

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS GEOFÍSICAS E GEOLÓGICAS

RELAXAÇÕES DIELÉTRICAS DO SISTEMA CARVÃO-PIRITA

Por:

José Airton Cavalcante de Paiva

TESE DE MESTRADO EM GEOFÍSICA

Aprovação da Banca Examinadora:



(Román Alvarez Bejar)
Orientador



(William August Sauck)



(Carlos Alberto Dias)

Julho/1978

À

Isabel Cristina e Erika

A B S T R A C T

The dielectric properties of coal-pyrite mixtures with concentrations varying from 0 to 50% were measured in a frequency range varying from 30 Hz to 100 KHz. The measurements were carried out first under humid atmospheric conditions and later with 1 g of water mixed with every 60 g of coal-pyrite mixtures. Under the atmospheric conditions relaxations in frequencies below 1 KHz was observed for mixtures containing 30 or more percent of pyrite; with addition of water, relaxations were observed in all mixtures from 100 KHz down to the lowest frequencies. Relaxations in mixtures with or without water could be adjusted up to certain limits by using the method adopted by Davidson-Cole. For mixtures with water and 40 to 50% of pyrite the relaxations approximate the behaviour as suggest by Debye. Discrepancies observed between the experimental and the theoretical curves seem to be due to the presence of electrode polarization in volume, and to a significant ohmic conduction of electricity at the low values of frequency.

R E S U M O

As propriedades dielétricas das misturas carvão-pirita com concentrações de pirita variando de 0 a 50% foram medidas numa faixa de frequência de 30 Hz a 100 KHz. As medidas foram realizadas em condições de umidade atmosférica e também com uma grama de água adicionada a 20 gramas da mistura carvão-pirita. Nessas condições atmosféricas, foi observado dispersão a frequências abaixo de 1 KHz para misturas com 30 ou maior percentagem de pirita. Com água adicionada todas as misturas mostraram dispersão desde 100 KHz até às frequências mais baixas. Dispersões com e sem água podem ser ajustadas, dentro de certos limites, a relaxações do tipo Davidson-Cole.

Para misturas com água e 40 a 50% de pirita, as relaxações se aproximam de um comportamento de Debye. Discrepâncias verificadas entre as curvas experimentais e as curvas teóricas parecem ser devidas à presença do fenômeno de polarização de eletrodo no interior da amostra, bem como a uma forte condução ôhmica de eletricidade com os valores mais baixos de frequência.

I N D I C E

	<u>PAGINA</u>
ABSTRACT	i
RESUMO	ii
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1	
1.1. Propriedades Dielétricas	4
1.2. Polarização Elétrica	5
1.3. O Campo Local	8
1.4. Susceptibilidade Elétrica	8
1.5. Deslocamento Elétrico	9
1.6. Mecanismos de Polarização	11
1.7. Permissividade Complexa	14
1.8. Equação de Debye	16
1.9. O Arco de Cole-Cole	19
1.10. O Arco de Davidson-Cole	19
1.11. Correções Para Efeitos de Eletrodos	20
CAPÍTULO 2	
2.1. Procedimento Experimental	25
CAPÍTULO 3	
3.1. Comportamento Dielétrico	28
3.2. Efeitos da Umidade	30
3.3. Agulhas Condutoras	32

	<u>PAGINA</u>
CONCLUSÕES	34
AGRADECIMENTOS	36
APÊNDICE	38
LEGENDAS DAS FIGURAS	40
REFERÊNCIAS	43
TABELA I	46
FIGURAS	47

I N T R O D U Ç Ã O

O carvão é importante como fonte primária de energia industrial. Além disso ele também constitui uma das matérias primas na fabricação de aço.

Pouca informação se encontra na literatura sobre métodos geofísicos aplicados à prospecção de depósitos de carvão. Na Austrália utilizaram métodos geofísicos de gravimetria para prospectar carvão, (Thyer, 1963); no México estão sendo feitos estudos preliminares de polarização induzida e resistividade em afloramentos de carvão, pelo Conselho Nacional de Recursos Minerais e no Instituto de Geofísica da Universidade Nacional Autónoma do México (UNAM). Ainda não existem trabalhos publicados sobre essas pesquisas, cujo objetivo é conhecer as respostas do carvão a esses métodos elétricos para ajudar a decidir se eles são de aplicação na sua prospecção.

A maior dificuldade que pode aparecer na interpretação dos dados de métodos geofísicos elétricos é a ampla margem de variação na condutividade dos carvões, de 10^2 a $10^{-10} (\Omega\text{-m})^{-1}$, (Parkhomenko, p. 118, 1967); as propriedades dielétricas do carvão têm sido estudadas em conexão com problemas de comunicação subterrâneas (Cook, 1970) e com algumas aplicações industriais (Miyasita e Higasi, 1957 . Higasi et al., 1957 a e b. Miyasita et al., 1957). Recentemente as propriedades dielétricas de carvão a rádio frequência têm sido de interesse para gaseificação de carvão in situ (Laine et al., 1976); suas propriedades elé

tricas a altas temperaturas (i.e. superiores a 1.000°C) também são relevantes para este problema (Duba, 1976).

As doze ordens de grandeza nas variações da condutividade elétrica ocorrem devido ao metamorfismo que causa diferenças na carbonização e razão de carbono, a umidade e impurezas genericamente denominadas cinzas. O metamorfismo joga o papel mais importante na determinação da condutividade do carvão (Parkhomenko, p. 117, 1967), uma vez que quando o metamorfismo aumenta a quantidade de carbono do carvão também aumenta. O primeiro estágio de carbonização dá origem à turfa, que contém cerca de 60% de carbono; carbonizações adicionais dão origem ao linhito (70%), carvão betuminoso (80%), e antracito com 95 a 98% de carbono. A densidade do carvão varia de 1,15 a 1,50 g/cm³, com a densidade aumentando com o aumento da carbonização.

Entre as impurezas do carvão uma menção especial tem que ser feita à pirita (FeS₂) por uma associação dessemelhada com carvão e suas implicações na localização de depósitos de carvão por métodos geofísicos elétricos, particularmente polarização induzida (IP). Bactérias que reduzem sulfato e atuam em um meio anaeróbico podem em parte ocasionar tal associação (Trudinger et al., 1972).

O presente trabalho tem por objetivo estudar e analisar as variações elétricas e dielétricas de carvão, pirita e água misturadas em diversas proporções, para obter uma seção reta de possíveis respostas de carvão natural.

As dificuldades envolvidas em obter um conjunto de amostras de carvão contendo as quantidades próprias de

cristais de pirita disseminados uniformemente e com níveis de umidade controlados, nos levou a preparação de amostras ad hoc. Tais amostras foram preparadas pulverizando carvão e pirita e em seguida misturando-os em proporções de 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50; para as amostras úmidas foi adicionada uma grama de água para cada 20 gramas da mistura. As amostras de carvão e pirita foram coletadas a uma profundidade de aproximadamente 250 metros na mina La Mimosa; esta mina está localizada na bacia de Sabinas, estado de Coahuila (27°45'N, 101°15'W), México. O carvão da mina La Mimosa é do tipo betuminoso com 28% de cinzas e densidade de 1,5 g/cm³.

C A P Í T U L O 1

1.1. Propriedades Dielétricas

O comportamento dielétrico dos materiais é controlado basicamente por duas propriedades físicas: condutividade elétrica e constante dielétrica; esta última é a propriedade elétrica mais importante de materiais que têm alta resistividade. No caso particular de rochas, o estudo de suas propriedades "dielétricas" é importante em relação ao uso de métodos geofísicos elétricas que usam corrente alternada, ainda que naturalmente a umidade do subsolo degrada consideravelmente o dielétrico, aumentando sua condutividade.

Os dielétricos diferem dos condutores pois não têm cargas livres que possam se mover através do material sob a ação de um campo elétrico externo. Em um dielétrico ideal todos os elétrons estão ligados; o único movimento possível na presença de um campo elétrico externo, é um pequeno deslocamento (comparado com as dimensões atômicas) de cargas positivas e negativas em direções opostas exibindo uma polarização elétrica. (Lorrain and Corson, 1970).

Em geral, os dielétricos podem ser classificados segundo suas características microscópicas e macroscópicas. A classificação microscópica se preocupa principalmente com os mecanismos de polarização elétrica no interior do material e será discutida com mais detalhe no item 1.6. No comportamento macros

cópico dos dielétricos é importante classificá-los de acordo com suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. Uma boa classificação poderia ser a apresentada na tabela II do Apêndice I, nela os materiais são classificados de acordo com a temperatura limite de tolerância térmica do material isolante. Muitos minerais podem ser incluídos nas classes B, H e C pois apresentam estruturas cristalinas bem definidas.

As rochas naturais são materiais heterogêneos de considerável complexidade de um ponto de vista elétrico. Uma dada amostra pode ser formada de uma matriz multicristalina com um sistema de poros tais que existe um certo grau de interconexão; esses poros podem conter água e, se íons estão presentes neles, tem-se um eletrólito; em adição, água absorvida e gases são encontrados nas interfaces matriz-ar. Cada componente contribue para as propriedades elétricas das rochas. Na literatura geofísica valores de $K \approx 10^6$ são encontrados (Parkhomenko, 1967) e geralmente são chamados "anormais". A anormalidade provem da impossibilidade de explicar tais valores em termos dos mecanismos clássicos de polarização para materiais homogêneos.

As propriedades elétricas das rochas determinadas são geralmente a condutividade σ e a permissividade dielétrica ϵ . Para definir a permissividade dielétrica, partimos da teoria clássica de dielétricos homogêneos sob a ação de um campo elétrico.

1.2. Polarização Elétrica

Na presença de um campo elétrico, um dielê

trico se torna polarizado e adquire um momento de dipolo \vec{P} por unidade de volume. Se \vec{p} é o momento de dipolo elétrico médio por uma molécula, em um pequeno volume v , e se N é o número de moléculas por unidade de volume, então

$$\vec{P} = N\vec{p} \quad (1)$$

O campo elétrico, produzido pelo dielétrico polarizado, em um ponto exterior a ele, é encontrado a partir do valor do potencial elétrico V para um pequeno dipolo Pdv e integrando sobre o volume do dielétrico. Seguindo o desenvolvimento de Lorrain e Corson (1970) o campo resultante é:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{s'} \frac{\sigma_b da'}{r^2} \vec{r}_1 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{v'} \frac{\rho_b dv'}{r^2} \vec{r}_1 = \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{s'} \frac{\vec{P} \cdot d\vec{a}'}{r^2} \vec{r}_1 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{v'} \frac{\nabla \cdot \vec{P} dv'}{r^2} \vec{r}_1 \end{aligned} \quad (2)$$

onde s' é a superfície que limita o volume v' do dielétrico, r é a distância entre o dipolo e o ponto onde queremos calcular o campo, \vec{r}_1 é o valor unitário apontando do dipolo ao ponto externo (Figura 1). O resultado da equação (2) mostra que o campo para um ponto situado fora do dielétrico é o mesmo se o dielétrico for substituído por uma densidade volumétrica de carga $\rho = -\nabla \cdot \vec{P}$ e uma densidade superficial de carga $\sigma_b = \vec{P} \cdot \vec{n}$. Muitas vezes é necessário saber o potencial elétrico V e a intensidade do campo \vec{E} para pontos no interior do dielétrico, principalmente se quisermos saber a diferença de potencial entre dois condutores carrega

dos, separados por um dielétrico, a intensidade do campo elétrico para pontos dentro de um dielétrico depende da posição e do tempo que flutua rapidamente. Por exemplo, na superfície de um núcleo atômico o campo atinge intensidades consideráveis. A agitação térmica das moléculas também produzem flutuações. A intensidade do campo elétrico macroscópico E , é a média, no espaço e tempo, da intensidade desses campos elétricos.

Para calcular a intensidade do campo elétrico macroscópico \vec{E} para pontos dentro do dielétrico, vamos dividi-lo em duas regiões, uma pequena esfera de volume v'' centrada em ponto P , e o volume restante v' , como na Figura 2.

A intensidade do campo elétrico em P , devidos aos dipolos em v'' compreende 3 termos que consistem de: (a) uma densidade superficial de carga sobre a superfície externa s' do dielétrico, (b) a densidade volumétrica de carga em v'' , e (c) a densidade superficial de carga sobre a superfície s'' . Na teoria clássica de dielétricos (p.ex. Lorrain and Corson, 1970; Kittel, 1968) a intensidade do campo elétrico macroscópico E para pontos no interior de um dielétrico foi encontrado, considerando o dielétrico com as densidades de cargas ligadas e na mesma maneira como para um ponto externo. Em outras palavras, as densidades de cargas ρ_b e σ_b representam acumulações reais de carga, mesmo ligadas, e que elas produzem intensidades de campo elétrico de acordo com a lei de Coulomb. Isto é verdade para pontos dentro e fora do dielétrico.

1.3. O Campo Local

A intensidade do campo elétrico local \vec{E}_{loc} , é uma média no espaço-tempo da intensidade do campo elétrico que atua sobre uma molécula particular, sendo representado por:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + b \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \quad (3)$$

onde \vec{E} é a intensidade do campo elétrico (macroscópico) aplicado, b é uma constante que depende da natureza do dielétrico, e ϵ_0 a permissividade do vácuo, $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m

Em (3), temos uma relação entre polarização elétrica \vec{P} e a intensidade do campo elétrico macroscópico \vec{E} .

1.4. Susceptibilidade Elétrica

Em dielétrica isotrópicos e lineares, o momento de dipolo por molécula \vec{P} é o proporcional ao campo local. O fator de proporcionalidade α é conhecido como polarizabilidade molecular:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_{loc} \quad (4)$$

O momento de dipolo por unidade de volume é

$$\vec{P} = N\vec{p} = N \alpha \vec{E}_{loc} = N \alpha \left(\vec{E} + b \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \right) \quad (5)$$

onde N é o número de moléculas por unidade de volume. A equação (5) pode ser escrita como,

$$\vec{P} = \frac{N\alpha}{1 - (N\alpha b/\epsilon_0)} E \quad (6)$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (7)$$

onde χ_e é uma constante adimensional conhecida como susceptibilidade elétrica do dielétrico. A constante ϵ_0 está incluída explicitamente para fazer χ_e adimensional.

1.5. Deslocamento Elétrico D

A lei de Gauss pode ser expressa na forma que é válida para dielétricos:

$$\nabla \cdot E = \frac{\rho_T}{\epsilon_0} \quad (8)$$

onde a densidade de carga total ρ_T é a densidade de carga livre ρ_f mais a densidade de carga ligada ρ_b .

A equação de Poisson para V é:

$$\nabla^2 V = - \frac{\rho_T}{\epsilon_0} \quad (9)$$

Mas $\rho_b = - \nabla \cdot \vec{P}$; e para qualquer dielétrico

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho_f}{\epsilon_0} + \frac{\rho_b}{\epsilon_0} = \frac{1}{\epsilon_0} (\rho_f - \nabla \cdot \vec{P}), \quad (10)$$

ou

$$\rho_f = \nabla \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) \quad (11)$$

O vetor $\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ é chamado o deslocamento elétrico e é designado por \vec{D} .

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (12)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = P_f \quad (13)$$

Das equações (7) e (12),

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} = \epsilon_0 K \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (14)$$

onde

$$K = 1 + \chi_e = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (15)$$

é uma constante adimensional conhecida como a permissividade relativa ou constante dielétrica do material.

O nome de "constante" é inadequado para K , já que K expressa uma propriedade que depende de variáveis como temperatura, pressão e frequência do campo aplicado.

A constante dielétrica também pode ser definida em termos de um capacitor de placas paralelas. De acordo com esta definição, a constante dielétrica de um material é a razão da capacitância C/C_0 , onde C é a capacidade com o material entre as placas e C_0 a capacidade no vácuo, ou capacidade geométrica.

$$K = \frac{C}{C_0} = \frac{q/V}{q_0/V_0} \quad (16)$$

onde a carga nas placas e a voltagem entre elas são q e V com o material presente e q_0 e V_0 no vácuo.

A quantidade de carga que aparece sobre as placas, mantida cada uma a um dado potencial, depende da natureza do material dielétrico, e vem associada com a presença de polarização do material. Existem diferentes maneiras pelas quais esta polarização pode ocorrer. Em todos os casos, a polarização é um resultado do deslocamento relativo de cargas positivas e negativas no interior do material dielétrico.

1.6. Mecanismos de Polarização

Nos dielétricos todos os elétrons estão ligados e, na presença de um campo elétrico, ocorre um deslocamento de cargas positivas e negativas em direções opostas. Quando ocorre este deslocamento é dito que o dielétrico está polarizado e suas moléculas são ditas possuir momentos de dipolos induzidos. Devido à separação de cargas, esses dipolos produzem seus próprios campos que são, às vezes, comparáveis em magnitude ao campo elétrico externo aplicado.

Pode acontecer que o dielétrico seja constituído por ou contenha moléculas polares. Uma molécula polar é aquela que tem um momento de dipolo elétrico permanente, isto é, embora a quantidade de cargas positivas e negativas na molécula sejam iguais, e portanto a molécula esteja eletricamente neutra as distribuições espaciais das duas espécies de cargas são de tal modo que as cargas positivas e negativas estão centradas em pon

tos separados por uma distância de dimensões moleculares, forman do um dipolo elétrico. Na presença de um campo elétrico estas mo léculas se orientam devido a um torque que tende a alinhá-los com o campo elétrico aplicado.

Diferentes tipos de polarização ocorrem em diferentes intervalos de frequências e se designam como polariza ção eletrônica, iônica, polar e de interface.

A polarização eletrônica (Figura 3a) resulta dos deslocamentos de nuvens eletrônicas circundando um núcleo atô mico. Estes deslocamentos ocorrem em um período de tempo bastante curto, com frequências superiores a 10^{15} Hz (Keller and Frischknecht, p. 51, 1966), tal que para qualquer frequência usada neste interva lo este tipo de polarização ocorre.

Outra causa de polarização é o movimento de íons em uma rede cristalina. Em um campo elétrico, os íons positi vos e negativos são deslocados de suas posições normais de dis tâncias pequenas (Figura 3b). Estes deslocamentos ocorrem em fre quências entre 10^{11} e 10^{14} Hz mais baixa portanto que para a pola rização eletrônica.

Um terceiro tipo de polarização ocorre em materiais que contem moléculas polares. O momento de dipolo perma nente, que existe neste caso mesmo na ausência de um campo elétrico, experimenta um torque sob a ação de um campo elétrico aplica do, que tende a orientá-lo na direção do campo. Este mecanismo é chamado de polarização dipolar (Figura 3c), e ocorre em uma faixa de frequência variando entre 10^{13} e 10^{10} Hz.

Estes três tipos de polarização considerados até agora ocorrem em materiais onde as cargas estão localmente confinadas, nos seus movimentos, às dimensões de um átomo, de uma molécula ou de uma célula unitária de uma estrutura cristalina. Em materiais heterogêneos pode existir portadores de cargas que migram por alguma distância através do material. Quando esses portadores são impedidos no seu movimento, presos no material ou em interfaces, resultam cargas espaciais e um campo distorcional macroscópico. Este fenômeno é chamado polarização interfacial, e é observado em frequências abaixo de 10^3 Hz (Figura 3d). Devido aos efeitos de polarização interfacial a constante dielétrica de uma mistura de materiais podem exceder o valor de ambos materiais isolados.

Para frequências menores que 10^3 Hz (chegando até 0.01 Hz), os efeitos de polarização eletroquímica se tornam também importantes; este tipo de polarização vem associado a fenômenos físico-químicos, tais como difusão, e ocorre de modo mais notável quando se trata de interface metal/eletrólito (Dias, 1968; Dias, 1972). Este fenômeno é conhecido em geofísica como polarização induzida (IP), e tem sido usado como base de um método de exploração que tem descoberto um grande número de depósitos minerais, especificamente sulfetos metálicos (p. ex. de cobre), em todo o mundo. Os mecanismos que dão origem a esse fenômeno, não são ainda totalmente entendidos. Sabe-se que existem dois tipos de polarização no interior das rochas, bastante conhecidos pelos geofísicos, polarização de eletrodos e polarização de membrana; o primeiro ocorre em uma interface metal/eletrólito e o segundo é observado na interface mineral/eletrólito quando o mineral possui

uma grande capacidade de troca iônica como p.ex. ocorre com os minerais de argila (Madden and Marshall, 1959; Ward and Fraser, 1967; Dias, 1968; Sumner, 1976).

1.7. Permissividade Complexa

Quando o dielétrico está sujeito a um campo alternado, a polarização \vec{P} também varia periodicamente com o tempo e, conseqüentemente, o deslocamento elétrico \vec{D} . Em geral, \vec{P} e \vec{D} podem estar defasados em relação a \vec{E} , por exemplo se (seguindo o desenvolvimento de Dekker, p. 148, 1975).

$$E = E_0 \cos(\omega t) \quad (17)$$

onde E_0 é a amplitude do campo elétrico alternado, ω é $2\pi f$, sendo f a frequência, e t o tempo em segundos, temos,

$$D = D_0 \cos(\omega t - \delta) = D_1 \cos(\omega t) + D_2 \sin(\omega t) \quad (18)$$

onde δ é o ângulo de fase e

$$D_1 = D_0 \cos \delta \quad \text{e} \quad D_2 = D_0 \sin \delta \quad (19)$$

D_1 e D_2 são as componentes de D em fase e em quadratura com o campo aplicado E .

Para muitos dielétricos D_0 é proporcional a E_0 , mas a razão D_0/E_0 é geralmente dependente da frequência. Para descrever esta situação, podemos introduzir duas permissividades dielétricas dependentes da frequência:

$$\epsilon'(\omega) = \frac{D_1}{E_0} = \left(\frac{D_0}{E_0} \right) \cos \delta \quad (20)$$

e

$$\epsilon''(\omega) = \frac{D_2}{E_0} = \left(\frac{D_0}{E_0} \right) \sin \delta \quad (21)$$

É conveniente reunir estas duas permissividades em uma única permissividade dielétrica complexa:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (22)$$

Também podemos definir a permissividade relativa complexa:

$$K^* = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = K' - iK'' \quad (23)$$

A parte real (K') da permissividade relativa complexa, corresponde à constante dielétrica do material e a parte imaginária (K'') às perdas de energia no mesmo.

As perdas de energia aparecem de dois mecanismos diferentes: 1) rotação de dipolos elétricos ou deslocamentos limitados nas direcionais de cargas ligadas e 2) movimento de portadores de cargas livres. Portanto K'' contem duas partes (Von Hippel, 1966; Alvarez, 1973a),

$$K'' = K''_{\text{diel}} + \frac{\sigma_{\text{ohmica}}}{\omega \epsilon_0} \quad (24)$$

onde K''_{diel} corresponde às perdas dielétricas e σ_{ohmica} à condutividade ohmica no material.

Das equações (20), (21) e (23) tiramos a relação:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} = \frac{K''(\omega)}{K'(\omega)} \quad (25)$$

que é a tangente de perda do material.

1.8. Equação de Debye

Na definição de permissividade complexa, no início do item anterior, foi dito que o deslocamento elétrico \vec{D} e o campo elétrico alternado aplicado \vec{E} , diferem em fase. Isto é devido à inercia de polarização que, quando a frequência se torna mais alta, não pode seguir as variações do campo, dando lugar a uma relaxação da permissividade dielétrica.

Este comportamento pode ser colocado formalmente em uma equação (proposta por Debye em 1920, ver p. ex Anderson, 1964) do tipo

$$K^*(\omega) = K_{\infty}' + \int_0^{\infty} \alpha(t) e^{-i\omega t} dt \quad (26)$$

onde K_{∞}' é o valor permissividade real correspondente a frequência infinita, que é uma constante e $\alpha(t)$ é uma espécie de fator de decaimento considerado para a defasagem de polarização entre o campo aplicado. Também de (26) temos que $\alpha(t) \rightarrow 0$ quando $\omega \rightarrow \infty$ e para $\omega = 0$, $K^*(\omega) = K_{\infty}'$.

Debye propôs uma forma exponencial para o fator de decaimento

$$\alpha(t) = \alpha(0) e^{-t/\tau} \quad (27)$$

onde τ é um tempo de relaxação, característico do material.

Substituindo (27) em (26), temos:

$$K^*(\omega) = K_{\infty}' + \int_0^{\infty} \alpha(0) e^{-(i\omega + \frac{1}{\tau})t} dt \quad (28)$$

integrando-se, temos:

$$K^* = K_{\infty}' + \frac{\alpha(0)}{(1/\tau + i\omega)} \quad (29)$$

para $\omega=0$, $K^*=K_0'$ onde K_0' é a permissividade real relativa à frequência zero. Então de (29) vem que,

$$K_0' = K_{\infty}' + \tau \alpha(0) \quad (30)$$

Substituindo-se a equação (30) em (27) temos:

$$\alpha(t) = \frac{K_0' - K_{\infty}'}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (31)$$

Usando (31) em (26),

$$K^*(\omega) = K_{\infty}' + \int_0^{\infty} \frac{K_0' - K_{\infty}'}{\tau} e^{-t/\tau} e^{-i\omega t} dt, \quad (32)$$

donde

$$K^*(\omega) = K' - iK'' = K'_\infty + \frac{K'_0 - K'_\infty}{1+i\omega\tau} \quad (33)$$

Equacionando as partes real e imaginária,

$$K' = K'_\infty + \frac{K'_0 - K'_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (34)$$

$$K'' = \frac{(K'_0 - K'_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (35)$$

e

$$\tan \delta = \frac{K''}{K'} = \frac{(K'_0 - K'_\infty) \omega \tau}{K'_0 + K'_\infty + \omega^2 \tau^2} \quad (36)$$

As equações (34) a (36) são conhecidas como as equações de Debye. Estas equações podem ser colocadas na forma:

$$\frac{K' - K'_\infty}{K'_0 - K'_\infty} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (37)$$

e

$$\frac{K''}{K'_0 - K'_\infty} = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (38)$$

Eliminando o parâmetro $\omega\tau$ entre as duas equações (37) e (38) e reagrupando obtemos:

$$\left(K' - \frac{K'_0 + K'_\infty}{2} \right)^2 + K''^2 = \left(\frac{K'_0 - K'_\infty}{2} \right)^2 \quad (39)$$

que é a equação de um círculo com centro em $\{(K'_0 + K'_\infty)/2, 0\}$ e raio $(K'_0 - K'_\infty)/2$.

Somente o semicírculo sobre o qual K'' é positivo tem significado físico. A figura 4 representa o arco de Debye onde a frequência é a variável independente.

1.9. O Arco de Cole-Cole

Muitos materiais, particularmente polímeros, mostram uma curva de dispersão com as perdas máximas abaixo daquelas que se esperariam das relações de Debye. Cole-Cole (1941) sugeriram que neste caso a permissividade relativa poderia seguir a equação empírica:

$$K^* = K'_\infty + \frac{K'_0 - K'_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-h}} \quad (40)$$

onde h é uma constante que pode adquirir valores entre 0 e 1, $0 < h < 1$. No caso limite $h=0$ a curva de Cole-Cole se reduz ao semicírculo de Debye. A Figura 5 representa o arco de Cole-Cole.

1.10. O Arco de Davidson-Cole

O arco de Cole-Cole apresentado na seção anterior é simétrico em torno de uma linha que passa pelo cen

tro paralela ao eixo K'' . Davidson e Cole (1951) encontraram que os resultados experimentais, por exemplo para o glicerol, não apresentavam esta simetria; a curva no gráfico $K'' - K'$ era um arco inclinado. Eles sugeriram que este comportamento po de ser representado pela equação

$$K^* = K' + \frac{K'_0 - K'_\infty}{(1+i\omega\tau)^\alpha} \quad (41)$$

onde α é uma constante, $0 < \alpha < 1$, e é responsável pela inclinação dos arcos num gráfico $K''-K'$. A Figura 6 mostra os diversos arcos para diferentes valores de α .

1.11. Correções Para Efeitos de Eletrodos

As medidas dielétricas para as diferentes misturas de carvão-pirita, com e sem água, mostram uma tendência da permissividade real (K') aumentar com o decréscimo da frequência. Esta tendência se torna mais forte quando se aumenta a quantidade de pirita e nas amostras com água. A presença de condutores (σ maior que $10^{-8} (\Omega.m)^{-1}$) misturados com materiais resistivos, causam efeitos de polarização de eletrodos às frequências mais baixas, menores que 10^3 Hz (Hill et al., 1969), especialmente em sistemas que tem condutância iônica inerente, como p. ex. água. Os íons migram para as superfícies dos eletrodos produzindo camadas de íons que podem ocasionar enormes efeitos na capacitância a ser medida. Tais sistemas en

volvem processos de não equilíbrio e irreversíveis, dependendo das mobilidades dos íons, condição de descargas e da frequência do campo elétrico aplicado, de uma maneira complexa. Vários estudos tem sido realizados com o objetivo de representar o comportamento da impedância nas vizinhanças do metal (Dias, 1968).

As respostas dielétricas das diversas misturas de carvão-pirita são afetadas por efeitos de eletrodos e as correções serão realizadas, usando o esquema proposto por Alvarez (1974) quando usou outros tipos de rochas. As correções para os dados experimentais tem por objetivo diminuir os efeitos de polarização de eletrodos nas respostas.

Para observar se as relaxações dielétricas ocorrem em uma determinada amostra a baixas frequências, é necessário produzir dados livres da contribuição d.c. Os valores da tangente de perda representam as perdas de energia total da amostra, isto é, perdas dos processos ôhmicos e dielétricos representados pela relação:

$$\tan \delta = \frac{K''}{K'} = \frac{K''_{\Omega} + K''_{\delta}}{K'} \quad (42)$$

onde K'' representa a componente imaginária total da permissividade dielétrica complexa, e K''_{Ω} e K''_{δ} representam as contribuições ôhmicas e dielétricas respectivamente. Desde que:

$$K'' = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} = \frac{\sigma_{\Omega} + \sigma_{\delta}}{\omega \epsilon_0} \quad (43)$$

onde a condutividade total σ da amostra, suposta real é a soma das contribuições ohmicas σ_{Ω} e dielétricas σ_{δ} , ω é 2π vezes a frequência f e ϵ_0 é a permissividade no vácuo,

$$K''_{\delta} = K'' - K''_{\Omega} = K' \tan \delta - \frac{\sigma_{\Omega}}{\omega \epsilon_0} \quad (44)$$

dá a perda dielétrica à frequência $f = \frac{\omega}{2\pi}$ em termos de parâmetros experimentais.

A equação (44) nos dá a contribuição dielétrica da componente imaginária da permissividade dielétrica excluindo as contribuições d.c.

Para corrigir os efeitos de eletrodos, Johnson and Cole (1951) propuseram uma função complexa $Z^* = Z_0 (i \omega)^{-n}$ para representar a impedância dos eletrodos metálicos em contactos com a amostra sólida; $i = (-1)^{1/2}$, $\omega = 2\pi f$, n e z_0 são parâmetros a serem ajustados para um dado conjunto de medidas.

Vamos supor que a amostra pode ser representado por uma admitância

$$Y_1 = G + i\omega K' C_0 \quad (45)$$

onde G é uma condutância, K' é a constante dielétrica corrigida (suposta verdadeira) do material e C_0 é a capacitância do ar da célula de medida. Considerando os valores aparentes encontrados quando a impedância do eletrodo z^* , é colocada

em série com a amostra, Figura 7, seguem para as duas admitâncias $Y_1 = G + i\omega K' C_0$ e $Y_2 = \frac{1}{z^*}$ tomadas em série, e supondo que estamos medindo uma admitância aparente, temos:

$$Y_1 \text{ (aparente)} = \frac{Y_1 Y_2}{Y_1 + Y_2} \quad (46)$$

Para os valores considerados de Y_1 e Y_2 vem,

$$\frac{G(\text{aparente})}{C_0} + i\omega K'_{aP} = \frac{(G/C_0) + i\omega K'}{1 + z^* \{G + i\omega K' C_0\}} \quad (47)$$

Para os dados a serem considerados temos, $G \gg \omega K' C_0$ para todas as frequências nas quais z^* é significativa e também $|z^*| G \ll 1$ onde $|z^*|$ é o módulo da função complexa $z^* = Z_0 (i\omega)^{-n}$. Com estas aproximações obtemos da equação (47) as relações:

$$G_{aP}/C_0 = \frac{G}{C_0} - \left(Z_0 \cos \frac{n\pi}{2} \right) \omega^{-n} \frac{G^2}{C_0} \quad (48)$$

$$K' = K'_{aP} - Z_0 C_0 \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi}{2} \right) (K''_{aP})^2 \omega^{-n+1} \quad (49)$$

e

$$K'' = K''_{aP} \left\{ 1 + Z_0 C_0 \cos \left(\frac{n\pi}{2} \right) \omega^{-n+1} \right\} \quad (50)$$

onde K' e K'' referem-se aos valores verdadeiros e K'_{aP} e

K''_{ap} referem-se aos valores aparentes, isto é, aos medidos no laboratório.

O valor de K'' corrigido contém as contribuições das condutividades ôhmicas e dielétricas. Através da equação (44) podemos obter o valor de K''_{δ} considerando K'' nesta equação corrigido através da equação (50).

Alvarez (1974) estabeleceu várias considerações para o cálculo das correções:

1. A diferença entre os valores aparentes e corrigidos de K' a 100 KHz (a maior frequência) é fixo em valores pequenos;
2. O valor de n é fixado definido um valor de z_0 para um dado conjunto de medidas;
3. Comparam-se os valores experimentais e corrigidos para observar se houve variação entre eles.
4. n é escolhido de tal maneira até alcançar a correção máxima para K' , à frequência mais baixa, consistente com o requerimento teórico de que valores de K' aumentam com o decrescimo da frequência.

C A P Í T U L O 2

2.1. Procedimento Experimental

As medidas dielétricas foram feitas para cada amostra numa faixa de frequência de 30 a 10^5 Hz; o equipamento usado foi uma ponte de capacitância General Radio Capacitance Measuring Assembly; modelo 1610-B. O sistema da General Radio inclui um circuito de guarda ou blindagem, modelo 716-P4 que permite fazer medidas com três terminais. Com isso podemos realizar medições utilizando um sistema de três (3) eletrodos (Parkhomenko, 1967; Alvarez, 1973b). Descrições destes instrumentos podem ser encontrados nos catálogos dos fabricantes (General Radio, 1965). Para amostras pulverizadas utilizou-se um porta-pó feito de um material dielétrico de boa qualidade (National Electrical Manufacturers Association G-10), com 0,50 cm de espessura e 5,7 cm de diâmetro que se ajusta ao sistema de 3 eletrodos. A capacitância C_0 do capacitor (porta-pó) supondo que o material entre as placas é o vácuo, pode ser calculada supondo d (espessura) uniforme e igual a 0,5 cm, através da relação $C_0 = \epsilon_0 A/d$, onde A é a área das placas do condensador e ϵ_0 é a permissividade do vácuo igual a $8,854 \times 10^{-12}$ F/m. Usando esta relação temos C_0 igual a $2,37 \times 10^{-12}$ F. As medidas da capacitância do porta-pó vazio variou de 2,45 pF a 2,40 pF de 30 a 10^5 Hz. O erro experimental limite foi estimado em $\pm 0,08$ para valores de K' e K'' ,

e 0,001 para $\tan \delta$, decorrentes de pequenas imperfeições possíveis no porta-pó, somados aos erros dados pelos fabricantes.

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas com um medidor de resistência High Resistance Meter 4329A da Hewlett Packard, a uma voltagem de 25V d.c.

Todas as amostras foram preparadas em condições atmosféricas. As amostras não especificamente misturadas com água chamaremos de "secas"; elas contem a umidade do ambiente quando a amostra foi preparada, que variou de 25 a 40%.

As amostras de carvão e piritas foram independentemente pulverizadas e reduzidas a grãos menores que 0,074mm. As amostras foram preparadas misturando os dois componentes em proporções de 100:0 até 50:50, entre carvão e piritas, respectivamente. Uma amostra foi preparada com piritas formando "agulhas"; o carvão foi depositado no porta-pó e cavidades tubulares foram feitas nele, que subsequentemente foram preenchidas com piritas. Estas cavidades cheias formavam as "agulhas" de dimensões aproximadamente 3,5 mm em comprimento por 1 mm de diâmetro; elas estavam orientadas perpendicularmente aos eletrodos (5 mm de separação entre elas) e, obviamente, não tocando neles, o carvão atuava como um isolante entre a piritas e os eletrodos. Havia aproximadamente, 20 agulhas distribuídas uniformemente na área do porta-pó (25,8 cm²). O efeito das agulhas de piritas nas respostas dielétricas de carvão serão depois discutidas.

As amostras úmidas foram preparadas adicio

nando-se 1 gr de água para 20 gr de cada uma das várias misturas carvão-pirita. O porta-pó estava cheio com a mistura úmida e as medidas foram realizadas em um intervalo de 3 horas, negligenciando-se as variações de umidade no interior do portapó

C A P Í T U L O 33.1. Comportamento Dielétrico

Os valores para a permissividade dielétrica real (K') e imaginária (K'') e a tangente de perda ($\tan \delta$) foram medidos em função da frequência, em seis misturas de carvão com pirita, que vão desde o carvão puro até 50% de carvão e 50% de pirita.

Nas figuras 8a, 8b, 8c estão representados os valores de K' , K'' e $\tan \delta$ para as diversas misturas de carvão e pirita, para as amostras "secas", numa faixa de frequência que vai de 30 Hz a 100 KHz. Nas figuras estão especificadas as percentagens de carvão das misturas. Para maiores quantidades de pirita serão maiores os valores de K' e maiores as perdas (i.e., $\tan \delta$ ou K'') para a mesma frequência. Não é óbvio desses gráficos que existe uma função analítica descrevendo-os; entretanto em gráficos de K'' contra K' no plano complexo se torna evidente que as respostas apresentam relaxações do tipo Davidson-Cole, cuja relação empírica está discutida no item 1.10.

As figuras 9a, 9b, 9c, 10a, 10b e 10c, mostram as respostas das misturas correspondendo a 100, 90, 80, 70, 60 e 50 por cento de carvão, representadas no plano complexo de $K''-K'$. Três conjuntos de dados aparecem para cada caso: (1) os

dados experimentais, (2) os dados corrigidos para efeitos de eletrodos (discutidos no item 1.11), e (3) os dados teóricos, um conjunto que é obtido da equação (41). Acima de 100 Hz a divergência de um dado valor teórico é menor que 5% do valor experimental corrigido. As curvas experimentais não se ajustam às teóricas para frequências menores que 100 Hz, particularmente no que se refere a K'' ; acreditamos que essas discrepâncias são devidas a pequenas porções de água, proveniente da própria umidade do ar, em contacto com a pirita no interior da amostra vai produzir um efeito de polarização de eletrodo, evidenciado na porção da curva experimental situada por baixo da curva teórica, e um aumento considerável da condutividade dc. Este aumento de σ_0 responde pela extremidade da curva experimental que se afasta consideravelmente da curva teórica para cima, exibindo curvatura de sinal contrário a desta curva. Esta interpretação leva em conta os diagramas ilustrativos construídos por Grant (1958) e discutidos por Daniel (1967, p.98).

Nas curvas de Davidson-Cole o parâmetro α representa a forma de distribuição, quando α se aproxima de 1 a distribuição se aproxima do semi-círculo de Debye. Nas distribuições correspondendo a 100% até 70% de carvão (Figuras 9a, 9b, 9c e 10a, Tabela 1), obtidas com as amostras "secas", o valor de α permanece inalterado com o valor de .20; a partir de 60% de carvão α começa a aumentar ($\alpha = .21$) e para 50% de carvão α alcança um valor de .30. Portanto, quando a quantidade de pirita aumenta, o valor de α também aumenta, tendendo as distribuições para uma relaxação de Debye, sem todavia atin

gir essa distribuição.

A condutividade ohmica ou dc das amostras "secas" não aumenta quando a quantidade de pirita aumenta até 20% (ver Tabela 1). Quando a percentagem de pirita passa a ser de 30 a 50% a condutividade cresce até próximo de 3 décadas. O crescimento verificado não foi todavia linear com o aumento de pirita. Nas amostras úmidas, onde os contatos entre os grãos de pirita melhoram, a condutividade aumenta fortemente quando a quantidade pirita aumenta de 10% (Tabela 1).

3.2. Efeitos da Umidade

A presença de água em rochas aumenta drásticamente a polarização elétrica a baixa frequências e a condutividade dc por várias ordens de grandeza (Howell e Licastro, 1961; Saint-Amant e Strangway, 1970; Alvarez, 1973b). Com o objetivo de caracterizar as variações que a umidade pode provocar nas respostas elétricas, adicionamos uma grama de água em 20 gramas de cada mistura carvão-pirita as quais nos referimos anteriormente. Seus parâmetros dielétricos K' , K'' e $\tan \delta$ foram medidos, em função da frequência, em procedimento idêntico ao utilizado com as amostras "secas". Não foi possível cobrir a mesma faixa de frequência em todas as amostras quando a quantidade de pirita aumenta, porque as perdas dielétricas às baixas frequências são bastante grandes, superiores a 56, máximo do aparelho.

As figuras 11a, b e c mostram as respostas dielétricas K' , K'' e $\tan \delta$ como função da frequência para as diversas amostras de carvão, pirita e água (não deve ser confundido com a umidade atmosférica). Os resultados mostram um acréscimo considerável nas diversas respostas, em relação as das amostras "secas" principalmente quando aumenta a quantidade de de pirita. Para 50% de pirita (Figura 8b e 11b) os valores de K'' às frequências mais altas, (10^4 Hz) cresceram até duas ordens de grandezas em relação às amostras "secas". Por outro lado, o parâmetro K' passa a exibir um aumento vertiginoso quando existe a presença da água, na medida em que o valor da frequência abaixa. Estas respostas sugerem processos de relaxações controlados pela presença da pirita e da umidade, processos estes produzidos provavelmente pela polarização interfacial ou seja, pela polarização de eletrodo. As figuras 12a e b, 13a e b e 14a e b mostram as distribuições correspondendo ao sistema carvão-pirita-água, desde 100 até 50% de carvão, como curvas de Davidson-Cole. Comparando os resultados na Figura 11 com aqueles da Figura 8 e considerando os parâmetros da Tabela 1, torna-se claro que a água adicionada introduz alterações mais fortes nas propriedades elétricas do carvão do que aquelas introduzidas pela pirita.

A tendência do parâmetro α aumentar, observada nas amostras "secas" (tabela 1) com o aumento da quantidade de pirita se torna acentuado nas amostras úmidas. Para quantidades de pirita de 40 a 50% o parâmetro α se aproxima de 1 embora o número de pontos experimentais sejam poucos, correspon

dendo portanto a uma distribuição de Debye (Ver as Figuras 14a e b). Como no caso das amostras "secas", as curvas das Figuras 12, 13 e 14 apresentam fortes discrepâncias das curvas teóricas. Com maior razão, nestes casos em que a água está presente em maiores quantidades, evidenciando-se o efeito devido à condução de corrente em paralelo, através de uma condutividade dc. Observa-se também a presença do efeito de polarização de eletrodo.

3.3. Agulhas Condutoras

Quando a quantidade de pirita aumenta em uma amostra a probabilidade de ocorrer interconexão entre os grãos de pirita aumenta. Tais interconexões podem eventualmente criar caminhos condutores de considerável tamanho orientados na direção do campo elétrico aplicado. Sillars (1937), estudando o comportamento de um dielétrico não homogêneo, simulando-o com uma suspensão de gotas de água em resina, concluiu que uma quantidade pequena de impurezas condutores na forma de finas agulhas podem produzir perdas bastantes consideráveis às frequências menores que 10^3 Hz, enquanto o efeito da mesma quantidade de impurezas na forma esférica seria desprezível. Com a intenção de mostrar que no presente caso tais interconexões podem ter sido, em parte, a causa de maiores perdas, preparou-se uma amostra de carvão com agulhas de pirita, cuja técnica foi descrita no capítulo 2. Uma vez medidas as propriedades dielétricas do sistema carvão-agulhas, misturou-se estes no carvão

para obter grãos de pirita distribuídos aleatoriamente, i. é, uma amostra preparada da mesma maneira como as outras amostras neste estudo, mantendo fixas as proporções de carvão e pirita. Os valores de K' , K'' e $\tan \delta$ em função da frequência para a amostra com agulhas de pirita, são maiores às frequências mais baixas que para a amostra com pirita aleatoriamente distribuída conforme se verifica na Figura 15. A permissividade dielétrica relativa (K') é maior para a amostra com agulhas abaixo de 1 KHz; as diferenças observadas não variam muito numericamente uma da outra, sugerindo que o número de trajetórias condutoras na mistura é comparável em ambas amostras. A condutividade ohmica para a amostra com agulhas é cerca de 2,4 vezes a condutividade da mistura. A Figura 16a e b são as curvas K'' - K' dos dados da Figura 15. Comparando os parâmetros da distribuição na Figura 16b com os parâmetros da Tabela 1 pode-se verificar que a mistura corresponde a 80% de carvão e 20% pirita, o que constitui uma boa estimativa da razão existente (79:21).

As Figuras 8c e 11c mostram uma dispersão nas perdas quando a quantidade de pirita aumenta de 30 a 40% nas amostras secas e de 10 a 20% nas amostras úmidas respectivamente. Esta observação sugere que em tais concentrações principia a formação de agulhas nas misturas.

C O N C L U S Õ E S

Adotando a representação em termos de uma permissividade dielétrica relativa complexa no estudo das relaxações do sistema carvão-pirita, misturados em diversas proporções de zero a 50% de pirita, obtem-se uma distribuição de Davidson-Cole, para amostras "secas" (contendo água apenas ao nível da umidade do ar. Quando as mesmas proporções são misturadas com 1 g de água para 20 g de carvão-pirita, as relaxações seguem também as distribuições de Davidson-Cole, com os valores de α tendendo a 1 quando a quantidade de pirita aumenta, alcançando a relaxação de Debye ($\alpha = 1$) para 40 a 50% de pirita.

Quando aumenta a quantidade de pirita nas misturas "secas" os efeitos se refletem no aumento de K' e sobretudo das perdas do sistema carvão-pirita, associadas com K'' e $\tan \delta$. As correspondentes condutividades ôhmicas ou σ_{dc} não aumentam quando a quantidade de pirita aumenta até 20%. Quando a porcentagem de pirita passa a ser de 30 a 50% a condutividade cresce de 3 décadas, sem todavia seguir uma relação linear. Nas amostras úmidas a "permissividade dielétrica" e as perdas do sistema foram incrementadas fortemente quando a pirita aumenta por 10%. Verificou-se uma discrepância forte entre as curvas experimentais e as curvas teóricas, no plano $K''-K'$. Essa discrepância foi atribuída em parte à presença do efeito de polarização de eletrodo no interior da amostra, e sobretudo

à existência de condução de corrente elétrica através de uma condutividade dc, em quantidade apreciável comparado aos efeitos puramente dielétricos da mistura.

A G R A D E C I M E N T O S

O autor agradece: ao Dr. Román Alvaréz Béjar pela orientação deste trabalho sem a qual não seria possível a realização do mesmo;

Aos Drs. Carlos Alberto Dias e William A. Sauck pelas críticas e discussões, quando do julgamento deste trabalho;

Ao Engenheiro Michelle Andrade pela assistência técnica por ocasião das medidas realizadas;

Ao Dr. José Maria Filardo Bassalo pelo incentivo e encorajamento durante este trabalho;

À professora Lindalva do Carmo Ferreira pela cooperação nos trabalhos de campo e laboratório.

Ao Eng^o Lorenzo Uscanga de Altos Hornos de México, pela cooperação na obtenção das amostras de campo.

Agradeço ao Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq, através do Programa Trópico Úmido da Superintendência de Programas, o financiamento de meu estágio na Universidade Nacional Autônoma do México-UNAM;

À Universidade Federal do Pará por ter financiado meu estágio na UNAM;

À Coordenação do Instituto de Geofísica da UNAM por ter permitido a utilização de seus laboratórios e oficinas, para a realização deste trabalho.

Agradeço ao Departamento de Física, através do professor Paulo de Tarso Santos Alencar e aos demais professores de seu corpo docente, por ter permitido meu afastamento para a realização deste trabalho;

Ao Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas-NCGG, através de seu Coordenador Dr. José Seixas Lourenço por ter contribuído para que o estágio na UNAM fosse realizado.

Quero também agradecer aos professores do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, onde realizei meu Curso de Bacharelado, em especial aos professores Alcides Germano, Harbanslal Arora, Heliomar Abraão Maia, Homero Lenz Cezar, Newton Theophilo, Raimundo Normando e Rouchen Talmag, pela minha formação graduada em Física.

E finalmente quero agradecer aos meus pais e meus sogros pelo carinho, apoio e incentivo a este trabalho.

A P E N D I C ECLASSIFICAÇÃO DE MATERIAIS DIELÉTRICOS SÓLIDOS SEGUNDO
VON HIPPEL (1954)

<u>CLASSE</u>	<u>TEMPERATURA</u> <u>LIMITE (°C)</u>	<u>DESCRIÇÃO</u>
0	90	Consiste de algodão, seda, papel, e outros materiais orgânicos similares quando não estão impregnados nem imersos em um líquido dielétrico.
A	105	Consiste de (1) algodão, seda, papel, materiais orgânicos similares quando impregnados ou imersos em um líquido dielétrico; (2) materiais moldado ou laminados com fibras celulósicas, resinas fenólicas e outras resinas de propriedades similares; (3) filmes e placas de acetato de celulose; (4) verniz, como aplicado a condutores.
B	130	Consiste de mica, asbesto, fibra de vidro e materiais inorgânicos similares junto com substâncias orgânicas de enlace.

<u>CLASSE</u>	<u>TEMPERATURA LIMITE (°C)</u>	<u>DESCRIÇÃO</u>
H	180	(1) Mica, asbesto, fibra de vidro e materiais inorgânicos similares feitos de substâncias de enlace de compostos de silicone ou materiais com propriedades equivalentes, (2) compostos de silicone na forma re _{sinosa} ou materiais com proprieda _{des} equivalentes.
C	Limite não selecionado	Consiste inteiramente de mica, por _{celana} , vidro, quartzo e materiais inorgânico similares.

LEGENDAS DAS FIGURAS

- FIGURA 01 Material dielétrico com um momento de dipolo P por unidade de volume.
- FIGURA 02 Esfera imaginária de raio R , Volume V''' e superfície S'' interior ao dielétrico. O volume que sobra é V'' e sua superfície externa é S' .
- FIGURA 03 Diferentes tipos de polarização que ocorrem no interior do dielétrico. (Adaptado do Kittel, 1968, e Von Hippel, 1966).
- FIGURA 04 Curva no plano complexo da equação de Debye. Corresponde a um semicírculo com centro no eixo de K' (Adaptado do Hill et al, 1969).
- FIGURA 05 Curva no plano complexo de uma substância que apresenta uma relaxação obedecendo a equação de Cole-Cole. Ela corresponde a um arco circular centrado abaixo do eixo real K' (Adaptado do Hill et al, 1969).
- FIGURA 06 Curva no plano complexo de K^* para relaxações dielétricas que obedecem à equação de Davidson Cole, tendo α como parâmetro (Adaptado do Hill, 1969).
- FIGURA 07 Circuito equivalente de uma amostra em contato com eletrodos metálicos. A amostra sólida pode ser representada por um capacitor em paralelo com uma resistência R e ambos colocados em série com Z^* que é a impedância do eletrodo.
- FIGURA 08 Respostas dielétricas de misturas carvão-pirita variando de 100 por cento de carvão a 50 por cento de carvão 50 por cento de pirita. a) Permissividade dielétrica contra a frequência. b) para imaginária

ria da permissividade dielétrica complexa contra a frequência, e c) tangente de perda contra a frequência. Para maiores quantidades de pirita, maiores as perdas e maiores os valores de K' para uma determinada frequência.

FIGURA 09 Distribuições de Davidson-Cole dos dados da Figura 8 correspondendo a: a) 100 por cento de carvão, b) 90 por cento de carvão - 10 por cento de pirita, e c) 80 por cento de carvão - 20 por cento de pirita. Três conjuntos de dados são mostrados: experimentais, os dados obtidos diretamente da experiência, corrigidos, os dados experimentais corrigidos para efeitos de eletrodos; e teóricos, os valores obtidos da equação (41) com os parâmetros correspondentes mostrados no gráfico.

FIGURA 10 Distribuições de Davidson-Cole dos dados da Figura 8 correspondendo a: a) 70 por cento de carvão 30 por cento de pirita; b) 60 por cento de carvão - 40 por cento de pirita; e c) 50 por cento de carvão 50 por cento de pirita. Quando a quantidade de pirita aumenta, $\alpha \rightarrow 1$.

FIGURA 11 Respostas dielétricas das misturas carvão-pirita água variando de 100 a 50 por cento de carvão - 50 por cento de pirita; uma grama de água foi misturada a 20 gramas de cada mistura carvão-pirita. a) Permissividade dielétrica real contra a frequência, b) parte imaginária da permissividade dielétrica complexa contra a frequência; e c) tangente de perda contra a frequência.

FIGURA 12 Distribuição de Davidson-Cole dos dados da Figura 11 correspondendo a: a) 100 por cento de carvão, e b) 90 por cento de carvão - 10 por cento de pirita.

FIGURA 13 Distribuições de Davidson-Cole dos dados da Figura 11 correspondendo a: a) 80 por cento de carvão

20 por cento pirita; e b) 70 por cento de carvão-30 por cento de pirita.

FIGURA 14 Distribuições de Debye dos dados da Figura 11 correspondendo a: a) 60 por cento de carvão - 40 por cento de pirita, e b) 50 por cento de carvão - 50 por cento de pirita. As distribuições da Figura 11 tornam-se como a de Debye ($\alpha = 1$) quando a quantidade de pirita aumenta.

FIGURA 15 Respostas dielétricas de uma amostra de carvão com agulhas condutoras de pirita no seu interior, e com a mesma quantidade de pirita dispersas no carvão (mistura). a) Permissividade dielétrica real contra a frequência, b) parte imaginária de permissividade dielétrica complexa contra a frequência, e c) tangente de perda contra a frequência.

FIGURA 16 Distribuições de Davidson-Cole dos dados da Figura 15.

REFERÊNCIAS

- . ALVAREZ, R., 1973a, *Complex dielectric permittivity in rocks: A method for its measurement and analysis*, Geophysics, Vol. 38, 920.
- . ALVAREZ, R., 1973b, *Effects of atmospheric moisture on rock resistivity*, J. Geophys. Res., Vol. 78, 1769.
- . ALVAREZ, R., 1974, *Electrical properties of sample 70215: Low frequency corrections*, Proc. Fifth Lunar Conf. (Supplement 5, Geochim. Cosmochim. Acta), Vol. 3, 2663.
- . ANDERSON, J.C., 1964, *Dielectrics*, Chapman and Hall, p. 67-69.
- . COLE, K.S. and R.H. COLE, 1941, *Dispersion and Absorption in Dielectrics*, J. Chem. Phys., Vol. 9, p. 341.
- . COOK, J.C. & R.F. COOK, 1970, *Electrical properties of bituminous coal samples*, Geophysics, Vol. 35, 1079.
- . DANIEL, V.V., 1967, *Dielectric Relaxation*, Academic Press (1967).
- . DAVIDSON, D.W. and R.H. COLE, 1951, *Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol*, J. Chem. Phys., Vol. 19, 1484.
- . DEKKER, A.J., 1957, *Solid State Physics*, The MacMillan Press.
- . DIAS, C.A., 1968, *A non-grounded method for measuring induced electrical polarization and conductivity*, Berkeley, Univ. Calif. Ph.D. Thesis.
- . DIAS, C.A., 1972, *Analytical model for a polarizable medium at radio and lower frequencies*, Journal of Geophysical Research, Vol. 77, 4945.
- . DUBA, A., 1976, *The electrical conductivity of coal and chars (Abstract)*, EOS Trans. AGU, 57 (12).
- . GENERAL RADIO CO., *Manuals 716-C and 716-P4*, West Concord, Mass.

- . GRANT, F.A., 1958, *Use of Complex Conduivity in the Representation of Dielectric Phenomena*, Journal of Applied Physics, Vol. 29, n^o 1.
- . HIGASI, K., I. MIYASITA, and OZAWA, 1957a, *Dielectric investigation on coals. II, Mixture of coal powder and Paraffin Wax*, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 546-550.
- . HIGASI, K., Y. HIGASI, and I. MIYASITA, 1957b, *Dielectric investigation on coals. IV. Notes on dipole moment*, Bull.Chem. Soc. JAPAN, 30, 556-561.
- . HILL, N.E. VAUGHAN, A.H. PINCE, and M. DAVIS, 1969, *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, p. 48, Van Nostrand, London.
- . HOWELL, Jr., B.F. and P.H. LICASTRO, 1961, *Dielectric behaviour of rocks and minerals*, Am. Mineralogist, Vol. 46, p. 269.
- . JOHNSON, J.F., and R.H. COLE, 1951, *Dielectric polarization of liquid and solid formic acid*, Jour. Amer. Chem. Soc., Vol. 73, 4536.
- . KELLER, G.V. and F.C. FRISCHKNECHT, 1966, *Electrical methods in Geophysical Prospecting*, Pergamon Press, p. 43.
- . KITTEL, C., 1968, *Introduction to Solid State Physics*, 3a. Ed. John Wiley.
- . LAINE, E.F., D.L. LAGER, and R.J. LYTLE, 1976, *Using electrical methods to monitor the physical properties of a coal seam (Abstract)*, EOS Trans. AGU, 57 (12).
- . LORRAIN, P. and D. CORSON, 1970, *Electromagnetic Fields and Waves*, 2a. Ed, W. H. Freeman and Co., p. 91.
- . MADDEN, T.R. and D.J. MARSHALL, 1959, *Electrode and Membrane Polarization*, Report for the U.S. At. Energy Comm. Depart. of Geology and Geophysics, M.I.T., Cambridge, Mass.
- . MIYASITA, I., and K. HIGASI, 1957, *Dielectric investigation on coals. I. Dielectric properties of Japanese coals*. Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 30, p. 513.

- . MIYASITA, I., K. HIGASI, and M. KUGO, 1957, *Dielectric investigation on coals*. III. On a variety of coals, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 550-555.
- . PARKHOMENKO, E.I., 1967, *Electrical Properties of Rocks*, Plenum Press, New York.
- . SAINT-AMANT, M., and D.W. STRANGWAY, 1970, *Dielectric Properties of Dry, Geologic Materials*, Geophysics, Vol. 35, p. 624.
- . SILLARS, R.W., 1937, *The properties of a dielectric containing particles of various shapes*, Jour. Inst. Elect. Eng. (London) Vol. 80, 378.
- . SUMNER, J.S., 1976, *Principles of Induced Polarization for Geophysical Exploration*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- . THYER, R.F., 1963, *Geophysical exploration, Australia*, Geophysics, Vol. 28, 273.
- . TRUDINGER, P.A., I.B. LAMBERT, and G.W. SKYRING, 1972, *Biogenic Sulfide Ores: a feasibility study*, Econ. Geology, Vol. 67, 1114.
- . VON HIPPEL, A.R., 1954, *Dielectric Materials and Applications*, MIT Press.
- . VON HIPPEL, A.R., 1966, *Dielectrics and Waves*, MIT Press.
- . ZYMOTO, Y., 1958, *Dielectric Characteristics of Coals*, J. Fuel. Soc. Japan, Vol. 37.
- . WARD, S.H. and D.C. FRASER, 1969, *Conduction of Electricity in Rocks*, Mining Geophysics, SEG, Vol. II, p. 197.

TABELA 1. PARÂMETROS DA DISTRIBUIÇÃO DE DAVIDSON-COLE

* CARVÃO (%)	PARÂMETROS DIELÉTRICOS			CONDUTIVIDADE ÔHMICA	
	K'	K''	τ (seg)	α	σ
** SECAS					
100	5,00	2,92	2×10^{-2}	0,20	$1,80 \times 10^{-11}$
90	5,85	3,15	4×10^{-2}	0,20	$1,50 \times 10^{-11}$
80	7,60	3,55 ²	$6,2 \times 10^{-2}$	0,20	$1,35 \times 10^{-11}$
70	8,13	3,70	$6,9 \times 10^{-2}$	0,20	$1,93 \times 10^{-10}$
60	10,50	4,00	$3,0 \times 10^{-2}$	0,21	$1,23 \times 10^{-10}$
50	43,00	5,50	$2,55 \times 10^{-1}$	0,30	$7,52 \times 10^{-9}$
*** ÚMIDAS					
100	35,5	4,9	$1,0 \times 10^{-2}$	0,36	$9,62 \times 10^{-9}$
90	60,0	5,3	$5,0 \times 10^{-3}$	0,37	$4,05 \times 10^{-7}$
80	72,1	5,43	$6,0 \times 10^{-4}$	0,38	$1,96 \times 10^{-6}$
70	77,1	7,9	$1,5 \times 10^{-4}$	0,53	$2,43 \times 10^{-6}$
60	300	19,1	$9,0 \times 10^{-5}$	1,00	$8,10 \times 10^{-6}$
50	398	30,9	$2,5 \times 10^{-5}$	1,00	$1,48 \times 10^{-5}$

* O complemento para o peso de 100 por cento representa a quantidade de pirita da amostra

** Amostra com umidade atmosférica (25 a 40 por cento de umidade relativa)

*** Representa as misturas de 20 g de carvão-pirita com 1 g de água.

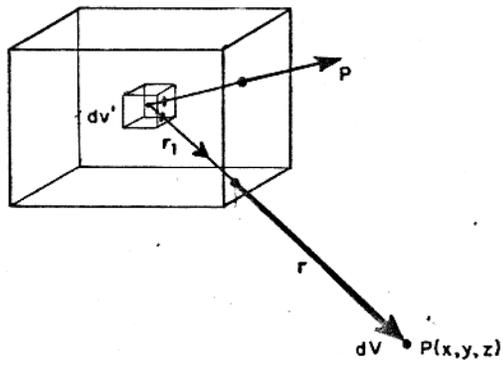


FIGURA-1

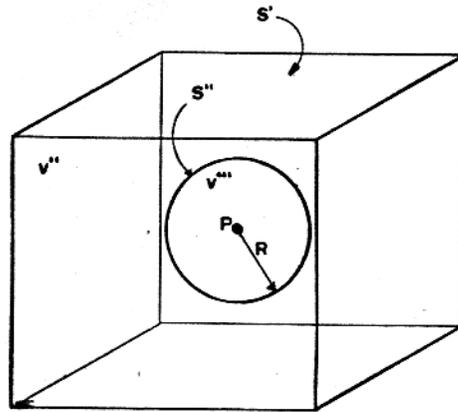
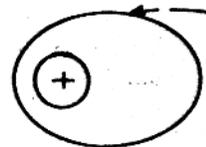
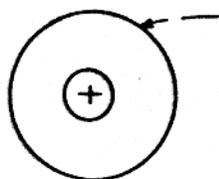


FIGURA - 2

$\vec{E} = 0$

\vec{E}

POLARIZAÇÃO ELETRÔNICA



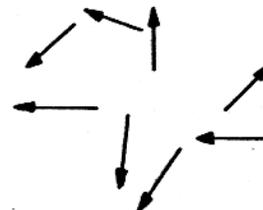
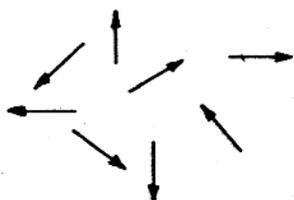
A)

POLARIZAÇÃO IÔNICA



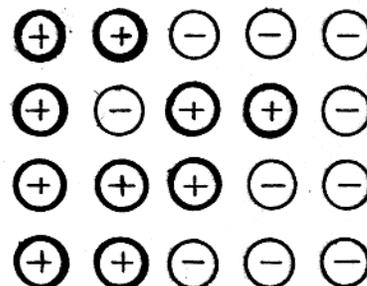
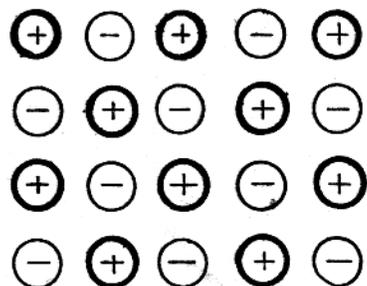
B)

POLARIZAÇÃO DIPOLAR



C)

POLARIZAÇÃO INTERFACIAL



D)

FIGURA - 3

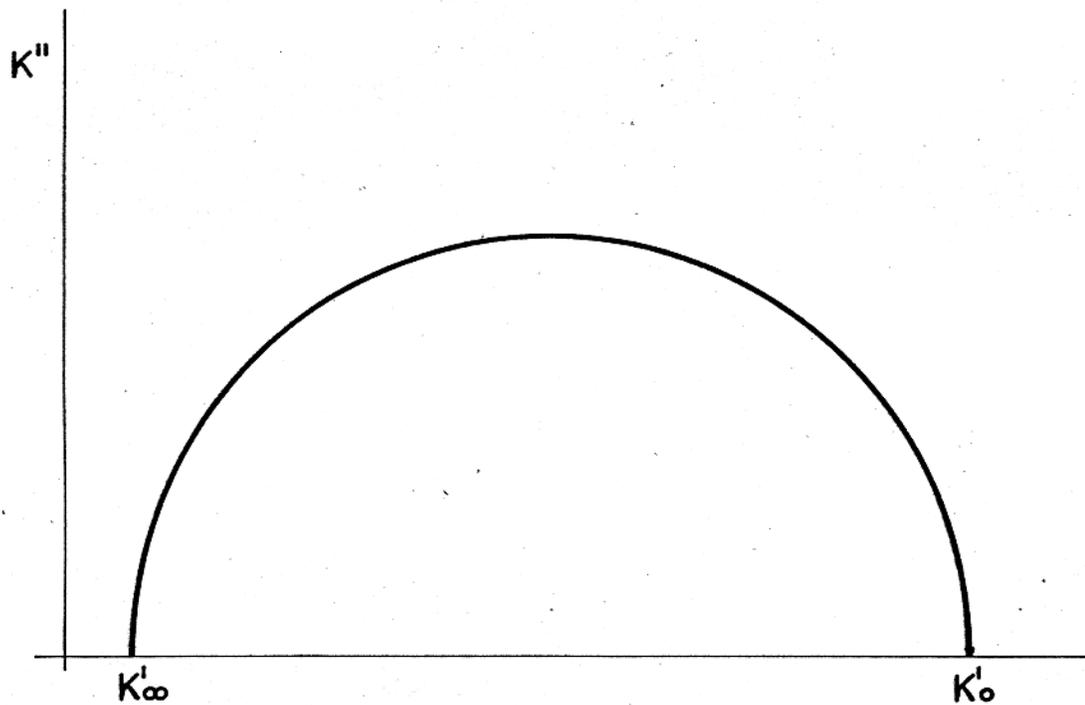


FIGURA - 4

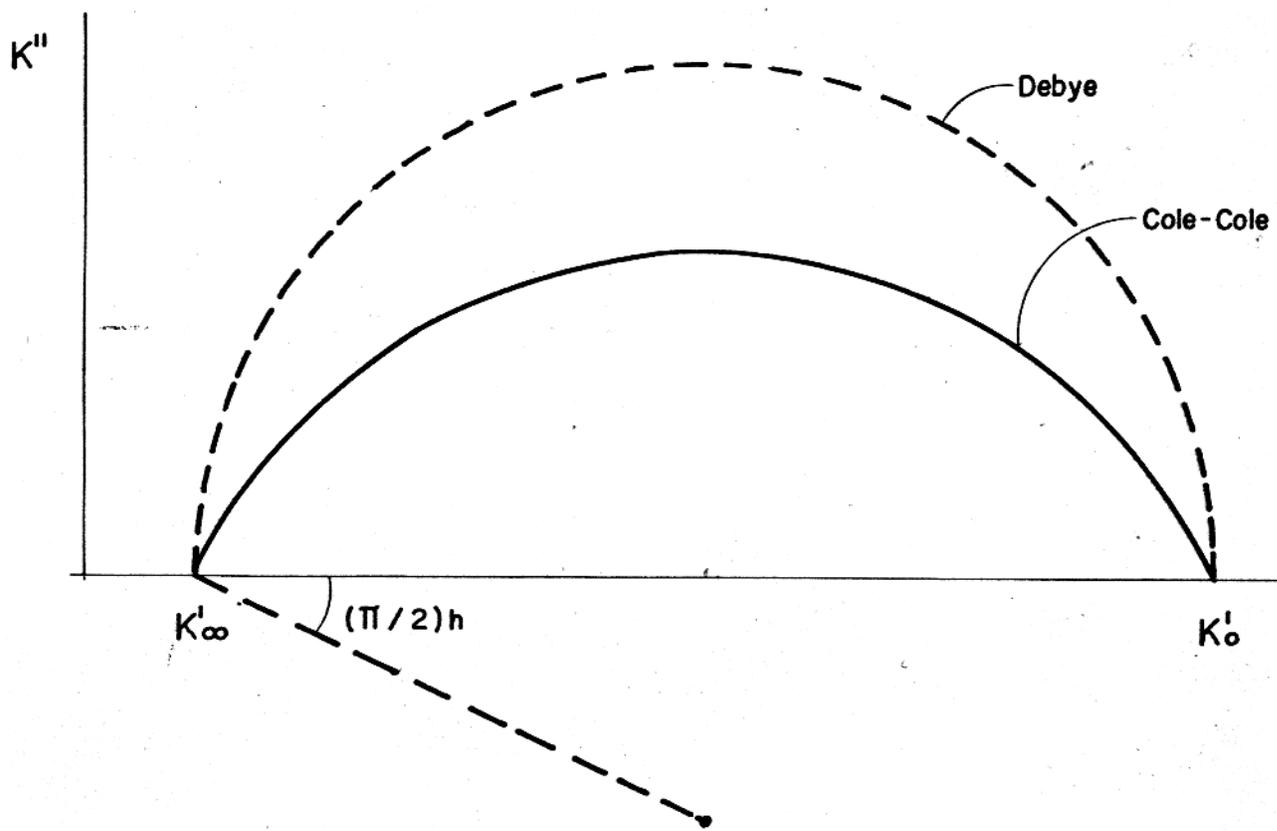


FIGURA-5

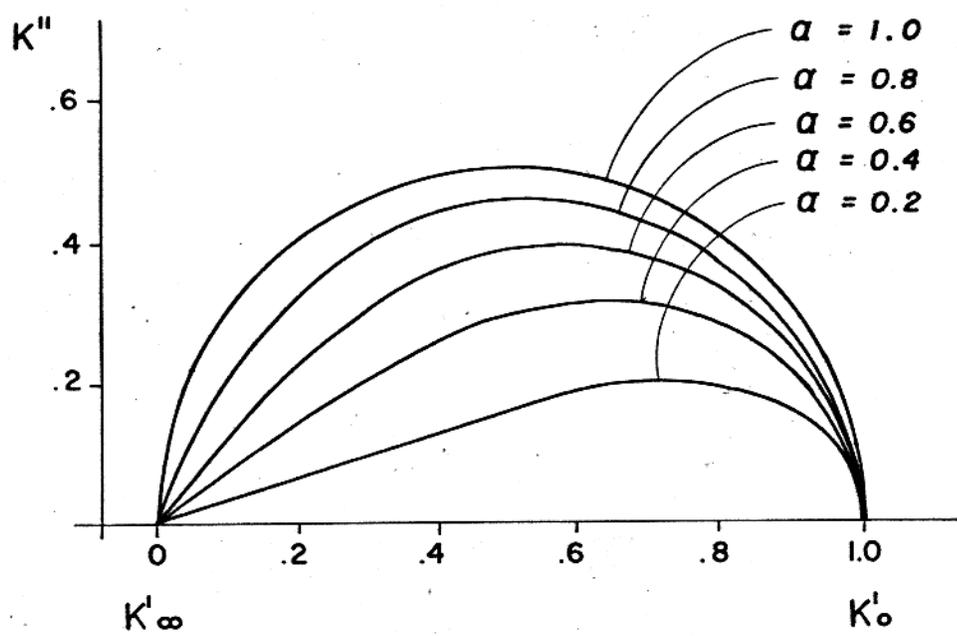


FIGURA - 6

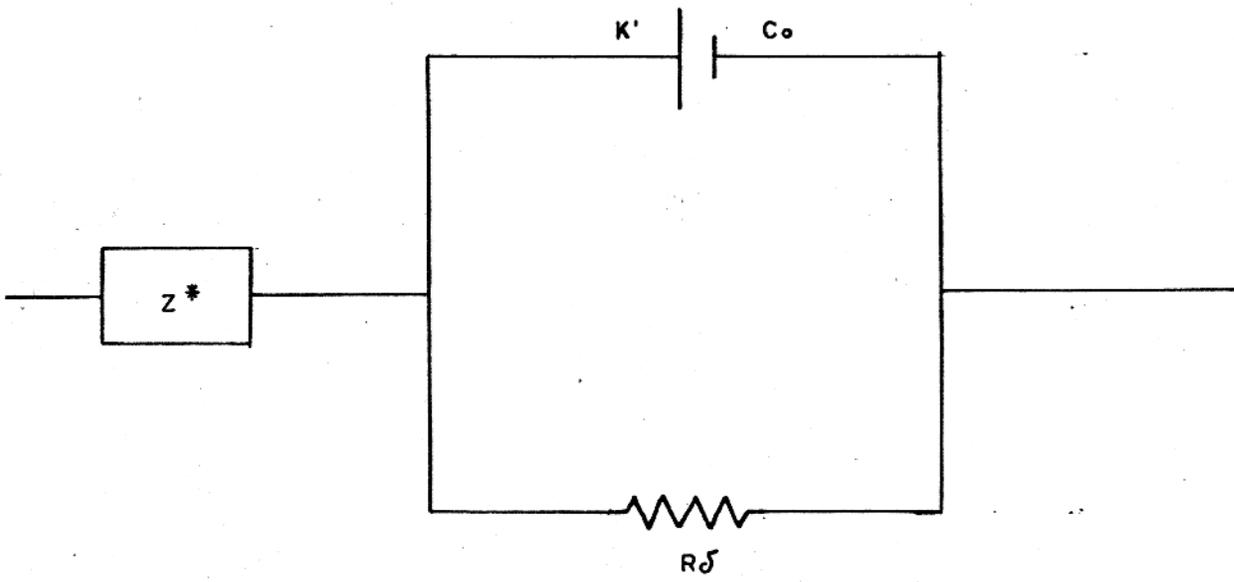


FIGURA-7

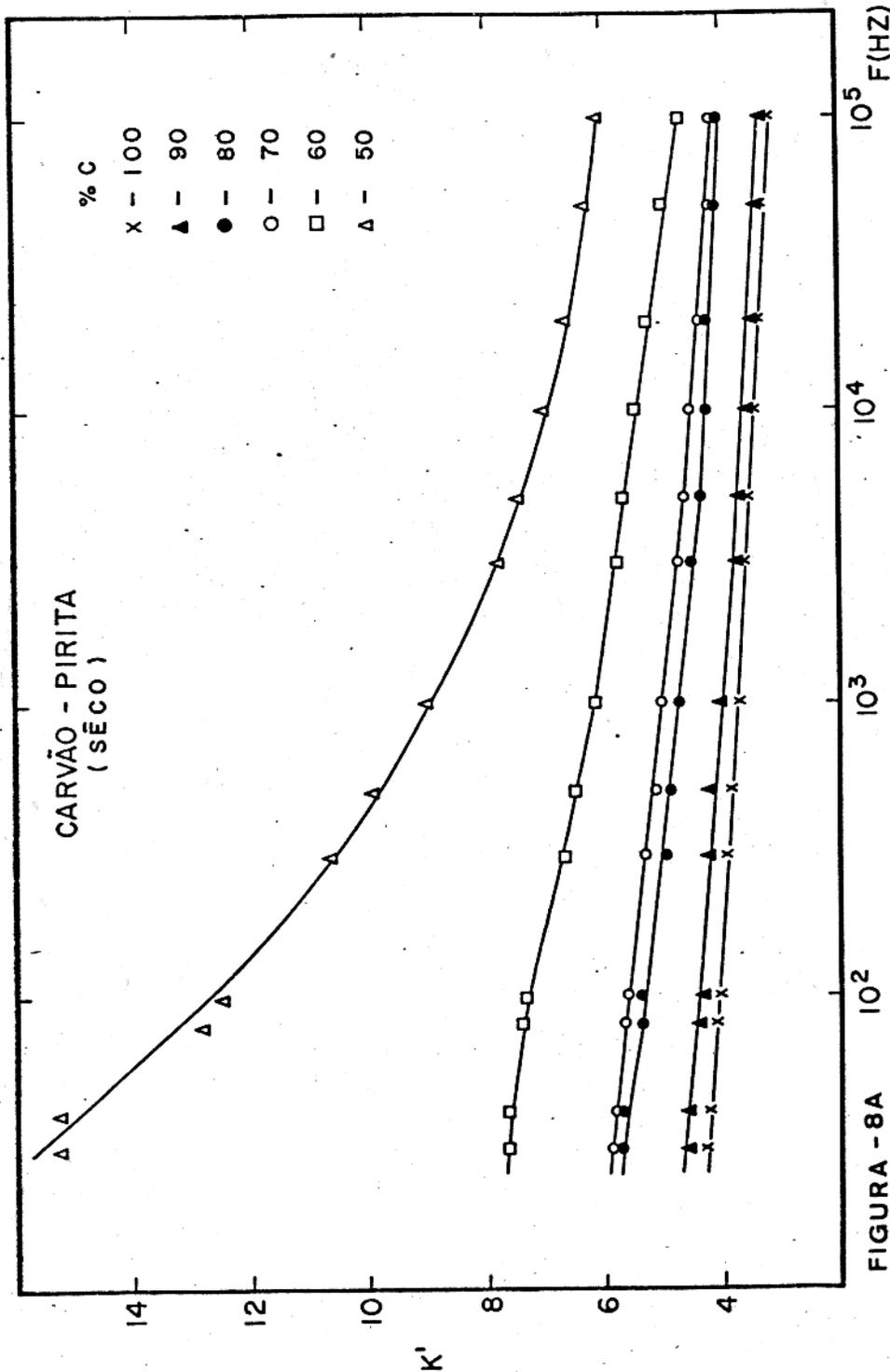


FIGURA - 8A

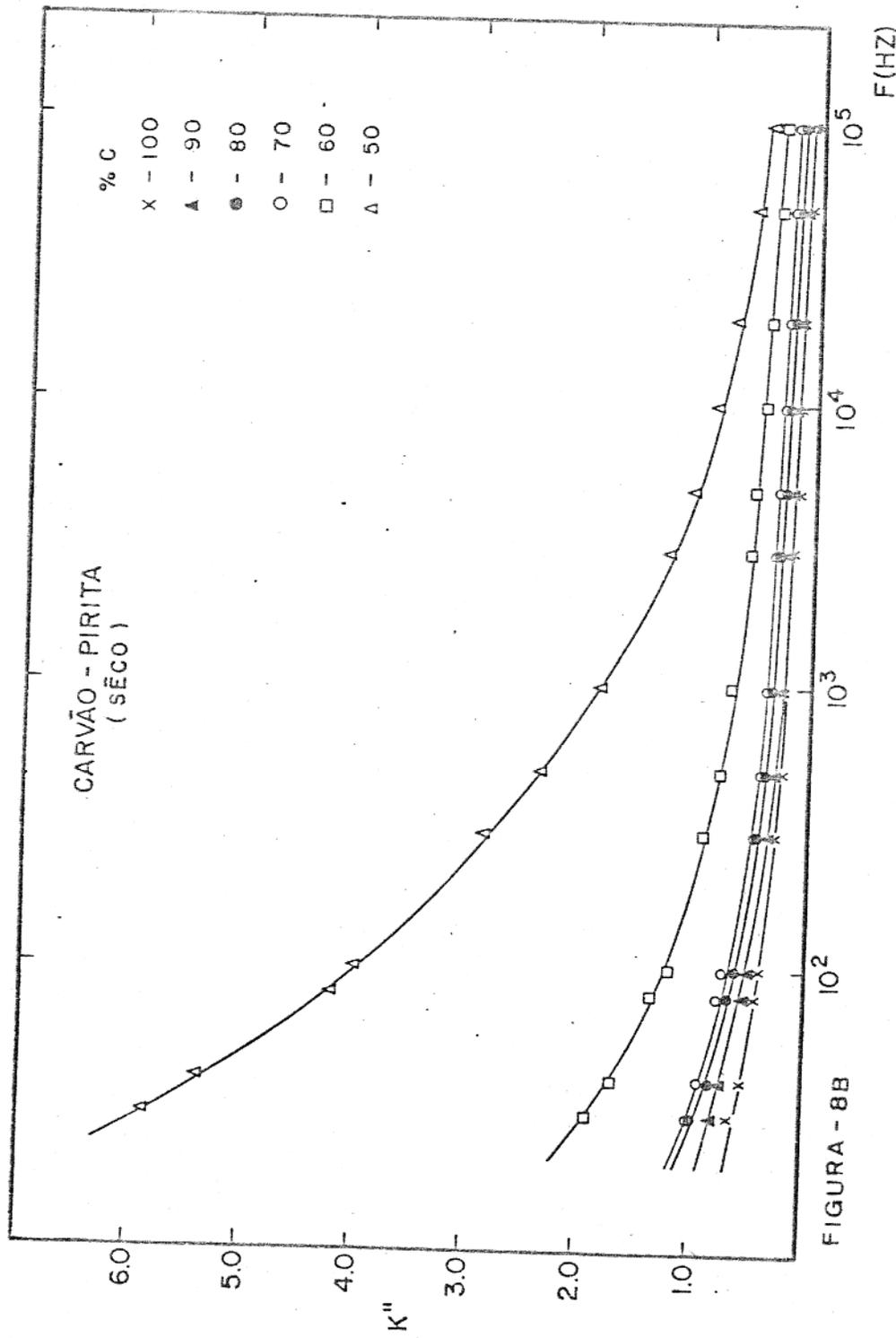


FIGURA - 8B

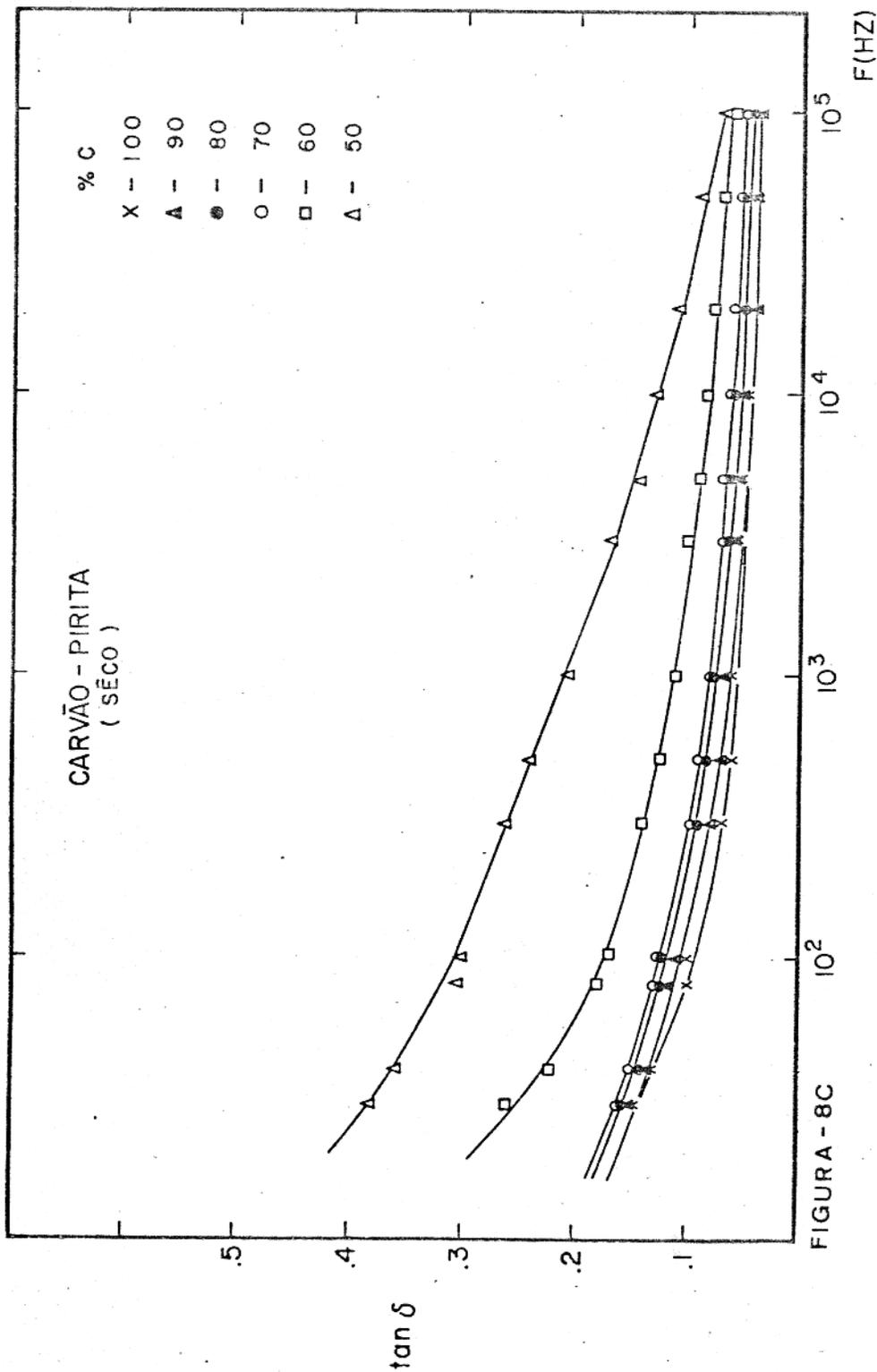


FIGURA - 8C

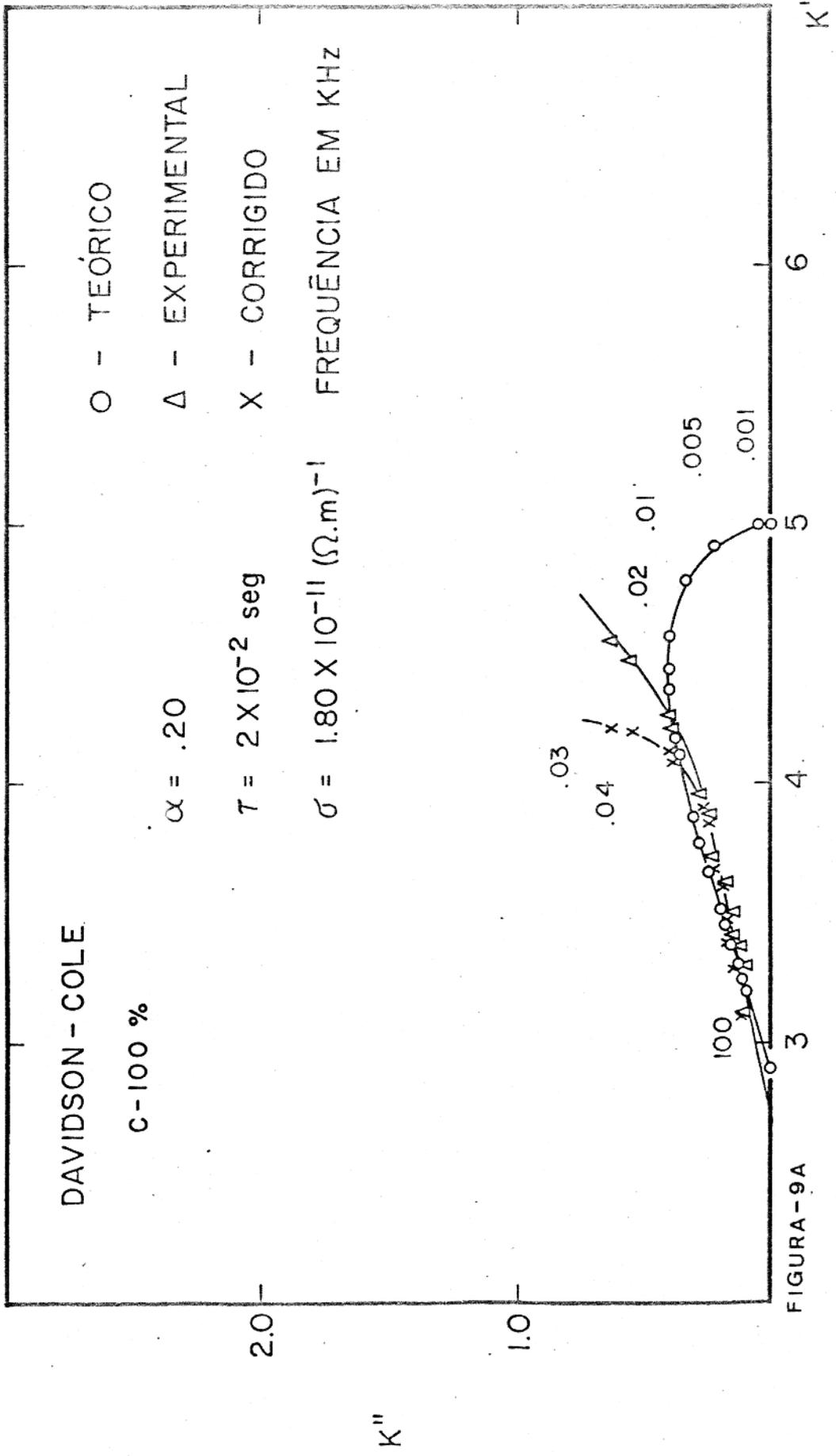


FIGURA-9A

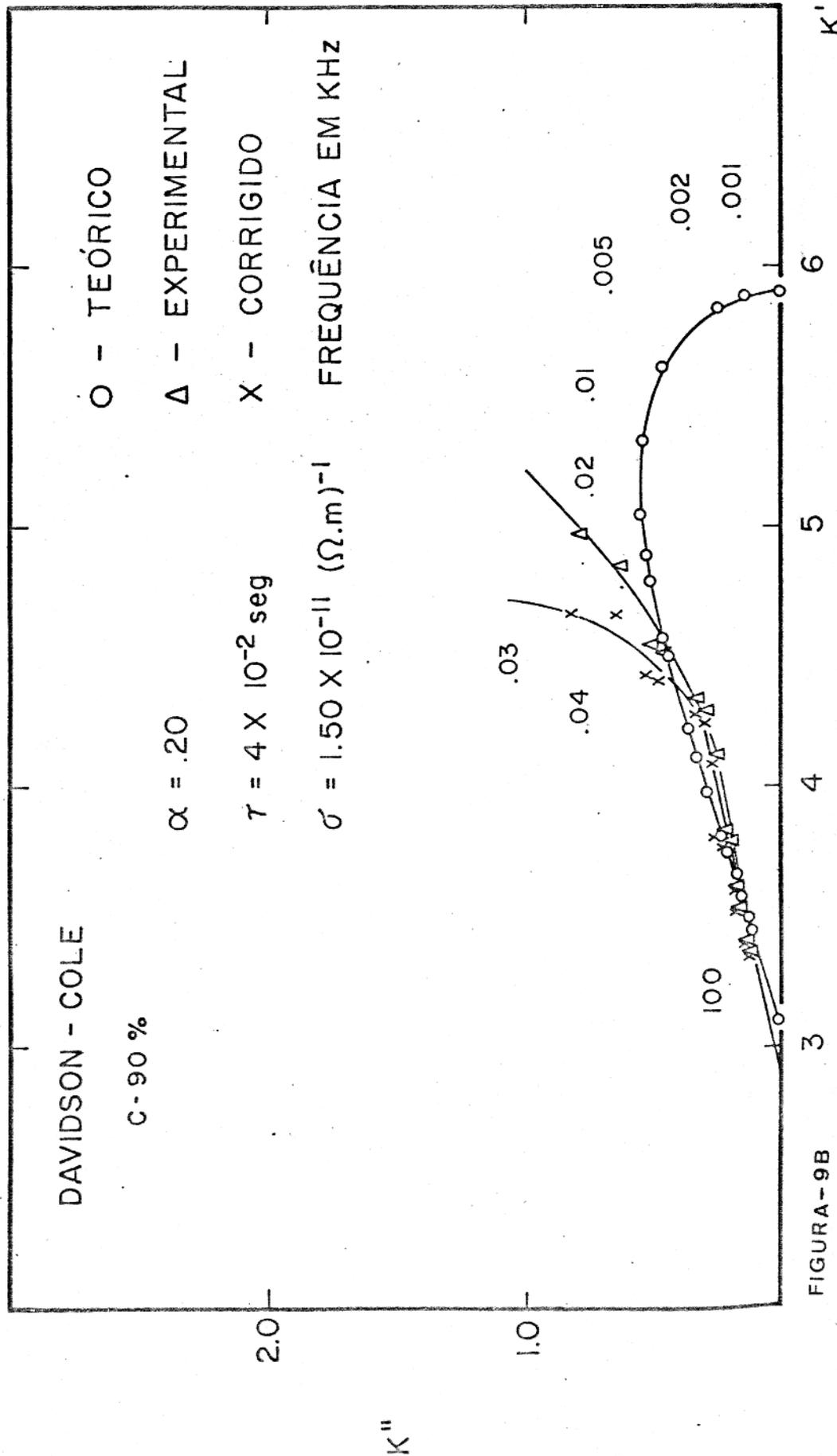
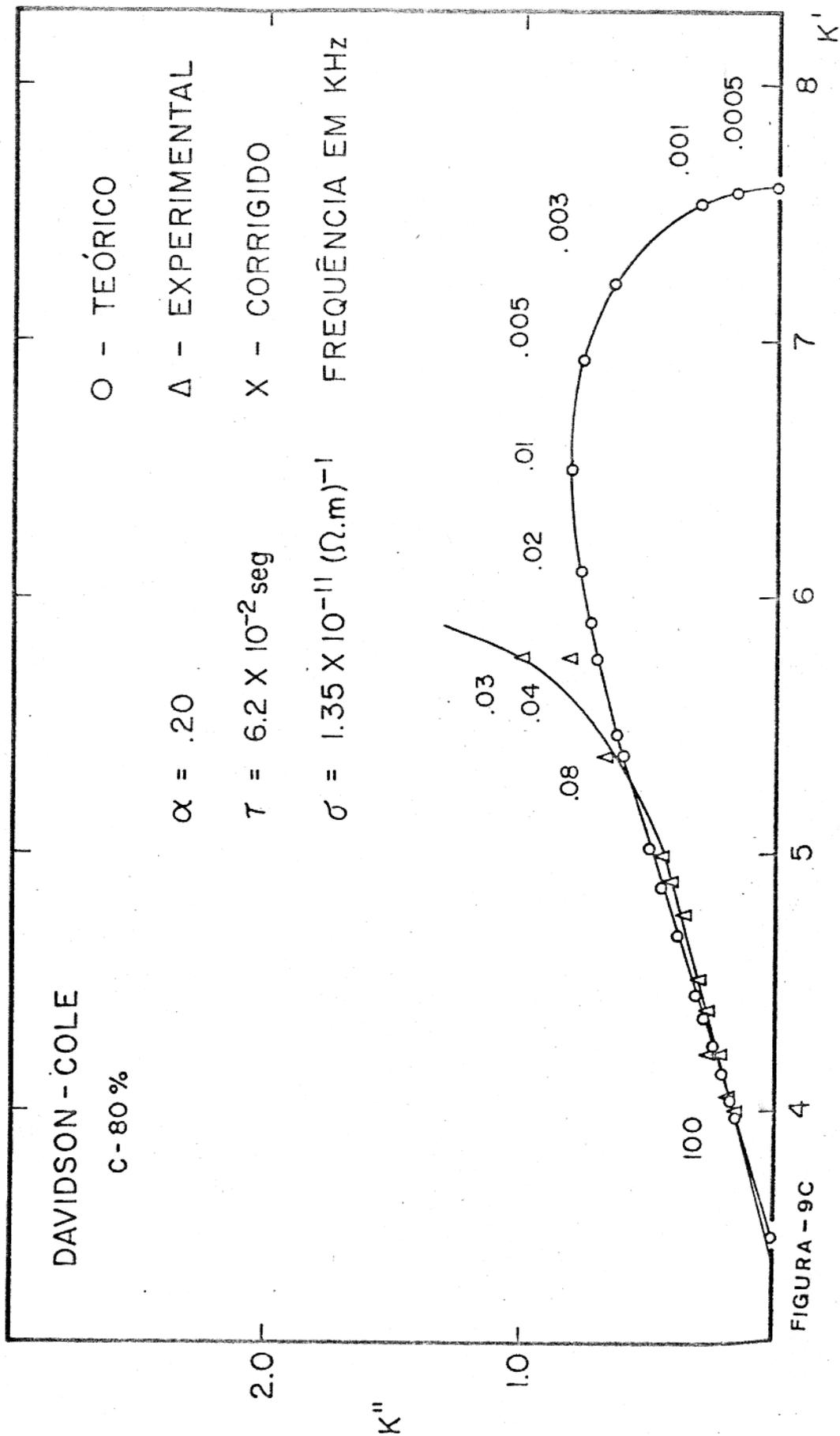


FIGURA-9B



DAVIDSON - COLE
C-70%

O - TEÓRICO

$\alpha = .20$

Δ - EXPERIMENTAL

$\tau = 6.9 \times 10^{-2} \text{ seg}$

X - CORRIGIDO

$\sigma = 1.93 \times 10^{-10} (\Omega \cdot m)^{-1}$ FREQUÊNCIA EM KHZ

2.0

K''

1.0

.03

.04

.005

.002

100

7

6

5

4

FIGURA-10A

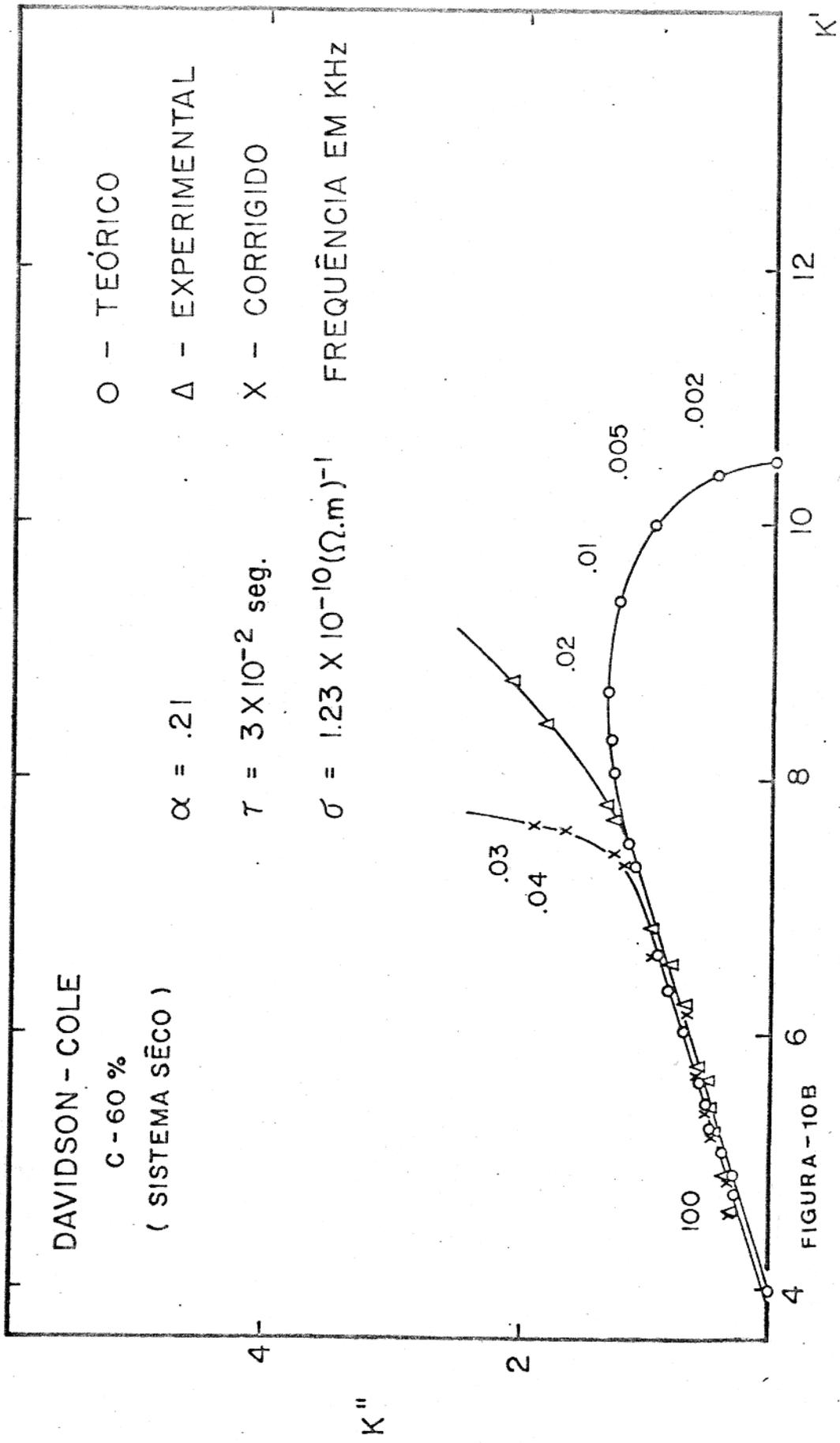


FIGURA - 10B

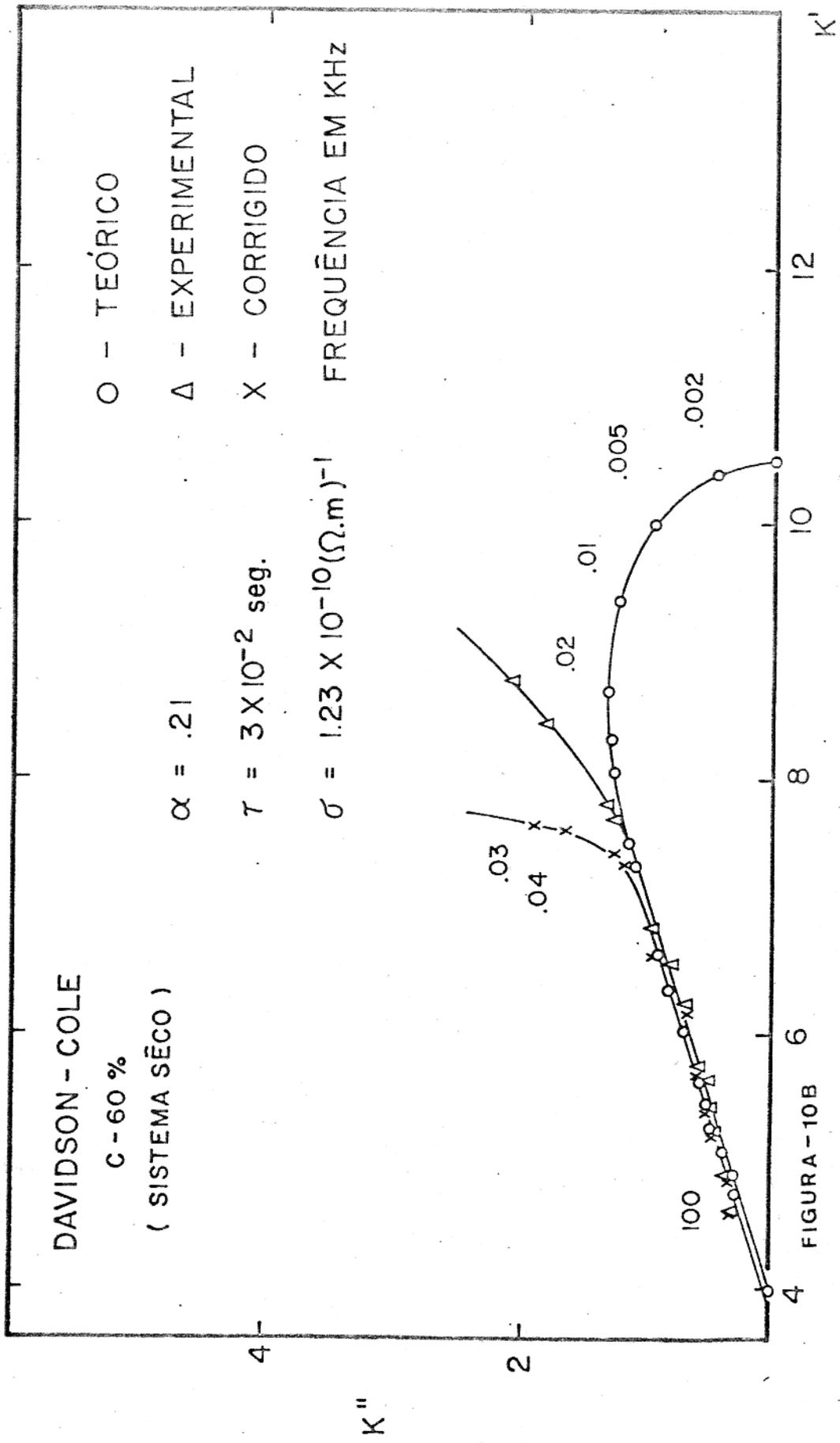
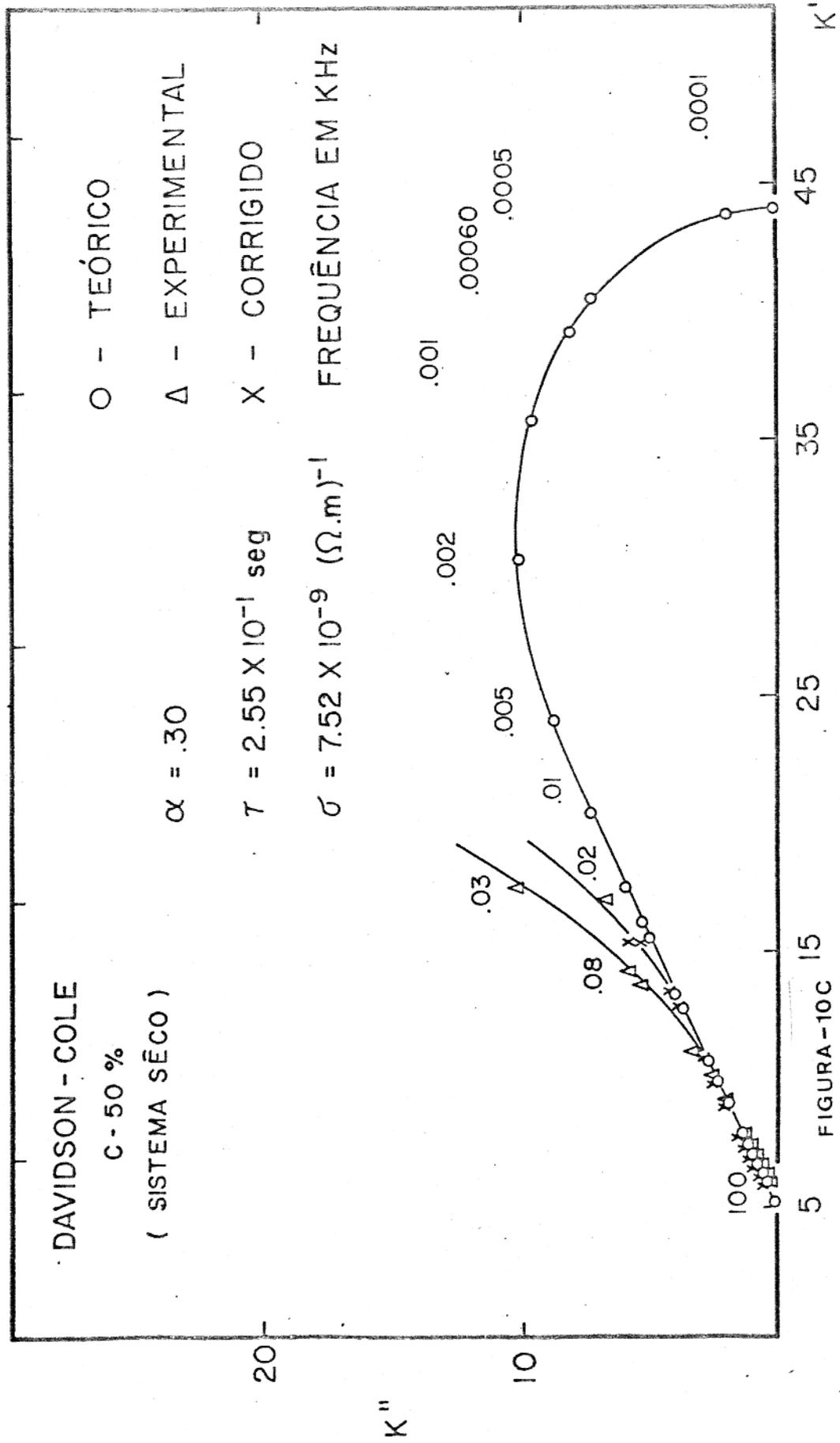


FIGURA - 10B



5 FIGURA-10C 15

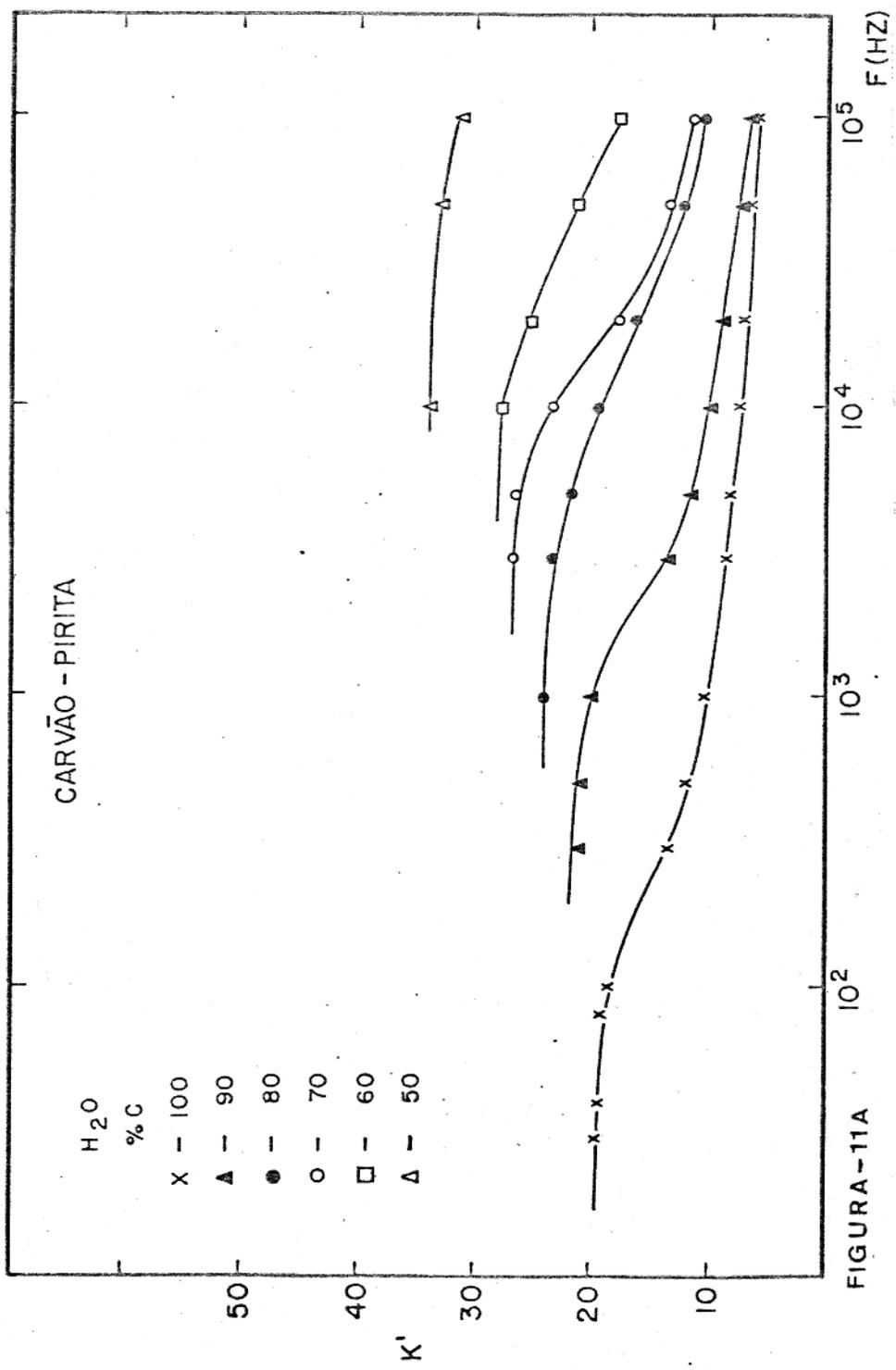


FIGURA - 11A

CARVÃO - PIRITA

- H₂O
- % C
- X - 100
- ▲ - 90
- - 80
- - 70
- - 60
- △ - 50

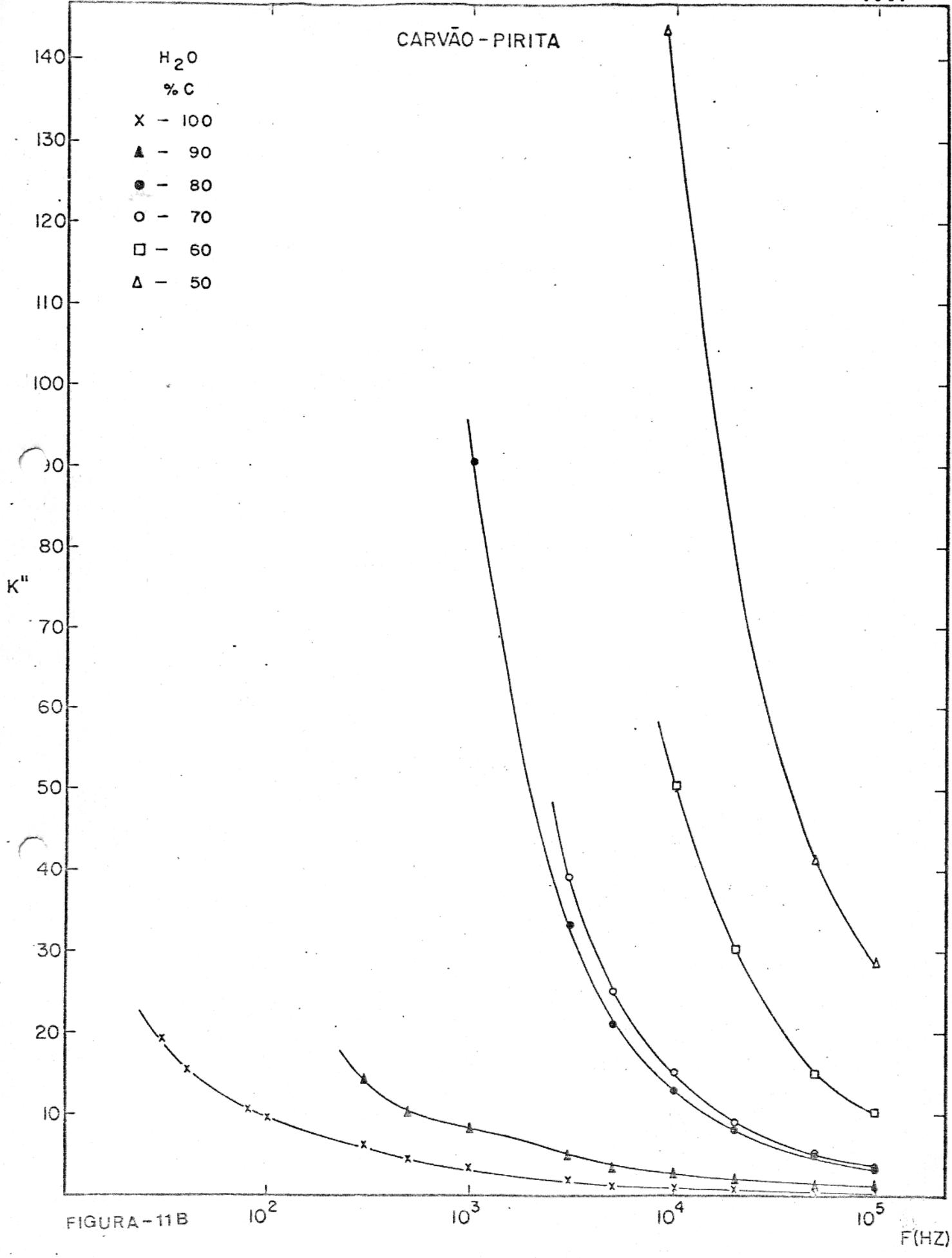


FIGURA-11B

F(HZ)

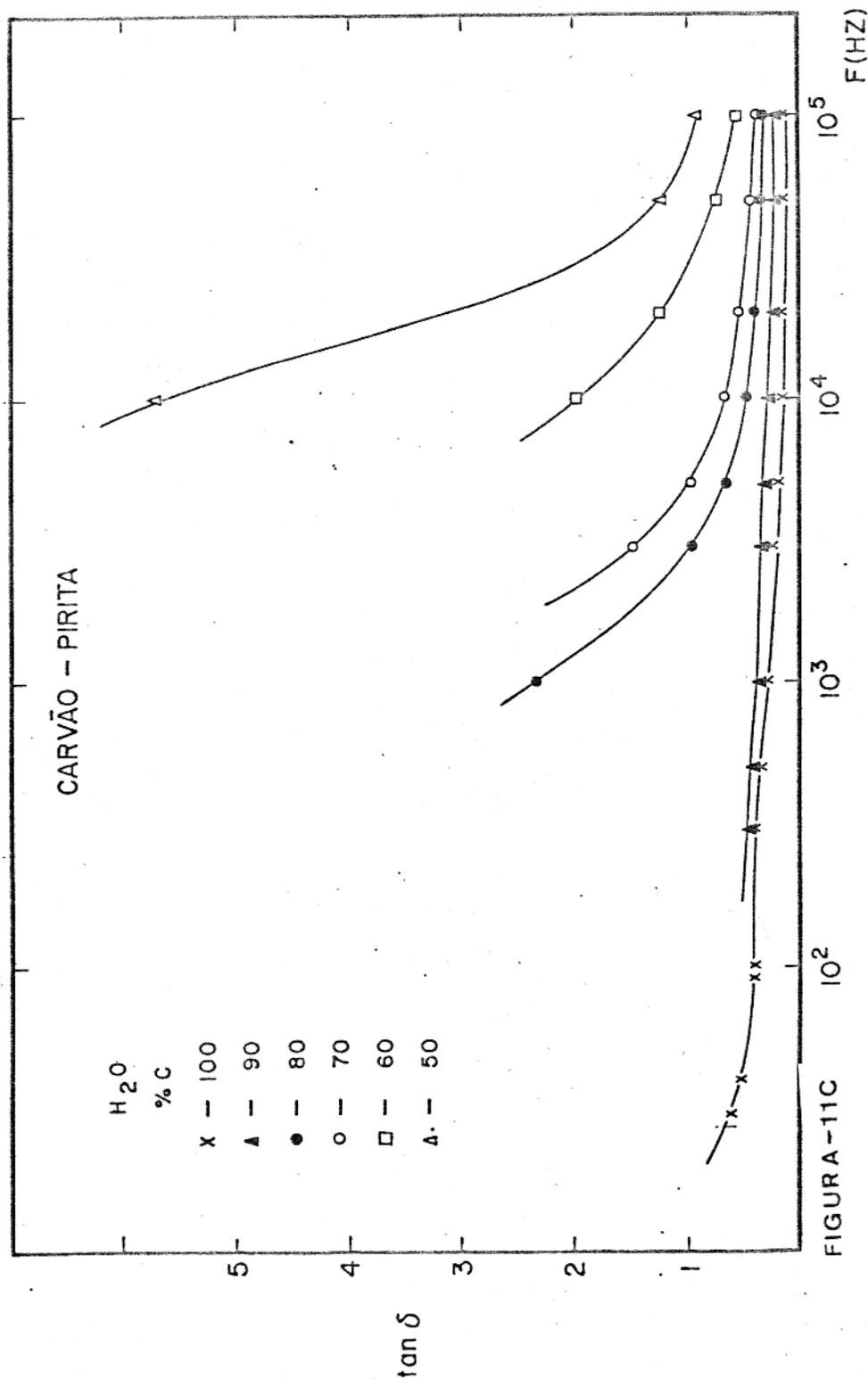


FIGURA-11C

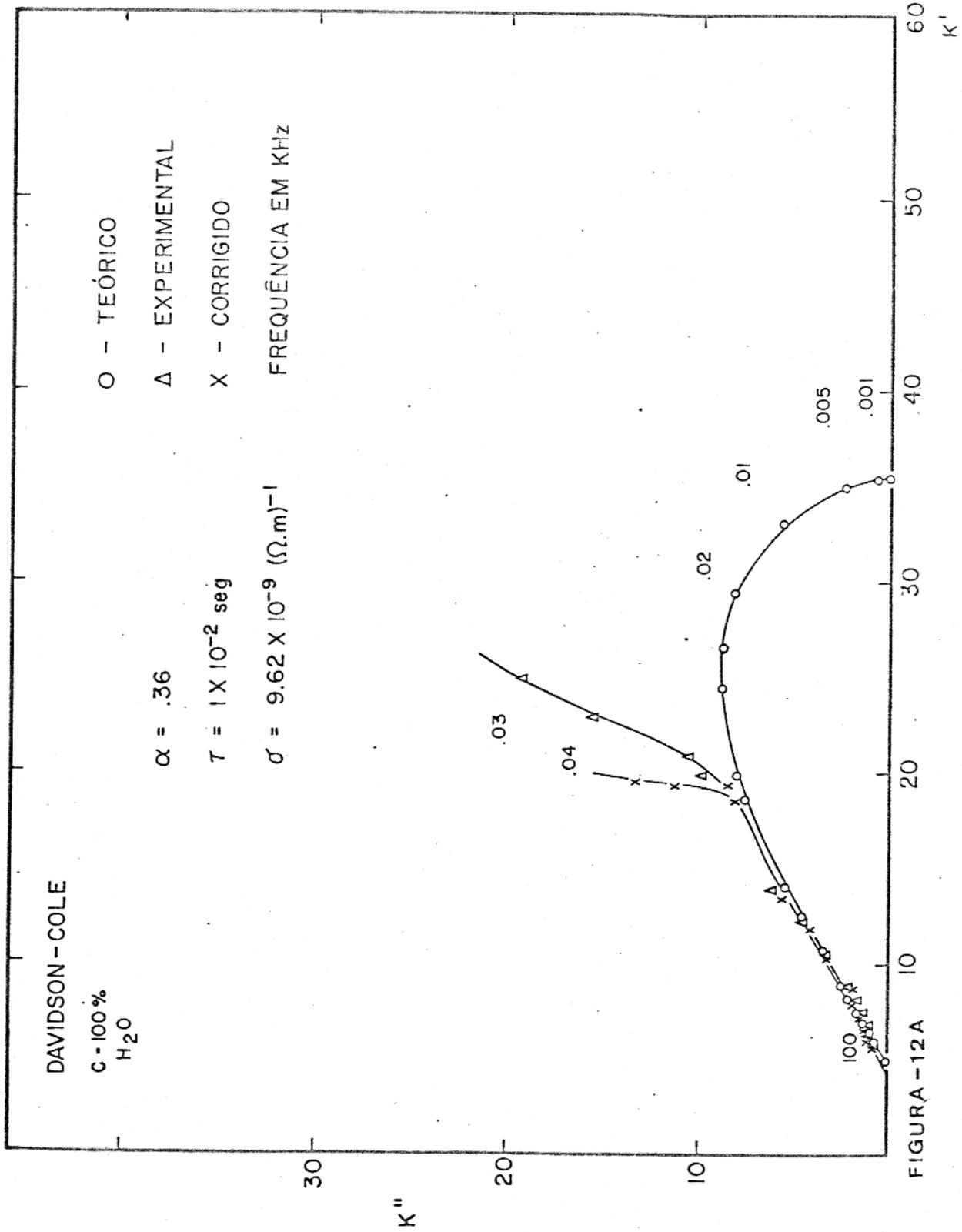


FIGURA - 12A

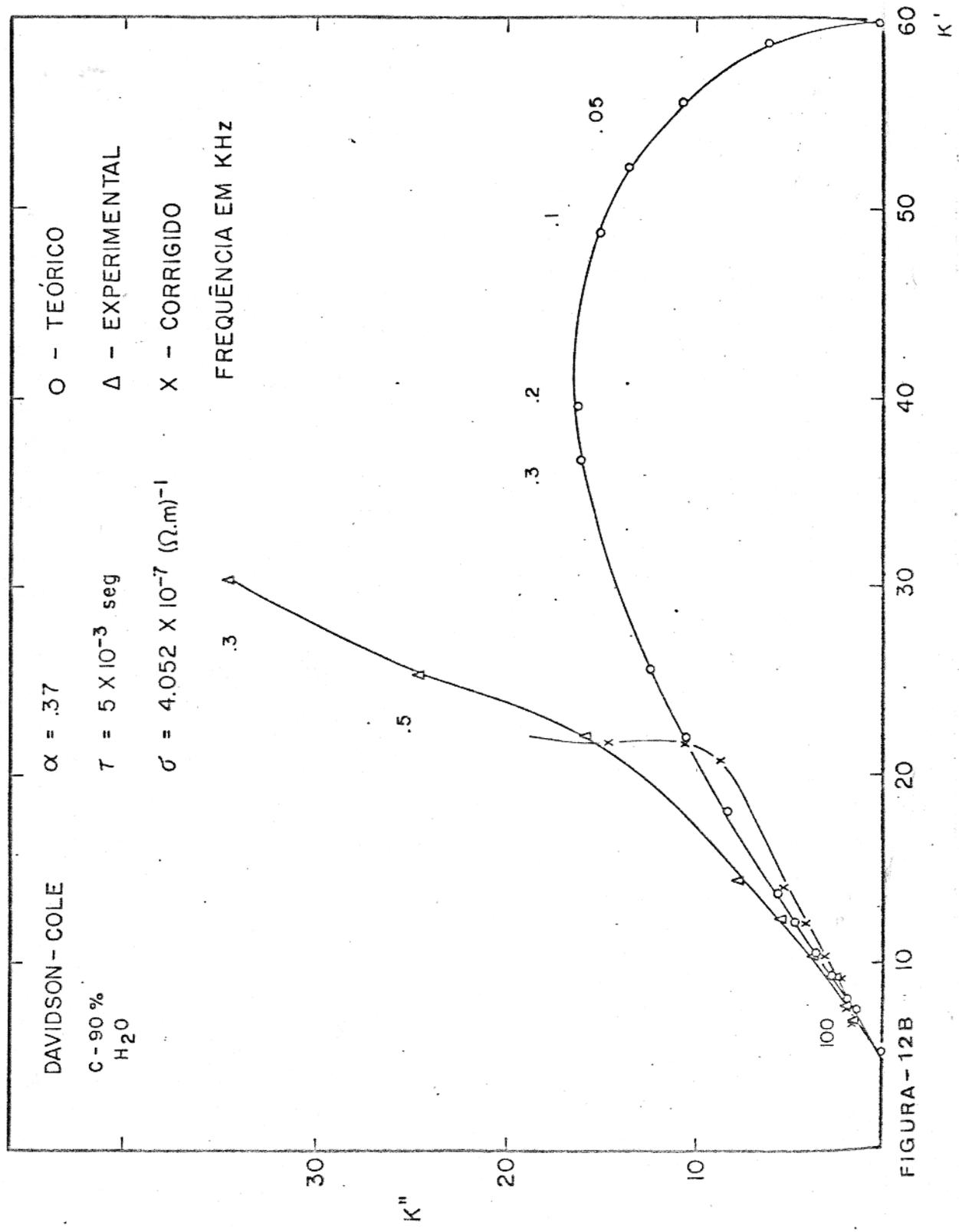
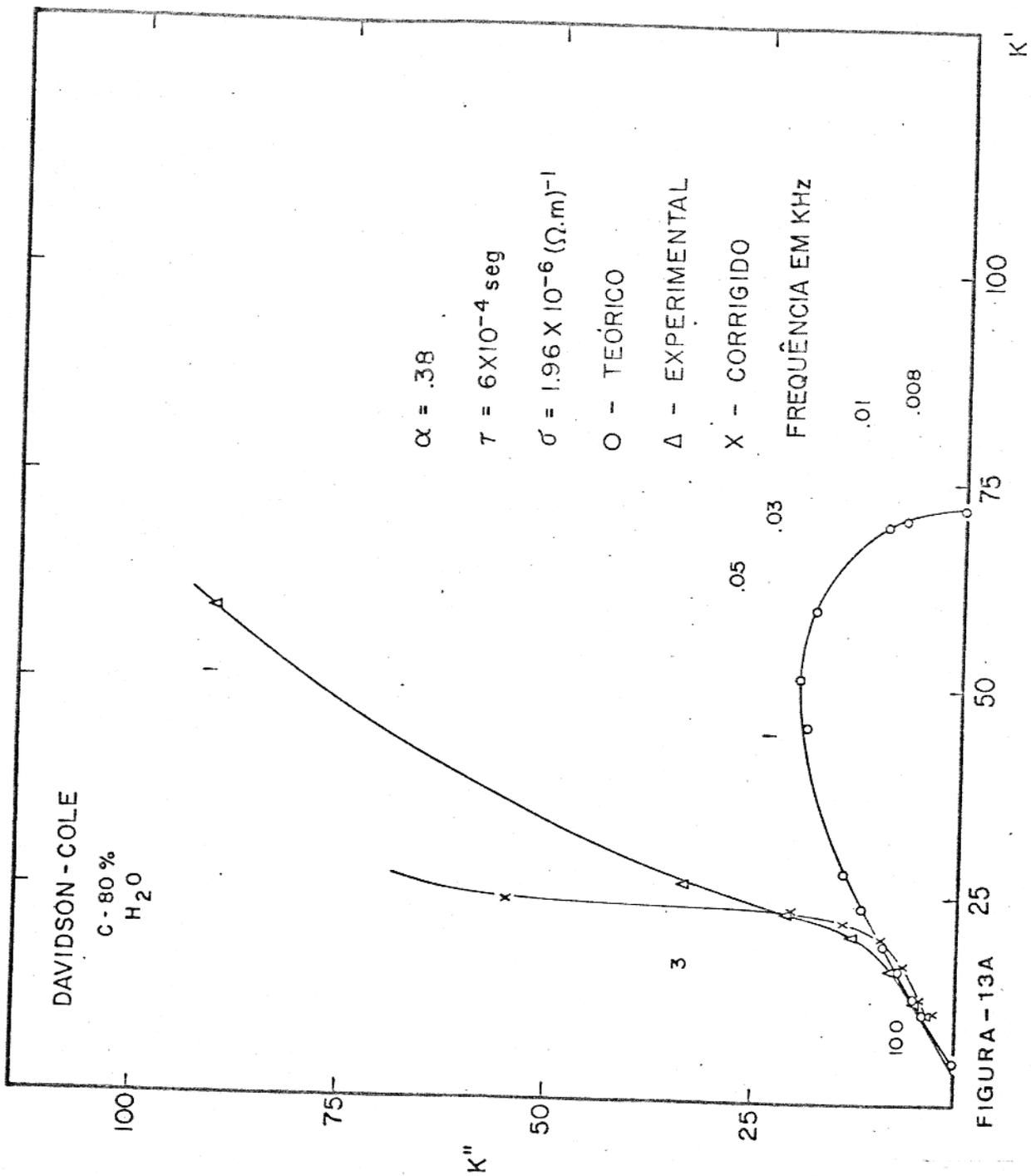


FIGURA - 12B



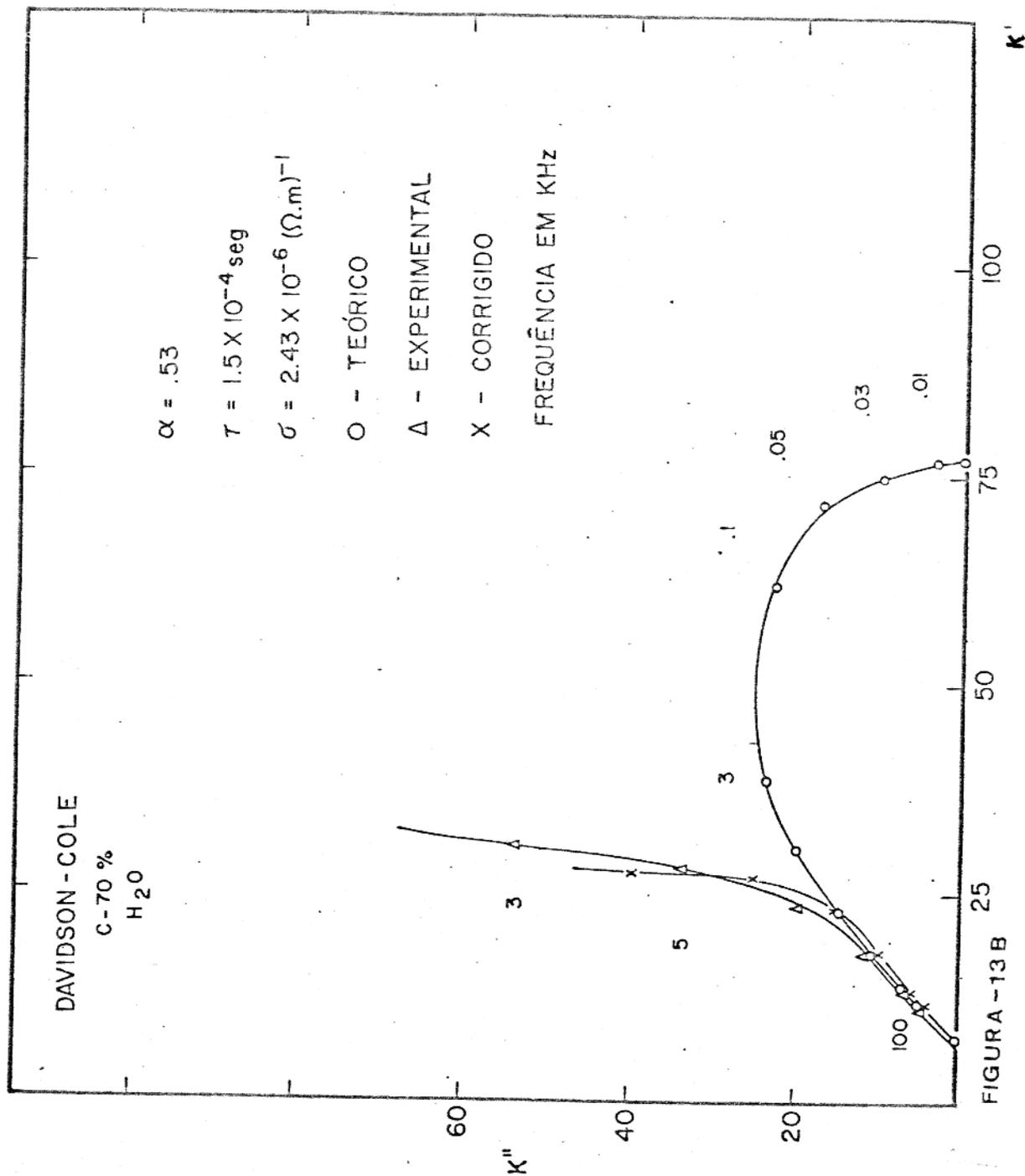


FIGURA -13 B

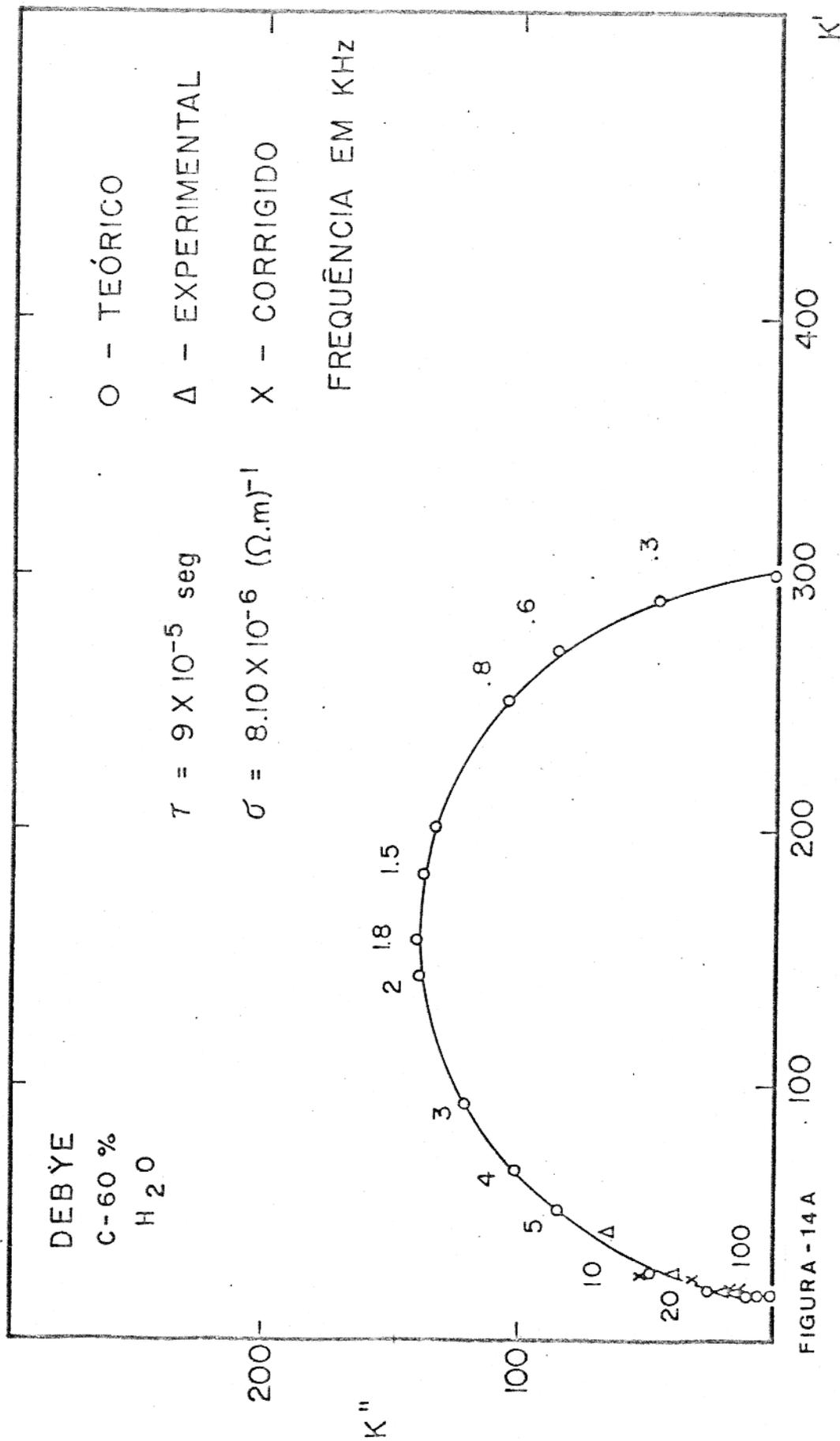


FIGURA -14A

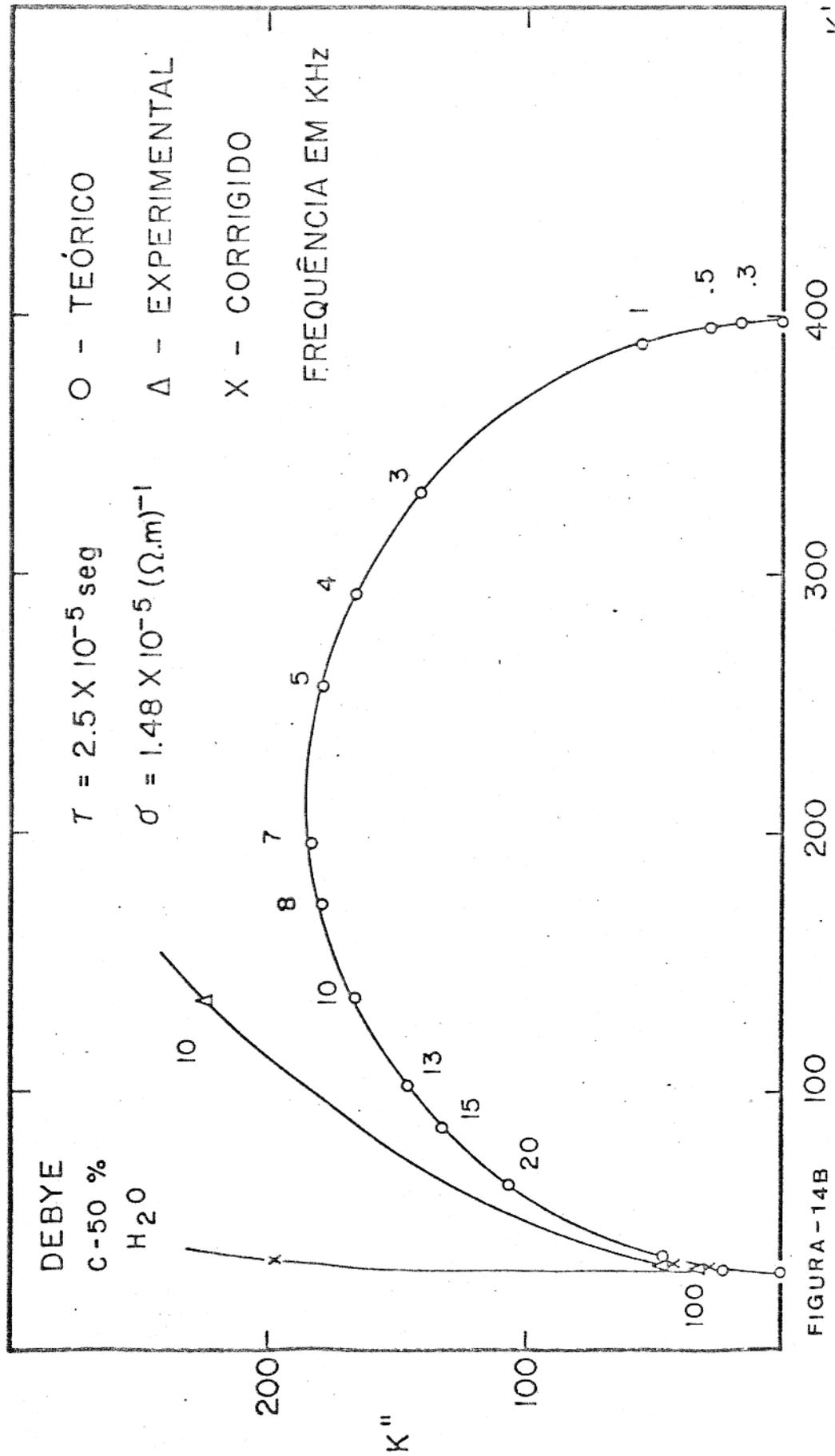


FIGURA-14B

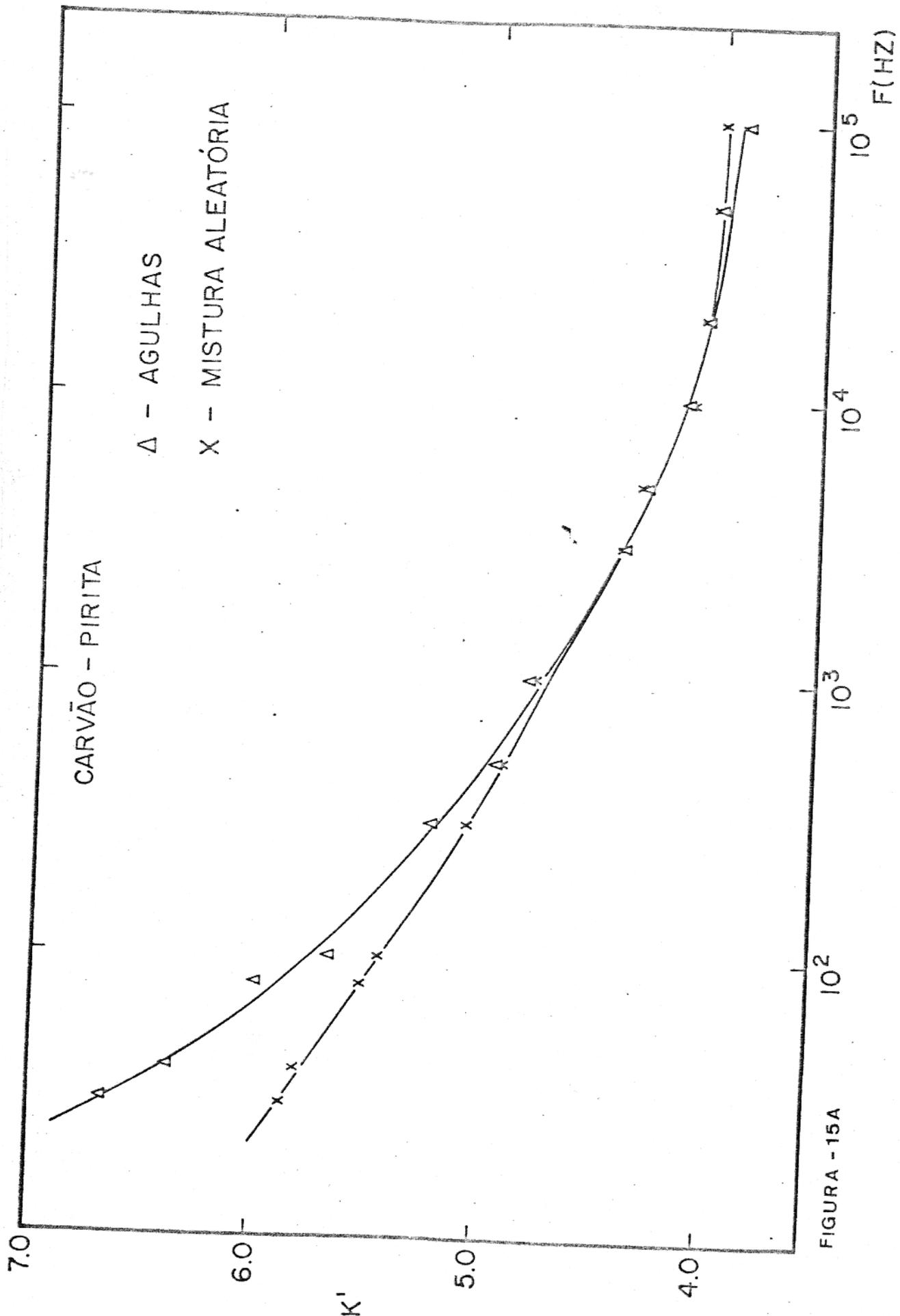


FIGURA - 15A

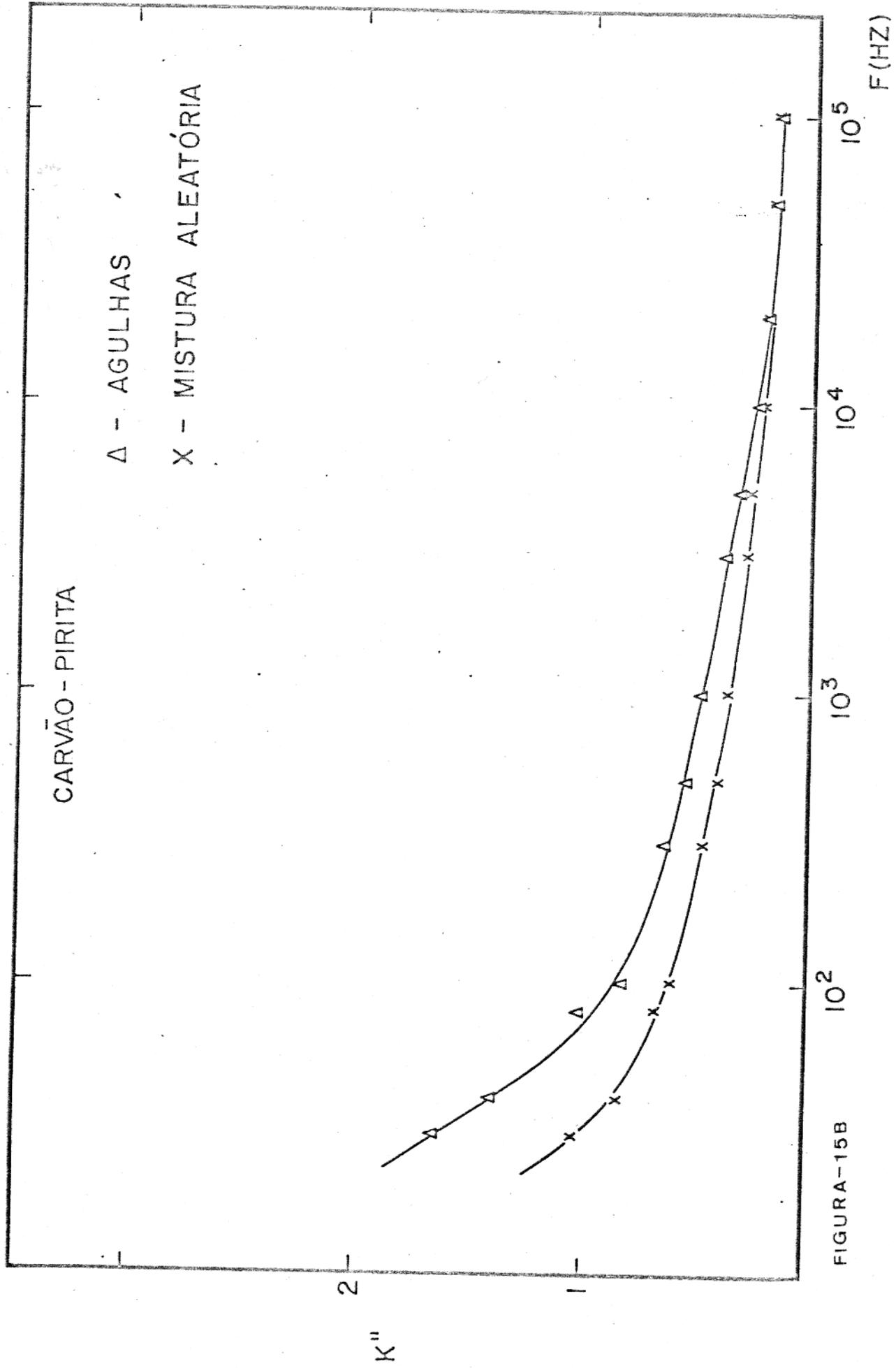


FIGURA-15B

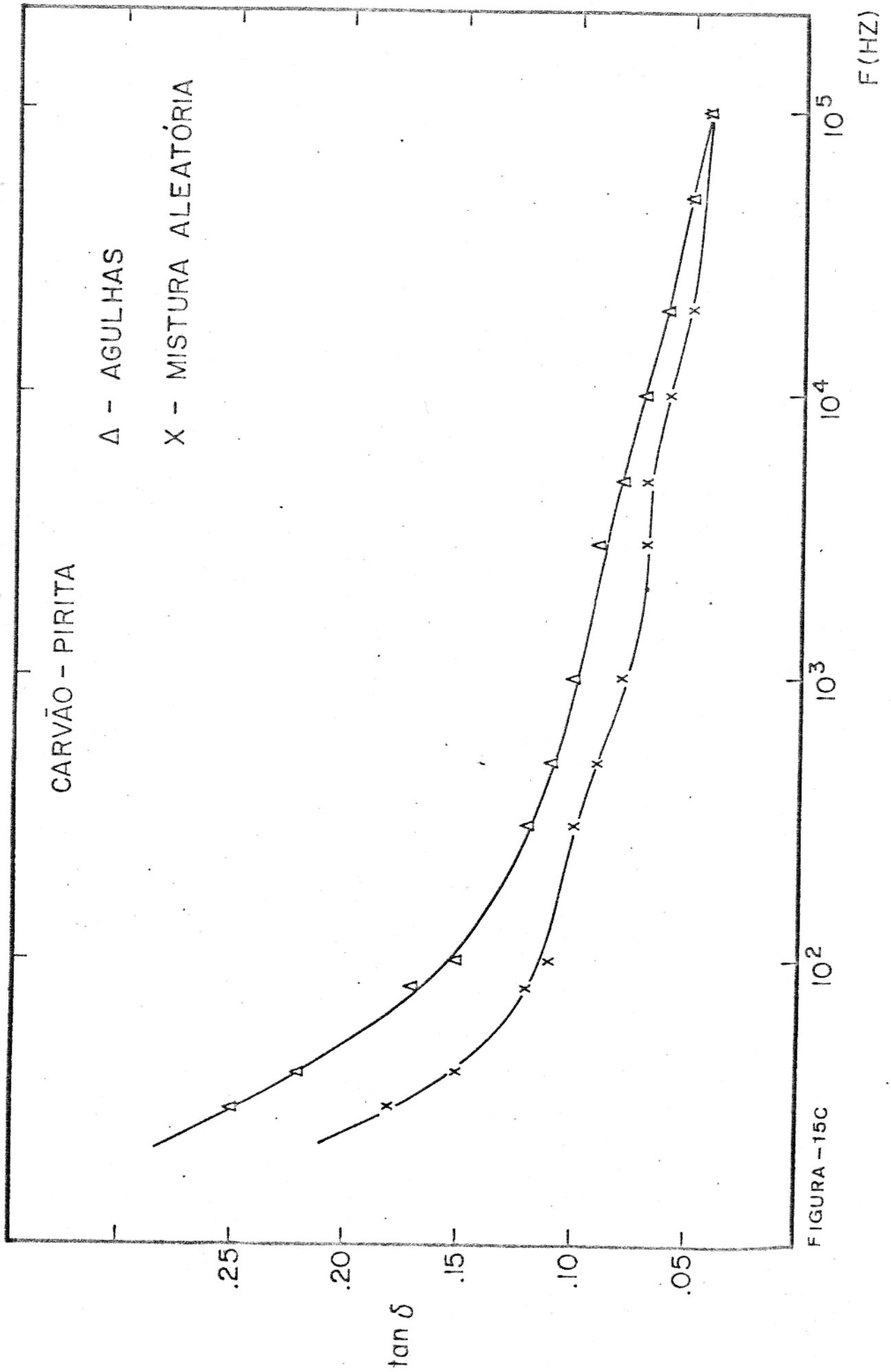


FIGURA - 15C

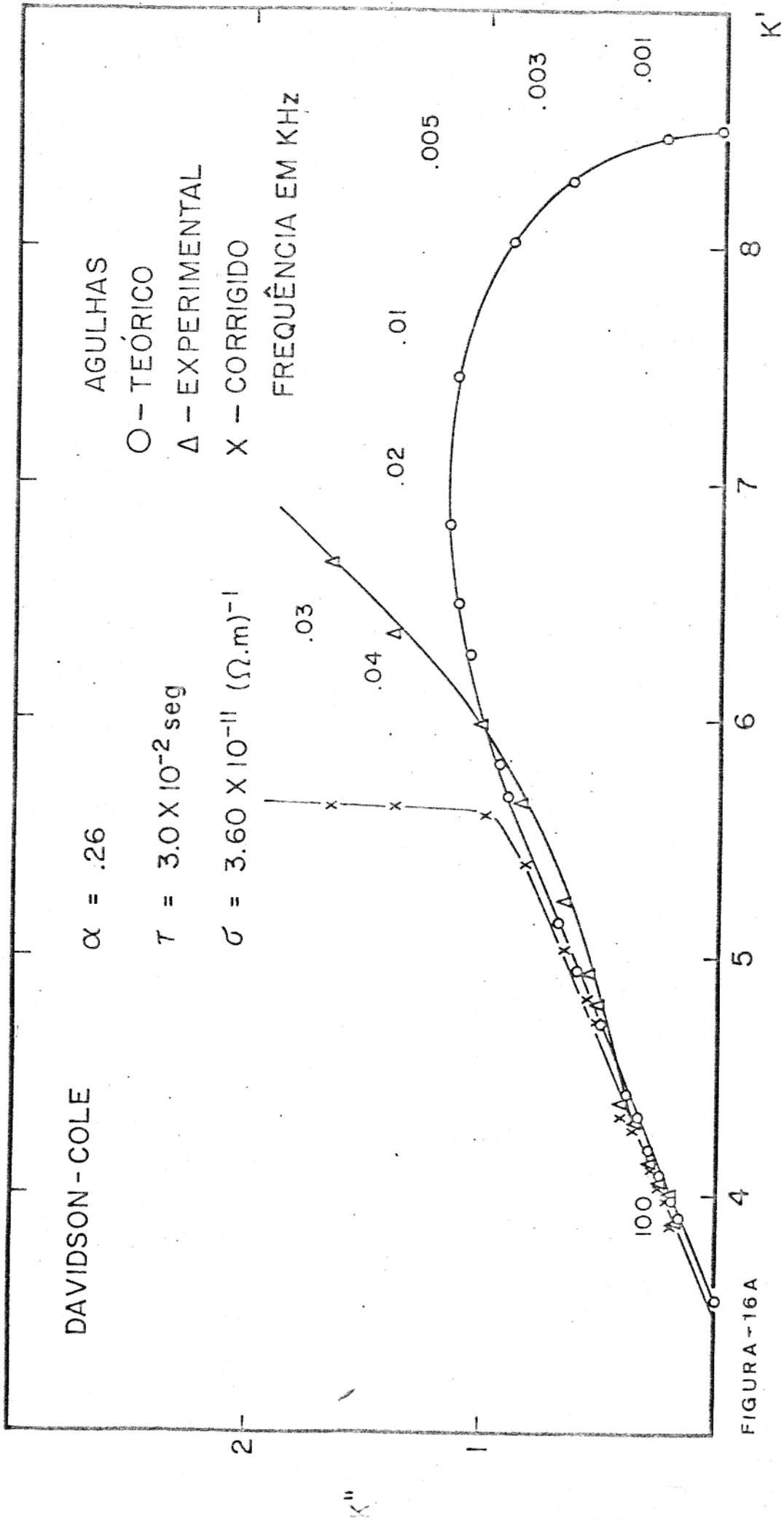


FIGURA - 16A

DAVIDSON - COLE

MISTURA ALEATÓRIA

$$\alpha = .20$$

O - TEÓRICO

$$\tau = 6.3 \times 10^{-2} \text{ seg}$$

\Delta - EXPERIMENTAL

X - CORRIGIDO

$$\sigma = 1.50 \times 10^{-11} (\Omega \cdot m)^{-1}$$

FREQUÊNCIA EM KHZ

2

K''

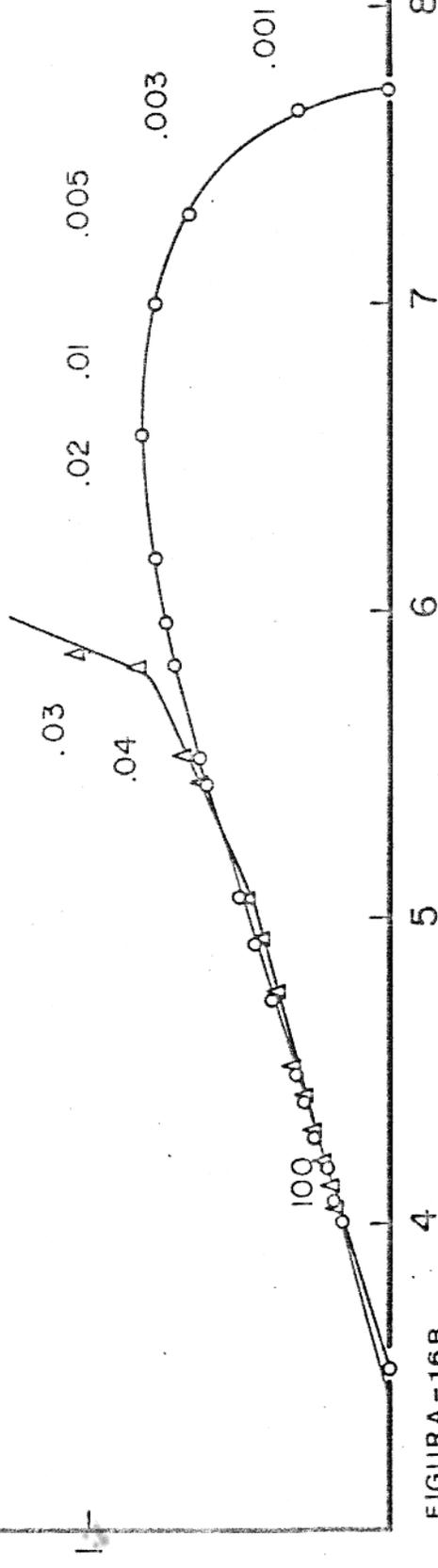


FIGURA - 16B

8

7

6

5

4

K'