

REDUÇÃO DO ÓXIDO DE ESTANHO (SnO₂) POR PLASMA DE HIDROGÊNIO EM BAIXAS TEMPERATURAS¹

Bianca Barros dos Santos²
Adonias Ribeiro Franco Júnior³
Estéfano Aparecido Vieira³
Ramiro Conceição Nascimento³

Resumo

Neste trabalho foram realizados estudos cinéticos da redução de pós de óxido de estanho (SnO₂) por plasma de hidrogênio em diferentes temperaturas e tempos de redução. O plasma de hidrogênio apresenta como vantagem sobre as outras vias de redução a presença de novas espécies redutoras derivadas do H₂, as quais proporcionam altas taxas de redução em temperatura muito inferiores quando comparadas aos métodos tradicionais de redução. O hidrogênio é um agente redutor alternativo por não produzir poluentes nocivos ao meio ambiente. Os experimentos de redução dos pós de SnO₂ foram realizados em um reator a plasma pulsado. Foram feitas análises dos produtos da redução por difração de raios-x e por perda de massa de oxigênio (gravimetria). Nas temperaturas da ordem de 300°C e 350°C, os resultados indicam que as espécies redutoras presentes no plasma de hidrogênio reduzem parcialmente o óxido de estanho (IV). Considerando os resultados obtidos neste trabalho, é possível o desenvolvimento de uma nova rota para obtenção de estanho metálico.

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

REDUCTION OF TIN OXIDE (SnO₂) BY HYDROGEN PLASMA IN LOW TEMPERATURE

Abstract

In this work, kinetic studies about the reduction of tin oxide (SnO₂) by hydrogen plasma at different temperatures and times of reduction were conducted. Hydrogen plasma has the advantage over other reducing agents due to the presence of new species derived from H₂ that provide high rates of reduction at lower temperatures when compared to traditional methods. Hydrogen is an alternative reducing agent because there is not pollutant generation, harmful to the environment. The experiments were carried out in a pulsed plasma reactor, by means the reduction of SnO₂ powder in 316L stainless steel crucibles. Reduction products were analyzed by x-ray diffraction (XRD) and gravimetric analyses. At temperatures between 300°C and 350°C, results suggest that the reducing species which are present in the hydrogen plasma could partially reduce tin oxide. Considering these results, a new route for obtaining tin (Sn) can be justified.

Key words: Reduction; Tin oxide; Hydrogen plasma.

¹ Contribuição técnica ao 68º 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

Dos metais conhecidos, o estanho é um dos mais antigos, sendo utilizado como um dos componentes do bronze (estanho-cobre), devido a sua capacidade de endurecimento, desde a antiguidade para produzir armas e utensílios.

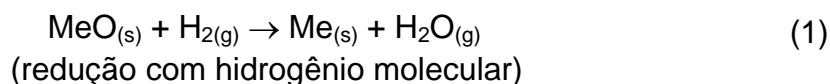
O processo de redução por plasma de hidrogênio, realizado em baixas temperaturas, é de extrema importância se comparado ao processo convencional, que faz uso do carvão vegetal como redutor sólido. Utilizando o hidrogênio como agente redutor, a emissão de gases poluentes é inexistente.⁽¹⁾

Desta forma, o objetivo desse trabalho foi estudar uma nova maneira de obtenção do estanho metálico a partir do seu óxido, através do processo de redução por plasma de hidrogênio, em um reator a plasma pulsado. 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⁾

Estudos baseados no diagrama de Ellingham-Richardson demonstram que é possível a redução de óxidos metálicos por plasma de hidrogênio em baixas temperaturas.⁽⁴⁾ No entanto, até o presente momento nenhum trabalho sobre a redução de óxido de estanho por plasma de hidrogênio foi apresentado, mas a literatura relata a capacidade de redução do óxido de estanho por H₂.⁽⁵⁾

Recentemente foram realizadas pesquisas objetivando o estudo da capacidade de redução de óxidos metálicos por espécies oriundas do plasma de hidrogênio, mais especificamente sobre as suas formas iônicas e atômicas.⁽⁶⁾

O complexo processo de redução de um óxido metálico por plasma de hidrogênio pode ser descrito levando-se em consideração, por exemplo, as seguintes reações:⁽⁷⁾

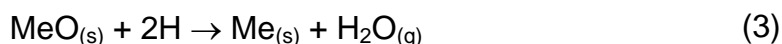


Onde: Me corresponde ao metal.

A ativação do hidrogênio molecular pode ser escrita:



Substituindo (2) em (1):



Deve ser mencionado que a Equação 3, na realidade, é uma das possíveis, pois o plasma de hidrogênio é constituído por outras espécies como, por exemplo, H⁺.

A Tabela 1 mostra dados termodinâmicos associados à redução dos óxidos de ferro e de titânio a 1.000°C (1.273K). Tais dados evidenciam que, na temperatura considerada, e admitindo produtos e reagentes no estado padrão, a reação de redução, via H₂, dos óxidos supracitados, termodinamicamente, não é favorecida, mas, por outro lado, o contrário acontece quando o agente redutor é H.

Tabela 1. Comparação entre o potencial de redução do hidrogênio atômico (H) com o do hidrogênio molecular (H₂) para os óxidos de ferro e titânio, na temperatura de 1.000°C (1.273K)⁽⁸⁾

Reação (produto e reagente sólido)	ΔG^0 , kJ/mol H ₂ O (agente redutor: H ₂)	ΔG^0 , kJ/mol H ₂ O (agente redutor: H)
FeO ↔ Fe	12,38	-287,4
1/2TiO ₂ ↔ 1/2Ti	179,0	-120,8

A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático das energias de ativação para a redução de óxidos metálicos por diferentes espécies presentes no plasma de hidrogênio.

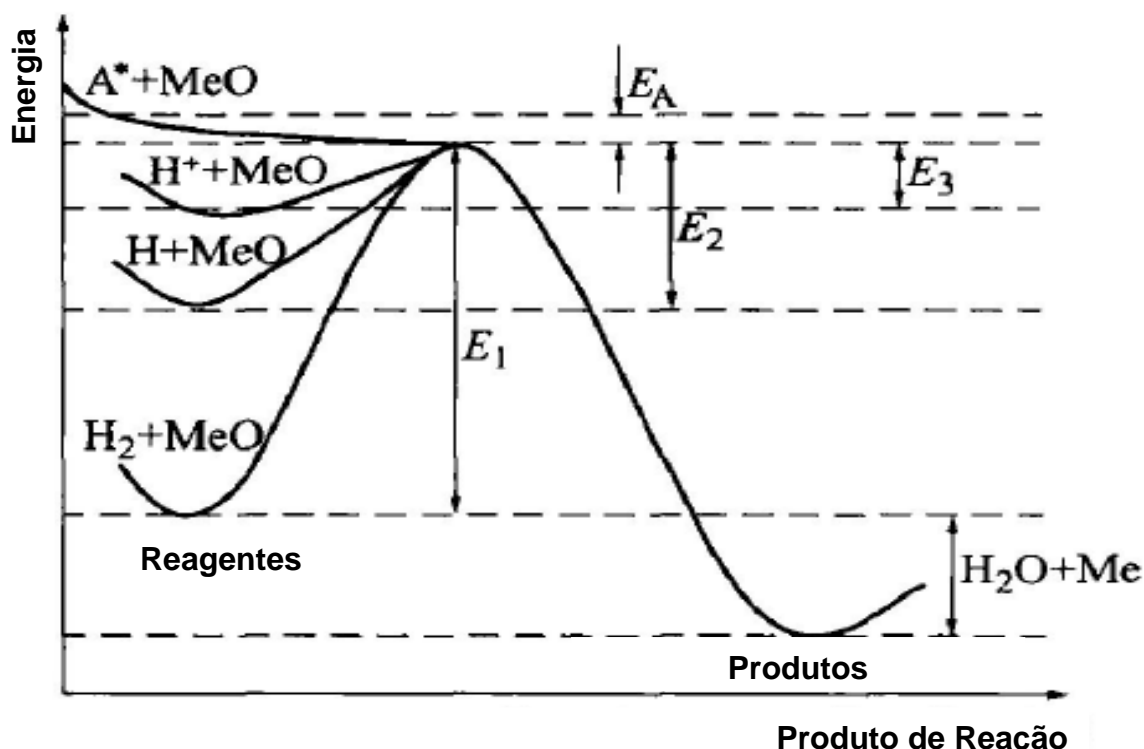


Figura 1. Diagrama esquemático comparando a energia de ativação para a redução de óxidos metálicos com hidrogênio molecular (H_2), hidrogênio atômico (H), hidrogênio iônico (H^+) e hidrogênio excitado (A^*).⁽⁷⁾

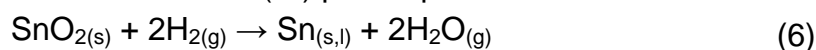
A Figura 1 mostra que a redução pelo H_2 é cineticamente a menos favorável quando comparada com aquelas outras respectivas via H , H^+ e A^* , pois há um aumento na energia de ativação na seguinte ordem crescente: A^* , H^+ , H e H_2 . Assim, parece razoável supor que o aumento da concentração das espécies H e H^+ , no plasma, deve favorecer o processo complexo de redução.⁽⁶⁾

No plasma, o hidrogênio atômico pode ser formado através de choques inelásticos de elétrons de alta energia com moléculas do gás hidrogênio (H_2), produzindo um elétron e dois átomos de hidrogênio. Já a ionização do hidrogênio ocorre quando um elétron de alta energia se choca com a molécula do gás hidrogênio, produzindo um íon e dois elétrons. Os dois fenômenos podem ser descritos segundo as Equações 4 e 5.⁽²⁾



O plasma de não equilíbrio ou plasma frio tem como característica o baixo grau de ionização do gás utilizado para formação do plasma. Segundo Leyland e colaboradores,⁽⁸⁾ o grau de ionização desse tipo de plasma é cerca de 1,5 a 2% do volume do gás inserido na câmara de plasma.

A reação de redução do óxido de estanho (IV) por H_2 pode ser escrita.⁽⁵⁾



Em razão da presença das espécies ativas no plasma, é esperado que a cinética de redução do óxido de estanho em plasma de hidrogênio seja maior que a do hidrogênio gasoso.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O óxido de estanho (SnO_2), conhecido como cassiterita, utilizado nos experimentos de redução, foi fornecido pela empresa JB Química, São Paulo-SP. O material, na forma de partículas, possui grau de pureza de 99,5% e granulometria igual ou inferior a 500#. O gás hidrogênio utilizado nas reduções foi fornecido pela White Martins, com pureza de 99,99%.

Os experimentos de redução foram realizados utilizando cadinhos de aço inoxidável austenítico AISI 316L. A Tabela 2 mostra as principais condições utilizadas.

As partículas de pó de óxido de estanho, com cerca de 200mg, foram colocadas em cinco cadinhos de aço inoxidável 316L.

Tabela 2. Parâmetros de redução utilizados nos experimentos

Temperatura, °C	300 - 350
Tempo, min	10 a 120
Fluxo de H_2 , sccm	300
Pressão, Pa	532
Tensão DC, V	540

Os experimentos de redução foram realizados em reator a plasma pulsado da marca Thor NP SDS, pertencente ao Laboratório de Redução do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), campus Vitória. O equipamento consiste de uma câmara cilíndrica de aço inoxidável austenítico AISI 304, com 500 mm de diâmetro e 750 mm de altura, fonte de tensão DC, sistema de vácuo e alimentação de gases.

Na parte central do reator está localizado o catodo (porta amostras), que é envolvido pelo plasma durante o processo de redução (Figura 2).

O fornecimento do hidrogênio para a câmara é feito por um cilindro contendo H_2 , o qual está ligado à câmara através de mangueiras de borracha.

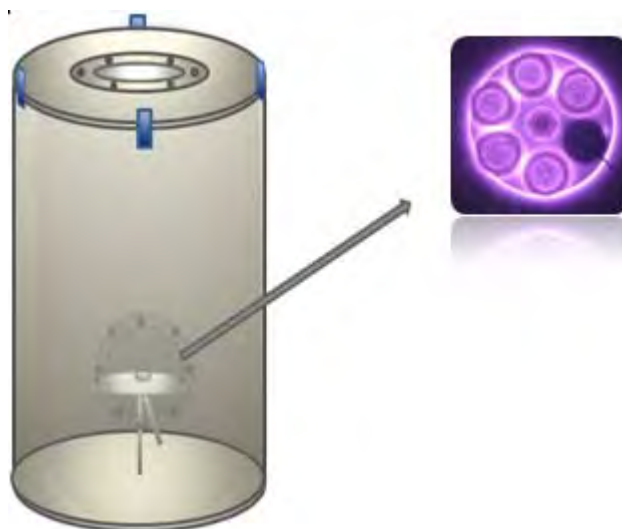


Figura 2. Detalhes da localização do catodo durante experimentos de redução.

Inicialmente faz-se um vácuo primário (pressões inferiores a 0,1 Torr) na câmara para remoção do ar e de outros contaminantes do sistema. É realizado o aquecimento das amostras (catodo) através de uma resistência até a temperatura desejada antes do acionamento do plasma. O H₂ é introduzido na câmara até a pressão de trabalho (1 - 10 torr). A fonte de tensão dc (descarga continua) é ligada para ionizar o gás, formando deste modo o plasma. Isto permite que os pós a serem tratados mantenham um potencial catódico (-) em relação às paredes da câmara, as quais possuem potencial anódico (+).

Após o processo de redução, com o tempo estimado, a fonte de geração do plasma é interrompida e as amostras são resfriadas, ainda no interior da câmara sob vácuo, até a temperatura ambiente.

Os cálculos de fração de redução foram realizados através de gravimetria. Para este fim, foi utilizada a balança semi-analítica com precisão de 0,001g do laboratório de Análises Químicas do IFES – Campus Vitória.

A fração de redução, f_r , foi determinada subtraindo a massa inicial (m_i) de SnO₂ e a massa final (m_f) do reduzido em cada cadinho, considerando a perda de massa como somente sendo a remoção de oxigênio do material (Equação 7).

$$f_{r_{SnO_2}} = \frac{(m_i - m_f) \times 99,5}{100} \quad (7)$$

A fim de identificar os produtos da redução, foram realizadas análises de difração de raios x (DRX), através das quais foi possível acompanhar, qualitativamente, a evolução das fases formadas no processo de redução. O equipamento de DRX utilizado pertence ao Laboratório de Caracterização do IFES – campus Vitória. Foi utilizado um tempo de contagem de 0,3 s e radiação Cu K- α , com 2 θ varrendo 10° a 100°, com passo de 0,02° em θ .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 3 mostra a fração de redução, f_r , em função do tempo de redução para o óxido de estanho (SnO₂) nas temperaturas de 300°C e 350°C.

Para a temperatura de 300°C, com apenas 30 min, tem-se f_r igual a 0,19 e após 120 min o valor de f_r sobe para cerca de 0,89. Analisando a curva, verifica-se que a fração de redução tende a aumentar com o tempo de redução.

Para a temperatura de 350°C verifica-se que após 30 min, obtém-se uma fração de redução de aproximadamente 0,46, o que indica que o aumento da temperatura de 300°C para 350°C favorece a cinética de redução do óxido. Após 60 min, é possível obter cerca de 0,92 de metal reduzido.

A Figura 3 também mostra que a cinética de redução é favorecida pelo aumento da temperatura. Após 30 min de redução, a fração de redução passa de 0,19 para 0,46 quando a temperatura é aumentada de 300°C para 350°C. Uma fração de redução de 0,92 pode ser obtida por tempos de redução de 60 min quando se usa temperatura de redução de 350°C, ao passo que na temperatura de 300°C frações da mesma ordem são obtidas somente após 120min. Tal fenomenologia pode estar associada ao fomento da difusão, no seio do óxido, das espécies H e/ou H⁺ geradas pelo plasma.

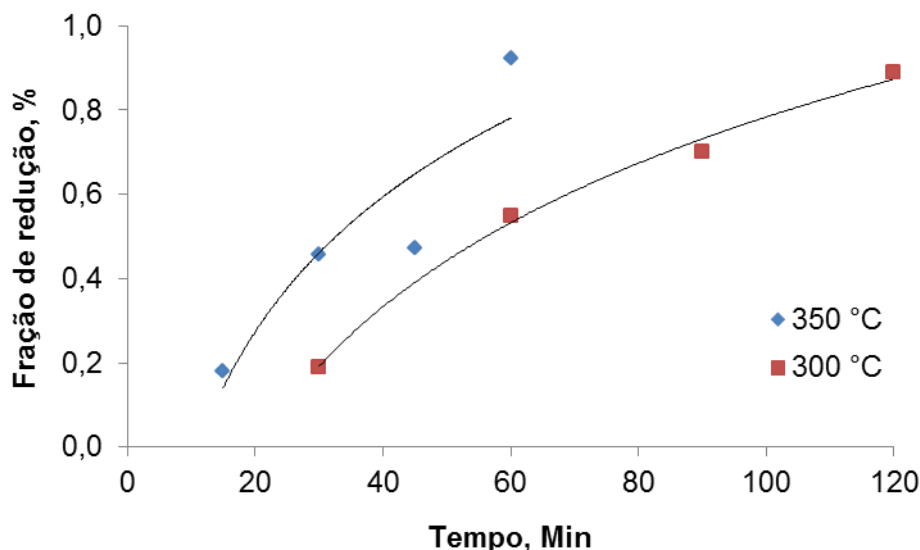


Figura 3. Isotermas de redução do óxido de estanho (SnO_2) em plasma de hidrogênio.

A Figura 4 apresenta o difratograma de raios-x para o pó de óxido de estanho em estudo.

Verifica-se que as partículas de pó são constituídas pela fase SnO_2 , não se evidenciando a presença de outras fases.

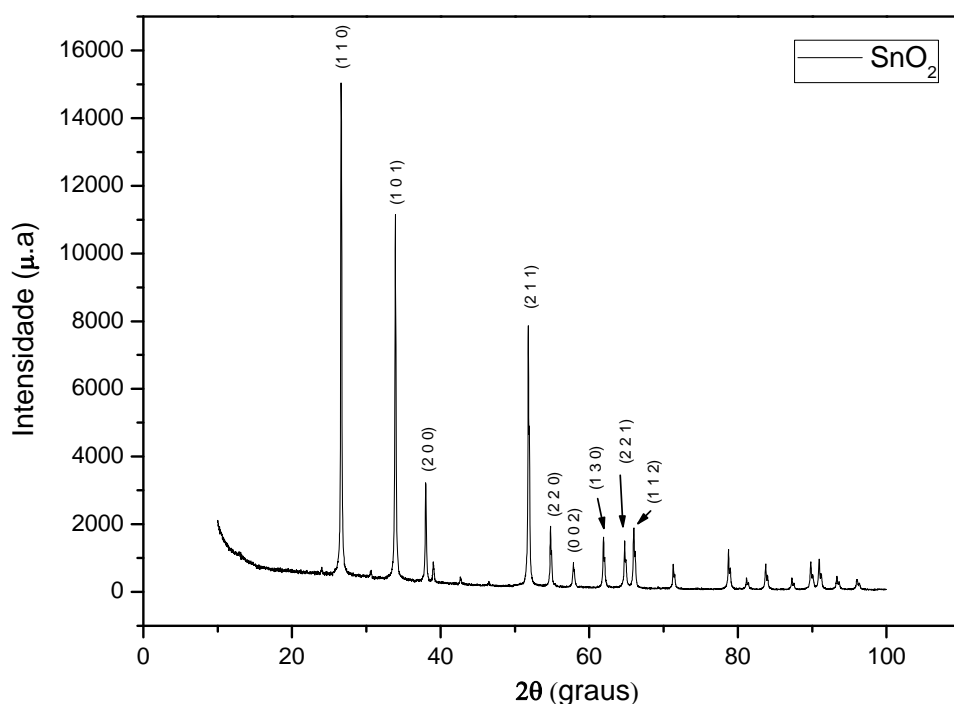


Figura 4. Difratograma de raios-X do SnO_2 .

A Figura 5 mostra os difratogramas dos pós do óxido de estanho após experimentos de redução realizados na temperatura de 300°C por tempos de redução de 30 min, 60 min, 90 min e 120 min.

A presença de uma pequena quantidade de Sn metálico em adição ao óxido de estanho SnO_2 pode ser identificada em todos os difratogramas.

Com apenas 30 min de redução já aparecem picos correspondentes ao estanho metálico (Sn), Figura 5a. Conforme mostrado na Figura 3, obtém-se uma fração de redução (f_r) de 0,89 após 120 min de redução. O valor de f_r pode se aproximar de 1,0 com o aumento do tempo de redução.

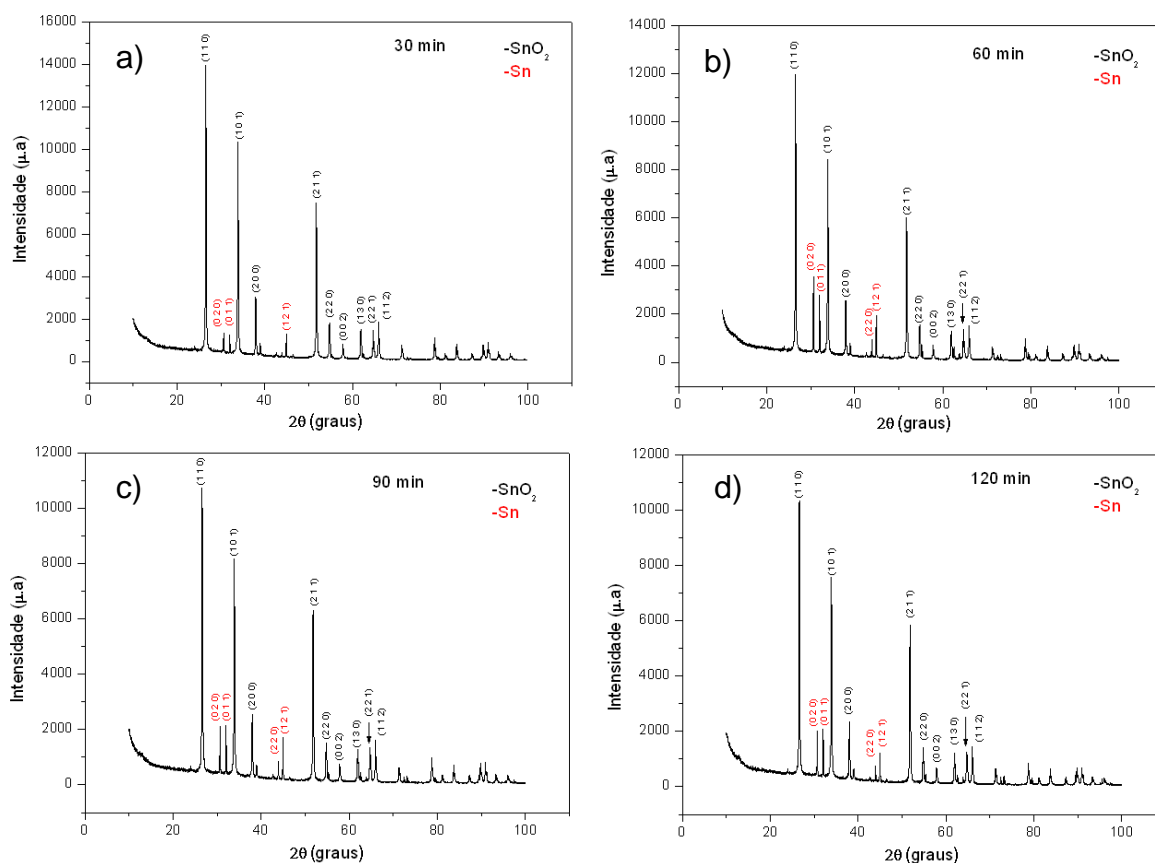


Figura 5. Difratogramas de raio-x das partículas de óxido de estanho após redução a plasma na temperatura de 300°C, por tempos variáveis de 30 a 120 min.

A Figura 6 mostra os difratogramas dos pós de óxido de estanho após experimentos de redução realizados na temperatura de 350°C por tempos de redução de 15 min, 30 min, 45 min e 60 min.

Em curtos tempos de redução, era de se esperar um aumento das intensidades relativas ao estanho metálico (Sn) e uma diminuição das intensidades do óxido de estanho (SnO₂), explicitando o crescimento da fase metálica frente à fase do óxido (Figura 3). No entanto, isso não se verificou, uma vez que os experimentos procederam em temperaturas acima do ponto de fusão do metal ($\pm 232^\circ\text{C}$).

Verificou-se que houve um aumento da massa dos cadinhos, indicando que o estanho reduzido se fundiu, ficando aderido na superfície dos mesmos. Portanto, isso pode ter afetado as análises de DRX, impossibilitando a detecção de aumento de intensidades dos picos referentes ao estanho metálico.

Para contornar tal dificuldade experimental, um novo tipo de cadinho está sendo fabricado, de tal maneira que poder-se-á detectar claramente o Sn metálico aderido à superfície do mesmo.

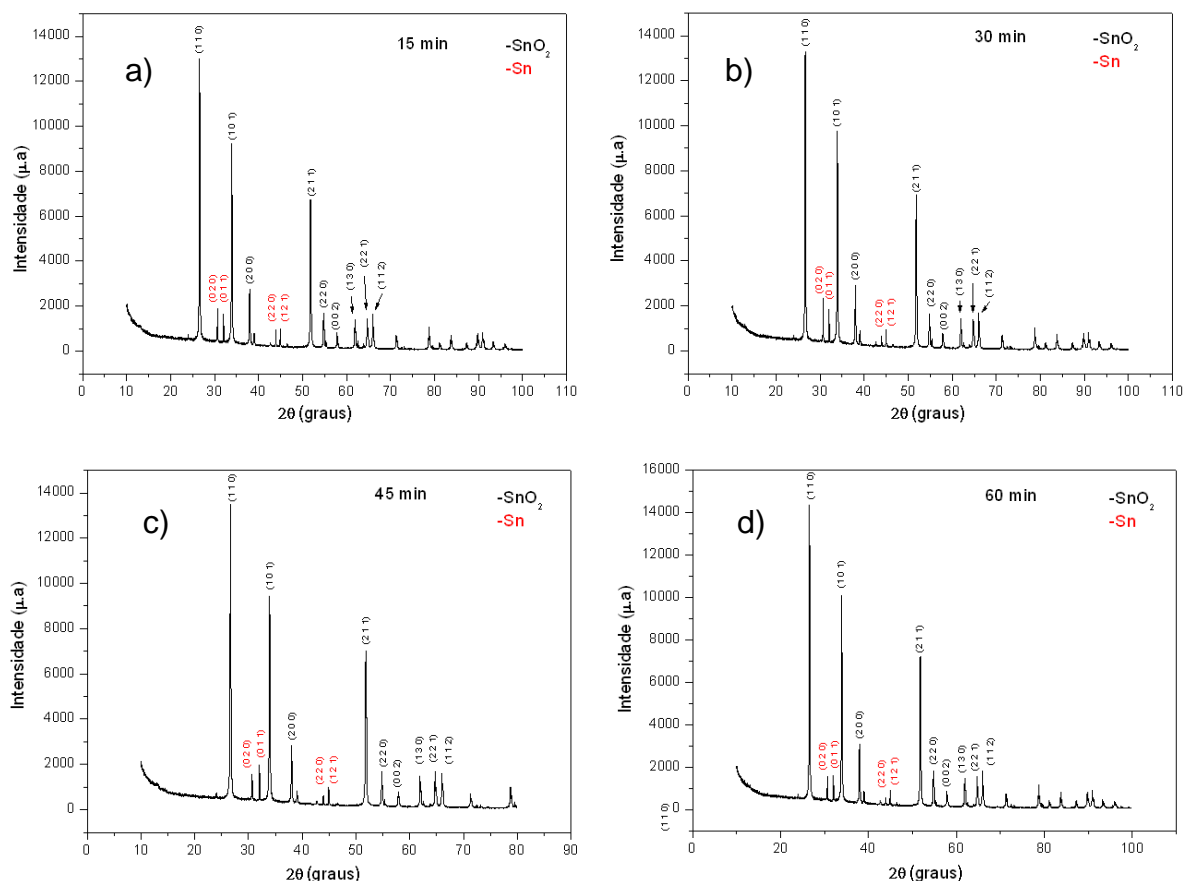


Figura 6. Difratogramas de raio-x das partículas de óxido de estanho após redução a plasma na temperatura de 350°C, por tempos variáveis de 15 a 60 min.

4 CONCLUSÃO

- A redução do óxido de estanho (IV) a estanho metálico é possível quando se usa como agente redutor o plasma de hidrogênio; e
- o aumento da temperatura favorece a redução de óxido de estanho (IV). Tal fenomenologia pode estar associada ao fomento da difusão, no seio do óxido, das espécies H e/ou H⁺ geradas pelo plasma, durante o processo.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – pela bolsa de mestrado concedida a Bianca Barros dos Santos.

REFERÊNCIAS

- 1 SASTRI M.V.C.; VISWANATH R.P.; VISWANATHAN B. Studies on the reduction of iron oxide with hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.7, n. 12, p. 951- 955, 1982.
- 2 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*, v.79, n.1, p. 113-124, 2012.
- 3 BULLARD D.E.; LYNCH D.C. Reduction of titanium dioxide in a nonequilibrium hydrogen plasma. *Metallurgical and Materials Transaction B*, v.28, n.6, p.1069 – 1080, 1997.

- 4 RAJPUT P.; BHOI B.; SAHOO S.; PARAMGURU R. K.; MISHRA B. K. Preliminary investigation into direct reduction of iron in low temperature hydrogen plasma. *Ironmaking and Steelmaking*, v.40, n.1, p 61-68, 2013.
- 5 KIM B.S.; LEE J.; YOON H.S; KIM S.K. Reduction of SnO₂ with hydrogen. *Materials Transactions - JIM*, v. 52, n.9, p. 1814-1817, 2011.
- 6 ZHANG Y., DING W., GUO S., XU K. Reduction of metal oxide in nonequilibrium hydrogen plasma. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, v.14, n. 2, 317-321, 2004.
- 7 ZHANG Y.; DING W; LU X; GUO S; XU K. Reduction of TiO₂ with hydrogen cold plasma in DC pulsed glow discharge. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v.15, n.3, 594-599, 2005.
- 8 LEYLAND A.; FANCEY K.S.; JAMES A.S.; MATTHEWS A. Enhanced plasma nitriding at low pressures: A comparative study of d.c. and r.f. techniques. *Surface and Coatings Technology*; v.45, n.3, 295 – 304, 1990.