>				
	Char	Ill.	Penn	N. D.	vege.	Char.	Ill.	Penn.	N.D.	vege.
Natural	<8	10	10	<8	—	—	—	—	—	—
500 °C	~8	—	—	10	~8	—	—	—	8	10
700 "	~8	—	—	12	10	—	—	—	—	17
1000 "	~8	10	16	14	14	—	25	30	22	27
1500 "	12	—	—	18	20	20	—	—	40	50
2000 "	27	35	54	32	43	40	82	115	70	88
3000 "	60	90	115	85	105	85	165	217	148	190

Observando a posição da linha (002) nas mesmas figuras, foi calculada a distância "d" entre planos vizinhos, para isto foi utilizada a conhecida relação de Bragg: $n\lambda = 2d \sin \theta$. Estes resultados são mostrados na tabela V.

TABELA V

Temperatura do tratamento térmico	Distância média entre planos vizinhos*		
	Charqueadas	Illinois nº6	Pennsylvania
Natural	3.50	3.52	3.50
1000 °C	3.50	3.46	3.43
1500 "	3.50	3.44	3.42
2000 "	3.45	3.42	3.40
3000 "	3.40	3.39	3.38

* Os valores são reportados em Amstrongs

b). Difração de raios-X a baixo ângulo em amostras naturais e carbonizadas até 2000°C

b.1 . Aplicação da teoria de Guinier para a determinação dos tamanhos de poro

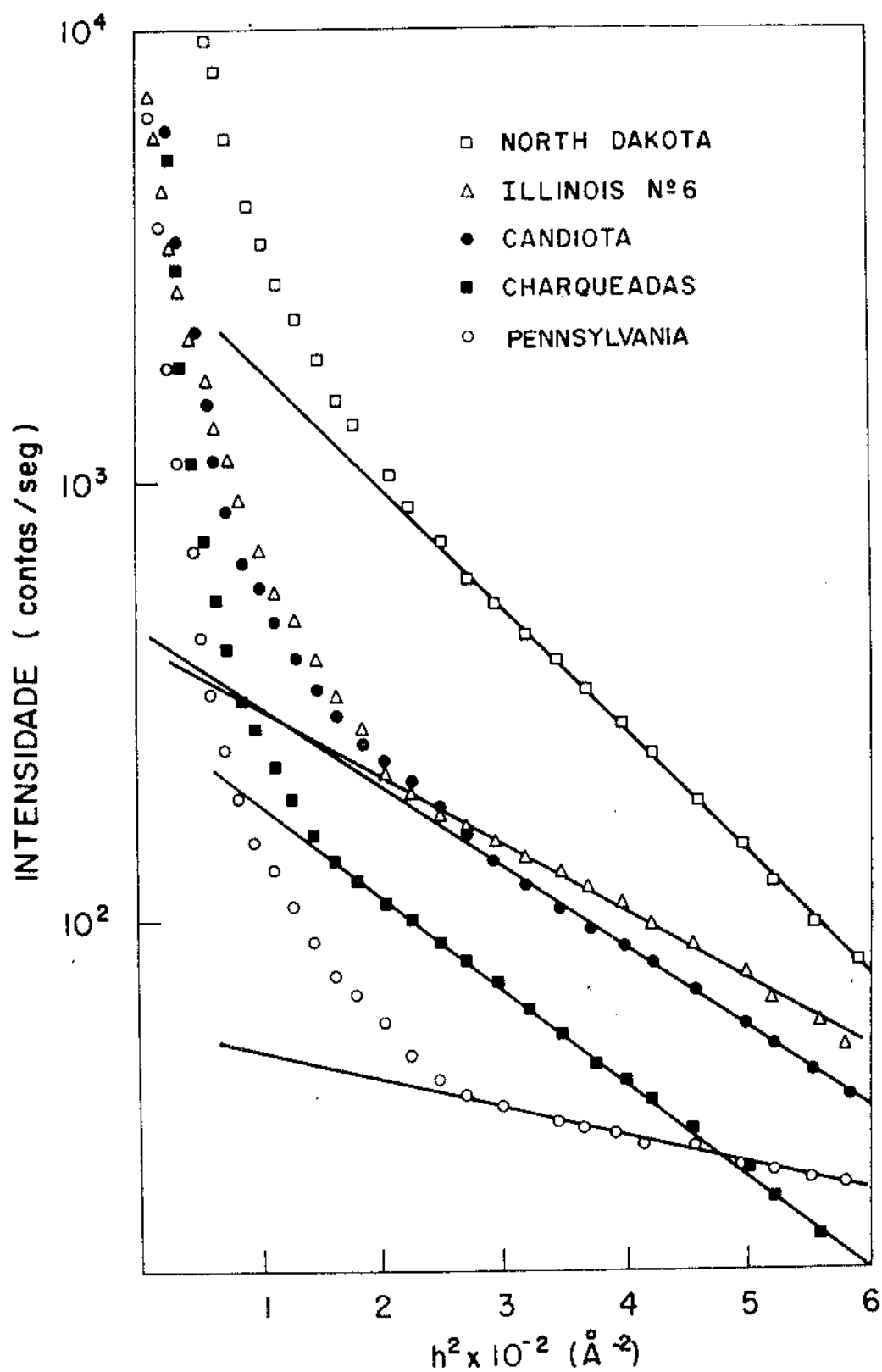
A figura 10 mostra as curvas de difração a baixo ângulo obtidas nos carvões naturais. A intensidade da radiação difratada (no eixo vertical) é representada em função de h^2 e é dada em contas/segundo. Observe-se que esta decresce monotonicamente ao aumentar o ângulo de difração, sendo que os pontos experimentais na parte inferior das curvas diminuíram aproximadamente em forma linear. Note-se também que o coeficiente angular das retas traçadas, nesta última região, foi diferente para os diversos tipos de carvão.

Com a finalidade de estudar a evolução da porosidade com a temperatura de carbonização, foram também analisados com esta técnica carvões tratados termicamente. Amostras de alto (Charqueadas) e baixo (North Dakota) teor de minerais, assim como carvão vegetal, foram preparadas após prévia carbonização a várias temperaturas.

A figura 11 nos mostra o comportamento característico da intensidade difratada por uma amostra de carvão vegetal tratada as temperaturas de 500, 700, 1000, 1500 e 2000°C. Observe-se que, tanto a intensidade difratada como o coeficiente

FIGURA 10

Gráfico de Guinier para os carvões naturais (As intensidades foram corrigidas devido a erros de colimação na forma descrita no capítulo II).



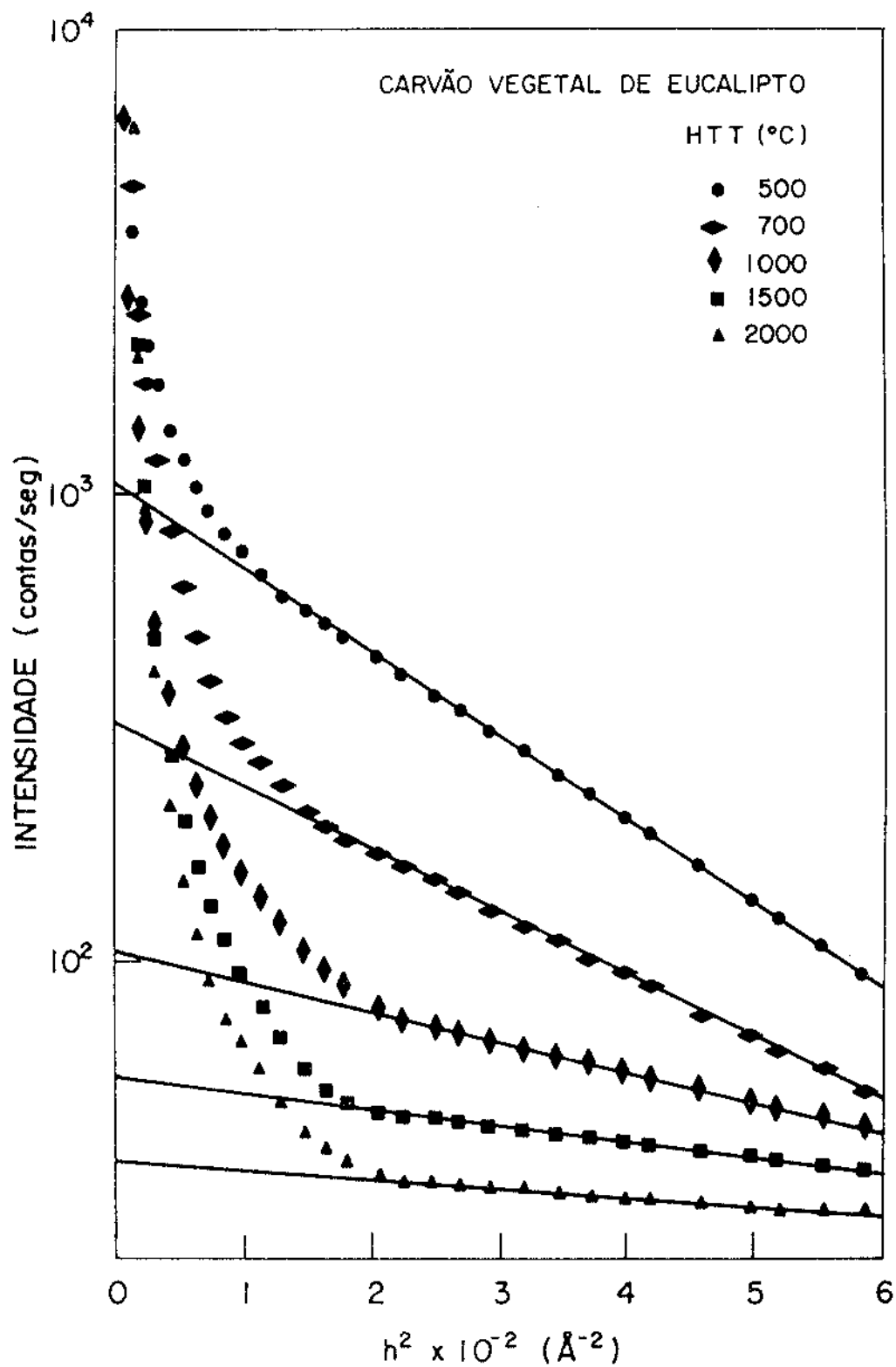
angular da parte linear da curva, diminuíram quando a temperatura de tratamento foi aumentada. Resultados similares foram obtidos em amostras das jazidas de Charqueadas e North Dakota após ter sido carbonizadas às mesmas temperaturas. Utilizando gráficos similares aos da figura 11, foram calculados os tamanhos de poro para os carvões minerais. Os respectivos valores são mostrados na tabela VI na qual incluem-se também o tamanho de poro das amostras naturais.

Tabela VI

Diâmetro aproximado do poro ($\text{\AA}$)				
Temperatura do tratamen- to térmico	origem do carvão			
	Charqueadas	North Dakota	Illinois nº6	Vegetal
Natural	26	28	20	--
500 °C	20	18	--	22
700 "	17	16	--	18
1000 "	14	12	--	11
1500 "	11	10	--	8
2000 "	--	9	--	6

FIGURA 11

Gráficos de Guinier para o carvão vegetal após ter sido carbonizado as temperaturas de 500, 700, 1000, 1500 e 2000°C.



b.2 . Aplicação da teoria de Porod para a determinação da Área Superficial Interna

Na figura 12 são apresentadas curvas típicas da intensidade difratada a baixo ângulo, para valores de "h" na parte inferior da curva. O uso de papel log-log neste gráfico, permitiu imediatamente o confronto dos resultados aqui obtidos com a teoria de difração desenvolvida por Porod (28). Esta técnica estabelece que para valores suficientemente grandes de "h", a intensidade difratada " $I(h)$ " terá um comportamento assintótico da forma $1/h^4$. Nas amostras analisadas neste trabalho, o comportamento predito pela teoria foi sempre atingido, embora o ângulo para o qual começa depende da estrutura da amostra. Na parte inferior esquerda da mesma figura foi traçada, para fins de comparação, uma reta com coeficiente angular quatro. Note-se que as retas traçadas nesta região apresentaram coeficientes angulares similares. As curvas apresentadas nesta figura correspondem às amostras naturais, contudo comportamentos similares foram observados nas amostras tratadas termicamente.

Na figura 13 temos esquematizados graficamente a ASI em m^2/grama das amostras naturais vs. o seu teor de carbono. Este último dado foi obtido em amostras previamente secas e indica a porcentagem em peso do elemento carbono na parte orgânica do material. Esta medida foi feita de acordo com as

FIGURA 12

Graficos de Porod para os carvões naturais. Na parte inferior esquerda da figura foi tracejada uma reta com coeficiente angular quatro.

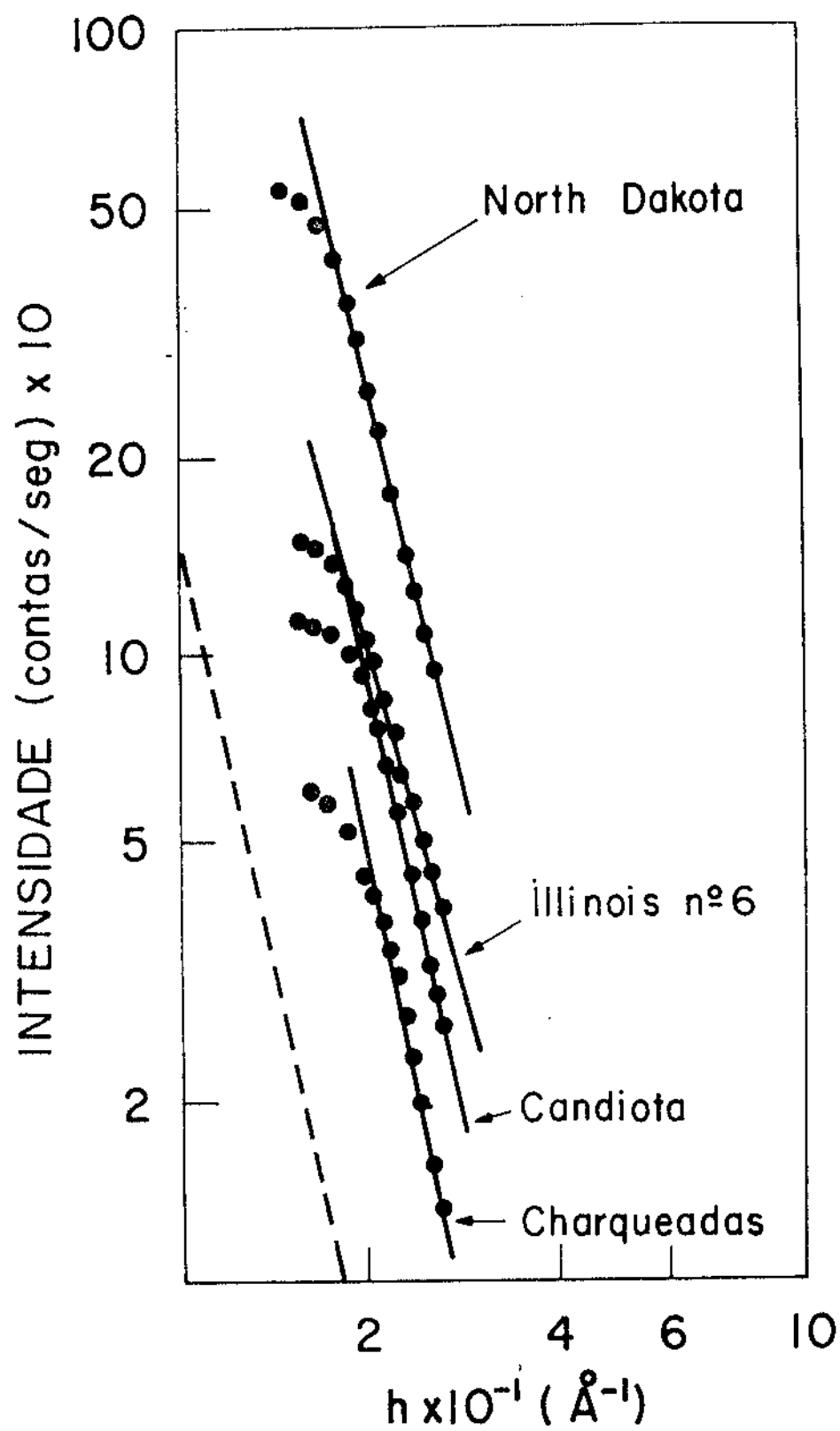
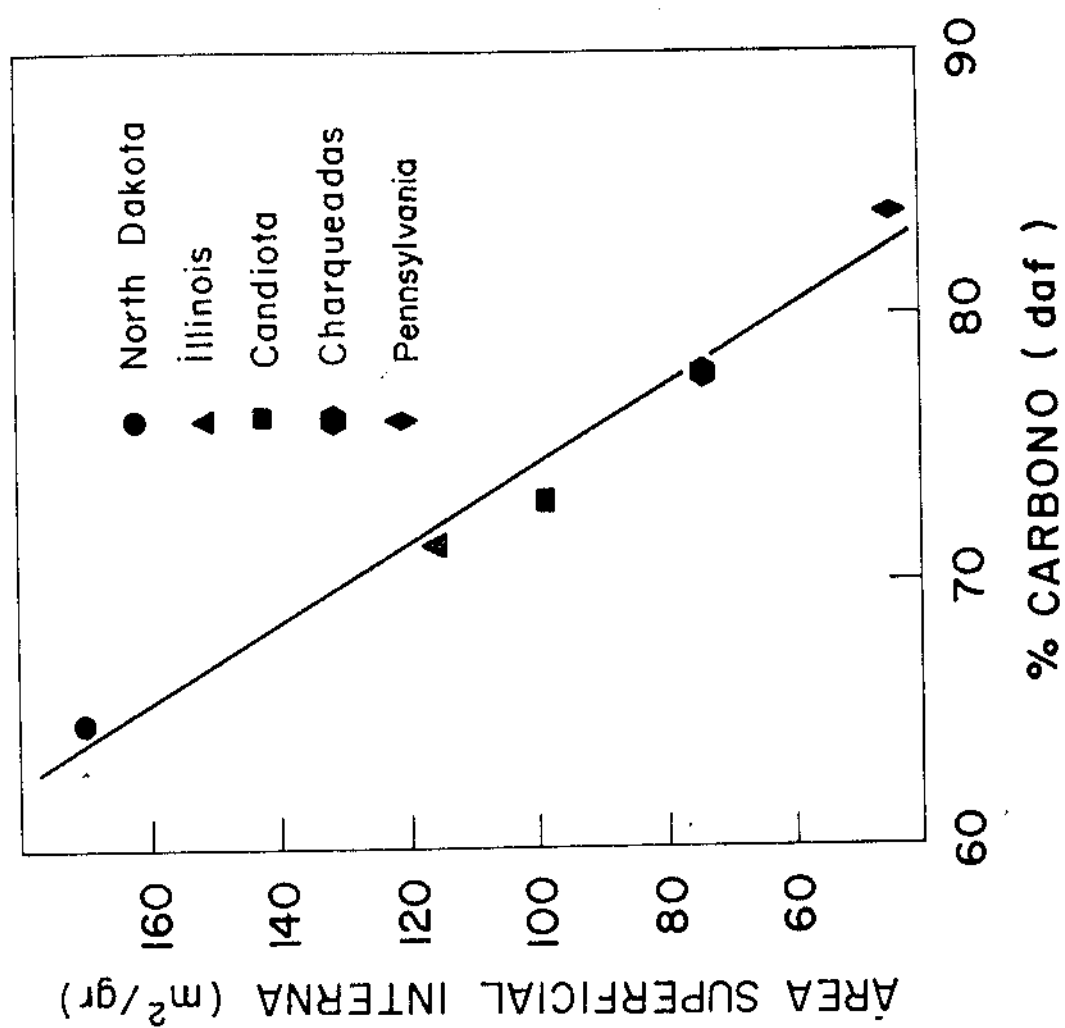


FIGURA 13

Comportamento da Area Superficial
Interna com o teor de carbono para as amo_s
tras naturais analisadas.



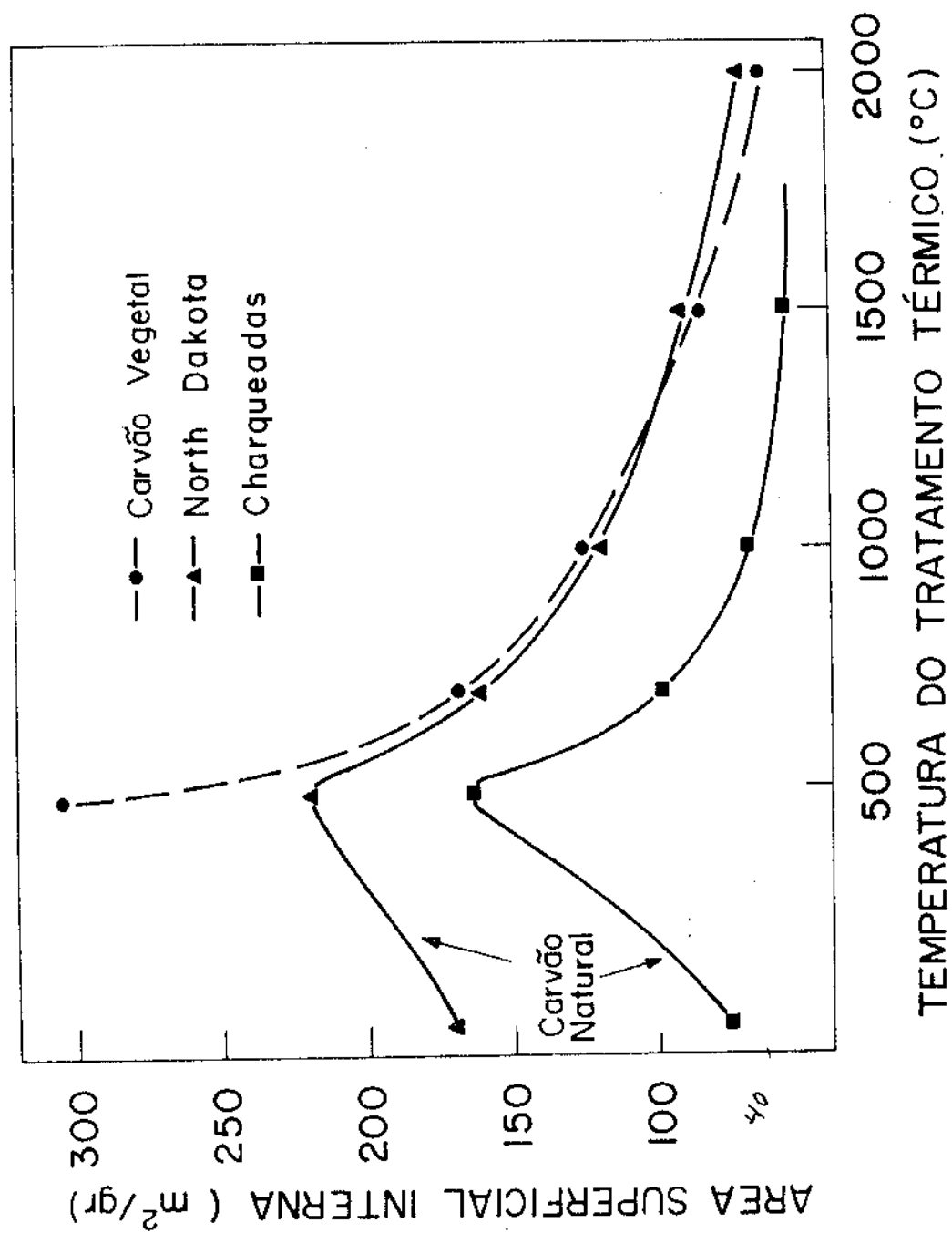
normas da ASTM (o método utilizado é detalhado no Apêndice II). Neste gráfico pode ser observado que amostras com maior teor de carbono, apresentaram ASI menores. A correlação aqui observada, já foi reportada por outros autores para amostras de baixo teor de minerais. Mencionaremos, por exemplo os trabalhos feitos por Youssef (46) em lignitos Egípcios. Contudo, naquela ocasião as medidas da ASI foram realizadas utilizando a técnica de adsorção de gases e unicamente em amostras de baixo "rank" (lignito).

A ASI para as amostras tratadas termicamente, é ilustrada no gráfico da figura 14. Carvões minerais representativos das jazidas de Charqueadas e North Dakota foram medidos após terem sido carbonizados às temperaturas de 500, 700, - 1500 e 2000°C. A curva tracejada no mesmo gráfico, mostra o comportamento da ASI do carvão vegetal, quando carbonizado às mesmas temperaturas. Comparadas as ASI das amostras estudadas destacam-se os seguintes fatos:

- A ASI do carvão mineral, atingiu um máximo a temperaturas de carbonização entre 500 e 700°C.
- A evolução da ASI com a temperatura, em carvão de baixo teor de minério foi similar e da mesma ordem que a apresentada pelo carvão vegetal.
- A ASI de amostras das jazidas de Charqueadas foi sempre menor que aquelas obtidas nos carvões das jazidas de North Dakota e no carvão vegetal.

FIGURA 14

Area Superficial Interna das amostras naturais e após ter sido carbonizadas à temperatura de 500, 700, 1000, 1500 e 2000°C. A curva tracejada indica o comportamento da ASI para uma amostra de carvão vegetal carbonizado as mesmas temperaturas.



c). Resistividade elétrica de amostras naturais e carbonizadas até 2000°C

c.1 . Resistividade elétrica medida a temperatura ambiente

Medidas da resistividade elétrica a temperatura ambiente, foram realizadas em amostras de carvão mineral natural e após tratamentos térmicos até 2000°C, as primeiras com um teor de carbono na faixa de 65 a 85% em peso. Carvão vegetal e alguns grafites policristalinos, carbonizados a temperaturas entre 500 e 2000°C foram analisados em condições experimentais similares.

Na figura 15-b) é mostrado como a resistividade varia de aproximadamente $10^7 \Omega\text{-cm}$ para o carvão natural do tipo betuminoso das minas de Pennsylvania (84% de C) até $10^{11} \Omega\text{-cm}$ para um carvão do tipo lignito das jazidas de North Dakota. A análise das diferentes amostras indicou uma relação aproximadamente linear entre o teor de carbono e a sua resistividade, tendo sido esta última maior para amostras com menor conteúdo de carbono. As barras de erro na figura, foram determinadas analisando várias amostras de cada uma das minas estudadas.

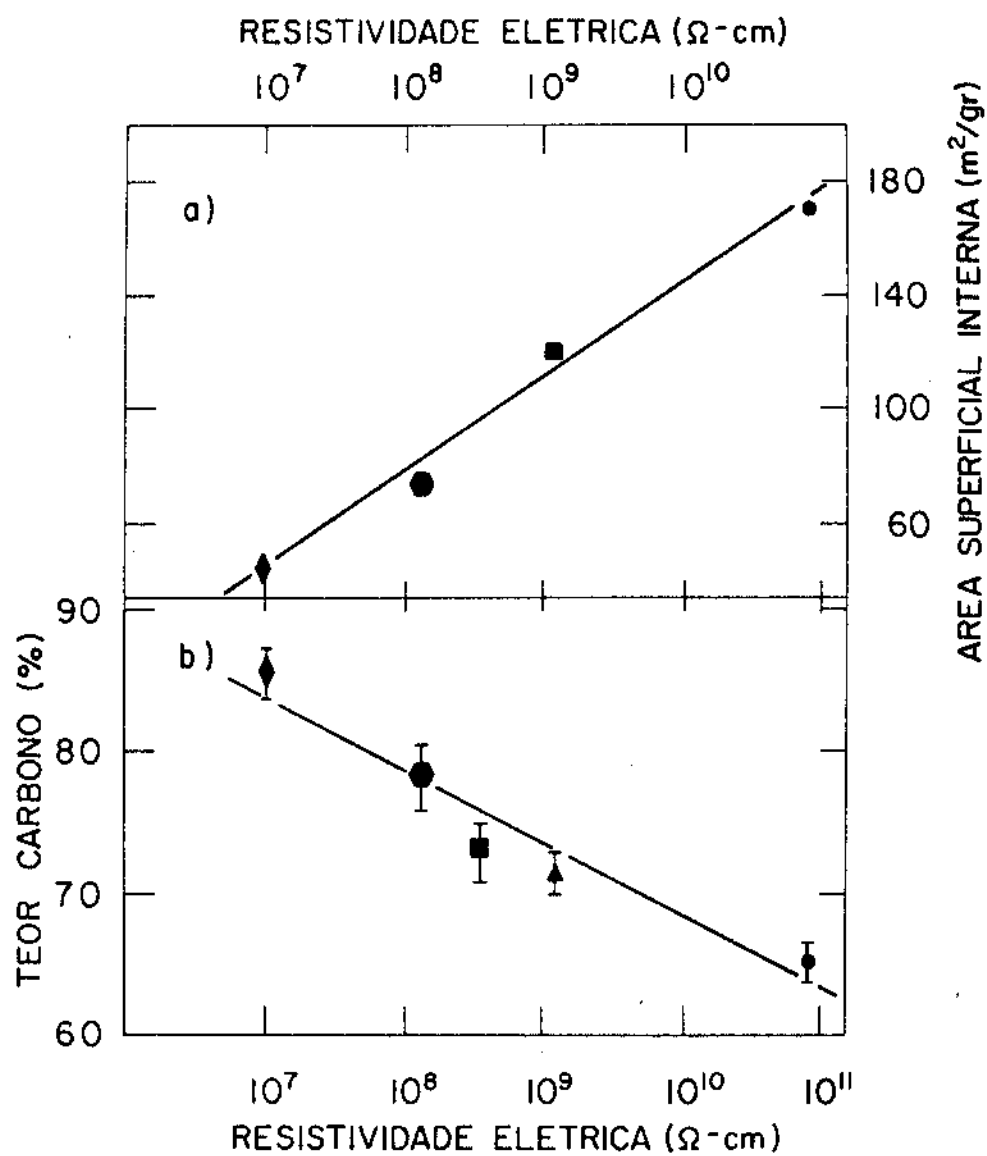
As resistividades elétricas de amostras naturais e carbonizadas dos vários carvões estudados, são mostradas na figura 16 em função das temperaturas de carbonização. Notar

FIGURA 15

Comportamento da resistividade elétrica para as amostras de carvão natural, em função:

- a). da ASI
- b). do teor de carbono

- North Dakota
- ▲ Illinois nº 6
- Candiota
- Charqueadas
- ◆ Pennsylvania



que a resistividade de um policristal de grafite comercial também é incluído neste gráfico. A resistividade de amostras de baixo teor de minério variou de $10^{10} \Omega\text{-cm}$ em carvão natural até aproximadamente $10^{-2} \Omega\text{-cm}$ em amostras carbonizadas a 2000°C .

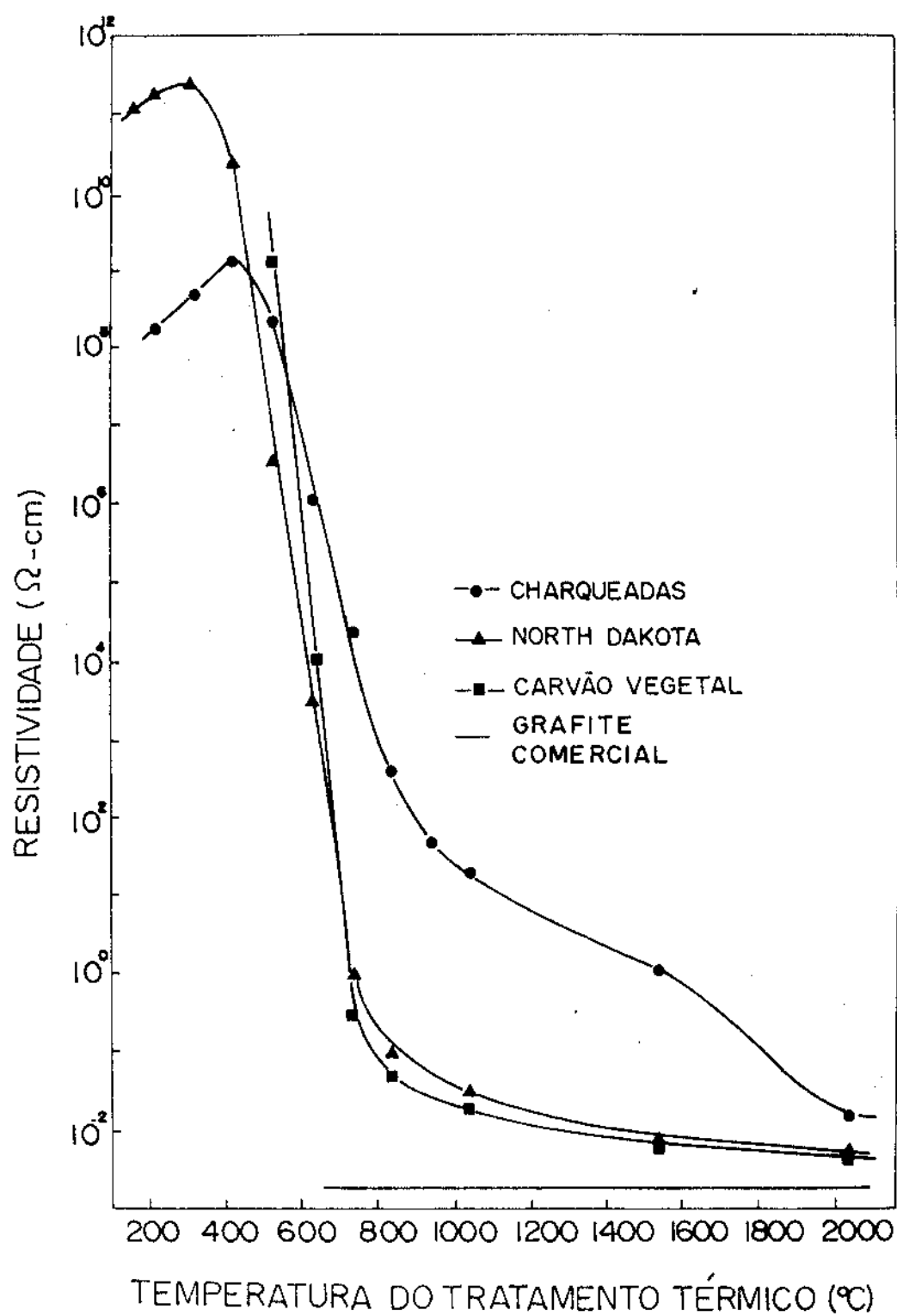
Embora o comportamento qualitativo da resistividade - com a temperatura de carbonização nas amostras de alto teor de minerais tenha sido semelhante ao obtido nos outros carvões, no primeiro ainda ocorreu uma brusca queda na resistividade quando foi carbonizado a 2000°C (figura 16). Os resultados mostrados na figura antes citada permitem sugerir que tratamentos térmicos a temperaturas suficientemente altas levarão a resistividades destes materiais carbonosos a um valor comparável àquele observado nos grafites policristalinos comerciais da melhor qualidade.

Para facilitar o estudo da curva na figura 16, o eixo de temperaturas de carbonização será dividido em três regiões:

- Região I . Será definida para temperaturas de carbonização menores ou iguais a 500°C .
- Região II . Será definida para temperaturas de carbonização no intervalo de 500 até aproximadamente 1000°C .
- Região III . Será definida para temperaturas maiores do que 1000°C .

FIGURA 16

Resistividade elétrica, medida à temperatura ambiente, para as amostras carbonizadas no intervalo de temperaturas de 150 a 2000°C.



A seguir são apresentados os resultados experimentais:

Região I. Nesta região foram realizadas medidas da resistividade " ρ " em amostras naturais e carbonizadas às temperaturas de 150, 200, 300 e 400°C. Os valores registrados na figura 16, foram obtidos imediatamente após o tratamento térmico e evitando o contato da amostra com qualquer ambiente úmido. Estes cuidados foram necessários, devido às variações observadas na resistividade quando as amostras eram colocadas em ambientes hidratados durante seu estudo.

Dado que materiais higroscópicos, utilizados na indústria (como é o caso de alguns materiais carbonosos), encontram-se frequentemente em contato com meios úmidos, tanto na sua elaboração ou conservação, como no seu processo de utilização, foi decidido que seria realizado um estudo sistemático do comportamento das propriedades elétricas nos carvões brasileiros de alto teor de minerais, quando estes, após serem secados eram recolocados no meio ambiente natural. Para efeitos de comparação foram estudados carvões de baixo teor de minério e carvão vegetal, os primeiros das minas de North Dakota e o segundo obtido da carbonização da madeira de eucalipto.

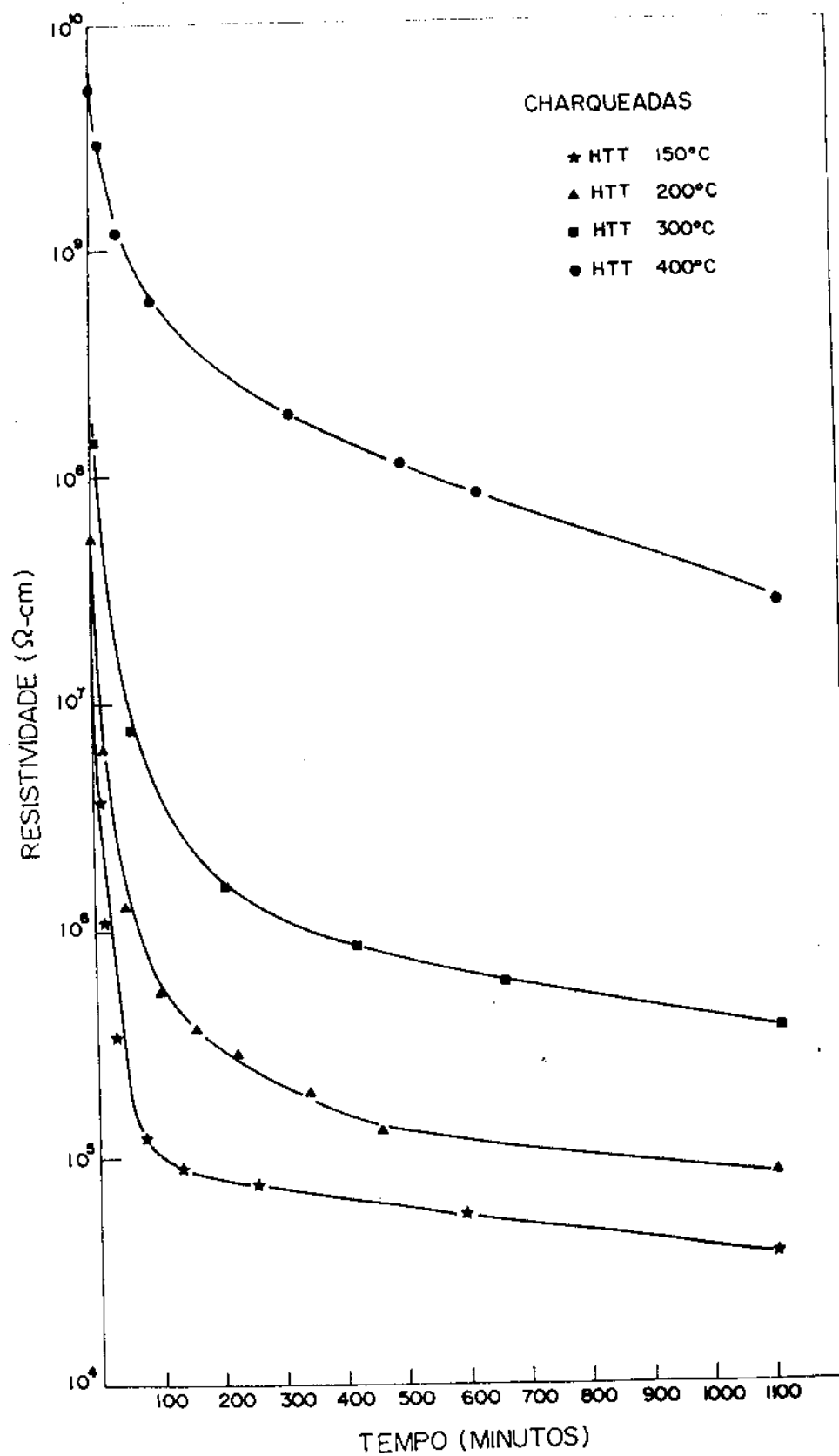
Amostras com um peso aproximado de uma grama foram, secadas e posteriormente colocadas em contato com a atmosfera (aproximadamente 50% de umidade relativa). Medidas da resistividade elétrica foram realizadas em função do tempo de

exposição "t" ao ambiente úmido, simultaneamente era medida a quantidade de água absorvida. Este último dado foi obtido por diferença de peso para o que foi utilizada uma balança eletrônica com uma precisão de ± 0.0001 g. A diminuição da resistividade observada como consequência da água absorvida, dependia da constituição da amostra. Assim os resultados mostraram variações maiores na resistividade de amostras de alto teor de minerais, apesar dos outros tipos de carvões terem absorvido aproximadamente a mesma quantidade de água.

Curvas da resistividade elétrica " ρ " em função do tempo "t" para o carvão das jazidas de Charqueadas, são mostradas na figura 17. Observe-se que a resistividade das amostras naturais, previamente secadas, diminuiu em quase três ordens de magnitude após a primeira hora em contato com a atmosfera; de 10^7 a aproximadamente $5 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$. Também pode ser observado que a variação da resistividade como função do tempo, diminuiu progressivamente nas amostras carbonizadas. Carvões tratados a temperaturas maiores de 500°C não apresentaram variações na resistividade elétrica. Estudos similares foram feitos com amostras das jazidas de North Dakota e a diminuição observada em " ρ " em função do tempo "t", foi muito menor que aquela obtida nas amostras de alto teor de minério. Carvões de baixo teor de minério apresentaram variações de, aproximadamente, uma ordem de magnitude, tendo esta variação diminuído gradativamente com o aumento da temperatura de carboniza -

FIGURA 17

Comportamento da resistividade elétrica em função do tempo de exposição ao meio ambiente natural (umidade relativa de aproximadamente 50%), para o carvão das minas de Charqueadas após ter sido carbonizado as temperaturas indicadas na figura.



ção. Na figura 18 se mostra graficamente o logaritmo de " ρ " vs. o logaritmo de " w ", onde w é o volume de água absorvida dividido pelo volume de água que satura a mesma amostra (umidade de equilíbrio). O comportamento linear no gráfico, sugere uma relação entre ρ e w do tipo:

$$\rho = A W^{-n} \quad (\text{II } 1)$$

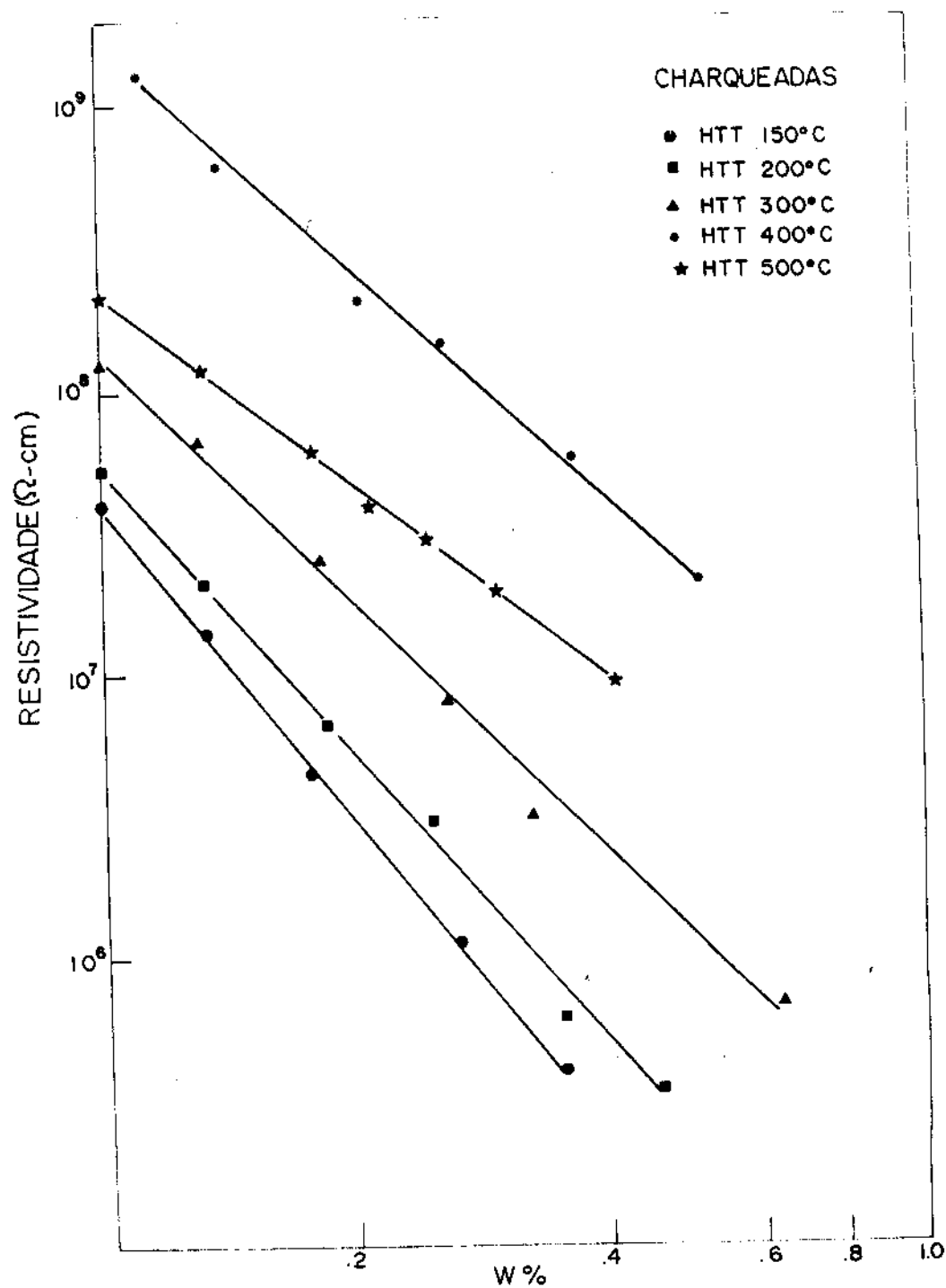
onde " A " dependeria da temperatura de carbonização mas não da quantidade de água absorvida pela amostra. No entanto que o expoente " n " não dependeria nem do tratamento térmico nem da água absorvida. Este último fato pode ser verificado observando que o coeficiente angular das retas traçadas na figura 18 é aproximadamente o mesmo. O valor de " n ", obtido de gráfico, foi de 3.2 ± 0.3 . As amostras de baixo teor de minério apresentaram o mesmo comportamento, embora o valor de " n " (2.5 ± 0.3) tenha sido menor.

Região II . Nesta região foi analisado o comportamento da resistividade elétrica do carvão quando tratado termicamente entre 500 e 1000°C (refere-se a figura 16). Nesta faixa de temperaturas três fatos importantes são evidentes:

- A resistividade elétrica de todas as amostras diminui rapidamente ao aumentar a temperatura de carbonização.

FIGURA 18

Resistividade elétrica em função de "W" para o carvão das minas de Charqueadas. On de "W" é a razão entre a quantidade da água absorvida em função do tempo e a unidade de equilíbrio. As temperaturas de carbonização estão indicadas na figura.



- A resistividade do carvão de alto teor de minério apresentou uma queda menos pronunciada ao aumentar a temperatura de carbonização.
- Carvão vegetal e mineral de baixo teor de minério seguiram aproximadamente o mesmo comportamento nesta faixa de temperaturas.

Região III. Aqui será descrito o comportamento da resistividade elétrica de amostras carbonizadas a temperaturas na faixa de 1000°C até 2000°C . Embora só tenham sido realizadas medidas em amostras tratadas a 1000 , 1500 e 2000°C , o seguinte fato pode ser destacado: Amostras de carvão vegetal e mineral de baixo teor de minério mostraram que sua resistividade depende muito pouco da temperatura de carbonização nesta região.

c.2 . Resistividade elétrica a baixas temperaturas

A resistividade elétrica dos carvões naturais e tratados termicamente foi analisada em função da temperatura na faixa de 77°K a temperatura ambiente. Todas as amostras foram previamente secadas antes de serem medidas, isto é particularmente importante nas amostras naturais, nas quais pequenas quantidades de água absorvida influenciam fortemente a sua condutividade elétrica.

Na figura 19 é mostrado em um gráfico semi-logarítmico o comportamento da resistividade elétrica tanto em função de $1/KT$ como em função de $(1/KT)^{1/4}$. Observe-se que os pontos experimentais ajustaram-se melhor a esta última lei. Esta dependência foi observada nos carvões naturais de alto e baixo teor de minerais.

A figura 20 nos mostra o comportamento da resistividade de na mesma faixa de temperaturas ($77-300^{\circ}\text{K}$) para o carvão das minas de Charqueadas tratado termicamente. A dependência da resistividade com a temperatura "T" foi do tipo exponencial - de acordo com a lei: $\ln \rho = b/\sqrt{KT}$, onde "K" é a constante de Boltzmann e "b" uma constante que pode ser obtida do coeficiente angular das curvas $\rho(1/\sqrt{KT})$. Note-se que o valor de "b" depende da temperatura de carbonização. As temperaturas as quais foram previamente carbonizadas as amostras estão indicadas na mesma figura; tratamentos térmicos a estas temperaturas correspondem a região II no gráfico da figura 16.

As figuras 21 e 22 mostram o mesmo tipo de gráfico, $\ln \rho$ vs. $1/\sqrt{KT}$, para as amostras de North Dakota e o carvão vegetal. Destas figuras, assim como da figura 20, pode-se observar que a característica principal da resistividade destas amostras é a sua forte dependência com a temperatura. Por exemplo, a resistividade de amostras carbonizadas a 600°C decresce até seis ordens de magnitude, quando a temperatura é aumentada de 77°K à temperatura ambiente.

FIGURA 19

Comportamento da resistividade elétrica com a temperatura (77 a 300°K) para uma amostra das minas de Charqueadas em função de:

- i). $1/KT$ (eixo horizontal inferior)
- ii). $(1/KT)^{1/4}$ (eixo horizontal superior)

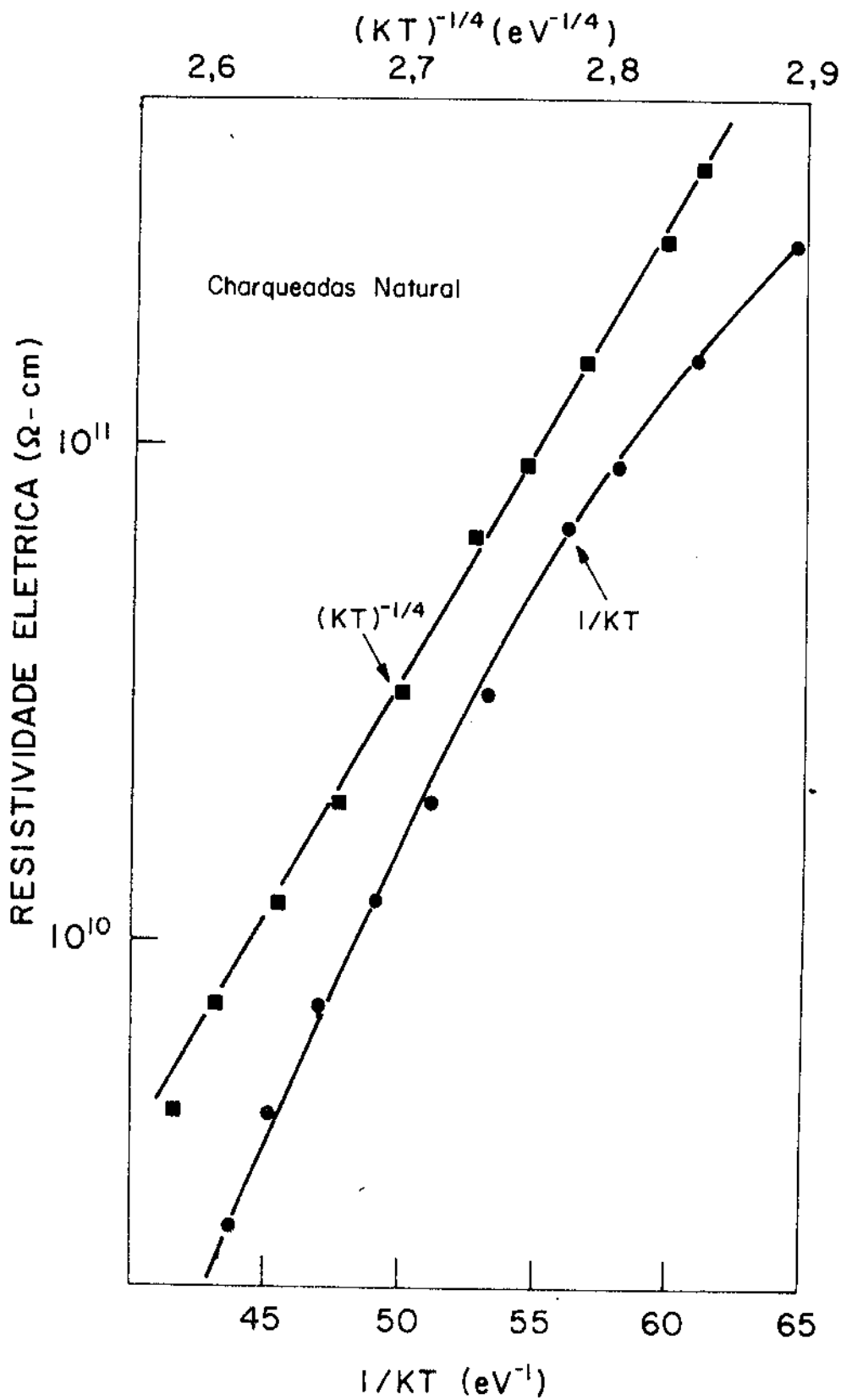


FIGURA 20

Comportamento da resistividade elétrica com a temperatura (77 a 300°K) para o carvão das minas de Charqueadas. Os resultados são mostrados em função de $1/\sqrt{KT}$. As temperaturas as que as amostras foram previamente carbonizadas estão indicadas na figura.

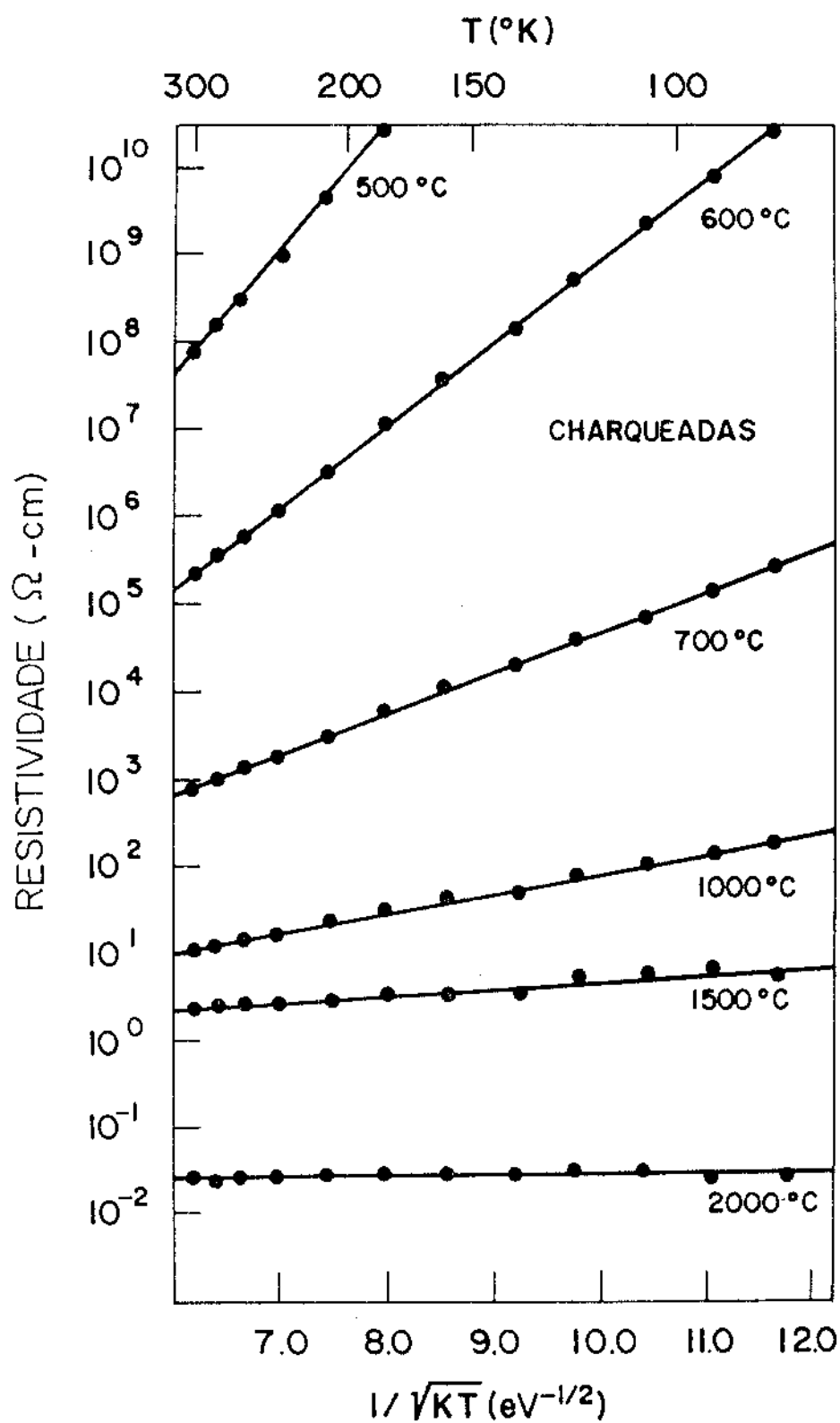


FIGURA 21

Comportamento da resistividade elétrica com a temperatura (77 a 300°K) para o carvão das minas de North Dakota. Os resultados são mostrados em função de $1/\sqrt{KT}$. As temperaturas as que as amostras foram previamente carbonizadas estão indicadas na figura.

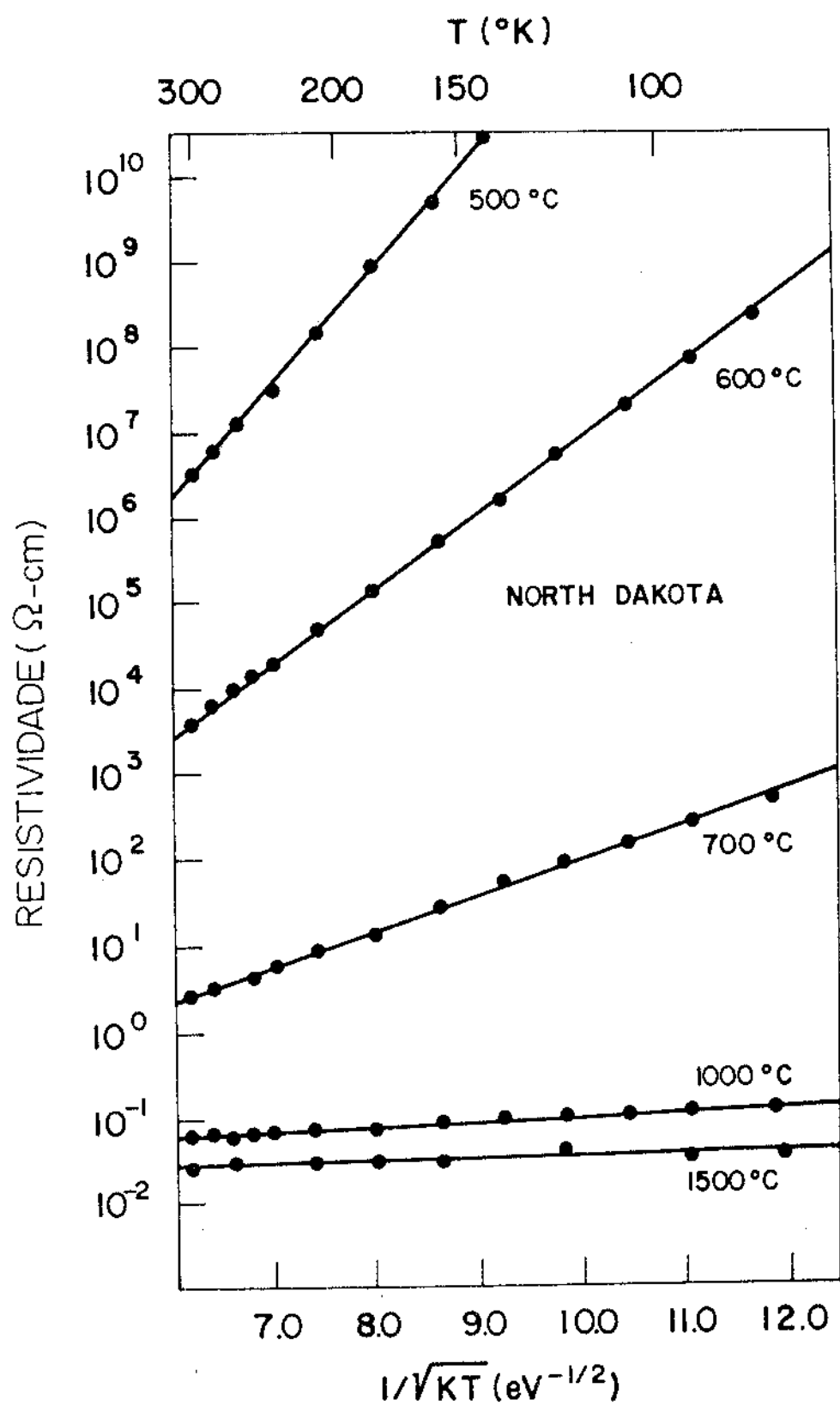
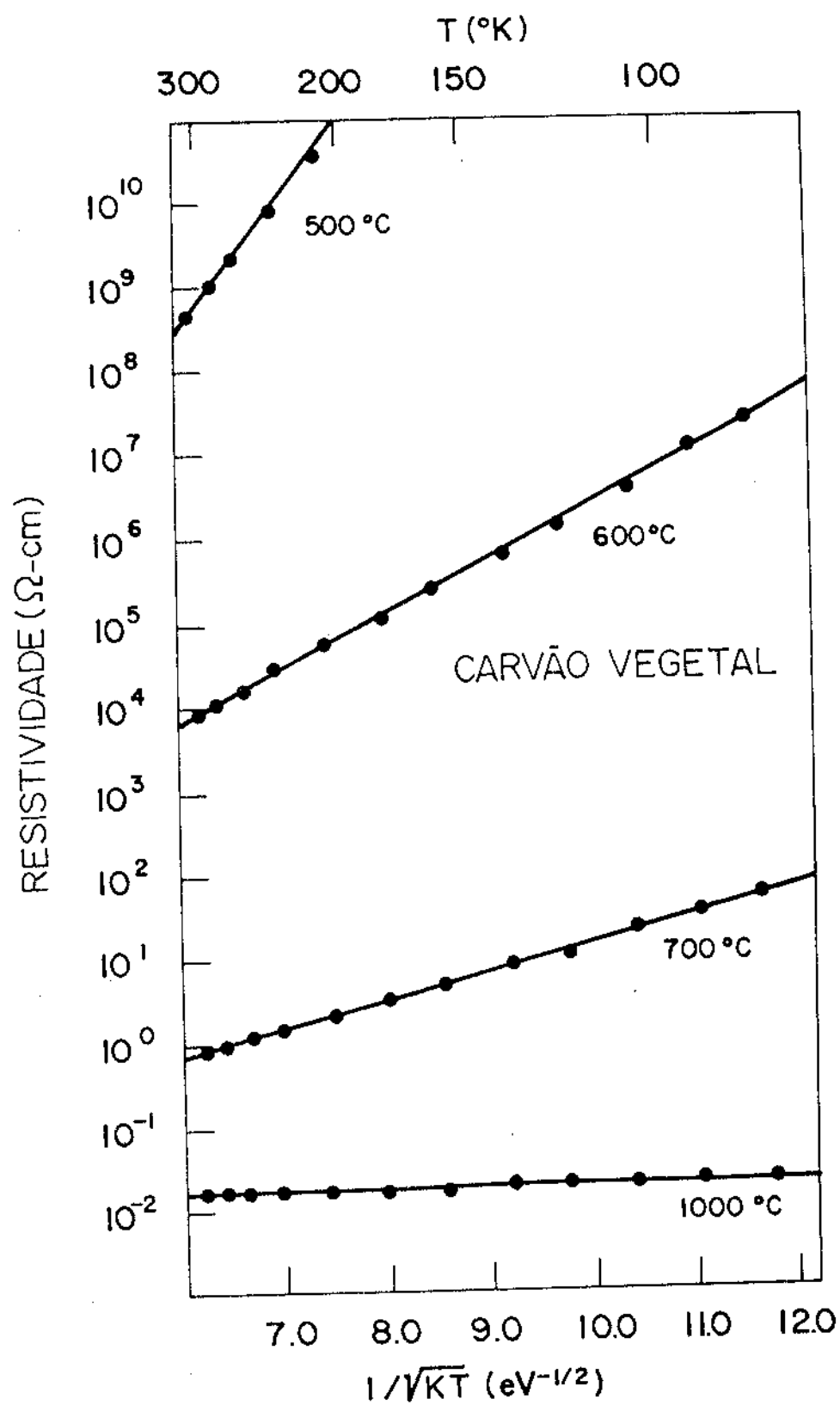


FIGURA 22

Comportamento da resistividade elétrica com a temperatura para o carvão vegetal. Os resultados são mostrados em função de $1/\sqrt{KT}$. As temperaturas as que as amostras foram previamente carbonizadas estão indicadas na figura.



IV - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

	Página
a). Estabelecimento de um modelo estrutural microscópico para os carvões brasileiros a partir das experiências de difração - de raios-X	96
a.1 . Tamanho de partícula e sua evolução com a temperatura de carbonização	96
a.2 . Tamanho de poro e Area Superficial Interna de amostras naturais e sua evolução com a temperatura de carbonização	100
a.3 . Modelo estrutural para carvões naturais e carbonizados ate 3000 °C	108
b). Resistividade elétrica	111
b.1 . Condução iônica	111
b.2 . Condução eletrônica	112
b.2.1. Aplicação do Modelo de Mott para a condução eletrônica nos carvões naturais	114
b.2.2. Aplicação do modelo estrutural ao cálculo da resistividade elétrica das amostras	115

	Página
carbonizadas	
c) . Projeções futuras	129
c.1 . Estudos básicos sugeridos	129
c.1.1. Cinética de grafitização	129
c.1.2. Propriedades elétricas	130
c.2 . Possíveis aplicações	131

a). Estabelecimento de um modelo estrutural microscópico para carvões brasileiros, a partir das experiências de difração de raios-X

a.1 . Tamanho de partícula e sua evolução com a temperatura de carbonização

Diferentes tipos de materiais carbonosos naturais e tratados termicamente sob vácuo a várias temperaturas foram examinados com difração de raios-X. Carvões minerais de alto e baixo teor de minério, foram extensivamente estudados, assim como carvão vegetal e alguns tipos de grafite comercial.

Os diagramas de difração obtidos, principalmente em carvões tratados termicamente, mostraram bandas difusas que corresponderam aproximadamente às posições das linhas com índices de Miller (002), (100), (110) e (004) de uma estrutura grafítica.

O fato destas bandas serem difusas, foi atribuído à existência de pequenas partículas, nas quais o arranjo dos átomos de carbono é similar ao mostrado pelos monocristais de grafite. Bandas correspondentes a reflexões em três dimensões do tipo (hkl), não foram observadas, isto indicando que o carvão não possui uma estrutura cristalina tridimensional.

Temperaturas de carbonização suficientemente altas, provocaram o estreitamento e um aumento na intensidade das

bandas (00 ℓ) e (hk0). Este fato sugeriu uma mudança gradual na estrutura das amostras, que ia desde uma praticamente amorfa, nos carvões naturais, até uma estrutura ordenada do tipo grafite. A diminuição progressiva na largura de linha das reflexões observadas, de acordo com as relações 1.7 e 1.8, indica um aumento contínuo no tamanho das pequenas regiões com estrutura gráfitica que constituem a matriz carbonosa das amostras. A mudança gradual da estrutura, estimulada pela temperatura nos materiais carbonosos, é conhecida como processo de grafitização. (Amostras cuja estrutura seja capaz de ser levada àquela semelhante à do grafite policristalino, são chamadas de grafitizáveis e não grafitizáveis são aquelas que não apresentam esta propriedade).

De acordo com os resultados de difração, a parte carbonosa das amostras é constituída por partículas de dimensões extremamente pequenas, cuja estrutura é formada por planos aromáticos justapostos, aproximadamente paralelos e equidistantes mas com orientação arbitrária ao respeito da normal aos planos. O arranjo hexagonal formado pelos átomos de carbono em um plano aromático, tem as mesmas distâncias entre átomos que as observadas no caso do grafite monocristalino, este último ponto foi inferido da posição das linhas (hk0) originadas por reflexões nos planos aromáticos.

Pelas suas características, a estrutura dos materiais carbonosos aqui estudados, assemelha-se ao modelo de estrutu-

ra turbostática proposta por Warren. Os resultados para os carvões analisados, foram parametrizados em termos deste modelo e assim, o tamanho da partícula obtida da largura média das reflexões no padrão de difração, foi estimado ao longo dos planos a partir da expressão I.7 e perpendicular a estes utilizando a relação de Scherrer dada pela expressão I.8.

Os carvões de alto teor de minério, mostraram sempre bandas mais difusas e de menor intensidade que as observadas em amostras de baixo conteúdo mineral quando ambos tipos de carvões foram tratados à mesma temperatura. Isto indica, que as pequenas regiões com estrutura grafítica, foram de modo geral menores para as amostras originadas dos carvões de alto teor de minério. Esta diferença foi significativa nas amostras tratadas a temperaturas menores que 2000°C . Na figura 6 pode ser observado que nos carvões de alto teor de minério evidências marcadas de grafitização apareceram somente em amostras tratadas a 2000°C , enquanto que, no carvão de baixo teor a grafitização foi um processo contínuo ao aumentar a temperatura, embora ambas as amostras sejam similares na sua parte orgânica.

Considerando os resultados mencionados no parágrafo anterior, podemos concluir que o processo de grafitização nos carvões minerais, depende da composição da amostra. Nos carvões brasileiros evidências marcadas de grafitização apareceram somente após de ter sido carbonizados a temperaturas maiores do que 2000°C . Estudos realizados com microsonda eletrônica

ca de varredura, com uma resolução espacial da ordem de $0.5 \mu\text{m}$, mostraram que a parte mineral nos carvões brasileiros, encontra-se distribuída homogêneamente no volume da amostra (47). Embora a resolução do aparelho utilizado seja limitada, acreditamos que o material orgânico e o inorgânico destas amostras encontram-se intimamente misturados, de tal forma que o primeiro inibiu o crescimento das partículas grafiticas nas primeiras etapas da carbonização.

Quando o carvão foi carbonizado a 2000°C , os óxidos de alumínio e silício começaram a evaporar diminuindo progressivamente sua quantidade ao aumentar a temperatura do tratamento. Isto é apresentado graficamente na Figura 7, onde espectros obtidos com a técnica ESCA, mostram como as linhas correspondentes ao alumínio e ao silício decresceram gradualmente para temperaturas de carbonização suficientemente altas. Após a evaporação destes óxidos, a amostra ficou constituída principalmente de material carbonoso, não existindo portanto, influência da parte mineral ao processo de grafitização.

A distância "d" entre planos aromáticos vizinhos, foi examinada pela posição da linha (002). Nas figuras 6 e 9, nota-se que tanto em carvões de alto como de baixo teor de minério, a linha (002) deslocou-se para ângulos maiores ao aumentar a temperatura de carbonização. Em amostras tratadas a 3000°C a posição desta reflexão, aproximou-se daquela obtida para um monocristal de grafite ($3.35\text{\AA}$). A posição das reflexões bidimen-

sionais não foi afetada pela temperatura de carbonização e sempre foi similar àquela correspondente ao grafite monocristalino ($1.42\text{\AA}$).

A diminuição de " d " acompanhando o processo de grafitação, já foi observado por R. Franklin (48). Contudo a análise cuidadosa da posição da linha (002) no espectro das amostras brasileiras estudadas neste trabalho, mostrou que a distância entre planos, depende unicamente do tamanho da partícula (L_c) na direção (002).

a.2 . Tamanho de poro e ASI de amostras naturais e sua evolução com a temperatura de carbonização

Experiências realizadas previamente (50,51) indicam - que o estado de divisão da matéria nas amostras carbonosas é o responsável pela alta intensidade da radiação difratada a baixo ângulo. Contudo, estas medidas podem ser igualmente bem interpretadas considerando um modelo no qual existem partículas isoladas separadas pelos poros, ou alternativamente, poros no meio de uma matriz sólida. Isto segue da relação 1.9, na qual a intensidade difundida depende unicamente do valor absoluto da diferença na densidade eletrônica entre os centros dispersores e a matriz que os contém. Ou seja, dois objetos complementares nos quais os ocos de um correspondem às partes sólidas do outro, terão exatamente o mesmo padrão de difração. Re

sultados como os obtidos por Brusset (52) em alguns carvões vegetais ativados, mostraram que depois do processo de ativação, a intensidade difundida aumenta e estende-se para ângulos maiores. Como é sabido, este processo tem o efeito de produzir cavidades no interior do material. Isto sugere, juntamente com os resultados de outros autores (53,54), que o modelo de partículas isoladas é inadequado. No presente trabalho foi adotado o ponto de vista oposto, isto é, pequenos poros no meio da matriz carbonosa. A evolução da porosidade e da ASI nas nossas amostras tratadas termicamente, facilitaram esta escolha.

Experiências de difração de raios-X a baixo ângulo, já foram realizadas em sistemas granulares que contêm mais de um tamanho de partículas. Trabalhos realizados por Bragg (55) em amostras preparadas com uma mistura de partículas de sílica com dois tamanhos diferentes, indicaram que a difração no limite dos ângulos pequenos é produzida predominantemente pelas partículas de maior tamanho, enquanto que as partículas menores controlam a intensidade difratada para ângulos maiores. (A relação, $\theta \sim \lambda/D$, entre o ângulo de difração " θ " e o tamanho dos centros dispersores " D " já foi estabelecida na introdução deste trabalho). O gráfico de Guinier obtido por Bragg, esteve constituído por duas retas com coeficientes angulares diferentes, confirmando a presença de partículas com dois tamanhos bem definidos.

No caso das amostras de carvão mineral brasileiro, as

curvas de difração nos gráficos de Guinier não foram lineares na região angular analisada. Isto foi atribuído a existência de poros de diferentes tamanhos. De acordo com a teoria, a contribuição à intensidade difratada dos poros de menor tamanho, encontra-se principalmente para ângulos altos. Através do coeficiente angular das retas representativas dos pontos experimentais nesta região, foi possível estimar o seu tamanho médio para o que foi utilizada a relação 1.9. O aumento contínuo do coeficiente angular no limite dos ângulos pequenos, foi atribuído à existência de poros de maior tamanho.

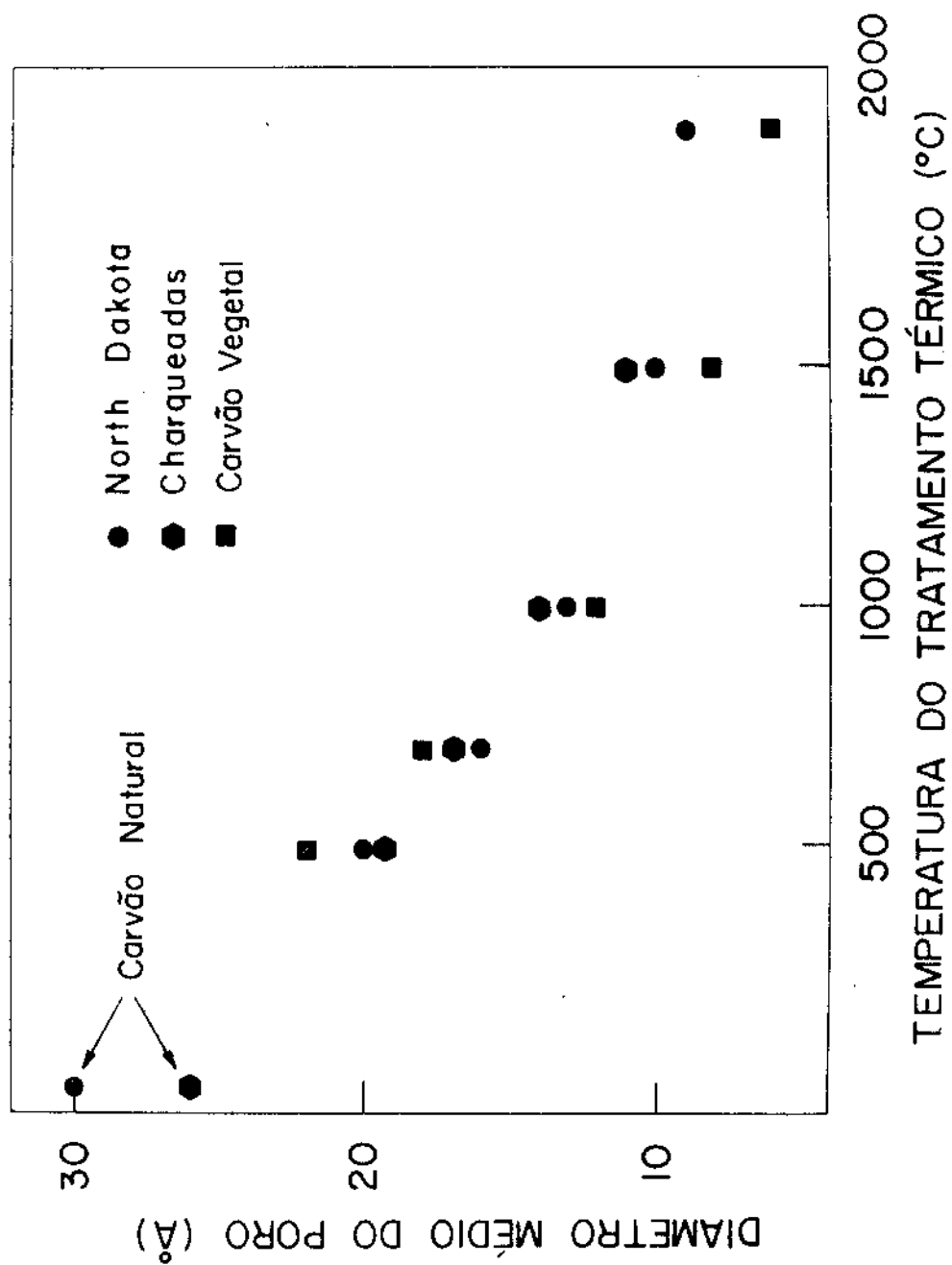
Na figura 23, estão representados em forma gráfica, os tamanhos de poro já coletados na tabela VI, para as amostras naturais e as tratadas termicamente. Nos carvões naturais foram observados tamanhos de poro menores nas amostras de maior "rank". Estes resultados concordam com os obtidos por Hirsch (56) em amostras similares de baixo teor de minério.

O tamanho médio do poro junto com os resultados obtidos pela difração a alto ângulo, permitiram estabelecer algumas conclusões sobre a estrutura porosa tanto dos carvões naturais como dos tratados termicamente; entre as mais importantes mencionaremos as seguintes:

- O tamanho médio do poro diminuiu quando foi aumentada a temperatura do tratamento térmico.

FIGURA 23

Diâmetro médio do poro em função
da temperatura de carbonização.



- O fato do diâmetro do poro ter apresentado o mesmo comportamento com a temperatura, independentemente da composição ou concentração da parte inorgânica, parece indicar que a contribuição à porosidade da parte inorgânica não é relevante, mesmo nas amostras brasileiras que possuem da ordem de 40% de minério.
- A diminuição do tamanho do poro e o crescimento das partículas com estrutura grafítica, ao aumentar a temperatura, sugerem que a estrutura inicialmente amorfa do carvão natural, está evoluindo para uma estrutura mais ordenada e de maior densidade, que por suas características pode ser comparada com aquela do grafite policristalino comercial. Isto, em geral, não acontece com todos os tipos de materiais carbonosos quando carbonizados a altas temperaturas.

Entre os materiais carbonosos que apresentam comportamentos diferentes aos obtidos nos carvões brasileiros, encontra-se o carbono vítreo. Estudos desenvolvidos por Perret e Ruland (57) e outros autores (58,59), mostraram que a estrutura porosa destes materiais está constituída de poros com um diâmetro aproximadamente uniforme ($\sim 10\text{\AA}$), sendo que este aumenta ao aumentar a temperatura de carbonização. Paralelamente, a difração a alto ângulo indicou que as partículas grafíticas crescem ao aumentar a temperatura de tratamento, contudo, o

seu tamanho atinge um valor máximo ($\sim 50\text{\AA}$), não sendo possível incrementá-lo, mesmo com tratamentos térmicos posteriores.

Comparando os resultados obtidos nas nossas amostras - com os reportados para o carbono vítreo, notamos duas diferenças fundamentais na estrutura porosa destes materiais:

- O carvão brasileiro apresentou poros com uma ampla distribuição de tamanhos, tendo sido possível estimar o diâmetro daqueles de menor tamanho.
- Nos carvões brasileiros o tamanho de poro diminui quando é aumentada a temperatura do tratamento térmico.

No trabalho antes mencionado realizado por Perret et al, o carbono vítreo por eles empregado foi obtido por pirólise controlada de alguns tipos de resinas. Materiais carbonosos com características estruturais semelhantes as do carbono vítreo são normalmente não grafitizáveis.

É de interesse discutir quais são os fatores que favorecem o desenvolvimento de uma estrutura grafítica, quando carvões altamente amorfos de diferentes origens são carbonizados a altas temperaturas. Segundo Rosalind Franklin (54) a estrutura dos poros nos materiais carbonosos, depende fortemente da formação de ligações químicas cruzadas entre átomos de carbono de partículas vizinhas. Se estas ligações conservam-se para

altas temperaturas, impedirão o aumento das regiões com estrutura grafítica. Carvões com estas características são normalmente não-grafitizáveis. Pelo contrário, se as ligações são fracas, e portanto capazes de serem rompidas nas primeiras etapas da carbonização, o processo de grafitização não será impedido, permitindo assim, que a estrutura inicialmente amorfa, evolua para uma mais compacta e ordenada com características daquelas que possuem os grafites policristalinos.

Conforme o discutido até agora, podemos concluir que existem dois fatores importantes que controlam a evolução da estrutura dos materiais carbonosos, quando tratados a altas temperaturas:

- A existência de uma fina estrutura de poros, acompanhada por ligações cruzadas entre átomos de carbono de partículas vizinhas.
- A presença de materiais alheios à parte orgânica, que inibem o crescimento das partículas grafíticas, por exemplo, a parte mineral no carvão brasileiro; este segundo fator tornou-se importante para amostras carbonizadas a temperaturas menores do que 2000°C .

Dos resultados obtidos neste trabalho é possível concluir que as amostras de carvão brasileiro são grafitizáveis - quando carbonizadas a temperaturas maiores do que 2000°C . Para

temperaturas menores do que esta, a parte mineral, intimamente misturada com a orgânica, não permite a evolução contínua do processo de grafitização.

A equação I.11 foi utilizada para o cálculo da ASI dos carvões naturais e dos tratados termicamente. Sabe-se que a cauda da curva de difração e baixo ângulo, não é afetada pela interferência das ondas difratadas por diferentes centros dispersores mesmo em sistemas não diluídos (57). Portanto a equação antes citada pode ser aplicada a sistemas que como o carvão possuem altas densidades de centros dispersores (poros), mesmo que estes sejam de tamanhos diferentes.

O aumento da ASI na primeira etapa do tratamento térmico, mostrado na figura 14, resultou, provavelmente da criação de novos poros, os quais originaram-se devido à expulsão dos materiais voláteis durante a pirólise do carvão. A diminuição na ASI em amostras aquecidas a temperaturas maiores que 500°C , foi interpretada da seguinte forma; de acordo com os dados obtidos nos diagramas de difração de raios-X a alto ângulo, os primeiros indícios de grafitização apareceram quando as amostras foram carbonizadas a aproximadamente 500°C . Isto juntamente com a diminuição no tamanho do poro, indicam uma compactação da matriz carbonosa, reduzindo assim sua ASI.

a.3 . Modelo estrutural para carvões naturais e carbonizados até 3000°C

Vários modelos sobre a estrutura de carvões naturais e tratados termicamente tem sido sugeridos: de acordo com a teoria de Riley (60), baseada em resultados obtidos por difração de raios-X e métodos químicos, carvão mineral natural de baixo "rank" (lignito e sub-betuminoso) é formado principalmente por anéis benzênicos condensados em macromoléculas aromáticas, as quais encontram-se arbitrariamente orientadas no volume da amostra e provavelmente unidas por cadeias alifáticas.

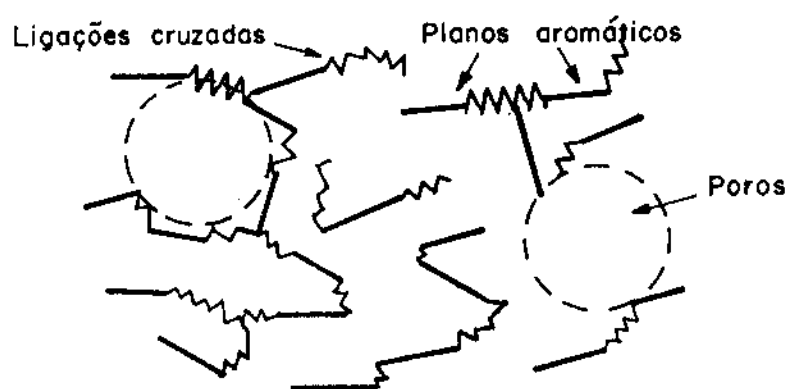
Os resultados obtidos com difração de raios-X nos carvões naturais brasileiros, permitiram sugerir um modelo estrutural semelhante ao proposto por Riley. Na figura 24-a), temos esquematizado graficamente esta idéia.

Nas primeiras etapas da carbonização, compostos alifáticos e/ou elementos como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio - são arrancados da periferia das moléculas aromáticas deixando valências livres, as que provavelmente serão ocupadas por átomos de carbono, aumentando desta forma o tamanho dos planos aromáticos. Acompanhando este mecanismo de crescimento lateral teremos um processo de orientação dos planos aromáticos que permite o aumento da partícula na direção perpendicular a eles.

De acordo com os resultados obtidos nas amostras analisadas, a matriz carbonosa dos carvões de baixo "rank", carbono

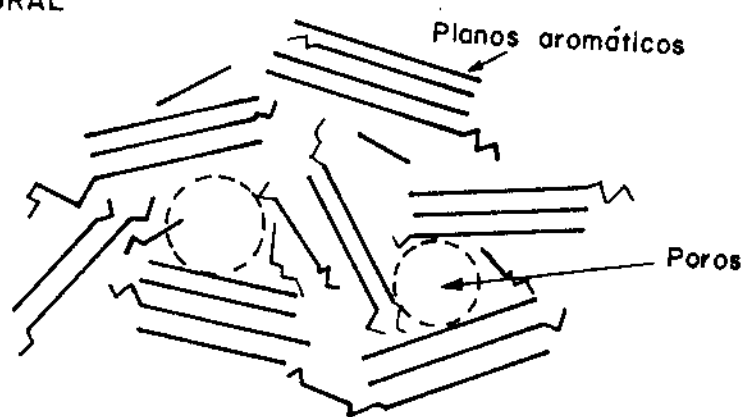
FIGURA 24

Modelo estrutural proposto para os carvões naturais e quando tratados termicamente as temperaturas de 1000°C e 1000°C .



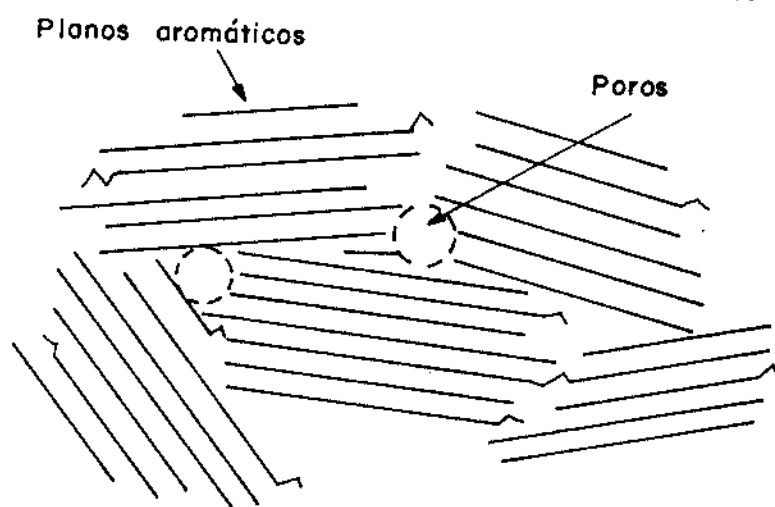
CARVÃO NATURAL

a)



b)

CARVÃO AQUECIDO A 1000°C



CARVÃO AQUECIDO A 2000°C

c)

nizados a temperaturas entre 500 e 1000°C, estará formada por pequenas partículas grafíticas isoladas pelos poros. Assim, carvão tratado a temperaturas da ordem de 1000°C, segundo os valores do tamanho da partícula e do poro aqui obtidos, apresentará uma estrutura como a mostrada na figura 24-b). Temperaturas maiores continuarão aumentando o tamanho dos cristais grafíticos, basicamente com processos similares aos descritos anteriormente.

Quando a matriz carbonosa de amostras aquecidas a altas temperaturas está constituída principalmente por átomos de carbono, provavelmente torna-se importante a migração das partículas menores ou planos aromáticos livres até partículas maiores, aumentando assim o tamanho médio das regiões com estrutura grafítica. Na figura 24-c), o aspecto da estrutura de um carvão de tipo sub-betuminoso é ilustrado graficamente, após de ter sido carbonizado a temperaturas em torno de 2000°C.

b). Resistividade elétrica

b.1 . Condução iônica

Analisando estudos realizados por vários autores sobre resistividade elétrica dos carvões minerais, encontramos uma forte discordância nos valores reportados na literatura, dificultando a interpretação das propriedades de transporte destes materiais. Um dos fatores que influenciam mais fortemente a resistividade elétrica de materiais isolantes porosos é o seu estado de umidade.

Estudos da resistividade elétrica nos carvões naturais e nos tratados termicamente na faixa de 150 a 500°C, mostraram que a sua condutividade elétrica é fortemente afetada pela absorção de pequenas quantidades de água. A diminuição observada na resistividade quando as amostras foram colocadas em contato com o ambiente úmido, pode ser entendido sabendo que a matriz carbonosa possui uma condutividade menor que a da água absorvida. De acordo com os resultados mostrados na figura 16, a condutividade elétrica de amostras tratadas aumenta com a temperatura de tratamento, assim, dependendo do tipo original do carvão existirá uma temperatura para a qual a matriz carbonosa será menos resistiva que a água dentro do material e portanto o processo de transporte eletrônico realizar-se-á através desta parte carbonosa. Esta temperatura crítica nas amos-

tras aqui analisadas foi de aproximadamente 500°C.

Estudos comparativos com carvão vegetal e mineral de baixo teor de minerais mostraram, que embora os diferentes tipos de carvão tenham absorvido aproximadamente a mesma quantidade de água, a variação na sua resistividade depende da composição do carvão. Assim, a resistividade do carvão mineral de alto teor de minério (figura 17) apresentou uma diminuição três ordens de magnitude maior do que a obtida nas amostras de baixo teor de minério. Provavelmente, a presença de ions provenientes de compostos próprios da parte mineral e dissociados pela água absorvida são responsáveis pela condução elétrica nas amostras naturais e nas tratadas termicamente a temperaturas menores do que 500°C. Isto explicaria o fato de que a resistividade do carvão de baixo teor de minério é menos afetada pela água absorvida. Comportamentos similares já foram observados em alguns tipos de rochas (68) as quais possuem características similares as do carvão, como alta porosidade e abundância de materiais inorgânicos.

b.2 . Condução eletrônica

Neste ítem serão discutidos os resultados de experiências de resistividade elétrica obtidos nos carvões previamente secados e tendo evitado a sua rehidratação durante seu estudo, nestas condições anteriores o processo de transporte realizará-

-se através da matriz carbonosa, mesmo nas amostras mais resistivas.

Sem dúvida a resistividade elétrica do carvão mineral natural seco está determinada principalmente pelo estado metamórfico (seu "rank") o qual estabelece univocamente o seu conteúdo de carbono.

Assumindo que no carvão mineral a maioria dos átomos de carbono encontram-se formando compostos aromáticos (8), acreditamos que elétrons originários destas moléculas sejam os responsáveis pela condutividade elétrica. Os valores da resistividade obtidos neste trabalho para as amostras naturais secas, foram da mesma ordem de grandeza que os observados por Akamatu et al (30) em alguns compostos aromáticos. Estes últimos autores mostraram que compostos de maior peso molecular possuem menor resistividade o que concorda com os resultados obtidos nos carvões analisados neste trabalho, nos que se observou que amostras naturais constituídas por moléculas de maior tamanho (maior "rank") tem menor resistividade. Os resultados obtidos nos carvões naturais são mostrados na figura 14-b. Observe-se que amostras de menor teor de carbono possuem maior resistividade.

b.2.1 . Aplicação do modelo de Mott para a condução eletrônica nos carvões naturais

De acordo com a teoria de condução desenvolvida por Mott (35), a resistividade elétrica de materiais não cristalinos apresentará uma dependência com a temperatura da forma: $\rho = \rho_0 \exp(BT^{1/4})$, onde ρ_0 e B são constantes. Esta relação é aplicada nos sistemas onde existem estados eletrônicos localizados separados por barreiras de potencial. Para temperaturas suficientemente baixas, o transporte eletrônico será por tunelamento termicamente assistido através da barreira de potencial entre dois estados localizados.

Na figura 19 é mostrada a dependência do logaritmo da resistividade (entre 77 e 300°K), tanto em função de $1/KT$ como em função de $(1/KT)^{1/4}$. Observe-se que os pontos experimentais aproximaram-se mais ao comportamento predito pela lei de Mott do que aquele esperado para um semicondutor cristalino ($1/KT$). Este resultado é consistente com os dados obtidos por difração de raios-X sobre o caráter amorfo do carvão natural. A resistividade destas amostras provavelmente está determinada pelo tunelamento dos elétrons π entre estados localizados (71), através de barreiras de potencial que separam duas moléculas aromáticas vizinhas.

b.2.2 . Aplicação do modelo estrutural ao cálculo da resistividade elétrica das amostras carbonizadas

O carvão mineral e vegetal analisado neste trabalho, - quando aquecido a temperaturas maiores do que 500°C é formado, de acordo com os resultados de raios-X, por pequenas partículas isoladas com estrutura grafítica. Para que a condução eletrônica possa ocorrer, os elétrons devem ser transferidos de uma partícula para a próxima através de uma barreira de potencial. O mecanismo pelo qual se realiza esta transferência determina a resistividade das amostras.

O estudo da condutividade elétrica medida a temperatura ambiente e em função da temperatura, realizada em amostras tratadas termicamente na faixa de 500 a 1000°C , indicou que a condução eletrônica resulta provavelmente do transporte dos elétrons e buracos por tunelamento de uma partícula para a seguinte. Os parâmetros que determinam o processo de condução, no caso particular de nossas amostras, são discutidos a seguir.

Como já foi mencionado na seção II, a resistividade elétrica dos carvões vegetal e mineral, carbonizados na faixa de temperaturas de 500 a 1000°C , apresentaram uma dependência exponencial com a temperatura como a mostrada pela relação I.13. Este comportamento é similar ao observado por Abeles et al em metais granulares. A seguir documentam-se evidências ex-

perimentais que permitem entender o comportamento elétrico dos materiais carbonosos aqui discutido, aplicando um esquema teórico similar ao utilizado para metais granulares.

Desde o ponto de vista estrutural, ambos materiais são similares. O carvão formado por pequenas regiões com estrutura grafítica e de alta condutividade, separadas por espaços vazios (poros) ou material inorgânico e os metais granulares - constituídos por ilhas metálicas no meio de uma matriz dielétrica.

A condução eletrônica deste tipo de materiais granulares resulta do transporte de elétrons e buracos por tunelamento de uma partícula isolada até a próxima. Mas, para gerar os portadores, elétrons inicialmente em ilhas neutras terão que ser transferidos a outras também neutras, criando assim partículas carregadas tanto positiva como negativamente. Evidentemente, este processo de transferência de elétrons entre partículas inicialmente neutras, requer uma certa energia. De acordo com outros autores (61) seu valor é da ordem de e^2/r onde "e" é a carga do elétron e "r" o tamanho médio da partícula. Esta energia (~ 0.1 eV) é conhecida como energia de carga e será denotada neste trabalho por E_c .

Para campos elétricos fracos, ou seja, quando a diferença de potencial entre partículas vizinhas é menor do que KT/e , onde K é a constante de Boltzman, os portadores serão termicamente ativados, e a densidade daqueles com energia E_c será proporcional ao fator de Boltzman, $\exp(-E_c/2KT)$. Quando

o campo elétrico é aplicado, os portadores se movimentarão na direção dos elétrodos através de trajetórias que serão definidas principalmente pelo fator seguinte: tunelamento até uma partícula de menor tamanho é impossível, já que a energia de carga dos portadores ($E_c \sim e^2/r$) será insuficiente. Para temperaturas diferentes de zero, teremos então que uma pequena parte das partículas gráficas estarão carregadas. Aplicado o campo elétrico e desprezando as interações eletrostáticas entre partículas carregadas, a probabilidade " P_{ij} " de que um elétron tunele de uma partícula (i) carregada negativamente para uma neutra (j) é proporcional a densidade dos estados ocupados na partícula "i" e também a densidade dos estados vazios na partícula "j" ou seja:

$$P_{ij} \sim \int_{-\infty}^{\infty} D f_i (1-f_j) dE \quad (\text{IV-1})$$

onde "f" é a função de Fermi e D o coeficiente de transmissão da barreira entre duas partículas.

O tempo " τ " que demora a transição do elétron de um estado na partícula "i", para outro desocupado na "j", será:

$$\tau = \frac{1}{P_{ij}} \quad (\text{seg}) \quad (\text{IV-2})$$

portanto, a velocidade de arrasto "v" dos elétrons, definida como $v=s/\tau$, escreve-se:

$$v = s P_{ij} \text{ (cm seg}^{-1}\text{)} \quad (\text{IV-3})$$

onde "s" é a distância entre partículas. Assim a mobilidade dos portadores será:

$$\mu \sim s P_{ij} \text{ (cm seg}^{-1}\text{)} \quad (\text{IV-4})$$

Já foi determinado (62) que a probabilidade de transição, P_{ij} é proporcional a $\exp(-2\chi S)$, onde $\chi = (2m\phi/\hbar)^{1/2}$ - sendo m a massa do elétron, ϕ a altura da barreira e $\hbar$ a constante de Planck. Então de acordo com IV-4 a mobilidade será:

$$\mu \sim S^2 \exp(-2\chi S) \quad (\text{IV-5})$$

A condutividade (σ) é proporcional ao produto da mobilidade e a densidade de portadores, portanto:

$$\begin{aligned} \sigma &\sim \int_0^\infty \beta(s) \exp[-2\chi S - (E_c/2KT)] ds \\ &= \int_0^\infty \beta(s) \exp[-2\chi S - c/2 \times S KT] dS \end{aligned} \quad (\text{IV-6})$$

onde $C \equiv \chi S E_c$ e $\beta(s)$ é a densidade das trajetórias que satisfazem a condição de que os portadores não devem tunelar as partículas de menor tamanho. Ao integrar a condutividade, estão

sendo consideradas todas as trajetórias eletrônicas possíveis.

A integral na equação IV-6, contém dois fatores, $\beta(s)$ e $\exp(f(s))$ com $f(s) = -2\chi s - \frac{C}{2\chi SKT}$. Pode ser observado que $f(s)$ é uma função que possui um máximo em $S_m = \sqrt{C/KT}/2\chi$, então $f(s)$ pode ser expressa como:

$$\begin{aligned} f(s) &= f(S_m) + \frac{1}{2} f''(S_m) (s - S_m)^2 + \dots \\ &= -2\sqrt{C/KT} - \sqrt{KT/C} (2\chi s - 2\chi S_m)^2 + \dots \end{aligned}$$

a $\exp(f(s))$ será escrita da forma:

$$\exp\{f(s)\} \approx \exp\{-2\sqrt{C/KT} \exp[-4\chi^2 \sqrt{\frac{KT}{C}}] [s - \frac{1}{2\chi} \sqrt{C/KT}]^2 + \dots\}$$

É possível mostrar que depois de realizados as integrais gaussianas, a contribuição dominante é que dá a dependência de " σ " com a temperatura é da forma, $\exp(-2\sqrt{C/KT})$ ou seja:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-2\sqrt{C/KT}) \quad (IV-7)$$

onde " C " é uma constante que depende da estrutura da amostra e será calculada posteriormente.

A condutividade elétrica em muitos materiais desordenados tem uma dependência com a temperatura que pode ser de modo geral expressa na forma:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{b}{T\alpha} \right) \quad (\text{IV-8})$$

Como já foi mencionado, o valor $\alpha = 1/4$, observado em vários semicondutores amorfos, foi predito por Mott (35), usando o modelo de condutividade por saltos entre estados localizados. Contudo alguns semicondutores desordenados já mostraram comportamentos diferentes, por exemplo $\alpha = 1/3$ na expressão anterior (63).

Com a finalidade de examinar mais detalhadamente a dependência de σ com a temperatura, nas amostras aqui estudadas, os dados experimentais foram analisados utilizando-se o método dos mínimos quadrados. Os resultados obtidos mostraram que os valores ajustados para α , oscilam em torno de 0.5 sendo que o desvio standard máximo observado nas amostras estudadas foi de 0.06, ou seja $\alpha = 0.5 \pm 0.06$.

Os dados até agora disponíveis são insuficientes para uma determinação mais precisa de α , porém acreditamos que medidas da resistividade em uma faixa de temperaturas mais ampla, (por exemplo da temperatura do hélio líquido a temperatura ambiente) confirmará a dependência da condutividade proposta neste trabalho. Deve-se ressaltar que a resistividade elétrica aumentou vários ordens de magnitude quando a temperatura foi diminuída, conservando sempre o mesmo comportamento.

Para estimar o valor da constante "C", utilizando os parâmetros estruturais determinados pelas experiências de raios-X

nas amostras analisadas neste trabalho, será proposta uma relação aproximada para a energia de carga E_c (64,65). Considere - uma situação como a esquematizada na figura 25-a), na qual as partículas gráficas (partes escuras) são neutras. Para tirar um elétron da partícula do meio e colocá-la a uma distância in finita, é necessária uma certa energia. Esta energia é equivalente à energia total armazenada no campo eletrostático produzido por uma partícula carregada positiva ou negativamente. Para calcular esta energia assumiremos que, a maioria dela, está armazenada no espaço entre a partícula do meio e suas vizinhas mais próximas. Por simplicidade, substituiremos a geometria da figura 25-a) pela da figura 25-b). Então, a energia eletrostática E_e será:

$$E_e = \frac{1}{8\pi} \int_V \vec{E} \cdot \vec{D} d^3X = \frac{\epsilon}{8\pi} \int_{d/2}^{2s/2} \frac{e^2}{\epsilon^2 r^4} 4\pi r^2 dr = \frac{e^2 s}{\epsilon d (\frac{d}{2} + s)} \quad (IV-9)$$

desprezando a interação entre as duas partículas carregadas, a energia de carga será dada por:

$$E_c = 2E_e = \frac{e^2}{d} \frac{2(S/d)}{\epsilon(1/2 + S/d)} \quad (IV-10)$$

Onde teremos que a constante C anteriormente definida, é escrita da forma seguinte:

$$C = \chi e E_c = \frac{2\chi e^2}{\epsilon} \frac{(S/d)}{(1/2+S/d)} = \eta \frac{(S/d)}{(1/2+S/d)} \quad (\text{IV-11})$$

com $\eta = 2\chi e^2/\epsilon$, "S" é a distância mais próxima entre duas partículas e "d" o tamanho delas.

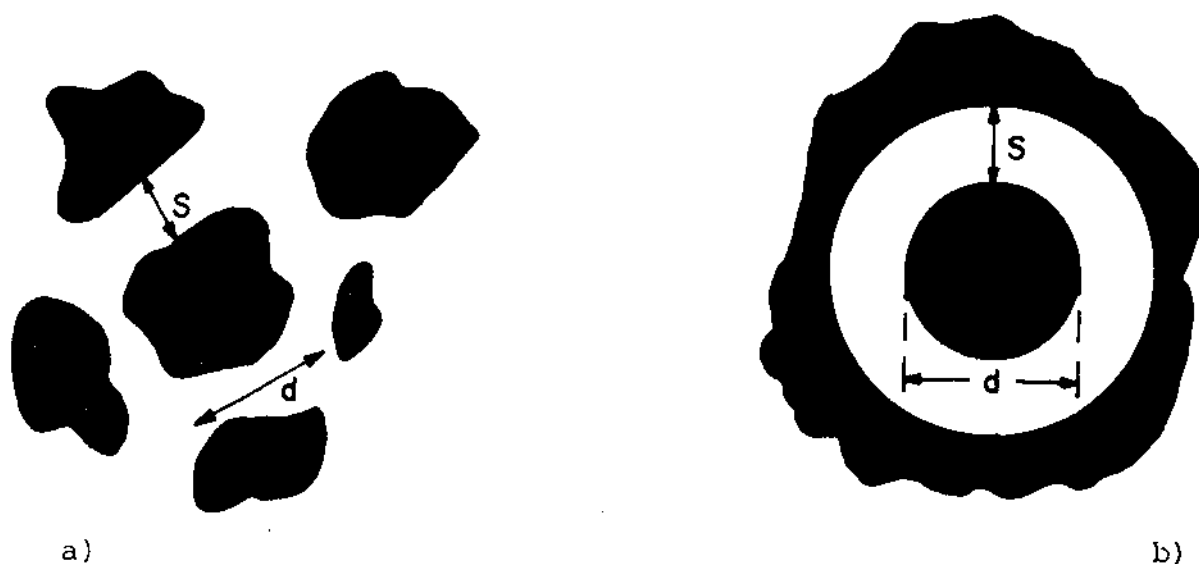


Figura 25

Para fazer uma estimativa quantitativa da constante "C", é necessário o valor numérico da constante η , este último dependerá tanto do valor assinado à altura da barreira " φ " entre duas partículas gráficas como da constante dielétrica " ϵ " do meio que as contém. Assumindo que estas partículas possuem uma estrutura gráfica cristalina e que estão separadas por espaços vazios (poros), a altura da barreira seria a função de tra

balho para o grafite nocrystalino (4.2 eV) (66). Mas, não pode-se descartar a possibilidade de ter material inorgânico entre as partículas gráficas. Não sendo possível desenhar uma experiência, através da qual fosse determinada a situação real, serão incluídas nos cálculos seguintes algumas constantes físicas do SiO_2 , por ser este o composto maioritário na parte inorgânica. Assim a altura da barreira foi obtida da diferença entre a função de trabalho do grafite e a média aritmética entre as afinidades eletrônicas do SiO_2 (67) ($\sim 1\text{ eV}$) e o vácuo. O valor obtido para " ϕ " foi de 4.2 eV. Similamente, a constante dielétrica utilizada para o cálculo de " η " foi a média aritmética entre a constante dielétrica do SiO_2 (3.8 eV) e a do vácuo.

Realizados os cálculos obteve-se $\eta = 20\text{ eV}$, com este valor na expressão IV- 11, foi calculada a constante "C" para as amostras analisadas. Na tabela VII, são comparados estes valores (valor teórico) com os obtidos do coeficiente angular das curvas experimentais nas figuras 20, 21 e 22 (valor experimental). Observe-se que os valores calculados para a constante "C", considerando os parâmetros estruturais determinados por difração de raios-X (valor teórico) concordam razoavelmente bem com aqueles obtidos a partir dos resultados das experiências de resistividade (valor experimental). Esta concordância é ainda mais marcada no caso dos carvões minerais de baixo teor de minério e do carvão vegetal.

TABELA VII

Valor de "C" em eV.

Temperatura do tratamento térmico	Charqueadas		North Dakota		Carvão vegetal	
	teorico	exp.	teorico	exp.	teorico	exp.
500 °C	8.0	2.5	5.0	2.1	8.0	3.5
600 °C	3.2	1.2	1.2	0.95	1.4	0.9
700 °C	2.5	0.4	0.48	0.25	0.3	0.2
800 °C	1.8	---	0.028	-----	0.006	---
1000 °C	1.2	0.07	0.003	0.002	-----	---

Uma forma alternativa e mais conveniente de expressar a constante "C" em termos dos parâmetros estruturais, é aquela que nos permite relacioná-la com a fração do volume ocupado pelas partículas grafiticas. Para isto assumiremos o modelo no qual a matriz carbonosa é substituída por uma rede cúbica de partículas grafiticas esféricas, com uma constante de rede $S+d$ e partículas de diâmetro "d", assim, teremos uma partícula em cada vértice de um cubo de lado $S+d$. Na figura 26 foi desenhado um dos planos diagonais do cubo, sendo que "P" indicaria

o tamanho do poro.

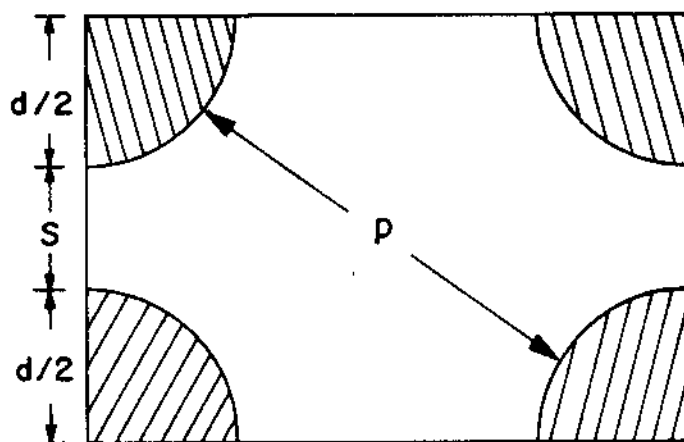


Figura 26

De acordo com nosso modelo, S/d pode ser escrita em função da fração do volume "X" ocupada pelas partículas grafiticas, da forma seguinte:

$$\frac{S}{d} = \left(\frac{\pi}{6X} \right)^{1/3} - 1 \quad (\text{IV-12})$$

Substituindo "X" na equação IV-11, $C(X)$ será dada por:

$$C(X) = \eta \frac{\left[\left(\frac{\pi}{6X} \right)^{1/3} - 1 \right]^2}{\left(\frac{\pi}{6X} \right)^{1/3} - 1/2} \quad (\text{IV-13})$$

De acordo com a expressão anterior, $C(X)$ depende unicamente da composição "X" e da constante dielétrica do meio que contém as partículas. Assim, nos materiais carbonosos tratados termicamente a altas temperaturas, para um valor determinado -

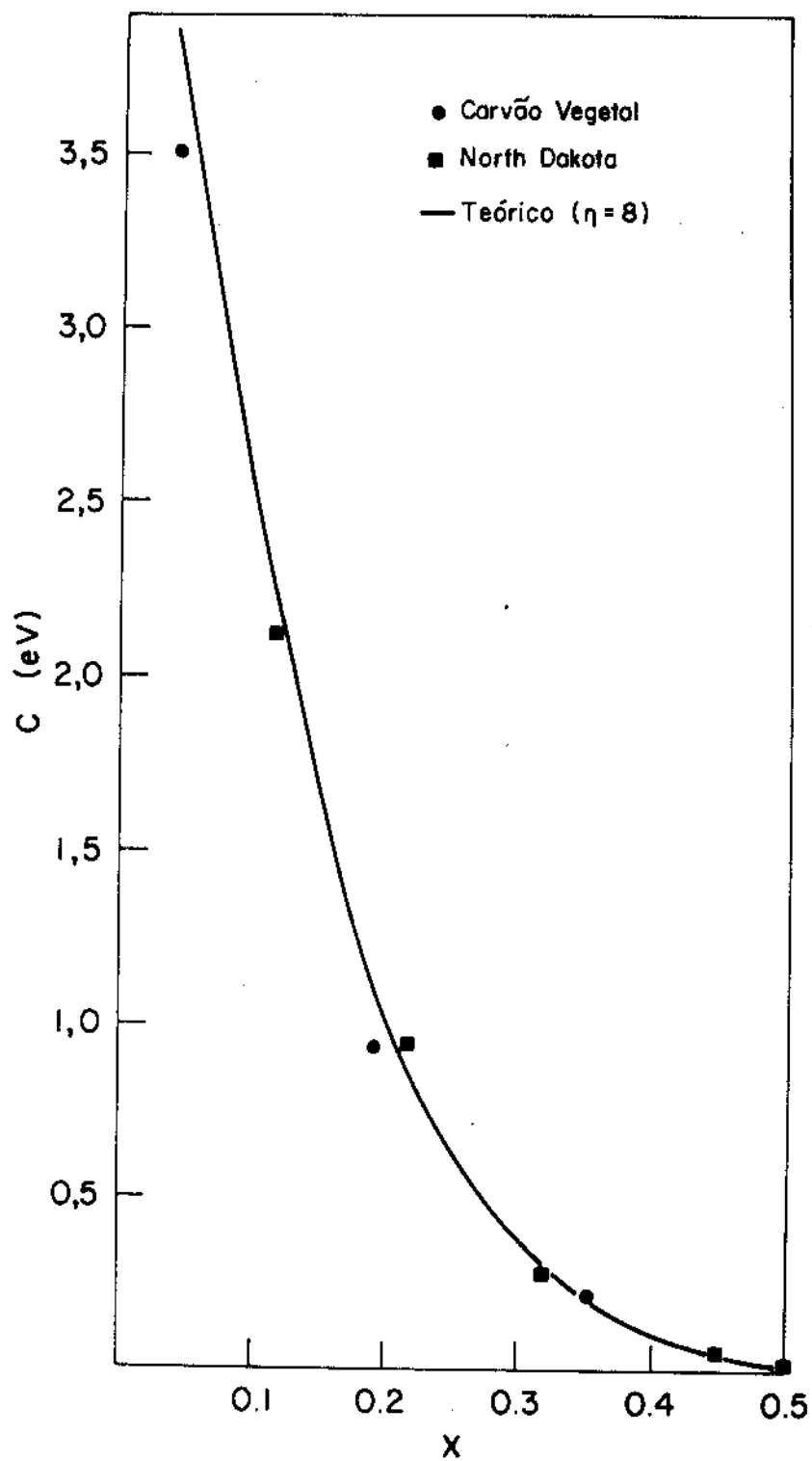
de "X" a constante $C(X)$ será independente do tamanho das partículas. O valor de "X" nestes materiais, pode ser estimado por métodos similares como a medida da densidade de massa real. Para mostrar a consistência do modelo proposto, na figura 27 estão indicados os valores obtidos para "C" do coeficiente angular - das curvas $\rho(1/\sqrt{KT})$ nas figuras 21 e 22 para as amostras de North Dakota e o carvão vegetal. A curva contínua na figura 27 representa o comportamento de " $C(X)$ " em função de "X", sendo - que o valor de " η " utilizado na expressão IV-13 nesta ocasião foi de 8 eV. Este valor de " η " foi aquele que mais aproximou a equação IV-13 aos pontos obtidos nas amostras antes citadas.

Considerando a simplicidade do modelo utilizado, o valor de $\eta = 8$ eV é bastante próximo ao calculado ($\eta = 20$ eV) - quando utilizadas as constantes físicas (função de trabalho do grafite, afinidades eletrônicas e constantes dielétricas para o SiO_2 e o vácuo) das partículas e do meio em que elas se encontram, este último valor foi de $\eta = 20$ eV.

A discrepância entre os dois valores obtidos para " η " pode ser entendida considerando que ligações do tipo C-C entre átomos periféricos de duas partículas podem diminuir a altura da barreira entre ilhas vizinhas (31). Também, o meio no qual as partículas estão imersas provavelmente possui uma constante dielétrica maior, que a assumida em nossos cálculos, por exemplo a do SiO_2 . Quando as amostras foram carbonizadas a temperaturas maiores ou iguais a 1500°C , a resistividade elétrica, -

FIGURA 27

Comportamento da constante "C" em
função da fração do volume ocupado pelas par
tículas grafíticas, para as amostras de
North Dakota e carvão vegetal.



(principalmente do carvão mineral de baixo teor de cinzas e do carvão vegetal), foi praticamente independente da temperatura, sendo que este comportamento já havia sido descrito anteriormente por Griffith (69) para alguns grafites policristalinos comerciais. De acordo com o modelo estrutural aqui proposto e utilizando os tamanhos da partícula e do poro obtidos nas experiências com raios-X, a matriz carbonosa de amostras carbonizadas a estas temperaturas estaria constituída por partículas grafíticas em contato umas com as outras. Este tipo de estrutura é característico dos materiais policristalinos. A resistividade de tais amostras é determinada principalmente, pelo espalhamento dos portadores nas fronteiras das partículas com estrutura cristalina (70).

c). Projeções futuras

c.1 . Estudos básicos sugeridos

c.1.1. Cinética de grafitização

A forte mudança com a temperatura de carbonização dos parâmetros estruturais nos carvões analisados no presente trabalho, indicam a possibilidade de estudar processos básicos da cinética de grafitização nestes materiais. De acordo com Frischbach (49), qualquer propriedade "P" termicamente ativada é proporcional ao tempo "t" que a amostra é submetida a uma temperatura "T" fixa, ou seja:

$$P = P_f + (P_o - P_f) \exp (-KT) \quad (IV-14)$$

onde P_i e P_f são os valores inicial e final desta propriedade. Para um processo termicamente ativado, espera-se que a constante estacionária "K" siga o comportamento dado pela relação:

$$K = K_o \exp (-E/KT) \quad (IV-15)$$

onde " K_o " e "E" são constantes, sendo que "E" dependeria da estrutura da amostra e daria a energia de ativação do processo estudado.

Utilizando este método pode ser analisada a evolução - do tamanho das partículas grafíticas com a temperatura de carbonização. Julgamos que estudos deste tipo, ajudarão a compreender melhor o mecanismo mediante o qual, as partículas crescem tanto na direção dos planos como perpendicular a eles.

c.1.2 . Propriedades elétricas

Como foi discutido neste capítulo, o mecanismo de condução nos materiais carbonosos, depende da estrutura do material. Quando campos elétricos pequenos foram aplicados nas amostras carbonizadas, portadores termicamente ativados tunelaram barreiras de potencial entre partículas vizinhas. Se a temperatura durante a medida é suficientemente baixa, a densidade de portadores excitados termicamente decrescerá exponencialmente. Nestas condições para campos elétricos altos a condução eletrônica será induzida principalmente pelo campo elétrico aplicado. Estudos deste tipo foram realizados por P. Sheng e B. Abeles em metais granulares (74). Eles observaram que nas condições anteriores, a contribuição mais importante para a condutividade é devida ao tunelamento dos portadores induzidos pelo campo elétrico, através de barreiras de potencial entre partículas inicialmente neutras. A dependência da resistividade " ρ ", para temperaturas suficientemente baixas observada nos metais granulares foi do tipo $\ln \rho \sim 1/\epsilon$, onde " ϵ " é o campo elétrico -

aplicado. Dada a semelhança estrutural entre estes materiais e os carvões tratados termicamente, espera-se que o comportamento da resistividade elétrica destes últimos seja similar ao obtido nos metais granulares.

Mudanças marcadas nas propriedades eletrônicas acompanhando o processo de grafitização, tem sido observadas por vários autores em diferentes materiais carbonosos. I.C. Blachman et al (75) observaram que a potência termoelétrica em materiais carbonosos depende fortemente do seu grau de carbonização. Similarmemente Y. Komatsu (76) estudou o comportamento da magnetoresistência com o campo magnético aplicado em amostras tratadas a diferentes temperaturas. Propriedades eletrônicas como as mencionadas anteriormente, assim como outras que dependem basicamente da estrutura do material, provavelmente poderão ser enquadradas no esquema estrutural proposto neste trabalho para os carvões naturais e tratados termicamente.

c.2 . Possíveis aplicações

A forte dependência da resistividade elétrica em função da temperatura (entre 77 e 300°K) observada nos carvões brasileiros tratados termicamente, permitem sugerir a sua aplicação em termometria de alta precisão a baixas temperaturas. Observe-se na figura 20 que amostras carbonizadas na faixa de temperatura de aproximadamente 500 a 1000°C, dão variações na resis

tividade de até $500\Omega\text{-cm}/^{\circ}\text{K}$ quando estudadas a baixa temperatura.

O grafite policristalino comercial é de uso geral como elemento resistivo em fornos de altas temperaturas, sobretudo quando são requeridas temperaturas superiores a 2000°C . Este material é preferido porque além de conservar a resistência mecânica durante aquecimentos a temperaturas elevadas, apresenta pouca atividade química com a maioria dos elementos. Evidentemente o seu uso está restrito a câmaras com capacidade de alto vácuo (ou a atmosfera inertes) devido à rápida oxidação a temperaturas altas.

Pelas suas características mecânicas e elétricas o carvão brasileiro tratado termicamente a temperaturas superiores a 2000°C , apresenta-se com um material adequado para a fabricação de resistências para aquecimentos em fornos de alta temperatura. Deve-se mencionar explicitamente que a alta resistência mecânica adquirida pelo carvão de Charqueadas, é raramente observada em amostras originadas de carvões minerais quando aquecidos a altas temperaturas.

APÊNDICE I

Correção do erro de colimação nas curvas experimentais de difração de raios-X a baixo ângulo

É sabido que a intensidade observada numa experiência de difusão de raios-X a baixo ângulo, depende fundamentalmente de dois fatores:

- i). Do poder difusor do corpo estudado $I(h)$, (determinado exclusivamente pela estrutura da amostra).
- ii). Das condições experimentais nas quais se realizam as medidas.

Se o feixe primário é monocromático e de secção pontual a intensidade difundida medida, será proporcional ao poder difusor $I(h)$.

A maioria dos sistemas de colimação consistem de fendas com uma altura muito maior que a sua largura e isto torna possível assumir nestes casos, que a largura da fenda é desprezível para efeitos de correção devidos a colimação. A distorção que sofre a intensidade registrada devido à geometria e distribuição de intensidades do feixe incidente, é conhecida como erro de colimação.

Método de correção de Schmidt

Vários métodos numéricos foram desenvolvidos para corrigir as curvas experimentais pelo erro de colimação e entre outros encontram-se os de James A. Lake (72) e Paul W. Schmidt (73). No presente trabalho foi utilizado o método de correção de Schmidt sendo este utilizado quando são satisfeitas as condições de colimação linear e infinita, ou quando o perfil do feixe primário ao longo de sua altura pode ser aproximado por uma distribuição gaussiana, do tipo:

$$W(\varphi) = 2p \pi^{-1/2} \exp(-p^2 \varphi^2) \quad (\text{AI-1})$$

Aqui a distribuição de intensidades foi primeiro registrada numa placa fotográfica e depois o seu perfil foi obtido mediante o uso de um microdensitômetro. A figura 28 mostra o perfil do feixe primário utilizado durante as experiências. A determinação do parâmetro "p" na expressão AI-1 foi feita impondo a condição de normalização requerida pelo método de cálculo:

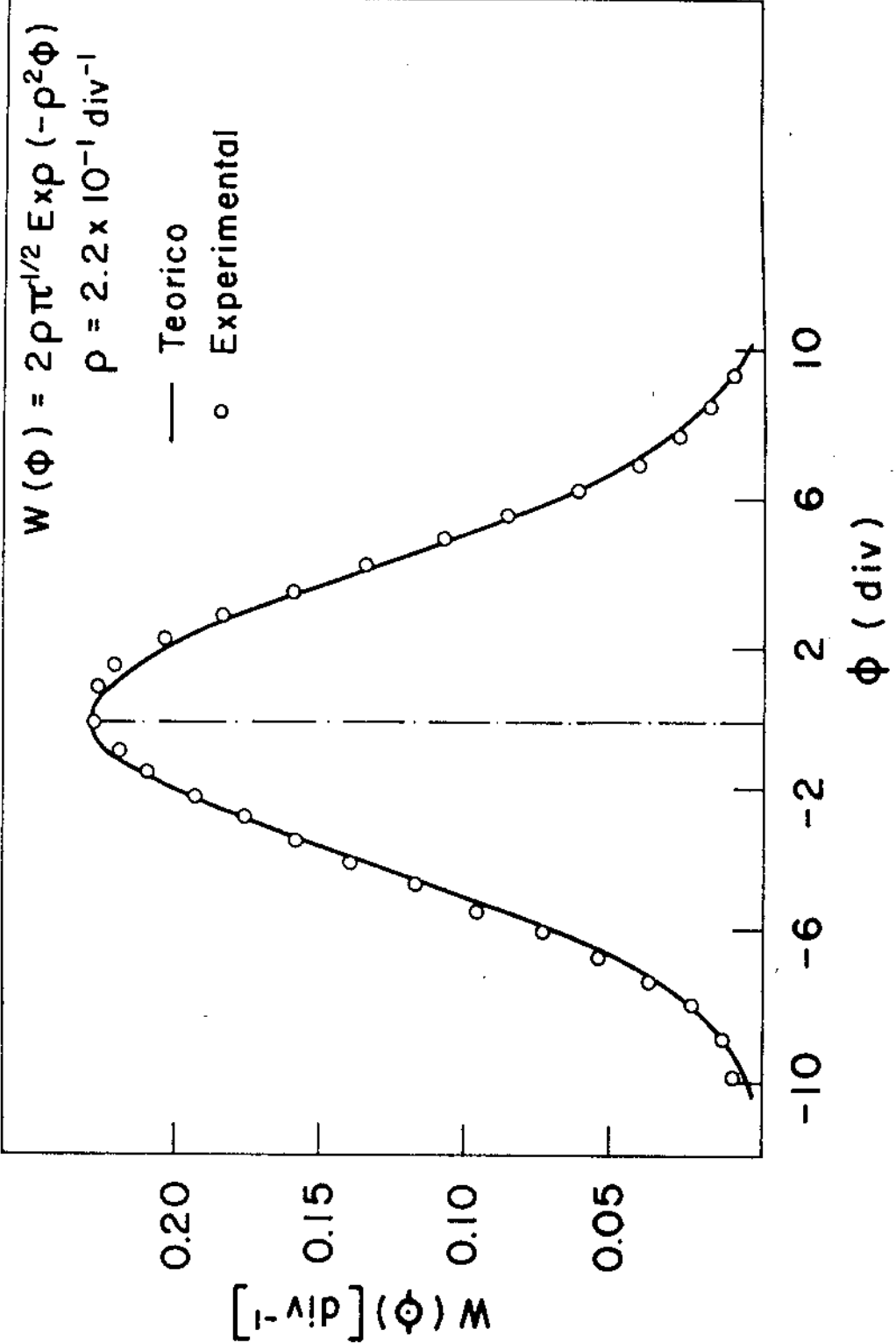
$$\int_0^{\infty} W(\varphi) d\varphi = 1 \quad (\text{AI-2})$$

Assim o valor obtido para o parâmetro "p" foi de 0.22.

Em colimação com fendas muito finas, com uma distri -

FIGURA 28

Distribuição de intensidades do feixe primário, o seu perfil foi obtido mediante o uso de um microdensitômetro.



buição de intensidades no feixe primário do tipo gaussiano, a intensidade experimental difundida $F(h)$ está relacionada com a intensidade difundida verdadeira $I(h)$ como mostra a equação abaixo:

$$F(h) = \int_0^{\infty} d\varphi W(\varphi) I(\sqrt{h^2 + \varphi^2}) \quad (\text{AI-3})$$

onde a intensidade difundida verdadeira é aquela obtida com colimação pontual no feixe primário. Na expressão anterior $h(=4\pi \sin\theta/\lambda)$ é proporcional ao ângulo de difusão e " $W(\varphi)$ " é a função gaussiana dada pela expressão (AI-1).

Descrição do programa:

A correção das curvas experimentais devido à altura - do feixe primário, foi realizada num computador PDP 10. Ao final deste apêndice está incluída uma cópia de programa utilizado com esta finalidade. A seguir, é apresentada uma breve - descrição deste programa.

As curvas de difusão central $F(h)$ são dadas para valores de $h = \Delta I$, sendo Δ o intervalo angular entre cada ponto - da curva experimental, no programa Δ foi chamado de DELH.

O programa corrige as intensidades no intervalo angular (θ_0, θ_f) , onde:

$$\theta_o = (JO) (DELH) \quad e \quad \theta_f = (IFIM) (DELH) \quad (AI-4)$$

A partir das duas relações anteriores, são calculados os valores de JO e IFIM, que entram como dados de programa.

Além das correções devidas à colimação nas medidas experimentais, as curvas são normalizadas devido à transmissão e espessura da amostra, subtraindo também a intensidade parasita e o ruído eletrônico.

No programa, o inverso da transmissão é chamado de ATENU e o parâmetro "p" de PGAUS. Este programa permite corrigir várias curvas experimentais em um mesmo processo e, para isto, no primeiro cartão correspondente aos dados de cada curva F(I) foi se colocando JKLM = 1, sendo que o cartão JKLM=0 correspondende à série de dados da última curva que se deseja corrigir.

PROGRAMA DE SCHMIDT

```

DIMENSION AJ(300),AK(300),F(300),FC(300)
DIMENSION VW11(10),VW12(10),VW13(10),VW14(10),VW15(10),VW21(10),
1 VW22(10),VW23(10),VW24(10),VW25(10),VW26(10),VW16(10)
DIMENSION UIJE(175)
DIMENSION T(175)
DIMENSION SJ1(175),SJ2(175),SJ3(175)
801 READ(2,1) JKLM
READ(2,1) IGP
READ(2,11) ATENU
READ(2,11) AESP
READ(2,11) PGAUS
READ(2,11) FEIXD
READ(2,11) DELH
READ(2,12) J0,IFIM
READ(2,11) BAKG
READ(2,11) DELT
READ(2,72) (AJ(I),I=J0,IFIM)
READ(2,72) (AK(I),I=J0,IFIM)
1 FORMAT(I3)
11 FORMAT(F10.5)
12 FORMAT(2I3)
72 FORMAT(10F8.3)
IPS=.05
N1=IFIM
N2=1
N3=0
N4=0
N5=0
N6=0
DO 17 J=J0,IFIM
F(J)=(AJ(J)-(AK(J)/ATENU))-(BAKG*DELT*(1-(1/ATENU)))
FC(J)=F(J)+AESP/(FEIXD+A*LOG(AESP)*DELT)
17 CONTINUE
SQPI=1.7724539
PE=PGAUS
DEL1=DELH
IMAX=IFIM
WRITE(3,28)
28 FORMAT(1H,83X,'DELH',/)
WRITE(3,27) DELH
27 FORMAT(80X,F10.5,/)
P=FEIXD
POELH=PE*DELH
WRITE(3,101)
101 FORMAT(1H,1X,'ANGLE',8X,'SUM',8X,'AJ(J)',11X,'F(J)',12X,'SU',8X,'
1 ERRO',3X,'ANG**2',3X,'LN SUM',5X,'LN ANG',5X,'ANG**4*SUM',9X,'FC(J
2)',/)
J0=J0
K=N1
KK=N2
300 CONTINUE
IM=IMAX+10
JJ=0
DO 5 J=J0,K,KK
JJ=JJ+1
DO 2 I=6,10

```

```

SJ1(I)=0.0
SJ2(I)=0.0
SJ3(I)=0.0
2 CONTINUE
B=FLOAT(J)
IM1=IM+1
DO 3 I=11,IM1
C=FLOAT(I)-10.
D=C+C+.0+C*B
E=(C-1.)*(C-1.)*2.*B*(C-1.)
DD=SQRT(D)
EE=SQRT(E)
SJ1(I)=ALOG((C+B+DD)/(C+B-1.0+EE))
SJ2(I)=(C+B-0.5)+SJ1(I)-DD*EE
SJ3(I)=0.5*((C+B)**2-7.0/3.0+0.5*B**2)+SJ1(I)
2=-0.75*(C+B)*DD+(0.75*(C+B)+0.25)*EE
3 CONTINUE
H=POELH
IF(J=N1) 200,107,107
200 IF(J=J0-1) 105,106,107
105 IMIN=12
GO TO 109
106 IMIN=11
GO TO 110
107 IMIN=10
GO TO 111
109 VW1(JJ) = (-378.00*SJ3(11)-504.00*SJ3(12)-474.00*SJ2(11)-120.00*S
1J2(12)-474.00*SJ1(11)+120.00*SJ1(12))/756.00
VW12(JJ)=(462.00*SJ3(11)+126.00*SJ3(12)+276.00*SJ2(11)+150.00*SJ2
1(12)+186.00*SJ1(11)+30.00*SJ1(12))/756.00
VW13(JJ)=(462.00*SJ3(11)+320.00*SJ3(12)+186.00*SJ2(11)+96.00*SJ1
1(11)-120.00*SJ1(12))/756.00
VW14(JJ)=(-378.00*SJ3(11)+126.00*SJ3(12)+96.00*SJ2(11)-150.00*SJ
12(12)+96.00*SJ1(11)-120.00*SJ1(12))/756.00
VW15(JJ)=(-294.00*SJ3(11)-804.00*SJ3(12)-414.00*SJ2(11)+120.00*SJ
12(12)-234.00*SJ1(11)+240.00*SJ1(12))/756.00
VW16(JJ) = (210.00*SJ3(11)+270.00*SJ3(12)+180.00*SJ2(11)-30.00*SJ2
1(12)+90.00*SJ1(11)-90.00*SJ1(12))/756.00
110 VW21(JJ) = (-504.00*SJ3(11)-120.00*SJ2(11)+120.00*SJ1(11))/756.00
VW22(JJ) = (126.00*SJ3(11)+150.00*SJ2(11)+30.00*SJ1(11))/756.00
VW23(JJ) = (336.00*SJ3(11)-120.00*SJ1(11))/756.00
VW24(JJ) = (126.00*SJ3(11)+150.00*SJ2(11)-120.00*SJ1(11))/756.00
VW25(JJ) = (-804.00*SJ3(11)+120.00*SJ2(11)+240.00*SJ1(11))/756.00
VW26(JJ) = (210.00*SJ3(11)-30.00*SJ2(11)-90.00*SJ1(11))/756.00
111 DO 70 I=IMIN,IM
C=I-12
UIJ=EXP(-(H+H)*(C+C+2.0*B+C))/(H*SQPI)
UIJE(4) = UIJ
V32IJ=SJ2(I-1)-2.*SJ2(I-2)+SJ2(I-3)
V33IJ=SJ3(I)-3.*SJ3(I-1)+3.*SJ3(I-2)-SJ3(I-3)
T31IJ=UIJ*(SJ1(I-1)+SJ1(I-2)+V32IJ+V33IJ)
DEL51=SJ1(I+1)-5.*SJ1(I)+10.*SJ1(I-1)-10.*SJ1(I-2)+5.*SJ1(I-3)-SJ1
2(I-4)
DEL52=SJ2(I+1)-5.*SJ2(I)+10.*SJ2(I-1)-10.*SJ2(I-2)+5.*SJ2(I-3)-SJ2
2(I-4)
DEL53=SJ3(I+1)-5.*SJ3(I)+10.*SJ3(I-1)-10.*SJ3(I-2)+5.*SJ3(I-3)-SJ3

```

```

2(I-4)
DEL42=SU2(I)-4.*SU2(I-1)+6.*SU2(I-2)-4.*SU2(I-3)+SU2(I-4)
VV=-2.*DELS1+DELS4+9.*DEL42+7.*DELS3
T(I)=T31IJ+(5.*UIJ+VV)/126.
N=J-1/
70 CONTINUE
CORRECCION POR ALTURA
IF(J-N1) 270,423,423
270 IF(J-JA-1) 221,222,223
221 IMIN=12
SSS = UIJE(12)*VW11(JJ)+F(J)+UIJE(13)*VW12(JJ)+F(J+1)+UIJE(14)*VW1
13(JJ)+F(J+2)+UIJE(15)*VW14(JJ)+F(J+3)+UIJE(16)*VW15(JJ)+F(J+4)+UIJ
2E(17)*VW16(JJ)*F(J+5)
SUM =-SSS
ER2=0.0
GO TO 228
222 IMIN = 11
SSS=UIJE(11)*VW21(JJ)+F(J-1)+UIJE(12)*VW22(JJ)*F(J)+UIJE(13)*VW23(
1JJ)+F(J+1)+UIJE(14)*VW24(JJ)+F(J+2)+UIJE(15)*VW25(JJ)+F(J+3)+UIJE(
216)*VW26(JJ)*F(J+4)
SUM=-SSS
ER2=0.0
GO TO 228
223 IMIN=10
ER2=0.0
SUM=0.0
228 DO 40 I= IMIN,IM
KY= J+I-12
IF(KY-IMAX) 80,80,40
80 ER2 = ER2+F(KY)*T(I)*T(I)
SUM=SUM + F(KY)*T(I)
40 CONTINUE
ERROR = 0.67*(ER2**0.5)
SU = SUM*AESP/(P*ALOG(AESP)*DELT)
ERRO=ERROR/(P*ALOG(AESP)*DELT)
X= FLOAT(J)
X=X+DELT
IF(IGP) 995,996,995
995 CONTINUE
XX=X*X
XXX=ALOG(X)
ALOGS=ALOG(SUM)
XOX=SUM*(X**.)
WRITE(3,22) X,SUM,AJ(J),F(J),SU,ERRO,XX,ALOGS,XXX,XOX,FC(J)
GO TO 992
996 WRITE(3,23) X,SUM,ERROR,F(J),SU,ERRO
992 CONTINUE
22 FORMAT(1X,F5.3,1X,F14.5,1X,F12.3,1X,F14.5,1X,F12.3,1X,F10.3,1X,F7.
14,1X,F10.6,1X,F8.4,1X,F14.3,1X,F14.4,/)
23 FORMAT (1X,F5.3,1X,F14.5,1X,F14.5,1X,F12.3,/)
5 CONTINUE
IF(J-N2) 200,102,102
200 CONTINUE
K=N3
KK=N4
JQ=N1

```

```
GO TO 300
102 IF(J=N5) 201,100,100
201 K=N5
    KK=N6
    JO=N3
GO TO 300
100 IF (JKLM) 501,600,501
000 CALL EXIT
END
```

APÊNDICE II

Analizador de carbono e hidrogênioIntrodução:

Sabe-se que a parte orgânica do carvão mineral contém diferentes elementos, sendo que os mais importantes são, carbono, oxigênio e hidrogênio. Resultados obtidos com diferentes técnicas indicam que o teor de carbono nos materiais carbonosos é um dos parâmetros que definem as suas propriedades físico-químicas mais importantes.

As técnicas mais comumente usadas, na medida dos teores de carbono e hidrogênio, são os métodos químicos que aproveitam a fácil combustão de carvão.

Nos nossos laboratórios foi feita a montagem experimental necessária para determinar os conteúdos de carbono, hidrogênio e cinzas de qualquer tipo de material carbonoso e o equipamento utilizado foi construído de acordo com as normas da American Society for Testing Materials (ASTM). Em particular, foram feitas análises em amostras de carvão mineral de alto teor de cinzas das diferentes jazidas do Rio Grande do Sul.

O método usado consiste no seguinte: a amostra de carvão reduzida a pó é submetida a destruição oxidativa em uma corrente de oxigênio. O carbono próprio da amostra é transformado

totalmente em anidrido carbônico (CO_2) e o hidrogênio transformado totalmente em água. Para atingir a oxidação total do carbono da amostra, foi utilizado óxido de cobre, que atua como catalisador na oxidação do monóxido de carbono (CO), transformando-o em dióxido de carbono (CO_2). Os produtos finais da reação são determinados gravimetricamente, depois de serem absorvidos em absorventes adequados.

Equipamento:

A parte central do conjunto experimental é formada por dois fornos elétricos de aquecimento, construídos em nossos laboratórios: O primeiro, chamado forno de combustão, é capaz de atingir até 900°C e é destinado ao aquecimento gradual da amostra; o segundo, é utilizado para provocar a completa oxidação dos materiais voláteis expulsos nas primeiras etapas da queima do carvão e também para evitar a condensação do vapor de água antes deste alcançar o tubo de absorção.

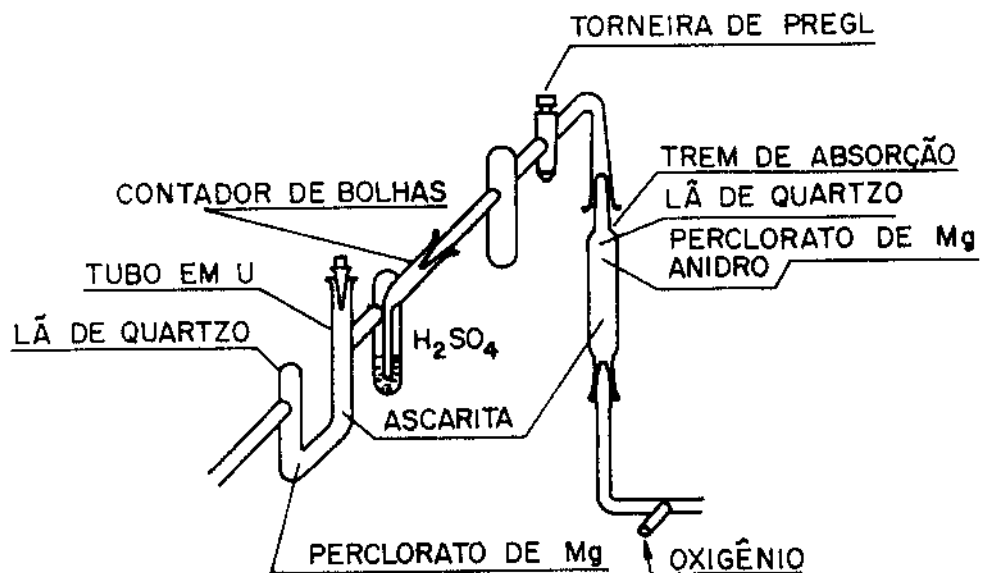
O tubo combustor é ligado em uma de suas extremidades - esmerilhadas ao trem de purificação do oxigênio o qual depois de purificado é usado na queima da amostra. A figura 29-a) mostra o trem de purificação.

Na outra extremidade do tubo de combustão é ligado o trem de absorção que consiste de dois tubos retos com extremidades esmerilhada. O tubo de absorção de CO_2

FIGURA 29

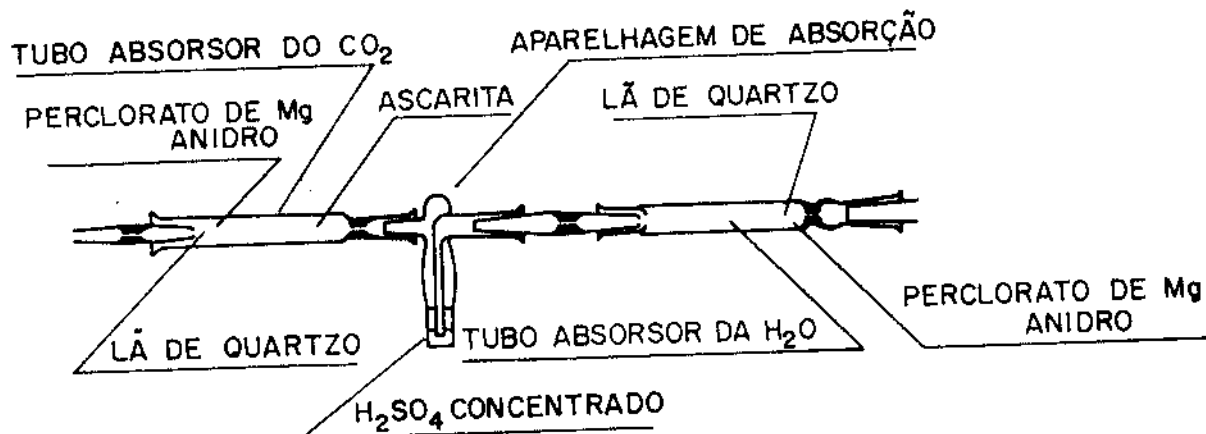
**Analisador de carbono, hidrogênio
e cinzas para materiais carbonosos. (constru-
ido de acordo com as normas da ASTM)**

TREM DE PURIFICAÇÃO



a)

TREM DE ABSORÇÃO



b)

e o tubo de absorção de H_2O . A substância usada para a absorção da água é perclorato de magnésio. O tubo de absorção de CO_2 é carregado com uma quantidade adequada de ascarita a qual é isolada com uma pequena camada de lã de quartzo e é adicionada também uma pequena quantidade de perclorato de magnésio. A ascarita tem a finalidade de absorver o anidrido carbônico produzido pela combustão do carvão. O trem de absorção é mostrado na figura 29-b).

As medidas obtidas com este método químico, foram satisfatórias sendo que a única desvantagem é o seu caráter de técnica destrutiva. Paralelamente, está sendo desenvolvida uma técnica óptica que permitirá o conhecimento do teor de carbono em qualquer material carbonoso, sem destruição da amostra. O método consiste na obtenção do índice de refração, a partir da curva de refletividade quando usada luz monocromática polarizada, as medidas foram realizadas em um refletômetro especialmente construído com esta finalidade. Com esta técnica é obtido o valor absoluto do índice de refração, o qual não acontece em forma geral com outros métodos ópticos já desenvolvidos (74), nos quais o índice de refração chega a depender da técnica usada e/ou do estado de polimento da superfície da amostra. Os resultados até agora obtidos mostraram que o índice de refração aumenta com o conteúdo de carbono das amostras. Por esta razão e dada a reprodutibilidade dos dados, esta técnica apresenta-se como uma das mais promissórias na classificação de carvão, bem como de outros tipos de materiais não carbonosos (75).

V. REFERÊNCIAS

- 1 . White, D. E., Econ. Geol., 3, 292(1908)
- 2 . International committee for coal petrology; International handbook of coal petrography, 2nd. ed. Paris(1968)
- 3 . Schneider, W. D. and Luengo, C. A., Ins. Journal for Energy Reserch, 2, 123(1978)
- 4 . Baptista, P. A., Primeiro Congresso Brasileiro de petrôleo, Rio de Janeiro, Nov.(1978)
- 5 . Dos Santos, F. J., Peel, R. B. e Luengo, C. A., V Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Campinas (1979)
- 6 . Mukherjee, D. K. and Chowdhury, P. B., Fuel, 55,4(1976)
- 7 . Peel, R. B. Diaz, J. S. V. and Luengo, C. A., Fuel 58, 298(1979)
- 8 . Lowry, H.H., Chemistry of Coal Utilization, John Wiley New York(1963)
- 9 . Tsu Raphael, González H. J., Hernández C. I. and Luengo C. A., Solid State Comm., 24, 809(1977)
- 10 . Tsu Raphael, González, H. J., Hernandez, C. I. and Luengo C. A., Solid State Comm., 27, 507(1978)
- 11 . Warren, B. E., Phys. Rev., 59, 693(1941)
- 12 . Warren, B. E., X-ray Diffraction, Addison-Wesly publishing company(1969)

- 13 . Mahadevan, Fuel, 8, 462(1929); Fuel 9, 574(1930)
- 14 . Wilson, H. R., Diffraction of X-rays, London, Eduard Arnold publilhers, Ltd.(1963)
- 15 . Biscoe, J. and Warren, B. E. , Jounal of Appl. Phys.
13, 364(1942)
- 16 . Bayer, J. and Ergun, S., Carbon, 5, 107(1966)
- 17 . Honda, H., Kobayashi, K. and Sugawara, S., Carbon
6, 517(1967)
- 18 . Franklin, R. E., Trans. Faraday Soc., 45, 668(1949)
- 19 . Dubinin, M. M., Chem. Rev., 60, 235(1960)
- 20 . Dubinin, M. M., Chem. and Phys. of Carbon, Vol. I,
Marcel Dekker, New York(1966)
- 21 . Nelson, F. M. and Eggertsen, F. J., Anal. Chem., 30,
1387(1958)
- 22 . Marsh, H. and Cambell, A. G., Carbon, 9, 489(1970)
- 23 . John, P. T. et al, Carbon, 15, 169(1976)
- 24 . Malherbe, P.R., Fuel, 30, 97(1951)
- 25 . Bangham, D. H., Fuel, 28, 231(1949)
- 26 . Krishnamurti, Indian Journal Phys., 5, 473(1930)
- 27 . Guinier, A. and Fournet, G., Small-Angle Scattering
of X-Rays, John Wiley, London(1955)
- 28 . Porod, G., Kolloid, 124, 83(1951); ibid, 125, 51(1952)
- 29 . Wallace, R. P., Phys. Rev., 71, 622(1947)
- 30 . Akamatu, H. and Inokuchi, H., Journal of Chem. Phys.
18, 810(1950)

- 31 . Mrozowski, S., Phys. Rev., 85, 609(1951)
- 32 . Kupperman, D. S., Carbon, 11, 171(1972)
- 33 . Hamilton, E. M., Amorphous and Liquid Semiconductors,
Vol II, Editors, J. Stuke and E. Brening, John Wiley
(1974)
- 34 . Luengo, C. A., et al, Acta Cientifica, 4, 37(1971)
- 35 . Mott, N. F., Phill. Mag., 19, 835(1969)
- 36 . Goter, C. J., Physica, 17, 778(1951)
- 37 . Ping Sheng, Abeles, B. and Arie, Y., Phys. Rev.Lett.
31, 44(1973)
- 38 . Balcombe, R. J., Enerson, D. J. and Potton, R. J.,
Journal of Sc. Inst., 3, 43,(1970)
- 39 . Schmidt, P. W., Journal Appl. Cryst., 7, 439(1974)
- 40 . Newnham, R. E. and Brindly, G. W., Acta Crys. 9, 759
(1956)
- 41 . Swanson and Fuyat, VES Circular Vol. III, 539(1953)
- 42 . Hernández, C. I., González, H. J.e Luengo, C. A.,
Reunião Anual da SBPC, São Paulo, Julho(1978)
- 43 . Palmberg and Rhodin, Journal Appl. Phys.,39,2425(1968)
- 44 . Allen, M. A., Phase Diagrams, New York, Academic Press
(1970)
- 45 . Shaefferm P. T., Acta Crys., B25, 477(1969)
- 46 . Yousset, A. M., Carbon, 13, 1(1975)
- 47 . Arantes, D., Luengo, C. A. and May, W., Submitted to
Third International Carbon Conference, Baden-Baden, -

June/July(1980)

- 48 . Franklin, R. E., Acta Crys. 4, 253(1951)
- 49 . Fischbach, D. B., Carbon, 9, 193(1971)
- 50 . Brusset, H. and Kikinai, Comp. Rend., 231, 858(1950)
- 51 . Riley, D. P., Brit. Coal Utilization Res. Assoc. Conf.
London(1944)
- 52 . Brusset, H., Paris University, D. S. P.(1947)
- 53 . Franklin, R. E., Acta Crys. 3, 107(1950)
- 54 . Franklin, R. E., Proc. Roy. Soc., A209, 196(1951)
- 55 . Bragg, R. H., Journal of Appl. Phys., 31, 1183(1960)
- 56 . Hirsch, P. B., Proc. Roy. Soc., A226, 143(1954)
- 57 . Perret, R. and Ruland, W., Journal of Appl. Crys. 5,
183(1972)
- 58 . Rothwell, W. S., Journal of Appl. Phys., 39, 1840(1976)
- 59 . Craievich, A. and Perpiñal, E., Journal of Materials Sc.
8, 1165(1973)
- 60 . Blayden, Gibson and Riley, Proceedings of conference on
the ultra-fine structures of coal, P. 176
- 61 . Neugebauer, C. A. and Webb, N. B., Journal of Appl. Phys.
33, 74(1961)
- 62 . Schiff, L. I., Quantum Mechanics, New York, McGraw-Hill
Book Co.(1968)
- 63 . Redfiel, D., Phys. Rev. Lett., 30, 1319(1973)
- 64 . Miller, et al, Journal of Appl. Phys., 41, 1850(1970)
- 65 . Hill, R. M., Proc. Roy. Soc., A309, 377(1969)

- 66 . Am. Inst. of Phys. Handbook, MacGrow-Hill, New York
(1963)
- 67 . Williams, R., Phys. Rev., 140A, 569(1965)
- 68 . Parkhomenko, E. I., Electical Properties of Rocks, Ple
num Press-New York(1967)
- 69 . Griffith, O. K., Carbon, 3, 541(1966)
- 70 . Seto, J. Y. W., Journal of Appl. Phys.,46, 5247(1975)
- 71 . Reynolds, W. N., Physical Properties of Graphite
Elsevier Publishing Co. Ltd.(1968)
- 72 . Lake, J. A., Acta Crys., 23, 191(1967)
- 73 . Schmidt, P. W., Acta Crys., 19, 938(1965)
- 74 . Sheng, P. and Abeles, B., Phys. Rev. Lett.,28,34(1972)
- 75 . Blackman, L. C., Saunders, G. and Ubbelohe, A. R.Proc.
Roy. Soc., A264, 19(1961)
- 76 . Komatsu, Y., Carbon, 7, 229(1968)