192/1986/81
[REDACTED]
6-1-86/24

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

"VARIações ESTRUTURAIS E DE PRO-
PRIEDADES FÍSICAS DO COQUE DE
LIGNINA"

Choyu Otani

Tese apresentada ao Instituto de Física e
Química de São Carlos, para a obtenção do
título de: Doutor em Ciências (Física
Aplicada)

Orientador: Prof. Dr. Aldo Felix Craievich

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1986

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____
Choyu Otani

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 13 DE agosto DE 1986.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Aldo Félix Craievich - Orientador

Dr. Yvonne Primerano Mascarenhas

Dr. Michel André Aegerter

Dr. Carlos Alberto Luengo

Dr. Iris C. Linares de Torriani

A Satika,
Lyssa, Lye e Yul

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Aldo Craievich, pela orientação, dedicação e apoio para a realização deste trabalho.

Ao Heitor A. Polidoro, pelas discussões e sugestões para o planejamento e execução deste trabalho. Agradeço também pela amizade, compreensão e incentivo no cotidiano, sem o qual teria sido impossível a conclusão desta tese.

Ao Dario Yamaguishi, pelo auxílio na confecção e na realização dos tratamentos térmicos das amostras.

A Mirabel Cerqueira Rezende, pelas sugestões na redação.

Ao Jair Barbosa, pelo auxílio nas medidas de resistividade elétrica e nas análises químicas.

A Profa. Yvone Mascarenhas pelo apoio e pelas proveitosas discussões durante o andamento do trabalho.

Ao colega Ramon, pelos auxílios durante o período de obtenção de dados experimentais.

Ao Sr. Trombella e ao Sr. José Moura de Oliveira pela obtenção dos difratogramas.

A Ingrid dos Santos pela obtenção de micrografias com a utilização da MEV.

Ao Engenheiro Francisco J. X. de Carvalho pelo incentivo e cooperação na fase inicial do trabalho.

A FIPEC e ao Centro Técnico Aeroespacial, reponsáveis pelo financiamento desta pesquisa.

Ao Laboratório de Utilização de Radiações Eletromagnéticas, pelas facilidades experimentais e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo auxílio financeiro para a realização das medidas de espalhamento de raio-X a baixo ângulo, com a utilização de radiação de síncrotron.

Aos colegas da Divisão de Materiais do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A Fundação de Tecnologia Industrial, por ter concedido as amostras de lignina.

A minha esposa e colega Satika, pelo contínuo apoio, incentivo e compreensão que têm-me sustentado durante todos estes anos, para a realização deste trabalho. Agradeço ainda pelas análises químicas e microscópicas realizadas e pelas discussões nas análises dos resultados.

I N D I C E

Página

Lista de tabelas	vi
Lista de figuras.....	viii
Resumo.....	xiv
Abstract.....	xv
 I - INTRODUÇÃO	 1
1.1 - Lignina.....	1
1.1.1 - Ocorrência, estrutura e classificação.....	1
1.1.2 - Processos de obtenção.....	5
1.2 - Coque.....	6
1.3 - Grafite.....	11
1.4 - Objetivos da Tese.....	15
 II - METODOS EXPERIMENTAIS.....	 17
2.1 - Preparação de Amostras e Tratamentos Térmicos.....	17
2.2 - Caracterização da Lignina e do Coque.....	26
2.2.1 - Análises químicas.....	28

2.2.1.1 - Análise imediata.....	28
2.2.1.2 - Análise dos elementos de impurezas.....	31
2.2.2 - Caracterização física.....	35
2.2.3 - Microscopia ótica.....	37
2.2.4 - Microscopia eletrônica de varredura.....	39
2.2.5 - Difração de raio-X a alto ângulo.....	41
2.2.5.1 - Considerações gerais.....	41
2.2.5.2 - Difração de raio-X de materiais amorfos.....	45
2.2.5.2.1 - Introdução.....	45
2.2.5.2.2 - Teoria.....	47
2.2.5.2.3 - Análise semiquantitativa pela lei de Ehrenfest.....	53
2.2.5.2.4 - Procedimentos experimentais.....	55
2.2.5.2.5 - Processamento dos dados experimentais.....	58
2.2.5.3 - Difração de raio-X de materiais com es- trutura turbostrática.....	63
2.2.5.3.1 - Introdução.....	63
2.2.5.3.2 - Teoria para a interpretação das ban- das (hk).....	67
2.2.5.3.3 - Modelo da camada proposta por Warren.....	80
2.2.5.3.4 - Procedimentos experimentais.....	82
2.2.5.3.5 - Processamento dos dados experimentais.....	83
2.2.6 - Espalhamento de raio-X a baixo ângulo.....	85

2.2.6.1 - Introdução.....	85
2.2.6.2 - Teoria.....	88
2.2.6.2.1 - Espalhamento produzido por uma partí- cula.....	89
2.2.6.2.2 - Espalhamento produzido por conjunto de partículas.....	96
2.2.6.2.3 - Teorema de Babinet.....	97
2.2.6.2.4 - Espalhamento produzido por sistema poroso.....	99
2.2.6.2.5 - Teoria de fractais para interpretação de SAXS.....	113
2.2.6.2.6 - Correspondência entre a teoria dos fractais e a teoria clássica.....	125
2.2.6.3 - Procedimentos experimentais.....	125
2.2.6.3.1 - Primeira etapa.....	126
2.2.6.3.2 - Segunda etapa.....	129
2.2.7 - Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho.....	134
2.2.7.1 - Considerações gerais.....	134
2.2.7.2 - Procedimentos experimentais.....	137
2.2.8 - Resistividade elétrica.....	138
2.2.8.1 - Considerações gerais.....	138
2.2.8.2 - Procedimentos experimentais.....	140
III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	143

3.1 - Variações da Estrutura e das Propriedades Físicas e Químicas em Função da Temperatura do Tratamento Térmico.....	143
3.1.1 - Análises químicas.....	143
3.1.1.1 - Análise imediata da lignina original.....	143
3.1.1.2 - Análise imediata dos coques.....	145
3.1.1.3 - Análise dos elementos de impurezas.....	148
3.1.2 - Caracterização física.....	150
3.1.3 - Microscopia ótica de luz polarizada.....	156
3.1.4 - Microscopia eletrônica de varredura.....	163
3.1.5 - Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho.....	169
3.1.6 - Difração de raio-X.....	171
3.1.6.1 - Coques obtidos com tratamentos térmicos a temperaturas inferiores a 1000 C.....	171
3.1.6.2 - Coques obtidos com tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 1000 C.....	176
3.1.7 - Espalhamento de raio-X a baixo ângulo.....	198
3.1.8 - Resistividade elétrica.....	211
3.2 - Discussão Global dos Resultados.....	214
3.2.1 -Nível macroscópico.....	215
3.2.2 -Nível atômico.....	220

IV - CONCLUSÕES	224
V - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	225
APENDICE I.....	226
APENDICE II.....	230
ANEXO I.....	234
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	237

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
I - Resultados das análises químicas da lignina e dos coques tratados termicamente a diferentes temperaturas.....	144
II - Intensidade relativa dos picos de fluorescência de raio-X dos elementos de impurezas inorgânicas encontrados na lignina e nos coques tratados termicamente a diferentes temperaturas.....	149
III - Resultados da caracterização física (massa, volume, densidade aparente, densidade "real" e porosidade "macroscópica") da lignina e dos coques tratados termicamente a diferentes temperaturas.....	151
IV - Distâncias interatômicas obtidas do difratogramas de raio-X, dos coques tratados a temperaturas inferiores a 1000°C, através da equação de Ehrenfest.....	175
V - Distâncias interplanares (d_{002}) e espessuras de camadas (L_{002}) formadas pelos empilhamentos turbostráticos dos coques tratados a temperaturas superiores a 1000°C, obtidas através das equações de Bragg e de Scherrer.....	187

VI - Distâncias interplanares d_{10} , d_{11} e d_{21} , e as larguras dos domínios difratantes L_{10} , L_{11} e L_{21} obtidos pelas equações de Warren, nos coques tratados a temperaturas superiores a 1000°C	190
VII - Tamanhos médios $L_H(0)$ e os desvios quadráticos médios das posições dos átomos em relação às suas posições médias $(\delta_{\text{a}}^2)^{1/2}$ determinados através dos gráficos $1/L_H \times H$	193
VIII - Distâncias interplanares d_{10} e d_{11} obtidas através das equações de Warren, nos coques tratados a temperaturas inferiores a 1000°C	196
IX - Valores dos raios de giro médios R_G e dos números médios dos "meso" e "micro" poros nos coques tratados termicamente a diferentes temperaturas, obtidos das curvas de SAXS, através da lei de Guinier.....	203
X - Valores dos coeficientes de linearidade e das dimensionalidades fractais obtidos das curvas de SAXS, na escala bi-logarítmicas, na região de baixos e altos ângulos, dos coques de lignina tratados termicamente a diferentes temperaturas.....	208
XI - Valores das resistividades elétricas dos coques de lignina tratados a diferentes temperaturas.....	212

LISTA DE FIGURAS

Figura

Página

1 - Estrutura molecular da lignina proposta por Freudenberg e colaboradores e modificada por Harkins.....	3
2 - Estrutura hexagonal (a) e romboédrica (b) do grafite com suas respectivas células unitárias.....	12
3 - Ilustração do pirômetro ótico e do programador de aquecimento linear.....	21
4 - Perfil de aquecimento dos tratamentos de carbonização.....	23
5 - Esquema de funcionamento do programador de aquecimento linear.....	24
6 - Perfil de aquecimento dos tratamentos de grafitização.....	25
7 - Micrografia do coque de petróleo tipo agulha obtida através da microscopia ótica de luz polarizada.....	38
8 - Micrografia do grafite sintético tipo AGR obtida através da microscopia ótica de luz polarizada.....	38
9 - Difrátogramas de raio-X dos coques de lignina tratados a diferentes temperaturas.....	42

10 - Difratograma de raio-X do grafite natural CNG 99-325.....	43
11 - Esquema do arranjo experimental para as medi- das de difração de raio-X, com o monocromador de grafite.....	57
12 - Estrutura do arranjo atômico ideal de um pla- no da estrutura turbostrática com sua célula unitária bidimensional.....	65
13 - Representação da rede recíproca de uma estru- tura bidimensional.....	70
14 - Intersecção da esfera de Ewald com o cilindro (hk) de uma rede bidimensional	72
15 - Aproximação da calota esférica segundo o mé- todo de Brindley e Merring.....	74
16 - Representação geométrica da função de Patterson.....	76
17 - Curva de espalhamento de raio-X a baixo ângulo ilustrando as regiões de Guinier, de Porod e de Bragg.....	118
18 - Curvas de espalhamento de raio-X a baixo ân- gulo produzidas por: concentrações diferen- te de partículas com mesmas dimensões, concen- trações iguais de partículas com diferentes dimensões, concentrações diferentes de parti- culas com diferentes dimensões e objeto frac- tal constituída de unidades espalhadoras de su- perfícies lisas com dimensão menor que h_{max}^{-1}	120

19 - Esquema do arranjo experimental para as medi-	
das de SAXS do Instituto de Física e Química	
de São Carlos.....	127
20 - Esquema dos aceleradores e do L.U.R.E. do	
Instituto de Física de Alta Energia da Uni-	
versidade de Paris.....	130
21 - Ilustração do sistema de medidas de SAXS do	
L.U.R.E. (fendas colimadoras).....	131
22 - Ilustração do sistema de medidas de SAXS do	
L.U.R.E. (porta amostra e detector).....	131
23 - Esquema do arranjo experimental para as medi-	
das da resistividade elétrica.....	141
24 - Curva da variação da massa, do volume, da	
densidade aparente e da "macroporosidade" em	
função da temperatura do tratamento térmico.....	152
25 - Gráfico da densidade "real" do coque de lig-	
nina em função da temperatura do tratamento	
térmicos....	155
26 - Micrografia ótica do coque de lignina tratado	
termicamente a 300°C (CL300).....	157
27 - Micrografia ótica do CL500.....	159
28 - Micrografia ótica do CL700.....	159
29 - Micrografia ótica do CL1000.....	161
30 - Micrografia ótica do CL1500.....	161
31 - Micrografia ótica do CL2000.....	162
32 - Micrografia ótica do CL2600.....	162

33 - Micrografia do CL700 obtida através da mi- copia eletrônica de varredura (MEV).....	164
34 - Micrografia do CL1000 obtida através da MEV.....	166
35 - Micrografia do CL1500 obtida através da MEV.....	166
36 - Micrografia do CL2000 obtida através da MEV.....	168
37 - Micrografia do CL2600 obtida através da MEV.....	168
38 - Espectros de absorção ótica na região do infravermelho da lignina e dos coques trata- dos a temperaturas entre 300 e 1000°C.....	170
39 - Difrátogramas de raio-X corrigidos dos coques de lignina tratados a temperaturas entre 300 e 1000°C.....	173
40 - Difrátograma de raio-X corrigido do CL1000.....	177
41 - Difrátograma de raio-X corrigido do CL1700.....	178
42 - Difrátograma de raio-X corrigido do CL2000.....	179
43 - Difrátograma de raio-X corrigido do CL2600.....	180
44 - Difrátogramas expandidos, da região do pico (002), dos coques de lignina tratados a tem- peraturas entre 1000 e 2600°C.....	183
45 - Difrátogramas expandidos, da região da banda (10) e do pico (004), dos coques de lignina tratados a temperaturas entre 1000 e 2600° C.....	184
46 - Difrátogramas expandidos, da região da banda (11) e do pico (006), dos coques de lignina tratados a temperaturas entre 1000 e 2600°C.....	185

47 - Difrátogramas expandidos, da região da banda (21), dos coques de lignina tratados a temperaturas entre 1000 e 2600°C.....	186
48 - Distâncias interplanares médias d_{002} e espessuras médias L_{002} dos empilhamentos turbostráticos em função da temperatura do tratamento térmico.....	189
49 - Gráfico de L_H em função do módulo do vetor H	192
50 - Curvas de SAXS em escala bi-logarítmica dos coques de lignina tratados termicamente a diferentes temperaturas.....	199
51 - Gráfico de Guinier dos coques tratados termicamente a diferentes temperaturas.....	201
52 - Raio de giro médio R_g e número médio N de "meso" e "micro" poros em função da temperatura de tratamento térmico.....	204
53 - Curva de espalhamento de raio-X a baixo ângulo detalhado na região de baixos ângulos das amostras tratadas a diferentes temperaturas.....	206
54 - Curva de espalhamento de raio-X a baixo ângulo detalhado na região de altos ângulos das amostras tratadas a diferentes temperaturas.....	207
55 - Resistividade elétrica dos coques de lignina em função da temperatura do tratamento térmico.....	213

56 - Modelo esquemático da estrutura da lignina precursora em escala macroscópica.....	216
57 - Modelo esquemático da estrutura da lignina tratada a 600°C, em escala macroscópica.....	216
58 - Modelo esquemático da estrutura da lignina tratada a 1000°C, em escala macroscópica.....	218
59 - Modelo esquemático da estrutura da lignina tratada a 1700°C, em escala macroscópica.....	218
60 - Modelo esquemático da estrutura da lignina tratada a 2600°C, em escala macroscópica.....	219
61 - Modelo esquemático da estrutura da lignina precursora, em escala atômica.....	221
62 - Modelo esquemático da estrutura da lignina tratada a 1000°C, em escala atômica.....	221
63 - Modelo esquemático da estrutura da lignina tratada a 1700°C, em escala atômica.....	223
64 - Modelo esquemático da estrutura da lignina tratada a 2600°C, em escala atômica.....	223

RESUMO

A lignina, subproduto da obtenção de álcool a partir da madeira, foi analisada quimicamente, verificando-se que contém aproximadamente 35% em peso de carbono fixo e um baixo teor de cinzas (0,70% em peso). Este material foi tratado termicamente a diferentes temperaturas, entre 300 e 2600°C, sob atmosfera inerte, obtendo-se coques com estrutura, composição química e propriedades físicas variadas.

A caracterização estrutural dos coques de lignina tratados a diferentes temperaturas foi efetuada por meio da técnica de difração de raio-X, de espalhamento de raio-X a baixo ângulo e de espectrofotometria de absorção ótica na região do infravermelho. A correlação da caracterização estrutural com a composição química e com as características físicas, dos coques obtidos, permitiu formalizar um modelo estrutural da transformação deste material em escalas a nível atômico e "macroscópico".

Os resultados obtidos das caracterizações possibilitaram indicar as temperaturas adequadas dos tratamentos térmicos, a serem escolhidas, conforme as exigências da aplicação do coque a ser obtido.

ABSTRACT

The studied lignin is a by-product of the process of ethanol production from eucalyptus. It was heat-treated under inert atmosphere conditions at increasing temperatures from 300°C up to 2600°C. This material has about 35 weight % of carbon yield and low ash content (0.70 w %).

The structural variations were studied by wide-angle X-ray diffraction, small-angle X-ray scattering and infra-red spectroscopy. The bulk and the "real" density of the samples have also been determined as a function of the heat treatment temperatures. These experimental results enabled us to establish a mechanism of structure variation based on the formation of a graphite-like and porous structure within the initially amorphous lignin matrix.

It has been possible to specify the adequate heat treatment temperature based upon the lignin coke applications.

I - I N T R O D U Ç A O

1.1 - LIGNINA

1.1.1 - Ocorrência, Estrutura e Classificação

O termo lignina tem como origem a palavra em latim "*lignum*", que significa madeira ou lenho. A definição exata e a diferenciação da lignina de outros polifenóis de plantas, tem sido matéria de debate até pouco tempo. Atualmente pode-se defini-la como sendo um polímero natural com estrutura amorfa, iniciado pela reação de polimerização dehidrogenativa de três precursores primários : álcool trans-coniferil 1, trans sinapyl 2 e trans p-coumaryl 3 ¹.

Este polímero é encontrado na natureza em abundância, como um dos principais constituintes da parede celular das plantas arborescentes, juntamente com a hemicelulose, na proporção de 15 a 36% ². A sua presença é verificada principalmente nos troncos das árvores, mas tem sido demonstrada a sua ocorrência também nos tecidos foliares e nas raízes, mostrando que a lignina toma parte na constituição de todas as espécies de plantas vasculares incluindo a variedade das herbáceas.

A lignina exerce importantes funções no crescimento das plantas, das quais cita-se as três principais:

- a) Impermeabilização das paredes celulares que conduzem

os nutrientes e os metabólitos;

b) Formação de material conjugado pela promoção de ligações entre as paredes celulares, conferindo às plantas alta resistência mecânica ao impacto e à flexão;

c) Aumento da resistência ao ataque de microrganismos, impedindo a penetração de enzimas destrutivas no interior da parede celular.

Estudos exaustivos têm sido efetuados para isolar a lignina de outros componentes da planta, com o intuito de obter informações precisas quanto a sua estrutura molecular³. Entretanto, não se tem notícias de trabalhos bem sucedidos, devido a ocorrência de degradação do polímero durante o processo de extração e de preparação para a análise química.

Sabe-se no momento, que espécies diferentes de plantas possuem "*in vivo*", ligninas com características químicas diferentes e também, que os parâmetros dos processos de extração influenciam na sua estrutura molecular.

Os estudos minuciosos realizados por Freudenberg e colaboradores⁴ sobre a reação dehidrogenativa de polimerização, permitiu propor um modelo de estrutura molecular para a lignina presente nas plantas da classe *gymnosperma*. Este modelo posteriormente modificado por Harkins⁴, está representado na figura 1, e é tido como o que melhor representa a estrutura molecular da lignina.

Apesar da maioria dos estudos da lignina terem sido

Figura 1 - Estrutura molecular da lignina proposta por Freudenberg e colaboradores e modificada por Harkins⁴.

realizados, baseando-se em materiais isolados das plantas da classe das *gimnospermas*, os resultados podem também ser aplicados para a estrutura da lignina de plantas da classe *angiosperma*.

A classificação das ligninas quanto a sua presença em classes diferentes de plantas, é baseada na identificação da ocorrência com maior frequência de certas unidades químicas, feitas por Gibbs²⁰. Segundo este estudo existem essencialmente quatro tipos de lignina, que são:

- a) Guaiacil, encontrado com maior frequência nas plantas da classe *gimnosperma*;
- b) Guaiacil-siringil, caracteristicamente encontrado nas plantas da classe *angiosperma*;
- c) Hidroxifenil, encontrado nas plantas de classe inferior (algas, fungos, líquens e outros);
- d) 2a. classe, encontrada na cortiça.

Além da influência da classe a que pertence a planta, a composição química da lignina sofre a influência da localização (solo e clima) e da maturidade da planta.

Como já mencionado, o polímero isolado não apresenta as características químicas da lignina "*in vivo*", portanto seria necessário adequar uma nomenclatura a cada tipo de material obtido pelos diferentes processos. Entretanto, devido a inexistência de uma normalização na nomenclatura, denomina-se de lignina, tanto a macromolécula ainda no seu estado original exercendo as funções vitais de uma planta, assim como o produto obtido, pelo proces-

so de extração. A maioria dos autores, denomina os diferentes tipos de lignina, acompanhada pelo nome do processo de extração e a espécie da planta da qual foi obtida.

1.1.2 - Processos de Obtenção

Existem basicamente dois processos industriais de obtenção ou separação da lignina a partir de plantas arborescentes, ambos produzem-na como subproduto, na forma solúvel em água ou na forma de resíduo insolúvel.

O primeiro processo é o normalmente utilizado nas indústrias de papel e celulose onde são mantidas as fibrilas de celulose e promove a degradação da lignina através de ataque químico (sulfitos e hidróxido de sódio), extraíndo-a na forma de um composto solúvel em água, denominado de lixívia negra.

O segundo é um processo menos usual, que tem como objetivo a obtenção do álcool etílico a partir da madeira, e tem como origem o método de obtenção da lignina Klason⁶. Este método consiste em hidrolisar a celulose da madeira por ataque do ácido sulfúrico, em uma concentração de aproximadamente 72% e obter o resíduo insolúvel da lignina altamente condensada. Nas aplicações industriais, existem essencialmente dois tipos de processos conhecidos: o de Rheinau e o de Sholler⁷.

Além dos processos de obtenção da celulose e do álcool,

já em uso industrial, existem diversos métodos de extração e de isolamento da lignina, praticada em laboratórios para o seu estudo quanto às suas características químicas e estruturais².

A lignina obtida pelo método de Klason, tem sido o objetivo de muitos trabalhos³, principalmente na União Soviética, uma vez que neste país já existem plantas industriais de obtenção de álcool etílico a partir da hidrólise ácida da madeira. Também no Brasil tem sido mostrado interesse no estudo deste processo, desde a instalação do Plano Nacional do Alcool.

A realização deste trabalho foi motivada pela necessidade de encontrar uma aplicação comercial da lignina obtida pelo processo de obtenção do álcool a partir da madeira, uma vez que somente assim este se torna economicamente viável, em comparação ao processo de obtenção do álcool da cana-de-açúcar.

A lignina é um material rico em anéis aromáticos, o que indica o seu grande potencial de aplicação em diversas áreas. As pesquisas quanto a aplicação da lignina, subproduto da indústria de celulose, têm sido amplamente efetuadas, enquanto que a lignina, subproduto do álcool, são bem escassas.

No apêndice 1, estão descritas as principais aplicações da lignina até o momento desenvolvidas.

1.2 - COQUE

A decomposição térmica da lignina, obtida por qualquer

um dos métodos anteriormente mencionados, tem como produtos finais o coque, o destilado líquido e o alcatrão em proporções que variam em função da temperatura do tratamento térmico ^{10,11}. Segundo a revisão bibliográfica feita por Graham e Matilla ¹², a composição do produto da pirólise da lignina feita a 550°C durante uma hora, em atmosfera de nitrogênio é: coque 55%, destilado aquoso 20%, alcatrão 15% e produtos gasosos 12%. Elevando-se a temperatura do tratamento térmico, espera-se um aumento no rendimento dos materiais volatilizados em detrimento no rendimento do coque.

Os trabalhos, normalmente encontrados nas bibliografias tem como objetivo o estudo da obtenção, caracterização e aplicação dos materiais extraídos ¹²⁻¹⁵. Outros autores com interesse em coques ou carvões, em geral visam a sua aplicação como material de alto poder caloríficos ¹⁶ ou como adsorvente ¹⁷⁻¹⁹. Em todos estes estudos as temperaturas dos tratamentos térmicos utilizadas não são superiores a 1000°C.

Os estudos da pirólise de lignina a temperaturas superiores a 2000°C, tem sido efetuados com o intuito de desenvolver processos de obtenção do acetileno ¹⁵, e da fibra de carbono a partir deste material ^{20,21}. Entretanto, devido à estrutura inicial da lignina ser um polímero não linear com muitas ligações cruzadas, a formação de uma estrutura altamente orientada, requisito necessário para dar a fibra de carbono alta resistência mecânica ²², é muito dificultada.

Por outro lado, quando o objetivo do trabalho é de estudar a aplicabilidade do coque obtido para a fabricação de grafites sintéticos, a orientação preferencial dos cristalitos não é fator primordial, mas sim o estudo das suas propriedades à temperatura de tratamento térmico superior a 2500°C.

O arranjo estrutural atômico do coque de lignina determinado qualitativamente por técnica de difração de raio-X^{10,11} e a sua morfologia por meio de microscopia eletrônica de varredura²³, tem mostrado que este material apresenta característica estrutural de um material carbonoso não grafitizável, segundo a classificação proposta por Franklin²⁴, e normalizada por Fitzer e colaboradores²⁵.

O carbono duro ou o material carbonoso não grafitizável se caracteriza por não apresentar durante o processo de pirólise uma fase líquida-sólida denominada de mesofase. E durante a mesofase, que o carbono mole ou o material carbonoso grafitizável se rearranja estruturalmente de maneira a atingir uma estrutura cristalina tridimensional grafitica, quando tratado a temperatura de grafitização ($T > 2500^{\circ}\text{C}$).

O carbono duro, por apresentar características, como a fragilidade e possibilidade de polimento superficial, análogas às dos materiais vítreos, é também denominado de carbono vítreo²⁶. A sua estrutura cristalográfica final alcançável através de tratamentos térmicos, é uma estrutura cristalina bidimensional, composta de empilhamentos de planos paralelos constituídos de

átomos de carbono posicionados aproximadamente nos vértices dos hexágonos regulares, sem apresentar ordenação quanto às posições relativas dos átomos pertencentes a diferentes planos^{24,26-28}.

Este tipo de estrutura é normalmente encontrado em materiais carbonosos obtidos a partir de diversos tipos de resinas, e é denominado de estrutura turbostrática, e o material de carbono polimérico²⁴. O diagrama de difração de raio-X de uma estrutura turbostrática difere do de grafite, por não apresentar reflexões tridimensionais.

A dificuldade em promover ordenação tridimensional dessa estrutura, tem sido assunto de muitos estudos e a explicação foi dada através do modelo estrutural proposto inicialmente por Jenkins e Kawamura²⁴, e posteriormente aperfeiçoado por Rousseaux e Tchoubar^{27,28}. Segundo estes trabalhos, a formação de camadas de carbono em forma de fitas sobrepostas paralelamente, com as suas extremidades entrelaçadas e interconectadas, não permite que os planos com estrutura hexagonal se desloquem para as posições de menor energia, isto é, para formar a estrutura grafítica tri-periódica.

De acordo com a normalização da nomenclatura dos materiais carbonosos, proposta por Fitzer e colaboradores²⁹, existem interpretações dúbias quanto ao termo coque e carvão. Pois deve-se denominar de coque, o material que passa por uma fase líquida durante o tratamento térmico de carbonização e que se grafitiza parcial ou totalmente, quando submetido a tratamentos térmicos a

temperaturas da ordem de 3000°C. A lignina, por outro lado, apesar de apresentar um ponto de amolecimento entre 120 e 200°C ²⁹, que depende do seu peso molecular, não é um material grafitizável. Consequentemente, o produto sólido constituído essencialmente do elemento carbono, resultante do tratamento térmico da lignina, poderia ser denominado de carvão, por apresentar estrutura turbostrática, ou de coque por apresentar uma fase líquida-sólida durante o tratamento térmico.

No presente trabalho, assim como em outros trabalhos já realizados, denomina-se de coque de lignina, o resíduo da pirólise da lignina, principalmente para diferenciá-lo do material carbonoso obtido da pirólise de madeiras, onde não há o controle rigoroso das condições de tratamento térmico e de preparação do seu precursor.

O coque de lignina, mesmo tratado a altas temperaturas não apresenta estrutura gráfica tridimensional. Mas, segundo o trabalho realizado por Polidoro e colaboradores³⁰, quando o coque de lignina é utilizado como um dos principais componentes de uma mistura, pode-se obter, a partir de tratamentos adequados, um grafite sintético com propriedades físicas semelhantes às de um grafite comercial.

Uma sinópsse sobre o processo de fabricação de grafite sintético, assim como os resultados obtidos da avaliação do grafite obtido a partir do coque de lignina pelo Grupo de Grafite do CTA, estão apresentados no Apêndice II.

Mencionou-se, que a lignina coqueificada é um material carbonosos não grafitizável. Para que haja uma compreensão quanto a diferenças estruturais básicas entre uma estrutura grafitica ideal e uma estrutura grafitica turbostrática, será a seguir apresentada uma descrição sucinta da estrutura e propriedades básicas de um grafite monocristalino.

1.3 - GRAFITE

O grafite é por definição uma forma alotrópica do elemento carbono, agregado de maneira a formar uma estrutura triperiódica, constituída de planos basais formados por átomos de carbono posicionados nos vértices de hexágonos regulares, empilhados ordenadamente na sequência ABAB..., estrutura hexagonal proposta por Hull^{32,33}, ou na sequência ABCABC..., estrutura romboédrica proposta por Debye e Scherrer³⁴, ambas estão mostradas na figura 2, com as suas respectivas celas unitárias. A estrutura romboédrica tem sido verificada em grafites, sempre na presença da estrutura hexagonal, e sabe-se que ela é instável a altas temperaturas, quando transforma-se em estrutura hexagonal³⁴.

Os átomos de carbono, que constituem um plano basal da estrutura grafitica, se ligam por meio de ligações covalentes de orbitais coplanares tipo sp^2 . As ligações dos átomos pertencentes a diferente planos é feita por força de Van der Waals dos elétrons no orbital $2p_z$. A primeira, denominada de ligação tipo σ , apresenta alta energia e os elétrons fortemente ligados, con-

(a)

(b)

Figura 2 - Estrutura hexagonal (a) e romboédrica (b) do grafite, com suas respectivas celas unitárias.

ferindo aos planos alta resistência mecânica^{34,35}. Os elétrons participantes da ligação Π entre os planos não são muito bem localizados, e a sua liberdade de deslocamento é tida como responsável pelas propriedades de transporte de carga do grafite³⁶.

A estrutura hexagonal grafitica (figura 2) apresenta uma distância interatômica de $1,46\text{\AA}$ no mesmo plano, e uma distância interplanar de $3,354\text{\AA}$ ³⁷. A sua célula unitária contém 4 átomos de carbono posicionados em $(0,0,0)$, $(0,0,1/2)$, $(2/3,1/3,0)$ e $(1/3,2/3,1/2)$, tendo dois vetores da rede coplanares e de módulo igual a $2,46\text{\AA}$ e o terceiro perpendicular a estes com $6,7078\text{\AA}$.

A diferença existente nas forças de ligação entre os átomos de carbono na direção paralela e perpendicular ao plano basal, confere ao grafite monocristalino uma natureza altamente anisotrópica. O módulo de elasticidade medido na direção paralela ao plano basal ($1/s_{11}$) é de 1.080 GPa (5 vezes o valor apresentado por um aço), enquanto que na direção normal ao plano, o valor do módulo ($1/s_{33}$) é de $38,7\text{ GPa}$ (metade do valor do alumínio)³⁷. A tensão de ruptura do plano basal apresenta um valor teórico de $109,5\text{ GPa}$ ³⁸, enquanto que a tensão de ruptura por cisalhamento entre os planos basais é da ordem de $0,73\text{ GPa}$ ³⁹.

O estado de agregação do grafite a temperatura ambiente é sólido, e permanece invariável neste estado até a temperatura de 3900 K , quando aquecido em atmosfera inerte. O ponto triplice do grafite é tido como 3900 K a 100 atm , condição acima da qual pode-se obter grafite na forma fundida³⁴.

O grafite monocristalino ocorre na natureza misturado, geralmente, com mica e sílica. A utilização deste grafite natural se restringe a aplicações onde são exigidas apenas as propriedades de lubrificação e de baixa resistividade elétrica. Isto se deve ao fato de que este material quando conformado por processos convencionais (extrusão ou compactação), mesmo com a adição de aglutinantes adequados, não apresenta resistência mecânica elevada⁴⁰. Para a aplicação na área nuclear, por outro lado, exige-se uma alta pureza (teor de cinzas da ordem de 20 ppm ⁴¹), qualidade dificilmente atingível por este tipo de grafite devido ao alto teor de impurezas contido.

Uma maior resistência mecânica do grafite é conseguida por meio de promoção de ligações cruzadas entre os átomos pertencentes a diferentes planos basais⁴². Isto significa que a estrutura não deve ser exatamente a do grafite ideal, quando é requisitada alta performance em termos de resistência mecânica.

A solução para o caso em que se necessita de material com características similares às do grafite monocristalino, e também com resistência mecânica relativamente alta, é conseguida através da fabricação de um material denominado de grafite sintético.

Existe essencialmente dois processos distintos de obtenção de grafite sintético. O primeiro, mais convencional, tem como base conformar, por processo de extrusão ou compactação, uma

mistura homogênea, composta de materiais com alto teor de carbono, e tratá-la termicamente até a temperatura aproximada de 3000°C ⁴². O segundo consiste em obter um material carbonoso altamente orientado, através da deposição pirolítica de carbono, produzido pela decomposição térmica de um gás orgânico. Este material é transformado, em grafite com alto grau de cristalinidade e alta pureza, com posterior tratamento térmico a temperaturas superiores a 2500°C ⁴².

No apêndice II está descrito o processo de obtenção convencional do grafite sintético, e os resultados obtidos dos trabalhos desenvolvidos pelo Grupo Grafite do Centro Técnico Aeroespacial (CTA), onde foram utilizados, como principais matérias-primas o coque de lignina e o grafite natural brasileiro.

1.4 - Objetivos da Tese

O presente trabalho tem como objetivo elucidar a variação e a correlação de diversos parâmetros físicos e estruturais da lignina tipo Klason de origem *angiosperma*, quando submetida a tratamentos térmicos, sob atmosfera inerte, a temperaturas crescentes. Dentro deste objetivo abrangente, destacam-se os seguintes tópicos:

- a) Estudo das variações das propriedades físicas como a densidade aparente, a porosidade, a densidade "real" e a resistividade elétrica, em função das condições de preparação das

amostras (pressão de compactação) e de tratamentos térmicos (taxa de aquecimento e temperatura máxima).

b) Análise das variações estruturais atômicas e morfológicas, respectivamente, por meio da técnica de difração de raio-X e de microscopia eletrônica de varredura, das amostras tratadas a diferentes temperaturas máximas;

c) Determinação de um modelo de variação estrutural da lignina tratada termicamente, associado às variações das propriedades físicas observadas.

Além do interesse do ponto de vista da pesquisa básica, os estudos das variações da estrutura, das propriedades físicas, e das suas correlações, têm como objetivo determinar os parâmetros relevantes e as suas condições de controle, para a fabricação do coque de lignina. Isto, por sua vez, contribuirá ao conhecimento de parâmetros mais adequados do processo de obtenção do grafite sintético, permitindo otimizar as características físico-químicas do produto final.

O processo de fabricação do grafite sintético, tendo como matéria-prima principal o coque de lignina, é um trabalho inédito e é de relevância no contexto nacional do desenvolvimento tecnológico, uma vez que se utiliza um precursor não convencional de fonte renovável, encontrado em abundância na natureza.

II - METODOS EXPERIMENTAIS

2.1 - PREPARACAO DE AMOSTRAS E TRATAMENTOS TERMICOS

O material estudado no presente trabalho foi obtido como subproduto na planta piloto de obtenção de álcool a partir da madeira, pertencente à Fundação de Tecnologia Industrial (FTI). A madeira utilizada como matéria-prima foi a de *Eucaliptus*, sendo a sua digestão feita em uma etapa com a utilização de ácido sulfúrico a 180°C.

Este material é, portanto, uma lignina Klason de origem *angiosperma*, que de acordo com a análise feita pela FTI, em base seca, é composto de: 83,2 % de lignina, 5,42 % de celulose, 5,91% de açúcares redutores totais, 5,59 % de açúcares redutores fermentáveis e 0,32 % de açúcares redutores não fermentáveis. Sendo assim, o material utilizado é uma mistura de celulose e açúcares em pequenas proporções, numa matriz de lignina, o qual no presente trabalho, será denominado simplesmente de lignina.

A lignina recebida consiste de uma mistura de pós finos e de partículas maiores, muitas com formas semelhantes às apresentadas por cavacos de madeira, tendo uma coloração marron-avermelhada e teor de umidade de aproximadamente 30%.

Este material foi inicialmente moído em moinho de bola e tamizado, de maneira a se obter um pó com tamanho de partícu-

las menor que 74 μm , o que permitiu obter uma amostra com distribuição granulométrica homogênea.

Para facilitar a realização de experimentos de difratometria de raio-X e de espalhamento de raio-X a baixo ângulo, as amostras foram preparadas em forma de discos, com diâmetro de 30 mm e espessura entre 1 e 2 mm. Os discos foram obtidos por prensagem unidirecional, a temperatura ambiente, com a utilização de uma prensa hidráulica. Para a determinação da pressão de compactação a ser utilizada, efetuou-se um estudo preliminar variando-se este parâmetro, e obtendo-se como valor ideal a pressão de 170 MPa.

Um estudo prévio sobre a influência da granulometria da lignina, na densidade da pastilha, mostrou que para se obter amostras compactadas com maior fator de empacotamento, o melhor é utilizar uma mistura granulométrica composta de : 64,2% de partículas com dimensão entre 177 e 250 μm , 5 % entre 74 e 104 μm e 30,8 % menores que 74 μm . Esta composição foi baseada na mistura granulométrica normalmente utilizada em metalurgia do pó. As partículas de lignina de diferentes granulometrias foram obtidas a partir da granulação por via úmida do pó, com partículas menores que 74 μm , seguida de uma nova etapa de moagem, via moinho de bolas.

Com o intuito de se estudar a influência da temperatura máxima na estrutura e nas propriedades físicas e químicas, todas as amostras foram tratadas termicamente a uma determinada tempe-

ratura máxima, no intervalo de 300 a 2600°C. Para facilitar a identificação de cada amostra, os discos foram individualmente numerados, e o tratamento foi efetuado em lotes de 20 discos, e cada lote foi identificado através do código CLx, onde x indica a temperatura máxima do tratamento.

Para tratamentos térmicos a temperaturas iguais ou inferiores a 1000°C foi utilizado um forno tubular com resistência de Kanthal, mantendo-se no seu interior uma atmosfera inerte (nitrogênio ou argônio). A temperatura de tratamento foi monitorada por meio de um termopar Cromel-Alumel (Ni-Cr), posicionado junto ao cadinho onde as amostras foram alojadas, acoplado a um termômetro digital e um registrador gráfico. Estes tratamentos térmicos serão denominados de carbonização, por ocorrer nesta faixa de temperatura a transformação química de um material orgânico para um material composto essencialmente de carbono, isto é, material carbonoso.

Os tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 1000°C foram realizados utilizando-se um forno com resistência tubular de grafite, mantendo a atmosfera inerte (nitrogênio ou argônio), e com a parede metálica externa refrigerada a água. A temperatura do tratamento foi monitorada por meio de um pirômetro ótico (figura 3,esq.), determinando-se a temperatura do cadinho. Apesar do coque de lignina ser um material carbonoso não grafitizável, determinou-se o tratamento térmico, a temperaturas superiores a 1000°C, de grafitização, por similaridade ao proces-

so utilizado para os materiais grafitizáveis.

Todas as amostras em forma de disco foram colocadas num cadinho de grafite e cobertas com grafite natural em forma de pó, para serem submetidas aos tratamentos térmicos. Este procedimento foi adotado para evitar uma eventual oxidação, devido a presença de impurezas de oxigênio no gás inerte.

O resfriamento das amostras, após atingirem as condições prefixadas dos tratamentos térmicos, foi feito desligando-se o forno e mantendo-se a amostra no seu interior, até atingir a temperatura ambiente. Nos tratamentos térmicos a temperatura máxima de 1000°C, o resfriamento teve duração média de 6 horas, enquanto que nos da grafitização, uma média de 4 horas. Este procedimento foi fixado mediante um estudo preliminar, que mostrou ser a taxa de resfriamento um parâmetro não influente na estrutura final do coque obtido.

Em cada um dos tratamentos de carbonização, a taxa de aquecimento foi mantida constante, mediante a construção e utilização de um programador automático de aquecimento. Foi necessária a construção deste programador, mostrado na figura 3, uma vez que não havia disponibilidade no laboratório e nem no mercado nacional de um programador com as características necessárias (aquecimento linear com taxa menor que 6°C/h). Foi efetuado um estudo preliminar variando-se a taxa de aquecimento entre 6 e 83°C/h, que mostrou ser este parâmetro de pouca influência na estrutura e nas propriedades físicas e químicas dos coques. O perfil de aquecimento das amostras, para a taxa de aquecimento de 41,0°

Figura 3 - Ilustração do pirômetro ótico e do programador de aquecimento linear.

C/h, conseguido com a utilização deste programador, está representado na figura 4. A análise do desvio a curva mostra que o sistema funciona com precisão de aproximadamente 5 %.

Na figura 5 representou-se o esquema de funcionamento deste programador, que pelo baixo custo dos componentes necessários e pela facilidade de confecção, pode ser uma solução viável para os laboratórios que necessitam efetuar tratamentos térmicos com perfil de aquecimento linear programado e que não tenham recursos para a aquisição de equipamentos importados.

O controle da taxa de aquecimento do forno de grafitização foi feito manualmente pela operação do potenciômetro, que limita a corrente fornecida a resistência de grafite. Foram feitas diversas calibrações para se obter um perfil adequado de temperatura versus corrente e versus tempo, e tomou-se como padrão o perfil de aquecimento mostrado na figura 6 (500°C/h).

As amostras submetidas a tratamentos de grafitização, foram previamente tratadas a 1000°C no forno de carbonização, para reduzir o teor de voláteis, que quando desprendidos dentro do forno de grafitização poderiam contaminar e danificar a resistência de grafite.

O gás utilizado para manter a atmosfera inerte no interior do forno foi tratado, passando-o através de um forno elétrico, aquecido a 800°C, contendo esponja de titânio, que por reação de oxidação e redução diminui o teor de oxigênio no gás.

Figura 4 - Perfil do aquecimento dos tratamentos de carbonização.

Figura 5 - Esquema do funcionamento do programador de aquecimento linear:

F = forno de carbonização;

C1 = controlador de temperatura;

C2 = controlador, limitador de temperatura máxima;

M = motor de baixa rotação com engrenagens;

P1 = potenciômetro de precisão com engrenagem;

P2 = potenciômetro de precisão;

B = fonte de tensão com corrente contínua (1,5V).

Figura 6 - Perfil do aquecimento dos tratamentos de gra-
fitização.

Mesmo com estas precauções, para evitar a danificação da resistência de grafite, ocorreu uma oxidação gradativa do tubo original, até o seu rompimento total. Devido a inexistência de resistências originais sobressalentes no laboratório e também no mercado nacional, conseguiu-se adequar um grafite tubular de diâmetro menor, para dar continuidade ao trabalho.

Para cada substituição da resistência de grafite foi necessário realizar uma nova calibração quanto ao perfil de aquecimento, até se obter uma curva de temperatura versus tempo similar à curva obtida com a resistência original.

Durante os tratamentos térmicos de carbonização da lignina foi observado o desprendimento de gases, líquidos e alcatrões, porém, nenhum estudo da recuperação ou da caracterização destes produtos foi realizado neste trabalho, uma vez que o objetivo é o de elucidar as características do coque obtido.

2.2 -CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA E DO COQUE

Diversas técnicas de medidas e de análises foram utilizadas para tentar melhor caracterizar a lignina original e o coque obtido por tratamento térmico .

As variações químicas foram acompanhadas pelas análises do teor de carbono fixo, de cinzas e de umidade, além da determinação inicial do teor de açúcares na lignina. Para algumas amos-

tras foram também feitas análises qualitativas das impurezas inorgânicas presentes no material por meio de espectrometria de raio-X, e quantitativas por meio de absorção atômica (das cinzas). Foram também realizadas medidas espectrofotométricas de absorção ótica da região do infravermelho das amostras, tratadas termicamente até a temperatura de 1000°C, para contribuir na elaboração de um modelo da mudança na estrutura molecular da lignina.

As variações macroscópicas das amostras em forma de discos foram estudadas mediante medidas de variação da massa, do volume, da densidade aparente e "real" e da porosidade.

A microscopia ótica foi utilizada para se estudar a variação na porosidade superficial dos coques, e a eletrônica de varredura para se estudar a morfologia da matriz incipiente dos materiais tratados termicamente a diferentes temperaturas.

A variação estrutural atômica foi estudada por meio da técnica de difração de raio-X a alto ângulo, e a "meso" e "micro" porosidades por meio da técnica de espalhamento de raio-X a baixo ângulo.

Determinou-se a resistividade elétrica de todas as amostras produzidas na forma de disco, a temperatura ambiente, com o intuito de determinar o melhor procedimento para a fabricação

de coque para ser aplicado como matéria-prima na fabricação de grafites sintéticos.

As técnicas utilizadas para a caracterização, em termos de teorias envolvidas e procedimentos experimentais, serão a seguir descritos.

2.2.1 - Análises Químicas

As análises químicas usadas para a caracterização de um material carbonoso e do seu precursor são divididas em três grupos: a análise imediata, a análise dos elementos inorgânicos de impureza e a análise elementar do material orgânico.

A seguir serão descritos os procedimentos utilizados para cada tipo de análise efetuada*.

2.2.1.1 - Análise Imediata

a - Umidade

Este método refere-se à determinação do teor de água da amostra, estabelecida pela perda de peso quando aquecida em condições rigorosamente controladas de temperatura,

* As análises químicas foram efetuadas no laboratório do Grupo Grafite pela pesquisadora Satika Otani.

tempo, atmosfera e peso inicial da amostra.

A metodologia utilizada foi a normalizada pela ASTM D 3173-73, e consiste em se determinar a perda de massa da amostra, pulverizada a uma granulometria menor que 60 mesh, colocada em uma cápsula de porcelana e aquecida a uma temperatura de $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$, durante vários períodos (2h, 1h,...) até cessar por completo a variação da massa da amostra.

b - Materiais Voláteis

Este método determina o teor de material que se volatiliza a 950°C em condições controladas, através da perda de peso da amostra, dada pelos produtos gasosos, excluindo-se os vapores de água.

A metodologia utilizada é a padronizada pela Petrocoque S/A - No.319/54, e consiste em aquecer a amostra colocada num cadinho de platina a $950 \pm 20^{\circ}\text{C}$, em presença de ar atmosférico, durante 7 minutos cronometrados. O tempo de resfriamento para a pesagem é mantido em 15 minutos. A quantidade de material carbonoso que é consumida durante esta análise, pela combustão, é determinada repetindo-se o procedimento do ensaio, após a determinação da massa volatilizada em primeira instância da análise.

c - Cinzas

Este método determina a quantidade de material inorgânico contido na amostra pela combustão total do carbono, em condições controladas de tempo, temperatura, atmosfera e peso inicial da amostra.

A metodologia desta análise consiste de várias etapas:

- i - Colocar a amostra num cadinho de platina, e introduzi-la no interior de uma mufla com fluxo de ar moderado, à temperatura ambiente.
- ii - Aquecer a mufla, com a amostra no seu interior, a 500 °C, e mantê-la a esta temperatura por 1 h.
- iii - Elevar a temperatura da mufla a 750°C, e mantê-la por 2 h, ou pelo tempo necessário para que ocorra a combustão completa do carbono. A queima total do carbono é indicada pela ausência de flocos pretos.
- iv - Elevar a temperatura da mufla a 960°C e mantê-la por 1 h.
- v - Retirar o cadinho com a amostra, resfriá-lo no dessecador e pesá-lo numa balança analítica.
- vi - Repetir a ignição a 960°C por 30 min, até obter o peso constante da amostra.

d - Carbono Fixo

O teor de carbono fixo de um material carbonoso, ou do

seu precursor, é obtido pela soma das porcentagens do teor de umidade, de cinzas e de materiais voláteis, subtraindo-se de 100 %.

2.2.1.2 - Análise dos Elementos de Impurezas

a - Espectrometria de Raio-X

Através da identificação de raio-X secundário, emitido pelos diferentes elementos químicos, com comprimentos de onda característicos, determina-se qualitativamente as impurezas presentes na amostra. Esta técnica é eficiente e rápida, não necessitando de preparação especial da amostra, mas existem limitações quanto a detecção de radiações emitidas pelos elementos leves.

No presente trabalho foi feito o levantamento prévio de impurezas presentes nas amostras de lignina, em diferentes estágios dos tratamentos térmicos, com a utilização de um equipamento comercial X-Ray Spectrometer PW-1730/44 da Phillips.

b - Enxofre Total

Este método refere-se a determinação do enxofre total contido em uma amostra de material carbonoso ou em seu

precursor. Dentro dos diferentes métodos de determinação de enxofre existentes, no presente trabalho adotou-se o método de Eschka, por este ser de fácil execução e não necessitar de equipamentos específicos.

A metodologia é padronizada pela ASTM-D3173-26 e consiste em várias etapas:

- i - Colocar num cadinho de porcelana 1 g de amostra homogeneizada com 3 g de mistura Eschka, cobrindo-a com mais 1 g de mistura Eschka. Num outro cadinho de porcelana pesar 4 g de mistura Eschka, que vai servir de branco para a análise.
- ii - Calcinar o conteúdo dos dois cadinhos a 800°C, por 3 h, e após o seu resfriamento transferir para o béquer de 250 ml, com 50 ml de água quente destilada (temperatura próxima ao seu ponto de ebulição). Adicionar 50 ml de água fria destilada de maneira a retirar os resíduos aderidos na parede do béquer.
- iii - Adicionar 25 ml de ácido clorídrico concentrado e aquecer numa chapa para completa dissolução do resíduo. Colocar 3 g de zinco e continuar aquecendo até que o volume da solução se reduza à, aproximadamente, 100 ml.
- iv - Filtrar a solução, ainda quente, com papel de filtro faixa branca. Recolher o filtrado em um béquer de

250 ml e adicionar, de forma a lavar as paredes do béquer, 50 ml de água quente destilada. Aquecer o béquer contendo o filtrado até que o volume da solução se reduza à, aproximadamente, 100 ml.

v - Retirar da chapa a solução e adicionar 10 ml de solução de cloreto de bário e homogeneizar com bastão de vidro, cobrir o béquer com "parafilme" e deixar em repouso durante 12 h.

vi - Filtrar novamente a solução com papel de filtro faixa azul, e lavar o resíduo sobre o papel de filtro, com água quente, até que o filtrado acuse a ausência completa do cloreto, quando testado com solução de nitrato de prata. Colocar o papel de filtro contendo o precipitado num cadinho de porcelana e carbonizar o papel num forno mufla a temperatura entre 500 e 550°C. Quando a carbonização estiver completada, indicada pela coloração branca do resíduo, efetuar a calcinação a 925°C durante 20 minutos numa mufla.

vii - Resfriar o cadinho no dessecador e pesar numa balança analítica.

c - Análise dos Elementos Contidos nas Cinzas

Este método visa a determinação quantitativa dos elementos inorgânicos, contidos nas cinzas da amostra, por meio

da técnica de espectrofotometria de absorção atômica.

Esta técnica baseia-se na propriedade de um átomo, no seu estado fundamental, absorver radiações com comprimento de onda característico da sua transição para o estado excitado.

A metodologia consiste na utilização do equipamento específico, após uma fase anterior de preparação da amostra, que consiste das seguintes etapas:

- i - Nas cinzas obtidas na análise imediata, mantidas no cadinho de platina, adicionar 1 g da mistura fundente, homogeneizar a mistura com raspadeira de platina ou bastão de polietileno e cobrir o cadinho com tampa de platina.
- ii - Aquecer o cadinho a 1000°C , num forno mufla, para provocar a fusão da mistura.
- iii - Resfriar a massa fundida e colocar 20 ml de água destilada e 2,5 ml de ácido clorídrico, e aquecer em uma chapa elétrica até a dissolução completa do material.
- iv - Transferir o conteúdo do cadinho para um béquer, adicionando-se água destilada para aumentar o volume da solução para 40 ml. Resfriar e filtrar o resíduo insolúvel usando papel de filtro, lavando com água quente destilada, até que as águas de lavagem tornem-se isentas de ácido.

v - Do resíduo, determina-se o teor de silício, e do filtrado, os outros elementos por meio de um espectrômetro de absorção atômica.

Além dos métodos descritos, para a análise completa das impurezas inorgânicas do material carbonoso e do seu precursor, é necessário determinar o teor de carbono total, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio da amostra. Porém devido a inexistência do equipamento adequado nos laboratórios do CTA, até a conclusão deste trabalho, estas determinações não foram efetuadas.

2.2.2 - Caracterização Física

A massa das amostras em forma de disco foi determinada por meio de balança analítica, e o volume pela determinação da média de cinco medições de espessura com o uso de micrômetro (menor escala em 0,005 mm) e de uma medição do diâmetro com o uso de um paquímetro (menor divisão 0,05mm). Estas determinações foram efetuadas em todas as amostras, antes e após os tratamentos térmicos a que foram submetidos, após a secagem numa estufa a 105°C por 2 horas.

A densidade aparente foi calculada pelo quociente entre a massa e o volume de cada amostra. Isto implica que a densidade aparente é um valor médio que inclui os poros presentes no material.

Para as amostras tratadas em forma de pó, só foi deter-

minada a sua massa antes e após o tratamento térmico.

A densidade "real" foi medida pelo método de "flutuação e afundamento" das amostras reduzidas em forma de pó com granulometria menor que $74 \mu\text{m}^{43}$. Supõe-se que com esta granulometria as partículas de pó estejam livres de porosidade. Isto é na realidade uma aproximação, já que os poros submicroscópicos não podem ser eliminados por este método.

A técnica normalmente utilizada para a determinação da porosidade de materiais carbonosos é a da introdução de hélio, nitrogênio ou dióxido de carbono gasoso, com determinada pressão, preenchendo-se assim os poros acessíveis⁴⁴⁻⁴⁶, ou ainda por meio da utilização de um porosímetro de mercúrio que também tem o mesmo princípio de determinação dos métodos que utilizam os gases^{47,48}.

No presente trabalho, devido a inexistência de equipamentos adequados para efetuar estas medições, nos laboratórios do CTA, optou-se para a determinação indireta da porosidade P_M dos materiais, através dos valores da densidade aparente e "real" obtidos, utilizando-se a seguinte equação:

$$P_M(\%) = \left(1 - \frac{D_{Ap}}{D_R} \right) \cdot 100, \quad (1)$$

onde D_{Ap} e D_R são as densidades aparente e "real", respectivamente. Devido a aproximação envolvida na medida da densidade real, a porosidade P_M determinada pela equação (1) não inclui a

contribuição dos poros submicroscópicos.

Durante a determinação da densidade "real", observou-se que algumas amostras, tratadas termicamente sob determinadas condições, apresentam uma fração de matriz mais densa e uma outra menos densa. Nestes casos foi tomado como densidade "real", o valor determinado para a fração mais densa, considerando-se que é esta fração da matriz que contribui efetivamente nas propriedades físicas e estruturais do coque. Não foi possível efetuar a determinação da fração percentual de cada uma das fases (mais densa e menos densa), devido às dificuldades inerentes da técnica experimental utilizada.

2.2.3 - Microscopia Ótica

A microscopia ótica de luz polarizada é uma técnica muito utilizada na determinação das orientações de cristalitos em um material policristalino⁴⁷, e no estudo da mesofase do pitch²⁰⁻²². A interpretação das micrografias obtidas é feita pela diferença na coloração de regiões com orientações cristalinas diferentes. Isto é facilmente verificado nas micrografias obtidas de um coque de petróleo ou de um grafite sintético, exemplificadas nas figuras 7 e 8.

As amostras de lignina, tratadas termicamente a diferentes temperaturas, foram seccionadas em 4 partes, e embutidas em uma matriz de resina poliéster, de maneira que a superfície

Figura 7 - Micrografia do coque de petróleo tipo agulha obtida através da microscopia ótica de luz polarizada.

Figura 8 - Micrografia do grafite sintético tipo AGR obtida através da microscopia ótica de luz polarizada.

radial e a transversal ficassem posicionadas paralelamente à superfície da matriz de resina.

A superfície da resina, após a sua completa polimerização, foi polida adequadamente com lixas e pastas de alumina, de maneira a se obter uma superfície da amostra embutida isenta de riscos perceptíveis com o microscópio utilizado.

As micrografias das amostras assim preparadas foram obtidas por meio de um microscópio ótico Olympus, modelo BH, equipado com lâmpada de halogênio-tungstênio de 50W e de objetivas plano-cromáticas especiais para observação com luz polarizada, e com magnificação máxima de 1000X. Para a análise qualitativa e comparativa das texturas das diferentes amostras foi utilizada uma objetiva com 200X de magnificação.

Uma análise visual foi feita em toda a superfície da amostra tanto na direção radial como na direção transversal, e um campo com textura representativa de cada amostra foi escolhido e fotografado.

2.2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Segundo os estudos realizados por Markovic e colaboradores²³, as frações de material carbonoso com estrutura amorfa, quando submetido ao ataque de ácido crômico a uma determinada temperatura e por intervalo de tempo adequado, desprende-se da amostra, pelo processo de oxidação. A remoção seletiva do carbono

isotrópico, produz um efeito superficial de revelação da textura morfológica do carbono anisotrópico. Significando que este processo de preparação da amostra permite retirar somente a porção do material carbonoso com estrutura amorfa, pois como já foi visto, tanto a estrutura turbostrática como a grafitica tridimensional são anisotrópicas.

A textura revelada do carbono cristalino apresenta uma superfície bastante irregular, devido às remoções ocorridas. Assim sendo, a sua morfologia só poderá ser observada, utilizando-se técnicas que permitem observar a textura do material em profundidade, isto é, em três dimensões. A microscopia eletrônica de varredura torna-se assim a técnica mais conveniente para a observação microscópica do material preparado pelo processo acima.

Os coques de lignina tratados a temperaturas no intervalo de 700 a 2600°C, foram preparados de maneira análoga às amostras para observação em microscópio ótico, embutindo-as e polindo-as adequadamente.

A superfície polida das amostras foi atacada quimicamente com solução de ácido crômico (10g de dicromato de potássio em 50ml de ácido ortofosfórico) a 150°C durante 2,5 horas. Após o término do ataque, as amostras foram lavadas em água corrente, secas em ar quente, e revestidas com ouro por evaporação.

A análise morfológica destas amostras foi feita, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura modelo JSH35,

da JEOL.

Uma observação visual de toda a superfície da amostra foi inicialmente feita, e uma região representativa da textura foi escolhida e fotografada para uma posterior análise comparativa entre as morfologias das amostras tratadas termicamente a diferentes temperaturas.

2.2.5 - Difração de Raio-X a Alto Ângulo

2.2.5.1 - Considerações Gerais

A transformação química da lignina, um material orgânico, para um material essencialmente composto de carbono é acompanhada de transformações estruturais, que podem ser estudadas por meio de diagramas de difração de raio-X. A análise qualitativa dos difratogramas obtidos das amostras tratadas a diferentes temperaturas, representados na figura 9, mostra que esta transformação se processa no sentido de estado amorfo para um estado cristalino.

Apenas para efeito comparativo, na figura 10, encontra-se ilustrado um diagrama de raio-X obtido da amostra de grafite natural tipo 325-99 da Cia. Nacional de Grafite. Este é um dos materiais carbonosos com estrutura cristalina mais próxima da estrutura grafitica ideal. A comparação deste diagrama com os do coque de lignina mostra que, mesmo para o coque tratado a temperatura de 2600°C, encontram-se ausentes no seu difratogra-

Figura 9 - Difratoogramas de raio-X dos coques de lignina tratados a diferentes temperaturas (indicadas na figura)

Figura 10 - Difratoograma de raio-X do grafite natural
CNG 99-325

ma alguns dos picos de difração característicos da estrutura grafitica tridimensional. De acordo com a indexação dos picos de difração do grafite³⁴, os picos ausentes são os de índices de Miller (hkl), todos diferentes de zero. Os picos presentes nos difratogramas dos coques são do tipo (001) e as bandas assimétricas correspondentes a picos de índices do tipo (hk). Isto vem confirmar as menções anteriormente feitas, de que o coque de lignina apresenta uma estrutura final, melhor ordenada, bidimensional ou turbostrática.

Os materiais carbonosos apresentam, em geral, porosidades no seu interior, que variam de dimensão entre algumas dezenas de Angstroms até algumas dezenas de microns⁴⁴. Os poros de dimensão na faixa de dezenas de microns podem ser determinados de diversas maneiras, como já mencionado, mas os poros de dimensões menores são difíceis de serem caracterizados, pelos mesmos métodos. A técnica de espalhamento de raio-X a baixo ângulo é um método capaz de elucidar as características físicas das regiões, cujas dimensões estejam na faixa de 10 a 1000 Å^{45,46}, com densidade eletrônica constante e diferente da densidade da matriz.

No presente trabalho foram efetuadas medidas de difração de raio-X a alto ângulo e de espalhamento de raio-X a baixo ângulo, para poder melhor estudar tanto a transformação estrutural da matriz incipiente, como a variação nas dimensões e no número dos poros, que separam as fases cristalinas do

material.

A seguir, serão apresentados os procedimentos experimentais e as teorias envolvidas na análise dos diagramas de raio-X, obtidos de coques produzidos em diferentes condições.

2.2.5.2 - Difração de Raio-X de Materiais Amorfos

2.2.5.2.1 - Introdução

Os sólidos amorfos são em geral considerados como possuidores de estrutura atômica semelhante à de líquidos com alta viscosidade, ou à de líquidos congelados abruptamente conservando assim a estrutura do seu estado original²⁷. Desta maneira, o estudo da distribuição atômica espacial desses materiais pode ser efetuado de maneira análoga, excetuando-se a parte relacionada à distribuição em função do tempo.

Os líquidos e os sólidos amorfos se caracterizam por apresentarem uma configuração estrutural com certo grau de ordem, porém restrito à vizinhança de um átomo arbitrariamente escolhido, conseqüentemente esta ordenação não possui característica de se repetir periodicamente no espaço, a grandes distâncias, como ocorre numa estrutura de material cristalino.

Os diagramas de difração de raio-X de materiais amorfos se caracterizam por apresentarem bandas largas em número reduzido, provenientes da existência de maior probabilidade de ocorrência de certas distâncias interatômicas no material. Este

fenômeno constatado inicialmente por Debye e Scherrer em 1916⁵⁰ tem sido largamente estudado e tem possibilitado a determinação de distâncias interatômicas em líquidos^{57,60} e em sólidos amorfos^{61,62}.

A teoria para a interpretação dos diagramas de materiais amorfos está fundamentada na formulação proposta por Debye e Menke⁶³, e consiste em determinar a função de distribuição radial dos átomos constituintes do material, a partir de diagramas obtidos experimentalmente.

A técnica experimental inicialmente utilizada foi a de impressão dos anéis de difração em filmes fotográficos, tendo como feixe primário o raio-X monocromático. Com a evolução da tecnologia de detectores, aliada à necessidade de se determinar com máxima precisão a intensidade de difração até a região de altos ângulos, os estudos atuais são normalmente efetuados utilizando-se um sistema de varredura "passo a passo" com detectores tipo cintilação ou proporcional.

No presente trabalho foi utilizado um sistema de varredura angular contínua, por não se dispor de um sistema "passo a passo". Como será visto adiante, isto é bastante prejudicial, quando o intuito do trabalho é de realizar determinações quantitativas dos parâmetros estruturais do material. Porém, quando uma determinação semiquantitativa é suficiente, a medição por meio do sistema de varredura contínua é adequada, principalmente pela rapidez com que os resultados experimentais

podem ser obtidos.

2.2.5.2.2 - Teoria

Em uma situação hipotética, se um feixe de raio-X monocromático atinge um elétron livre posicionado na origem de um espaço arbitrário, o acoplamento do campo elétrico oscilante da onda com a carga do elétron induz um movimento oscilatório de mesma frequência a este elétron. Esta oscilação do elétron, por sua vez, devido a acelerações periódicas de uma carga elétrica, produz uma radiação eletromagnética, que se propaga em todas as direções com a mesma frequência da onda incidente. Esta onda produzida pelo elétron é denominada de onda espalhada, e a sua amplitude total medida num ponto P, localizado a uma distância R do elétron da origem, é dada pela equação:

$$E_r = E_0 e^2 / (mc^2 R),$$

onde E_0 = amplitude do campo elétrico da onda incidente,

E_r = amplitude do campo elétrico da onda espalhada,

e = carga do elétron,

c = velocidade da luz.

Se ao em vez de um único elétron, considerar-se a existência de Z elétrons pertencentes a um átomo, a amplitude total de espalhamento no mesmo ponto P seria $Z.E_r$. Entretanto devido a existência de distâncias, não desprezíveis, que separam um elétron do outro, as ondas espalhadas por cada um dos elétrons in-

terferem de maneira a produzir uma amplitude de espalhamento dada pela equação:

$$\vec{E}_p = f(\vec{s}) \cdot \vec{E}_0 \cdot e^2 / (mc^2),$$

onde $f(\vec{s})$ é o fator de espalhamento atômico, que é uma função da distribuição de elétrons no átomo e do ângulo de espalhamento. Matematicamente este fator é expresso pela seguinte fórmula:

$$f(s) = \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin 2 \pi r s}{2 \pi r s} dr, \quad (2)$$

onde $s = 2 \cdot \sin \theta / \lambda$, sendo λ o comprimento de onda do raio-X e θ a metade do ângulo de espalhamento.

A função $\rho(r)$ representa a densidade de carga eletrônica na posição r , e portanto $\rho(r)dr$ a probabilidade de encontrar um elétron entre r e $r+dr$, a partir do centro do átomo. Esta dedução é feita supondo-se que os elétrons do átomo possuem uma distribuição esférica. A integral sobre todo o espaço da função $\rho(r)$ corresponde ao número total de elétrons existentes no átomo, ou seja:

$$\int_0^\infty \rho(r) dr = Z.$$

Expandindo este conceito para o caso real de uma amostra constituída de N átomos, com suas posições relativas ao átomo da origem dadas pelos vetores $r_1, r_2, \dots, r_n, \dots, r_N$, com os módulos da ordem de grandeza do comprimento de onda do raio-X incidente, ocorrerá o fenômeno de interferência no ponto de obser-

vação P, devido às diferenças nas fases existentes entre as ondas espalhadas por átomos distintos. Estas diferenças nas fases, que surgem por causa dos diferentes caminhos óticos percorridos por cada onda espalhada, são dadas pela seguinte equação:

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} r \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0),$$

onde $\vec{S}_0$ e $\vec{S}$ são os vetores unitários nas direções das ondas incidentes e espalhadas, respectivamente.

Assumindo-se que a radiação incidente possa ser representada pela equação de uma onda plana, isto é:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp (2\pi i v t),$$

onde v é a frequência e t o tempo. A amplitude total de espalhamento produzido por N elétrons pode ser dada pela equação:

$$E = [E e^2 / (mc^2 R)] \left(\sum_n f_n(s) \exp (2\pi i v t) \cdot \exp [2\pi i \vec{r}_n \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) / \lambda] \right), \quad (3)$$

onde $\vec{r}_n$ é o vetor que liga a origem ao n -ésimo átomo e $f_n(s)$ o fator de espalhamento atômico deste átomo.

Nos estudos experimentais de difração mede-se a intensidade da radiação. Entretanto, a intensidade de um feixe de radiação eletromagnética é proporcional ao quadrado do módulo de sua amplitude, assim a intensidade é obtida pela multiplicação da equação (3) pelo seu complexo conjugado, isto é:

$$I_{eu} = \frac{E^2}{E_0 e^4 / m^2 c^4 R^2} = \sum_n \sum_m f_n(s) f_m(s) \exp [2\pi i (\vec{r}_n - \vec{r}_m) \cdot \vec{s} / \lambda], \quad (4)$$

A intensidade I_{eu} , desta equação, é dada em unidades de elétrons, isto é, a equação está normalizada em relação à intensidade espalhada por um elétron. O vetor $\vec{s}$ da equação (4) representa o vetor do espaço recíproco do material, e está relacionado aos vetores unitários $\vec{s}_0$ e $\vec{s}$, e com o ângulo de espalhamento 2θ pelas relações:

$$\vec{s} = \vec{s} - \vec{s}_0 \quad \text{e} \quad |\vec{s}| = \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda} . \quad (5)$$

Definindo-se um novo vetor que liga o n -ésimo átomo ao m -ésimo átomo como sendo $\vec{r}_{nm}$, tem-se que:

$$\vec{r}_{nm} = \vec{r}_n - \vec{r}_m,$$

então,

$$\vec{r}_{nm} \cdot \vec{s} = r_{nm} s \cdot \cos \alpha, \quad (6)$$

onde α é o ângulo formado entre os vetores $\vec{r}_{nm}$ e $\vec{s}$.

Substituindo-se a equação (6) na (4), obtem-se:

$$I_{eu} = \sum_n \sum_m f_n(s) f_m(s) \exp(2\pi i s r_{nm} \cos \alpha). \quad (7)$$

Num sólido amorfo ou em um líquido, a orientação do vetor $\vec{r}_{nm}$ no espaço tem a mesma probabilidade de ocorrer em todas as direções, e portanto o resultado experimental obtido será a média da equação (7). O cálculo da média é feita integrando-

se a equação (7) para todas as orientações no espaço, isto é:

$$\overline{I_{\text{eu}}} = \sum_n \sum_m f_n(s) \cdot f_m(s) \frac{\int_0^\infty \int_0^\infty \exp(2 i s r_{nm} \cos \alpha) \sin \alpha \, d\alpha \, d\phi}{\int_0^\infty \int_0^\infty \sin \alpha \, d\alpha \, d\phi},$$

da qual se deduz a equação:

$$\overline{I_{\text{eu}}} = \sum_n \sum_m f_n(s) f_m(s) \frac{\sin(2\pi s r_{nm})}{2\pi s r_{nm}}, \quad (8)$$

conhecida como a equação de Debye⁴⁴, para a intensidade total da onda espalhada em unidade de elétrons.

Fazendo-se um rearranjo das somatórias desta equação, considerando que a amostra é constituída de N átomos de uma única espécie química, a equação (7) pode ser reescrita como:

$$\overline{I_{\text{eu}}} = \sum_m f^2 + \sum_m f^2 \sum_{n \neq m} \frac{\sin(2\pi s r_{nm})}{2\pi s r_{nm}}, \quad (9)$$

Introduzindo-se nesta equação a função de densidade atômica, tal que $\rho_m(r_{nm})dv$ é o número de átomos no elemento de volume dv na posição r_{nm} relativa ao átomo m , a somatória em n pode ser substituída pela integral sobre o volume da amostra. Nesta nova condição a equação (9) toma a seguinte forma:

$$\overline{I_{\text{eu}}} = \sum_m f^2(s) + \sum_m f^2(s) \int \rho_m(r_{nm}) \cdot \exp(2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_{nm} / \lambda) \, dv. \quad (10)$$

Definindo-se um novo parâmetro ρ_s , como sendo a densi-

dade atômica média da amostra, e adicionando-se e subtraindo-se este termo na integral da equação (10), obtém-se:

$$\begin{aligned} \overline{I_{\text{au}}} = & \sum_m f^2(s) + \sum_m f^2 \int [\rho_m(\vec{r}_{nm}) - \rho_a] \exp(2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_{nm} / \lambda) dv_n + \\ & \sum_m f^2(s) \int \rho_a \exp(2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_{nm} / \lambda) dv. \end{aligned} \quad (11)$$

Seja $\rho(\vec{r})$ a média de todos os $\rho_m(\vec{r})$ da amostra, então para os materiais amorfos os termos $\rho(\vec{r}) - \rho_a$ anulam-se para r maiores que algumas distâncias interatômicas. Nesse caso, a somatória sobre m da equação anterior pode ser substituída simplesmente pelo número total N de átomos existentes na amostra. Além disso, se a amostra não apresentar orientação preferencial, o termo $\rho(\vec{r}) - \rho_a$ terá simetria esférica e pode ser substituído por $\rho(r) - \rho_a$. Designando-se de α o ângulo formado entre os vetores $\vec{r}$ e $\vec{s}$, o elemento de volume da equação (11) pode ser escrito como $2\pi r^2 d\alpha dr$, e a equação da intensidade será:

$$I_{\text{au}} = Nf^2 + Nf^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_a] \frac{\sin 2\pi sr}{2\pi sr} dr + \quad (12)$$

$$f^2 \sum_m \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r} / \lambda) \int \rho_a \exp(2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_m / \lambda) dv_m.$$

O último termo desta equação corresponde ao espalhamento produzido pelo volume total ocupado pela amostra. Isto significa que a sua contribuição só é observável na região angular muito próxima do zero, assim sendo não pode ser detectado experimentalmente. Consequentemente, este termo pode ser desprezado

e a equação (12) ser escrita como:

$$I_{\text{eu}}' = Nf^2 + Nf^2 \int_0^{\infty} 4\pi [\rho(r) - \rho_m] \frac{\sin 2\pi sr}{2\pi sr} dr. \quad (13)$$

Definindo-se a função de interferência, que depende somente da distribuição espacial dos átomos, como:

$$i(s) = \frac{I_{\text{eu}}'/N - f^2}{f^2}. \quad (14)$$

Com a sua substituição na equação (13), tem-se:

$$2\pi s \cdot i(s) = 4\pi \int_0^{\infty} r [\rho(r) - \rho_m] \sin(2\pi sr) dr, \quad (15)$$

que através da inversão por integral de Fourier, obtem-se a equação da função de distribuição radial:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_m(r) + 4r \int_0^{\infty} s i(s) \sin(rs) ds. \quad (16)$$

Esta equação foi obtida primeiramente por Zernicke e Prins⁴⁵, e aplicada por Debye e Menke⁴⁶ para o estudo da estrutura do mercúrio líquido. A função $s \cdot i(s)$ pode ser obtida da curva de espalhamento experimental, e a integral calculada para um determinado número de valores r , obtendo-se assim, a função de distribuição radial dos átomos constituintes da amostra.

2.2.5.2.3 - Análise Semiquantitativa pela Lei de Ehrenfest

O cálculo da função de distribuição radial, a partir de um diagrama experimental, permite determinar quantitativamente o

número de coordenação de um determinado átomo e também a distância interatômica entre os primeiros vizinhos. Porém, para o seu cálculo é necessário que se determine com precisão adequada a intensidade de espalhamento produzido nas regiões de alto ângulo, uma vez que a transformada de Fourier é calculada sobre o produto $s.i(s)$, que pode tomar valores não desprezíveis, mesmo para uma região em que a intensidade de espalhamento é muito baixa.

Para o cálculo da função de distribuição radial é também necessário ter um conhecimento prévio da composição química da unidade espalhadora, para que a normalização da curva de espalhamento experimental seja feita de acordo com o fator de espalhamento atômico desta unidade.

Em muitos casos, onde não há a possibilidade de satisfazer as necessidades experimentais, utiliza-se para a determinação do parâmetro associado à distância interatômica, a equação de Ehrenfest⁶⁶:

$$1,23 \lambda = 2.a.\text{sen}\theta_m, \quad (17)$$

onde a representa a distância interatômica média, θ_m a metade do ângulo de espalhamento correspondente à posição do máximo da banda e λ o comprimento de onda da radiação incidente.

Esta equação é deduzida impondo-se a condição de que a derivada da equação de Debye, para uma amostra de gás diatômico perfeito e para $r=a$, seja nula. Esta condição é satisfeita para:

$$a.s_m = 1,23.$$

A dedução da equação de Ehrenfest baseia-se na suposição de que os átomos são quase pontuais, de maneira que o fator de espalhamento atômico f^2 é constante para qualquer ângulo de espalhamento. Portanto, para se efetuar a análise de diagramas experimentais com menor erro possível, é necessário corrigi-los, dividindo-os pelo fator de espalhamento atômico real dos átomos para cada ângulo medido.

Devido às aproximações na determinação do fator de espalhamento atômico real, os parâmetros físicos obtidos, através da utilização deste formalismo, devem ser considerados como determinações semiquantitativas.

2.2.5.2.4 - Procedimentos Experimentais

As medidas de difração de raio-X das amostras tratadas termicamente até a temperatura de 1000°C, isto é, as que apresentam estrutura amorfa, foram efetuadas no laboratório de Difractometria e Fluorescência de Raio-X da Divisão de Materiais do CTA. Utilizou-se para estas medições um goniômetro horizontal, modelo PW 1380/60 e um gerador de Raio-X PW 1320 da Phillips.

O raio-X monocromático, com comprimento de onda 1,54 Å (radiação K_α do cobre), foi obtido mediante a utilização de um tubo convencional com anti-catodo de cobre, operado a uma potência de 40kV e 20 mA, e um monocromador de cristal de grafite po-

sicionado, como mostrado na figura 11, entre a amostra e o detector.

O detector utilizado foi do tipo proporcional, alimentado com tensão de 1,7 kV e o discriminador ajustado para a linha base de 1,97 V e janela de 4 V.

A varredura dos ângulos de espalhamento 2θ foi feita de maneira contínua a uma velocidade de $1^\circ/\text{min}$, e um gráfico de intensidade versus ângulo de espalhamento foi obtido como resultado da medição.

As fendas de colimação utilizadas, posicionadas conforme mostradas na figura 10, foram:

para $5^\circ < 2\theta < 45^\circ$: $f_1 = 1^\circ$, $f_2 = 0,2 \text{ mm}$,

para $65^\circ < 2\theta < 145^\circ$: $f_1 = 2^\circ$, $f_2 = 0,3 \text{ mm}$.

A escala do contador de pulsos foi variada de acordo com a intensidade de espalhamento para se obter a máxima eficiência no quociente entre o sinal e o ruído.

As duas mudanças nas condições experimentais provocaram diversas descontinuidades no diagrama de difração obtido.

As amostras, para a realização destas medições, não foram alteradas quanto a sua forma. As em forma de disco foram posicionadas diretamente no porta amostra do equipamento, e as em forma de pó foram colocadas sobre a lâmina de vidro com depressão na região onde é incidido o feixe de raio-X.

Figura 11 - Esquema do arranjo experimental para as medidas de difração de raio-X, com monocromador de grafite.

R-X = fonte de raio-X

F₁ = fenda colimadora

S = amostra

F₂ = fenda de resolução

M = monocromador

D = detector

Os valores numéricos da intensidade experimental de difração foram determinados em escala relativa, medindo-se a distância entre um ponto da curva e a linha zero do diagrama. Estas determinações foram feitas para todo o intervalo do ângulo 2θ medido, subdividindo-o em intervalos de $0,5^\circ$ entre dois ângulos sucessivos.

2.2.5.2.5 - Processamento dos Dados Experimentais

Os valores numéricos da intensidade de difração, em função do ângulo 2θ , foram implementados no arquivo de um microcomputador, compatível com o sistema Apple, e corrigidos através do programa CORRIG (Anexo I), que corrige os dados experimentais quanto às descontinuidades provocadas pela mudanças nas condições de medição, e por fatores de polarização, de absorção e de espalhamento difuso do ar. Além disso, o programa pode realizar a normalização da escala relativa de intensidade para a escala absoluta e obter a função de interferência.

O programa CORRIG permite obter gráficos do diagrama corrigidos em escala absoluta ou a função de interferência, na tela do monitor e em uma impressora gráfica.

A correção dos dados experimentais, quanto às descontinuidades, foi feita multiplicando-se os dados de uma determinada parte do diagrama por um fator previamente determinado, tal que tornasse a curva isenta de descontinuidades.

As correções quanto aos fatores de absorção, de polarização e de espalhamento difuso do ar foram efetuadas utilizando-se a seguinte expressão:

$$I_{COR}(S) = [(I_{EXP} - I_{AR}) / (P.A)], \quad (18)$$

onde I_{EXP} e I_{AR} são, respectivamente, as intensidades de espalhamento pela amostra e pelo ar, determinadas experimentalmente, P o fator de polarização e A o fator de absorção.

O último diagrama de difração analisado foi obtido na escala absoluta, normalizando-o após a obtenção dos valores de I_{COR} , pelo fator de espalhamento coerente do átomo de carbono⁶⁷.

O alargamento instrumental dos picos de difração foi determinado por meio da medida efetuada em amostra padrão de silício como sendo da ordem de 5%, para o pico melhor definido que é o da reflexão (002) da amostra CL2600. Considerando-se que as larguras das bandas de difração das amostras tratadas a temperaturas inferiores são maiores que o do pico (002) da amostra CL2600, e também que os erros experimentais em termos de reprodutibilidade das amostras são da mesma ordem de grandeza, o fator alargamento instrumental dos picos não foi levado em consideração na análise dos diagramas de difração obtidos.

A correção pelo fator de espalhamento incoerente não foi realizada pelas razões que serão a seguir apresentadas, juntamente com as equações utilizadas na determinação de cada um dos fatores de correção.

a) Fator de Polarização

A radiação espalhada pela amostra e monocromatizada por um cristal, através do fenômeno de difração, tem a sua intensidade diminuída pelo fator:

$$P = (1 + \cos 2\theta' \cos 2\theta) / (1 + \cos 2\theta'), \quad (19)$$

onde $2\theta'$ é o ângulo de Bragg dos planos de reflexão do monocromador. Para as condições experimentais utilizadas, este ângulo é de $26,5^\circ$.

b) Fator de Absorção

Para a geometria do equipamento utilizado, se a amostra apresentar alto coeficiente de absorção, o fator de correção por este fenômeno é constante para todos os ângulos de espalhamento⁴⁸, tornando-se desnecessária a correção do diagrama experimental. Entretanto, como os materiais carbonosos apresentam baixo coeficiente de absorção, este fator torna-se dependente do ângulo de espalhamento, e consequentemente, é necessária a devida correção do diagrama experimental.

A expressão matemática do fator de absorção, para esta geometria experimental e para amostras com baixo coeficiente de absorção, foi deduzida por Levy e colaboradores⁴⁹, e é dada por:

$$A = \{1 - [1 - \exp(-x)]\} / x, \quad (20)$$

onde: $x = 2 \alpha \mu / \sin 2\theta$,

μ = coeficiente linear de absorção da amostra,

α = divergência horizontal do feixe.

Os valores do coeficiente de absorção de cada amostra foram determinados pelos quocientes da intensidade do feixe direto, medido experimentalmente, sem e com amostra entre o tubo e o detetor. Para estas determinações, o raio-X foi gerado a 20 kV e 20 mA, e filtros de alumínio foram utilizados para não danificar o detetor por excesso de intensidade.

c) Espalhamento Incoerente

A correção por espalhamento incoerente é diferente da normalmente utilizada, devido a localização do monocromador no caminho do feixe espalhado. No caso do arranjo experimental utilizado, a intensidade de espalhamento incoerente é uma função crescente na região de baixos ângulos, onde a radiação espalhada tem praticamente o mesmo comprimento de onda da radiação incidente.

Ao aumentar o ângulo de espalhamento, a diferença no comprimento de onda entre a radiação espalhada e a incidente aumenta, e o monocromador intercepta a transmissão destas radiações para o detetor.

Nesta circunstância as radiações incidentes, que podem contribuir efetivamente às espalhadas incoerentemente, são as de comprimento de onda menor que às devido a transição K do cobre. Isto significa que a largura finita do pico K, e eventualmente a radiação de espectro contínuo, são as que contribuem para a intensidade de espalhamento incoerente detectado.

O resultado da ação do monocromador é produzir uma

dependência da intensidade de espalhamento incoerente em função do ângulo de espalhamento, tal que para baixos ângulos ela tem um comportamento análogo ao previsto teoricamente, mas para a região de altos ângulos, devido a seleção no comprimento de onda, ocorre um decréscimo, diferenciando o seu comportamento do previsto teoricamente.

A determinação da contribuição do espalhamento incoerente no diagrama experimental, pode ser feita de maneira semi-empírica, como a realizada por Levy e colaboradores⁴⁷. Porém, para que isso seja possível é necessário calcular a transformada de Fourier do diagrama experimental, sem a correção por este fator.

O cálculo da transformada de Fourier ou a determinação da função de distribuição radial, como já mencionado, exige uma alta precisão nas medidas experimentais até a região de altos ângulos. Como isto não foi possível de ser realizado neste trabalho, os difratogramas não foram corrigidos por este fator.

d) Normalização pelo Fator de Espalhamento Atômico

A intensidade relativa corrigida $I_{COR}(s)$ é convertida para a escala absoluta, normalizando-a em relação à intensidade de espalhamento coerente dos átomos que constituem a unidade espalhadora.

No presente trabalho, a normalização foi feita em relação ao fator de espalhamento atômico do carbono, devido às dificuldades em determinar a exata composição química e a complexa estrutura molecular do coque obtido pelo tratamento térmico a

baixa temperatura.

Esta normalização é possível, se a intensidade do diagrama experimental estiver na mesma escala da intensidade teórica do fator de espalhamento coerente atômico. Esta uniformização da escala é feita, por meio do ajuste da curva experimental à curva teórica, na região de altos ângulos, onde pode-se supor que os átomos, que constituem o material, espalham a radiação independentemente⁷⁰.

O ajuste, da curva experimental à curva teórica, consiste em determinar um fator multiplicativo para corrigir integralmente a curva experimental, trazendo-a para a mesma escala da curva teórica. O intervalo de valores de s escolhido para determinar o fator multiplicativo foi de $1,0$ a $1,2 \text{ \AA}^{-1}$.

Uma vez corrigida quanto à escala relativa de medida, a transformação da curva experimental para unidades de elétrons é feita dividindo-a pelo fator de espalhamento atômico teórico f^2 .

2.2.5.3 - Difração de Raio-X de Materiais com Estrutura

Turbostrática

2.2.5.3.1 - Introdução

O coque de lignina, tratado a 2600°C , apresenta um diagrama de difração característico de uma estrutura turbostráti-

ca. O arranjo atômico nos planos que compõem esta estrutura pode ser considerado como sendo idêntico ao dos planos basais que constituem a estrutura grafitica tridimensional^{27,28}. Neste caso, a cela unitária bidimensional apresenta uma simetria C_{6mm} com os vetores da rede $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, na direção dos eixos OX e OY, indicada na figura 11. Estes vetores apresentam um mesmo valor de módulo $a_1 = a_2 = 2.461 \text{ \AA}$, e formam entre si um ângulo de 120° . Cada cela unitária contém dois átomos de carbono posicionados em $[1/3, 2/3]$ e $[2/3, 1/3]$ (figura 12).

A radiação difratada por esta estrutura será composta de dois tipos: a reflexão cristalina ($00l$) e a reflexão produzida por uma rede bidimensional (hk). As reflexões do tipo (hkl), normalmente verificadas numa estrutura cristalina tridimensional, estão ausentes. Esta ausência dos picos (hkl) é provocada pela desordem apresentada pela estrutura turbostrática, nas posições dos átomos pertencentes a diferentes planos, o que produz uma defasagem aleatória nas radiações refletidas.

As reflexões ($00l$), perpendiculares ao plano da estrutura bidimensional, podem ser analisadas por meio da transformada de Fourier. Porém, na maioria dos diagramas de difração de materiais carbonosos não grafitizáveis, os picos correspondentes não apresentam resolução adequada para este tipo de análise. Uma maneira alternativa para a análise destes picos é o método indireto, que consiste em ajustar o perfil de uma curva teórica gerada por uma função que melhor descreve esta estrutura.

Existem muitos trabalhos bem sucedidos na determinação

Figura 12 - Estrutura do arranjo atômico ideal de um plano da estrutura turbostrática com sua célula unitária bidimensional

dos parâmetros estruturais de materiais carbonosos grafitizáveis, pelo método da transformada de Fourier^{24.71.72}, e de materiais não grafitizáveis pelo método indireto ^{24.28.73}.

O coque de lignina apresenta uma estrutura composta de duas fases: a amorfa e a cristalina (turbostrática). Isto pode ser verificado pela análise qualitativa do pico (002), superposto a uma banda mais larga, observável em qualquer diagrama deste coque tratado a temperatura entre 1000 e 2000°C (figura 9).

A função teórica, a ser ajustada ao diagrama de materiais compostos de duas fases, é muito mais complexa devido ao número de parâmetros envolvidos no cálculo. Uma alternativa simplista, eficiente e rápida para a obtenção de dados semiquantitativos, principalmente para uma análise comparativa dos dados, é a utilização das equações de Bragg⁷⁴ e de Scherrer⁷⁵.

A lei de Bragg, bastante conhecida e intensamente utilizada pelos cristalógrafos, permite obter, a partir da posição angular do máximo do pico de difração, a distância interplanar dos correspondentes planos de reflexão. A relação entre a distância d_{001} e o ângulo do máximo θ_{001} é dada pela equação:

$$2 d_{001} \sin \theta_{001} = \lambda \quad (21)$$

A equação de Scherrer, que correlaciona a largura a meia altura do pico de difração à dimensão do cristal, tem a seguinte forma geral:

$$D = \frac{K}{\beta \cos \theta} , \quad (22)$$

onde K é uma constante, D a dimensão do cristal em angstroms e a largura a meia altura do pico, medida em radianos.

Nesta equação, a constante K é dependente da estrutura cristalina, e diferentes autores têm determinado diferentes valores⁷⁴. Mas, para uma interpretação do valor de D obtido, como sendo o tamanho médio dos cristalitos na direção perpendicular ao plano de reflexão, pode-se utilizar o valor determinado para as estruturas cúbicas. O valor de K , é de 0,89 rad, como determinado por Scherrer⁷⁴ ou 0,98 rad, por Warren⁷⁵. O primeiro valor foi calculado através do ajuste do máximo e da largura a meia altura de uma Gaussiana aos de um pico de difração, enquanto que o segundo corresponde ao valor obtido ajustando-se a intensidade integrada.

As bandas de difração (hk), da estrutura bidimensional, não podem ser analisadas por meio das equações utilizadas nas interpretações dos picos (001). A teoria envolvida na análise deste tipo de estrutura serão a seguir apresentados, baseados nos métodos desenvolvidos por Warren⁷⁷ e por Brindley e Merring⁷⁸.

2.2.5.3.2 - Teoria para a Interpretação das Bandas (hk)

A distribuição espacial dos átomos, constituintes de uma estrutura turbostrática, pode ser representada pela seguinte

expressão:

$$\rho(\vec{x}) * \left\{ \left[\sum_p \sum_q \delta(\vec{r} - p\vec{a}_1 - q\vec{a}_2) \right] \cdot d(x, y, 0) \right\}, \quad (23)$$

onde: $\rho(\vec{x})$ = distribuição atômica no espaço do objeto ,

$\sum_p \sum_q \delta(\vec{r} - p\vec{a}_1 - q\vec{a}_2)$ = conjunto de pontos da rede direta com
vetores da rede $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$,

$d(x, y, 0)$ = função de forma de rede bidimensional,

$*$ = operação de convolução.

A amplitude da onda difratada por uma estrutura atômica, representada pela equação (23), é dada por sua transformada de Fourier, que toma a seguinte forma:

$$A(\vec{s}) = \left\{ \frac{F(\vec{s})}{\Omega} \left[\sum_h \sum_k \delta(\vec{s}_0 - h\vec{A}_1 - k\vec{A}_2) \right] \right\} * D(s_1, s_2, \infty), \quad (24)$$

onde: $\frac{1}{\Omega} \sum_h \sum_k \delta(\vec{s}_0 - h\vec{A}_1 - k\vec{A}_2)$ = representação da rede recíproca, para vetores $\vec{A}_1$ e $\vec{A}_2$, recíprocos dos vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, sendo

$\vec{s}_0$ = vetor do plano da rede recíproca, definido por $\vec{A}_1$ e $\vec{A}_2$,

h e k = números inteiros,

Ω = área da cela bidimensional, $\Omega = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$,

$D(s_1, s_2, \infty)$ = transformada da função de forma $d(x, y, 0)$.

O domínio da função $D(s_1, s_2, \infty)$ é limitado no plano $\vec{A}_1, \vec{A}_2$ da rede recíproca pela dimensão da camada no espaço direto. Esta função é infinita na terceira dimensão (perpendicular a camada gráfica) por considerar que a camada tem uma espessu-

ra infinitamente fina.

A equação (24) mostra que a amplitude de espalhamento de raio-X, por uma rede bidimensional, concentra-se num cilindro perpendicular ao plano da rede, que passa pelos nós (h,k) . Além disso, como ilustrado na figura 13, estes cilindros têm dimensão infinita na direção perpendicular ao plano. A dimensão da secção transversal do cilindro depende da transformada da função de forma, $D(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$. Esta função se repete em todos os pontos da rede recíproca (h,k) , podendo ser representada pelos eixos X_0 e Y_0 , cujas origens se encontram em um nó (h,k) arbitrariamente escolhido (figura 12). A expressão da amplitude espalhada, escrita em função das novas variáveis, é:

$$\Phi_{hk} = \frac{F(s)}{\Omega} \cdot D(X,Y),$$

onde a função $F(s)$ é o fator de estrutura do material.

O fator de estrutura de um material composto de um só tipo de átomo é dado pela equação:

$$F(s) = \sum_1 f(s) \exp(2\pi i \vec{r}_1 \cdot \vec{s}), \quad (25)$$

onde $f(s)$ é o fator de espalhamento atômico e $\vec{r}_1$ é o vetor posição relativa de cada átomo na cela unitária. No caso de um material carbonoso com estrutura turbostrática este fator de estrutura pode ser dado como:

$$F(s) = f(s) A_{hk}, \quad (26)$$

Figura 13 - Representação da rede recíproca de uma estrutura bidimensional.

onde A_{hk} é o fator de amplitude, o qual para as posições dos átomos desta estrutura só pode adquirir dois valores distintos, ou seja:

$$A_{hk} = \begin{cases} 2, & \text{para } h - k \text{ múltiplo de } 3 \\ -1, & \text{para } h - k \text{ não múltiplo de } 3. \end{cases} \quad (27)$$

A intensidade espalhada, por uma cela unitária plana, pode ser dada pela equação:

$$i_{hk}(\vec{s}) = \frac{1}{\Omega} |F(\vec{s})|^2 = |S(X,Y)|^2, \quad (28)$$

onde: $|F(\vec{s})|^2 = F(\vec{s}) \cdot F(\vec{s})^*$,

Ω = área da cela unitária,

$$S^2 = S \cdot S^* = \frac{|D|^2}{\sigma} \quad \text{e} \quad \int S \cdot S^* d\sigma = 1,$$

σ = área do plano de difração.

Substituindo-se o fator de estrutura da equação (25) na equação (28), a intensidade de espalhamento produzida por uma camada em escala absoluta é dada por:

$$i_{hk}(\vec{s}) = \frac{1}{\Omega} f^2(\vec{s}) \cdot |A_{hk}|^2 = |S(X,Y)|^2. \quad (29)$$

O diagrama de difração produzido por um conjunto de camadas perfeitas, mas orientadas ao acaso, é obtido considerando a intersecção dos cilindros hk da rede recíproca com a esfera de Ewald, como é ilustrada na figura 14. Assim sendo para cada cilindro existente no espaço recíproco haverá uma banda de difração

Figura 14 - Intersecção da esfera de Ewald com o cilindro (hk) de uma rede bidimensional.

correspondente, e a intensidade desta banda será proporcional à área da superfície de intersecção entre a esfera de Ewald e o cilindro hk . Denominando-se de A a área desta superfície de intersecção, a intensidade de difração num dado ponto do espaço recíproco s será dada por:

$$i_{hk}(s) = \frac{A_{hk}}{4} \frac{1}{s^2} f^2(s) \cdot S(X,Y) dA, \quad (30)$$

onde dA é o elemento da área da superfície da esfera com raio igual a s .

Escolhendo-se os eixos X_0 e Y_0 paralelos e perpendiculares a s , o qual liga a origem do espaço recíproco O à origem O' desses eixos (figura 13), a intersecção da calota esférica com a secção transversal do cilindro está representada na figura 15, pelo arco CC' . Quando a dimensão média do plano é maior que $10 \text{ \AA}$, o arco da calota esférica pode ser aproximado à sua tangente 27.7° . A substituição do arco pela tangente significa substituir a superfície de integração por um cilindro com geratriz paralela à direção $O'Y_0$ (figura 15).

De acordo com os eixos X_0 e Y_0 , define-se as novas variáveis de integração:

$$X = s \cos \phi - s_0,$$

$$Y = Y,$$

$$Z = s \sin \phi,$$

sendo ϕ o ângulo formado entre os vetores $\vec{s}$ e $\vec{s}_0$. Para estas novas variáveis o elemento de área da superfície pode ser escrito

Figura 15 - Aproximação da calota esférica segundo o método de Brindley e Merring.

como:

$$dA = s \, dY \, d\phi ,$$

e a equação (30), para um determinado valor de s pode ser escrita como:

$$I(s) = \frac{A_{hk}}{4\pi\Omega s} \int S(X,Y)^2 dY d\phi . \quad (31)$$

Dessa maneira o cálculo de $I_{hk}(s)$ consiste na determinação inicial de uma função:

$$T_N(X) = \int |S(X,Y)|^2 dY,$$

que dependerá somente da dimensão e da forma da camada cristalina. Assim sendo, o cálculo final da intensidade de difração consiste na determinação dos termos da seguinte equação:

$$i_{hk}(s) = \frac{|A_{hk}|^2}{4\pi\Omega s} f^2(s) \int T_N(X) d\phi . \quad (32)$$

A função $T_N(X)$ representa, por definição, a projeção normal da secção transversal do cilindro hk sobre a direção do vetor $\vec{s}$. Esta projeção é a transformada de Fourier da função de Patterson $P(x_0, 0)$, que representa a área comum da camada difratante e a sua superfície deslocada de x_0 na direção do vetor $\vec{s}$, ilustrada na figura 16.

Definindo-se um novo par de eixos x, y paralelo e perpendicular ao vetor $\vec{s}$, respectivamente, tem-se que:

$$P(x_0, 0) = \int (1_y - |x_0|) dy , \quad (33)$$

Figura 16 - Representação geométrica da função de Patterson.

onde l_y é o comprimento da corda entre o eixo y e a superfície do objeto a uma cota igual a y_0 .

Denominando-se de $T(X)$ a transformada de Fourier de $P(x,0)$ tem-se que :

$$T(X) = \int (l_y - |x_0|) \exp(2\pi i X x_0) dx_0 dy ,$$

Integrando-se esta equação em x_0 , obtem-se:

$$T(X) = \frac{1}{2(\pi X)^2} [1 - \cos(2\pi X l_y)] dy . \quad (34)$$

A equação (34) é geral e permite calcular a função $T(X)$ que aparece no cálculo de uma banda para obter a forma, dimensão e a orientação da camada difratante em relação ao vetor $\vec{s}_0$. A função $T_N(X)$, anteriormente descrita, possui a seguinte relação com esta função $T(X)$:

$$T_N(X) = \frac{T(X)}{\sigma} ,$$

onde σ é a área da superfície do domínio de difração que aparece no cálculo do perfil da banda.

As expressões até o momento desenvolvidas basearam-se na hipótese de que as camadas apresentam dimensões limitadas e perfeitas. Na realidade, o coque de lignina, ou qualquer outro material carbonoso não grafitizável, além de apresentar desorientação no empilhamento das camadas, é normal apresentar defei-

tos na rede das camadas elementares.

A seguir serão considerados dois tipos de defeitos, que são realmente observados nos materiais carbonosos com estrutura turbostrática^{27.28.29-32}.

a) Ondulações nas camadas elementares

Do ponto de vista da interferência de raio-X espalhada, uma camada que apresenta ondulações pode ser interpretada como sendo constituída de várias zonas planas desorientadas entre si. Assim os feixes difratados pelos átomos pertencentes a uma determinada zona, mesmo que pertençam a uma mesma camada, não estarão em fase. A função $T_N(X)$, para esta circunstância, dependerá somente da forma e da dimensão de cada uma das zonas e não mais da camada como um todo.

Assim sendo, a análise do diagrama de difração conduzirà à determinação da forma e da dimensão de um domínio médio coerente, significando que, se uma camada for suficientemente plana o domínio coerente determinado será coincidente com as dimensões reais desta camada, e se a camada apresentar muitas ondulações o domínio determinado se limitará às dimensões das zonas planas.

O único meio de elucidar, se as dimensões do domínio, determinado por difração de raio-X, correspondem às dimensões reais da camada, é por meio de análise comparativa entre os resultados obtidos por este método com os obtidos por microscopia eletrônica de transmissão, utilizando-se a técnica de alta resolu-

ção, que permite observar as dimensões de uma camada no espaço real.

b) A rede elementar apresenta distorções

Quando os átomos apresentam um deslocamento em relação à sua posição teórica da rede perfeita, mesmo que este deslocamento seja pequeno, torna-se inviável observar a periodicidade teoricamente prevista. Isto decorre da característica acumulativa do desvio das distâncias interatômicas, quando são consideradas as distâncias entre vizinhos cada vez mais distantes. Este fato, quando transladado para o espaço recíproco, se traduz no alargamento cada vez mais acentuado dos cilindros (hk) , para os pontos mais distantes da origem da rede recíproca. Este alargamento dos cilindros provoca um alargamento das bandas (hk) medidas, e em consequência disso, a "dimensão aparente" das camadas, determinadas a partir da análise do perfil das bandas de índices h e k elevados, pode ser menor que a do domínio real de difração.

A dependência do alargamento das bandas (hk) em função de suas posições no espaço recíproco, para materiais carbonosos não grafitizáveis, tem sido estabelecida como sendo inversamente proporcional^{27,28}.

O coeficiente de linearidade do gráfico $1/L_H$ versus H , onde $H = (h^2 + k^2 + hk)^{1/2}$, foi correlacionado ao parâmetro da flutuação nas posições dos átomos do plano $\overline{\delta_a^2}$ por Schiller e colaboradores²⁹, pela equação:

$$\overline{\delta_{\perp}^2} = \frac{3}{8\pi} a^4 \cdot \alpha^2, \quad (35)$$

onde a é o parâmetro da rede bidimensional e α o coeficiente de linearidade do gráfico $1/L_H$ versus H .

Além da possibilidade de determinar o valor médio das flutuações nas posições atômicas, o gráfico de $1/L_H$ versus H permite, através da extrapolação da reta à origem do espaço recíproco, determinar o tamanho médio do plano, isento da influência das distorções da rede.

2.2.5.3.3 - Modelo da Camada Proposta por Warren

A análise das bandas (hk) pode ser feita comparando-se o perfil desta com a curva gerada por uma função $T(X)$, obtendo-se desta maneira os parâmetros físicos associados a uma estrutura bidimensional.

A função $T(X)$ depende da distância interplanar de reflexão e da forma da camada. Portanto, para a sua utilização é necessário que se tenha, *a priori*, um modelo da forma dessa camada. Apesar de existirem muitos modelos propostos da forma das camadas, que constituem a estrutura turbostrática de materiais carbonosos^{27,77,83,84}, comparando-se os resultados obtidos por Rousseaux e Tchoubar²⁷ para cada um deles, foi considerado o proposto por Warren⁷⁷.

O modelo proposto por Warren consiste em admitir que a camada difratante é isotrópica e de dimensão L , e também que o

fator de estrutura $F(s)$ varia lentamente com s , por ser a camada constituída de um só tipo de átomo.

Com estas considerações, a equação da intensidade difratada, para cada ponto s do espaço recíproco, foi deduzida como sendo dada pela equação:

$$I_{\text{du}} = k' \cdot f^2(s) \frac{1}{s^{3/2}} L^{1/2} \cdot F(w) , \quad (36)$$

onde $k' = \text{constante}$,

$w = \sqrt{\pi} L (s - s_0)$, sendo s o componente do vetor $\vec{s}$ no plano da rede recíproca, e $\vec{s}_0$ o vetor que liga a origem ao ponto hk ,

$$F(w) = \int_0^\infty \exp -(x^2 - w)^2 dx ,$$

$$x = \phi [\sqrt{\pi} L \cdot s / (2)]^{1/2} .$$

Calculando-se os valores da função $F(w)$ em função de s , para um determinado valor de L e para o valor teórico do parâmetro da rede a , foi determinada a correlação existente entre a largura a meia altura da banda (hk) com a dimensão da camada, como sendo⁷⁷:

$$L = 1,84 \lambda / (B \cos \theta) , \quad (37)$$

onde B corresponde à largura total a meia altura em radianos.

Através da mesma função foi possível determinar o deslocamento do máximo da banda, em relação à posição do centro do nó (h,k), relativo à origem do espaço recíproco, como sendo:

$$\Delta(\sin\theta) = 0,16 \lambda / L \quad . \quad (38)$$

As equações 37 e 38 são na realidade um cálculo aproximado, pois foi suposto inicialmente que a forma do plano é isotrópica, o que pode não ser o real como foi determinado por Rousseaux e Tchoubar²⁷ em carbono vítreo. Entretanto para uma determinação semiquantitativa do tamanho do domínio de difração e do parâmetro da rede, estas equações são muito úteis e serão utilizadas na análise dos resultados obtidos.

2.2.5.3.4 - Procedimentos Experimentais

As experiências de medidas de difração de raio-X, das amostras de coque de lignina tratadas a temperaturas igual e superiores a 1000°C, foram efetuadas no laboratório do Instituto de Física e Química de São Carlos (IFQSC), utilizando-se um goniômetro horizontal da Phillips, modelo idêntico ao utilizado nas experiências feitas com amostras tratadas a temperaturas inferiores a 1000°C.

A diferença, no arranjo experimental entre as medidas feitas no CTA e no IFQSC, foi a utilização do tubo com anticatodo de molibdênio e a inexistência do monocromador no caminho ótico do feixe entre a amostra e o detetor. A monocromatização, do feixe para estas medições, foi feita utilizando-se simplesmente um filtro de zircônio.

A intensidade do feixe difratado foi medido em 2 θ en-

tre 5° e 145°, com o sistema de varredura contínua. A detecção do feixe de raio-X difratado foi feita utilizando-se um detector proporcional, operado nas mesmas condições das experiências com materiais amorfos.

Em cada um dos diagramas obtidos, a sensibilidade do contador e as aberturas das fendas foram variadas para se obter uma curva com máxima resolução possível. Isto provocou, como nas experiências anteriormente descritas, descontinuidades nos diagramas obtidos. A velocidade de varredura dos ângulos de espalhamento foi de 2°/min.

2.2.5.3.5 - Processamento dos Dados Experimentais

Os diagramas obtidos, com o procedimento descrito acima, foram transformados em valores numéricos da intensidade de difração, e corrigidos pelo programa CORRIG de maneira análoga ao já visto anteriormente, excetuando-se as correções pelos fatores de polarização e de espalhamento atômico coerente e incoerente. A correção por fator de alargamento instrumental não foi considerada pelas razões mencionadas anteriormente.

A equação utilizada para determinar o fator de polarização foi:

$$P = \frac{2}{1 + \cos^2 2\theta} \quad . \quad (39)$$

A cela unitária da estrutura turbostrática é consti-

tuída de dois átomos de carbono. Consequentemente a normalização do diagrama experimental, corrigido pelo fator de absorção e de polarização, deve ser feita em relação ao fator de espalhamento atômico total produzido por dois átomos de carbono.

Os fatores de espalhamento atômico, tanto o coerente como o incoerente, estão tabelados⁴⁷. O fator de espalhamento total é obtido pela soma dos anteriores.

A normalização do diagrama foi efetuada ajustando-se a curva de difração para a mesma escala da curva teórica, utilizando-se o mesmo procedimento anteriormente descrito. Houve, entretanto, uma mudança no intervalo dos valores de s , onde foi calculado o fator multiplicativo, que foi de 2,1 a 2,5 $\text{\AA}^{-1}$.

Após a obtenção do diagrama experimental na escala absoluta, os parâmetros estruturais, como o espaçamento interplanar d_{002} e o tamanho médio dos cristalitos na direção do eixo a_3 , foram obtidos através das equações de Bragg e de Scherrer.

As informações, quanto à dimensão do domínio de difração dos planos basais grafiticos e às da estrutura interna, foram obtidas mediante a utilização das equações de Warren. Os resultados semiquantitativos obtidos são apresentados e discutidos no capítulo subsequente.

2.2.6 - Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo

2.2.6.1 - Introdução

A transformação química provocada na lignina, pelo processo de pirólise, consiste essencialmente na retirada, por volatilização, das moléculas orgânicas de baixo peso molecular e de elementos químicos que não sejam o carbono. Esta perda de materiais, sofrida pela lignina, resulta na formação de uma matriz composta essencialmente do elemento carbono, arranjado de maneira a constituir uma estrutura turbostrática.

Apesar de ocorrerem encolhimentos macroscópicos e microscópicos da matriz incipiente da amostra, durante os tratamentos térmicos, os vazios deixados pela volatilização de materiais não são completamente preenchidos. Isto resulta na formação de poros de dimensões variadas, além daqueles existentes no material original.

A caracterização desses poros, quanto à porcentagem volumétrica, ao número e às dimensões, é de relevância no entendimento das propriedades físico-químicas apresentadas pelo coque obtido, pois os poros atuam como entidade reguladora da densidade aparente, das propriedades de transporte de cargas e da resistência mecânica do material.

Segundo a proposta feita por Dubinin⁴⁴, a porosidade encontrada em materiais carbonosos pode ser classificada em três

grupos, de acordo com o diâmetro dos poros: os microporos, menor que 20 Å; os mesoporos, entre 20 e 1000 Å e os macroporos, maiores que 1000 Å.

Muitos estudos têm sido efetuados para a determinação da porosidade em diversos tipos de materiais carbonosos, utilizando-se diversas técnicas de medidas. Turkodogan e colaboradores⁸⁸ realizaram um estudo comparativo dos métodos de análise da porosidade dos materiais carbonosos, concluindo que a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura é útil para a determinação das características de macroporos superficiais de um material, porém a sua resolução não é suficiente para uma análise adequada de poros de menor dimensão. Neste mesmo trabalho, efetuaram também determinações da porosidade, utilizando o método de BET com CO₂ e N₂, obtendo valores próximos, para área de superfície específica, concluindo que os poros que contribuem efetivamente para estes valores são os de dimensões entre 10 e 50 Å. Rojanski e colaboradores⁸⁹ efetuaram um estudo comparativo de três diferentes técnicas para a determinação da dimensão característica de poros com estrutura fractal em Sílica Gel, e mostraram que as técnicas: transferência de energia entre doador e receptor adsorvidos, determinação por BET de gases com diferentes áreas de secção e espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS), fornecem resultados concordantes, desde que se faça análises mediante a utilização de teorias adequadas.

O SAXS é uma técnica de medida, capaz de detectar ino-

moogeneidades eletrônicas presentes no material, com dimensão da ordem de 10 a 1000 Å^{00.00}. Devido a esta característica, o SAXS vem sendo aplicado extensivamente na análise da porosidade dos materiais carbonosos⁰⁷⁻⁷⁴, e tem contribuído na elucidação da complexa evolução estrutural, que ocorre nestes materiais durante o processo de carbonização e de grafitização.

A curva de espalhamento de raio-X, na região de baixo ângulo, é de um modo geral menos complexa, comparando-a com o diagrama de difração a alto ângulo. Ela se apresenta, em geral, monotonicamente decrescente em função do aumento do ângulo de espalhamento, isenta de picos ou bandas bem definidas, exceto em casos específicos onde a amostra é constituída de partículas coloidais, de mesmas formas e dimensões, e concentração relativamente alta.

Os dados obtidos em forma de intensidade *versus* ângulo de espalhamento são, como em qualquer outra técnica de espalhamento, a imagem das entidades espalhadoras no espaço recíproco. Isto significa que a análise das curvas caracteriza-se por uma lei de reciprocidade, que dá uma relação inversa entre a dimensão real e o ângulo de espalhamento.

A teoria básica para a interpretação das curvas de espalhamento de raio-X a baixo ângulo é descrita nos livros texto de Guinier e colaboradores⁰⁰ e de Glatter e colaboradores⁰⁴.

Neste trabalho, serão apresentadas as formulações essenciais necessárias para a interpretação de curvas de espalha-

mento produzidas pelos materiais carbonosos. Será também descrito o procedimento experimental para obtenção de dados, utilizando-se a radiação proveniente de Sincrotron e o processamento dos dados efetuados para a análise.

2.2.6.2 - Teoria

O espalhamento de raio-X a baixo ângulo é provocado pela interferência das ondas secundárias produzidas pelos elétrons, pertencentes às inhomogeneidades de dimensões coloidais, devido às suas oscilações de ressonância, induzidas pela radiação incidente. Na região de baixos ângulos, isto é 2θ próximo de zero, as ondas espalhadas em vários pontos da inhomogeneidade apresentam diferenças de fase muito pequenas, produzindo interferências essencialmente construtivas. Mas, deslocando-se para ângulos maiores, essas diferenças aumentam, resultando em interferências cada vez mais destrutivas. Este fato provoca a diminuição gradativa da amplitude total das ondas espalhadas.

Na teoria do SAXS, geralmente não é mencionado o efeito do espalhamento incoerente produzido pela amostra, uma vez que na região angular considerada, a radiação espalhada com o mesmo comprimento de onda da radiação incidente é praticamente desprezível⁷⁵.

A seguir será apresentada a teoria básica que equaciona a curva de espalhamento de raio-X a baixo ângulo, proveniente de uma amostra hipotética, constituída de uma única partícula. A

dedução de todo o formalismo matemático para aplicações em estudos de amostras reais, é feita pela generalização desta teoria.

2.2.6.2.1 - Espalhamento produzido por uma partícula

As equações, envolvidas no cálculo da amplitude e da intensidade de espalhamento a baixo ângulo por uma partícula, são as mesmas utilizadas no cálculo das produzidas por um átomo, a alto ângulo. Denominando-se de $\vec{h}$ o vetor da rede recíproca e relacionando-o com o vetor $\vec{s}$ como já definido, temos a expressão:

$$\vec{h} = 2\pi \vec{s}, \quad (40)$$

o seu módulo será $h = 4\pi \sin(\epsilon/2) / \lambda$, sendo $\epsilon = 2\theta$ o ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda do raio-X incidente. Para os ângulos considerados nesta técnica de medida, é válida a seguinte aproximação:

$$h \sim \frac{4\pi\theta}{\lambda} = \frac{2\pi\epsilon}{\lambda}.$$

Supondo-se que a partícula espalhadora apresente uma simetria esférica, a intensidade média das radiações espalhadas por uma partícula, em função do vetor da rede recíproca $\vec{h}$, será dada pela equação de Debye (equação 8), ou seja:

$$\overline{I(h)} = I_0(h) \sum_{k,j} f_k f_j \frac{\sin(hr_{kj})}{hr_{kj}}, \quad (8a)$$

onde o fator $\vec{r}_k$ representa a distância relativa entre dois pontos espalhadores pertencentes à partícula.

Definindo-se como fator de estrutura da partícula $F(h)$, o quociente entre a amplitude total da radiação espalhada por um objeto e a amplitude espalhada por um elétron, isto é:

$$F(h) = \frac{\sum_k A_k(\vec{h})}{A_e(\vec{h})} = \sum_k f_k \cos 2(\vec{h}\vec{r}_k),$$

onde $A_k(\vec{h})$ é a amplitude espalhada pelo elétron da partícula, com a sua posição, em relação à origem, arbitrária e dada pelo vetor $\vec{r}_k$. O termo $A_e(\vec{h})$ representa a amplitude espalhada por um elétron livre.

A equação (8a), escrita em função do fator de estrutura toma a seguinte forma:

$$\overline{I(\vec{h})} = \overline{I_e(\vec{h})} \overline{F^2(\vec{h})}.$$

Introduzindo-se o conceito da densidade eletrônica da partícula $\rho(r)$, a equação (8a), após a sua normalização por intensidade de espalhamento produzido por um elétron, pode ser escrita como:

$$\overline{F^2(h)} = \int \int \rho(r_k) \rho(r_j) \frac{\sin(hr_{kj})}{hr_{kj}} dv dv. \quad (55)$$

Supondo-se que a partícula possui uma distribuição eletrônica homogênea, a densidade $\rho(r)$ será constante no interior da partícula, e pode ser representada por . Neste caso o número de elétrons, que ocupa o espaço entre r e $r + dr$, medido a par-

tir do elemento de volume dv , é dado por $\rho[v_k(r+dr) - v_k(r)]$, sendo $v_k(r)$ o volume da partícula contida no espaço entre a posição do elemento de volume dv_k e r . Quando todas as posições, possíveis de serem ocupadas por dv_k , na partícula forem consideradas, define-se a função $p(r)$ como:

$$\rho^2 p(r) dr = \int_V \rho[v_k(r+dr) - v_k(r)] \rho dv, \quad (42)$$

efetuando-se a seguinte mudança de variável na equação (41):

$$\vec{r}_j - \vec{r}_k = \vec{r},$$

a integral da densidade eletrônica pode ser escrita como:

$$\int_V \rho(\vec{r}_k) \rho(\vec{r}_k + \vec{r}) dv_k,$$

que é igual ao produto de ρ^2 pelo volume $V(r)$ do sólido, comum à partícula real e a sua sombra, deslocada de vetor $\vec{r}$. Introduzindo-se o valor médio de $V(\vec{r})$ e considerando-se que o vetor $\vec{r}$ apresenta uma mesma probabilidade para se orientar em qualquer direção, a equação (42) toma a seguinte forma:

$$\overline{F^2(h)} = \rho^2 \int_0^\infty \overline{V(r)} \frac{\text{sen}(hr)}{hr} 4\pi r^2 dr. \quad (43)$$

Esta equação é correspondente à equação da função de distribuição radial, encontrada para a difração de materiais amorfos, exceto na existência de um fator $\overline{V(r)}$ que é uma função da forma e da dimensão da partícula.

Para facilitar a interpretação e o cálculo da transfor-

mada de Fourier das curvas de espalhamento, Porod⁷⁶ introduziu o conceito da função característica da partícula $\gamma_0(r)$, definida pela equação:

$$\gamma_0(r) = \frac{\overline{V(r)}}{V(0)} = \frac{\overline{V(r)}}{V} . \quad (44)$$

Esta função dá a proporção volumétrica da superposição da partícula e a sua sombra, em relação ao volume total da partícula. Em outras palavras, ela é a probabilidade de que um ponto, a uma distância r de um outro localizado no interior da partícula, esteja também no interior da mesma.

A relação entre a função de distribuição de pares $p(r)$, definida pela equação (42), e a função característica $\gamma_0(r)$, é dada por:

$$p(r) = 4 r^2 \gamma_0(r) \cdot V , \quad (45)$$

onde V é o volume total da partícula.

Substituindo-se a equação (44) na (43), tem-se que:

$$\overline{F^2(h)} = V \rho^2 \int_0^\infty \gamma_0(r) \frac{\text{sen}(hr)}{hr} 4\pi r^2 dr . \quad (46)$$

Define-se a função $g(r_M)$ como sendo a distribuição do grupo de retas, com comprimento r , pertencentes à partícula. O confronto do conceito desta função com o da função $\gamma_0(r)$, permite escrever:

$$\gamma_0(r) = \int_{r_M=r}^\infty \left(1 - \frac{r}{r_M} \right) g(r_M) dr_M . \quad (47)$$

Do conjunto das equações (45), (46) e (47), deduz-se algumas propriedades importantes da função característica, que são:

a) para $r = 0$, $\gamma_0(r) = 1$;

b) $\gamma_0(r)$ diminui com o aumento do valor de r até anular-se para $r > R$, sendo R o comprimento do segmento máximo que corta a partícula;

c) $\int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma_0(r) dr = V$, a integral da função característica é o volume total da partícula;

$$d) \gamma_0(r) = 1 - \frac{S}{4V} r + \dots , \quad (48)$$

onde S é a área da superfície da partícula;

$$e) \int_0^\infty \gamma_0(r) dr = \int_0^\infty \frac{r_M}{2} g(r_M) dr_M = \frac{\bar{l}}{2} ,$$

onde $\bar{l}$ é o segmento médio das retas que cortam a partícula.

Conforme visto anteriormente, a intensidade da radiação espalhada por uma partícula é proporcional ao quadrado do seu fator de estrutura. A análise da curva experimental, para a obtenção de dados físicos do material, consiste portanto na determinação da relação existente entre este fator, definido no espaço recíproco, e a função característica do espaço real.

Algumas propriedades importantes do $\overline{F^2(h)}$, deduzidas a partir da análise da equação (47) e das propriedades da função característica $\gamma_0(r)$, são a seguir relacionadas:

a) para o ângulos de espalhamento igual a zero, todas as ondas espalhadas estarão em fase e se somam, de maneira que a sua intensidade absoluta é exatamente igual ao quadrado do número de elétrons existentes na partícula, isto é:

$$\overline{F^2(0)} = V\rho^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma_0(r) dr = V^2 \rho^2 .$$

b) para h tendendo a zero, pode-se expandir o termo $\sin(hr)/hr$, da equação (8a) ou da (42) em série de potências, considerando até o termo de segunda ordem, obtendo a equação:

$$F^2(h) = n^2 \exp -(h^2 R_0^2/3) , \quad (49)$$

onde n é o número total de elétrons da partícula e R_0 é raio de giro da partícula. Esta equação é conhecida como a lei de Guinier²⁰. O raio de giro de uma partícula em função do seu centro de massa é definido pela equação:

$$R_0^2 = \frac{\sum f_k |r_k|^2}{\sum f_k} , \quad (50)$$

c) a função $F^2(h)$, para valores grandes de h , é obtida pela relação da transformada de Fourier, existente entre $\overline{h.F^2(h)}$ e $r\gamma_0(r)$, considerando a propriedade (e) da função característica. A equação final que se obtém é conhecida como lei de Porod²⁷ e tem a seguinte forma:

$$\overline{F^2(h)} = 2\pi\rho^2 S h^{-4} + A h^{-6} + \dots - \frac{f_1(u,h) \cos u}{h^3} + \dots \quad (51)$$

esta equação mostra que a parte externa da curva de espalhamento depende somente da superfície externa da partícula, e também que é proporcional a h^{-4} ;

d) efetuando-se os devidos arranjos dos termos da equação (47), para $r = 0$, obtem-se:

$$\int_0^{\infty} h^2 \overline{F^2(h)} dh = 2\pi^2 \rho^2 V \quad , \quad (52)$$

esta equação é conhecida como "invariante", e mostra que $h^2 \overline{F^2(h)}$ depende somente do volume da partícula e não da sua forma externa. Além disso, ela ilustra a validade da teoria geral de que a integral no espaço recíproco é proporcional ao número de centros espalhadores no objeto.

e) a propriedade (e) da função característica, associada à análise da equação (47), mostra que:

$$\overline{I} = \frac{1}{2\pi \rho^2 V} \int_0^{\infty} h \overline{F^2(h)} dh \quad . \quad (53)$$

Em todas as deduções das equações feitas até o momento, foi suposto que a partícula possui uma simetria esférica. Quando esta condição não for satisfeita, as equações da intensidade sofrem algumas modificações, com relação aos parâmetros geométricos relevantes à partícula. Para algumas geometrias bem definidas, já se encontram deduzidas estas formulas^{20,21} que serão apresentadas, de acordo com a necessidade para a complementação da teoria geral do SAXS.

2.2.6.2.2 - Espalhamento produzido por conjunto de partículas

As considerações iniciais quanto à forma, à distribuição eletrônica, à dimensão e à concentração volumétrica das partículas espalhadoras influenciam nas deduções das fórmulas matemáticas que governam o fenômeno de espalhamento a baixo ângulo.

Supondo-se que a amostra é composta de partículas com centro de simetria e que elas estão separadas por distâncias bem maiores que as suas dimensões, a intensidade de radiação espalhada pela amostra é idêntica à espalhada por uma partícula isolada, multiplicada pelo número médio das partículas espalhadoras.

Se a concentração das partículas for aumentada de maneira que a radiação espalhada por uma partícula interfere com a espalhada por uma outra, deve-se levar em consideração os fatores termodinâmicos da agregação, que permitem obter equações semelhantes às deduzidas para partículas suficientemente separadas, porém com um fator de correção. Através da determinação deste fator, pode-se prever o erro percentual que é cometido, quando é utilizada uma equação, para as partículas dispersas, para a análise da curva de espalhamento produzida por amostras que não apresentam, exatamente, as condições supostas inicialmente²⁰.

As hipóteses válidas, que podem ser consideradas para o cálculo das densidades eletrônicas dos poros e da matriz são que seus valores são constantes e que a massa específica dos poros e da matriz são consideradas iguais a zero e $2,21 \text{ g/cm}^3$ (densidade

sidade de grafite), respectivamente.

Surge no entanto uma questão crucial quanto a validade do princípio básico do espalhamento considerado. Assumiu-se que o espalhamento de raio-X é provocado pela radiação secundária produzida pelos elétrons existentes na partícula, porém, ao considerar-se que a densidade eletrônica no interior do poro é zero, assume-se que não existe praticamente nenhum centro espalhador neste objeto.

Por outro lado, os resultados experimentais da medição de SAXS, de amostras como materiais carbonosos ou sílica, cuja existência de poros submicroscópicos é comprovada por outras técnicas de medidas, mostram que de fato os vazios circundados pela matriz compacta produzem espalhamento de radiação a baixo ângulo. Esta controvérsia aparente é explicada pelo teorema de Babinet, que será apresentado a seguir.

2.2.6.2.3 - Teorema de Babinet

O teorema de Babinet²⁰ afirma que os objetos complementares produzem o mesmo efeito de difração. A equação geral para a amplitude de espalhamento produzido por um material contido em volume V é dada por:

$$A_1(\vec{h}) = A_-(\vec{h}) \int_V \rho_1(\vec{r}) \exp -(\vec{h} \cdot \vec{r}) d\vec{r} ,$$

onde $\rho_1(\vec{r})$ é a densidade eletrônica no elemento de volume $d\vec{r}$, cuja posição é fixada pelo vetor $\vec{r}$. Considerando-se um espaço com-

plementar, cuja densidade eletrônica $\rho_2(r)$ é definida por:

$$\rho_2(r) = \rho_0 - \rho_1(r) ,$$

onde ρ_0 é constante, a amplitude espalhada por este espaço complementar é dada pela seguinte equação:

$$A_2(\vec{h}) = A_0(\vec{h}) \int [\rho_0 - \rho_1(r)] \exp -(\vec{ih} \cdot \vec{r}) d\vec{r} .$$

A intensidade de espalhamento é, por definição, dada pela multiplicação da amplitude pelo seu complexo conjugado. Isto resulta na seguinte equação:

$$I_2(\vec{h}) = I_1(\vec{h}) + I_0(\vec{h}) - A_1(\vec{h}) \cdot A_0^*(\vec{h}) - A_0(\vec{h}) \cdot A_1^*(\vec{h}) . \quad (54)$$

Se $h > h_0$, onde h_0 é o módulo do vetor recíproco correspondente à dimensão da amostra ou do volume da amostra iluminado pelo feixe de raio-X, $I_0(\vec{h})$ é efetivamente zero, consequentemente os dois últimos termos da equação (54) também se anulam. Então, tem-se que $I_2=I_1$, que é a lei de reciprocidade de Babinet.

Mas para $h < h_0$, esta afirmação não é válida. Portanto este princípio só pode ser aplicado para as curvas de espalhamento na região em que é satisfeita a condição $h > 2\pi/D_0$, sendo D_0 a dimensão média do volume na qual a densidade eletrônica complementar é definida.

Nas determinações experimentais da curva de SAXS, onde é satisfeita as condições da validade do princípio da reciproci-

dade, pode-se aplicar a teoria de espalhamento produzido por um sistema de partículas e um sistema composto de vazios ou poros em uma matriz com densidade eletrônica diferente.

Deve-se considerar, porém, que ρ ou $\rho(r)$, utilizados sejam a diferença da densidade eletrônica entre a do objeto espalhador e a do meio circundante.

2.2.6.2.4 - Espalhamento produzido por um sistema poroso

O formalismo matemático para o sistema constituído de poros foi deduzido por Porod⁷⁷, considerando uma amostra constituída de materiais distribuídos aleatoriamente no espaço, e apresentando densidade eletrônica constante, igual a ρ e 0 , para o espaço ocupado e vazio, respectivamente.

A amostra real, como visto no princípio de Babinet, deve ser representada em termos de inomogeneidade na densidade eletrônica. Definindo-se a fração de volume ocupada por matéria como sendo c , a densidade média da amostra será dada por ρc . Assim a região ocupada pode ser representada como possuindo uma flutuação na densidade eletrônica $\eta_{oc} = \rho(1 - c)$, e a região de poros com $\eta_{pz} = -\rho c$. A flutuação média da densidade eletrônica da amostra pode ser representada por:

$$\overline{\eta^2} = \rho^2 c (1 - c) . \quad (55)$$

Denominando-se de $Z_{ee}(r)$ a probabilidade que se tenha um par de pontos distanciados de r , num volume ocupado por ma-

téria, e se considerar que a amostra possui uma porosidade com distribuição isotrópica, esta função será dependente somente da distância r , e será dada pela equação:

$$Z_{00}(r) = c + (1 - c) \gamma(r) , \quad (56)$$

onde $\gamma(r)$ é uma função característica que possui as seguintes propriedades:

$$\gamma(r) = \begin{cases} 1 , & \text{para } r = 0 \text{ e} \\ 0 , & \text{para } r \text{ grande.} \end{cases}$$

Com a definição da função $Z_{00}(r)$, a probabilidade de encontrar dois pontos distanciados entre si por r no vazio, isto é nos poros, pode ser dada pela equação:

$$Z_{00}(r) = (1 - c) + c \gamma(r) . \quad (57)$$

A probabilidade de se encontrar os dois pontos distanciados com a mesma distância r , mas um ocupando uma posição no interior da matéria e outro no vazio, é dada pela equação:

$$c(1 - Z_{00}(r)) = (1 - c)(1 - Z_{00}(r)) . \quad (58)$$

Segundo Debye e Bueche⁷⁷, a equação da intensidade de espalhamento produzida por um material que apresenta os domínios espalhadores com densidade eletrônica relativamente constante, pode ser dada como:

$$I(h) = I_0(h) \bar{n}^2 V \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin hr}{hr} 4\pi r^2 dr . \quad (59)$$

De acordo com a definição de $\overline{\eta^2}$ dada pela equação (55): a intensidade espalhada pela amostra contendo porosidade pode ser dada pela equação:

$$I(h) = I_0(h) \vee \rho^2 c(1 - c). \quad (60)$$

$$\int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin hr}{hr} 4\pi r^2 dr.$$

Supondo-se que a amostra possui poros bastante separados entre si, isto é, um sistema diluído, pode se aproximar $Z_{00}(r)$ por uma função característica de uma partícula $\gamma_0(r)$ anteriormente definida. Esta aproximação é justificada, uma vez que neste caso é virtualmente impossível encontrar um segundo ponto ocupado fora da própria partícula.

Matematicamente é possível obter a intensidade de espalhamento $I(h)$ através da determinação ou do conhecimento prévio da função $\gamma(r)$, porém, o cálculo de $\gamma(r)$ na prática, é bastante complexo, sendo raramente possível de ser determinada para um sistema de partículas. Assim sendo, a função $\gamma(r)$ é obtida através da transformada de Fourier de $I(h)$ determinado experimentalmente.

A análise da função característica, obtida dos dados experimentais de SAXS, de uma amostra real, constituída de poros monodispersos, é semelhante à obtida pela análise desta função para uma partícula isolada.

A lei de Porod, neste caso, fornece a mesma expressão

deduzida na seção anterior, isto é :

$$I(h) \approx I_0(h) 2 \pi^2 S / h^4 . \quad (51a)$$

Assumindo-se que cada um destes poros apresenta uma mesma área superficial s_1 , a equação (51a) permite obter:

$$I(h) = I_0(h) n p^2 (2 \pi s_1 / h^4) . \quad (61)$$

Para um sistema de partículas de formas diferentes e com distribuição eletrônica aleatória, não apresentando ordenação a longa distância mesmo que haja um adensamento relativo de partículas, é válida a lei de Guinier²².

A equação da lei de Guinier para um sistema de partículas é dada por:

$$I(h) = I_0(h) \bar{N} \rho^2 v^2 \exp -(h^2 R_g^2 / 3) , \quad (62)$$

onde $\bar{N}$ é o número médio das entidades espalhadoras presentes na amostra, e ρ a diferença na densidade eletrônica entre a matriz e a inhomogeneidade.

Além dos parâmetros R_g e S , se a amostra for constituída de N poros de mesmo volume v_1 , pode-se obter da equação (62) uma estimativa do valor deste $\bar{N}$, pois:

$$\bar{N} \propto I(0) / R_g^6 . \quad (63)$$

Uma análise da parte interna da curva de espalhamento de raio-X a baixo ângulo, de um material carbonoso, pode ser feita em termos das equações (62) e (63), obtendo-se o raio de giro

médio e o número médio de poros presentes na amostra. A análise da parte externa da curva pode ser feita por meio da equação (51a), obtendo-se como resultado a área da superfície específica que separa as duas fases (matriz e poros) que compõem o material carbonoso.

Nestas análises, no entanto, leva-se em consideração as seguintes características da porosidade:

- a) a distribuição da dimensão é bem comportada, poros monodispersos;
- b) a forma não é muito anisotrópica;
- c) a concentração de poros não é muito alta, de modo que se pode considerar os poros espalhando independentemente;
- d) o contorno dos poros é bem definido.

Caso estas condições não forem satisfeitas, as curvas experimentais obtidas não se ajustam às leis de Guinier e de Porod. De fato, existem muitos trabalhos publicados sobre dados experimentais de SAXS, obtidos de materiais carbonosos que não concordam com as leis fundamentais descritas^{22,23}, e cada autor propõe um modelo para os poros com um formalismo matemático adequado, para melhor explicar estes resultados.

Debye e colaboradores¹⁰⁰ estudaram a porosidade presente nos catalisadores por meio da técnica de SAXS, utilizando para a análise das curvas, a equação de intensidade (59) obtida por Debye e Bueche⁷⁷. Definindo-se a função de correlação $Q(r)$ pela equação:

$$Q(r) = 1 - R(r),$$

onde $R(r)$ é a função característica definida pela equação (56), a equação da intensidade é escrita como:

$$I(h) = I_0(h) \bar{\eta}^2 V \int_0^\infty Q(r) 4\pi r^2 \frac{\sin hr}{hr} dr,$$

onde todos os parâmetros são iguais aos já definidos. A análise desta função de correlação, em termos da variação nas probabilidades de dois pontos distanciados de r e $r + dr$ estarem ou não situados em posições ocupadas por uma das fases que compõe a amostra, mostra um comportamento exponencial para a função $Q(r)$, representada pela equação:

$$Q(r) = \exp -(r/a), \quad (64)$$

onde a é a distância de correlação da inomogeneidade. Com este novo comportamento da função de correlação, deduz-se que a intensidade espalhada pode ser dada pela equação:

$$i(s) = A / (1 + h^2 a^2), \quad (65)$$

onde A é uma constante igual a $8\pi a^3 \bar{\eta}^2 V$.

A utilização da equação (65), na análise dos resultados experimentais, é feita plotando-se a raiz quadrada da intensidade observada em função do quadrado do ângulo de espalhamento. Obtem-se da linearidade deste gráfico, se a condição de distribuição aleatória dos poros é satisfeita, o valor da distância da correlação a . Os autores sugerem que, quando a distribuição das

dimensões dos poros não é constante, deve-se incluir na equação da função de correlação o termo de expansão em segunda ordem, isto é:

$$Q(r) = f \exp(-r/a_1) + (1 - f) \exp(-r^2/a_2^2),$$

onde o fator f está relacionado com as constantes da equação de intensidade dada por:

$$i(h) = A_1 / (1 + h^2 a_1^2 + A_2 \exp(-h^2 a_2^2/4)), \quad (66)$$

pela relação:

$$f = A_1 / [A_1 + 8\pi^{-1/2} (a_1/a_2)^2 A_2] .$$

Através da obtenção do parâmetro de correlação a , e da determinação prévia da concentração volumétrica dos poros na amostra, pode-se determinar a superfície específica S , e os parâmetros de dimensão da região ocupada e vazia, pelas relações:

$$S = 4c(1 - c) / a,$$

$$\bar{I}_v = a / c$$

e

$$\bar{I}_o = a / (1 - c),$$

onde c é a fração volumétrica ocupada pela matriz carbonosa. O parâmetro c pode ser estimado pelo quociente entre a densidade aparente e a densidade teórica do grafite sólido.

Rothwell²⁷ estudou o comportamento do carbono vítreo tratado termicamente a temperaturas 1000, 2000 e 3000°C por meio

de SAXS. Ele analisou os dados obtidos mediante o uso da lei de Guinier e por meio da lei de proporcionalidade com quarta potência negativa, introduzindo o conceito proposto por Bragg e colaboradores¹⁰¹, de que a curva de espalhamento, produzido por um material poroso, torna-se proporcional a h^{-4} a partir do ângulo de espalhamento em que é satisfeita a condição $ha > 3,5$, onde a é o raio do menor poro existente no material. A utilização do modelo de poros com forma esférica resultou num valor do raio de giro menor que o correspondente ao valor de a , determinado pelo ângulo em que a curva de espalhamento venha a satisfazer a condição de Bragg. Este autor conclui que a diferença nos dados obtidos deve ser proveniente da concentração relativamente alta dos poros na amostra, e também que a forma dos objetos espalhadores não pode ser assumida como esférica.

Perret e Ruland⁷⁰ analisaram o parâmetro a , proposto por Bragg¹⁰¹, e concluíram que em vez deste ser um parâmetro associado com as dimensões das inhomogeneidades, ele está melhor relacionado com a flutuação na densidade eletrônica apresentada pela matriz carbonosa. Neste trabalho os autores apresentam os resultados da medida de SAXS de materiais carbonosos obtidos a partir de tratamentos térmicos da Poliacrilonitrila, a diversas temperaturas. A análise das curvas de espalhamento é efetuada mediante a utilização da lei de Porod, e pela determinação dos comprimentos médios dos segmentos que cortam o volume da região ocupada e vazia. Desta análise concluem que este material apresenta poros com a forma irregular e com a interface bem definida por

meio dos planos basais grafiticos. Além disso mostram que, nas curvas obtidas está presente a contribuição do espalhamento provocado pela flutuação na densidade da matriz incipiente, verificada através do desvio do comportamento da curva em relação ao previsto pela lei de Porod.

Johnson e Tyson⁷⁴ estudaram o comportamento da porosidade na fibra de carbono, quando tratada a altas temperaturas, mediante a utilização das equações desenvolvidas por Debye e colaboradores¹⁰⁰. Determinaram o comprimento de correlação a através do gráfico $I^{-1/2}$ versus h^2 . O cálculo do parâmetro dimensional dos poros l_p é feita utilizando-se a equação (53) e também o conceito da função de correlação $Q(r)$, através da equação:

$$l_p = 2 \int_0^{\infty} Q(r) dr ,$$

onde a função $Q(r)$ é definida pela equação (64) e

$$l_p = 2a ,$$

quando $I^{-1/2}$ é linear em função de h^2 .

Estes autores determinaram também o raio de giro dos poros, mediante a utilização da técnica de Shull e Roess¹⁰² e de Hosemann¹⁰³. O primeiro método consiste em analisar o comportamento da curva $\ln I(h)$ versus $\ln (h^2 + \alpha)$, variando-se o fator α até determinar uma relação linear. Quando esta relação é obtida, o raio de giro é calculado pela expressão:

$$R_0 = (3/\alpha)^{1/2}.$$

O método de Hosemann consiste em se determinar os valores de h_M e de h_E , correspondentes às posições do máximo e da intersecção da curva do gráfico de $I(h)h^2$ versus h com o eixo de h . Uma vez obtidos os valores de h_M e de h_E , determina-se o fator de polidispersividade do material através da expressão:

$$\frac{h_M^2 R_0^2}{3} = \frac{2}{n+2},$$

onde :

$$\frac{1}{[2(n+1)]^{1/2}} = \frac{h_E}{2 h_M} - 1.$$

Os resultados desta análise mostraram que existe uma correlação bem característica entre a porosidade da fibra de carbono e as suas propriedades mecânicas. Johnson e Tyson propõem que, nesta temperatura de tratamento térmico, ocorrem rompimentos das ligações cruzadas existentes entre os átomos de carbono periféricos da estrutura turbostrática.

A tentativa de aplicação da lei de Porod, mostrou-se não ser possível para as curvas de fibras tratadas a baixa temperatura. Associando-se a este fato a constatação da existência de carbono amorfo, conclui-se que os poros deste material não apresentam uma superfície de contorno bem definida em termos de densidade eletrônica.

Von Bastian e colaboradores⁷³ estudaram a porosidade do carvão de madeira por meio da técnica de SAXS, utilizando-se a equação de Porod e corrigindo-a quanto à flutuação da densidade eletrônica do material. A equação da lei de Porod com este fator de correção foi escrita como:

$$I(h) = (2\pi)^{-3} \lambda^4 I_0 A t T P^2 (S \epsilon^{-4} + R).$$

A determinação da superfície específica das amostras de carvão foi feita mediante uma análise comparativa com o valor obtido de uma amostra de sílica comercial, cuja superfície específica havia sido determinada através de um outro método. Além disso, os autores determinaram a dimensão média do diâmetro dos poros, supondo que tivessem uma forma esférica.

Estes autores obtiveram como resultado os valores de S e d , que estimam apresentarem o erro da ordem de 100 %. Este estudo, apesar da sua imprecisão, mostrou a aplicabilidade da técnica de SAXS como uma ferramenta capaz de acompanhar a evolução da porosidade em função das condições de obtenção do carvão, mostrando que os carvões obtidos dos tratamentos térmicos a baixa temperatura apresentam porosidade similar à da madeira original, e que com o aumento da temperatura criam no seu cerne novos poros de dimensões menores.

Nos trabalhos efetuados por Schmidt e colaboradores^{86-88, 103-107}, sobre a determinação da porosidade em diversos tipos de carvões, é utilizada a metodologia de ajuste da

curva teórica à curva experimental, partindo-se de um modelo de distribuição da dimensão e da forma de poros. Utilizando-se a classificação da porosidade proposta por Dubinin⁴⁴, segundo Schmidt a contribuição de cada um destes tipos de poros, à curva de espalhamento, é uma função da temperatura do tratamento térmico.

A curva de espalhamento de carvões, quando tratados a temperaturas relativamente baixas ($T < 700^{\circ}\text{C}$), apresenta um decréscimo monotônico em função do ângulo de espalhamento. Esta curva se ajusta em geral com a equação da lei de Porod, em quase toda a extensão medida. Porém, com o aumento da temperatura dos tratamentos térmicos, observa-se o surgimento de uma inflexão para ângulos de espalhamento intermediários ($h \sim 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$). Segundo Schmidt¹⁰⁰, a formação da inflexão na curva das amostras tratada a temperaturas entre 1000°C e 2000°C , aproximadamente, pode ser associada às formações de mesoporos no cerne da matriz carbonosa, cujas dimensões aumentam com o acréscimo da temperatura. Para a temperatura de tratamento térmico, superior a 2000°C , supõe-se que são criados poros com dimensões menores que $10 \text{ \AA}$, que provocam a discordância da curva de espalhamento dos carvões em relação ao comportamento previsto pela lei de Porod. A equação da intensidade de espalhamento produzida por amostras que apresentam os macroporos e os mesoporos, isto é, carvões tratados a temperaturas entre 1000 e 2000°C , pode ser escrita como:

$$I(h) = I_{00}I_{\infty}A \left[\frac{S_{ma} a^4}{(1 + h^2 a^2)^2} + \frac{C_{me}}{(1 + h^2 b^2)^2} \right],$$

onde:

$$I_{\infty} = \frac{2\pi d^2}{T} \frac{M}{A},$$

I_{∞} = intensidade espalhada por um elétron,

A = área da amostra iluminada pelo feixe de raio-X,

M = massa da amostra,

S_{ma} = superfície específica dos macroporos da amostra,

C_{me} = constante de proporcionalidade da intensidade espalhada pelos mesoporos,

a = dimensão média dos macroporos,

b = dimensão média dos mesoporos,

$$T = \frac{I}{I_{\infty}} = \exp\left(-\mu \frac{M}{A}\right).$$

Considerando a presença de três classes de poros em uma amostra de material carbonoso, segundo Schmidt e colaboradores²², a classe dos microporos não contribue efetivamente para a determinação da superfície específica, pois, devido à reduzida dimensão dos poros, a região angular em que estes espalham o raio-X em concordância com a lei de Porod, encontra-se fora dos limites de "baixo ângulo", e pode sofrer influências dos picos de difração. Dessa maneira, a equação da intensidade, que melhor se ajusta para o comportamento dessa curva, pode ser escrita como²²:

$$I(h) = 2\pi\rho^2 I_{\infty} A \left[\frac{M}{A} \frac{S_1}{h^4} + \frac{S_2}{(c^{-2} + h^2)^2} + \frac{N}{2\pi M} \sqrt{V^2} F_{m1}(hb) \right],$$

onde S_1 e S_2 são as áreas da superfície, por unidade de massa da amostra, associadas com os macroporos e mesoporos, respectivamente, c é a constante de proporcionalidade para a dimensão média característica dos mesoporos, N é o número de microporos na amostra, V é o volume de um microporo e $\bar{V}^2$ é a média deste volume calculada em toda a amostra, $F_{m1}(hb)$ é a função que descreve a distribuição angular do espalhamento produzido pelos microporos e que possui a propriedade $F_{m1}(0) = 1$. Na formulação desta equação assume-se que os microporos espalham independentemente.

É interessante notar que Schmidt não considera as possíveis contribuições das flutuações da densidade eletrônica nas inomogeneidades nas suas equações. Isto é esclarecido pelo seu trabalho teórico¹⁰⁴, onde mostra que o desvio das curvas de espalhamento de materiais porosos, em relação ao previsto pela equação de Porod, é essencialmente provocado pela polidispersividade das dimensões.

Recentemente, surgiu uma teoria alternativa para a análise das curvas de espalhamento de materiais porosos. Esta nova teoria, ainda na fase de tentativa de completa compreensão pelos físicos da área, é a da Fractalidade dos objetos espalhadores. A seguir será apresentada, de maneira sucinta, a descrição desta nova teoria, a qual poderá vir a esclarecer muitas dúvidas existentes quanto aos dados experimentais de espalhamento de raio-X e de outras técnicas adjacentes, que são utilizadas na determinação das formas e dimensões das partículas, das macromoléculas e dos poros.

2.2.6.2.5 - Teoria de Fractais para Interpretação de SAXS

Normalmente a superfície de contorno de uma entidade física é tida como sendo constituída de duas dimensões, e as irregularidades encontradas nesta superfície, são consideradas como desvios da superfície plana ideal. Este conceito é aplicável em materiais cuja superfície é realmente plana, como é a superfície de um cristal.

Entretanto, principalmente em materiais de estrutura amorfa, a irregularidade superficial é tal que, se a sua área for determinada por meio da técnica de medida por adsorção de gases, obtem-se resultados bastante dispersos, conforme a dimensão da molécula do gás utilizado. Isto torna-se um resultado esperado, admitindo-se que a cobertura da superfície, das reentrâncias superficiais existentes, por uma única camada de moléculas de gás é mais perfeita quanto menor for a dimensão das moléculas do gás adsorvido. Assim, ao se utilizar moléculas cada vez menores, obtem-se, em maior detalhe, a dimensão da superfície do adsorvente.

Em um caso extremo de um material poroso, a estrutura dos poros é tão irregular, a ponto de se poder imaginar que o material adsorvido, para formar uma camada molecular na sua superfície, representa uma situação semelhante a da sua dissolução pelas paredes finas do adsorvente. Neste caso o cálculo da superfície destes poros se aproxima ao cálculo do volume ocupado por estas moléculas.

Esta descrição sugestiva, da existência de superfícies irregulares, indica que a determinação da sua área deve ser feita considerando-se uma entidade definida por q dimensões, cujo valor deve estar no intervalo entre dois e três.

A formalização para o estudo deste tipo de superfície foi introduzida por Pfeifer e Avnir¹⁰⁹, utilizando o conceito da geometria fractal, definido, primeiramente, por Mandelbrot¹¹⁰.

A estrutura porosa fractal é caracterizada por sua dimensão D , definida segundo Mandelbrot¹⁰⁷, pela equação:

$$D = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\log N(r)}{\log r}, \quad (67)$$

onde $N(r)$ é a função que descreve o número de esferas com raio r , necessárias para preencher a superfície irregular, formando uma camada.

O parâmetro D , denominado de "dimensionalidade fractal", mostra a irregularidade intrínseca da geometria fractal que persiste através dos diferentes níveis de resolução. Esta é a característica peculiar importante de um objeto com geometria fractal, denominada de "semelhança própria". Em outras palavras, esta característica seleciona como material poroso fractal, somente aqueles que apresentam uma morfologia superficial irregular para qualquer escala de medida de dimensão física.

Com esta definição, os materiais, apresentam uma lar-

ga faixa de distribuição de tamanhos de poros, também podem ser considerados como objetos fractais, independentemente da morfologia superficial de cada um dos poros.

A forma alternativa da definição de D , para este tipo de objeto fractal, é dada pela seguinte equação:

$$N(r) = C \cdot r^{-D}, \quad (68)$$

onde $N(r)$ = número de poros com raio médio,

r = raio médio dos poros e

C = constante característico do objeto.

A constante C é proporcional ao comprimento, ou à área, ou ao volume, dependendo do valor de D . O parâmetro D pode tomar valores iguais e intermediários a 1, 2 e 3, de acordo com a dimensionalidade do objeto.

A existência da geometria fractal tem sido constatada em diversos materiais, como nos catalizadores¹¹¹, na sílica coloidal¹¹² e também nos materiais carbonosos¹¹³. Uma vez que a natureza fractal de um material é considerada como sendo devida à existência de inomogeneidades da densidade eletrônicas, de dimensões que variam de uma escala atômica a uma escala macroscópica, é previsível que este material venha a apresentar o fenômeno de espalhamento de radiações X e de neutrons na região de baixos ângulos. Entretanto, como as principais leis do espalhamento a baixo ângulo não prevêm a existência de irregularidades super-

ficiais dos objetos espalhadores, ou de larga distribuição de tamanhos de poros as curvas experimentais obtidas para estas amostras devem apresentar um desvio sistemático em relação ao comportamento da curva teórica. A estes desvios tem sido associada a imprecisão nas medições experimentais ou ainda à possível existência de polidispersividade da inomogeneidade na amostra.

A introdução do conceito da fractalidade dos centros espalhadores, na teoria de espalhamento de raio-X e de neutrons a baixo ângulo, tem sido desenvolvido recentemente por diversos autores^{96,97,111,112}. A presença de poros com estrutura fractal em materiais carbonosos, com estrutura semelhante ao do coque de lignina, isto é nos carvões, foi observada recentemente por Bale e Schmidt⁹⁷. Adicionando-se a este fato a observação do desvio das curvas experimentais de SAXS do coque de lignina, em relação à lei de Porod, prevê-se que uma análise dessas curvas, com o formalismo que inclui a possibilidade de ocorrência de poros com a estrutura fractal nestes materiais, é relevante. Assim sendo, será a seguir apresentada a teoria envolvida na análise das curvas de SAXS produzidas por poros com geometria fractal.

A curva do espalhamento, produzido por uma amostra contendo uma inomogeneidade eletrônica com dimensão típica de um coloide $10 \text{ \AA} < L < 2000 \text{ \AA}$, pode ser subdividida em regiões que comportam de acordo com a lei de Guinier e com a lei de Porod.

A região da curva em regime de Guinier é limitada para

valores de h , tal que $h \cdot R_0 < 1$, e a região em regime de Porod é limitada para valores $R_0 \gg h^{-1} \gg a$, representada esquematicamente no conjunto da figura (17). O parâmetro R_0 representa, aproximadamente, o raio de giro da maior partícula espalhadora, e a a distância entre a unidade atômica, ou molecular, com a qual o objeto é constituído, ou o raio dos poros menores.

Uma vez que a região da curva assintótica, de acordo com a lei potencial negativa, se encontra na região do espaço recíproco, onde é desprezível a influência da dimensão do objeto espalhador como um todo, não se pode obter informações sobre o parâmetro R_0 . Prevê-se assim que a contribuição da fractalidade do objeto na curva de espalhamento deve-se manifestar em forma de desvio do comportamento previsto pela lei de Porod. Portanto, a equação da intensidade de espalhamento para grandes ângulos deve ser reescrita como:

$$I(h) \sim c.N. (h.R)^{-\alpha}. \quad (69)$$

Utilizando-se o conceito da dimensão de fractal, definido na equação (68), pode-se estabelecer a relação existente entre N e R como sendo:

$$N \propto R^{-D}.$$

Desta maneira verifica-se que o fator potencial da lei de Porod é determinado pela dimensionalidade de fractal D . É interessante estabelecer uma maneira qualitativa de analisar as curvas de SAXS (figura 18), baseando-se na discussão acima efetuada:

Figura 17 - Curva de espalhamento de raio-X a baixo ângulo ilustrando as regiões de Guinier, de Porod e de Bragg.

a) ocorrendo um aumento no número de objetos espalhadores da amostra sem variar a suas dimensões, as curvas de espalhamento apresentarão as mudanças como as representadas na figura (18a), isto é, não há mudança da posição em que a curva entra em regime de acordo com a lei potencial negativa, mas aumenta a posição em que a reta extrapolada corta o eixo das ordenadas,

b) ocorrendo variação dimensional dos objetos espalhadores, sem alterar a sua concentração, as curvas obtidas para diferentes estágios devem apresentar as variações mostradas na figura (18b), isto é, não varia o ponto de intersecção da reta com a ordenada, mas varia a posição em que a curva entra em regime de acordo com a lei potencial negativa,

c) ocorrendo variação simultânea da concentração e da dimensão, ocorre a variação tanto do ponto de intersecção da reta extrapolada com a ordenada, como do ponto em que a lei potencial negativa é seguida (figura (18c)),

d) se o espalhamento for medido a um ângulo suficientemente alto, tal que $(h_{\text{max}})^{-1} = t$, onde t é a dimensão da unidade geométrica superfície da lisa pela qual é constituído o objeto espalhador, a assíntota observada na curva de espalhamento seguirá uma lei potencial diferente da potência -4, até a posição de h_{max} e a partir deste limite se apresentará de acordo com o previsto pela lei de Porod¹¹¹ (figura (18d)).

A dedução do formalismo matemático, de materiais porosos, rigoroso para a interpretação das curvas de SAXS, foi ela-

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 18 - Curvas de espalhamento de raio-X a baixo ângulo produzidas por:

(a) concentrações diferentes de partículas com mesmas dimensões, (b) concentrações iguais de partículas com diferentes dimensões, (c) concentrações diferentes de partículas com diferentes dimensões, (d) objetos fractais constituídas de unidades espalhadoras de superfícies lisas com dimensão menor que h_{MAX}^{-1} .

borada recentemente por Bale e Schmidt²⁷. Segundo estes pesquisadores a função de correlação $g(r)$, para uma estrutura porosa com geometria fractal pode ser escrita como:

$$g(r) = 1 - C.r^{3-D}/[4.c(1-c)V], \quad (70)$$

onde C corresponde à constante da fractalidade discutida na equação (68), c à concentração volumétrica dos poros e V ao volume da amostra. Utilizando-se a expressão geral da intensidade de espalhamento de raio-X, produzida por poros (equação (60)), e aplicando-se o teorema de Erdelyi's para expansão assintótica da integral de Fourier, Bale e Schmidt²⁷ obtiveram a seguinte equação aproximada para a intensidade de espalhamento, produzido por um material carbonoso contendo porosidade com geometria fractal:

$$I(h) \approx \pi C \delta^2 I_m \Gamma(5-D) \cdot \text{sen} [\pi(D-1)/2] / h^{4-D}. \quad (71)$$

De acordo com esta equação, $I(h)$ é proporcional a $h^{-(4-D)}$. Conforme a definição da dimensão de fractal, feito na seção anterior para uma superfície lisa, tem-se que $D = 2$, portanto neste caso, a equação (71), passa a apresentar um comportamento de acordo com a lei de Porod, considerando-se inclusive, que o valor de C neste caso é correspondente à área da superfície específica S . Além disso de acordo com a equação (68), pode-se obter a distribuição do tamanho dos poros existentes na amostra.

Conforme a condição da validade da lei de Porod, isto é $h.R \gg 1$, e também da expressão que relaciona o tamanho médio dos

poros com a posição onde o comportamento potencial da curva de espalhamento se inicia, isto é, para $h_{min}.R > 3,5 \cdot 10^1$, pode-se estimar a ordem de grandeza da dimensão média dos poros.

Utilizando-se este formalismo, Bale e Schmidt⁹⁷ determinaram a dimensão de fractal dos poros de um carvão, ajustando-se a curva teórica da forma

$$I(h) = B + C.h^{-D} \quad , \quad (72)$$

onde B é uma constante que representa a contribuição da radiação de fundo, à curva experimentalmente obtida, encontrando o valor de $D=2,56 \pm 0,03$, isto é, a curva apresentou-se proporcional a $h^{-3,44 \pm 0,03}$.

Sinha e colaboradores¹⁰⁰, ao desenvolverem a equação da intensidade de espalhamento de neutrons produzido por agregados de sílica com geometria fractal, encontraram uma expressão diferente da acima descrita. Entretanto de acordo com os argumentos de Bale e Schmidt, objetos fractais não produzem espalhamentos idênticos aos poros fractais, e sugerem ainda, que um sistema composto de poros polidispersos pode ser interpretado por meio da superfície fractal.

Num trabalho recentemente realizado por Rojanski e colaboradores⁹³, utilizando diversas técnicas de determinação da porosidade em sílica, inclusive a de SAXS, observaram que quando a irregularidade superficial dos poros atinge o seu limite máximo, isto é $D=3$, a curva de espalhamento que, deveria ser propor-

cional a h^{-3} , apresenta uma perfeita concordância com a lei de Porod, isto é, proporcional a h^{-4} . Esta aparente discordância entre a teoria desenvolvida por Bale e Schmidt, com o resultado experimental, é explicada como sendo devido à escolha inadequada da função de correlação $g(r)$ da equação (70), que se reduz ao valor unitário para $D = 3$. Consequentemente, a intensidade será proporcional a h^{-4} , tanto para $D=2$ como para $D=3$.

A equação da proporcionalidade:

$$I(h) \propto h^{-(4-D)},$$

supõe a existência de rugosidades superficiais ou de poros com dimensões compreendido entre 0 e ∞ . Assumindo que existe um limite superior das dimensões das rugosidades ou dos poros, da ordem de ξ , Rojanski e colaboradores²⁶ determinaram que a distribuição das dimensões dos objetos espalhadores é dada por $g(r).e^{-r/\xi}$. Com esta nova função de distribuição, obtiveram a seguinte equação da intensidade:

$$I(h) = \pi I_e \delta^2 \left[\frac{8c(1-c)V\xi^3}{(1+h^2\xi^2)^2} - \frac{C \Gamma(5-D)\xi^{5-D} \sin(5-D)\tan^{-1}h\xi}{h(1+h^2\xi^2)^{(5-D)/2}} + B \right], \quad (73)$$

onde ξ = comprimento de correlação,

B = constante para diminuir a flutuação na intensidade produzida por estruturas de tamanho menor que alguns Angstroms,

I_e = intensidade espalhada por um elétron,

δ = densidade da matriz que contem os poros com densidade zero,

V = volume da amostra,

c = fracção volumétrica ocupada pelos poros e

C = constante característica do contorno de poros .

Dessa maneira, a curva de espalhamento é proporcional a $h^{-(4-D)}$ e a h^{-4} , quando $D = 2$ ou $D = 3$ e $2 < D < 3$, respectivamente.

A equação deduzida por Bale e colaboradores⁹⁷, implica no comportamento linear dos gráficos de $\log I(h)$ versus $\log h$. A equação proposta por Rojanski e colaboradores⁹⁸, implica por sua vez no comportamento linear de gráfico de $\log I(h)$ versus $\log h$ na região de h maiores, e em uma saturação, como a mostrada na figura 18, para h menores. Um ajuste da função proposta com, os valores experimentais de intensidade de espalhamento, permite o cálculo de ξ e de D . O valor de h associado à transição da região "fractal" ($I(h) \propto 1/h^{(4-D)}$) à região "euclideana" $h < 1/\xi$, é denominado de "cross over".

Assim sendo, quando a curva de espalhamento de raio-X obtida, for proporcional a h^{-x} , com x tendo um valor não inteiro, pode-se assumir, em princípio, que o objeto espalhador apresenta uma geometria fractal, mas quando x for igual a um número inteiro isto é igual a 4, não é adequado afirmar quanto a fractalidade ou não do espalhador, até a obtenção da confirmação desta por meio de outras técnicas de medidas.

2.2.6.2.6 - Correspondência entre a Teoria dos Fractais e a

Teoria Clássica

Um sistema poroso fractal pode ser considerado, classicamente como formado por um conjunto de partículas (poros), as quais apresentam uma certa distribuição de tamanhos ou rugosidades interfaciais. O parâmetro R_g , quando determinado para um conjunto de partículas com tamanho variado, dá um peso maior às partículas maiores²⁰. Portanto, o raio de giro R_g da lei de Guinier, equivale aproximadamente ao parâmetro ξ da teoria fractal.

A região de altos ângulos é descrita com a mesma equação $I(h) \propto h^{-4}$, em ambos os casos, se a curva for obtida para valores suficientemente grandes de h ($h_{max} > 1/t$). Nas medidas experimentais de um sistema que apresente o valor de t tendendo a zero, o valor de h_{max} não pode ser atingido.

Nos sistemas porosos que apresentam interfaces lisas, ou uma distribuição de tamanhos com $t > 1/h_{max}$, a teoria fractal conduz a um resultado idêntico ao da teoria clássica (lei de Porod).

2.2.6.3 - Procedimentos Experimentais

As medições de espalhamento das amostras de coque de lignina foram efetuadas em duas etapas. A primeira com a utilização dos equipamentos do Laboratório de Cristalografia do Insti-

tuto de Física e Química de São Carlos (IFQSC), e a segunda com a radiação proveniente do sincrotron, do Laboratoire de L'Utilization de Rayonnement Electromagnetique (LURE) da Universidade de Paris - França*.

2.2.6.3.1 - Primeira etapa

As experiências no IFQSC foram efetuadas mediante a utilização do sistema de medidas de SAXS da Rigaku. As posições das fendas de colimação, da amostra e do detector, são mostradas esquematicamente na figura 19. Utilizou-se a radiação proveniente de um tubo convencional de raio-X, com anti-catodo de cobre, monocromatizado por meio de um filtro de Ni. A detecção da radiação espalhada foi feita mediante a utilização de um detector sensível à posição acoplado a um multicanal. O registro da intensidade em função do canal foi feito por meio de um "teletype", o qual foi transformado numa função $J(h)$ versus h , sendo:

$$h = 4 \sin(\epsilon/2) / \lambda = 2\pi\epsilon, \quad (74)$$

determinando-se a relação existente entre o ângulo de espalhamento e o número de canal correspondente.

A intensidade de espalhamento, obtida das amostras do coque de lignina, foi corrigida quanto ao fator de intensidade direta J_0 , atenuação da amostra A_{amo} , espalhamento parasito $J_{par}(h)$, e também pelo tempo de exposição, que de acordo com a intensidade de espalhamento de cada amostra foi variado. A equa-

*As experiências de SAXS no LURE foram efetuadas pelo Dr Aldo F. Craievich

Figura 19 - Esquema do arranjo experimental para as medi-
das de SAXS do Instituto de Física e Química
de São Carlos:

RX = fonte de raio-X;

F1 e F2 = fendas de colimação horizontal;

F2' = fenda de colimação vertical;

F3 = fenda eliminadora de espalhamentos parasitos
produzidos por F1 e F2;

A = filtros de níquel ou de alumínio;

S = amostra em forma de disco;

SV = sistema de vácuo;

BS = "beam stop";

DSP = detetor sensível à posição;

I_0 = feixe incidente;

I' = feixe direto transmitido;

I = feixe espalhado;

ϵ = ângulo de espalhamento.

ção geral utilizada para a correção destes fatores é:

$$j(h) = 10,18 \frac{\Delta t_1}{\rho x I_0} \left[\frac{A}{\Delta t_2} J(h) - \frac{1}{\Delta t_2} J(h) \right] \quad (75)$$

onde ρ é a densidade aparente e x a espessura da amostra.

A determinação da intensidade do feixe direto foi feita medindo-se a intensidade de radiação à um ângulo de espalhamento zero, retirando-se o "beam stop" da sua posição. Para que o detector não fosse danificado, esta determinação foi feita, operando-se o transformador do gerador na potência mínima, isto é, a 20 kV e 10 mA, além da colocação de filtros de alumínio, com valores de atenuação adequados, entre a fonte e o detector.

A normalização da intensidade medida, para a potência do gerador normalmente utilizada para a realização de medições com a amostra, foi feita determinando-se a intensidade espalhada por uma amostra de carbono vítreo a um ângulo fixo, operando-se a fonte a potência mínima e outra a potência de realização de experimentos. A equação para o cálculo da intensidade do feixe direto é, portanto :

$$J_{0,40k} = J_{0,20k} \times A \times F_{h,40k}(h) / F_{h,20k}(h), \quad (76)$$

onde A é o fator de atenuação dos filtros de alumínio e $F_{h,xk}(h)$ é a intensidade de espalhamento medida a ângulo correspondente à h para o carbono vítreo.

Como o feixe de raio-X não foi colimado de maneira a apresentar uma secção puntiforme, e sim uma secção retangular, é

necessário corrigir a curva quanto ao perfil vertical do feixe direto. Porém, o resultado de uma análise qualitativa das curvas obtidas, mostrou uma alta intensidade de espalhamento na região de baixos ângulos, e uma baixa intensidade na região de altos ângulos, o que dificulta uma análise completa e precisa. Havendo a possibilidade de se efetuar estas experiências com a utilização dos equipamentos do LURE, optou-se em realizar as análises completas das curvas obtidas com a radiação síncrotron.

2.2.6.3.2 - Segunda etapa -----

O complexo de laboratórios, da Física de Alta Energia da Universidade de Paris, está esquematicamente ilustrado na figura 20. O acelerador linear LINAC fornece feixe de elétrons e pósitrons para os anéis de armazenamento ACO e DCI.

O anel denominado de DCI, onde as experiências para o presente trabalho foram realizadas, possui dois portos de captação de radiação síncrotron, onde estão construídos vários laboratórios denominados de cabanas. Cada uma destas cabanas está equipada de sistemas de medição para efetuar diferentes tipos de experimentos, conforme indicado na figura 20.

As medições de SAXS dos coques de lignina foram efetuadas no laboratório C-7. Este sistema de medida, mostrado nas fotos das figuras 21 e 22, consiste de um monocromador de cristal duplo, fendas colimadoras (horizontal e vertical), porta amostra,

Figura 20 - Esquema dos aceleradores e do L.U.R.E. do Instituto de Física de Alta Energia da Universidade de Paris.

Figura 21 - Ilustração do sistema de medidas de SAXS do L.U.R.E. (sistema de captação e colimação do feixe).

Figura 22 - Ilustração do sistema de medidas de SAXS do L.U.R.E. (porta amostra e detetor sensível à posição)

"beam stop", e detector sensível a posição. O sistema eletrônico de controle da parte móvel do sistema de medida, e o complexo de aquisição e análise dos dados, constituídos de um multicanal, interfaces e um microcomputador com impressora gráfica, se encontram instalados na parte externa da cabana.

A radiação proveniente de um anel de armazenamento de elétrons é produzida pela desaceleração do feixe eletrônico, quando é provocado um movimento curvilíneo. A desaceleração ocorre de maneira contínua e a radiação produzida apresenta um espectro branco abrangendo um intervalo de comprimentos de onda bastante largo. Do espectro contínuo de radiação, pode ser escolhida e obtida uma radiação monocromática com o comprimento de onda desejado, mediante o ajuste do monocromador. O comprimento de onda escolhido, para as experiências, foi de $1,608 \text{ \AA}$.

O ajuste das fendas horizontais e verticais permitiram obter um feixe com perfil puntiforme, o que torna dispensável a correção da curva obtida por perfil do feixe direto.

As curvas de espalhamento foram obtidas em duas etapas, devido às características de espalhamento destes materiais, verificados nas experiências preliminares efetuadas com o sistema convencional no IFQSC. A região interna da curva que apresenta alta intensidade foi medida colocando-se um filtro de alumínio, e a região externa, sem o filtro. Obteve-se assim uma curva descontínua, como nos casos das medidas de difração de raio-X, a alto ângulo, anteriormente descritas.

Todas as curvas de espalhamento foram corrigidas quanto à descontinuidade, de forma semelhante à correção feita nos diagramas de difração a alto ângulo, e também por outros fatores, de maneira semelhante às das curvas experimentais obtidas na primeira etapa.

Os valores da atenuação das amostras, que nem todos foram os mesmos utilizados na primeira etapa, foram calculados mediante a utilização do coeficiente linear de absorção, obtido por meio da equação de Lambert Beer, aplicada aos dados obtidos na primeira etapa. Além disso, este fator foi corrigido quanto à sua variação em função do comprimento de onda do raio-X, utilizado, que diferiram nas duas etapas. Esta correção foi feita pela equação:

$$\mu_{Si} = \mu_{Cu} \cdot \lambda_{Si}^3 / \lambda_{Cu}^3, \quad (77)$$

onde μ_{Si} e μ_{Cu} são os coeficientes de absorção linear para a radiação de sincrotron e de cobre, respectivamente.

Os valores da intensidade de espalhamento em função do ângulo de espalhamento obtidos para cada amostra analisada, foram transformados em gráficos com escalas adequadas para serem analisados, conforme as teorias descritas na seção anterior.

2.2.7 - Espectrofotometria de Absorção na Região do

Infravermelho

2.2.7.1 - Considerações Gerais

A radiação infravermelha é também, como o raio-X, uma onda eletromagnética composta de um campo elétrico com o seu vetor orientado na direção perpendicular à da sua propagação, variando o seu módulo em função do tempo. A frequência de variação do campo elétrico é menor que do raio-X, de maneira que o comprimento de onda desta radiação se encontra na faixa espectral de $7,8 \times 10^4 \text{ \AA}$ a $8,3 \times 10^4 \text{ \AA}$. Isto significa que a energia do fóton correspondente é muito menor para a radiação infravermelha do que para o raio-X. Esta radiação de baixa frequência, tem aplicação em estudos de ligações químicas presentes em materiais, principalmente nas moléculas orgânicas ou organo-metálicas.

A aplicação desta técnica baseia-se na existência de diversos modos de variação das posições relativas de um átomo ou de um conjunto de átomos, pertencentes a uma estrutura molecular polimérica, com uma frequência natural comparável à frequência de oscilação do campo elétrico da radiação infravermelha. A um conjunto de átomos, pode-se associar a presença de um dipolo elétrico, produzido pela distribuição anisotrópica das cargas eletrônicas, o qual ao acoplar-se com o campo elétrico da radiação incidente, leva os átomos do estado fundamental ao estado

excitado.

O fenômeno de acoplamento do campo elétrico da radiação incidente com o dipolo do conjunto de átomos é um fenômeno de transferência de energia. Sendo assim, o feixe de radiação infravermelho, ao encontrar-se com o alvo composto de átomos com frequência natural ressonante, é parcial ou totalmente absorvido. Por outro lado o fenômeno de passagem do conjunto de átomos, do estado fundamental para um estado excitado, é quantizado. Isto significa que se for medida a intensidade do feixe monocromático incidente e a do feixe transmitido através da amostra, em função do comprimento de onda ou da frequência, haverá frequências discretas em que a relação $I_t(\nu)/I_0(\nu)$ é menor. A variação no quociente entre a intensidade transmitida e a incidente, em função do comprimento de onda ou ainda em função do número de onda, é o espectro de absorção ótica do material.

O espectro de absorção ótica na região do infravermelho traz, portanto, informações referentes à estrutura das ligações químicas dos conjuntos atômicos presentes no material. Dessa maneira, é possível, em alguns casos, identificar os elementos atômicos, ou a maneira na qual eles se encontram ligados.

Um dos tipos de material, extensivamente estudados por esta técnica, é o dos polímeros. A justificativa do grande interesse nestes estudos, está na simplicidade relativa dos espectros obtidos, pelo fato deste tipo de material apresentar unidades repetidas, que absorvem as ondas de mesma frequência. Além

disso, existe a regra de seleção, que limita o grau de liberdade de vibrações, o que restringe o número de bandas no espectro obtido.

A análise qualitativa do espectro de absorção do infravermelho, de materiais poliméricos, consiste na identificação dos grupos funcionais e na determinação das suas posições relativas, através da associação dos modos vibracionais com as posições espectrais das bandas de absorção. Uma análise quantitativa pode ser realizada, baseando-se na lei de Lambert-Beer, que estabelece a relação entre a concentração do composto e a quantidade de radiação absorvida, por meio da equação:

$$\log \frac{I}{I_0} = - a.c_1.d ,$$

onde I_0 = intensidade da radiação incidente,

I = intensidade da radiação transmitida,

c_1 = concentração do componente 1 em g/l ,

d = espessura da amostra,

a = coeficiente linear de absorção da amostra.

A lignina, como já mencionado, apresenta uma estrutura amorfa, significando que as unidades monoméricas se encontram distribuídas e ligadas de maneira aleatória. Isto impossibilita a interpretação do seu espectro de absorção por meio da teoria de grupo. A identificação das bandas de absorção deste material é feita de maneira empírica, mas com confiabilidade razoável, uma vez que ela é feita de maneira correlacionada com os resultados de análises de outras técnicas.

Segundo uma revisão bibliográfica bastante detalhada efetuada por Hergert¹¹⁴, a maioria dos tipos de lignina, e seus derivados, já se encontram caracterizados em termos de espectroscopia infravermelha, com devidas identificações das bandas apresentados por cada um dos tipos de lignina e dos seus derivados.

No presente trabalho, como o esforço foi concentrado na elucidação da variação estrutural e das propriedades físicas do coque obtido a partir da lignina, não foi feito um estudo detalhado quanto ao aspecto da variação dos constituintes monoméricos da molécula original. Assim, não serão efetuadas considerações teóricas detalhadas, tampouco uma revisão bibliográfica completa, pois esta técnica foi utilizada, de maneira comparativa, para elucidar a eventual presença de um arranjo molecular orgânico na lignina tratada a diferentes temperaturas.

A seguir serão descritos o equipamento e o procedimento de confecção das amostras utilizadas para a obtenção de espectros.

2.2.7.2 - Procedimentos Experimentais

As medidas espectrofotométricas de absorção na região de infravermelho, da lignina tratadas a temperaturas inferiores a 1000° foram efetuadas com a utilização do 283B Infra-red Spectrometer da Perkin Elmer, na região espectral compreendida entre 200 e 4000 cm^{-1} (2,5 e 50 μm).

As amostras, para a realização destas medições, foram preparadas mediante a confecção de pastilhas de brometo de potássio, contendo 0,1 % do material a ser estudado, pulverizado a uma granulometria menor que 37 μm .

Com o intuito de aumentar a proporção entre o sinal e "back ground", os espectros das amostras tratadas termicamente, foram obtidos mediante a colocação de uma amostra do coque tratado a 2400°C, no caminho ótico do feixe de referência do espectrômetro. Esta amostra de referência foi confeccionada de maneira análoga ao já descrito, porém com uma porcentagem menor do material (0,01%), em relação ao brometo de potássio.

2.2.8 - Resistividade Elétrica

2.2.8.1 - Considerações Gerais

Os átomos de carbono, presentes num mesmo plano basal de uma estrutura grafítica ou turbostrática, se encontram fortemente ligados através das ligações σ dos elétrons em orbitais sp^2 . A mobilidade desses elétrons ao longo do plano é muito restrita, a ponto de conferir ao material, se constituído somente destas ligações, resistividade elétrica da ordem de $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ¹¹⁵.

A ligação atômica responsável pela coesão dos planos basais é do tipo π , com elétrons em orbitais tipo p_z . Essas ligações são fracas comparadas com as do tipo σ , e os elétrons participantes possuem maior mobilidade. Devido a esta característi-

ca são estes elétrons que se comportam como portadores de carga na condução elétrica de materiais carbonosos.

A assimetria da ordenação estrutural e das ligações atômicas dos materiais carbonosos dão origem às características anisotrópicas das propriedades físicas como a de transporte e transferência de cargas. A resistividade elétrica de um grafite altamente cristalino, medida na direção paralela ao plano basal, é da ordem de $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, enquanto que medida na direção perpendicular a estes planos é da ordem de 10^{-2} a $1,0 \Omega \cdot \text{cm}^{11a}$.

Nos materiais carbonosos poliméricos, a variação nos valores da resistividade elétrica é associada a diversos parâmetros, que variam simultaneamente com o tratamento ao qual o material é submetido. As três classes de porosidade do material, por exemplo, influenciam nas propriedades elétricas, criando barreiras de potencial de amplitude variada entre as matrizes condutoras do material. Esta matriz condutora, por sua vez, pode também variar nas suas propriedades de transporte de acordo com a sua ordenação estrutural.

Estudos detalhados, sobre o mecanismo envolvido na condução elétrica de materiais carbonosos, com estrutura grafítica e turbostrática, têm sido efetuados, medindo-se a resistividade elétrica destes materiais em função da temperatura da medição. Os mecanismos propostos são controvertidos principalmente em termos da transferência de cargas entre partículas, entre as quais pode haver a existência de poros¹¹⁷⁻¹¹⁹.

O presente trabalho não se dispôs a discutir ou a formular modelos de mecanismo de condução elétrica, mas sim, a obter dados sobre a propriedade elétrica dos coques de lignina a temperatura ambiente. Pois, estes dados servem de base para o estudo da obtenção do grafite sintético e para a otimização das suas propriedades físicas.

O método utilizado, para a determinação das resistividades elétricas de todas as amostras, será a seguir detalhado.

2.2.8.2 - Procedimentos Experimentais

As medidas da resistividade elétrica, das amostras tratadas a temperaturas igual ou superiores a 1000°C, foram feitas pelo método de quatro pontos. Utilizou-se para estas medições um sistema, esquematicamente mostrado na figura 23, composto de uma fonte de corrente contínua (DC Precision Current Supply - 2854 - Yokogawa Electric Works) e de um medidor de diferença de potencial elétrico (Digital Multimeter-8860A - Fluke). Para se obter a máxima reprodutibilidade dos resultados, foi projetado e construído um porta-amostra, que permite a colocação da amostra, com facilidade, mantendo-se constante a sua posição em relação aos eletrodos.

As amostras não sofreram nenhum preparo especial para a realização destas medidas, e portanto, foi necessário introduzir-se um fator de correção na expressão do cálculo da resistividade,

**Figura 23 - Esquema do arranjo experimental para as medi-
das da resistividade elétrica, com o método de
quatro pontos:**

A = fonte de corrente contínua;

V = milivoltímetro.

devido a forma circular da amostra. O valor da correção foi determinado como sendo 0,88, através da comparação entre os valores da resistência elétrica da amostra, em forma de disco, e o da mesma amostra reduzida à forma de bastão com secção retangular, por meio de desbaste das periferias opostas do disco. Desta maneira a resistividade elétrica foi determinada utilizando-se a seguinte equação:

$$\rho_{\pm} = \frac{V_m \cdot D \cdot E}{I \cdot L} \cdot 0,78, \quad (78)$$

onde:

V_m = voltagem medida em mV,

I = corrente elétrica induzida, em mA,

D = diâmetro do disco,

E = espessura do disco e

L = distância entre os eletrodos de medida da queda de potencial.

As medidas de resistividade elétrica, das amostras tratadas a temperaturas inferiores a 1000°C, foram efetuadas por meio do método de dois pontos, utilizando-se o Megaohmmeter da Yokogawa. Este procedimento, tornou-se necessário, devido aos valores de resistividade destes materiais serem superiores ao limite máximo da capacidade de operação dos aparelhos utilizados para a medição pelo método de quatro pontos.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Variações da Estrutura e das Propriedades Físicas e Químicas em Função da Temperatura do Tratamento Térmico

3.1.1 - Análises Químicas

3.1.1.1 - Análise imediata da lignina original

A lignina estudada no presente trabalho é um material higroscópico e relativamente puro apresentando baixo teor de cinzas, mas alto teor de enxofre devido ao seu processo de obtenção.

Além da análise química da lignina original, que foi feita pela FTI, realizou-se uma análise completa deste material após o seu recebimento. Os resultados obtidos encontram-se listados na Tabela I.

Conforme este resultado, verifica-se que o material contém um alto teor de materiais voláteis e um teor de carbono fixo da ordem de 35 %, o que permite prever um rendimento da mesma ordem na carbonização deste material. Pode-se prever também que durante a sua carbonização e grafitização, ocorra um aumento no teor de carbono fixo e uma diminuição no teor de outros elementos presentes.

Tabela I : Resultados das análises químicas da lignina e dos coques tratados termicamente a diferentes temperaturas.

Análises (%)	Temperatura de Tratamento Térmico (°C)					
	TA	700	1000	1500	2000	2600
Umidade	11,57	1,45	2,23	0,33	0,14	0,14
Mat.Vol.	51,98	5,83	3,58	0,41	-	-
Cinzas	0,70	4,63	3,75	3,84	2,06	-
C.Fixo	35,75	88,09	90,44	95,42	97,80	99,86
Enxofre	1,65	0,66	0,72	0,68	0,18	-
Si	0,01	<0,001	<0,001	-	-	-
Ca	0,236	0,698	0,574	0,598	0,420	-
Fe	0,312	0,668	0,672	0,664	0,352	-
Mn	0,005	0,012	0,014	0,013	<0,001	-
Mg	0,016	0,028	0,037	0,029	0,001	-
Ni	0,011	0,027	0,031	0,032	0,014	-
V	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	-
Zn	<0,001	0,003	0,001	<0,001	<0,001	-
Cu	0,002	0,006	0,006	0,003	<0,001	-
K	0,002	0,018	0,014	0,016	0,001	-

(-) : menor que o mínimo detectável

3.1.1.2 - Análise imediata dos coques

Os resultados da análise imediata dos coques de lignina obtidos mediante tratamentos térmicos a diferentes temperaturas estão mostrados na Tabela I.

Analisando-se comparativamente os valores do teor de umidade dos diferentes tipos de coques, observa-se que :

a) ocorre um aumento no seu valor até a temperatura de 1000°C;

b) ocorre uma diminuição no seu valor para tratamentos a temperaturas superiores a 1000°C.

A capacidade de absorção de água deste material não é um parâmetro de relevância no contexto da sua aplicação para a fabricação de grafites sintéticos. Entretanto, o seu valor é um parâmetro importante na determinação dos teores de materiais voláteis, de cinzas e de carbono fixo, pois estes valores são determinados pela diferença na variação da massa entre diversos estágios de queimas da amostra, conforme descritos no capítulo precedente.

A variação nos valores do teor de materiais voláteis, em função da temperatura dos tratamentos térmicos, apresentou um comportamento previsível, pois diminuiu gradativamente com o aumento da temperatura. Conforme os valores da Tabela I, pode-se prever que o coque obtido apresenta-se isento de materiais voláteis, quando é tratado a pelo menos 2000°C.

Analisando-se comparativamente os valores do teor de cinzas das amostras de lignina original e dos coques obtidos a diferentes temperaturas, observa-se que:

a) ocorre uma variação positiva, relativamente alta, para temperaturas baixas de tratamento ($T < 500^{\circ}\text{C}$);

b) ocorre uma variação negativa, entre as amostras tratadas a 500 e 1000°C ;

c) ocorre uma variação positiva entre as amostras tratadas a 1000 e 1500°C ;

d) ocorre uma variação negativa para tratamentos a temperaturas superiores a 1500°C , até tornar-se, a 2600°C , indetectável pelo método de análise utilizado.

O comportamento descrito no item (a), é explicado como sendo devido a volatilização de elementos inorgânicos, que compõem as cinzas, em proporções bem menores que a volatilização de outros materiais, como as moléculas orgânicas de baixo peso molecular. Isto acarreta na diminuição da massa da amostra como um todo, maior que a diminuição da massa dos elementos constituintes das cinzas.

A segunda etapa da variação no teor de cinzas, entre 500 e 1000°C , representa uma diminuição efetiva de $0,83\%$ e pode ser associada à volatilização de moléculas organometálicas, também de baixo peso molecular.

O aparente aumento no teor de cinzas entre as amostras

tratadas a 1000 e 1500°C, considerando-se o decréscimo da massa da amostra por perda de materiais voláteis, representa uma diminuição efetiva de 0,13 %. Isto mostra que o resultado obtido não é absurdo, do ponto de vista de uma possível criação ou contaminação da amostra por elementos inorgânicos, durante o tratamento térmico a temperatura de 1500°C. Porém, verifica-se que a variação real deste parâmetro no intervalo 1000 a 1500°C foi muito pequena, mostrando a ineficiência destes tratamentos para a purificação deste material.

A última etapa de tratamentos térmicos, isto é, a temperaturas superiores a 1500°C, diminui o teor de cinzas até torná-lo indetectável para materiais tratados a 2600°C. Isto mostra que, a purificação deste coque, através de tratamentos térmicos, só é eficiente a temperaturas elevadas ($TTT > 1500^{\circ}\text{C}$).

Um fator determinante do rendimento da coqueificação de um material orgânico é dado pelo teor de carbono fixo, que é determinado pela diferença da massa inicial da amostra e da soma dos teores de umidade, de materiais voláteis e de cinzas. Assim sendo, nesta análise, só é considerado o elemento de carbono que efetivamente está ligado de maneira a constituir uma matriz carbonosa, não levando em consideração os que compõem as moléculas volatilizáveis até a temperatura em que é realizada a análise.

A análise da variação do teor de carbono fixo em função da temperatura dos tratamentos térmicos, mostra que, com o aumento da temperatura, a composição química do material, partin-

do-se de um valor da ordem de 35%, atinge um valor próximo do rendimento máximo, isto é, 100% em carbono. Isto indica que, quando a lignina é tratada a 2600°C, sob atmosfera inerte, pode-se obter um coque de alta pureza química.

3.1.1.3 - Análise dos elementos de impurezas

Uma análise qualitativa do teor de cada elemento de impureza contido nas amostras tratadas a diferentes temperaturas, foi efetuada mediante a determinação da intensidade relativa dos picos de fluorescência de raio-X, de cada elemento e em cada amostra. Os valores assim obtidos se encontram listados na Tabela II.

A análise comparativa entre os valores desta tabela indica que as amostras tratadas até a temperatura de 1700°C, não apresentam uma diminuição representativa no teor de cada impureza. O decréscimo das intensidades de todos os picos de fluorescência pode ser verificado em amostras tratadas a temperaturas superiores a 1700°C. Este resultado é concordante com os da análise imediata do teor de cinzas.

A análise elementar quantitativa do teor de enxofre e de impurezas contidas nas cinzas foram também efetuadas. Os resultados obtidos se encontram listados na Tabela I. Estes valores mostram que o material, mesmo após a sua carbonização, contém em proporções elevadas os elementos enxofre, cálcio e ferro.

Tabela II - Intensidade relativa dos picos de fluorescência de raio-X dos elementos de impurezas inorgânicas encontradas na lignina e nos coques tratados termicamente a diferentes temperaturas.

Impureza	Temperaturas dos Tratamentos Térmicos (°C)						
	TA	1000	1400	1700	2000	2200	2400
Mo	12,0	15,0	17,0	15,0	15,0	16,0	19,0
Zn	11,0	2,0	3,0	2,0	2,0	-	-
Cu	14,0	16,0	9,0	6,0	7,0	3,0	1,0
Ni	3,0	7,0	5,0	5,0	-	-	-
Fe	17,0	37,0	34,0	41,0	3,0	-	-
Ti	1,0	3,5	2,0	5,0	9,0	10,0	13,0
Ca	>>100	>>100	>>100	>>100	>100	12,0	3,0
Si	2,0	2,0	9,0	8,0	5,0	-	-
P	31,5	31,0	20,0	16,0	14,0	-	-
S	>>100	90,0	50,0	15,0	8,0	-	-
Cl	1,5	7,0	5,0	10,0	10,0	-	-
K	95,0	94,0	>100	>100	>100	-	-
Al	-	5,0	11,0	18,0	20,0	-	-

O enxôfre é proveniente, principalmente, do processo de obtenção, ou seja, da hidrólise da madeira com o ácido sulfúrico. Todos os outros elementos são provenientes da constituição natural das árvores e de uma possível contaminação inserida no próprio processo (ácido sulfúrico, grau comercial).

Verifica-se através destas análises que a maioria das impurezas são retiradas gradativamente com o aumento da temperatura do tratamento térmico, tornando-se ausentes, para temperaturas igual ou superiores a 2600°C.

3.1.2 - Caracterização Física

Os valores médios da massa, volume, densidade aparente e "macroporosidade" das amostras tratadas a diferentes temperaturas estão mostrados na Tabela III. Calculou-se a variação percentual destes parâmetros, pela expressão:

$$\text{Var (\%)} = (X_f - X_i) / X_i ,$$

onde X_i representa o valor inicial e X_f o valor final do parâmetro físico em consideração (massa, volume, densidade aparente ou "macroporosidade"). Construiu-se, através dos valores obtidos, os gráficos da variação dos parâmetros físicos do coque em função da temperatura do tratamento térmico.

As curvas obtidas, representadas na figura 24, mostram comportamentos característicos para determinadas faixas de temperatura de tratamentos térmicos, que são:

Tabela III : Resultados da caracterização física (massa, volume, densidade aparente, densidade "real" e porosidade "macroscópica") da lignina e dos coques tratados termicamente a diferentes temperaturas.

TTT* (°C)	massa (g)	volume (cm ³)	D _{ap} (g/cm ³)	D _r (g/cm ³)	porosidade (%)
TA	1,297	1,18	1,10	-	-
300	1,115	1,10	1,02	1,46	30,5
400	0,843	0,85	0,99	1,56	36,2
500	0,733	0,75	0,97	-	-
600	0,668	0,70	0,96	1,66	42,2
700	0,629	0,65	0,98	-	-
800	0,610	0,58	1,06	1,76	39,8
1000	0,610	0,56	1,09	1,82	40,0
1400	0,564	0,53	1,06	1,82	41,7
1700	0,560	0,53	1,05	1,82	42,3
2000	0,560	0,52	1,07	1,85	42,2
2400	0,520	0,45	1,16	1,90	38,9
2600	0,500	0,43	1,18	1,92	38,7

*T Temperatura de Tratamento Térmico

Figura 24 - Curva da variação da massa (A), do volume (B), da densidade aparente (C) e os valores da "macroporosidade" (D) em função da temperatura do tratamento térmico.

a) temperatura ambiente a 600°C: variação negativa da massa, do volume e da densidade aparente, e uma variação positiva da "macroporosidade";

b) 600 a 1000°C: variação positiva da densidade aparente e negativa da "macroporosidade", em relação aos valores atingidos na primeira etapa;

c) 1000 a 1700°C: variação negativa da densidade aparente e positiva da "macroporosidade", em relação aos valores atingidos na segunda etapa;

d) 1700 a 2600°C: variação positiva da densidade aparente e negativa da "macroporosidade", em relação aos valores atingidos na terceira etapa.

As variações observadas nas primeiras duas etapas dos tratamentos térmicos são também observadas durante a pirólise da madeira^{117,120}. A perda de massa, que ocorre na primeira etapa do tratamento térmico, pode ser associada à perda de materiais voláteis. Conforme os resultados apresentados na seção anterior, a diminuição de materiais voláteis entre a lignina original e o coque obtido a 500°C, é da ordem de 45 %, e esta perda de massa não é compensada pelo encolhimento volumétrico da amostra nesta fase do tratamento, o que significa a criação de novos poros o que causa o decréscimo, relativamente, acentuado da densidade aparente do material.

O aumento do valor da densidade aparente, e a diminui-

ção do valor da "macroporosidade", ocorridos na segunda etapa do tratamento térmico são provenientes de um encolhimento volumétrico maior em relação à perda de massa ocorrida nesta etapa.

A terceira etapa apresenta uma nova variação negativa na densidade aparente, que é provocada pela perda de materiais voláteis, em proporções relativamente altas, de maneira a não ser compensada pelo encolhimento volumétrico da amostra.

Os tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 1700°C promovem o aumento da densidade do material, causado pelo encolhimento volumétrico que não é compensado pelo processo de volatilização, uma vez que a remoção de materiais voláteis é efetuada a temperaturas inferiores. A variação no teor de cinzas observada nesta etapa, apresenta uma pequena contribuição, uma vez que a massa das cinzas em relação à da amostra é muito reduzida.

A variação na porosidade dos coques de lignina, que é o parâmetro determinante das outras características físicas, é melhor monitorada através da análise morfológica da superfície da amostra, por meio da técnica de microscopia ótica. Os resultados obtidos por esta técnica serão a seguir apresentados.

A densidade "real" destas amostras foram determinadas, e os valores obtidos encontram-se listados na Tabela III. Para uma melhor visualização da variação deste parâmetro em função da temperatura do tratamento térmico, construiu-se o gráfico representado na figura 25.

Figura 25 - Gráfico da densidade "real" do coque de lignina em função das temperaturas dos tratamentos térmicos.

O comportamento desta curva é bastante peculiar, apresentando um rápido aumento inicial até aproximadamente 1000°C, um patamar entre 1000°C e aproximadamente 1700°C, e um novo acréscimo para temperaturas superiores.

Em termos absolutos, o valor da densidade "real" obtido, mesmo para a amostra CL2600 ($d_R = 1,92 \text{ g/cm}^3$), foi inferior ao do coque de petróleo ($d_R = 2,05 \text{ g/cm}^3$). Isto mostra que o coque de lignina é um material com estrutura menos ordenada ou com maior porcentagem de "micro" poros, em relação ao coque de petróleo.

A explicação do comportamento da curva, d_R versus HTT, só é possível mediante a análise da variação estrutural cristalina e da "meso" e "micro" porosidades da matriz.

3.1.3 - Microscopia Ótica de Luz Polarizada

A sequência de figuras 26 a 32, mostram as micrografias obtidas através da microscopia ótica de luz polarizada (MOLP), das superfícies polidas das amostras de coque de lignina, tratadas termicamente a diferentes temperaturas.

Como já mencionado no capítulo anterior, estas micrografias não são capazes de elucidar quanto ao arranjo ou a orientação das regiões cristalinas. Porém, através desta técnica, po-

Figura 26 - Micrografia ótica do coque de lignina tratado termicamente a 300°C (CL300).

pode-se analisar comparativamente as suas variações morfológicas superficiais.

A textura do material tratado, a temperatura relativamente baixa (300°C), mostra que o material apresenta uma compactação razoável, apresentando-se isento de poros de grandes dimensões (figura 26). Nota-se também, nesta micrografia, que o material apresenta uma morfologia constituída de uma matriz com aspecto uniforme, contendo partículas de textura mais lisa e isentas de poros.

Ao se elevar a temperatura de tratamento para 500 e 700°C (figuras 27 e 28), verifica-se que a morfologia do material apresenta grandes modificações. Em primeiro há um aumento na proporção volumétrica ocupada pelos poros, com surgimento de novos poros de dimensões maiores que as dos existentes na amostra tratada a 300°C . Nesta etapa de tratamento térmico, principalmente na amostra tratada a 500°C , a porosidade do material é tal que a sua textura toma um aspecto de pequenas porções de materiais, interligadas em alguns pontos, dispersos aleatoriamente numa matriz vazia. Em segundo, verifica-se que as partículas, anteriormente lisas e isentas de poros, vêm a apresentar porosidade de dimensões menores que as dos poros que circundam a partícula. Esta morfologia mostra claramente a causa da variação negativa da densidade aparente das amostras tratadas nesta faixa de temperatura.

A micrografia da amostra tratada a 1000°C (figura 29),

Figura 27 - Micrografia ótica do CL500.

Figura 28 - Micrografia ótica do CL700.

apresenta uma textura completamente diferente das observadas nas amostras tratadas a temperaturas inferiores. Ela vem a apresentar novamente o aspecto de uma matriz sólida contendo porosidade. Apesar desta transformação, a fração volumétrica ocupada pelos poros continua sendo superior à da amostra tratada a 300°C.

A diminuição da porosidade verificada entre as amostras tratadas a 500 ou 700°C e 1000°C, mostra a ocorrência de uma ordenação da matriz sólida da amostra, provocando um encolhimento volumétrico. Esta ordenação pode ser associada à transformação química do material orgânico para o material carbonoso, uma vez que, até esta temperatura, uma grande parte de materiais voláteis já foram retirados da amostra (Tabela I).

A amostra tratada a 1700°C vem a apresentar uma morfologia novamente mais porosa que a da amostra tratada a 1000°C (figura 30). Porém, a sua matriz sólida não apresenta mudanças na sua textura detectáveis por esta técnica. Portanto, a redução da densidade aparente, verificada nesta etapa de tratamentos térmicos, deve ser proveniente da formação de novos poros, com a perda de materiais voláteis e de cinzas.

As micrografias das amostras tratadas a 2000°C (figura 31) e a 2600°C (figura 32) mostram que nesta última etapa de tratamentos térmicos, ocorre uma coalescência da matriz sólida, eliminando os poros de grandes dimensões. Além disso, na figura 32, observa-se que a matriz sólida da amostra tratada a 2600°C apresenta uma textura bastante homogênea, praticamente

Figura 29 - Micrografia ótica do CL1000.

Figura 30 - Micrografia ótica do CL1500.

Figura 31 - Micrografia ótica do CL2000.

Figura 32 - Micrografia ótica do CL2600.

isenta de partículas de textura lisa, observadas nas amostras tratadas a temperaturas inferiores.

A técnica de análise por MOLP não pode elucidar quanto à estrutura cristalina do material, devido a sua limitação intrínseca, em termos de resolução. Consequentemente, explicações, quanto ao comportamento da curva de densidade "real" em função da temperatura de tratamento térmico, não podem ser obtidas através desta técnica de análise. Porém a rapidez com que a análise pode ser feita, torna a MOLP uma técnica importante na monitoração de variações, tais como a da "macroporosidade".

3.1.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A sequência de figuras 33 a 37 corresponde às micrografias obtidas por MEV, das amostras tratadas a 700, 1000, 1500, 2000 e 2600°C, respectivamente, com magnificação de 2000 vezes. As amostras para esta análise foram previamente preparadas, submetendo-as ao ataque de ácido crômico, para se obter uma superfície que mostre a textura do carbono com estrutura cristalina.

A morfologia da amostra tratada a 700°C (figura 33), se caracteriza por apresentar uma textura hialina, com alguma porosidade distribuída homogeneamente em toda a extensão do campo analisado, indicando que não ocorreu praticamente nenhuma oxidação da sua superfície sob a ação do ácido.

Figura 33 - Micrografia do CL700 obtida através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O aumento da temperatura do tratamento térmico para 1000°C (figura 34) provoca uma transformação parcial da matriz de textura hialina para uma textura irregular. Isto indica que a oxidação se processou de forma parcial, somente nas regiões onde é verificada a presença de material com superfície irregular, supondo-se que esta irregularidade é proveniente da remoção de carbono amorfo.

Este resultado é inesperado, pois das constatações previamente feitas com difração de raio-X, esperava-se que a cristalinidade do material aumentasse com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que reduziria a proporção do material atacado. As explicações, porém, vêm das análises correlacionadas dos resultados obtidos com a utilização de outras técnicas de medidas, as quais serão apresentados no decorrer deste capítulo.

O tratamento térmico a 1500°C produz uma mudança radical na morfologia do coque, como pode ser observada na figura 35. Nesta micrografia não é possível verificar a textura hialina característica dos materiais anteriormente analisados. A matriz é agora composta de partículas desconexas com poros de diversas dimensões, distribuídos em todo o seu volume. Nota-se uma certa semelhança com a micrografia obtida por MOLP, da amostra tratada a 500°C (figura 27), no sentido de que a textura se apresenta como sendo constituída de algumas partículas sólidas distribuídas numa matriz vazia.

A curva da variação da densidade aparente das amostras

Figura 34 - Micrografia do CL1000 obtida através da MEV.

Figura 35 - Micrografia do CL1500 obtida através da MEV.

em função da temperatura dos tratamentos térmicos mostrada na figura 24, apresenta um mínimo no intervalo de temperaturas entre 1000 e 1700°C, aproximadamente. Este mínimo foi associado à criação de "macroporos" observados pela MOLP. Neste mesmo intervalo de temperatura não se pode observar variações apreciáveis na densidade "real" (figura 25). A razão desta invariância não foi possível ser explicada por meio da técnica de MOLP.

Conforme a análise morfológica realizada por meio de MEV, a densidade "real" destas amostras apresenta-se constante, devido à transformação estrutural, à que o material é sujeito nesta faixa de temperatura, estar acompanhada da criações de novos poros na matriz incipiente.

Ao elevar a temperatura do tratamento térmico a 2000°C (figura 36), o material vem a apresentar uma morfologia composta de partículas com irregularidades superficiais de dimensões menores que as observadas na amostra tratada a 1500°C. Além disso, uma análise comparativa, entre a micrografia da amostra CL2000 e CL1500, mostra que no intervalo de temperatura entre 1500 e 2000°C, inicia-se o processo da interconexão das partículas, pelo surgimento de "pontes" de mesma estrutura. O desenvolvimento gradativo das interconexões entre as partículas é observada mediante a comparação da morfologia das amostras CL2000 e CL2600 (figura 37). Estas interconexões ou as coalescências das partículas resultam no encolhimento volumétrico das partículas, o que confere às amostras uma densidade "real" maior.

Figura 36 - Micrografia do CL2000 obtida através da MEV.

Figura 37 - Micrografia do CL2600 obtida através da MEV.

3.1.5 - Espectrofotometria de Absorção na Região do

Infravermelho

Os espectros de absorção ótica do infravermelho obtidos das amostras tratadas a temperaturas de 300, 400, 700 e 1000°C, e da lignina original sem tratamento térmico, estão representados na figura 38.

Os picos e as bandas, do espectro da lignina original, podem ser, na sua totalidade, identificados com os picos de absorção descritos na literatura¹¹⁴, e caracterizados como sendo provenientes das vibrações, das rotações e das torções dos grupos funcionais pertencentes a lignina tipo guaiacil-siringil.

A análise comparativa dos espectros, das amostras tratadas a diferentes temperaturas, mostra que a lignina perde gradativamente os grupos funcionais característicos da sua estrutura molecular. Mas mesmo sendo tratada a 700°C, a lignina ainda conserva parcialmente a sua propriedade espectral.

Este resultado indica que a amostra CL700 ainda possui as características do material precursor, que é uma macromolécula resistente ao ataque por ácidos, explicando, assim, a razão desta amostra apresentar-se isenta de oxidações para a análise por MEV.

O espectro da amostra CL1000 apresenta-se isento de picos característicos da lignina, o que pode ser devido a dois fa-

Figura 38 - Espectros de absorção ótica na região do infravermelho da lignina e dos coques tratados a temperaturas entre 300 e 1000°C.

tores:

a) desaparecimento completo dos grupos funcionais que dão origem aos picos de absorção característicos da lignina, isto é, o material já está totalmente convertido em material carbonoso;

b) transformação parcial do polímero em material carbonoso, que por absorver excessivamente a radiação infravermelha, não permite observar nenhuma estrutura característica de espectro de absorção da lignina.

Conforme as análises morfológicas apresentadas na seção precedente, pôde-se optar pela segunda hipótese, pois a CL1000 apresentou uma textura composta de duas fases: a fase com textura hialina corresponde à morfologia do material precursor e a outra com uma superfície bastante irregular correspondente à do material carbonoso quimicamente atacado.

3.1.6 - Difração de Raio -X

3.1.6.1 - Coques obtidos com tratamentos térmicos a temperaturas inferiores a 1000°C

Os difratogramas de raio-X, obtidos das amostras tratadas termicamente a temperaturas não superiores a 1000°C, com a utilização da radiação K α de cobre, foram corrigidos quanto ao fator de absorção e ao fator de polarização. Após a redução des-

ses diagramas à escala absoluta, a normalização em relação ao fator de espalhamento atômico do carbono utilizando-se o método de Warren-Gingrich⁷⁰, estão representados na figura 39, em função do módulo do vetor do espaço recíproco

$$h = 4 \pi \sin \theta / \lambda , \quad (40a)$$

onde θ é a metade do ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda do raio-X utilizado na experiência.

Estes diagramas apresentam três bandas no intervalo angular medido, que serão denominadas de banda no.1, no.2 e no.3, em relação à posição angular crescente em que elas se apresentam.

Uma análise qualitativa destes diagramas indica que o material é essencialmente amorfo, para este intervalo de temperatura de tratamento térmico. Observa-se também, que com o aumento da temperatura de tratamento, ocorre um pequeno deslocamento na posição do máximo da banda no.1, para região de maior h , significando que a distância interatômica, estatisticamente mais provável de ocorrer no material, diminui em função do aumento da temperatura.

A determinação quantitativa desta distância interatômica é feita como descrita no capítulo anterior, calculandó-se a função de distribuição radial da amostra. Porém, se para efetuar a transformada de Fourier destes diagramas, é necessário obter-se a função de interferência a partir dos dados experimentais, que por sua vez necessita da composição química da unidade molecular

Figura 39 - Difrátogramas de raio-X corrigidos dos coques de lignina tratados a temperaturas entre 300 e 1 000°C.

da amostra. As análises químicas e morfológicas destas amostras indicaram que o coque obtido nesta faixa de temperatura ainda contém materiais voláteis, cinzas e uma estrutura molecular parcialmente transformado em material carbonoso. Portanto, para uma determinação quantitativa dos parâmetros estruturais é necessário obter-se a composição estequiométrica da amostra. Como não foi possível realizar esta determinação, optou-se por efetuar análises semiquantitativas dos difratogramas.

A análise semiquantitativa dos diagramas corrigidos foi efetuada mediante a utilização da equação de Ehrenfest⁴⁴:

$$1,23 \lambda = 2.a.\text{sen}\theta_m, \quad (17a)$$

onde θ é a metade do ângulo de espalhamento, λ o comprimento de onda do raio-X utilizado e a é a distância interatômica média associada à ocorrência daquela banda de difração.

Os valores das distâncias interatômicas obtidas das três bandas se encontram listados na Tabela IV. Estes valores mostram que a distância interatômica média associada à banda no.1 diminui de um valor inicial de 5,2 Å (CL300) para 4,5 Å (CL1000), enquanto que as associadas a outras bandas não apresentam variações significativas. A ocorrência de variações relevantes nos valores associados, somente à primeira banda, é provocado pela utilização da equação inadequada na análise das bandas no. 2 e no. 3, como será visto nos próximos segmentos.

Tabela IV : Distâncias interatômicas obtidas dos difratogramas de raio-X, dos coques tratados a temperaturas inferiores a 1000°C, através da equação de Ehrenfest.

TTT*	d ₁	d ₂	d ₃
(°C)	(Å)	(Å)	(Å)
300	5,20	2,67	1,47
400	4,65	2,67	1,47
500	4,60	2,57	1,47
700	4,60	2,57	1,47
800	4,60	2,57	1,47
1000	4,56	2,57	1,47

*:Temperaturas de Tratamentos Técnicos

3.1.6.2 - Coques obtidos por tratamentos térmicos a

temperaturas superiores a 1000°C

Os difratogramas de raio-X, das amostras tratadas a temperaturas igual e superiores a 1000°C, foram corrigidos quanto aos fatores de absorção e de polarização, e normalizados em relação aos espalhamentos coerentes e incoerentes de dois átomos de carbono, que constituem uma cela unitária bidimensional.

Após as correções os diagramas foram representados graficamente em função do módulo do vetor do espaço recíproco h , e estão apresentados nas figuras 40, 41, 42 e 43 para as amostras CL1000, CL1700, CL2000 e CL2600.

Os diagramas obtidos das amostras, tratadas a temperaturas entre 1000 e 1700°C, apresentaram alguns picos adicionais de baixa intensidade, em relação às respectivas curvas das figuras 40 e 41. Estes picos não foram observados nos diagramas de amostras tratadas a temperaturas diferentes às desta faixa.

Uma análise comparativa das posições angulares desses picos, com as dos materiais carbonosos, mostrou que estes picos não devem ser provenientes da difração produzida pelas estruturas grafiticas ou turbostráticas. Associando-se a esta constatação a existência de cinzas nestas amostras, os picos podem ser considerados como provenientes da difração produzida por agregados dos elementos de impurezas presentes na amostra precursora.

Figura 40 - Difratoograma de raio-X corrigido do coque de lignina tratado termicamente a 1000°C.

Figura 41 - Difratoograma de raio-X corrigido do coque de lignina tratado termicamente a 1700°C.

Figura 42 - Difratoograma de raio-X corrigido do coque de lignina tratado termicamente a 2000°C.

Figura 43 - Difratoograma de raio-X corrigido do coque de lignina tratado termicamente a 2600°C.

Uma tentativa de identificação do agregado formado pelas impurezas foi feita, porém, devido à baixa intensidade dos picos e à existência de uma grande gama de variedade de elementos químicos nestas amostras, tornou-se inviável a conclusão desta tarefa. Nos diagramas representados nas figuras de 40 a 43, estes picos provenientes das impurezas foram retirados, traçando-se, nas respectivas posições angulares, a linha base.

Uma análise qualitativa destes diagramas mostra que, para temperaturas menores que 2000°C , o coque obtido apresenta um diagrama complexo, contituído de bandas provenientes do espalhamento produzido pelo material amorfo e picos produzidos pelo material com estrutura cristalina. Além disso pode-se observar que o material apresenta os picos e as bandas de difração de índices cada vez maiores, com um aumento substancial nas intensidades relativas, em função do aumento da temperatura do tratamento térmico.

A presença de picos de índices do tipo (001) e de bandas do tipo (hk) , na amostra tratada a temperatura mais elevada (CL2600), mostra que o coque de lignina é um material carbonoso não grafitizável.

Para a realização de uma análise quantitativa, com a utilização das equações de Bragg, de Scherrer e de Warren, os diagramas foram divididos em partes e expandidos, para que se pudesse determinar, com facilidade e precisão adequada, as posições angulares dos máximos e a largura a meia altura de cada um dos picos e de cada uma das bandas.

Os diagramas ampliados, correspondentes aos picos (002), (004) e (006), e para as bandas (10), (11) e (21), estão representados nas figuras de 44 a 47, para as amostras tratadas a 1000, 1700, 2000 e 2600°C.

Uma análise quantitativa das bandas de índices maiores foi também efetuada. Mas, como pode ser verificado nos diagramas da figura 39, as intensidades dessas bandas são muito baixas, o que torna o erro das medidas muito grande, e invalidam qualquer determinação quantitativa de parâmetros físicos. Consequentemente, este tipo de análise só foi feito nos picos e bandas observados nas regiões de ângulos relativamente baixos.

Os valores da distância média, entre os planos basais, foram obtidos com a utilização da Lei de Bragg (equação 21), e os valores da espessura média das camadas L_{001} , composta de empilhamentos de planos basais, foram determinados utilizando-se a equação de Scherrer, com o fator K determinado por Warren, isto é:

$$L_{001} = 0,89 \lambda / [B(2\theta_{001}) \cos\theta] ,$$

onde $B(2\theta_{001})$ é a largura a meia altura do pico (001).

Através dos valores da distância média entre os planos e da espessura média das camadas foi possível obter uma estimativa do número médio de empilhamentos de planos apresentados por amostras tratadas a diferentes temperaturas. Estes parâmetros físicos são mostrados na Tabela V.

Figura 44 - Difrátogramas expandidos, da região do pico (002), dos coques de lignina tratados a temperaturas entre 1000 e 2600°C.

Figura 45 - Difrátogramas expandidos, da região da banda (10) e do pico (004), dos coques de lignina tratados a temperaturas entre 1000 e 2600°C.

Figura 46 - Difratoqramas expandidos, da região da banda (11) e do pico (006), dos coques de lignina tratados a temperaturas entre 1000 e 2600°C.

Figura 47 - Difrátogramas expandidos, da região da banda (21), dos coques de lignina tratados a temperaturas entre 1000 e 2600 $^{\circ}\text{C}$.

TABELA V : Distâncias interplanares d_{002} e espessuras L_{002} , das camadas formadas pelos empilhamentos turbostráticos dos coques de lignina tratados a temperaturas superiores a 1000°C , obtidas através das equações de Bragg e de Scherrer.

TTT*	d_{002}	L_{002}
($^{\circ}\text{C}$)	(Å)	(Å)
1000	3,70	-
1400	3,56	-
1700	3,56	17,6
2000	3,52	18,3
2200	3,52	25,3
2400	3,50	34,6
2600	3,50	34,7

*:Temperaturas dos Tratamentos Térmicos

Com os valores listados na Tabela V, foram obtidos os gráficos da distância interplanar e do número médio de empilhamentos, em função da temperatura de tratamento térmico dos coques de lignina. Estes gráficos encontram-se representados na figura 48. O comportamento da função $N(\text{HTT})$ e d_{002} mostra que existe uma faixa de temperaturas entre 1000 e 1700°C, em que o coque não apresenta grandes variações estruturais em termos da diminuição na distância interplanar ou do aumento do número de empilhamentos. Mostra também, que existe uma temperatura entre 1700 e 2000°C, em que tem início um processo de aumento na ordenação estrutural, mais acelerado em relação à variação verificada anteriormente.

As análises quantitativas das bandas (10) e (11), em termos da dimensão média do domínio do plano e da distância média entre os respectivos planos de reflexão (10) e (11), foram efetuadas mediante a utilização das equações de Warren (equações 37 e 38), obtendo-se graficamente os valores da largura a meia altura e da posição angular dos máximos, listados na Tabela VI.

As distâncias interplanares d_{hkl} , listadas na Tabela VI, determinadas para as amostras tratadas a diferentes temperaturas, permitiram calcular o parâmetro da rede, que apesar de diminuir com o aumento da temperatura, não atingiu o valor $2,46 \text{ \AA}$, que é o parâmetro da rede a_1 e a_2 da estrutura gráfica perfeita. Este fato mostra que o arranjo atômico da camada do coque não é uma estrutura hexagonal perfeita, apresentando flutuações nas distâncias médias entre os átomos.

Figura 48 - Distâncias interplanares médias d_{002} e número médio de empilhamentos dos planos basais da estrutura turbostrática em função da temperatura do tratamento térmico.

Tabela VI : Distâncias interplanares d_{10} , d_{11} e d_{21} e as dimensões dos domínios difratantes L_{10} , L_{11} e L_{21} obtidos pelas equações de Warren, nos coques tratados a temperaturas superiores a 1000°C.

TTT*	d_{10}	L_{10}	d_{11}	L_{11}	d_{21}	L_{21}
(°C)	$\text{\AA}$ (Å)	$\text{\AA}$ (Å)	$\text{\AA}$ (Å)	$\text{\AA}$ (Å)	$\text{\AA}$ (Å)	$\text{\AA}$ (Å)
1000	2,2	16,4	1,25	12,2	0,8	15,2
1400	2,2	17,9	1,26	14,3	0,8	12,5
1700	2,2	19,2	1,26	16,1	0,8	13,3
2000	2,2	20,0	1,26	16,9	0,8	15,2
2200	2,2	22,2	1,26	18,5	0,8	16,7
2400	2,2	22,7	1,26	20,0	0,8	17,5
2600	2,2	25,9	1,25	25,8	0,8	20,0

*: Temperatura de Tratamento Técnico.

A flutuação da distribuição dos átomos em relação às suas posições foi determinada construindo-se o gráfico de $1/L_H$ versus H , onde $H = (h^2 + k^2 + hk)^{1/2}$, que segundo Schiller e colaboradores²⁷, é uma função linear cuja inclinação pode ser correlacionada com o desvio quadrático médio $(\delta^2)^{1/2}$, da posição média dos átomos na rede, pela equação(35). Além disso através do mesmo gráfico pode-se obter o valor médio da dimensão do plano, determinando-se a ordenada da intersecção da reta extrapolada para a origem. Este valor é o mais próximo do obtível através da utilização de outras técnicas como a microscopia eletrônica de transmissão, uma vez que, para $H = 0$, a influência das distorções da rede é minimizada.

Apesar da impossibilidade da determinação de parâmetros associados a todas as bandas (hk) dos diagramas, construiu-se o gráfico de $1/L_H$ versus H , representado na figura 49. O traçado das retas nesta figura foi feito com intuito de obter uma estimativa da variação destes parâmetros em função da temperatura dos tratamentos térmicos. Os valores determinados nos gráficos da figura 49 encontram-se listados na Tabela VII.

As determinações dos parâmetros estruturais realizadas devem ser consideradas como sendo semiquantitativas, devido às imprecisões do método de medições utilizado, o que não permitiu determinar o perfil das bandas (hk) de ordem superior. Mesmo assim, a análise qualitativa das inclinações das retas e o ponto de intersecção da reta extrapolada com o eixo das ordenadas, da figura 49, permite verificar que:

Figura 49 - Gráfico de L_H em função do módulo do vetor
 $H = (h^2 + k^2 + hk)^{1/2}$

Tabela VII : Tamanhos médios $L_H(\bar{0})$ e desvios quadráticos médios das posições dos átomos em relação às suas posições médias $(\delta_m^2)^{1/2}$ determinados através dos gráficos $1/L_H$ versus H .

TTT*	$(\delta_m^2)^{1/2}$	$L_H(\bar{0})$
(°C)	(Å)	(Å)
1400	0,29	24,7
1700	0,03	26,3
2000	0,03	26,7
2200	0,02	27,8
2400	0,02	27,8
2600	0,01	27,8

*:Temperaturas de Tratamentos Térmicos

a) com o aumento da temperatura do tratamento térmico diminui o desvio quadrático médio da posição dos átomos na rede em relação às suas posições médias;

b) ocorre um aumento relativamente pequeno nas dimensões dos planos basais com o aumento da temperatura, principalmente na faixa de 1000 a 2000°C.

Este resultado mostra uma semelhança com os resultados obtidos por Rousseaux e Tchoubar^{27.28}, no sentido de que a dimensão do plano aumenta com o aumento na temperatura de tratamento térmico.

Uma observação muito importante foi feita, comparando-se os valores dos parâmetros d_{002} , d_{10} e d_{11} , obtidos para a amostra tratada a 1000°C (Tabela VI), com os valores das distâncias interatômicas obtidos anteriormente para a mesma amostra, utilizando-se a equação de Ehrenfest (Tabela IV).

As distâncias determinadas pelas posições dos máximos das bandas para a amostra CL1000 foram de 4,56, 2,57 e 1,47 Å, para as bandas no.1, no.2 e no.3, respectivamente, enquanto que com a utilização da lei de Bragg, obtem-se 3,70, 2,09 e 1,19 Å para as mesmas bandas.

As diferenças encontradas nos valores obtidos pela utilização de duas equações diferentes mostram que:

a) as três bandas observadas nas amostras tratadas a temperaturas inferiores a 1000°C, são correspondentes ao pico (002), e às bandas (10) e (11), das amostras tratadas a tempera-

turas superiores;

b) a análise qualitativa do desenvolvimento do pico (002) nos diagramas (fig 44), mostra que nesta região angular ocorre uma superposição da banda proveniente do espalhamento produzido pela porção amorfa da amostra com a difração produzida pelas reflexões cristalinas. Portanto, os valores determinados pela utilização da equação de Ehrenfest na banda no.1, das amostras tratadas a $HTT < 1000^{\circ}C$, podem ser admitidos como sendo parâmetros mais reais que os obtidos pela lei de Bragg, para descrever a estrutura do material;

c) As bandas no.2 e no.3 mostraram-se correspondentes às bandas (10) e (11) e não devem ser analisadas por meio da equação de Ehrenfest, tampouco pela equação de Bragg, mas sim pelas equações de Warren.

A banda no.1 é associada à existência de empilhamentos de um número reduzido de camadas irregulares, não apresentando uma ordenação a longa distância. Este tipo de estrutura, que ocupa a maior parte do volume da amostra na etapa inicial do tratamento térmico, transforma-se gradativamente em estruturas melhor ordenadas, mas, em regiões localizadas. Esta transformação produz o surgimento do pico (002), que se apresenta superposto a esta banda.

Os valores dos parâmetros d_{hk} e L_{hk} , obtidos graficamente da figura 39, através das equações de Warren, foram listados na Tabela VIII. Comparando-se os valores desta tabela com os

Tabela VIII : Distâncias interplanares d_{10} e d_{11} e dimensões médias L_{10} e L_{11} obtidas através das equações de Warren, dos coques tratados a temperaturas inferiores 1000°C.

TTT*	d_{10}	L_{10}	d_{11}	L_{11}
(°C)	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)
300	2,4	8,7	1,3	5,7
400	2,3	9,5	1,3	5,7
500	2,3	9,5	1,3	6,5
700	2,2	12,9	1,3	8,3
800	2,2	14,4	1,3	9,5
1000	2,2	16,4	1,3	12,2

*: Temperatura de Tratamento Técnico

da Tabela VI, verifica-se que as variações destes parâmetros são contínuas, não havendo a descontinuidade observada a uma determinada temperatura, como no caso de uma análise comparativa entre os valores da Tabela VI e V.

A análise dos diagramas de difração de raio-X, das amostras de coque de lignina tratado a diferentes temperaturas, mostrou que o material se ordena progressivamente com o aumento da temperatura dos tratamentos térmicos, atingindo uma estrutura denominada de grafítica-turbostrática, composta de planos basais empilhados paralelamente sem apresentar uma correlação entre as posições dos átomos pertencentes a diferentes planos.

A evolução estrutural deste material é acompanhada de variações químicas e físicas, anteriormente vistas. Mas, desde que estas variações se processam em escala atômica, a sua maior influência deve ser na variação dos "micro" e "meso" poros, encontrados nos cerne da matriz carbonosa. Estes tipos de poros, por apresentarem dimensões muito reduzidas, não são possíveis de serem analisados por meio de microscopia ótica e dificilmente observados por meio da microscopia eletrônica de varredura, devido às limitações intrínsecas dos equipamentos. No presente trabalho, o estudo destas porosidade foi efetuado mediante a utilização da técnica de espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS). Os resultados obtidos serão a seguir apresentados e discutidos.

3.1.7 - Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo

As curvas de espalhamento de raio-X a baixo ângulo das amostras tratadas a diferentes temperaturas, após serem corrigidas quanto ao fator de absorção da amostra, e da descontinuidade formada devido a introdução de atenuadores na região de ângulos próximos a zero, foram normalizadas em relação à intensidade do feixe direto e representadas na figura 50, na escala bi-logaritmica.

De acordo com o descrito no capítulo anterior, o gráfico $\log I(h)$ versus $\log h$ permite verificar se a curva da intensidade apresenta, em alguma região do intervalo angular medido, uma dependência potencial em relação ao módulo do vetor do espaço recíproco h .

As curvas das amostras tratadas a temperaturas inferiores a 700°C apresentam essencialmente um comportamento linear, mostrando a dependência potencial da intensidade em função do ângulo de espalhamento.

As curvas das amostras tratadas a temperaturas superiores a 1000°C apresentam uma variação linear da intensidade de espalhamento, na região de ângulos menores que um determinado valor onde a curva apresenta uma inflexão. Após este ponto, verifica-se novamente uma relação linear entre $\log I(h)$ e $\log h$.

A intensidade de espalhamento observada nas amostras

Figura 50 - Curvas de SAXS em escala bi-logarítmica dos coques de lignina tratados a diferentes temperaturas.

tratadas a temperaturas inferiores a 700°C corresponde à parte assintótica do espalhamento produzido pelos macroporos já presentes no material precursor.

A estrutura adicional observada nas curvas das outras amostras, que também é observada em carvões de madeira^{22,73}, é associada à formação de poros de dimensões menores, "meso" e "micro" poros, no interior da matriz. Uma análise qualitativa das curvas mostra que o aumento da temperatura do tratamento provoca um aumento na intensidade e uma diminuição na posição angular do ponto de inflexão. Associando-se a variação da posição angular de inflexão à dimensão máxima de uma determinada classe de poros, pode-se prever que esta dimensão aumenta em função do aumento da temperatura do tratamento térmico. A análise da variação dimensional dos "meso" e "micro" poros foi feita mediante a construção do gráfico de $\log I(h)$ versus h^2 , o que permite através da lei de Guinier prever a ordem de grandeza do raio de giro médio dos poros.

Na figura 51, representou-se as curvas do logaritmo da intensidade em função de h^2 , de algumas amostras de coque de lignina, tratadas a diferentes temperaturas. Segundo a lei de Guinier, o espalhamento produzido por um sistema monodisperso, constituído de duas fases com densidade eletrônica uniforme, apresenta um comportamento que pode ser expresso pela equação (62).

Para os materiais carbonosos em geral o espalhamento

Figura 51 - Gráfico de Guinier dos coques tratados termicamente a diferentes temperaturas.

de raio-X a baixo ângulo é produzido pelos poros. A diferença da densidade eletrônica, neste caso, é normalmente considerada como sendo a da matriz carbonosa, supondo-se que nos poros a distribuição atômica é rarefeita e a sua densidade eletrônica é igual a zero.

Calculando-se as inclinações das regiões lineares das curvas da figura 51, determinou-se o raio de giro médio dos poros que efetivamente contribuem para a intensidade de espalhamento desta região. Supôs-se que, para estas determinações, a contribuição da intensidade de espalhamento produzida pelos macroporos é desprezível na região angular onde a lei de Guinier é obedecida. Os valores de raio de giro obtidos encontram-se listados na tabela IX.

Utilizando-se os valores de $I(0)$ obtidos graficamente, extrapolando-se as retas da figura 51 para $h=0$, pôde-se estimar os valores relativos dos números de "meso" e "micro" poros presentes em cada amostra. Esta determinação baseou-se na equação (63), e os valores dos raios de giro e dos números de poros, em função da temperatura de tratamento térmico, foram plotados na figura 52.

Uma análise dos comportamentos dessas duas curvas mostra que:

a) existe um intervalo de temperatura ($HTT < 1700^{\circ}C$) na qual os "meso" e "micro" poros aumentam de tamanho, sem apresentar variações representativas do seu número;

Tabela IX : Valores dos raios de giro médios R_g e dos números dos "meso" e "micro" poros N, dos coques tratados termicamente a diferentes temperaturas, obtidos através da lei de Guinier.

TTT* (°C)	R_g (Å)	N
700	7,0	9,8
1000	7,8	9,6
1400	9,5	9,1
1700	10,2	9,6
2000	13,4	6,9
2400	20,2	1,2

*: Temperatura de Tratamento Térmico

Figura 52 - Raio de giro médio R_g e número médio N de "meso" e "micro" poros em função da temperatura do tratamento térmico.

b) a majoração na dimensão dos poros, numa segunda fase, se dá mediante a diminuição do número destes poros.

Estes fatos levam a concluir que os "meso" e "micro" poros criados numa faixa de temperatura inferior a 1000°C , pela volatilização de materiais constituintes da amostra original, crescem numa fase inicial entre aproximadamente 1000 e 1700°C , de uma forma isolada, para em uma fase posterior a temperaturas mais elevadas, apresentarem interconexões ou coalescências.

Um parâmetro físico muito importante, que pode ser obtido através das medidas de espalhamento de raio-X a baixo ângulo, é a área da superfície específica da interface de contorno entre as duas fases do material. Isto é, possível se a curva de SAXS apresentar um comportamento de acordo com a lei de Porod, ou seja, se a intensidade for proporcional à quarta potência negativa do ângulo de espalhamento.

A averiguação da existência, ou não, desta relação foi feita refazendo-se com maior detalhe as medições de SAXS das amostras, dividindo-as em duas regiões, como ilustradas nas figuras 53 e 54. Dos gráficos destas figuras obteve-se os coeficientes de linearidade das retas ajustadas, os quais encontram-se listados na Tabela X, de acordo com a temperatura do tratamento térmico da amostra.

Verifica-se assim, que apesar do comportamento assintótico com a lei potencial, apresentado por estas curvas de espalhamento, elas não estão de acordo com a lei de Porod.

Figura 53 - Curva de espalhamento de raio-X a baixo ângulo detalhado, na região de baixos ângulos, das amostras tratadas a diferentes temperaturas.

Figura 54 - Curva de espalhamento de raio-X a baixo ângulo detalhado, na região de altos ângulos, das amostras tratadas a diferentes temperaturas.

Tabela X : Valores dos coeficientes de linearidade (K) e das dimensionalidade e fractal obtidos das curvas de SAXS, na escala bi-logarítmicas, nas regiões de baixos e de altos ângulos, dos coques de lignina tratados termicamente a diferentes temperaturas.

TTT*** (°C)	Região Angular			
	Baixo Angulo		Alto Angulo	
	"macroporos"		"meso" e "micro" poros	
	K	D	K	D
300	3,82	2,18		
700	3,54	2,46		
1000	3,56	2,44		
1400	3,18	(2,82) **		
1700	3,02	(2,98) **	2,88	(3,12) *
2000	3,05	(2,95) **	3,03	2,97
2400			3,68	2,32
2600			3,75	2,25

** **: Vide texto; ***: Temperatura de Tratamento Térmico

O desenvolvimento teórico efetuado no capítulo precedente mostrou que quando as curvas de espalhamento apresentam comportamento potencial, com expoente negativo de h não inteiro, estas curvas podem ser analisadas mediante a utilização do conceito de polidispersividade ou por meio do modelo de fractais porosos.

A análise morfológica dessas amostras, feitas por microscopia ótica de luz polarizada, tem revelado que a "macroporosidade" apresenta-se polidispersa e com superfície de contorno bastante irregular. Esta constatação, sugere que a interpretação das curvas de espalhamento obtidas, associadas à porosidade em escala menor, seja efetuada mediante a utilização dos conceitos de estrutura fractal.

Segundo estes conceitos, a curva de espalhamento produzida por inomogeneidades eletrônicas, que apresentam uma geometria fractal, deve-se apresentar proporcional ao módulo do vetor do espaço recíproco h , elevado a uma potência negativa $-K$ tal que $3 < K < 4$, quando a entidade possui uma superfície fractal. Neste caso a dimensão fractal da estrutura porosa pode ser determinada diretamente das curvas de espalhamento, utilizando-se a equação:

$$I(h) = C' \cdot h^{-(4-D)} \quad (73)$$

onde C' representa o termo constante da equação (71). Esta equação é válida para objetos fractais de dimensão infinita.

Porém a equação (73), que se aplica a objetos de dimensão finita (a dimensão é caracterizada pelo parâmetro ξ), tem um comportamento assintótico equivalente a equação de Bale e Schmidt²⁷.

Na Tabela X estão listados os valores das inclinações das regiões lineares dos gráficos $\log I$ versus $\log h$ e as dimensionalidades D obtidas das duas regiões lineares. Nessa tabela foram também incluídos os valores dos raios de giro médio R_g (parâmetro similar a ξ). Os valores representados entre parênteses, são de baixa precisão devido ao elevado erro estatístico (*, da tabela), ou devido à limitada região de comportamento linear **, da tabela.

Dos valores da dimensionalidade fractal D , do raio de giro e do número relativo de poros, em função da temperatura de tratamento térmico do coque de lignina, pode-se verificar que:

a) os macroporos presentes no precursor apresentam característica de geometria fractal, que com o aumento da temperatura do tratamento térmico, até 1000°C, aumentam a sua irregularidade superficial;

b) a temperaturas próximas de 700°C, inicia-se um processo de formação de poros de dimensões menores que a dos poros originalmente presentes no material precursor;

c) Os "meso" e "micro" poros, formados pela ação da pirólise da lignina, apresentam também uma geometria fractal, e o seu raio de giro tende a aumentar com o aumento da temperatura

dos tratamentos térmicos, em detrimento do número destes poros;

d) a dimensão fractal dos "meso" e "micro" poros diminua com o aumento da temperatura dos tratamentos térmicos tendendo a $D = 2$, isto significa que o contorno dos poros tende a apresentar uma superfície mais lisa, supostamente devido a um arranjo estrutural melhor ordenado da matriz carbonosa, promovido pelos tratamentos térmicos a altas temperaturas, pois, segundo trabalhos publicados^{67,70}, as interfaces poro-matriz, são feitas por planos basais da estrutura turbostrática;

e) um modelo alternativo de estrutura fractal porosa seria um sistema composto por poros com uma larga distribuição de tamanhos (equação 68), a tendência do parâmetro D de aproximar-se a um valor inteiro igual a 2 poderia estar associada à eliminação dos poros menores e a consequente homogeneização do tamanho, esta tendência é coerente com o aumento do raio de giro médio R_g , neste intervalo de temperaturas, e a diminuição do número de poros.

3.1.8 - Resistividade Elétrica

Os valores das resistividades elétricas medidos em amostras de coque de lignina, tratados a diferentes temperaturas, estão listados na Tabela XI. Com o intuito de melhor observar a variação deste parâmetro apresentado por este material, cons-

Tabela XI - Valores das resisitividades elétricas dos coques tratados a diferentes temperaturas.

TTT* (°C)	Resistividade Elétrica $\Omega \cdot \text{cm}$
400	$3,5 \times 10^6$
500	$2,4 \times 10^6$
700	$6,4 \times 10^6$
800	$8,1 \times 10^{-2}$
1000	$3,2 \times 10^{-2}$
1400	$2,9 \times 10^{-2}$
1700	$2,9 \times 10^{-2}$
2000	$2,8 \times 10^{-2}$
2400	$2,2 \times 10^{-2}$
2600	$1,9 \times 10^{-2}$

*:Temperaturas dos Tratamentos Térmicos

Figura 55 - Resistividade elétrica dos coques de lignina em função da temperatura do tratamento térmico.

truiu-se o gráfico de $\log R(T)$ versus T , representado na figura 55.

Uma análise qualitativa desta curva mostra que o material inicialmente isolante, com o aumento da temperatura do tratamento térmico para aproximadamente 1000°C , passa a apresentar valores de resistividade elétrica compatível com os de um material semicondutor.

Após esta diminuição drástica, que abrange uma variação de oito ordens de magnitude, na resistividade elétrica, o material vem a apresentar uma relativa constância no valor deste parâmetro, para o intervalo de temperatura de tratamento entre 1000 e 1700°C , aproximadamente.

O aumento da temperatura, para valores acima de 1700°C , provoca uma nova diminuição na resistividade elétrica deste coque, até atingir um valor de $2,0 \times 10^{-2} \Omega.\text{cm}$, para a temperatura de 2600°C .

3.2 - Discussão Global dos Resultados

A lignina, quando submetida a tratamento térmico a temperaturas variadas, apresenta transformações químicas, físicas e estruturais. Estas transformações se processam simultaneamente em níveis atômico e "macroscópico" de maneira correla-

cionada. O estudo realizado, mediante a utilização de diferentes técnicas de medida e de análise dos coques obtidos através de tratamentos térmicos a temperaturas máximas entre 300 e 2600°C, permitiu formular um modelo do mecanismo destas transformações, o qual será a seguir descrito.

3.2.1 - Nível Macroscópico

As transformações na escala macroscópica se processam em quatro estágios diferentes.

I - TA a 600°C* - Neste intervalo de temperatura do tratamento térmico, conforme ilustradas esquematicamente pelas figuras 56 e 57, as moléculas com baixo peso molecular, isoladas ou constituintes da celulose, volatilizam deixando o material com porosidade "macroscópica" muito alta e rugosa. A lignina macromolecular ainda se encontra no estado semelhante ao da original, apresentando a característica de um isolante elétrico e não sofrendo a ação de ataques por ácidos.

II - 600 a 1000°C - Neste estágio, conforme ilustrado esquematicamente pela figura 58, o encolhimento da amostra supera a perda de materiais por volatilização produzindo um aumento na densidade aparente em relação ao estágio anterior. A perda continua de pequenas moléculas da superfície dos poros, com o simul-

* - Significa que a temperatura que limita cada estágio é aproximada.

Figura 56 - Modelo esquemático da estrutura da lignina precursora em escala macroscópica.

Figura 57 - Modelo esquemático da estrutura da lignina tratada a 600°C, em escala macroscópica.

tâneo encolhimento da amostra, aumenta a dimensionalidade fractal porosa. Este aumento pode ser compreendido tendo-se como base o método de construção da superfície de Koch ou da esponja de Menger¹¹¹. Neste estágio é também verificada a transformação química e estrutural da lignina, de modo a produzir uma queda bastante acentuada na resistividade elétrica do material, passando este a apresentar característica de um semicondutor.

III - 1000 a 1700°C - Conforme ilustrado na figura 59, a volatilização de moléculas de maior peso molecular que as do primeiro estágio, associada ao processo de encolhimento volumétrico das regiões com melhor ordenação estrutural, provoca o aumento da porosidade "macroscópica" do material diminuindo a sua densidade aparente. Estas variações macroscópicas mantêm a propriedade elétrica do material praticamente inalterada nesta faixa de temperatura do tratamento térmico.

IV - 1700 a 2600°C - Nesta última etapa do tratamento térmico, conforme ilustrado esquematicamente pela figura 60, o surgimento de interligações entre as partículas com estrutura melhor ordenada, associada também à transformação generalizada da amostra no sentido de atingir o estado de arranjo atômico perfeito, que no caso é a estrutura turbostrática, promove um encolhimento volumétrico da amostra como um todo, de maneira a produzir um aumento acentuado na densidade aparente da amostra.

Figura 58 - Modelo esquemático da estrutura da lignina tratada a 1000°C, em escala macroscópica.

Figura 59 - Modelo esquemático da estrutura da lignina tratada a 1700°C, em escala macroscópica.

Figura 60 - Modelo esquemático da estrutura da lignina tratada a 2600°C, em escala macroscópica.

3.2.2 - Nível Atômico

As transformações, em escala menor que a discutida anteriormente, se processa em três estágios distintos.

I - TA a 1000°C - A estrutura molecular orgânica da lignina sofre uma transformação drástica no final deste estágio do tratamento térmico, perdendo uma grande parte dos átomos e dos grupos funcionais característicos deste polímero, conforme ilustrada esquematicamente pelas figuras 61 e 62. Esta transformação cria na superfície e no interior dessa macromolécula poros submicroscópicos de dimensões variadas, o que dá à amostra as características dos objetos fractais porosos. Estas transformações ocorrem simultaneamente com as em nível maior, já descritas de maneira a formar regiões predispostas a uma melhor ordenação atômica.

II - 1000 a 1700°C - A estrutura do arranjo atômico do coque é gradativamente melhor ordenada neste estágio, conforme ilustrado esquematicamente pela figura 63, verificando-se o surgimento do pico (002), característico da estrutura grafitica e turbostrática. Este processo de transformação estrutural de carbono amorfo para carbono turbostrático se processa de maneira isolada condensando as regiões predispostas formadas no estágio anterior. Isto tem como consequência a formação de partículas isoladas com maior índice de cristalinidade. A densidade real não apresenta variações relevantes neste estágio devido ao processo de aumento nas dimensões médias dos poros submicroscópicos, que

Figura 61 - Modelo esquemático da estrutura da lignina precursor-
ra, em escala atômica.

Figura 62 - Modelo esquemático da estrutura da lignina tratada a
1000°C, em escala atômica.

produzidos pela continuação do processo de volatilização dos átomos e das moléculas pertencentes à matriz incipiente, sem a compensação devida à diminuição do número destes poros.

III - 1700 a 2600°C - Neste último estágio, além das transformações estruturais mencionadas anteriormente, ocorre uma diminuição drástica do número de poros submicroscópicos, com o simultâneo aumento nas suas dimensões médias. Esta variação da porosidade submicroscópica, ilustrada esquematicamente pela figura 64, é acompanhada da diminuição da dimensionalidade fractal D, que pode ser interpretada como sendo devida ao aniquilamento dos poros menores pelo aumento nas dimensões dos empilhamentos turbostráticos, e pelas coalescências ou interconexões dos poros decorrentes da diminuição volumétrica promovida na matriz cristalina. Neste último estágio processa-se a volatilização de elementos de impurezas inorgânicas permitindo obter coques de alta pureza química.

Figura 63 - Modelo esquemático da estrutura da lignina tratada a 1700°C, em escala atômica.

Figura 64 - Modelo esquemático da estrutura da lignina tratada a 2600°C, em escala atômica.

IV - C O N C L U S O E S

A análise correlacionada dos resultados obtidos possibilitou propor um mecanismo da transformação da lignina para o material carbonoso que ocorre em estágios distintos e em nível atômico e "macroscópico". Este modelo, descrito no capítulo anterior, indica as temperaturas dos tratamentos térmicos adequados para a obtenção de coques de diferentes características. A escolha de uma dada temperatura será feita em função das aplicações específicas do coque a ser obtido:

a) o tratamento térmico a 1000°C é adequado para a obtenção de um coque, cuja aplicação não exige alta pureza química e baixa resistividade elétrica;

b) o tratamento térmico a 1600°C , aproximadamente, produz um coque adequado para a fabricação de grafites sintéticos com boas propriedades mecânicas, devido à ausência de materiais voláteis e à alta porosidade tanto na escala atômica como na escala macroscópica, o que acarreta o melhor entrelaçamento entre o coque e outros materiais constituintes da mistura.

c) o tratamento térmico a temperaturas superiores a 2000°C produz um coque apropriado para aplicações onde a alta pureza química é exigida.

V - SUGESTÕES PARA FUTUROS

TRABALHOS

Além da influência da temperatura máxima sobre a estrutura e as propriedades físicas dos coques de lignina, supõe-se que existam outros parâmetros importantes e influentes no processo de obtenção destes materiais . Dentre eles, os que podem ser sugeridos como assunto para os próximos estudos são: tempo de permanência do coque a determinadas temperaturas máximas e intermediárias, forma física da amostra de lignina a ser tratada e controle do teor de cada elemento de impureza inorgânica existente na lignina.

Um trabalho, complementando os estudos realizados, será a fabricação de grafites sintéticos a partir de coques obtidos a diversas temperaturas, analisando a correlação existentes entre as propriedades dos grafites e as características dos coques.

APENDICE I

Produção e Aplicações de Lignina

A lignina é produzida no Brasil como rejeito industrial, tanto nas inúmeras indústrias de papel e celulose, assim como na única indústria de produção de álcool a partir da madeira, a COALBRA Coque e Alcool da Madeira S/A.

Pela capacidade de produção do parque industrial brasileiro, a lignina produzida como subproduto da indústria de celulose é sem dúvida uma fonte de matéria prima de grandes proporções. Normalmente esta lignina, produzida na forma de lixívia negra, é utilizada como material carburante nas caldeiras de recuperação de sais inorgânicos.

Apesar de serem poucas as plantas industriais de produção de álcool a partir da madeira, tanto a comunidade científica como a industrial tem mostrado interesse neste processo, uma vez que ele é uma alternativa para a obtenção de combustíveis de uma fonte renovável. Além disso, este processo permite obter lignina como um subproduto, que devido às suas características químicas, apresenta um grande potencial de aplicações.

No Brasil a pesquisa deste processo vem sendo desenvolvida pela Fundação de Tecnologia Industrial do Instituto Nacional de Tecnologia, com uma planta piloto instalada em Lorena

SP. Para se dar continuidade ao estudo deste processo, formou-se a indústria estatal, Coalbra S/A, construindo-se uma unidade industrial experimental em Uberlândia MG, com capacidade de produção de 10.200 toneladas por ano de álcool etílico.

Apesar dos esforços em se desenvolver a tecnologia de produção de álcool a partir da madeira, este processo tem-se mostrado economicamente deficitário, por causa dos preços sustentados pelo processo tradicional de obtenção de álcool a partir de cana-de-açúcar. Este resultado, previsível através da pesquisa realizada pela FTI, pode ser invertido, tornando o processo rentável se houver o aproveitamento adequado dos subprodutos do processo. Deve-se considerar, também, os fatores sociais como a fixação do homem no campo e o aproveitamento de reflorestamentos regionais.

Os principais subprodutos da hidrólise ácida da madeira são: furfural, cal, levedo e lignina. Entre estes materiais o de maior significado financeiro é sem dúvida a lignina, considerando-se a quantidade produzida, que é em torno de 30% em peso da madeira consumida.

A lignina é um material rico em anéis aromáticos, isto indica o seu grande potencial de aplicação em diversas áreas. As principais aplicações da lignina obtida por diversos processos são a seguir consideradas.

Muitos estudos tem sido realizados com o intuito de desenvolver uma tecnologia que possibilite a utilização da lignina, principalmente a da produzida como subproduto da indústria de celulose^{7,121}. Como resultado desses estudos existem hoje varias patentes requisitadas por essas industrias. Entretanto, os produtos obtidos são, em geral, os mesmos obtidos pela indústria petroquímica, cujos custos envolvidos na fabricação são, muito aquém dos envolvidos no processamento dos rejeitos industriais contendo a lignina. Como consequência existe um número muito reduzido de plantas industriais e produtos obtidos a partir da lignina sendo comercializados^{7,121}. Entretanto, existe um grande interesse internacional em pesquisas sobre a aplicação da lignina, prevendo-se para um futuro não muito distante a possibilidade de ocorrer uma escassez de petróleo, por ser este um material fóssil não renovável, ocasião em que a lignina poderá tornar-se uma das fontes de materiais orgânicos das mais importantes, devido a sua composição química, sua facilidade na renovação e abundância na superfície terrestre.

Dos esforços conjuntos de instituições de pesquisas e das indústrias de papel e celulose tem-se tornado viável algumas aplicações em nível industrial da lignina contida na lixívia negra. Entretanto, considerando-se que este rejeito industrial contém, além da lignina, produtos inorgânicos em concentrações não desprezíveis, torna-se interessante realizar estes estudos utilizando-se a lignina proveniente do processo de obtenção do álcool, isto é, a lignina tipo Klason.

A aplicação da lignina, proveniente da indústria de álcool a partir da madeira, como matéria-prima para a fabricação de grafites sintéticos, após a sua devida coqueificação, vem sendo estudada pelo Grupo de Grafite da Divisão de Materiais do CTA, e conforme os resultados obtidos^{30.122}, torna-se evidente a possibilidade de fabricação de grafites sintéticos a partir do coque de lignina.

APENDICE II

Grafite Sintético

Existem essencialmente dois processos distintos de obtenção de grafite sintético. O primeiro, mais convencional, tem como base conformar por processo de extrusão ou compactação uma mistura homogênea, composta de materiais com alto teor de carbono e tratá-la termicamente à temperatura aproximada de $3000^{\circ}\text{C}^{42}$. O segundo consiste em se obter da deposição de carbono, produzido pela decomposição térmica de um gás orgânico, um material carbonoso altamente orientado, que com posterior tratamento térmico se transforma em grafite com alto grau de cristalinidade e alta pureza⁴².

Neste trabalho, será abordado somente o processo de obtenção convencional do grafite sintético, no qual estão baseados os trabalhos desenvolvidos pelo Grupo de Grafite do CTA.

O início da fabricação de grafites sintéticos em escala industrial, datado de 1897, foi realizado pela Carborundum Co., utilizando um processo que consistiu na extrusão de uma mistura homogeneizada de carvão vegetal e piche de alcatrão de hulha, com subsequente carbonização (tratamento térmico a temperatura aproximada de 1000°C) e grafitização (tratamento térmico a 3000°C). Este processo de fabricação de grafite sintético é até hoje conhecido como processo Acheson, mas a matéria-prima principal

que vem sendo utilizada desde 1918 é o coque de petróleo devido principalmente a sua pureza e o baixo custo⁴².

O crescimento da utilização do grafite é devido a expansão mundial das indústrias, onde cada vez mais a aplicação de grafite torna-se presente, quando são necessárias as suas características inerentes como a alta resistência mecânica a temperaturas elevadas, baixa densidade aparente, excelente estabilidade dimensional, auto lubrificação a baixas e altas temperaturas, alta condutividade térmica e elétrica, inércia química e de fácil e precisa usinagem.

Atualmente, existe no mercado internacional o coque de petróleo denominado de "needle coque", com qualidade específica para a fabricação de grafites sintéticos¹²³. No Brasil o único fabricante de coque de petróleo é a Petrocoque S/A, que devido às restrições quanto às matérias-primas existentes no mercado nacional, fabrica somente coque tipo esponja, de qualidade inferior ao exigido para a fabricação de grafite sintético.

O trabalho desenvolvido pelo Grupo Grafite¹²¹, teve como objetivo principal desenvolver tecnologia de fabricação de grafite sintético a partir de matérias-primas nacionais. Com este intuito, pesquisou-se a aplicabilidade de diversos tipos de materiais como: coque de petróleo tipo esponja, coque de petróleo tipo regular (lote especialmente preparado pela petrocoque para a White Martins Nordeste), coque de babaçu, carvão vegetal e coque de lignina. Dentre estes materiais os que melhores resulta-

dos apresentaram, em termos de pureza química, foram os coques de petróleo e o coque de lignina. Optou-se no entanto pelo coque de lignina para se efetuar a pesquisa devido à perspectiva de sua abundância, baixo custo e possibilidade de um controle da pureza química, através de variações no seu processo de sua obtenção.

Os resultados da caracterização dos grafites sintéticos obtidos foram comparativamente analisados com os valores fornecidos em catálogos pelos fabricantes. Isto permitiu concluir que o material produzido com matérias-primas nacionais apresentam propriedades compatíveis com os grafites sintéticos comerciais.

A aplicação dos diferentes tipos de grafite sintético é indicada pelo fabricante, porém se for feita uma análise comparativa entre os valores das propriedades desses produtos, conclui-se que para um determinado tipo de grafite existem diversas aplicações possíveis e vice-versa. Assim sendo, para uma avaliação mais realística da aplicabilidade de um grafite sintético torna-se necessário efetuar ensaios "in situ" ou por meio de simuladores.

Foram realizados ensaios de aplicabilidade do grafites sintéticos obtidos como tubeira de foguete, resistência para fornos elétricos e placa separadora de uma célula a combustível. Os resultados destes ensaios mostraram que o grafite obtido a partir do coque de lignina apresenta um potencial de aplicação como tubeira de foguete e como resistência de fornos elétricos. O obtido a partir de grafite natural apresenta baixa per-

meabilidade e baixa resistência elétrica o que permite a sua aplicação como placas separadoras de células a combustível, onde a resistência mecânica do grafite não é o fator determinante da sua aplicabilidade.

A confirmação final da aplicação em nível industrial do grafite sintético desenvolvidos no CTA, depende das otimizações necessárias no processo de fabricação.

Este trabalho, ainda hoje em desenvolvimento pelo mesmo grupo, deverá trazer avanço tecnológico tanto na área da fabricação do coque de lignina como também na do grafite sintético a partir de matérias primas nacionais. Isto auxiliará o desenvolvimento do programa espacial brasileiro, em andamento no Instituto de Atividades Espaciais do CTA, na caracterização e definição adequada do grafite sintético aplicável como tubeira, permitindo, talvez, a nacionalização deste componente utilizado na construção de foguetes.

ANEXO 1

```

10 REM PROGRAMA CORRIG
20 REM PROGRAMA PARA CORRIGIR AS CURVAS DE DIFRACAO DE RAIO-X

30 REM O ARQUIVO GERADO POR ESTE PROGRAMA PODE SER USADO COM
  PLOTADOR PARA OBTENHA GRAFICOS
90 DIM IE(300),IB(300),IAR(300),H(300),FEA(300),A(300),B(300)

95 REM SN=NUMERO DA AMOSTRA; TT=TEMPERATURA DE TRATAMENTO TE
  RMICO; TPAT= TEMPERATURA DO PATAMAR; TRES=TEMPO DE RESIDENCIA
  NA TEMPERATURA DO PATAMAR.
100 INPUT "SN = ";SN
110 INPUT "TT = ";TT
120 INPUT "TPAT = ";TP
130 INPUT "TRES = ";TRES
140 PRINT "AP=ANGULO MINIMO EM GRAUS"; PRINT "AG=ANGULO MAXIM
  O EM GRAUS"; PRINT "EL=INCREMENTO ANGULAR"
145 PRINT "NDEG=NUMERO DE DESCONTINUIDADES EXISTENTES NO DIAG
  RAMA"
150 INPUT "AP = ";AP
160 INPUT "AG = ";AG
170 INPUT "EL = ";EL
180 INPUT "NDEG = ";NDEG
190 PRINT "TETA(I)=ANGULO ONDE OCORRE A I-EZIMA DESCONTINUIDA
  DE"; PRINT "AK(I)=FATOR DE CORRECAO PARA A I-EZIMA DESCONTINUI
  DADE"
200 FOR I = 1 TO NDEG
210 PRINT "TETA(";I;") = ?"; INPUT TETA(I)
220 PRINT "AK(";I;") = ?"; INPUT AK(I)
225 NEXT I
230 PRINT "FACA A OPCAO"; PRINT "MODE = 1; SISTEMA DE MEDIDA
  COM MONOCROMADOR"; PRINT "MODE = 2; SISTEMA DE MEDIDA SEM MONO
  CROMADOR"; PRINT : INPUT "MODE = ";MODE
240 PRINT "CLA = COEFICIENTE LINEAR DE ABSORCAO DA SUA AMOSTR
  A"; INPUT "CLA = ";CLA
250 PRINT "LAMB = COMPRIMENTO DO RAIO-X"; INPUT "LAMB = ";LAM
  B
260 IF MODE = 2 THEN GOTO 280
270 PRINT "AM = ANGULO DE REFLEXAO DO MONOCROMADOR"; INPUT "A
  M = ";AM
280 PRINT "FACA OPCAO"; PRINT "NIAR=1;ESPALHAMENTO DE AR.PROD
  UZIDO PELO TUBO DE COBRE"; PRINT "NIAR=2; SEM ESPALHAMENTO DE
  AR"; PRINT "NIAR=3;ESPALHAMENTO DE AR PRODUZIDO PELO TUBO DE M
  OLIBDENIO"
290 INPUT "NIAR = ";NIAR
320 IF NIAR = 2 THEN GOTO 370
330 IF NIAR = 1 GOTO 360

```

```

340 GOSUB 3000
350 GOTO 370
360 GOSUB 1000
370 PRINT "NV = NUMERO DE VEZES QUE A FENDA FOI TROCADA DURAN
TE A MEDICAO"
375 INPUT "NV = "; NV
380 PRINT "DV(I) = DIVERGENCIA DO FEIXE DE RAIO-X INCIDENTE A
POS I-EZIMA TROCA DA FENDA"
382 PRINT "ADV(I) = O ANGULO ONDE FOI MUDADA A FENDA"
385 FOR I = 1 TO NDIV: PRINT "DV(";I;") = "; INPUT DV(I): PRINT
"ADV(";I;") = "; INPUT ADV(I): NEXT I
390 NPTS = (AG - AP) / EL + 1
395 PRINT "FACA OPCA0"
396 PRINT "EE = 1; A ENTRADA DE DADOS EXPERIMENTAIS DEVE SER
FEITA POR MEIO DE COMANDO DATA NO PROGRAMA"
397 PRINT "EE = 2; A ENTRADA DE DADOS EXPERIMENTAIS DEVE SER
FEITA POR MEIO DE ARQUIVO EM DISCO"
398 INPUT "EE = "; EE
400 IF EE = 2 THEN GOTO 420
405 FOR I = 1 TO NPTS: READ IE(I): IB(I) = IE(I): NEXT
410 GOTO 430
420 INPUT "NOME DO ARQ. DADOS EXP."; E$
422 D$ = ""
423 PRINT D$; "OPEN"; E$
424 PRINT D$; "READ"; E$
425 FOR I = 1 TO NPTS: INPUT IE(I): IB(I) = IE(I): NEXT I
426 PRINT D$; "CLOSE"; E$
430 FOR J = 1 TO NDEG: JK = (TETA(J) - AP) / EL
440 FOR I = 1 TO JK: IB(I) = IB(I) * AK(J)
445 NEXT I: NEXT J
450 IF NIAR = 2 THEN GOTO 490
455 PRINT "FIAR = FATOR DE CORRECAO DA INTENSIDADE DE ESPALHA
MENTO DO AR": INPUT "FIAR = "; FIAR
460 FOR I = 1 TO NPTS
465 IAR(I) = IAR(I) * FIAR
470 IB(I) = IB(I) - IAR(I)
480 NEXT
490 PI = 3.141592: AN = AP - EL
495 DI = (TETA(NDEG) - AP) / EL
500 FOR I = 1 TO NPTS
510 IE(I) = AN + EL: RA = IE(I) * PI / 360: RB = 2 * RA: S = 2 *
SIN (RA) / LAMB: H(I) = 2 * PI * S
530 FOR J = 1 TO NV
540 IF IE(I) = < ADV(J) THEN GOTO 570
550 NEXT J
570 DAR = DV(J)
575 REM CALCULO DO FATOR DE ABSORCAO
580 AA = 2 * DAR * CLA / SIN (RB): CA = 1 - (1 - EXP (- AA))
/ AA
585 REM CALCULO DO FATOR DE POLARIZACAO
590 IF MODE = 2 THEN GOTO 610
600 AM = AM * PI / 180: NUM = 1 + COS (AM) ^ 2: DEN = ( COS (AM
) ^ 2) * ( COS (RB) ^ 2) + 1
605 GOTO 620
610 NUM = 1: DEN = (1 + COS (RB) ^ 2) / 2

```

```

620 CP = NUM / DEN:FC = CP / CA
630 IAR(I) = FC * IB(I):AN = IE(I)
640 NEXT
643 PRINT "QUER CORRIGIR POR ESPALHAMENTO ATOMICO? SIM=0; NA
O =1": INPUT OEA
644 DJ = DI - 1:FK = IAR(DJ) / IAR(DI)
645 FOR I = DI TO NPTS:IAR(I) = IAR(I) * FK: NEXT
647 IF OEA = 0 THEN GOTO 5000
650 REM SAIDA DE DADOS
660 PRINT "SAIDA DE DADOS": PRINT "FACA OPCA0": PRINT : PRINT
"OPC = 1;SO NA TELA": PRINT "      2; NA TELA E DISCO": PRINT
"      3;NA TELA E IMPRESSORA": PRINT "      4;NA TELA IMPRESS
ORA E DISCO"
670 INPUT OPCA0
679 INPUT "OPC = ";OPC
680 IF OPCA0 = 1 THEN GOTO 790
690 IF OPCA0 = 2 THEN GOTO 710
700 IF OPCA0 = 3 THEN GOTO 780
710 PRINT "SN= ",SN
720 INPUT "NOME ARQ";S$
725 D$ = ""
730 PRINT D$;"OPEN";S$
736 PRINT D$;"WRITE";S$
740 FOR I = 1 TO NPTS
755 PRINT IAR(I)
760 NEXT
770 PRINT D$;"CLOSE";S$
772 IF OPCA0 = 2 GOTO 790
780 PR# 1: PRINT CHR$(9);"80N"
790 PRINT "SN=";SN;"", TT="";TM;"", TPO RES=";TPO;"", TPAT=";TPO;
", TEMP PAT=";TP
795 PRINT "INTENSIDADE MAXIMA";YMAX: PRINT "INTERVALO DE ESCA
LA EM Y ";DY: PRINT "H MAXIMO ";XMAX: PRINT "INTERVALO DE ESCA
LA EM X ";DX
800 PRINT "ANG 2TETA","H(I)","ICOR(I)"
810 FOR I = 1 TO NPTS: PRINT IE(I),H(I),IAR(I): NEXT
815 PR# 0
820 GOTO 7420
1000 REM SUBROTINA PARA ESPALHAMENTO DE AR COM CU
1010 INPUT "ARQ IAR(I)/CU";S$
1020 D$ = ""
1030 GOSUB 7000
1050 RETURN
3000 REM SUBROTINA PARA ESPALHAMENTO DE AR COM MO
3010 INPUT "ARQ IAR(I)/MO";S$
3020 D$ = ""
3030 GOSUB 7000
3040 RETURN
5000 PRINT "COMECA A CRRECAO POR FEA"
5010 REM AQUISICAO DE FATOR DE ESPALHAMENTO ATOMICO
5020 INPUT "ARQ. FATOR DE ESPALHAMENTO AOTMICO COERENTE (MO O
U CU)";S$
5030 D$ = ""
5040 PRINT D$;"OPEN";S$

```

```

5050 PRINT D$;"READ";S$
5060 FOR I = 1 TO NPTS
5070 IN# 6
5080 INPUT FEA(I)
5090 NEXT I
5100 PRINT D$;"CLOSE";S$
5105 FOR I = 1 TO NPTS:A(I) = 2 * FEA(I): NEXT I
5107 REM AQUISICAO DE ESP INCO DE 2 C
5108 INPUT "ESCREVA: FI DE ESP INCOERENTE ";A$
5110 D$ = ""
5111 PRINT D$;"OPEN";A$
5112 PRINT D$;"READ";A$
5113 FOR I = 1 TO NPTS
5114 IN# 6
5115 INPUT IB(I)
5116 NEXT I
5117 PRINT D$;"CLOSE";A$
5190 IP = 171:IG = NPTS
5200 FOR K = IP TO IG STEP 1
5205 FEA(K) = IB(K) + A(K)
5210 DIAR = FEA(K) / IAR(K)
5220 SOMA = SOMA + DIAR
5230 NEXT K
5240 N = IG - IP + 1:MED = SOMA / N
5250 PRINT "DESEJA OBTER DIFRACAO EM ESCALA ABSOLUTA OU A FUN
CAO DE INTERFERENCIA?": PRINT "ESCALA ABSOLUTA=0": PRINT "FUNC
AO DE INTERFERENCIA = 1"
5255 INPUT ESCALA: IF ESCALA = 1 THEN GOTO 5300
5260 FOR I = 1 TO NPTS
5270 IAR(I) = IAR(I) * MED
5280 NEXT I
5290 GOTO 7061
5300 FOR I = 1 TO NPTS
5310 IAR(I) = (IAR(I) * MED - IB(I)) / A(I)
5315 NEXT I
5320 GOTO 650
7000 REM SUB PARA AQUISICAO DE DADOS DE ESPALHAMENTO DE AR -
DO DISCO
7010 PRINT D$;"OPEN";Q$
7020 PRINT D$;"READ";Q$
7030 FOR I = 1 TO NPTS
7040 INPUT IAR(I): NEXT
7050 PRINT D$;"CLOSE";Q$
7060 RETURN
7420 END

```

```

5 REM PROGRAMA PARA PLOTAR GRAFICOS DE DIFRACAO DE RAI0-X EM
FUNCAO DE H
10 DIM H(300),AY(300),BY(300),CY(300)
15 INPUT "NUMERO DA AMOSTRA";SN
120 INPUT "QUANTOS GRAFICOS QUER PLOTAR? (NUM MAX=3) ";QUANT

```

```

130 INPUT "ANGULO MINIMO DO ARQUIVO = ";AB: INPUT "ANGULO MIN
IMO PARA O PLOT = ";NI
133 INPUT "ANGULO MAXIMO= ";AG
136 INPUT "DELTA= ";EL
140 INPUT "QUAL E O COMPRIMENTO DE ONDA DO RAIO-X?";LAMB
150 PRINT "QUAL E A AMPLIACAO DESEJADA?"
160 INPUT "AMPLIACAO = ";AP
170 NPTS = (AG - AB) / EL + 1
200 AN = AB - EL:PI = 3.141592
210 FOR I = 1 TO NPTS
220 AN = AN + EL:RA = AN * PI / 360:H(I) = 4 * PI * SIN (RA) /
LAMB
230 NEXT
300 INPUT "NOME DO ARQ 1 = ";A$
320 D$ = ""
340 PRINT D$;"OPEN";A$
350 PRINT D$;"READ";A$
370 FOR I = 1 TO NPTS
380 INPUT AY(I)
390 NEXT
400 PRINT D$;"CLOSE";A$
420 XMAX = H(NPTS):DX = XMAX / 5
430 PRINT XMAX
440 YMAX = AY(1)
445 FOR I = 2 TO NPTS STEP 1
450 IF YMAX > AY(I) GOTO 480
460 YMAX = AY(I)
480 NEXT
600 IF QUANT = 1 GOTO 7060
700 INPUT "NOME DO ARQ 2 = ";B$
720 D$ = ""
740 PRINT D$;"OPEN";B$
760 PRINT D$;"READ";B$
790 FOR I = 1 TO NPTS: INPUT BY(I): NEXT
820 PRINT D$;"CLOSE";B$
825 YBMAX = BY(1)
830 FOR I = 2 TO NPTS STEP 1
835 IF YBMAX > BY(I) GOTO 850
840 YBMAX = BY(I)
850 NEXT
860 IF YBMAX < YMAX GOTO 880
870 YMAX = YBMAX
880 IF QUANT = 2 GOTO 7040
900 INPUT "NOME DO ARQ 3 = ";C$
920 D$ = ""
940 PRINT D$;"OPEN";C$
960 PRINT D$;"READ";C$
1050 FOR I = 1 TO NPTS: INPUT CY(I)
1100 NEXT
1150 PRINT D$;"CLOSE";C$
1180 YCMAX = CY(1)

```

```

1200 FOR I = 2 TO NPTS STEP 1
1205 IF YMAX > CY(I) GOTO 1240
1210 YCMAX = CY(I)
1240 NEXT
1260 IF YMAX > YCMAX GOTO 7040
1280 YMAX = YCMAX
7040 L = 0
7060 INPUT "QUER RETIRAR O YMIN DA FIGURA? SIM=0, NAO=1 ";BG
: IF BG = 0 GOTO 9410
7080 INPUT "MARGEM ESQUERDA = ";ME
7081 INPUT "MARGEM DIREITA = ";MD
7082 INPUT "MARGEM SUPERIOR = ";MS
7083 INPUT "MARGEM INFEIROR = ";MI
7103 PR# 1
7104 PRINT "NUMERO DA AMOSTRA = ";SN
7105 PRINT "YMAX = ";YMAX: PRINT "DY = ";DY: PRINT "XMAX = ";
XMAX: PRINT "DX = ";DX
7106 PRINT "YMAX SEM BG = ";GY: PRINT : PRINT : PRINT
7107 PR# 0
7121 PRINT "YMAX REAL= ";YMAX: PRINT : PRINT "YMAX SEM BG= ";
GY
7122 PRINT "ESCREVA O VALOR DESEJADO": PRINT "PARA YMAX OU": PRINT
: PRINT "OPCAO 0=YMAX REAL": PRINT "OPCAO 1=YMAX SEM BG": INPUT
"YMAX = ";QU
7124 IF QU < > 0 GOTO 7129
7125 INPUT "XMAX= ";XMAX: INPUT "XMIN = ";LX
7126 INPUT "NUMERO DE DIVISOES NA ORDEBNADA Y = ";OY: INPUT "
NUMERO DE DIVISOES NA ORDENA X = ";OX
7127 HGR2 : HCOLOR= 3: HPLOT ME,MS TO ME,MI TO MD,MI TO MD,MS
TO ME,MS
7128 GOTO 7134
7129 IF QU < > 1 GOTO 7131
7130 YMAX = GY: GOTO 7125
7131 YMAX = QU: GOTO 7125
7134 YY = (MI - MS + 1) / OY
7135 YP = OY - 1:YQ = 0:YG = ME + 2
7140 FOR C = 1 TO YP:YQ = YQ + YY: HPLOT ME,YQ TO YG,YQ: NEXT

7150 XX = (MD - ME + 1) / OX:XQ = ME:XP = MI - 1:XG = MI + 1:O
X = OX - 1
7160 FOR I = 1 TO OX:XQ = XQ + XX: HPLOT XQ,XP TO XQ,XG: NEXT

7390 KY = AP * (MI - MS) / YMAX:KX = (MD - ME) / (XMAX - LX)
7395 L = 0
7396 NI = (NI - AB) / EL
7400 FOR I = NI TO NPTS
7405 IF AY(I) < 0 THEN GOTO 7412
7407 Y% = MI - AY(I) * KY
7408 IF Y% > 0 GOTO 7413
7409 Y% = MS: GOTO 7413
7412 Y% = MI
7413 X% = (H(I) - LX) * KX

```

```

7415 HPLLOT X%,Y%
7417 NEXT
7420 IF QUANT = 1 GOTO 9000
7425 L = L + 1
7430 IF QUANT < > 2 GOTO 7460
7440 IF L = 2 GOTO 9000
7450 FOR I = 1 TO NPTS:AY(I) = BY(I)
7453 NEXT
7455 GOTO 7400
7460 IF L = 3 GOTO 9000
7480 IF L < > 2 GOTO 7520
7500 FOR I = 1 TO NPTS:AY(I) = CY(I): NEXT : GOTO 7400
7520 FOR I = 1 TO NPTS:AY(I) = BY(I): NEXT : GOTO 7400
9000 PR# 1
9300 PRINT CHR$(9);"G2DR"
9400 END
9410 LY = AY(NI):NI = NI + 1
9420 FOR I = NI TO NPTS: IF LY < AY(I) GOTO 9440
9430 LY = AY(I)
9440 NEXT
9450 FOR I = NI TO NPTS:AY(I) = AY(I) - LY
9455 NEXT
9460 GY = AY(NI):NI = NI + 1
9470 FOR I = NI TO NPTS: IF GY > AY(I) GOTO 9490
9480 GY = AY(I)
9490 NEXT
9500 NI = NI - 1
9510 GOTO 7080

```


REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 - SARKANEN K. V. & LLUDWIG C. H. "*Definition and Nomenclature*".
In: Lignins Occurrence Formation Structure and Reactions.
Ed. K. V. Sarkanen e C. H. Ludwig, Wiley - Interscience,
1971. cap.1, p.2.
- 2 - Ref. 1, p.1.
- 3 - LAI, Y. Z. & SARKANEN, K. V., "*Isolation and Structural Studies*". In: Lignins Occurrence Formation Structure and Reactions. Ed. K. V. Sarkanen e C. H. Ludwig, Wiley-Interscience, 1971. Cap.5, p.165.
- 4 - Ref. 1, p.4
- 5 - GIBBS, R. D.- *The Physiology of Forest Trees*. Ed. E. Thimann, 1958. p. 269-312.
- 6 - BLOWING, B.L.- *Method of Wood Chemistry*. Interscience, 1967. v.2, Cap.34.
- 7 - HOYT, C. H. e GOHEEN D. W., "*Polymeric Products*". In: Lignins Occurrence Formation Structure and Reactions. Ed. K. V. Sarkanen e C. H. Ludwig, Wiley - Interscience, 1971. - Cap.20, p. 840 .
- 8 - Ref. 3, p. 165-228.
- 9 - Ref. 3, p. 580-581.
- 10 - OTANI, C., POLIDORO, H. A., OTANI, S. & CRAIEVICH, A. F.
J. Chim. Phys. 81, 887, (1984)
- 11 - OTANI, C., POLIDORO, H. A., OTANI, S. & CRAIEVICH, A. F.

- Anais do VI CBECIMAT, T - 22, p. 106, (1984).
- 12 - GRAHAM, A. G. & MATTILA, T., "High Energy Degradation". In: Lignins Occurrence Formation Structure and Reactions. Ed. K. V. Sarkanen e C. H. Ludwig, Wiley - Interscience, 1971. Cap. 14, p. 575-592.
- 13 - FLETCHER, T. L. & HARRIS, E. E.- J. Am. Chem. Soc., 69, 3144, (1947)
- 14 - PHILLIPS, M. - J. Am. Chem. Soc., 51, 2420, (1929)
- 15 - HEARON, W. M., HENDERSON, J. T. & GOOHEEN D. W.- U.S. Patent 3, 148, 227, sept. 8, (1964)
- 16 - GILLET, A. & URLING - Chim & Ind. (Paris) 68, 55, (1952)
- 17 - MACKAY, D. M. & ROBERTS, P. V. - Carbon 20, 87 (1982)
- 18 - MACKAY, D. M. & ROBERTS, P. V. - Carbon 20, 95 (1982)
- 19 - MACKAY, D. M. & ROBERTS, P. V. - Carbon 20, 105 (1982)
- 20 - JOHNSON, D. J., TOMIZUKA, I. & WATANABE, O. - Carbon 13, 321, (1975)
- 21 - TOMIZUKA, I. & JOHNSON, D. J. - Yogyo-Kyokai-Shi 86, 42, (1978)
- 22 - BACON, R. "Carbon Fibers from Rayon Precursors". In: Chemistry and Physics of Carbon. Ed. P.L. Walker, Jr e P. A. Thrower, Marcel Dekker, Inc - New York, 1973. V. 9, p. 5.
- 23 - OTANI, S., dos SANTOS, I.A., OTANI, C. & POLIDORO, H. A. - Caracterização Estrutural de Materiais Carbonosos por Microscopia Eletrônica de Varredura. In: Xº COLOQUIO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA ELETRONICA, São Paulo, 1 - 6 set. 1985.
- 24 - FRANKLIN, R. E. - Acta Cryst. 4, 253, (1951)

- 25 - FITZER, E., KOCHLING, K. H., ROZPLOCH, F. & SCHWARZ, G. -
Draft Recommendations for Terminology on Carbon as a Solid.
In: PROCEEDINGS OF THE FIFTH LONDON INTERNATIONAL CARBON
AND GRAPHITE CONFERENCE, Londres, 18-22, set. 1978. v.3,
p.99.
- 26 - JEMKINS, G. M., KAWAMURA, K. & BAN, L. L. - Proc. Roy. Soc.
Lond. A327, 501, (1972).
- 27 - ROUSSEAU, F. e TCHOUBAR, D. - Carbon 15, 55, (1977).
- 28 - ROUSSEAU, F. e TCHOUBAR, D. - Carbon 15, 63, (1977).
- 29 - GORING, D. A. I. "Polymer Properties of Lignin and Lignin
Derivatives". In: Lignins Occurrence Formation Structure
and Reactions. Ed. K. V. Sarkanen e C. H. Ludwig, Wiley -
Interscience, 1971. Cap 17, p. 729-733.
- 30 - POLIDORO, H. A., OTANI, C., OTANI, S., REZENDE, M.C. "Ob-
tenção de grafites sintéticos a partir de matérias primas
nacionais". In: 30º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA, Rio
de Janeiro, 20 - 23, abr. 1986.
- 31 - HULL, A. W. - Phys. Rev. 10, 661, (1917).
- 32 - HULL, A. W. - Phys. Rev. 20, 113, (1922).
- 33 - DEBYE, P. & SCHERRER, P. - Phys. Rev. Z. 18, 291, (1917).
- 34 - REYNOLDS, W. N. - Physical properties of graphite. Elsevier
Pub., (1968)
- 35 - Ref. 22, p. 3
- 36 - KAWAMURA, K., SAITO, T. & TSUZUKU, T. - J. Phys. Soc. Japan
42, 574, (1977)
- 37 - OTANI, S., KOKUBO, Y. & KOBAYASHI, T. - Bull. Chem. Soc.,
Japan 43, 3291, (1970)

- 38 - WILLIAMS, W. S., STEFFENS, D. & BACON, R. - J. Appl. Phys. 43, 4893, (1970).
- 39 - SOULE, D. E. & NEZBEDA, C. W. - J. Appl. Phys. 39, 5122, (1968).
- 40 - POLIDORO, H. A., OTANI, C. & PIDRINO NETO, F. - Relatório final de execução do projeto "Fibras de Carbono e Grafite" convenio FIPEC/CTA, (1980).
- 41 - CALDERON, I. H. - Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, (1981).
- 42 - MANTHEL, C. L. - Carbon and graphite handbook. Interscience John Wiley & Sons, inc., 1968.
- 43 - SINK FLOAT METHOD - Grafil Test Method, Test Ref. 104.23.
- 44 - DUBININ, M. M. - Chemistry and Physics of Carbon. Ed. P. L. Walker, Jr. Marcel Dekker, New York, 1956 - v. 2.
- 45 - POOTS, V. J. P. & Mc KAY, G. - Appl. Polym. Sci. 23, 1117, (1977).
- 46 - JUHOLA, A. A. & WIIG, E. O. - J. Am. Chem. Soc. 71, 2069, (1949).
- 47 - JUHOLA, A. A. & WIIG, E. O. - J. Am. Chem. Soc. 71, 2070, (1949).
- 48 - BLANKENHORN, P. R., BARNES, D. P., KLINE, D. E. & MURPHEY, C. Wood Sci. 11, 23, (1978).
- 49 - DUBOIS, J., AGACHE, C. & WHITE, J. L. - Metallography 3, 337, (1970).
- 50 - MARSH, H. & FORREST, M. - "The growth and coalescence of mesophase". In: Extended abstract of 15th BIENNIAL CONFERENCE ON CARBON, Philadelphia, 22-23, jul, 1981 - p. 151.

- 51 - BUECHLER, M. C. B. N. & WHITE J. L. - "Disclination interaction in the carbonaceous mesophase". In: Extended abstracts of 15th BIENNIAL CONFERENCE ON CARBON, Philadelphia, 22-23, jul., 1981 - p. 182.
- 52 - FITZER, E., HOLKY, C., LIN, L. & TRENDLENBURG, T. - "Mesophase formation from characterized pitch fractions". In: Extended abstracts of 16th BIENNIAL CONFERENCE ON CARBON, San Diego, 18 - 22, 1983.
- 53 - MARKOVIC, V., MARSH, H. & RAGAN, S. - "Structure in needle-cokes revealed by oxidation with chromic acid". In: Extended abstracts of 15th BIENNIAL CONFERENCE ON CARBON, Philadelphia, 22- 23, jul, 1981 - p. 493.
- 54 - INORGANIC INDEX TO THE POWDER DIFFRACTION FILE. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, 1970. File No. 13 - 148, fiche No. I-52-c7.
- 55 - GUINIER, A., FOURNET, G., WALKER, C. B. & YUDOWITCH, K. L. - Small-angle scattering of X-rays. John Willey & Sons, Inc. Chapman & Hall, Ltd, 1955.
- 56 - GLATTER, O. & KRATKY, O. - Small-angle X-ray scattering. Academic Press, 1982.
- 57 - DEKKER, A. J. - "The crystalline state". In: Solid state physics. Prentice-Hall, Inc. - cap. 1 , p. 1- 27.
- 58 - Ref. 59.
- 59 - FURUKAWA, K. - "The radial distribution curves of liquids by diffraction methods" - Reports of Physics. The Institute of Physics of London 25, 395, (1962).

- 60 - FINBAK, C. H. R. - Acta Chimica Scandinavica 3, 1279, (1949).
- 61 - WARREN, B. E., KRUTTER, H. & MORNINGSTAR, O. - J. Am. Ceram. Soc. 19, 202, (1936).
- 62 - WARREN, B. E. - J. Appl. Phys. 8, 645, (1936).
- 63 - DEBYE, P. & MENKE, H. - Physik. Zeit. 31, 797, (1930).
- 64 - DEBYE, P. - Ann. Physik 46, 809, (1915).
- 65 - ZERNICKE, F. & PRINS, J.A. - Zeit. Physik 41, 184, (1927).
- 66 - GUINIER, A. - X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. W. H. Freeman & Co, 1963 - Cap. 3, p. 55 - 81.
- 67 - International Table for X-ray crystallography, 1968 - v.3.
- 68 - KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. - Xray diffraction procedure. John Wiley & Sons, Inc., 1970 - cap. 5, p. 235-317.
- 69 - LEVY, H. A., DANFORD, M. D. & NARTAN, A. H. - "Data collection and evaluation with an X-ray diffractometer designed for the study of liquid satate". Oak Ridge National Laboratory, 1966 - ORNL - 3960. UC - 4 - Chemistry.
- 70 - WARREN, B. E. & GINGRICH, N. S. - Phys. Rev. 46, 368, (1934).
- 71 - RICHARDS, B. P. - J. Appl. Cryst. 1, 35, (1968).
- 72 - WILSON, A. J. C. - Acta Cryst. 2, 245, (1949).
- 73 - FRANKLIN, R. E. - Acta Cryst. 3, 107, (1950).
- 74 - CULLITY, B. D. - "Diffraction I: The direction of diffracted beams". In: Elements of X-ray diffraction. Addison Wesley Pub. Co., 1969 - cap. 3, p. 78 - 96.
- 75 - WARREN, B. E. - X-ray diffraction. Addison-Wesley Pub. Co., 1969 - cap. 3, p. 78 - 96.

- 76 - ref 67 - cap. 9, p. 491 - 538.
- 77 - WARREN, B. E. - Phys. Rev. 59, 693, (1941).
- 78 - BRINDLEY, G.W. & MERING, J. - Acta Cryst. 4, 441, (1951).
- 79 - PATTERSON, A. L. - Phys. Rev. 49, 884, (1936).
- 80 - ERGUN, S. - Carbon 11, 221, (1973).
- 81 - CAMINITI, R., LICHERI, G., PICCALUGA, G. & SHIFFINI, L -
J. Appl. Cryst. 12, 551, (1979).
- 82 - SCHILLER, C., MERING, J. & OBERLIN, M. - J. Appl. Cryst.
1, 282, (1969).
- 83 - RULAND, W. - Acta Cryst. 22, 615, (1967).
- 84 - ERGUN, S. - Phys. Rev. B. 1, 337, (1970).
- 85 - TURKODOGAN, E. T., OLSON, R. G. & WINTERS, J. V. - Carbon
8, 545, (1970).
- 86 - ROJANSKI, D., HUPPERT, D., BALE, H. B., DACAI, X., SCHMIDT
P. W., FARIN, D., SERI-LEVY, A. & AVNIR, D. - "An
integrated fractal analysis of silica: electronic energy
transfer, small-angle X-ray scattering and adsorption".
Proceeding of 2nd. INTERNATIONAL CONFERENCE ON UNCON-
VENTIONAL PHOTOACTIVE MATERIALS, Cleveland, set., (1985).
- 87 - BALE, H. D. & SCHMIDT, P. W. - Phys. Rev. Lett. 53, 596,
(1984).
- 88 - SCHMIDT, P. W., KALLIAT, M. & CUTTER, B. E. - "Small-angle
X-ray scattering investigation of the effects of heating on
the submicroscopic pore structure of wood charcoal". In:
SYMPOSIUM ON GASIFICATION OF CHARS FROM CARBONACEOUS MATE-
RIALS, St. Louis, 12, abr., 1984.

- 89 - ROTHWELL, W. S. - J. Appl. Phys. 39, 1840, (1968).
- 90 - PERRET, R. & RULAND, W. - J. Appl. Cryst. 1, 308, (1968).
- 91 - LIN, J. S., HENDRICKS, R. W., HARRIS, L. A. & YUST, C. S. -
J. Appl. Cryst. 11, 621, 251, (1982).
- 92 - GONZALEZ, J. H., TORRIANI, I. L. & LUENGO C. A. - J. Appl.
Cryst. 15, 251, (1982).
- 93 - VON BASTIAN, C. R., SCHMIDT, P. W., SZOPA, P. S. & Mc GINNES
Jr, E. A. Wood & Fiber 4 185, (1972).
- 94 - JOHNSON, D. J. & TYSON, C. N. - J. Phys. D: Appl. Phys. 3,
526, (1970).
- 95 - COMPTON, A. H. - Phys. Rev. 21, 484, (1923).
- 96 - Ref. 55 - p. 12 .
- 97 - Ref. 55 - p. 17 .
- 98 - Ref. 55 - p. 38-40.
- 99 - DEBYE, P. & BUECHE, A. M. - J. Appl. Phys. 20, 518, (1949).
- 100 - DEBYE, P., ANDERSON Jr, H. R. & BRUMBERGER, H. - J. Appl.
Phys. 28, 679, (1957).
- 101 - Ref. 87.
- 102 - SCHULL, C. G. & ROESS, L. C. - J. Appl. Phys. 18, 295,
(1947).
- 103 - Ref. 92.
- 104 - SCHMIDT, P. W. - J. Appl. Cryst. 15, 567, (1982).
- 105 - LETCHER, J. H. & SCHMIDT, P. W. - J. Appl. Phys. 37, 649,
(1966).
- 106 - CUTTER, B. E., Mc GINNES Jr, E. A. & SCHMIDT, P. W. - Wood
& Fiber 11, 228, (1980).

- 107 - SCHMIDT, P. W. & HIGHT Jr, R. - J. Appl. Phys. 30, 866, (1959).
- 108 - SCHMIDT, P. W. - Comunicação privada, 1983.
- 109 - PFEIFER, P. & AVNIR, D. - J. Chem. Phys. 79, 3558, (1983).
- 110 - Ref. 109.
- 111 - SCHAEFFER, D. W. & MARTIN, J. M. - Phys. Rev. Let. 52, 2371, (1984).
- 112 - SCHAEFFER, D. W. & KEEFER, K. D. - Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 32, 1, (1984).
- 113 - SINHA, S. K., FRELTOT, T. & KJEMS, J. - preprint (1984).
- 114 - HERBERT, H. L. "*Infrared spectra*". In: Lignins occurrence formation structure and reactions. Ed. K. V. Sarkanen e C. H. Ludwig, Wiley -Interscience, 1971. Cap. 7, p. 267- 293.
- 115 - HUNT, D. R., JENKINS, G. M. & TAKEZAWA, T.- Carbon 14, 105, (1976).
- 116 - KAWAMURA, K., OUCHI, Y., OSHIMA, H. & TSUZUKU, T.- J. Phys. Soc. Japan 46, 587, (1979).
- 117 - GONZALEZ, J. H., HERNANDEZ, I. C. & LUENGO, C. A. - Rev. Bras. Fis. 11, 121, (1981).
- 118 - MROZOWSKI, S. - Phys. Rev. 85, 609, (1951).
- 119 - MOORE, G. R., BLANKENHORN, P. R., BEALL, F. C. & KLINE, D. E. - Wood & Fiber 6, 193 (1974).
- 120 - CUTTER, B. E. & Mc GINNES Jr, E. A. - Wood & Fiber 13, 39, (1981).
- 121 - GOHEEN, D. W.- "*Low molecular weight chemicals*". In: Lignins occurrence formation structure and reactions. Ed. K. V.

Sarkanen e C. H. Ludwig, Wiley - Interscience, 1971. Cap. 19, p. 797 - 823.

122 - Polidoro, H. A., Otani, C., Otani, S. & Cerqueira, M. - Relatório final de execução do projeto "Desenvolvimento de grafite de alta densidade", convênio FIPEC/CTA, (1985).

123 - MORGANITE SPECIAL CARBONS LTD - The properties of carbon/ manufactures of carbon for engineering applications. Publicação técnica e comercial.