

Tema: Produtos metálicos não-ferrosos

INFLUÊNCIA DO FLUXO GASOSO NA REDUÇÃO DE ÓXIDO DE COBRE SOBRE PLASMA DE HIDROGÊNIO*

Luciana Pirone de Oliveira¹
Estéfano Aparecido Vieira²
Simão Vervloet Ramos³

Resumo

O cobre é encontrado na natureza na forma de óxidos ou sulfetos e sua obtenção na forma metálica é usualmente alcançada através da pirometalurgia e eletrólise. Em ambos os processos há, além do gasto com energia, a geração de grande quantidade de passivos ambientais. Neste contexto a redução via plasma de hidrogênio se apresenta como uma alternativa promissora, pois valores significativos de carga metálica podem ser obtidos em temperaturas inferiores aos processos usuais e tendo como resíduo apenas vapor de água. Neste trabalho procurou-se investigar a influência do fluxo de hidrogênio na eficiência da redução do Cu₂O por plasma de hidrogênio em baixa temperatura. Os experimentos foram realizados em reator de plasma pulsado CC nas vazões de 100, 200, 300 e 400 cm³/min, com temperatura constante de 300°C por 1h e pressão de 4Torr. A eficiência da redução foi determinada através de um balanço de massa e as análises dos produtos da redução foram feitas por difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados parciais ratificam a redução a plasma como nova rota para a produção de cobre metálico e demonstram que as variações do fluxo de hidrogênio têm pouca influência na eficiência da redução.

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

INFLUENCE OF GASEOUS FLOW IN COPPER OXIDE REDUCTION ON HYDROGEN PLASMA

Abstract

Copper is found in nature in the form of oxides or sulphides, and obtaining the metallic form is usually achieved by pyrometallurgical and electrolysis. In both cases there is, besides spending on energy, the generation of large amount of environmental liabilities. In this context the reduction by hydrogen plasma is presented as a promising alternative because significant amounts of metal loading can be obtained at temperatures lower than usual processes as waste and taking only water vapor. In this study we sought to investigate the influence of hydrogen flow on the efficiency of the reduction of Cu₂O by hydrogen plasma at a low temperature. The experiments were performed in DC pulsed plasma reactor in flow rates of 100 , 200 , 300 and 400 cm³/min a constant temperature of 300°C for 1h and pressure 4Torr . The efficiency of the reduction was determined by a mass balance and analysis of the reduction products were made by x - ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (MEV).The results confirm the reduction in plasma as a new route for the production of metallic copper and demonstrate that the changes in hydrogen flow have little influence on the efficiency of the reduction.

Keywords: Reduction; Copper oxide; Hydrogen plasma.

¹ *Graduanda em Engenharia Metalúrgica. Instituto Federal de educação, ciência e tecnologia do Espírito Santo, IFES, Campus Vitória, Espírito Santo, Brasil.*

² *Professor Doutor, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Propemm), IFES, Campus Vitória, Espírito Santo, Brasil.*

³ *Mestrando, Propemm, IFES, Campus Vitória, Espírito Santo, 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 cobre é o segundo metal não ferroso mais utilizado no mundo, depois apenas do alumínio [1]. Sua grande utilização se deve às suas peculiaridades como boa condutividade elétrica e térmica, resistência à corrosão, ductilidade, maleabilidade e comportamento não magnético [2].

O cobre em estado puro, denominado cobre nativo, raramente é encontrado na natureza. Normalmente está associado a outros elementos químicos em várias formas estruturais, proporções estequiométricas e combinações químicas, formando diversos minerais [3]. Por ter grande afinidade pelo enxofre, seus minérios são geralmente sulfetados, mas existe uma boa parte de oxidados (óxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos [4].

Existem dois processos básicos de produção de cobre: o processo pirometalúrgico, mais utilizado para os minérios sulfetados, e o processo hidrometalúrgico de concentração de minérios seguido de eletrólise. Este último sendo mais apropriado para a extração de cobre de minérios oxidados de baixo teor. Como característica comum ambos apresentam, além do grande consumo de energia, a geração de passivos ambientais [5].

Segundo a Caraíba Metais S/A [6], empresa localizada na Bahia, que produz cobre pelo processo pirometalúrgico, para cada tonelada de cobre produzido são gastos $1442,4 \times 10^3$ kWh de energia elétrica e $152,2 \times 10^6$ m³ de gás natural. Além disso, são produzidos $3,6 \times 10^3$ m³ de efluentes e 0,2 toneladas de resíduos sólidos. Outro fator importante é o consumo de água que chega a $10,8 \times 10^6$ m³ de água/ t de Cu produzido. Estes valores ilustram o impacto ambiental decorrente da produção de cobre pelos processos atuais e justifica a pesquisa de novas rotas mais “limpas” para a obtenção de Cu metálico.

No presente trabalho objetivou-se estudar a obtenção do Cu metálico a partir do seu óxido mais estável, na forma de pó de alta pureza, mediante uma nova vertente dos processos de redução direta: ou seja, a redução assistida por plasma em baixa temperatura. Este processo se justifica em duas situações: i) quando se deseja produzir o metal com alto grau de pureza; ii) quando se objetiva reduzir de forma significativa a geração de resíduos. Além disso, possui a vantagem de promover a redução sob temperaturas mais baixas quando comparado com os processos convencionais.

A redução de óxidos metálicos empregando-se o hidrogênio é amplamente utilizada na produção de catalisadores e dispositivos eletrônicos. No caso do óxido de cobre a redução se daria segundo a reação (1). Porém, a cinética da reação só se torna viável para elevados valores de temperatura [7]:



O plasma de hidrogênio apresenta como possibilidade a produção de espécies de alto poder redutor, derivadas da molécula de H₂⁽⁷⁾. Várias reações ocorrem com as espécies gasosas presentes no plasma. A tabela a seguir resume estes fenômenos.

* 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.

Tabela 1: Resumo das reações químicas envolvidas no plasma [8]

Reação química	Denominação da transformação
$e^- + X_2 \rightarrow 2e^- + X^+$	Ionização
$e^- + X_2 \rightarrow e^- + X_2^*$	Excitação
$X_2^* \rightarrow X_2 + h\nu$	Relaxação ou emissão de fótons
$e^- + X_2^- \rightarrow X_2$	Recombinação
$e^- + X_2 \rightarrow e^- + X + X$	Dissociação

A energia das espécies excitadas de hidrogênio geradas no plasma é elevada. Isso faz com que a energia de ativação para que a reação de redução ocorra seja mais facilmente atingida por estas espécies, conforme mostrado no gráfico a seguir.

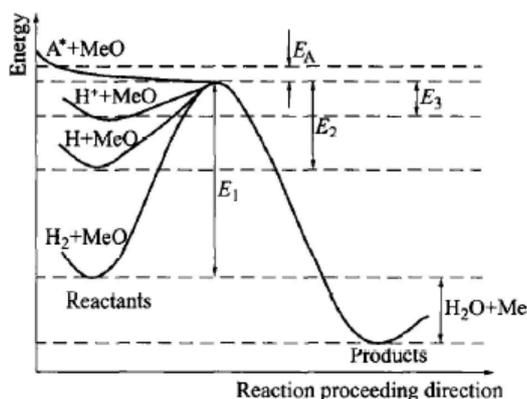


Figura 1: Diagrama esquemático mostrando a energia de ativação na redução de um óxido para diferentes espécies de hidrogênio [9].

Existem duas classes de plasma, o de equilíbrio e o de não equilíbrio. Num plasma de equilíbrio, que ocorre em altas pressões, o número de colisões entre partículas é alto de forma que a energia é distribuída igualmente entre todas as partículas. Este também é chamado de plasma térmico.

Um plasma de não equilíbrio ocorre em baixas pressões, desta forma o número de colisões entre os elétrons e as partículas pesadas é menor, fazendo com que uma menor quantidade de energia seja transferida para elas. Outra característica do plasma de não equilíbrio é o baixo grau de ionização, isto é, o número de partículas carregadas é muito menor do que o número total de partículas neutras (aproximadamente 1 a 2% de ionização) e a temperatura dos elétrons é bem maior que a temperaturas das espécies pesadas (íons e moléculas neutras). Este fato faz com que a energia global do sistema seja menor do que a apresentada no plasma térmico.

No presente trabalho a redução se dará empregando-se plasma de não equilíbrio ou plasma de baixa temperatura. A temperatura de redução empregada foi de 300°C. Assim, devido à grande concentração de H₂ em relação às espécies ativas, é de se esperar que a redução do óxido de cobre (I) se dê

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



concomitantemente pelas espécies excitadas de hidrogênio e pelo hidrogênio molecular.

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 Redução a Plasma

Os experimentos de redução foram realizados usando um reator a plasma pulsado da marca THOR NP SDS, pertencente ao laboratório do grupo de engenharia de superfícies *enges* do instituto federal espírito santo- IFES.

Basicamente, o equipamento é constituído por:

- saídas para medidas de pressão, temperatura, tempo da tensão ligada e tensão máxima.
- câmara cilíndrica de aço inoxidável diâmetro 500 mm e altura 750 mm.
- entradas para o gás de redução;
- bomba de vácuo e outros acessórios necessários à redução dos pós.

2.3 Redução

Para determinação do grau de redução nas diferentes condições, as amostras foram colocadas em 5 cadinhos de aço inoxidável 316L, de 30mm de diâmetro por 3 mm de altura, cada uma na quantidade de 200mg. Os cadinhos contendo as amostras foram pesados em uma balança semi-analítica com precisão de 0,001g do laboratório de redução o IFES. Após a redução foram novamente pesados para a determinação do grau de redução por análise gravimétrica e perda de massa.

As reduções foram realizadas seguindo-se os parâmetros relacionados na tabela a seguir:

Tabela 2. Parâmetros de redução utilizados nos experimentos

Fluxo de H_2 (cm^3/min)	100; 200; 300; 400
Tempo (min)	60
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	300
Pressão (Torr)	4,0
Tensão DC (V)	540

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

* 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.



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.

Terminado o processo de redução as amostras foram resfriadas dentro do reator até a temperatura de 70°C para evitar uma possível reoxidação. Em seguida as amostras foram pesadas. A determinação da eficiência da redução foi realizada através do balanço de massa, difração de raio-x (DRX) e Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).

2.4 Difração de Raio-x (DRX)

A evolução das fases formadas em função das diferentes condições de redução foram acompanhadas usando-se o equipamento de difração de raio-x da marca Bruker modelo *D2 phaser* instalado no laboratório de técnicas de análise instrumental do laboratório do IFES unidade Vitória.

2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para acompanhar a evolução qualitativa da redução e verificar os aspectos morfológicos do óxido de cobre e do cobre metálico foram feitas imagens no MEV. As imagens foram realizadas utilizando o MEV microscópio eletrônico de varredura modelo EVO- MA10 da marca ZEISS pertencente ao laboratório do grupo de engenharia de superfícies do IFES unidade Vitória. A análise quantitativa da redução foi realizada através da análise de EDS acoplado ao MEV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a redução foi realizado o balanço de massa. Considerou-se que a perda de massa durante a redução ocorre em função da perda de oxigênio que deixa o sistema na forma de vapor de água. Os percentuais de redução para os diferentes fluxos de H₂ se encontram na tabela a seguir.

Tabela 2. Resultados calculados para a redução de Cu₂

Fluxo de H ₂ (cm ³ /min)	Redução %
100	50,82
200	50,75
300	44,86
400	43,66

As figuras de 2 a 5 foram obtidas através do ensaio de raio-x para a matéria-prima (Cu₂O) e para as amostras de redução para os diferentes fluxos.

* 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.

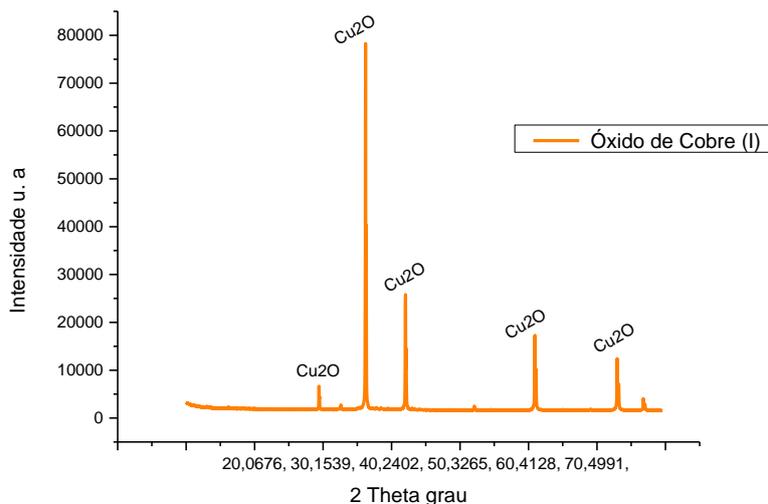


Figura 2: Espectro de difração de raio-x obtido para a amostra de Cu_2O antes da redução.

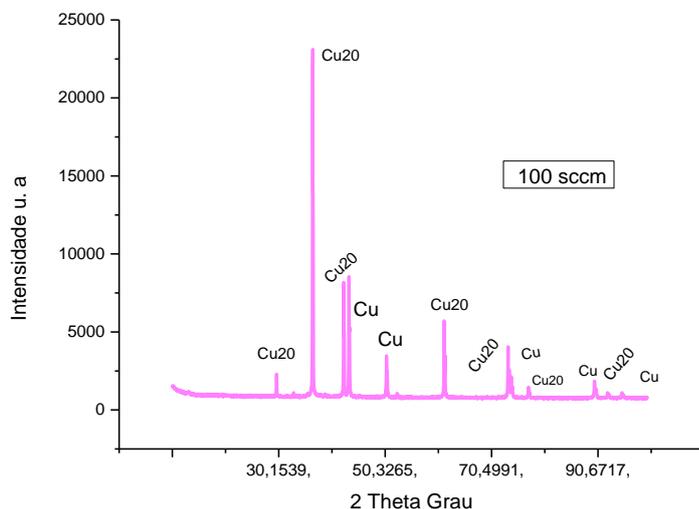


Figura 3: Espectro de difração de raio-x obtido para a amostra de reduzida a um fluxo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2 .

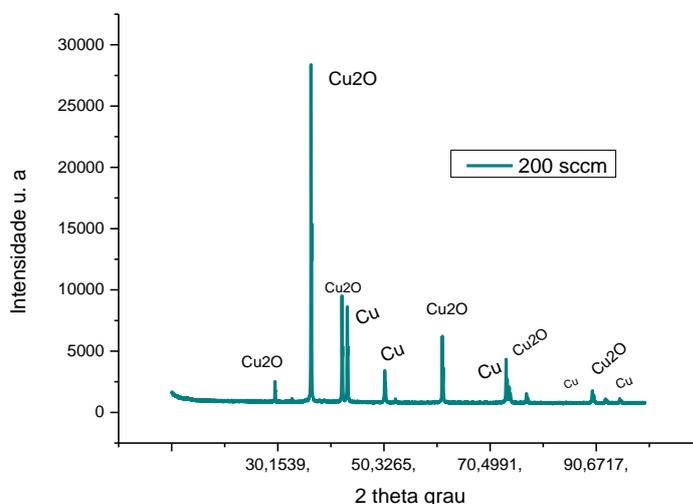


Figura 4: Espectro de difração de raio-x obtido para a amostra de reduzida a um fluxo de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2 .

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

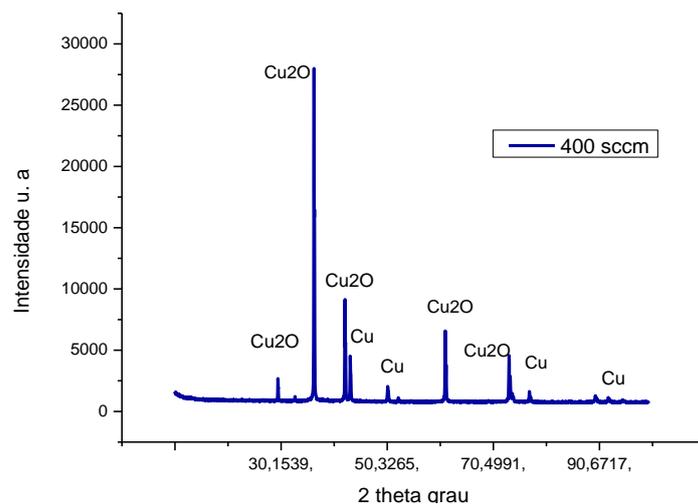


Figura 5: Espectro de difração de raio-x obtido para a amostra de reduzida a um fluxo de 400 cm^3/min de H_2 .

As Figuras de 6 e 7 representam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

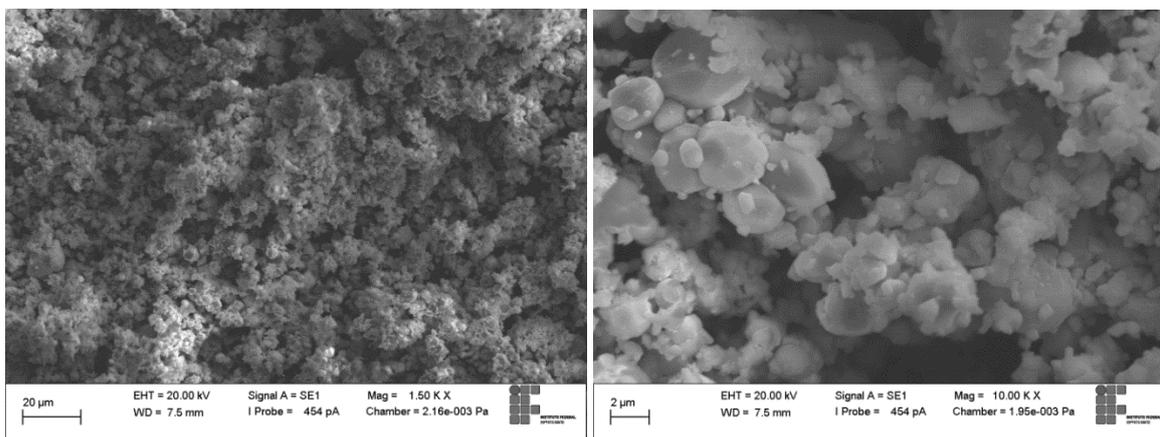


Figura 6: Imagens obtidas por MEV para as amostras reduzidas com um fluxo de H_2 de 100 cm^3/min . (a) aumento de 1500x (b) Aumento de 10000x

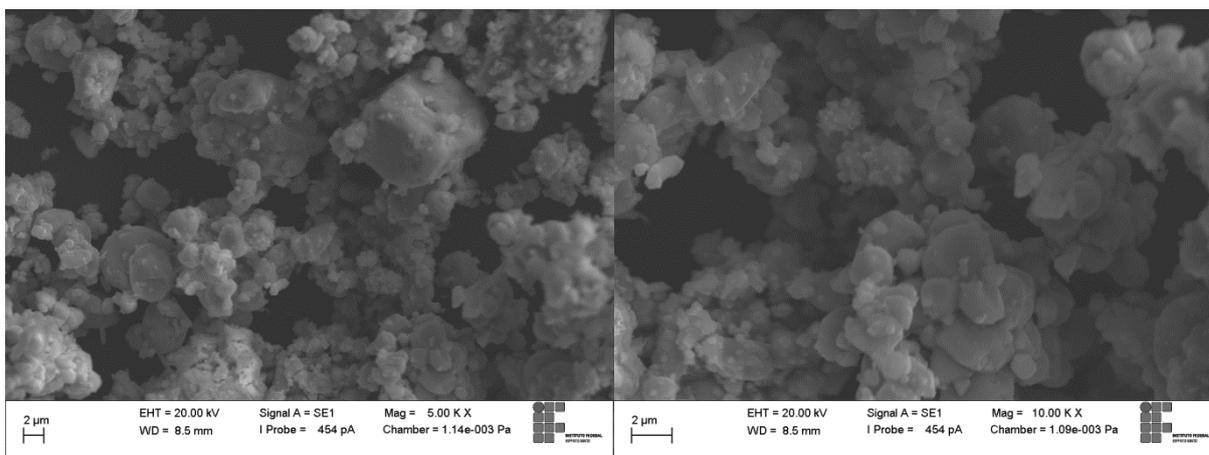


Figura 7: Imagens obtidas por MEV para as amostras reduzidas com um fluxo de H_2 de 400 cm^3/min . (a) Aumento de 5000x. (b) Aumento de 10000x.

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

A figura 8 mostra o resultado da análise de EDS realizada em pontos específicos da amostra reduzida com um fluxo de 200 cm³/min de H₂.

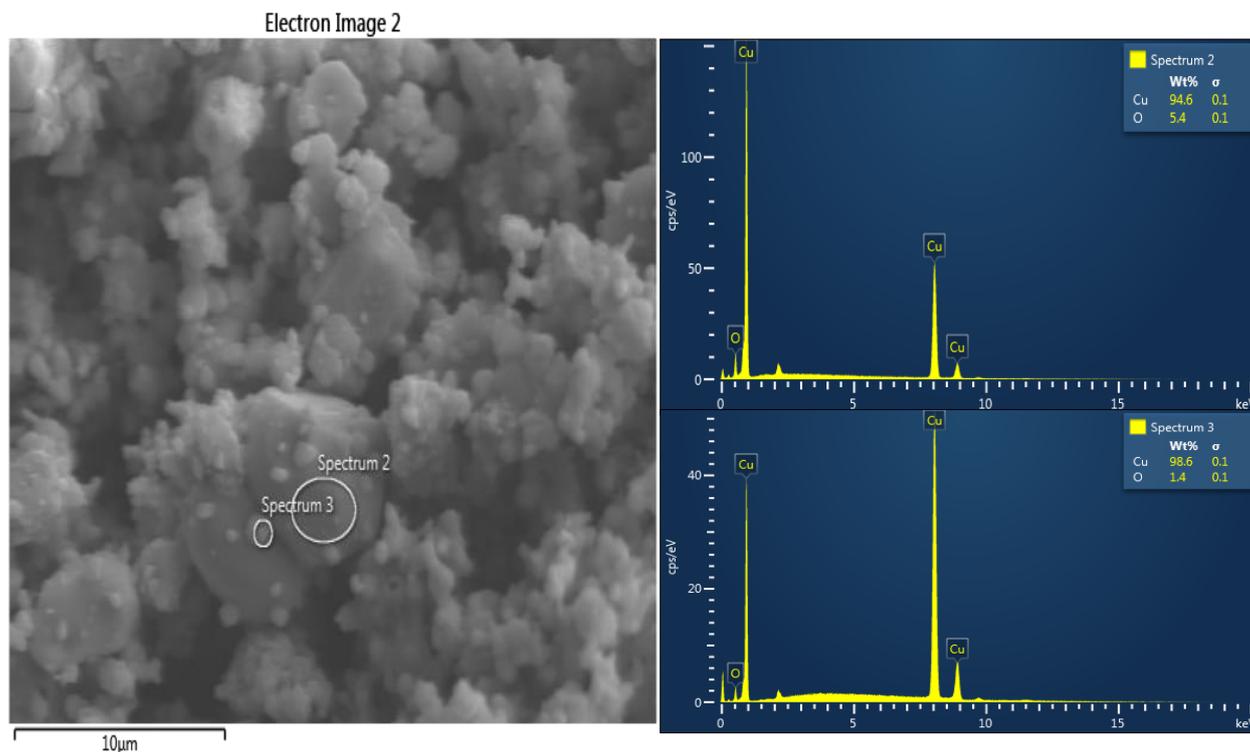


Figura 8: Resultado da composição química das duas regiões destacadas em (a).

Analisando os resultados descritos na tabela 2 observa-se que para os fluxos de H₂ de 100 e 200 cm³/min não houve uma diferença significativa no percentual de redução. Observa-se também que para valores maiores de fluxo (300 e 400 cm³/min) o aumento da vazão do gás ocasionou uma queda na eficiência da redução. Estes resultados mostram que a influência do fluxo tende a apresentar um comportamento assintótico, no qual, acima de um dado valor ótimo um acréscimo no abastecimento do reagente gasoso tende a diminuir a redução.

Não existem muitos estudos na literatura sobre esta variável na redução a plasma. A maioria dos experimentos trabalha com valores de fluxo de 300 cm³/min e, conforme mostrado no presente trabalho, valores inferiores de H₂ poderiam levar a reduções mais eficientes com economia de reagente [10].

Pode-se supor que um aumento no fluxo de gás não é acompanhado por um aumento na formação das partículas redutoras formadas no pelo plasma. Assim uma maior quantidade de H₂ diminuiria a concentração dessas espécies no sistema e diminuiria a eficiência da obtenção do cobre metálico.

A figura 2 mostra o espectro da difração de raio-x da amostra de Cu₂O antes da redução. Nela observa-se apenas a presença de picos relativos à presença desta fase, não havendo a presença de outros óxidos de cobre e nem de Cu metálico. Nas figuras 3 a 5 observa-se que para as reduções conduzidas a 100 e 200 cm³/min aparecem picos mais intensos da fase metálica do que os observados para as amostras reduzidas a um fluxo maior de H₂.

Pela observação das figuras 6 e 7 é possível verificar a presença de pequenas partículas brilhantes na superfície de microaglomerados de óxido de cobre. Estas porções metálicas estão presentes em maior quantidade na figura 5 (redução a 100cm³/min) o que está de acordo com o resultado obtido pelo balanço de massa.

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



A figura 8 confirma através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) que as pequenas partículas claras observadas na superfície de partículas esféricas de óxido são de Cu metálico e que a redução é maior nas regiões mais aglomeradas (sinterizadas). Isto leva a crer que durante a redução há o coalescimento de algumas partículas através da fusão incipiente de algumas regiões. Novos estudos ainda devem ser realizados, mas os resultados obtidos fornecem importantes informações sobre o mecanismo e evolução da redução do óxido de cobre (I).

4 CONCLUSÃO

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

- Através da utilização do plasma de hidrogênio a baixa temperatura é possível obter Cu metálico a partir de seu óxido estável (Cu_2O), gerando como resíduo apenas vapor de água.
- O aumento do fluxo gasoso de H_2 acima de $200\text{cm}^3/\text{min}$ diminui a redução média de óxido de cobre (I).
- Para valores de fluxo entre 100 e $200\text{ cm}^3/\text{min}$ a contribuição de espécies oriundas do plasma é maior, aumentando assim o potencial redutor e a cinética do processo; O conhecimento deste fato permite uma economia de H_2 necessário ao processo.
- A fase metálica nucleia-se sobre a partícula de óxido e tende a coalescer e recobrir todo o Cu_2O .

Novos estudos estão sendo realizados para determinar a eficiência da redução pra valores de fluxo gasoso abaixo de $100\text{ cm}^3/\text{min}$.

Agradecimentos

A FACITEC – Fundo de Apoio a Ciência e Tecnologia, da cidade de Vitória;
 Ao IFES – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo – Campus Vitória;
 Ao PIBIC– Programa Institucional de bolsas de iniciação científica. IFES. Edital 2013/1

REFERÊNCIAS

- 1 Andrade MA, *et al.* Indústria do Cobre. BNDES- Bando Nacional de Desenvolvimento, 1997 p. 1-33. Disponível em WWW.bndes.org.br. Acesso em 20 Fev 2014.
- 2 Rubio JÁ. La metalurgia Del Cobre. AIIM-, 1999. P.11-15. Disponível em <http://www.aim.es/publicaciones/bol2/13_Metalurgia_Cobre.pdf> Acesso em 20 jan 2014.
- 3 Ribeiro JAS. Balanço mineral Brasileiro 2001, DPNM-Departamento nacional de produção mineral, 2001. p.1-52. [Acesso em 4 de dezembro de 2013]
- 4 Disponível em <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/cobre.pdp>
- 5 Andrade MLA, de, *et al.* Indústria do Cobre. BNDES- Bando Nacional de Desenvolvimento, 1997 p. 1-33 [Acesso em 8 de dezembro de 2013]. Disponível em www.bndes.org.br.

* 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.



- 6 Mineração Caraíba S/A, 2009. Site institucional.[Acesso em 20 de janeiro de 2014] Disponível em <http://www.minacaraiba.com/> .
- 7 Kim JY. Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H Embedding and, JACS Articles, pp. 1-9, 13 Março 2003.
- 8 Bullard DB, Lynch DC. Reduction of titanium dioxide in a nonequilibrium hydrogen plasma. Metallurgical and Materials Transaction B, 1997; 28B: 1069-1080.
- 9 Figueroa CA. Propriedades microscópicas e macroscópicas de superfície em ligas ferrosas implantadas com nitrogênio. Tese de Doutorado. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. Campinas, SP, 2004.
- 10 Zangh Y, Ding W, LU Z. et al. Reduction of TiO₂ with hydrogen cold plasma in dc pulsed glow discharge. Trans. Nonferrous met. soc. China, 2005; 15.

* 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.