

## Modelo Estrutural e Propriedades Elétricas dos Carvões Brasileiros Naturais e Tratados Termicamente\*

JESÚS GONZÁLES H.<sup>+</sup>, ISAAC HERNÁNDEZ C. E CARLOS A. LUENGO  
*Instituto de Física, Gleb Wataghin e Grupo de Energia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil*

Recebido em 18 de Agosto de 1980

Inspection of X-ray diffraction patterns revealed that the amorphous structure of brazilian natural coals evolves towards a more ordered state after heat treatment at high temperatures. The room temperature electrical resistivity  $\rho$  of natural coals decreased almost thirteen orders of magnitude after heat treatment in vacuum at 2000°C. Resistivity measurements in the temperature interval from 77 to 300°K in natural coals, showed that the temperature dependence of the resistivity was of the type predicted by Mott for amorphous materials. Samples heat treated in the interval from 500 to 1200°C, showed a temperature dependence resistivity that can be expressed in the form  $\rho_{np} \sim \exp(1/\sqrt{T})$ , this behavior is characteristic of materials with a granular structure, which was confirmed to be the case for our heat treated coal samples.

O estudo sistemático das características estruturais de carvões minerais e vegetais, mostrou que as estruturas altamente amorfas das amostras naturais evoluem até umas mais ordenadas de tipo grafítico quando carbonizadas a altas temperaturas. A resistividade elétrica, medida a temperatura ambiente, apresentou uma diminuição de até 13 ordens de magnitude em amostras tratadas na faixa de 150 a 2000°C. Medidas da

---

\* Financiado pela FINEP. Contrato CODETEC/UNICAMP/FINEP/FNDCT/IF-65/Carvão.

+ Trabalho apresentado à UNICAMP como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física (1980).

resistividade em função da temperatura (de 77 a 300<sup>o</sup>K) realizadas em carvões naturais foram interpretadas em termos da teoria de Mott para a condução eletrônica de materiais amorfos. A resistividade de amostras carbonizadas a temperaturas entre 500 e 1 2 0 0 apresentou uma dependência com a temperatura T da forma  $\rho \sim T^{-1}$ , este comportamento foi associado ao caráter granular das amostras carbonizadas nesta faixa de temperaturas.

## 1. INTRODUÇÃO

Os carvões minerais constituem a maior reserva de combustível fóssil do planeta. No Brasil, as principais jazidas conhecidas até o presente, acham-se situadas nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Carvões das jazidas de Candiota, Charqueadas e Leão Butiã no RS já são utilizados na geração de energia em termoelétricas convencionais. Planos mais ambiciosos já em execução contemplam a sua transformação em gases combustíveis e seu uso em plantas de redução do minério de ferro. Considerando estes desenvolvimentos resulta, então, interessante o estudo dos carvões em um sentido amplo, com vistas à obtenção de informação geral das propriedades físico-químicas destes materiais. Em particular, neste trabalho são apresentados os resultados de caracterização de carvões das jazidas mencionadas com técnicas de raios-X e medições da resistividade elétrica. O objetivo principal consistiu na determinação dos parâmetros estruturais da matriz carbonosa para estabelecer um modelo microscópico que explique os comportamentos elétricos observados. Muitos métodos físicos e químicos têm sido usados na tentativa de se caracterizar a microestrutura dos diferentes carvões naturais e tratados termicamente<sup>1</sup>. Estes materiais atraíram considerável atenção, particularmente nos anos 50 e embora avanços notáveis tenham sido realizados até agora, devido à sua complexa estrutura, ainda existem múltiplas dificuldades na interpretação de alguns resultados obtidos com técnicas convencionais. Os primeiros estudos de difração de raios-X realizados em materiais carbonosos<sup>2</sup>, foram interpretados em termos da teoria estabelecida por Laue<sup>3</sup> para materiais cristalinos. A posição das bandas observadas correspondeu aproximadamente à posição das reflexões (002), (100), (110) e (004) de uma estrutura hexagonal, carac-

terística do grafite monocristalino. Reflexões em três dimensões não foram observadas. A análise das transformadas de Fourier das curvas de difração inostrou que a distribuição de átomos vizinhos é exatamente igual à observada em um plano individual de uma estrutura grafítica<sup>4</sup>.

### a. Teoria da Warren para materiais com estrutura turbostática

O trabalho de Warren<sup>5</sup> publicado em 1941, mostra o desenvolvimento de uma teoria geral, que permite interpretar o espectro de difração de raios-X dos materiais que possuem uma estrutura Z base de planos aproximadamente paralelos e equidistantes, sem simetria de translação e sem nenhuma orientação a respeito da normal aos planos; este tipo de estrutura é chamado de "estrutura turbostática". De acordo com o modelo de Warren, o padrão de difração dos materiais com esta estrutura consistirá de dois tipos de reflexões de Bragg definidas pelos seguintes índices de Miller: i) reflexões cristalinas do tipo (00L) e ii) reflexões bidimensionais do tipo (hk). Não haverão reflexões tridimensionais (hkl). A distribuição de intensidades originada por uma reflexão do tipo (hk), é obtida somando a contribuição de todos os planos, considerando todas as suas orientações espaciais igualmente prováveis. As dimensões dos planos ( $L_a$ ) são calculadas da largura média (B) das bandas (hk), por meio da relação<sup>5</sup>:

$$L_a = \frac{1.84\lambda}{B \cos \theta} \quad (1.1)$$

Onde  $2\theta$  é o ângulo de difração e A o comprimento de onda da radiação usada.

A dimensão ( $L_c$ ) de um grupo de planos paralelos, na direção perpendicular aos planos, é estimada da equação de Scherrer<sup>6</sup>, a qual permite o cálculo do tamanho da partícula, a partir da largura média (A) das linhas de difração para reflexões cristalinas. A relação que define esta lei é dada por:

$$L_c = \frac{0.89\lambda}{A \cos \theta} \quad (1.2)$$

## **b. Estrutura porosa. Importância nos materiais carbonosos**

A alta porosidade na maioria dos materiais carbonosos é atribuída à orientação arbitrária das grandes moléculas que os constituem. A porosidade de um material é caracterizada, usualmente, pelos seguintes parâmetros: i) tamanho médio e densidade de poros e ii) Área Superficial Interna (ASI) devida à estrutura porosa. Entre os diversos trabalhos que analisam a microestrutura dos materiais carbonosos destaca-se o realizado por Rosalind Franklin<sup>7</sup>, que pesquisou sistematicamente a porosidade de alguns carvões minerais naturais e também a sua evolução com a temperatura de carbonização. O método utilizado aproveitou medidas da densidade de massa em hélio, água e metanol. Dubinin<sup>8,9</sup> mediante a técnica de adsorção de gases, utilizando vários adsorventes e empregando diferentes misturas gasosas, demonstrou que com este método é possível calcular o volume ocupado pelos poros e a ASI da amostra analisada. Esta técnica é baseada nos trabalhos preconizados por Nelson e Eggertsen<sup>10</sup> e consiste fundamentalmente na medida da quantidade de gás adsorvido, quando a mistura gás-amostra é submetida a diferentes pressões, com temperaturas apropriadas. Resultados de adsorção, realizados por diversos autores em materiais carbonosos têm levado a interpretações contraditórias. A medida da ASI com esta técnica, parece depender do tipo de gás empregado. Experiências com moléculas inertes<sup>11</sup>, tais como nitrogênio, oxigênio e argônio deram valores para a ASI muito menores daqueles esperados de acordo com a estrutura do carvão analisado. Por outro lado, estudos com moléculas polares<sup>12</sup> como água, CO<sub>2</sub> e álcool mostraram ASI's até 30 vezes maiores que as obtidas em amostras similares quando gases inertes foram utilizados. Mais recentemente, a técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo tem sido usada para estudar a estrutura de materiais que possuem flutuações na sua densidade eletrônica.

## **c. Teoria de Guinier para o espalhamento de raios-X a baixo ângulo. Determinação do tamanho de poro**

De acordo com Guinier<sup>13</sup>, a potência espalhada para ângulos pequenos por um sistema de partículas idênticas, orientadas arbitria-

mente no espaço e com uma densidade eletrônica uniforme é dada por:

$$I(h) = N\Delta\rho^2 v^2 \exp(-h^2 R^2/3) \quad (1.3)$$

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

$$R^2 = \int_v \frac{r^2 dv}{v} \quad (1.4)$$

#### d. Análise de Porod para o cálculo da Área Superficial Interna (ASI)

Porod, no seu trabalho publicado em 1951<sup>14</sup>, mostrou que para valores suficientemente grandes de  $h$ , o valor da ASI ( $S$ ) da fase dispersora em um sistema de duas densidades eletrônicas, aproxima-se da quantidade  $h^4 I(h)/2\Delta\rho^2$  ou seja:

$$S = \lim_{h \rightarrow \infty} \frac{h^4 I(h)}{2\Delta\rho^2} \quad (1.5)$$

Esta relação é válida mesmo em sistemas nos quais a distribuição do tamanho das inhomogeneidades não é uniforme<sup>15</sup>.

#### e. Introdução às propriedades elétricas de materiais carbonosos

A condutividade elétrica em grafites e nos carvões tem sido atribuída à sua estrutura molecular<sup>16</sup>, formada por planos com estrutura hexagonal, nos quais as ligações entre átomos de carbono consistem de: i) uma ligação simples tipo  $\sigma$ , no plano grafítico, simétrica com respeito à direção C-C e localizada nesta região, e ii) um enlace  $\pi$  entre orbitais  $p_z$ , perpendicular ao plano dos átomos. Devido à superposição entre estes orbitais, os elétrons  $\pi$  que neles participam, estão ligados ao plano com menor energia que os correspondentes aos enlaces  $\sigma$ . A exis-

tência destes elétrons móveis definem as propriedades elétricas dos materiais carbonosos e grafites.

Nos anos 50, o grupo dirigido por Mrozowski<sup>17</sup> propôs um modelo que explicava satisfatoriamente algumas propriedades elétricas de amostras carbonosas usando os conceitos da teoria de bandas, originalmente desenvolvidos para semicondutores cristalinos. Contudo, a aplicação desta teoria aos carvões é duvidosa, porque assume que a estrutura carbonosa é contínua. Esta suposição não seria válida para os carvões onde regiões com estrutura gráfica estão provavelmente isoladas pelos poros. Nesse modelo é assumido também, que a transferência de carga entre as partículas ocorre através de ligações entre átomos de carbono periféricos de duas partículas vizinhas. Ao longo destas uniões (C-C) os portadores passarão através de barreiras de menor potencial.

Estudos mais recentes como os realizados por Kupperman<sup>13</sup> em filmes finos de carbono evaporado, mostraram que a dependência da condutividade ( $\sigma$ ) com a temperatura ( $T$ ) é do tipo  $\ln\sigma \sim T^{-1/4}$  para temperaturas na faixa de 4 a 20<sup>0</sup>K, sendo que para temperaturas maiores o comportamento é do tipo  $\ln\sigma \sim T^{-1}$ . A dependência exata da condutividade elétrica com a temperatura dos materiais carbonosos é de relevante importância. Por exemplo, o uso de resistências de carbono, como termômetros secundários, a baixas temperaturas<sup>19</sup>, é preferido por sua alta sensibilidade, seu baixo calor específico e suas reduzidas dimensões. Estes elementos são semicondutores cuja resistividade ( $\rho$ ) apresenta um comportamento exponencial, do tipo  $\ln\rho \sim 1/T$ , porém quando uma grande precisão é requerida, não é possível utilizar uma fórmula tão simples com a anterior e assim, recorre-se a expressões empíricas mais complicadas que de modo geral são válidas para um determinado tipo de resistências e para uma determinada faixa de temperaturas. Em geral a função proposta por Balcombe<sup>20</sup>,

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(A/T)^{1/C} \quad (1.6)$$

descreve o comportamento da resistividade em função da temperatura. A constante C depende do tipo de resistência.

### **e.1. Modelo de Mott para a condução eletrônica em materiais amorfos**

Segundo o modelo desenvolvido por Mott<sup>21</sup>, a dependência da resistividade elétrica com a temperatura nos materiais amorfos é do tipo:

$$\rho = \rho_0 \exp(A/T)^{1/4} \quad (1.7)$$

onde  $A$  e  $\rho_0$  são constantes. Esta teoria propõe que para temperaturas suficientemente baixas e campos elétricos pequenos o mecanismo de condução consiste na transferência de carga por tunelamento assistido termicamente através de barreiras de potencial que separam estados eletrônicos localizados.

### **e.2. Mecanismo de condução eletrônica em materiais granulares**

São chamados de materiais granulares aqueles que possuem uma estrutura formada por pequenas partículas (geralmente microscópicas) dispersas em uma matriz contínua. Quando as partículas são de alta condutividade e a matriz que as contém é isolante, o mecanismo de condução para campos elétricos pequenos consiste, primeiramente, na criação de portadores termicamente ativados, envolvendo transferência de carga entre partículas inicialmente neutras e, depois, no arrasto dos portadores no campo elétrico aplicado. A transferência de carga entre partículas vizinhas ocorre por tunelamento. A dependência da resistividade com a temperatura observada nestes materiais é do tipo<sup>22</sup>:

$$\rho = \rho_0 \exp(B/\sqrt{T}) \quad (1.8)$$

onde  $B$  e  $\rho_0$  são constantes que dependem da estrutura da amostra.

## **2.DETALHES EXPERIMENTAIS**

Três tipos de carvão foram estudados neste trabalho:

i) Carvão de alto teor de minério das jazidas de Charqueadas, Candiota e Leão Butiã no Rio Grande do Sul.

ii) Carvão de baixo teor de minério das jazidas de Pennsylvania, North Dakota e Illinois nos EUA.

iii) Carvão vegetal obtido da carbonização da madeira de eucalipto.

A tabela I mostra, em base seca e livre de minerais a análise imediata e a composição química elementar dos carvões estudados. As amostras estudadas com a técnica de difração de pó foram realizadas num difratômetro comercial Philips. Para as medidas de espalhamento a baixo ângulo e de resistividade elétrica as amostras foram cortadas e polidas em forma de paralelepípedos com um volume aproximado de  $1 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$ . Na obtenção das curvas, foi utilizada uma câmara de baixo ângulo, equipada com um gonímetro comercial Rigaku, provido de um monocromador de feixe difratado com cristal de grafite. O gerador com tubo de cobre de foco fino, operou em todas as experiências com uma potência de 0.8Kw. A colimação utilizada no feixe primário permitiu utilizar o método desenvolvido por Schmidt<sup>23</sup> para a correção das curvas experimentais devido a erros de colimação. A medida da intensidade absoluta, necessária no cálculo de AIS, foi realizada usando filtros de níquel calibrados. Para o estudo da resistividade elétrica, os eletrodos foram preparados com uma amálgama de Índio-mercúrio e soldados em fases opostas da amostra. Carvões com resistividade menor do que  $10^2 \Omega\text{-cm}$  foram analisados empregando quatro contatos elétricos. Com esta técnica foi medida a queda de potencial entre dois pontos da amostra, quando esta era percorrida por uma corrente constante.

Carvão	Tipo	C wt%	R wt%	cinzas wt%	enxofre wt%
Charqueadas	Sub-betuminoso	77	5.0	40	0.3
Candiota	" "	73	6.4	50	0.5
Illinois nº 6	" "	71	6.0	8	2.9
Pennsylvania	Betuminoso	84	6.7	5	0.8
North Dakota	Lignito	65	5.5	10	0.6

Tabela I - Análise elementar dos carvões naturais estudados.



### 3. RESULTADOS E DISCUSSAO

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

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

Diferentes tipos de materiais carbonosos e tratados termicamente sob vácuo a várias temperaturas foram examinados com difração de raios-X. Carvões minerais de alto e baixo teor de minerais foram extensivamente estudados, assim como carvão vegetal e alguns tipos de grafites comerciais. Os diagramas de difração obtidos, mostraram bandas difusas que corresponderam aproximadamente às posições das linhas com índices de Miller (002), (100), (110) e (004) de uma estrutura grafítica. O fato de estas bandas serem difusas, foi atribuído à existência de pequenas partículas, nas quais o arranjo dos átomos de carbono é similar ao mostrado pelos monocristais de grafite. Bandas correspondentes a reflexões em três dimensões do tipo  $(hkl)$  não foram observadas, sugerindo que o carvão não possui uma estrutura cristalina tridimensional. Temperaturas de carbonização suficientemente altas, provocaram o estreitamento e um aumento na intensidade das bandas  $(00l)$  e  $(hk)$ . Este fato sugeriu uma mudança gradual na estrutura das amostras, que ia desde uma praticamente amorfa, nos carvões naturais, até uma estrutura ordenada do tipo grafite. A diminuição progressiva na largura das bandas, indica um aumento contínuo no tamanho das partículas grafíticas que constituem a matriz carbonosa das amostras. Pelas suas características, a estrutura dos carvões estudados, assemelha-se ao modelo de estrutura turbostática proposta por Warren. Os resultados para as amostras aqui analisadas, foram parametrizados em termos deste modelo e assim, o tamanho da partícula foi estimada ao longo dos planos a partir da expressão (1.1) e perpendicular a este utilizando a relação (1.2). Os resultados são coletados na tabela II.

Tamanho médio da partícula										
Temperatura do tratamento térmico	$L_c$ (Å)				$L_a$ (Å)					
	Char.	111.	Penn.	N.D.	veg.	Char.	111.	Penn.	N.D.	veg.
Natural				<8	-	-	-	-	-	-
500 °C	~8	-	-	10	~8	-	-	-	8	10
700 °C	~8	-	-	12	10	-	-	-	15	17
1000 °C	~8	10	16	14	14	-	25	30	22	26
1500 °C	12	-	-	18	20	20	-	-	40	50
2000 °C	27	35	54	32	43	40	82	115	70	88
3000 °C	60	90	115	85	105	85	165	217	148	190

Tabela 11 - Tamanho médio da partícula gráfica para carvões naturais e tratados termicamente.

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

Experiências realizadas previamente por outros autores<sup>24</sup> indicam que o estado de divisão da matéria nas amostras carbonosas é o responsável pela alta intensidade da radiação espalhada a baixo ângulo. Contudo, estas medidas podem ser igualmente bem interpretadas considerando um modelo no qual existem partículas isoladas separadas pelos poros, ou alternativamente, poros no meio de uma matriz sólida. Isto segue da relação (1.3) na qual a intensidade espalhada depende unicamente do valor absoluto da diferença na densidade eletrônica entre os centros dispersores e a matriz que os contém. Ou seja, dois objetos complementares nos quais os ocos de um correspondem às partes sólidas do outro, terão exatamente o mesmo padrão de difração. Resultados como os obtidos por Brusset<sup>25</sup> em alguns carvões ativados, mostraram que depois do processo de ativação, a intensidade espalhada aumenta e estende-se para ângulos maiores. Como é sabido, este processo tem o efeito de produzir cavidades no interior do material. Isto sugere, juntamente com os re-

sultados de outros autores, que o modelo de partículas isoladas é inadequado. No presente trabalho foi adotado o ponto de vista oposto, isto é, pequenos poros no meio da matriz carbonosa. A evolução da porosidade e da ASI nas nossas amostras tratadas termicamente facilitaram esta escolha.

Experiências de espalhamento de raios-X a baixo ângulo, já foram realizadas em sistemas granulares que contêm mais de tamanho de partículas. Trabalhos realizados por Bragg<sup>26</sup> em amostras preparadas com uma mistura de sílica com dois tamanhos diferentes, indicaram que o espalhamento no limite dos ângulos pequenos é produzido predominantemente pelas partículas de maior tamanho, enquanto que as partículas menores, controlam a intensidade espalhada para ângulos maiores.

A figura 1 mostra as curvas de espalhamento central obtidas nos carvões naturais. A intensidade da radiação espalhada (no eixo vertical) é representada em função de  $h^2$  e é dada em contas/segundo. Observe-se que esta decresce monotonicamente ao aumentar o ângulo de es-

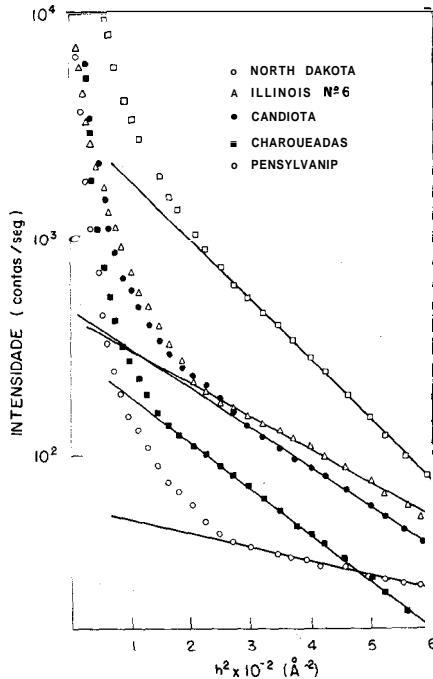


Fig.1 - Gráfico de Guinier para os carvões naturais.

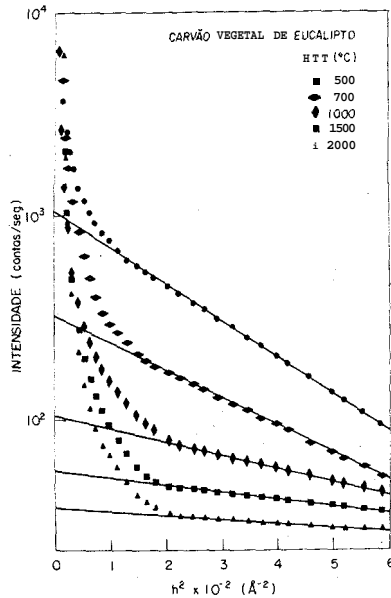


Fig.2 - Gráfico de Guinier para o carvão vegetal tratado termicamente a diferentes temperaturas.

palhamento, sendo que os pontos experimentais na parte inferior das curvas diminuíram aproximadamente em forma linear. Note-se também que o coeficiente angular das retas traçadas, nesta última região, foi diferente para os diversos tipos de carvão. Para nossas amostras os gráficos de Guinier não foram lineares na região angular analisada. Isto foi atribuído à existência de poros de diferentes tamanhos. De acordo com a teoria, a contribuição dos poros de menor tamanho encontra-se principalmente para ângulos altos. Através do coeficiente angular das retas na figura 1, foi calculado o tamanho médio do poro, utilizando a relação (1.3). O aumento contínuo do coeficiente angular no limite dos ângulos pequenos, foi atribuído à existência de poros de maior tamanho.

Com a finalidade de estudar a evolução da porosidade com a temperatura de carbonização, foram também analisados com esta técnica carvões tratados termicamente. A figura 2 mostra o comportamento característico da intensidade espalhada por uma amostra de carvão vegetal tratada a diferentes temperaturas. Observe-se que, tanto a intensidade espalhada como o coeficiente angular das retas diminuíram quando a temperatura foi aumentada. Resultados similares foram obtidos nos carvões minerais. Os tamanhos de poro são mostrados na tabela III.

Diâmetro médio do poro ( $\text{\AA}$ )					
Temperatura do tratamento térmico	origem do carvão				
	Charq.	N. D.	Ill.n.º6	Penn.	vegetal
Natural	26	28	20	15	-
500 °C	20	18	-	-	22
700 °C	17	16	-	-	18
1000 °C	14	12	-	-	11
1500 °C	11	10	-	-	8
2000 °C	-	9	-	-	6

Tabela III - Diâmetro médio do poro para carvões naturais e tratados termicamente.

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

- O fato de o diâmetro do poro ter apresentado o mesmo comportamento com a temperatura, independentemente da composição ou concentração da parte inorgânica, indica que a contribuição à porosidade da parte inorgânica não é relevante, mesmo nas amostras de alto teor de minério.

- A diminuição do tamanho do poro e o crescimento das partículas com estrutura grafítica, ao aumentar a temperatura, sugerem que a estrutura inicialmente amorfa do carvão natural, está evoluindo para uma de maior densidade que por suas características pode ser comparada com aquela do grafite policristalino comercial.

### a.3. Aplicação da teoria de Porod para determinação da Área Superficial Interna

A equação (1.5) foi utilizada para o cálculo da ASI. Na figura 3 são mostrados os resultados para as amostras naturais e para as

tratadas termicamente. O aumento da ASI nas primeiras etapas da carbonização resultou provavelmente da criação de novos poros, originados pela expulsão dos materiais voláteis durante a pirólise do carvão. É evidente que a ASI das amostras carbonizadas a temperaturas acima de 500°C apresenta uma marcada diminuição. Paralelamente os diagramas de difração de raios-X mostraram indícios visíveis de grafitização somente em amostras carbonizadas a temperaturas maiores do que 500°C. Considerando ainda a diminuição do tamanho do poro com a temperatura, poder-se-ia concluir que o tratamento provoca uma compactação da matriz carbonosa.

#### a.4. Modelo estrutural para carvões naturais e carbonizados até 3000°C

Vários modelos sobre a estrutura de carvões naturais e tratados termicamente têm sido sugeridos; de acordo com Riley, o carvão mineral natural, é formado principalmente por anéis benzênicos condensados em macromoléculas aromáticas, as quais encontram-se arbitrariamente orientadas no volume da amostra e provavelmente unidas por cadeias alifáticas. Os resultados obtidos com difração de raios-X nos carvões naturais analisados neste trabalho, permitem sugerir um modelo estrutu-

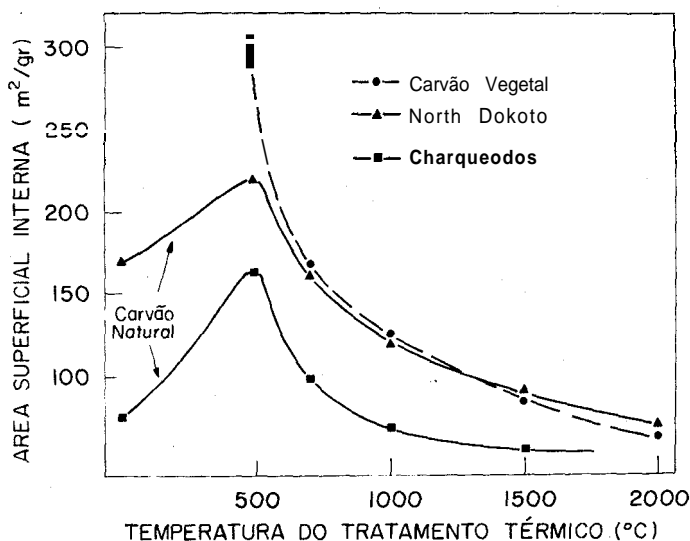


Fig.3 - Área Superficial Interna de carvões naturais e tratados termicamente.

ral similar ao proposto por Riley. Na figura 4-a, esquematiza-se graficamente esta idéia. Nas primeiras etapas da carbonização, compostos alifáticos e/ou elementos como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio são arrancados da periferia das moléculas aromáticas deixando valências livres, as que posteriormente serão ocupadas por átomos de carbono, aumentando desta forma o tamanho dos planos aromáticos. Acompanhando este mecanismo de crescimento lateral teremos um processo de orientação dos planos aromáticos que permite o aumento da partícula na direção perpendicular a eles. De acordo com os resultados obtidos nas amostras analisadas, a matriz carbonosa dos carvões brasileiros, carbonizados a temperaturas entre 500 e 1000°C, está formada por pequenas partículas grafíticas isoladas pelos poros. Assim, carvão tratado a temperaturas da ordem de 1000°C, segundo os valores do tamanho de poro e da partícula aqui obtidos, apresentará uma estrutura como a mostrada na figura 4.b. Temperaturas maiores continuarão aumentando o tamanho dos cristais grafíticos, basicamente com processos similares aos descritos anteriormente. Quando a matriz carbonosa de amostras tratadas a altas temperaturas está constituída principalmente por átomos de carbono, provavelmente torna-se importante a migração das partículas menores ou planos aromáticos livres até partículas maiores, aumentando assim o tama-

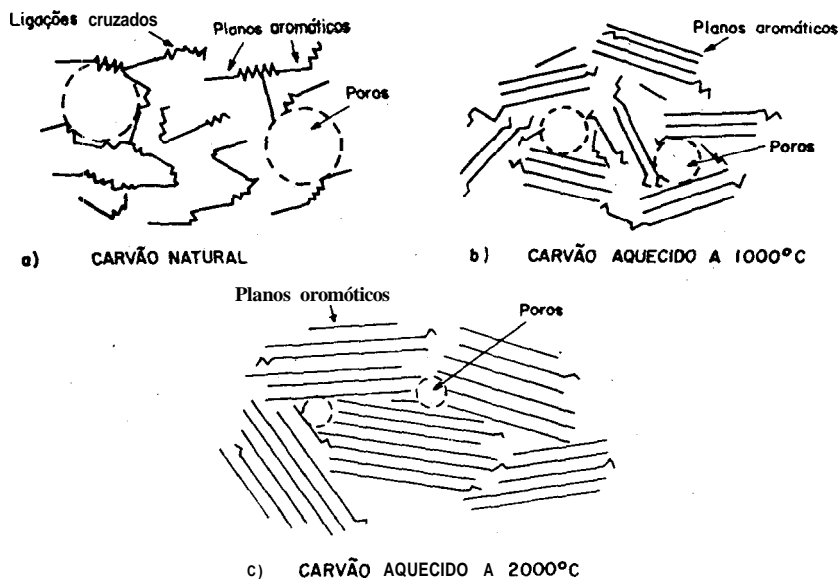


Fig.4 - Modelo estrutural para carvões naturais e tratados termicamente.

nho médio das regiões com estrutura grafítica. Na figura 4-c, é ilustrado o aspecto da estrutura de um carvão carbonizado a 2000°C.

## **b. Resistividade elétrica de amostras naturais e carbonizadas até 2000°C**

### **b.1. Resistividade elétrica medida a temperatura ambiente**

Medidas da resistividade elétrica a temperatura ambiente, foram realizadas em amostras de carvão mineral natural e após tratamentos térmicos até 2.000°C, as primeiras com um teor de carbono na faixa de 65 a 85% em peso em base seca e livre de minerais. Carvão vegetal e alguns grafites policristalinos, carbonizados a temperaturas entre 500 e 2.000°C foram analisados em condições experimentais similares.

Os resultados mostraram variações na resistividade de aproximadamente  $10^7 \Omega\text{-cm}$  para o carvão natural do tipo betuminoso das minas de Pennsylvania (84% de C) até  $10^{11} \Omega\text{-cm}$  para um carvão do tipo lignito das jazidas de North Dakota. A análise das diferentes amostras indicou uma relação aproximadamente linear entre o teor de carbono e a sua resistividade, tendo sido esta última maior para amostras com menor conteúdo de carbono.

As resistividades elétricas, medidas a temperatura ambiente, para os carvões naturais e tratados termicamente, são mostrados na figura 5 em função das temperaturas de carbonização. Observe-se que a resistividade de um policristal de grafite comercial também é incluído neste gráfico. Variações da resistência de aproximadamente  $10^{10} \Omega\text{-cm}$  em amostras naturais até  $10^{-2} \Omega\text{-cm}$  em amostras carbonizadas a 2000°C são claramente visíveis. Isto é atribuído, de acordo com os resultados das experiências de difração, a mudanças irreversíveis na estrutura do material. Note-se que no intervalo de temperaturas de 500 até aproximadamente 1.200°C, a resistividade diminui rapidamente, sendo que esta depende muito pouco da temperatura de carbonização para temperaturas maiores do que 1.200°C. Estes resultados permitem sugerir que tratamentos térmicos a temperaturas suficientemente altas, levarão a resistividade dos carvões brasileiros a um valor comparável àquele observado nos grafites policristalinos comerciais da melhor qualidade.



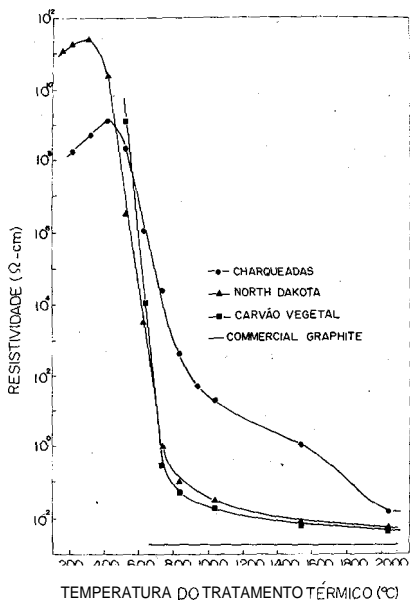


Fig.5 - Resistividade elétrica em função da temperatura de carbonização.

## b.2. Resistividade elétrica a baixas temperaturas

A resistividade elétrica dos carvões naturais e tratados termicamente foi analisada em função da temperatura na faixa de 77°K a temperatura ambiente. Todas as amostras foram previamente secas antes de serem medidas, o que é particularmente importante nas amostras naturais, nas quais pequenas quantidades de água absorvida influenciam fortemente a sua condutividade elétrica<sup>26</sup>.

Na figura 6 é mostrada a dependência do logaritmo da resistividade (entre 77 e 300°K), tanto em função de  $1/KT$  como em função de  $(1/KT)^{1/4}$  para o carvão natural seco das minas de Charqueadas. Observe-se que os pontos experimentais aproximaram-se mais do comportamento previsto pela lei de Mott aplicável a semicondutores amorfos do que aquele esperado para um semicondutor cristalino ( $1/KT$ ). Este resultado é consistente como os dados obtidos por difração de raios-X sobre o caráter amorfo do carvão natural. A resistividade destas amostras provavelmente está determinada pelo tunelamento dos elétrons  $n$  entre estados localizados<sup>16</sup>, através de barreiras de potencial que separam moléculas aromáticas vizinhas.

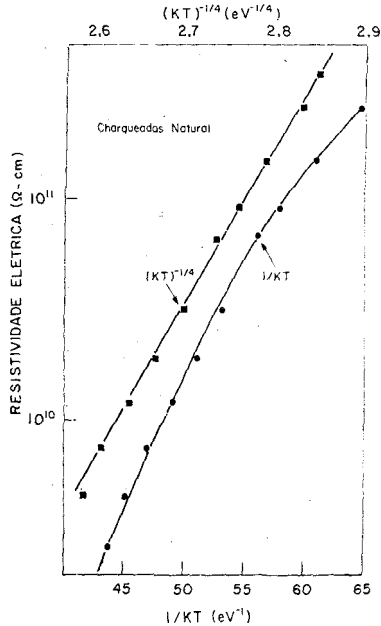


Fig.6 - Comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura para os carvões naturais.

### b.3. Aplicação do modelo estrutural ao cálculo da resistividade elétrica das amostras carbonizadas

Os carvões minerais e vegetais analisados neste trabalho, quando aquecidos a temperaturas maiores do que 500<sup>o</sup>C, são formados, de acordo com os resultados de raios-X, por pequenas partículas isoladas com estrutura gráfitica. Para que a condução eletrônica possa ocorrer, os elétrons devem ser transferidos de uma partícula para a próxima através de uma barreira de potencial. O mecanismo pelo qual se realiza esta transferência determina a resistividade das amostras.

O estudo da condutividade elétrica medida a temperatura ambiente e em função da temperatura, realizada em amostras tratadas termicamente na faixa de 500 a 1.200<sup>o</sup>C, indicou que a condução eletrônica resulta provavelmente do transporte dos elétrons e buracos por tunelamento de uma partícula para a seguinte. Os parâmetros que determinam o processo de condução, no caso particular de nossas amostras, são discutidos a seguir.

A condução eletrônica deste tipo de materiais granulares re-

sulta do transporte de elétrons e buracos por tunelamento de uma partícula isolada até a próxima. Mas, para gerar os portadores, elétrons inicialmente em ilhas neutras terão que ser transferidos a outras também neutras, criando assim partículas carregadas tanto positiva como negativamente. Evidentemente, este processo de transferência de elétrons entre partículas inicialmente neutras, requer uma certa energia. De acordo com Neugebauer et al<sup>28</sup> seu valor é da ordem de  $e^2/d$  onde " $e$ " é a carga do elétron e " $d$ " o tamanho médio da partícula. Esta energia ( $\sim 0.1$  e V) é conhecida como energia de carga e será denominada neste trabalho por  $E_c$ . A densidade de portadores termicamente ativados com energia  $E$  será proporcional ao fator de Boltzmann  $\exp(E_c/2kT)$ . Quando o campo elétrico é aplicado, estes se movimentarão na direção dos eletrodos através de trajetória que serão definidas principalmente pelo fator seguinte: tunelamento até uma partícula de menor tamanho é impossível, já que a energia de carga dos portadores ( $E_c \sim e^2/d$ ) será insuficiente. Se " $\tau$ " é o tempo que demora a transição do elétron de um estado na partícula " $i$ " a outro na partícula " $j$ ", a velocidade de arrasto ( $V = s/\tau$ ) dos elétrons será:

$$V = sP_{i,j} \text{ (cm seg}^{-1}\text{)} \quad (3.1)$$

onde " $s$ " é a distância entre ambas as partículas e  $P_{i,j}$  ( $=1/\tau$ ) a probabilidade de transição de um estado na partícula " $i$ " a outro na " $j$ ". A probabilidade de transição é proporcional a  $\exp(-2\chi s)$  sendo  $\chi = (2m\phi/\hbar)^{1/2}$  onde  $m$  é a massa do elétron e  $\phi$  a altura da barreira entre duas partículas. Portanto a mobilidade ( $\mu \sim V/s$ ) dos portadores no campo elétrico aplicado será:

$$\mu \sim s^2 \exp(-2\chi s) \quad (3.2)$$

A condutividade ( $\sigma$ ) é proporcional ao produto da mobilidade e à densidade de portadores termicamente ativados portanto:

$$\begin{aligned} \sigma &\sim \int_0^{\infty} \beta(s) \exp\{-2\chi s - (E_c/2kT)\} ds \\ &= \int_0^{\infty} \beta(s) \exp\{-2\chi s - C/2\chi s kT\} ds \end{aligned} \quad (3.3)$$

Onde  $\beta(s)$  é a densidade de trajetórias que satisfazem a condição de que os portadores não devem tunelar para partícula de menor tamanho e  $C = \chi s E_c$

A integral na equação (3.3) contém dois fatores,  $\beta(s)$  e  $\exp\{f(s)\}$  com  $f(s) = 2\chi s - C/2\chi s kT$ . Pode ser observado que  $f(s)$  é uma função que possui um máximo em  $s_m = \sqrt{(C/kT)}/2\chi$ , então  $f(s)$  pode ser escrita, como:

$$f(s) = f(s_m) + 1/2 f''(s_m) (s-s_m)^2 + \dots$$

$$\approx -2\sqrt{(C/kT)} - \sqrt{(kT/C)} (2\chi s - 2\chi s_m)^2 + \dots$$

a  $\exp\{f(s)\}$  será escrita da forma:

$$\exp\{f(s)\} = \exp(-2\sqrt{C/kT}) \exp\{-4\chi^2 \sqrt{(kT/C)} (s - 1/2\chi \sqrt{(C/kT)})^2\} + \dots$$

é possível mostrar que depois de realizadas as integrais gaussianas, a contribuição dominante e que dá a dependência de  $\sigma$  com a temperatura é da forma:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-2\sqrt{C/kT}) \quad (3.4)$$

sendo  $C$  uma constante que depende da temperatura de carbonização ou equivalentemente da estrutura da amostra.

A figura 7 mostra o comportamento da resistividade na faixa de 77 a 300°K para o carvão das minas de Charqueadas tratado termicamente às temperaturas indicadas na mesma figura. A dependência da resistividade  $\rho (=1/\sigma)$  com a temperatura foi similar à estabelecida pela equação (3.4). Este resultado parece indicar que o tunelamento de portadores entre partículas gráficas é o processo dominante no mecanismo de condução.

Assumindo como desprezível a interação electrostática entre partículas carregadas, pode ser mostrado<sup>29</sup> que a energia de carga " $E_c$ " depende unicamente de parâmetros estruturais, o que permite escrever a constante " $C$ " da forma:

$$C = \eta \frac{(s/d)}{1/2 + s/d} \quad (3.5)$$

onde  $\eta = 2\chi e^2/\epsilon$  com  $\epsilon$  a constante dielétrica do meio que contém as partículas, " $e$ " a carga do elétron e " $d$ " o tamanho das partículas. Os resul-

tados do cálculo de " $C$ " a partir da relação (3.5), utilizando os valores " $s$ " e " $d$ " obtidos das experiências de difração (valor teórico) são comparados na tabela IV com os determinados do coeficiente angular das curvas  $\rho(1/\sqrt{kT})$ .

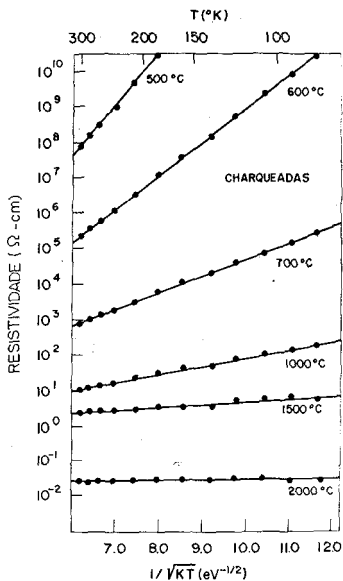


Fig.7 - Comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura para os carvões tratados termicamente.

Tabela IV - Valores de " $C$ " em eV

Temperatura do tratamento térmico	Charqueadas		North Dakota		Carvão vegetal	
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.
500	8.0	2.5	5.0	2.1	8.0	3.5
600	3.2	1.2	1.2	0.95	1.4	0.9
700	2.5	0.4	0.5	0.25	0.3	0.2
800 °C	1.8	-	0.03	0.03	0.006	-
1000 °C	1.2	0.07	0.003	0.002	-	-

Valor da energia de ativação no processo de condução.

Consideramos que a discrepância entre os valores teórico e experimental, mostrados na tabela IV, se encontra dentro dos limites esperados, dada a complexidade da estrutura do carvão.

#### 4. CONCLUSOES

As técnicas de difração de raios-X a alto e baixo ângulo foram utilizadas para caracterizar a estrutura dos carvões estudados. As amostras naturais inicialmente amorfas apresentaram uma evolução até um estado ordenado induzido por tratamentos térmicos sob vácuo. Amostras carbonizadas a temperaturas superiores a 2.000°C apresentaram uma estrutura similar àquela que possuem os grafites policristalinos. Carvões tratados a temperaturas intermediárias (de 500 a aproximadamente 1.500°C) mostraram estruturas formadas por pequenas partículas com estrutura gráfica isoladas pelos poros ou por material inorgânico. A análise da curva de resistividade em função da temperatura confirmou o caráter amorfo das amostras naturais. Estudos similares da resistividade em função da temperatura em amostras tratadas termicamente na faixa de temperatura de 500 a aproximadamente 1500°C foram interpretados em termos do modelo estrutural determinado por difração de raios-X. A dependência da resistividade  $\rho$  com temperaturas "T" foi do tipo  $\ln \rho \sim 1/\sqrt{T}$ , comportamento similar ao observado previamente em materiais granulares. Esta dependência sugere que o fator dominante durante o processo de condução é o tunelamento dos portadores entre partículas gráficas. Esta interpretação concorda com resultados de experiências de magnetoresistência realizados por outros autores<sup>22</sup> em amostras similares. Nesse caso carvões tratados a temperaturas menores do que 1500°C não apresentaram magnetoresistência o que indica que o transporte dos portadores não é através de bandas como seria o caso dos semicondutores cristalinos.

Os autores agradecem a João A. Meyer por seu interesse e estímulo, Jorge S. Helman por muitas sugestões úteis e a Dr. Raphael Tsu que colaborou ativamente durante as etapas iniciais deste trabalho. Agradecemos também a Iris Torriani e Aldo Craievich por suas sugestões relacionadas com as experiências de Raios-X e a Boris O'Donovan por sua ajuda com as medidas elétricas. A assistência de John D. Rogers, Ross A. Douglas e V. S. Sundaram com as experiências de ESCA é reconhecida com gratidão.

## REFERENCIAS

1. H.H.Lowry, *Chemistry of Coal Utilization*, John Weley, New York (1963).
2. Mahadevan, *Fuel*, 8, 462 (1929); *Fuel* 9, 574 (1930).
3. H.R.Wilson, *Diffraction of X-rays*, London, Edward Arnol publishers (1963).
4. R.E.Franklin, *Proc. Roy Soc., A* 209, 169 (1951).
5. B.E.Warren, *Phys. Rev.*, 59, 693 (1971).
6. B.E.Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesly publishing Company (1969).
7. R.E.Franklin, *Trans.Faraday Soc.* 45, 668 (1949).
8. M.M.Dubinín, *Chem.Rev.*, 60, 235 (1960).
9. M.M.Dubinín, *Chem. and Phys. of Carbon*, Vol. 1 Marcel Dekker, New York (1966).
10. F.M.Nelson and F.J.Eggertsen, *Anal. Chem.*, 30, 1387.
11. P.R.Malherbe, *Fuel*, 30, 97 (1951).
12. D.H.Bangham, *Fuel* 28, 231 (1949).
13. A.Guinier and G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-rays*, John Wiley, London (1955).
14. G.Porod, *Kolloid*, 124, 83 (1951).
15. W.S.Rothewell, *J. of Appl. Phys.*, 39, 1840 (1976).
16. W.N.Reynolds, *Physical Properties of Graphite*, Elsevier Publishing Co. (1968).
17. S.Mrozowski, *Phys. Rev.* 85, 609 (1951).
18. D.S.Kupperman, *Carbon*, 11, 171 (1972).
19. C.A.Luengo *et al*, *Acta Cientifica* 4, 37 (1971).
20. R.J.Balcombe, D.J.Enerson and R.J.Potton *J. of Sc.Inst.* 3, 43 (1970).
21. N.F.Mott, *Phill. Mag.* 19, 835 (1969).
22. Sheng Ping, B.Abeles and Y.Arie, *Phys. Rev. Lett.* 31, 44 (1973).
23. P.W.Schmidt, *Acta Crys.* 19, 938 (1965).
24. H.Brusset, *Comp Rend.*, 231, 858 (1950).
25. H.Brusset, Paris University, D.S.P. (1947).
26. R.H.Bragg, *J. of Appl. Phys.* 31, 1183 (1960).
27. D.P.Riley, *Brit.Coal Utilization Res. Assoc.Conf.* London (1944).
28. C.A.Neugebauer and N.B.Webb, *J. of Appl. Phys.*, 33, 74 (1961).
29. Jesús González Hernández, Tese de Doutoramento, Universidade Estadual de Campinas (1980).
30. S.Mrozowski and A.Chaberski, *Phys.Rev.* 104, 74 (1956); Yasuto Komatsu, *Carbon*, 7, 229 (1968).