

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REDUÇÃO DE ÓXIDO DE COBRE SOB PLASMA DE HIDROGÊNIO¹

Simão Vervloet Ramos²
Adonias Ribeiro Franco Junior³
Ramiro da Conceição Nascimento³
Estéfano Aparecido Vieira³

Resumo

Neste trabalho foi avaliada uma nova rota para a obtenção de cobre metálico através da redução de óxido de cobre (Cu₂O) sob plasma de hidrogênio. O plasma de hidrogênio apresenta como vantagem, sobre as outras vias de redução, a presença de novas espécies redutoras derivadas do H₂, que proporcionam altas taxas de redução em temperatura muito inferiores quando comparados aos métodos tradicionais de obtenção do cobre. Além disso, o resíduo final da redução constitui-se apenas de vapor de água, que não é agressivo ao meio ambiente. Os experimentos foram realizados em um reator de plasma pulsado CC nas temperaturas de 250°C, 300°C, 350°C e 400°C por 30 minutos e pressão de 4 torr. A eficiência da redução foi determinada através de um balanço de massa e a análise dos produtos da redução foram feitas por difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observou-se que as espécies redutoras presentes no plasma de hidrogênio promoveram a redução do óxido de cobre (I) quase que completamente a temperatura de 400°C. Os resultados mostram que existe a possibilidade de desenvolvimento de uma nova rota para obtenção de cobre metálico.

Palavras-chave: Redução; Óxido de cobre; Plasma de hidrogênio.

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON COPPER OXIDE REDUCTION UNDER HYDROGEN PLASMA

Abstract

In this work was evaluate a new route to obtain metallic copper from its oxide (Cu₂O) by reduction under hydrogen plasma. Hydrogen plasma presents new advantages over others reduction ways as presence of reducing species derived from H₂, providing higher reduction rates than traditional copper production under lower temperatures. Furthermore, reduction final residue is only water steam which is harmless to environment. The experiments were performed in a DC pulsed plasma reactor at temperatures of 250°C, 300°C, 350°C e 400°C for 30 minutes and 4 torr pressure. The reduction efficiency was determined by mass balance and analysis of reduction products were performed by x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope. It was observed that the reducing species present in hydrogen plasma managed to nearly completely reduce copper (I) oxide under temperatures of 400°C. The results show that there is possibility of development of a new route to produce metallic copper.

Key words: Reduction; Copper oxide; Hydrogen plasma.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Mestrando, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Propemm), IFES, Campus Vitória, ES, Brasil.

³ Professor Doutor, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Propemm), IFES, Campus Vitória, ES, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O cobre é um metal largamente empregado na sociedade moderna, devido as suas excelentes propriedades de condução tanto elétrica quanto térmica, resultando na sua produção maciça na forma de cabeamentos e trocadores de calor.

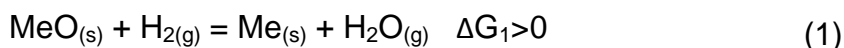
Na metalurgia do cobre, tradicionalmente são empregadas duas rotas de produção, pirometalúrgica e hidrometalúrgica. Entretanto, indiferente a rota utilizada, a produção de resíduos e rejeitos danosos ao meio ambiente é elevada, sem mencionar a necessidade de um processo de eletrorefino subsequente, que é grande consumidor de energia elétrica.⁽¹⁾

Desta forma, o objetivo desse trabalho foi estudar uma nova maneira de obtenção do cobre metálico a partir dos seus óxidos, pela redução sob plasma de hidrogênio, em reator de plasma pulsado de corrente contínua (CC). O plasma de hidrogênio apresenta como possibilidade a produção de espécies de alto poder redutor, derivadas da molécula de H₂,⁽²⁾ além de produzir majoritariamente, como produto da reação, o vapor de água que não é prejudicial ao meio ambiente.⁽³⁾

Muitas contribuições à literatura já relataram a capacidade de redução de óxidos de cobre por H₂,⁽⁴⁾ apesar disso, recentemente foram realizadas pesquisas objetivando o estudo da capacidade de redução de óxidos metálicos por espécies oriundas do plasma de hidrogênio, mas especificamente sobre as suas formas iônicas e atômicas.⁽⁵⁾

Essas novas espécies químicas apresentam vantagens quando comparadas a redução com o hidrogênio molecular. Exemplificando, as vantagens termodinâmicas da redução de um óxido genérico por hidrogênio atômico, podem ser observadas abaixo:⁽⁶⁾

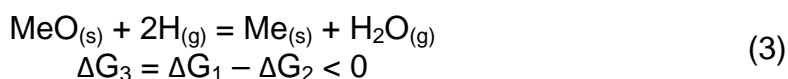
Redução com hidrogênio molecular:



Ativação do hidrogênio molecular (plasma):



Somatório das Equações 1 e 2:



De acordo com o modelo termodinâmico acima, é possível notar que a reação de redução por hidrogênio atômico possui a variação de energia livre negativa, significando a espontaneidade da reação. Isso mostra que quanto mais positiva for a energia livre para a ativação/produção de espécies derivadas do H₂ no plasma (como o íon hidrogênio, por exemplo), maior será o potencial termodinâmico da equação global para a obtenção do metal, favorecendo o processo de redução.

Na Tabela 1, Bullard e Lynch⁽³⁾ calcularam o efeito do hidrogênio monoatômico na termodinâmica da redução de vários óxidos a 1.000°C (1.273K). Os resultados mostrados confirmam que, para todos os óxidos selecionados, a redução passa a ser favorável termodinamicamente a 1.000°C, comprovando o tremendo potencial redutor do H frente ao H₂, nas mesmas condições.

Tabela 1. Impacto do hidrogênio monoatômico na termodinâmica de redução⁽³⁾

Reação (Produto e reagente sólido)	Agente redutor hidrogênio molecular ΔG^0_{1273K} (kJ/mol H ₂ O)	Agente redutor hidrogênio atômico ΔG^0_{1273K} (kJ/mol H ₂ O)
FeO \leftrightarrow Fe	12,38	-287,40
1/3Cr ₂ O ₃ \leftrightarrow 2/3Cr	87,54	-212,20
1/2TiO ₂ \leftrightarrow 1/2Ti	179,00	-120,80
MgO \leftrightarrow Mg	284,10	-15,63
1/3Al ₂ O ₃ \leftrightarrow 2/3Al	246,00	-53,73
1/2SiO ₂ \leftrightarrow 1/2Si	164,20	-135,60

Além da termodinâmica do processo, a utilização de tais espécies também pode favorecer a cinética da redução. De acordo com a Figura 1, nota-se que a energia de ativação para a ocorrência da reação é muito reduzida quando utilizado H ou H⁺ em relação a energia necessária para o caso do H₂.⁽⁶⁾ Isto se deve ao fato dessas partículas já possuírem um nível energético mais elevado do que o hidrogênio molecular, necessitando de uma menor quantidade de energia externa para o início da reação. Pode ser notado também que a energia de ativação para a redução no caso do hidrogênio iônico é ainda menor do que para o hidrogênio atômico, pelo fato da partícula de H⁺ ser ainda mais energética e depender de mais energia para ser produzida no plasma.⁽²⁾

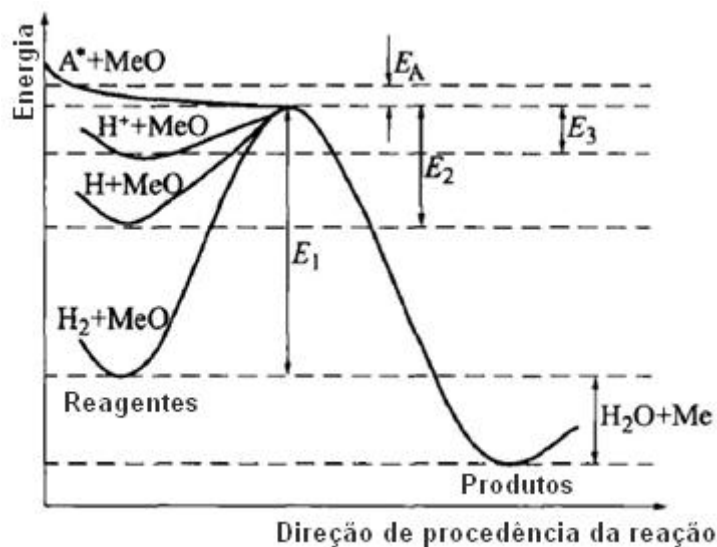
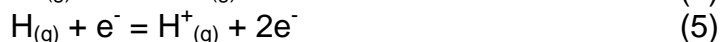


Figura 1. Diagrama esquemático da energia de ativação para a redução de óxidos com diferentes espécies de hidrogênio (traduzido).⁽⁶⁾

O método de produção de plasma desse trabalho consistiu da utilização de um reator a vácuo de plasma pulsado CC. O plasma gerado por esse método tem por característica básica não alcançar o equilíbrio térmico entre as espécies, sendo por vezes chamado de “plasma frio”. Isso significa que as espécies neutras, iônicas e eletrônicas não possuem a mesma energia térmica (energia cinética), conseqüentemente resultando no fato dos elétrons possuírem um nível energético muito mais elevado do que as partículas mais pesadas, como átomos neutros e íons.⁽⁷⁾

No seio do plasma, a formação de hidrogênio na forma atômica é dada por choques inelásticos de elétrons de alta energia com moléculas H₂. Por outro lado, a formação de hidrogênio na forma iônica ocorre no choque inelástico de um elétron de alta

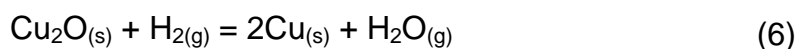
energia com um átomo de hidrogênio. Os dois fenômenos podem ser observados segundo as Equações 4 e 5 respectivamente.⁽²⁾



Deve-se considerar também que nas condições reais de formação dessas espécies, é esperado que a produção de H seja muito maior que a produção de H⁺, devido a menor energia necessária para a ocorrência da Reação 4 em relação à Reação 5, ou seja, 8,8 eV e 13,6 eV, respectivamente. Ademais, a efetiva seção de choque transversal da molécula de hidrogênio é muito maior que a seção do hidrogênio atômico, aumentando a probabilidade do predomínio da reação de dissociação frente à ionização.⁽²⁾

Além da redução do óxido de cobre pelas espécies descritas acima, é importante considerar também a redução promovida pelas moléculas de H₂. É característica dos plasmas de não equilíbrio térmico, o baixo grau de ionização do gás utilizado, especialmente no reator de plasma pulsado CC de descarga luminosa (*glow discharge*). Segundo dados do fabricante do equipamento, o grau de ionização do reator utilizado é cerca de 1,5 a 2% do volume do gás inserido na câmara de plasma.

Portanto, é esperado que a influência dos parâmetros observados em trabalhos anteriores⁽⁴⁾ para a redução do óxido de cobre por H₂, revele-se concomitantemente aos efeitos de redução pelas espécies oriundas do plasma. No entanto, as presenças de H e H⁺ podem acelerar a redução, como observados em pesquisas recentes.⁽⁸⁾ A reação de redução do óxido de cobre (I) por H₂ é dada segundo a Equação 6.⁽⁴⁾



2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Aquisições dos Materiais

O óxido de cobre (I) na forma de pó utilizado nos experimentos, foi adquirido da empresa JB Química, São Paulo - SP. Possui teor mínimo de 97,00% de Cu₂O e 87,00% de Cu. Granulometria de 325 mesh. O gás hidrogênio utilizado para as reduções foi fornecido pela White Martins, com pureza de 99,999%.

Para as reduções, foram utilizados cadinhos de aço inoxidável austenítico AISI 316L.

2.2 Reator a Plasma

O reator utilizado nos experimentos foi o modelo Thor NP, da empresa SDS, do tipo plasma pulsado de corrente contínua, pertencente ao Laboratório de Redução do campus Vitória do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES). A câmara cilíndrica do reator é produzida de aço inoxidável austenítico AISI 304, com dimensões de 500mm de diâmetro e 750 mm de altura. O porta amostra central atuou, simultaneamente, como elemento aquecedor das amostras até a temperatura de trabalho e como catodo.

2.3 Condições de Redução

As reduções tiveram como base os seguintes parâmetros apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros de redução utilizados nos experimentos

Temperatura (°C)	250/300/350/400
Tempo (min)	30
Fluxo de H ₂ (sccm)	300
Pressão (Torr)	4,0
Tensão DC (V)	540

Para as reduções, foram utilizados 200 miligramas de material em 5 cadinhos, totalizando 1000 miligramas, que foram dispostos sob a superfície do catodo. A Figura 2 exemplifica o aparato utilizado de redução.

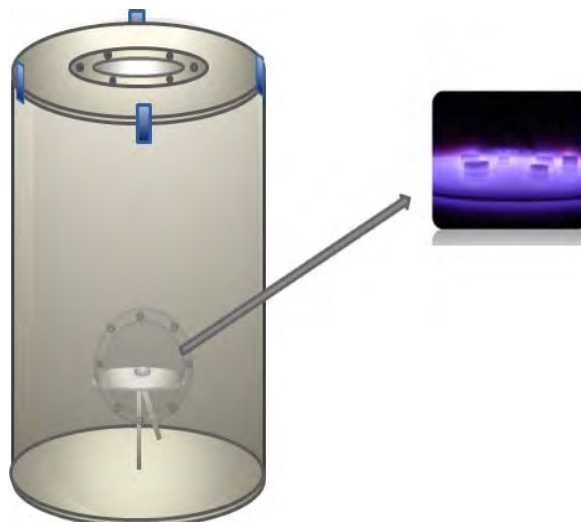


Figura 2. Câmara cilíndrica do reator com catodo central. No detalhe, disposição dos cadinhos o catodo.

Inicialmente, foi produzido vácuo no reator para pressões menores do que 1 torr, e então os cadinhos foram aquecidos através de uma resistência elétrica inserida internamente no catodo. Quando a temperatura desejada era alcançada, a resistência elétrica era desligada e a pressão do reator ajustada através da liberação do hidrogênio na vazão pré-estabelecida. Por fim, o plasma era ligado, dando início ao processo de redução.

Após o início da formação do plasma, a temperatura das amostras era mantida apenas por fenômenos inerentes as interações do plasma com as amostras. A partir desse ponto, o ajuste fino da temperatura era realizado pelo tempo de largura do pulso do plasma, *Ton*, no qual o mesmo permanece atuante no volume do reator, com a aplicação da diferença de potencial e a passagem de corrente.

Com o término dos experimentos, as amostras eram resfriadas dentro do reator, ainda sob vácuo, e então removidas para a realização das análises de balanço de massa, difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.4 Análises dos Resultados

2.4.1 Perda de Massa

Os cálculos da eficiência de redução foram realizados através de um balanço de massa, entre a massa inicial de Cu₂O e a massa final do reduzido em cada cadinho, considerando a perda de massa como somente sendo a remoção de oxigênio do material. Para este fim, foi utilizada a balança semi-analítica com precisão de 0,001g do laboratório de Análises Químicas do IFES – Campus Vitória.

2.4.2 Difração de Raios X (DRX)

A fim de identificar os produtos da redução, foram realizadas análises de Difração de Raios X, no qual foi possível acompanhar, qualitativamente, a redução da fase óxido e o aumento da fase metálica nas amostras reduzidas. O DRX utilizado pertence ao Laboratório de Caracterização do IFES – Campus Vitória. Foi utilizada radiação Cu K- α , com 2θ varrendo 0° a 80° , com passo de $0,02^\circ\theta$ e com tempo de contagem de 0,3 s.

2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas observações em MEV a fim de acompanhar a evolução qualitativa da redução, bem como verificar os aspectos morfológicos do óxido de cobre e do produto da sua redução. As imagens foram realizadas utilizando o MEV microscópio eletrônico de varredura modelo JSM 6610 LV da marca JEOL pertencente ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) da Universidade Federal do Espírito Santo- UFES. O modo de observação utilizado foi por elétrons secundários, com potencial de aceleração de 20kV.

3 RESULTADOS

A Tabela 3 mostra os percentuais médios de redução para as temperaturas utilizadas nos experimentos. O tempo total de redução, em todos os experimentos, foi de 30 minutos.

Tabela 3. Resultados de redução calculados para Cu_2O

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Redução média (%)
250	18,55
300	29,44
350	57,09
400	100*

*Aproximado

A Figura 3 mostra os resultados das análises de difração de raios X das amostras reduzidas em 250°C , 300°C , 350°C e 400°C . Em cada espectro do DRX, foram explicitados somente os picos da fase de óxido e da fase metálica. O espectro chamado Cu_2O representa o material como obtido do fornecedor.

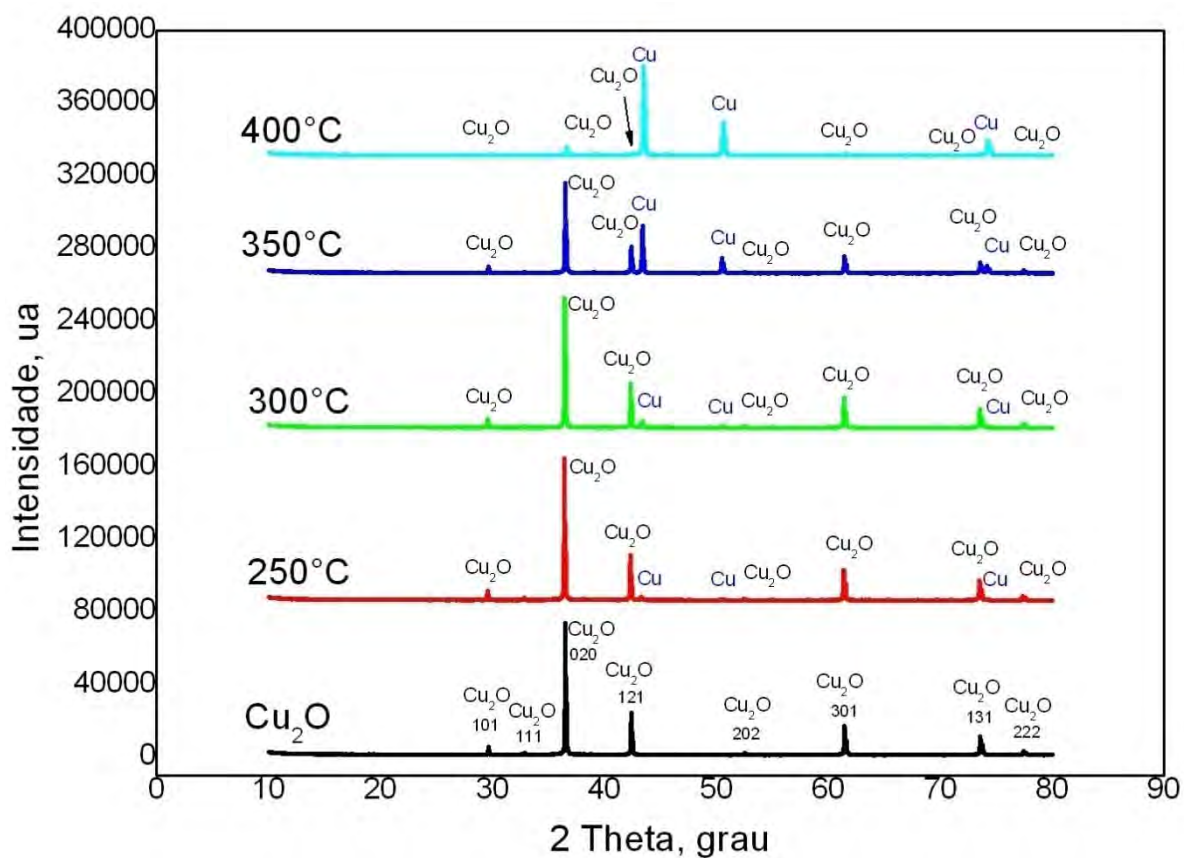


Figura 3. Espectro de difração de raios X obtidos para as amostras reduzidas em 400°C, 350°C, 300°C, 250°C e para o material como recebido do fornecedor.

As Figuras 4 a 7 mostram as imagens obtidas por MEV para as amostras reduzidas nas temperaturas de 250°C, 300°C, 350°C e 400°C, respectivamente.

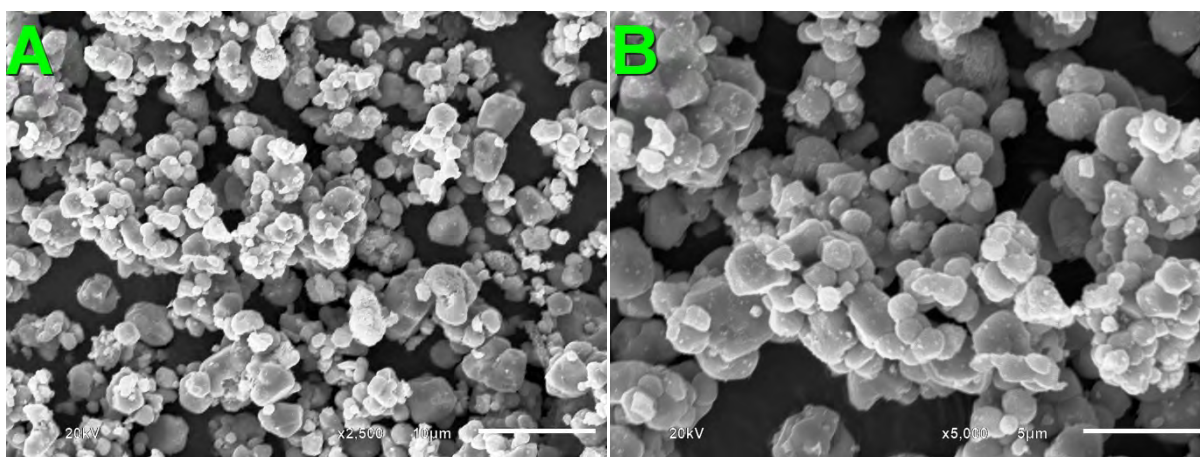


Figura 4. Imagens obtidas por MEV da amostra reduzida em 250°C; (A) - Aumento de 2500x; (B) - Aumento de 5000x. Aceleração 20kV.

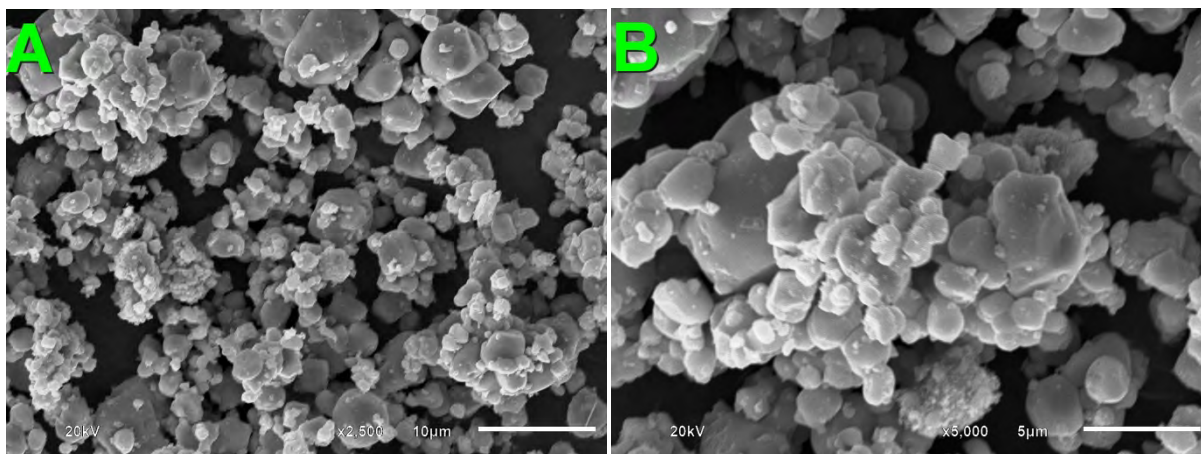


Figura 5. Imagens obtidas por MEV da amostra reduzida em 300°C; (A) - Aumento de 2500x; (B) - Aumento de 5000x. Aceleração 20kV.

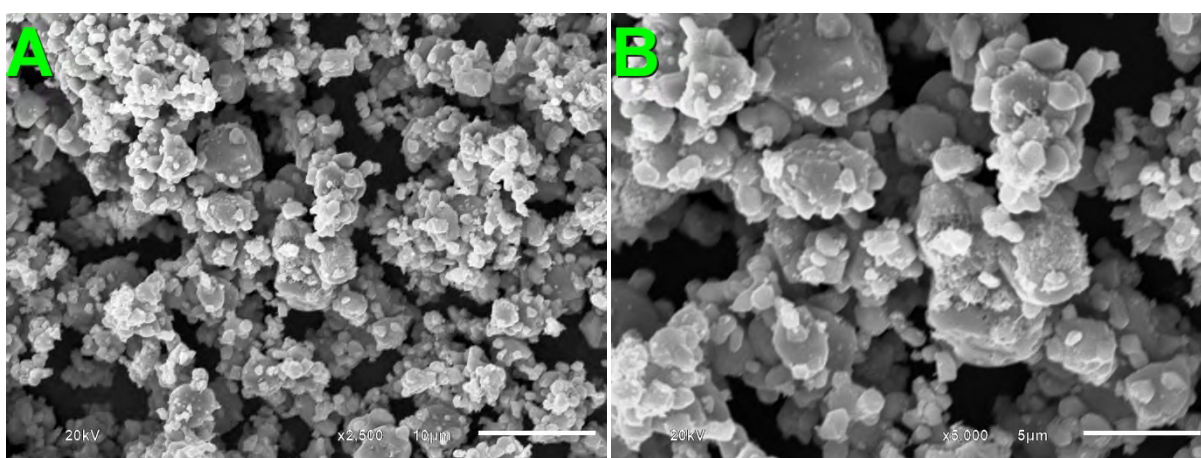


Figura 6. Imagens obtidas por MEV da amostra reduzida em 350°C; (A) - Aumento de 2500x; (B) - Aumento de 5000x. Aceleração 20kV.

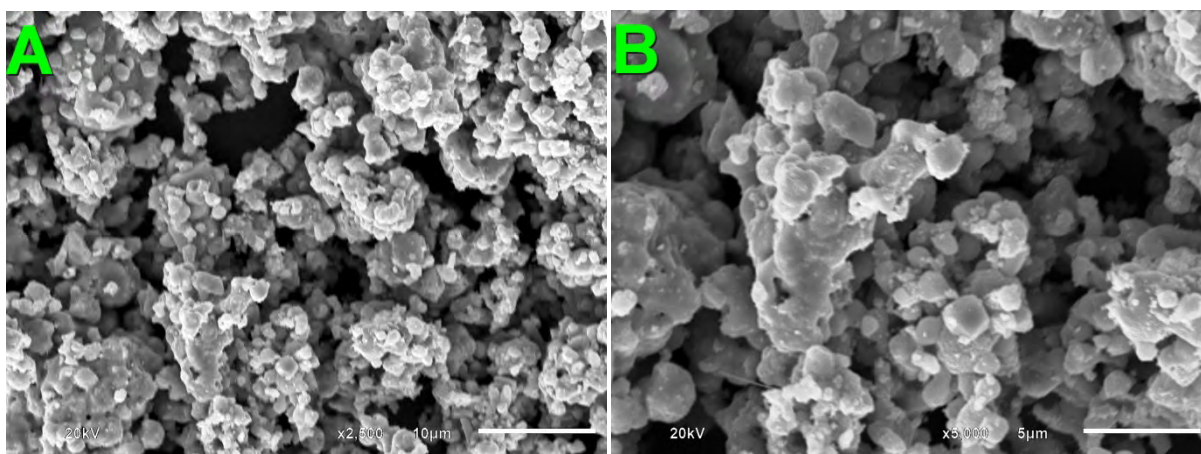


Figura 7. Imagens obtidas por MEV da amostra reduzida em 400°C; (A) - Aumento de 2500x; (B) - Aumento de 5000x. Aceleração 20kV.

4 DISCUSSÃO

Analisando os dados apresentados pela Tabela 3, pode-se observar que a redução é favorecida pelo aumento da temperatura. Além disso, o incremento de redução com o aumento da temperatura ocorre de uma forma não linear, sendo que o aumento de 50 graus Celsius na passagem de 350°C para 400°C produziu em efeito

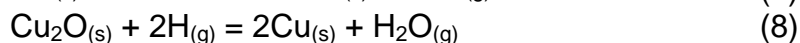
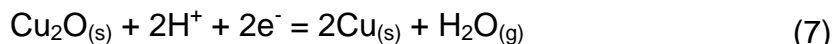
de redução muito mais elevado que as alterações de temperatura na passagem de 300°C para 350°C, que por sua vez foi mais elevado que na passagem de 250°C para 300°C.

As análises de difração de raios-X (Figura 3) foram realizadas com o intuito de acompanhar qualitativamente os resultados obtidos pelo balanço de massa. No primeiro espectro de difração chamado de “Cu₂O”, foi analisado o material como recebido do fornecedor e, como esperado, houve apenas a presença de picos de contagem de planos que obedecem a lei de Bragg para a fase do óxido, Cu₂O. Não houve nenhuma presença de fase metálica Cu ou de outro óxido estável a temperatura ambiente para o cobre, como o CuO.

Foi possível notar a presença de picos para planos pertencentes à fase metálica cobre em 250°C, demonstrando o início da redução. Com o aumento da temperatura para 300°C e 350°C, as intensidades relativas dos picos referentes ao Cu foram aumentando e as intensidades dos picos referentes ao Cu₂O foram diminuindo, explicitando o crescimento da fase metálica em detrimento da fase do óxido. Para a temperatura de 400°C, os picos referentes ao cobre dominam o espectro do DRX e os picos de óxido apresentam intensidades relativas bastante diminutas, significando que o processo de redução atingiu a sua totalidade e existem apenas traços de fase óxido no material.

A explicação para a influência da temperatura na redução do Cu₂O a cobre metálico, pode ser dada analisando o comportamento das espécies redutoras nos experimentos. Para o caso das moléculas de hidrogênio que não foram dissociadas (formação de H) ou ionizadas (formação de H⁺) no plasma, a redução é promovida pela formação de sítios na superfície do óxido. Esses sítios são necessários para a promoção da adsorção química da molécula de hidrogênio e a “quebra” dessa molécula em espécies H, para que estes possam se difundir na matriz cristalina e reduzir o óxido. Como a nucleação desses sítios é consideravelmente influenciada pela temperatura, com o aumento da mesma, há a formação de uma maior quantidade de sítios, favorecendo a incorporação de hidrogênio no material e, por consequência, aumentando a cinética de redução.⁽⁴⁾

Para o caso das espécies atômicas e iônicas formadas no plasma, a presença de sítios de adsorção não se mostra necessária, pois essas espécies já possuem energia e tamanho suficientes pra se incorporarem e difundirem no material sem passarem por essa etapa, reduzindo bastante a barreira de energia de ativação, como demonstrado por Ogorodnikova.⁽⁸⁾ As Equações 7 e 8 mostram a redução do Cu₂O por hidrogênio na forma iônica e atômica, respectivamente.



Nos experimentos, quando iniciado o processo de redução, a temperatura foi mantida exclusivamente por fenômenos inerentes ao plasma, como o bombardeio iônico das partículas na superfície da amostra. Desta forma, para o controle da temperatura, o parâmetro do plasma que foi ajustado era o T_{ON} , que é o tempo em milissegundos no qual a diferença de potencial era aplicada no volume da câmara do reator e que havia passagem de corrente elétrica, significando efetivamente a formação de plasma. Nas reduções, quanto mais alta era a temperatura utilizada, mais alto era o valor de T_{ON} , significando na prática que uma maior quantidade de espécies redutoras era produzida no reator, promovendo finalmente maiores reduções, como foi efetivamente observado aos 350°C e 400°C.

Nas Figuras 4 a 7, foram produzidas imagens no MEV para a visualização microscópica do fenômeno de redução. Observando as micrografias, é possível visualizar de maneira qualitativa e preliminar, a evolução da fase metálica em detrimento da fase óxido. Para a temperatura de 250°C, pequenos pontos claros indicam a nucleação de cobre na superfície das partículas esféricas de Cu₂O. Com o aumento da temperatura, maiores índices de redução são obtidas em 300°C e 350°C, resultando no crescimento dos núcleos metálicos na superfície dos particulados do óxido. Finalmente, na temperatura de 400°C, os diversos novos grãos de cobre coalescem, avançam em volume e conseguem recobrir totalmente os particulados de Cu₂O, como pode ser observado no grão central da figura 7-(B). Entretanto, apesar das informações preliminares obtidas visualmente, novas análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) são necessárias para confirmar a metalização das amostras indicadas nas micrografias.

5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos nas análises de balanço de massa, DRX e MEV, pode-se concluir que:

- é possível reduzir óxido de cobre (I) a cobre metálico sob plasma de hidrogênio;
- a elevação da temperatura promove o aumento da redução média de óxido de cobre (I);
- para temperaturas mais elevadas, a contribuição de espécies oriundas do plasma é maior, aumentando assim o potencial redutor e a cinética do processo; e
- a fase metálica nucleia-se sobre a partícula de óxido e tende a coalescer e recobrir todo o Cu₂O.

Agradecimentos

A Capes – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior;
 Ao IFES – Instituto Federal do Espírito Santo – Campus Vitória;
 Ao Luccar – Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins – UFES e
 ao edital MCT/Finep/CT-Infra – Proinfra 01/2006.

REFERÊNCIAS

- 1 LIU, J.-Y.; GAO, Y.; WANG, G. Main reaction process simulation of hydrogen gas discharge in a cold cathode electric vacuum device. *Pranama - Journal of Physics*, July 2012. 113-124.
- 2 BULLARD, D. B.; LYNCH, D. C. Reduction of titanium dioxide in a nonequilibrium hydrogen plasma. *Metallurgical and Materials Transaction B*, 28B, 1997. 1069-1080.
- 3 NORGATE, T. E.; JAHANSHASI, S.; RANKIN, W. J. Assessing the environmental impact of metal production process. *Journal of Cleaner Production*, Clayton, 18 September 2006. 838-838.
- 4 KIM, J. Y. et al. Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: Embedding and kinetics effects in the formation of suboxides. *Journal of American Chemical Society*, Argonne, 13 March 2003. 10684-10692.
- 5 ZHANG, Y. et al. Reduction of metal oxide in nonequilibrium hydrogen plasma. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 14, n. 2, February 2004. 317-321.

- 6 ZHANG, Y. et al. Reduction of TiO₂ with cold plasma in DC pulsed plasma discharge. Transactions of Metals Society of China, 15, n. 3, June 2005. 594-599.
- 7 INAN, U.; GOLKOWSKI, M. Principles of plasma physics for engineers and scientists. New York: Cambridge University Press, 2011. 1-83 p.
- 8 RAJPUT, P. et al. Preliminary investigation into direct reduction of iron in low temperature hydrogen plasma. Ironmaking and Steelmaking, p. 1-8, February 2012.
- 9 OGORODNIKOVA, O. V. Comparison of hydrogen gas, atom, and ion-metal interactions. Journal of Nuclear Materials, 2000. 130-142.