

Tema: Produtos Metálicos não ferrosos

INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NA REDUÇÃO DE ÓXIDO DE COBRE SOB PLASMA DE HIDROGÊNIO*

Lívia Maria Sant'Ana do Prado¹
 Simão Vervloet Ramos²
 Estéfano Aparecido Vieira³
 Adonias Ribeiro Franco Junior⁴

Resumo

Neste trabalho foi avaliado um método alternativo de redução dos óxidos de cobre, a técnica de redução assistida por 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 [1], além de produzir majoritariamente, como produto da reação, o vapor de água que não é prejudicial ao meio ambiente [2]. A pesquisa se limita ao estudo da influência da pressão do processo de redução a plasma sobre a redução de pós de óxido de cobre (I) (Cu₂O). Os experimentos de redução foram realizados em um reator a plasma pulsado DC, sob fluxos de hidrogênio de 300cm³/min, temperatura de 300°C, tempo de 60 minutos e pressões variáveis de 267, 534, 800 e 1068 Pa. Determinou-se a eficiência da redução através de um balanço de massa e foram feitas as seguintes análises nos produtos da redução: difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e EDS. Os maiores valores de frações de redução foram obtidos a 800Pa, o que pode estar associado à formação de uma bainha catódica que envolve por completo e de maneira uniforme a superfície das camadas de pó.

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

INFLUENCE OF PRESSURE ON COPPER OXIDE REDUCTION UNDER HYDROGEN PLASMA

Abstract

In this work was evaluated an alternative method for reduction of copper oxides –the reduction by hydrogen technique- which is performed in a DC pulsed plasma reactor. Hydrogen plasma offers the possibility to produce highly reactive species, derived from H₂ [1] Besides, the only product reaction is vapor steam, which is harmless to the environment [2]. The research main intention is to study the influence of the pressure variation over the level of reduction on copper oxides. The experiments were performed in a DC pulsed plasma reactor, with 300 cm³/min gas flow and at the temperature of 300°C, for 60 minutes with variable pressure values: 267, 534, 800 and 1068 Pa. The reduction efficiency was determined by mass balance and it was performed the following analysis of the reduction products: x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope and EDS. According to the results the pressure condition at which was obtained the highest reduction percentage was 800 Pa. Possibly due to the formation of a dense and homogeneous cathodic sheath enveloping the oxide surface.

Keywords: Reduction; Copper oxide; Hydrogen plasma; Pressure.

¹ Aluna de Graduação, Engenharia Metalúrgica, IFES, Campus Vitória, ES, Brasil.

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

³ Professor Doutor, Propemm, IFES, Campus Vitória, ES, Brasil.

⁴ Professor Doutor, Propemm, IFES, Campus Vitória, ES, Brasil.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O termo “plasma” se aplica a um gás contendo espécies neutras e eletricamente carregadas como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas [3].

O grau de ionização de um plasma se refere à fração das espécies neutras originais que foram ionizadas, no presente trabalho o plasma utilizado possui um grau de ionização muito baixo (aproximadamente 2%).

Plasmas com grau de ionização próximo a 100% são denominados de plasmas térmicos ou em equilíbrio. Plasmas térmicos são caracterizados por alta pressão do gás (igual ou superior a 10^4) e elevada temperatura (superior a 3000K). Essas condições permitem que o plasma atinja o equilíbrio térmico, no qual todas as temperaturas das espécies presentes no plasma são iguais. Plasmas com grau de ionização muito menor do que 100% são denominados de plasmas fora do equilíbrio ou de plasmas frios. O termo frio se refere ao fato da temperatura das moléculas do gás ser bem menor do que a dos elétrons livres presentes no plasma. Plasmas frios tem a vantagem de fornecer uma concentração significativa de espécies químicas altamente reativas a temperaturas relativamente baixas, tendo assim um grande potencial de aplicação nos processos industriais [1].

O plasma é gerado quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos contidos num sistema hermeticamente fechado e a uma pressão suficientemente baixa (10 a 1000 Pa), os elétrons e íons presentes no gás são acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras partículas e produzindo assim mais íons e elétrons, e dessa forma sustentando o plasma [4].

No reator no qual foram realizados os processos de redução o catodo é o porta-amostras e o anodo a parede do próprio reator, sendo o hidrogênio puro o gás empregado.

A figura 1 mostra as diferentes interações entre as espécies presentes no plasma na região próxima a superfície de um substrato em contato com o plasma. As moléculas de gás são excitadas, ionizadas ou dissociadas no plasma, devido ao impacto de elétrons, e essas espécies altamente reativas (moléculas excitadas, átomos, radicais, íons atômicos) alcançam a superfície do substrato.

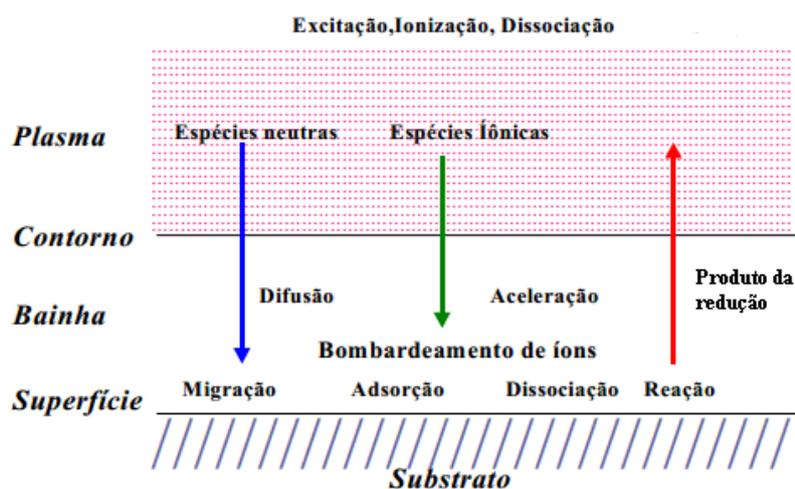


Figura 1. Representação esquemática dos diferentes processos que ocorrem em um plasma.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Temos as seguintes reações no plasma de hidrogênio:

a) Ionização: o mais importante processo de manutenção de descarga é o impacto de elétrons com moléculas de gás de H_2 .



b) Dissociação: Em reações de dissociação, moléculas são quebradas em pequenos fragmentos moleculares ou atômicos. O radical é geralmente muito mais ativo quimicamente do que as moléculas de gás e serve para acelerar as reações.



c) Excitação: Neste caso a energia dos elétrons excita transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais deixando as moléculas em um estado excitado, normalmente mais reativo.



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 (2) em relação à reação (1), ou seja, 8,8 eV e 13,6 eV, respectivamente [1].

O hidrogênio atômico gerado no plasma frio alcança a superfície do substrato do óxido metálico e promove a seguinte reação:



Em função da variação de energia livre negativa é possível notar que a reação (4) é espontânea. E segundo Ramos [5] o potencial termodinâmico da reação pode ser avaliado da seguinte forma:

Redução com hidrogênio molecular:



Ativação do hidrogênio molecular (plasma):



A variação da energia livre da reação (4) pode ser obtida a partir do somatório de (5) e (6).

$$\Delta G_4 = \Delta G_5 - \Delta G_6 \quad (7)$$

Isso mostra que quanto mais positiva for a energia livre para a ativação/produção de espécies derivadas do H_2 no plasma (como o íon hidrogênio, por exemplo), maior será o potencial termodinâmico da equação para a obtenção do metal dada pela reação (4), favorecendo o processo de redução.

(*) representa o elétron desemparelhado

Em Ramos [5] são apresentados os resultados obtidos por Bullard [1] no estudo do efeito do hidrogênio monoatômico na termodinâmica da redução de vários óxidos a 1000°C (1273K). Os resultados mostrados confirmam que, para todos os óxidos selecionados, a redução passa a ser favorável termodinamicamente a 1000°C, comprovando o tremendo potencial redutor do H frente ao H_2 , nas mesmas condições.

Tabela 1. Impacto do hidrogênio monoatômico na termodinâmica de redução [5]

Reação (Produto e reagente sólido)	Agente redutor molecular ΔG^0_{1273K} (kJ/mol H_2O)	hidrogênio atômico ΔG^0_{1273K} (kJ/mol H_2O)
$FeO \leftrightarrow Fe$	12,38	-287,40
$1/3Cr_2O_3 \leftrightarrow 2/3Cr$	87,54	-212,20
$1/2TiO_2 \leftrightarrow 1/2Ti$	179,00	-120,80
$MgO \leftrightarrow Mg$	284,10	-15,63
$1/3Al_2O_3 \leftrightarrow 2/3Al$	246,00	-53,73
$1/2SiO_2 \leftrightarrow 1/2Si$	164,20	-135,60

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Além das vantagens termodinâmicas a presença de espécies iônicas e atômicas do hidrogênio também é favorável cineticamente no processo de redução dos óxidos metálicos. De acordo com Ramos [5], por essas partículas já possuírem um nível energético mais elevado do que o hidrogênio molecular necessitam de uma menor quantidade de energia externa para o início da reação. Como pode ser observado na figura 2, as reações envolvendo as partículas atômicas e iônicas de hidrogênio exigem uma menor energia de ativação para ocorrerem. E o hidrogênio iônico por ser tratar de uma partícula mais energética do que o átomo do mesmo elemento, apresenta a menor energia de ativação para reduzir o óxido.

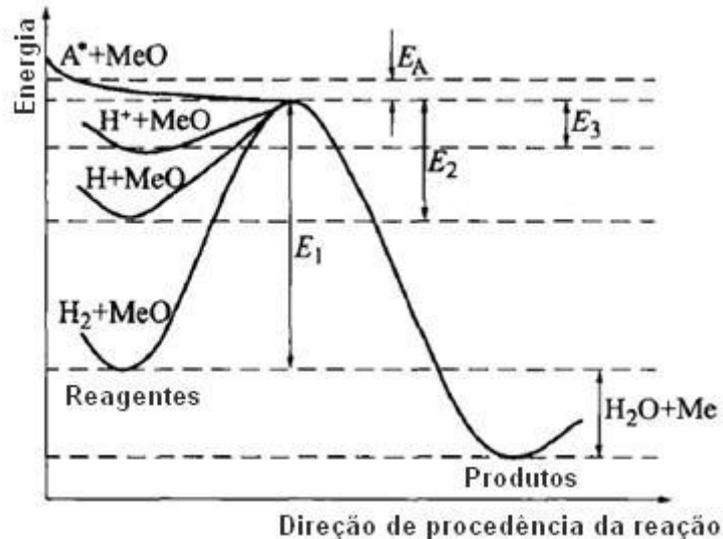


Figura 2. Diagrama esquemático da energia de ativação para a redução de óxidos com diferentes espécies de hidrogênio [5].

Avaliando os aspectos tecnológicos e ambientais a vantagem da implantação da redução a plasma no processo metalúrgico é a possibilidade da realização desses processos, que envolvem elevadas temperaturas, em equipamentos menores e geralmente com uma única etapa de processamento e com impacto reduzido ao meio ambiente.

O método de extração do cobre mais utilizado no mundo é o processo pirometalúrgico, aplicado para minérios sulfetados. Os minérios oxidados e carbonatados também são usados mas com menor frequência:

- A cuprita (Cu_2O), com cerca de 88,8% de cobre,
- A azurita (CuCO_3), com um teor de cobre de 55,3%.

Para os minérios oxidados, como é o caso da cuprita (Cu_2O), a rota tecnológica convencional para extração do cobre é a hidrometalurgia, que consiste em lixiviar o minério moído com ácidos adequados e promover a dissolução e posterior separação das impurezas presentes no cobre. O processamento de minérios sulfetados é preferível por apresentar maior rentabilidade e disponibilidade [6].

O plasma de hidrogênio apresenta como produto da reação, o vapor de água que não é prejudicial ao meio ambiente [2], ao contrário do processo pirometalúrgico no qual a etapa de fundição tem como subproduto gás com enxofre, sendo por este motivo necessária a existência de planta acoplada para produção de ácido sulfúrico a partir deste gás.

Recentemente foram realizadas pesquisas objetivando o estudo da influencia da temperatura na redução do óxido de cobre (I) sob plasma de hidrogênio, sendo

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

observado que a elevação da temperatura promove o aumento da redução média de óxido de cobre(I) uma vez que para temperaturas mais elevadas, a contribuição de espécies oriundas do plasma é maior (H e H^+), aumentando assim o potencial redutor e a cinética do processo [5].

Sabe-se que estabilidade do plasma também é função da pressão. Quando a pressão do sistema é muito baixa, o caminho livre médio dos elétrons e das moléculas do gás é demasiado grande, com que a probabilidade de colisão diminui, diminuindo a porcentagem de dissociação e ionização das moléculas. O resultado é uma diminuição na taxa de redução e um aumento da instabilidade do plasma. Quando a pressão é maior, as colisões são mais frequentes, sendo favorável a nucleação homogênea no meio gasoso.

Portanto o presente trabalho se limita ao estudo da influência da pressão do processo de redução a plasma sobre a redução de pós de óxido de cobre (I) (Cu_2O), a fim de confirmar a teoria estudada e verificar a condição de pressão ótima para um dado valor de temperatura e fluxo de gás.

2 MATERIAIS 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 Cu_2O 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 750mm de altura. O porta-amostra central atuou, simultaneamente, como elemento aquecedor das amostras até a temperatura de trabalho e como cátodo.

2.3 Condições de Redução

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

Tabela 2. Parâmetros de redução utilizados no experimento

Pressão (Pa)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Fluxo de H2 (sccm)	Tensão DC (V)
267/534/800/1068	300	60	300	540

Para as reduções, foram utilizados 200 miligramas de material em 5 cadinhos, totalizando 1000 miligramas, que foram dispostos sob a superfície do cátodo.

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

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

internamente no cátodo. 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, T_{on} , 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 Cu_2O 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 $Cu\ K\alpha$, 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 EVO- MA10 da marca Zeiss.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 3 mostra os percentuais médios de redução para os experimentos realizados.

Tabela 3. Percentuais médios de redução para as pressões utilizadas nos experimentos. O tempo total de redução, em todos os experimentos, foi de 60 minutos

Pressão (Pa)	Redução média (%)
267	18,55
534	44,86
800	58,36
1068	43,21

Analisando-se os resultados obtidos é possível concluir que com o aumento da pressão atmosférica do forno a redução torna-se mais eficiente, porém este efeito não permanece indefinidamente com o aumento da pressão. Para a condição de pressão

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

de 1068 Pa, observa-se uma diminuição no grau de redução. O grau de redução máximo alcançado foi de 58,36 % a uma condição de pressão de 800Pa.

A elevação da pressão é favorável à redução porque a cobertura do plasma sobre o substrato do óxido é menos dispersa, mantendo-se mais próximo da superfície (formação de uma bainha catódica mais fina e densa), revestindo completamente o porta- amostras e os cadinhos com os óxidos [7].

Além disso, como estabelecido pela literatura quando a pressão é maior, as colisões são mais frequentes, sendo favorável a dissociação e ionização e conseqüentemente à redução.

Porém o fato da redução a pressão de 1068 Pa ter sido menor do que a 800 Pa é um indicativo que a elevação da pressão é favorável à redução até certo valor de pressão. Isso possivelmente ocorre porque a partir de determinado valor de pressão a região correspondente ao regime de descarga anormal, condição ideal para realização do processo, torna-se mais estreita, o que leva a instabilidade do plasma e risco de abertura do arco [7].

A figura 3 mostra os resultados das análises de difração de raios X das amostras reduzidas em 267, 800 e 1068 Pa. Em cada espectro do DRX, foram explicitados somente os picos da fase de óxido e da fase metálica. O espectro chamado Cu₂O representa o material como obtido do fornecedor.

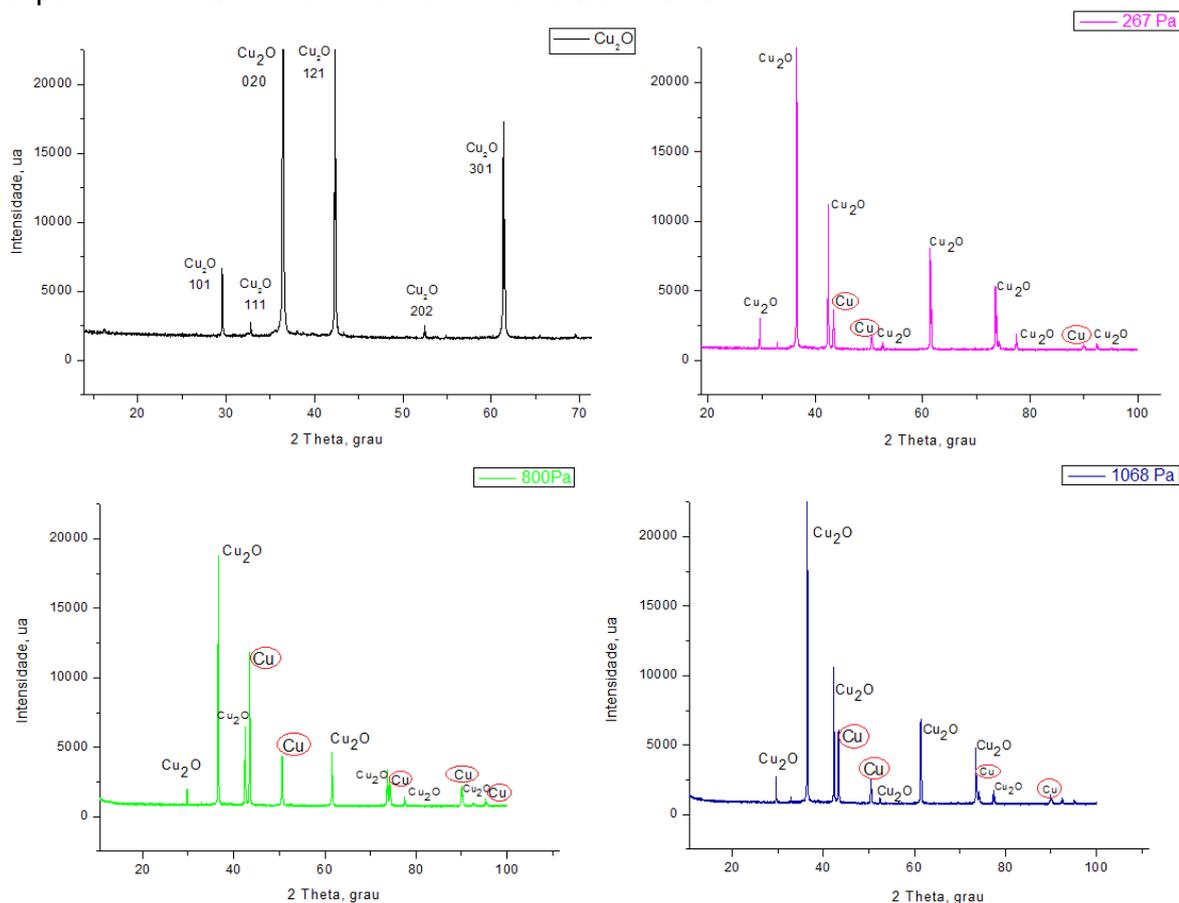


Figura 3. Espectro de difração de raios X obtidos para as amostras reduzidas a 267, 800 e 1068 Pa e para o material como recebido do fornecedor.

As análises de difração de raios X 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

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

- 1 Bullard DB, Lynch DC. Reduction of titanium dioxide in a nonequilibrium hydrogen plasma. Metallurgical and Materials Transaction B. 1997;28B:1069-80.
- 2 Norgate TE, Jahanshahi S, Rankin WJ. Assessing the environmental impact of metal production process. Journal of Cleaner Production. 2006;14:838-838.
- 3 Alves Jr. C. Nitretação a Plasma: Fundamentos e Aplicações, Natal: Ed. UFRN; 2001.
- 4 Melado AC. Influência dos parâmetros de nitretação a plasma na resistência ao desgaste microabrasivo do aço ferramenta [dissertação de mestrado]. Vitória: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo; 2011. p.40-46.
- 5 Ramos SV, Franco Jr. AR, Nascimento RC, Vieira EA. Influência da temperatura na redução de óxido de cobre sob plasma de hidrogênio. In.: Anais do 68º Congresso anual da ABM; 2013; Belo Horizonte, Brasil. São Paulo: ABM; 2013.
- 6 Davenport WG, King M, Schlesinger M, Biswas AK. Extractive Metallurgy of Copper. 4th ed. Oxford: Pergamon Elsevier; 2002.
- 7 Grün R, Günther HJ. Plasma nitriding in industry - problems, new solutions and limits. Materials Science and Engineering. 1989;A140:435-41.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.