

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

JÚLIA REGINA SANT'ANNA SILVA

**Caracterização microestrutural de cobre metálico obtido via redução
direta**

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

São Paulo

2018

JÚLIA REGINA SANT'ANNA SILVA

**Caracterização microestrutural de cobre metálico obtido via redução
direta**

Trabalho de Formatura apresentado ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Franco de
Monlevade

São Paulo

2018

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

TF-2018
Si 38C
H 2018 V
2325785

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800009348

Catálogo-na-publicação

Silva, Júlia

Caracterização microestrutural de cobre metálico obtido via redução direta
/ J. Silva -- São Paulo, 2018.
78 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Cobre 2.Redução carbotérmica 3.Microestrutura I.Universidade de São
Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico, antes de tudo, esse trabalho ao meus pais e familiares, que acompanharam essa trajetória e contribuíram para esse momento especial.

Também dedico aos meus professores e colegas de Escola Politécnica, que contribuíram tanto no conhecimento acadêmico, como na minha formação como ser humano.

E por último, a todos que estiveram ao meu lado ao longo desses cinco anos.

AGRADECIMENTOS

Nesse momento, em que vejo o fim da minha trajetória na Escola Politécnica tão perto, as palavras até fogem.

Antes de tudo, gostaria de agradecer aos meus pais e meu irmão por acreditarem em mim, possibilitando que eu realizasse esse sonho. Obrigada por estarem ao meu lado em todos os momentos, me apoiando e incentivando, e permitindo que eu nunca desistisse.

Aos meus avós que, mesmo de longe, sempre se preocuparam comigo. Ao meu namorado, Leonardo, por estar ao meu lado durante esses anos e ser sempre paciente e companheiro para lidar com meus momentos de dificuldade e inseguranças. Às minhas amigas que estão ao meu lado desde o colegial, vibrando pelas minhas conquistas e celebrando comigo. Aos meus amigos de Escola Politécnica, que foram pessoas com quais passei grande parte do tempo nesses últimos 5 anos e foram sempre pacientes para auxiliar não só nos estudos, mas também nos almoços e outros momentos.

Agradecimento especial ao Professor Doutor Eduardo de Franco Monlevade por aceitar ser meu orientador, sempre pronto para me auxiliar e tirar minhas dúvidas e inseguranças. Ao técnico Danilo, pela grande ajuda na realização desse trabalho, sempre disposto a me auxiliar e compreensivo com as dificuldades de horários.

A todos os professores e funcionários da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, que contribuíram para meu conhecimento pessoal e profissional, possibilitando que eu chegasse nesse momento, preparada para apresentar esse trabalho.

Sem dúvida nenhuma, foram cinco anos muito intensos, mas de intenso aprendizado e que me levaram a ser a pessoa que sou hoje. A todos que participaram dessa trajetória, meu muito obrigada.

*“O sucesso nada mais é que ir de
fracasso em fracasso sem que se
perca o entusiasmo”*

Winston Churchill

Resumo

SILVA, J. **Caracterização microestrutural de cobre metálico obtido via redução direta**, 2018. 78f. Trabalho de formatura – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

O cobre metálico é utilizado intensamente desde o ano 3.000 aC devido a sua maleabilidade e ductilidade que permitia fabricar diversos objetos como moedas, armas e utensílios domésticos. A utilização do cobre em conjunto com estanho, formando a liga conhecida como bronze, marcou uma era, conhecida como Era do Bronze. O conhecimento mais profundo sobre a microestrutura desse material é fator crucial para a melhoria da aplicabilidade.

No presente trabalho foram preparados briquetes de pó de óxido de cobre com prensagem hidráulica e levados para o forno à 900°C com carvão vegetal, permitindo a redução direta com carbono. As amostras foram divididas em dois grupos analisados separadamente: um grupo (grupo 1) de 4 amostras que permaneceram tempos variáveis no forno (entre 20 e 80 minutos); e um grupo (grupo 2) de 1 amostra que permaneceu um tempo fixo e longo no forno (cerca de 24 horas). Na retirada do forno, as amostras passaram por um processo de têmpera em água para a manutenção da microestrutura. Posteriormente, as amostras foram analisadas em microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, para entender a evolução da microestrutura.

Nas amostras do grupo 1, conforme o tempo no forno aumentou, a porosidade das amostras diminuiu, o que indica que, junto com a redução, também está ocorrendo a sinterização das amostras. Além disso, em regiões mais interiores da amostra, a porosidade é mais elevada. Nas amostras do grupo 2, observou-se a redução completa do óxido de cobre, o que abre um horizonte para utilização de manufatura aditiva utilizando esse tipo de reação. Em observação via microscopia ótica, comprovou-se a presença de grãos equiaxiais e de distribuição não homogênea, além de identificar estruturas de maclas, possivelmente originadas durante uma deformação durante a redução.

Palavras-chave: cobre, redução carbotérmica, microestrutura

Abstract

SILVA, J. **Microstructural characterization of metallic copper obtained by direct reduction**, 2018. 78f. Trabalho de formatura – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

The metallic copper has been intensely used since the year 3000 bC due to its malleability and ductility that made possible to manufacture various objects such as coins, weapons and household utensils. The use of copper with tin, forming the alloy known as Bronze marked an era, known as Bronze Age. A deeper understanding of the microstructure of this material is crucial to improving applicability.

In this work, copper oxide powder briquettes with hydraulic pressure were prepared and brought to the furnace at 900°D with charcoal, allowing the direct reduction with carbon. The samples were divided in two groups and analyzed separately: one group (group 1) of 4 samples that remained variable times in the furnace (between 20 and 80 minutes); and a group (group 2) of 1 sample which remained a fixed and long time in the furnace (about 24 hours). At the moment of removal, the samples were submitted to a water quenching process to ensure the maintenance of the microstructure. Subsequently, they were analyzed in optical microscopy and scanning electron microscopy to understand the Evolution of the microstructure.

In the samples from group 1, as the time in the furnace increased, the porosity of the samples decreased, which indicates that, along with the reduction, the sintering is also occurring. In addition, in the innermost regions of the sample, the porosity is higher. In the samples of group 2, the complete reduction of the copper oxide was observed, which opens a horizon for additive manufacture using this type of reaction. The presence of equiaxial grains and non-homogeneous distribution was observed in optical microscopy. Also, have been identified slip structures, possibly originated during deformation in reduction.

Keywords: copper, carbothermic reduction, microstructure

Lista de ilustrações

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Representação esquemática das ligas metálicas de cobre ^[1] | 3 |
| Figura 2 - Consumo mundial de cobre em 2011 ^[2] | 3 |
| Figura 3 - Distribuição das reservas de cobre entre os países em 2017 ^[3] | 4 |
| Figura 4 - Distribuição das reservas de cobre no Brasil ^[2] | 5 |
| Figura 5 - Principais países produtores de cobre em 2014 ^[4] | 5 |
| Figura 6 - Distribuição entre os 25 principais países consumidores de cobre em 1995, 2000, 2005 e 2010 ^[5] | 6 |
| Figura 7 - Variação dos gases de saída CO e CO ₂ com o tempo para temperatura de 1350°C ^[11] | 10 |
| Figura 8 - Diagrama de Ellingham com destaque para as equações analisadas ^[8] | 12 |
| Figura 9 - Análise Térmica Diferencial para CuO ^[13] | 13 |
| Figura 10 - Curvas de Termo Gravimetria Diferencial; curva (1) relacionado ao CuO ^[15] | 14 |
| Figura 11 - Representação esquemática das etapas de redução carbotérmica de óxidos de ferro | 16 |
| Figura 12 - Influência da forma do carbono na formação de NbC. O: carbono ativo, ○: grafite. Tempo de reação de 50 minutos ^[20] | 17 |
| Figura 13 - Efeito da fonte de carbono na redução de CuO ^[13] | 18 |
| Figura 14 - Efeito da disponibilidade de carbono na redução do CuO ^[13] | 19 |
| Figura 15 - Efeito do tamanho da partícula de grafite na redução de CuO ^[13] .. | 20 |
| Figura 16 – Variação da taxa de redução em função da velocidade de redução e da massa da amostra ^[16] | 21 |
| Figura 17 - Diagrama Pressão vs Temperatura no sistema cobre-oxigênio, destacando os domínios de estabilidade de Cu ₂ O e CuO ^[21] | 22 |
| Figura 18 - Imagens de difração de elétrons de óxido de cobre para: (a) amostra de CuO; (b) amostra com recozimento a vácuo a 450°C; (c) amostra com recozimento a vácuo a 680°C. Recozimento a vácuo com taxa de aquecimento de 15W/min ^[21] | 23 |
| Figura 19 - Microestrutura de cobre metálico, após ataque com hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio ^[23] | 24 |

| | |
|--|----|
| Figura 20 - Microestrutura do cobre após fundição (a) e após forjamento (b) [24] | 25 |
| Figura 21 - Microscopia ótica da amostra de cobre puro obtida por Song et al, observando grãos equiaxiais [25] | 25 |
| Figura 22 - Microscopia ótica da amostra de cobre puro obtido com recozimento. Também são observados grãos equiaxiais [26] | 26 |
| Figura 23 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra de pó de óxido de cobre | 28 |
| Figura 24 - Densidade do compacto como função da % de lubrificante para várias pressões de compactação [27] | 30 |
| Figura 25 - Evolução da temperatura do forno ao longo do tempo | 31 |
| Figura 26 - Fotografias do corte perpendicular realizado nas amostras após exposição ao forno. (a) amostra G1.1 – 35 minutos no forno; (b) amostra G1.2 – 50 minutos no forno; (c) amostra G1.3 – 65 minutos no forno; (d) amostra G1.4 – 80 minutos no forno. Destaque para a trinca na amostra G1.4 que apresenta característica de ter sido formada durante a redução | 35 |
| Figura 27 - Representação esquemática das medidas obtidas nas amostras | 36 |
| Figura 28 - Microscopia ótica das amostras com aumento de 100x. (a) amostra G1.1 – 35 minutos no forno; (b) amostra G1.2 – 50 minutos no forno; (c) amostra G1.3 – 65 minutos no forno; (d) amostra G1.4 – 80 minutos no forno. | 39 |
| Figura 29 - Vistas esquemáticas dos fluxos de difusão de volume. a) antes da sinterização, (b) poro no estágio inicial de difusão e (c) esferoidização do poro ao final [29] | 40 |
| Figura 30 - Mudança de dimensão durante a sinterização para pó de cobre prensado a 138 MPa [27] | 41 |
| Figura 31 - Microscopia ótica, com aumento de 50x vezes, na amostra G1.4 com destaque a trinca de redução | 42 |
| Figura 32 - Microscopia ótica, com aumento de 100 vezes, na amostra G1.4 com destaque a trinca de redução | 42 |
| Figura 33 - MEV realizado com aumento de 5.000x, após ataque com ácido nítrico 30%, com destaque para estrutura de macla na região reduzida. (a) amostra G1.2; (b) amostra G1.4 | 44 |

| | |
|--|----|
| Figura 34 - MEV da amostra G1.2 com aumento de 4000x. Destaque para estrutura de macla observada na região reduzida, após ataque com ácido nítrico 30% | 45 |
| Figura 35 - MEV da amostra G1.2 na região do óxido de cobre com aumento de 1000x..... | 45 |
| Figura 36 - Área do óxido de cobre selecionada para observação em EDS - Amostra G1.4. Aumento de 2.500x | 46 |
| Figura 37 - Resultado do EDS da região identificada na Figura 36 (amostra G1.4 – óxido de cobre)..... | 47 |
| Figura 38 - Área do cobre reduzido selecionada para observação em EDS - Amostra G1.4. Aumento de 5.000x | 47 |
| Figura 39 - Resultado do EDS da região identificada na Figura 38 (amostra G1.4 - cobre metálico)..... | 48 |
| Figura 40 - Amostra G2.1 - totalmente reduzida - , após ataque com ácido nítrico 30%. Aumento de 100x | 50 |
| Figura 41 - Amostra G2.1 - totalmente reduzida - , após ataque com ácido nítrico 30%. Aumento de 200x | 50 |
| Figura 42 - Amostra G2.1 - totalmente reduzida, após ataque com ácido nítrico 30%. Aumento de 500x | 51 |
| Figura 43 - MEV da amostra G2.1 com aumento de 1000x, após ataque com ácido nítrico 30%..... | 52 |
| Figura 44 - Amostras obtidas a partir do fio de cobre metálico. (a) MEV com destaque para as bandas de deslizamento; (b) MEV com destaque para as marcas de deformação ^[30] | 52 |
| Figura 45 - Área do cobre reduzido selecionada para observação em EDS - Amostra G2.1. Aumento de 1.000x | 53 |
| Figura 46 - Resultado do EDS da região identificada na Figura 45. (a) referente à área 1 e (b) referente à área 2. | 54 |
| Figura 47 - Resultado da análise de tamanho de partículas | 61 |
| Figura 48 - Imagens em lupa microscópica da amostra G1.1 | 62 |
| Figura 49 - Imagens em lupa microscópica da amostra G1.2 | 63 |
| Figura 50 - Imagens em lupa microscópica da amostra G1.3 | 64 |
| Figura 51 - Imagens em lupa microscópica da amostra G1.4 | 65 |

Lista de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Valores de energia livre de Gibbs padrão ^[12] | 11 |
| Tabela 2 - Composição do óxido de cobre utilizado, garantida pelo fornecedor. | 27 |
| Tabela 3 – Valores encontrados na análise de distribuição de tamanho de partículas..... | 27 |
| Tabela 4 - Características dos briquetes utilizados no Grupo 1. | 29 |
| Tabela 5 - Características dos briquetes utilizados no Grupo 2. | 32 |
| Tabela 6 - Dados dos briquetes do Grupo 1 após redução no forno | 34 |
| Tabela 7 - Medidas obtidas via lupa macroscópica em relação a região reduzida | 37 |
| Tabela 8 - Dados de área reduzida e porcentagem de redução calculados a partir da Equação 1 e das medidas da Tabela 8 | 38 |
| Tabela 9 - Resultado de EDS para a região identificada na figura 36 (amostra G1.4 – óxido de cobre)..... | 46 |
| Tabela 10 - Resultado de EDS para a região identificada na Figura 38 (amostra G1.4 - cobre metálico)..... | 48 |
| Tabela 11 - Dados do briquete do Grupo 2 após redução..... | 49 |
| Tabela 12 - Resultado de EDS para a região identificada na Figura 45..... | 54 |

Sumário

| | |
|--|----|
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1. História do Cobre | 1 |
| 1.2. Aplicações do Cobre | 1 |
| 1.3. Recursos | 3 |
| 1.3.1 Reservas..... | 4 |
| 1.3.2 Produção | 5 |
| 1.3.3 Consumo | 6 |
| 1.4 Justificativa..... | 7 |
| 2. Revisão Bibliográfica | 8 |
| 2.1. Termodinâmica da Redução Direta..... | 9 |
| 2.2. Cinética da redução direta | 13 |
| 2.3. Redução carbotérmica em óxidos metálicos..... | 15 |
| 2.3.1. Redução carbotérmica de óxidos de ferro | 15 |
| 2.3.2. Redução carbotérmica de óxidos de chumbo..... | 16 |
| 2.3.3. Redução carbotérmica de óxidos de nióbio..... | 17 |
| 2.4. Fatores que influenciam a redução carbotérmica..... | 18 |
| 2.4.1. Tipo de agente de redução..... | 18 |
| 2.4.2. Disponibilidade do agente de redução..... | 18 |
| 2.4.3. Granulometria do agente de redução | 19 |
| 2.4.4. Temperatura de reação | 20 |
| 2.4.5. Massa da amostra | 20 |
| 2.5. Alteração da microestrutura | 21 |
| 2.6 Microscopia do cobre metálico..... | 23 |
| 3. Materiais e Métodos..... | 27 |
| 3.1 Materiais..... | 27 |

| | |
|---|----|
| 3.2 Métodos de preparo de amostras | 28 |
| 3.2.1 Métodos utilizados para produção das amostras para análise da evolução de microestrutura durante a redução direta (Grupo 1) | 28 |
| 3.2.2 Métodos utilizados para produção das amostras para análise da capacidade de redução – Grupo 2..... | 31 |
| 3.3. Métodos de caracterização das amostras | 32 |
| 4. Resultados e discussões | 34 |
| 4.1 Resultados e discussões – Grupo 1..... | 34 |
| 4.1.1 Microscopia ótica | 38 |
| 4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 43 |
| 4.1.3 Espectroscopia de Raios X por dispersão de energia (EDS)..... | 46 |
| 4.2 Resultados e discussões – Grupo 2..... | 49 |
| 4.2.1 Microscopia ótica | 49 |
| 4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 51 |
| 4.2.3 Espectroscopia de Raios X por dispersão de energia (EDS)..... | 53 |
| 5. Conclusões | 56 |
| 6. Referências Bibliográficas | 58 |
| ANEXO A – Resultado de Distribuição de Tamanho de Partículas..... | 61 |
| ANEXO B – Imagens obtidas via lupa microscópica e medidas de dimensões | 62 |

1. Introdução

1.1. História do Cobre

O cobre historicamente foi um dos primeiros metais a ser trabalhado pelo homem, com sua descoberta por volta de 9.000 a.C. no Oriente Médio, principalmente por se apresentar em forma de pepitas de metal nativo ^[31]. Originalmente, durante a Era do Cobre, o homem foi capaz de fazer a redução do metal a partir de carbonatos de cobre, como malaquita e azurita, extraídos de jazidas metalíferas. Essa redução ocorria através da fusão em fornos com oxigênio atingindo temperaturas de 1000°C. O cobre reduzido e fundido podia ser modelado fabricando diversos objetos, como moedas, armas e utensílios domésticos. Essa utilização está diretamente relacionada a duas propriedades importantes do cobre: elevada maleabilidade e elevada ductilidade, que permitem as amostras serem moldados através de deformação.

Já os egípcios, provavelmente, foram os primeiros a adicionar pequenas quantidades de estanho no cobre, a detectarem que isso melhorava algumas de suas propriedades, como a dureza e a durabilidade. O uso do bronze (liga de cobre e estanho) em diversas regiões do mundo (Grécia, China, Mesopotâmia, Egito) deu início a Era do Bronze por volta de 3.000 a.C.^[31]. O manuseio e a utilização do bronze para manufatura de utensílios marcaram o começo da atividade de metalurgia, através do domínio consciente de propriedades e processos.

1.2. Aplicações do Cobre

As aplicações do cobre estão diretamente ligadas as suas principais propriedades: maleabilidade, ductilidade, capacidade de reciclagem, condutividade elétrica e térmica, resistência à corrosão e a altas temperaturas ^[1].

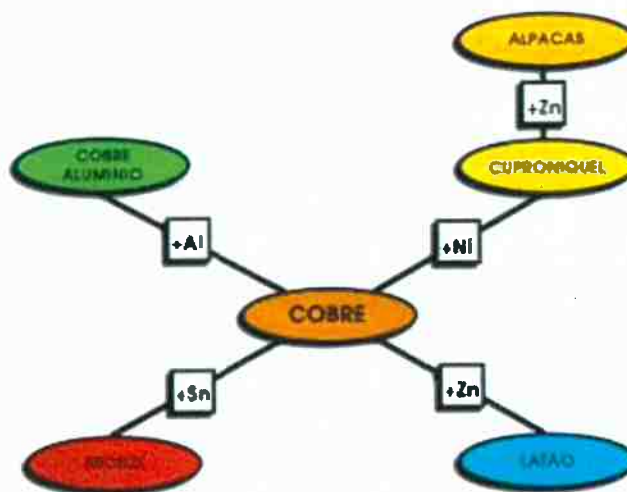
Na sua forma isolada, a principal aplicação do cobre é em equipamentos e sistemas elétricos, como fios de eletricidade, de telefonia, de iluminação e em cabos de comunicação. Essa aplicação está diretamente relacionada a três propriedades: ductilidade – capacidade de transformar o metal em fio, maleabilidade – capacidade de transformar o metal em lâmina, e condutividade elétrica.

Outra utilização importante do cobre é na constituição de ligas metálicas. Atualmente, já existem mais de mil ligas diferentes contendo este metal, sendo as principais ^[1]:

- Latão: liga de cobre e zinco, com zinco em porcentagens entre 3 e 45%. Suas principais aplicações são: tubos de condensadores, armas, cartuchos de munição, torneiras, entre outros. Além de possuir as propriedades do cobre, o seu ponto de fusão é relativamente mais baixo, o que facilita que seja forjado, laminado e estirado.
- Bronze: liga de cobre e estanho, com estanho em porcentagens entre 2 e 11%. Suas principais aplicações são: aparelhos de telecomunicações, parafusos e rebites, tomadas e componentes de interruptores, conexões de tubos, objetivos de decoração, entre outros. O estanho tem a propriedade de aumentar a resistência mecânica e a dureza do cobre sem alterar a ductilidade.
- Cobre-Alumínio: liga de cobre e cerca de 10% de alumínio. Suas principais aplicações são: embarcações, trocadores de calor, soluções ácidas ou salinas.
- Cobre-Níquel: liga de cobre e níquel, com níquel em porcentagens de até 30%. Suas principais aplicações são: manufatura de moedas, condensadores e equipamentos de destilação. Essas utilizações estão diretamente relacionadas a elevada resistência à corrosão e fadiga dessa liga. A alpaca é uma liga semelhante, mas com a adição de zinco, com aplicações em: pratos de mesa, instrumentos cirúrgicos e dentais, entre outros.

Na Figura 1, temos a representação esquemáticas dessas ligas mencionadas.

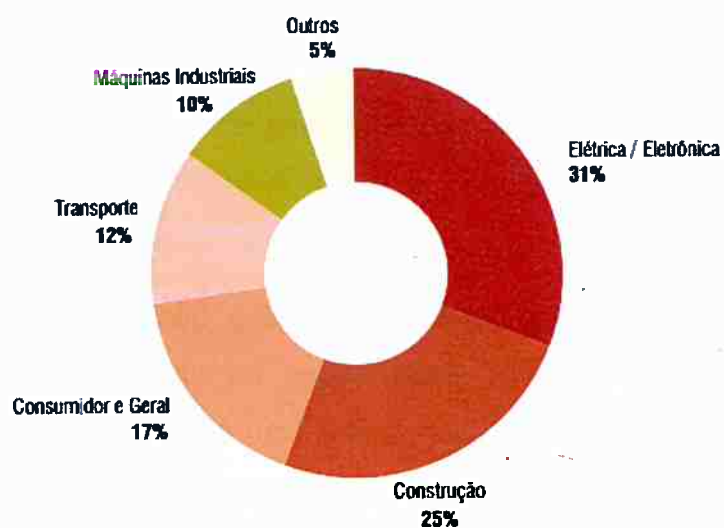
Figura 1 - Representação esquemática das ligas metálicas de cobre ^[1]



Além das aplicações já mencionadas, existem também: cunhagem de moedas (moedas de 5 centavos no Brasil), utensílios de cozinha (principalmente panelas), painéis solares fotovoltaicos e regulação de funções de algumas enzimas que transportam oxigênio.

Na Figura 2, temos a distribuição dos usos de cobre no mundo. A indústria metalúrgica é o principal destino do cobre por ser fornecedora da área de construção civil e de cabos e fios.

Figura 2 - Consumo mundial de cobre em 2011^[2]

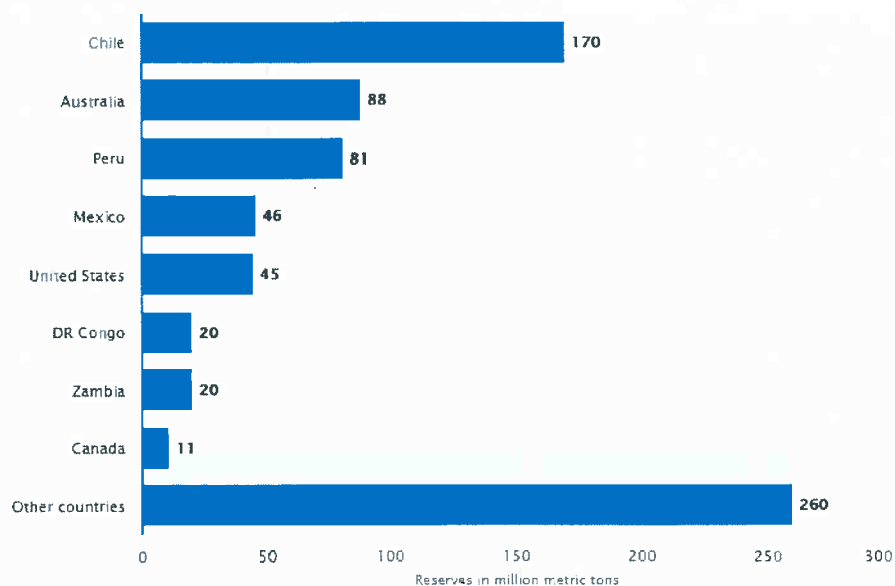


1.3. Recursos

1.3.1 Reservas

Devido a importância do cobre para o desenvolvimento econômico e industrial, é importante entender como ele se distribui pelo mundo.

Figura 3 - Distribuição das reservas de cobre entre os países em 2017 ^[3]



Na Figura 3, temos a representação da distribuição do cobre entre os países.

O Chile é o país com a maioria das reservas, com 170 milhões de toneladas em 2017, o que garante a produção de cobre por mais 100 anos seguindo o padrão atual. O cobre tem um papel importante para a economia desse país, sendo responsável por 20% do produto interno bruto ^[3]. O segundo país é a Austrália, com 88 milhões de toneladas em 2017, que representam cerca de 13% do total; suas reservas estão principalmente em depósitos em conjunto com outros metais, como zinco, chumbo e ouro. O EUA é o 5º maior em reservas de cobre e é totalmente autossuficiente devido à grande reciclagem do metal.

As reservas brasileiras, em 2008, totalizaram 17,3 Mt, que representam 1,7% do total ^[2]. As maiores reservas estão na região Norte, principalmente no Pará, como observado na Figura 4, na região de Carajás com as minas de Salobo e Sossego, gerenciadas pela Vale.

Figura 4 - Distribuição das reservas de cobre no Brasil ^[2]

1.3.2 Produção

A relação dos principais produtores de cobre é semelhante à relação de principais reservas:

Figura 5 - Principais países produtores de cobre em 2014 ^[4]

| Rank | Country | Copper Production (in thousand tonnes), 2014 |
|------|------------------------------|--|
| 1 | Chile | 5,750 |
| 2 | China | 1,760 |
| 3 | Peru | 1,380 |
| 4 | United States | 1,360 |
| 5 | Democratic Republic of Congo | 1,030 |
| 6 | Australia | 970 |
| 7 | Russia | 742 |
| 8 | Zambia | 708 |
| 9 | Canada | 696 |
| 10 | Mexico | 515 |

O Chile se destaca como principal produtor, principalmente porque detém grande parte das reservas, como observado na Figura 5. A China, pelo contrário, não se destaca com muitas reservas, mas tem uma grande produção, principalmente porque demanda muito cobre para consumo na sua produção industrial.

O Brasil é o décimo quinto maior produtor de Minério de Cobre, com produção em 2011 de 400 mil toneladas. Em 2012, o IBRAM (Instituto Brasileiro de Mineração) estima que o país poderá atingir 600 mil toneladas com instalação de novos projetos ^[2].

definido pela LME (London Metal Exchange), que é a principal bolsa de valores em relação aos metais.

1.4 Justificativa

Entendendo a importância do cobre na economia mundial, o estudo e o conhecimento mais profundo sobre sua obtenção a partir do processo de redução do óxido metálico permite encontrar novas maneiras de melhorar o processo e entender a forma como está relacionado com a microestrutura e conseqüentemente com as propriedades finais. Atualmente, não se encontram estudos claros e diretos sobre a microestrutura do cobre obtido a partir de processos de redução, e por esse motivo não é possível trabalhar e desenvolver maneiras de melhoria. O presente trabalho busca auxiliar nesse processo.

2. Revisão Bibliográfica

Muitos metais de uso industrial são produzidos a partir dos minérios brutos, sendo necessário ser decompostos utilizando agentes redutores, que podem ser carbono, monóxido de carbono (CO), hidrogênio e oxigênio. Dentre esses agentes redutores, os que possuem maior importância industrial e econômica são carbono, monóxido de carbono e hidrogênio. Eles são obtidos principalmente a partir de compostos naturais, como o petróleo, o carvão e o gás natural. Um exemplo muito conhecido desse processo de redução é a obtenção de ferro-gusa em altos fornos, em que o agente redutor é carvão no formato de coque.

Para cobre, esse processo não é o mais comum, mas pode ocorrer em algumas situações específicas como ^[6]:

- Quando o minério de cobre ocorre naturalmente, como na região de Katanga na República do Congo;
- Quando há calcinação completa do minério sulfetado, como em Mitterberg, Austria;
- Quando o óxido é obtido via precipitação de solução aquosa, como em Duisburger Kupferhütte na Alemanha.

Nesses casos, a redução geralmente ocorre em fornos "shaft furnace" usando carbono sólido como agente redutor, num formato de aglomerado maciço, e o produto é conhecido como "Cobre Preto" ^[6]. Nesses fornos, o óxido é continuamente alimentado através do topo do forno e o agente redutor é uma mistura aquecida de CO e hidrogênio que atravessa o forno. O produto geralmente é contaminado com outros elementos como ferro, sendo necessárias outras etapas de refino.

O cobre ocorre majoritariamente na natureza na forma de minérios contendo oxigênio ou enxofre. Nos métodos tradicionais, o cobre pode ser produzido de forma pirometalúrgica ou hidrometalúrgica.

A pirometalúrgica requer grandes quantidades de energia e produz gases de fornos com baixas concentrações de dióxido de enxofre ou dióxido de carbono. O processo hidrometalúrgico baseia-se no ácido sulfúrico como agente de lixiviação, solventes orgânicos como extratante, e usando redutor tóxico (por exemplo, amônia, óleo

pesado, gás de petróleo). Também não é favorável ao meio ambiente na visão da química verde [7].

O processo mais comum de obtenção via óxido de cobre é via métodos hidro metalúrgicos.

A redução direta de óxido de cobre, utilizando carvão como agente redutor, que será estudada neste trabalho, é baseada num processo pirometalúrgico, em que é fornecido energia através do calor, permitindo a redução do óxido em cobre metálico.

2.1. Termodinâmica da Redução Direta

As reações de redução direta são governadas pela termodinâmica e pela cinética, através das suas energias livres de formação. Apesar dos reagentes serem óxido de cobre e carbono sólido, não é totalmente correto dizer que a redução via carbono é dada pela reação:



Quando ocorre a mistura entre o óxido de cobre e o carbono sólido é aquecida, as reações abaixo ocorrem simultaneamente:



A reação (1) só ocorreria em casos em que o óxido utilizado é muito estável e a concentração de CO_2 na mistura seria muito baixa [8].

A reação (4) é conhecida como reação de Boudouard e permite a regeneração do monóxido de carbono (CO) que dá continuidade para a reação. Essa reação é heterogênea e existem problemas associadas à tentativa de explicar seu mecanismo em razão de diversas variáveis que dificultam o entendimento, como fenômenos de difusão, transferência de calor, condições de fluxo dos gases [9].

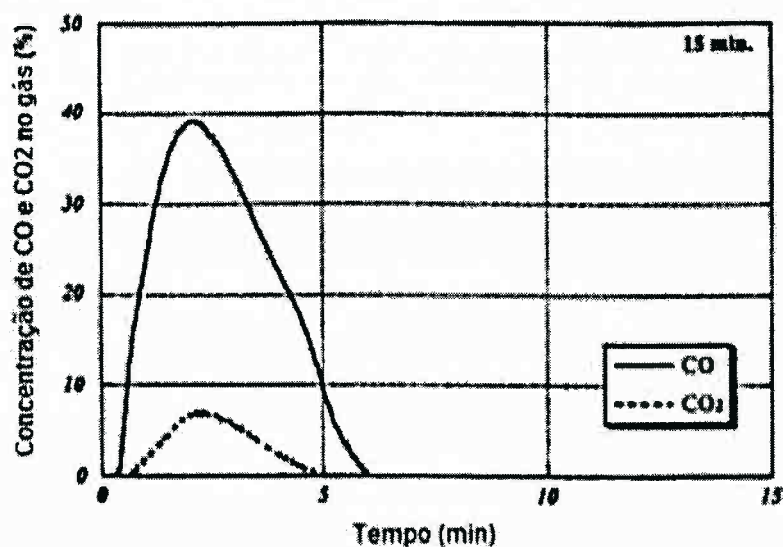
Como observado pelas reações (2) e (3), a redução ocorre pela fase gasosa: as reações no estado sólido entre óxido de cobre e carbono estão condicionadas ao contato contínuo e permanente entre os mesmos, o que não é garantido durante toda

a reação. Conforme a reação avança, ocorre formação de uma camada de cobre metálico, que interrompe o contato. Apesar disso, a reação direta (1) é importante por ser responsável por iniciar todo o processo.

Estudos anteriores, focados na redução de minério de ferro com coque, mostram que a redução ocorre quase que exclusivamente pelas reações gasosas, sendo a contribuição da reação direta no estado sólido muito pequeno, podendo até ser desprezada ^[10]. Os resultados mostram também que as velocidades de reação foram extremamente baixas em temperaturas inferiores a 1000°C, mas em temperaturas mais elevadas, o monóxido de carbono proveniente da reação de Boudouard (4) acelera a taxa de reação evidenciando a importância desta reação para o progresso da redução ^[10].

Em geral, por questões termodinâmicas, conforme a temperatura da reação aumenta, a reação é deslocada favorecendo a formação de CO. Exemplo disto, pode ser observado na Figura 7, que representa a análise química dos gases de saída no processo de redução à 1350°C. Quando uma reação parcial é mais lenta, isso significa que as outras reações ocorrem mais próximas do equilíbrio e, portanto, a proporção entre CO/CO₂ é aquela do equilíbrio termodinâmico da reação mais rápida ^[11].

Figura 7 - Variação dos gases de saída CO e CO₂ com o tempo para temperatura de 1350°C ^[11]



A termodinâmica das reações descritas pode ser observada através do Diagrama de Ellingham, que é formado pela sobreposição das curvas de energia de Gibbs para a redução de diversos óxidos. Essa energia é descrita pela equação $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$,

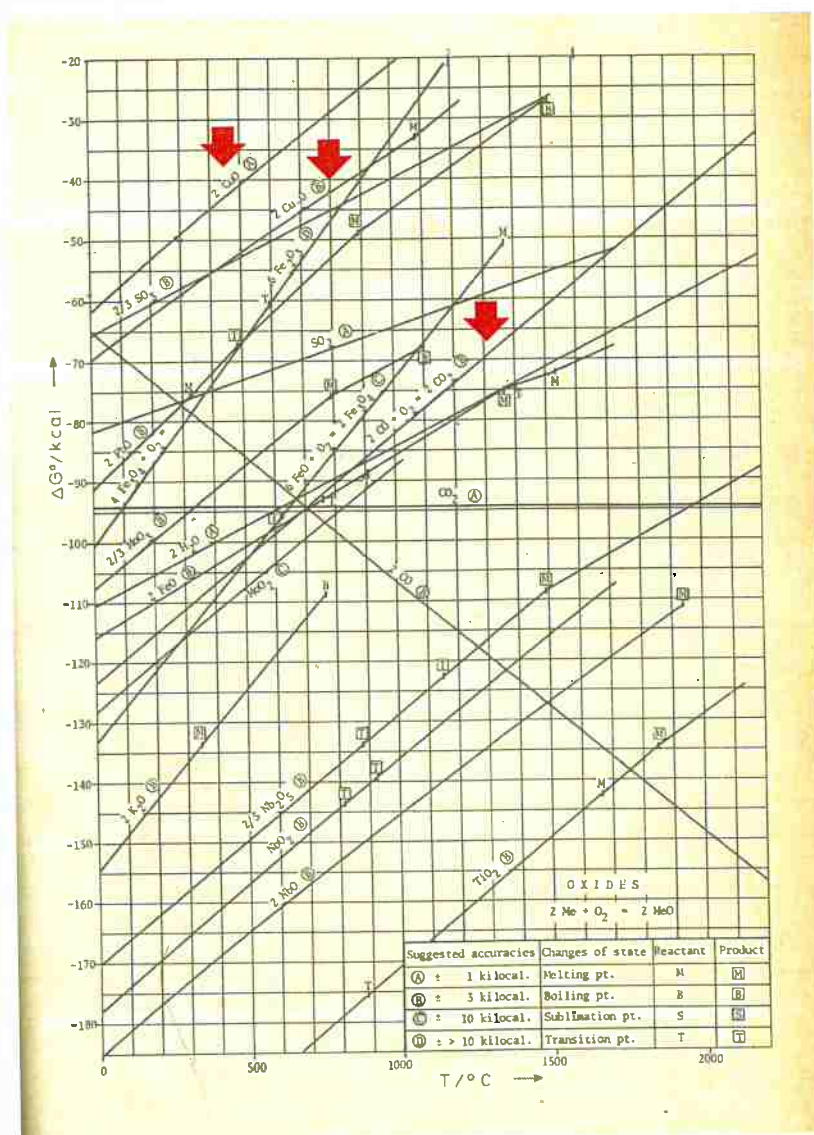
em que ΔH° é a variação de entalpia padrão e ΔS° a variação de entropia padrão. Essa aproximação para Energia de Gibbs é válida quando são analisados intervalos de temperatura onde não ocorrem mudanças de fase de produtos e reagentes. Quanto mais negativo for o valor de ΔG° , mais estável será o óxido. No diagrama, comparando os diversos metais, quanto mais abaixo estiver a curva, mais estável será o óxido.

Os valores de ΔG° para as reações possíveis estudadas estão apresentadas na Tabela 1 abaixo e detalhados graficamente na Figura 8.

Tabela 1 - Valores de energia livre de Gibbs padrão ^[12]

| Reação Química | ΔH° | ΔS° |
|--|------------------|------------------|
| $\text{CuO} + \text{CO} = \text{Cu} + \text{CO}_2$ | -30.760 | 0,03 |
| $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ | -39.810 | -40,87 |

Figura 8 - Diagrama de Ellingham com destaque para as equações analisadas [8]



A Figura 8 exemplifica o diagrama de Ellingham. A partir dele, é possível determinar a partir de qual temperatura um par de reações é termodinamicamente favorável.

No caso das reações estudadas, que estão destacadas, observamos que os dois tipos de óxidos de cobre (Cu_2O e CuO) são menos estáveis que o CO , o que indica que as reações de redução desses óxidos são termodinamicamente favoráveis e ocorrem a partir do momento em que a temperatura mínima é atingida.

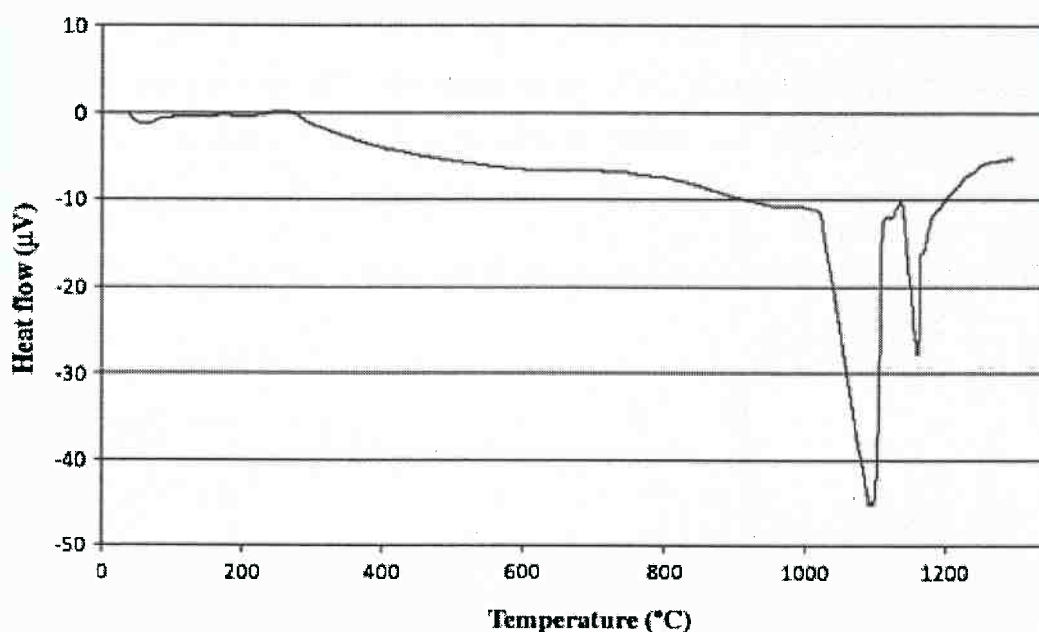
A partir de acompanhamento via Análise Térmica Diferencial (DTA) do CuO com 99% de pureza num intervalo de temperatura de 25-1300°C com aquecimento de 10°C/min e em ar atmosférico, observamos na Figura 9 que o pico endotérmico a 1095°C pode

ser atribuído a transformação do CuO em Cu₂O de acordo com a reação (5) e o pico endotérmico a 1161°C corresponde a transformação do Cu₂O em cobre metálico de acordo com a reação (6) [13]:



Essas reações são possíveis somente quando não há uma atmosfera redutora, o que não é o caso da redução carbotérmica.

Figura 9 - Análise Térmica Diferencial para CuO [13]



2.2. Cinética da redução direta

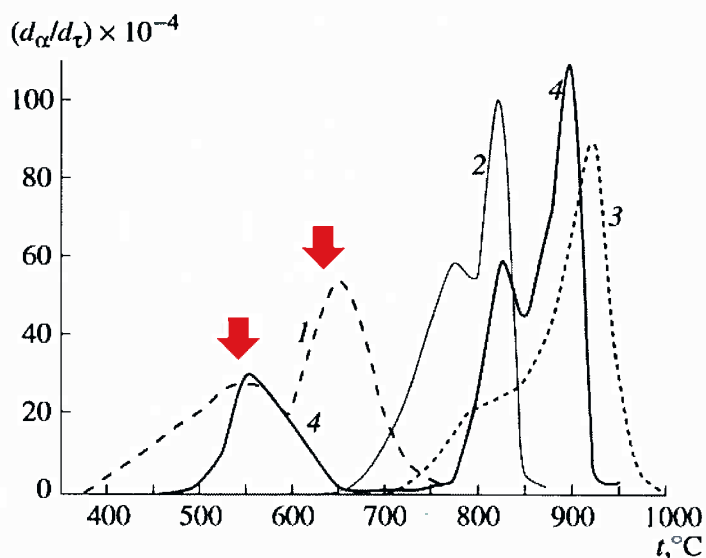
A cinética da reação de redução de óxido de cobre via CO é complexa e depende de diversos fatores como: (i) criação de sítios de adsorção de CO, (ii) migração de CO para a superfície, (iii) remover o oxigênio do óxido de cobre, (iv) migração do oxigênio do "bulk" para a superfície, (v) crescimento ou nucleação de sub-óxidos e do metal reduzido, e (vi) formação e remoção do CO₂ [14]. Por esse motivo, a cinética não pode ser descrita somente como uma expressão de ordem n.

Estudos realizados anteriormente, através de análise via TGA, indicam que a dissociação do CuO em oxigênio e cobre metálico não ocorre em temperaturas inferiores a 600°C, e que a energia de ativação tem que ser da ordem de 20-25 kJ/mol.

Além disso, as análises indicam que a reação inicia com adsorção de CO no cobre, e pode ocorrer diretamente de CuO para Cu, ou através da redução inicial a Cu₂O e posteriormente a Cu [14]. A forma de redução do CuO depende da concentração de CO: quando a disponibilidade de CO é alta, a redução ocorre de forma direta, de CuO para Cu metálico, mas quando a disponibilidade é limitada, ocorre formação de fases intermediárias, como Cu₂O e/ou Cu₄O₃ [13].

A redução da maioria dos óxidos metálicos, incluindo o óxido de cobre, pode ser representada por um esquema com duas etapas: na primeira etapa, considerada mais lenta, a superfície das partículas de óxido reage com carbono sólido; e na segunda etapa, mais rápida, a superfície do óxido reage com o CO resultante da reação de Boudouard a temperaturas acima de 750°C. Assim, a cinética da reação de CuO foi estudada com excesso de 50% de carbono em DTG (Termo Gravimetria Diferencial) [15]. Na Figura 10 abaixo, temos o resultado obtido via DTG, em que a curva 1 representa a redução do CuO, com diâmetro médio e 3,7 µm.

Figura 10 - Curvas de Termo Gravimetria Diferencial; curva (1) relacionado ao CuO [15]



O aumento da taxa de reação começa a 380°C, possuindo um máximo em 525°C, e representa o estágio inicial com a redução de CuO para Cu₂O, que ocorre basicamente pela reação no estado sólido com o carbono. Já com o aumento da temperatura, ocorre dissociação do Cu₂O, com máximo em 625°C, formando cobre metálico.

Plewa et al ^[16] indicou que, em geral, os seguintes processos elementares podem ser observados durante a redução de óxidos metálicos com monóxido de carbono (CO): transporte de calor, transporte externo de massa, adsorção de gás e produtos condensados em uma superfície de substrato, nucleação (incluindo formação e crescimento de núcleos a partir de uma fase matricial), reação química nos núcleos, dessorção do produto gasoso e fenômenos de difusão intergranular e intragranular. Acredita-se que, em baixas temperaturas, as taxas dos processos de adsorção e nucleação são relativamente baixas.

2.3. Redução carbotérmica em óxidos metálicos

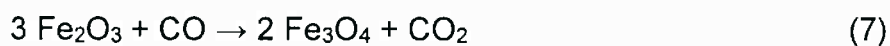
A redução carbotérmica vem sendo estudada em diversos sistemas de óxidos. Nessa seção vamos estudar os principais mecanismos para três óxidos: óxido de ferro, óxido de chumbo e óxido de nióbio.

2.3.1. Redução carbotérmica de óxidos de ferro

A redução carbotérmica do óxido de ferro vem sendo estudada por diversos pesquisadores, que identificaram que esse processo é realizado via intermediários gasosos ^[17]. Em sua maioria, o processo ocorre através do gás redutor CO, sendo que uma pequena fração é reduzida através da reação sólido-sólido (óxido de ferro e carbono).

Por esse motivo, é necessária a ocorrência da reação de Boudouard, explicada na seção 2.1.

As reações observadas, em temperaturas acima de 570°C são:

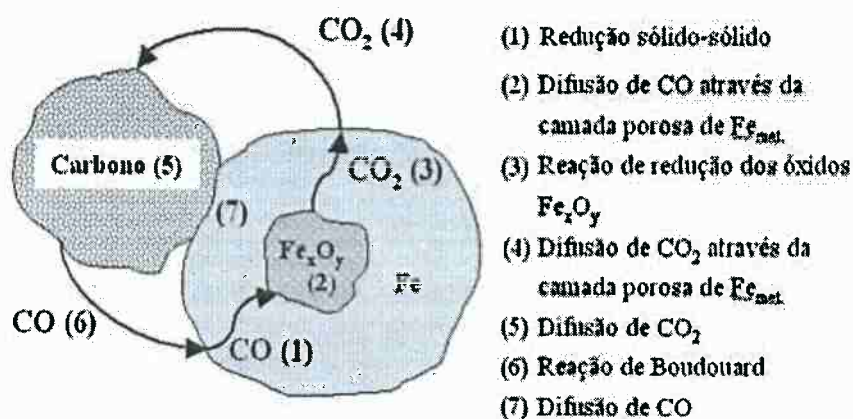


De acordo com as reações acima, a redução do óxido de ferro pode ser definida através das seguintes etapas ^[18] exemplificadas na Figura 11:

1. Transporte de CO através dos micros poros da camada de Fe metálico;
2. Adsorção de CO pelo óxido;

3. Reação química de redução;
4. Dessorção de CO_2 da superfície do óxido;
5. Transporte de CO_2 através dos micros poros da camada de Fe metálico;
6. Transporte de CO_2 pelo gás nos poros da mistura;
7. Adsorção de CO_2 pelo C;
8. Reação de Boudouard;
9. Desorção de CO da superfície do C;
10. Transporte de CO pelo gás nos poros da mistura;
11. Redução direta sólido – sólido.

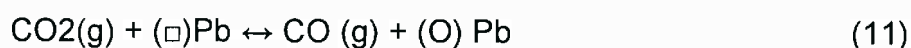
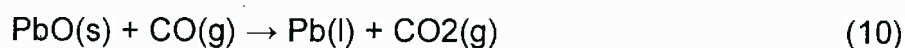
Figura 11 - Representação esquemática das etapas de redução carbotérmica de óxidos de ferro

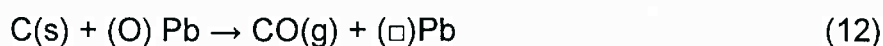


2.3.2. Redução carbotérmica de óxidos de chumbo

Lin et al ^[19] estudaram a reação carbotérmica de óxido de chumbo (PbO) em temperaturas entre 563 e 615°C. A evolução dessa reação com o tempo apresentou-se com formato sigmoidal. Normalmente, esse tipo de função é associado a um processo autocatalítico, ou seja, quando os produtos (nesse caso o chumbo metálico) catalisam a reação.

Segundo o autor, a reação foi separada em três reações: iniciação, propagação e térmico, exemplificadas abaixo, em que $(\square)\text{Pb}$ é o sítio livre de reação no Pb(l) e $(\text{O})\text{Pb}$ é o átomo de oxigênio quimicamente adsorvido no chumbo líquido.





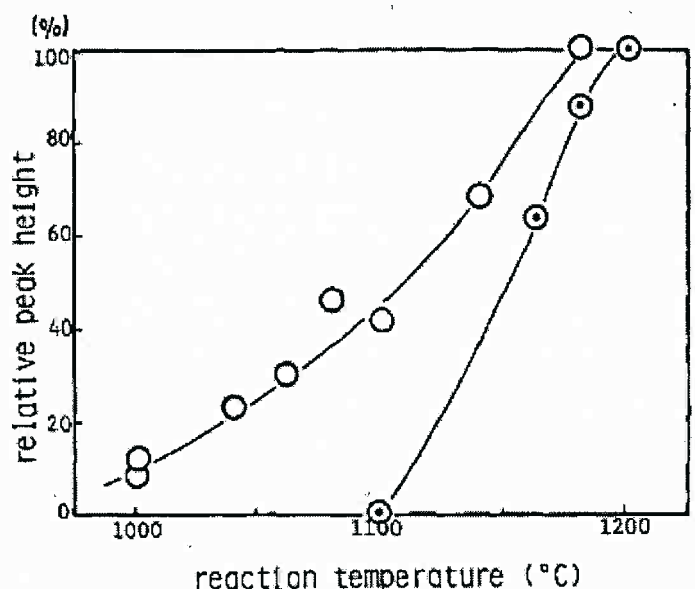
Nesse mecanismo proposto, a transferência do oxigênio do gás para o chumbo ocorre ao mesmo tempo em que o oxigênio adsorvido no chumbo é removido pelo carbono. Como essa etapa é exclusivamente entre chumbo e carbono, a velocidade da reação está diretamente relacionada a área de contato entre Pb e C.

2.3.3. Redução carbotérmica de óxidos de nióbio

A redução carbotérmica dos óxidos de nióbio vem sendo estudada a anos com o objetivo de buscar um processo alternativo de produção de ferro-nióbio, liga amplamente utilizada para aços de alta resistência.

A reação de Nb_2C_5 com C, em pelotas auto-redutoras, foi estudada^[20] em diferentes temperaturas, entre 1000 e 1285°C e observou-se que a temperatura e o tipo de redutor têm efeitos elevados na velocidade de redução, como pode ser observado na Figura 12.

Figura 12 - Influência da forma do carbono na formação de NbC. O: carbono ativo, ⊙: grafite. Tempo de reação de 50 minutos ^[20]



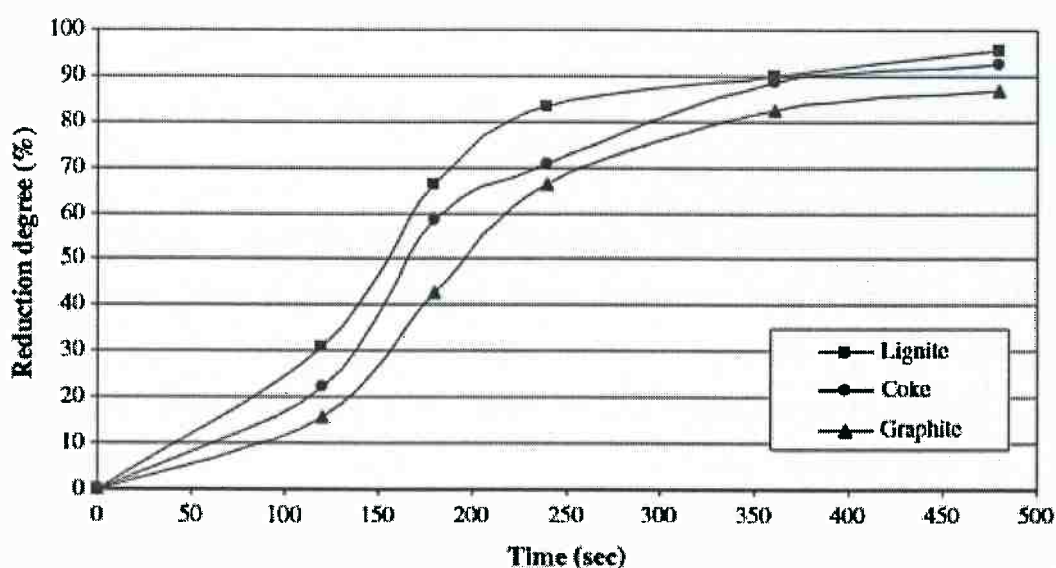
Os autores ainda verificaram que a reação ocorre em etapas, com formação de intermediário de NbO_2 com a futura formação de NbC.

2.4. Fatores que influenciam a redução carbotérmica

2.4.1. Tipo de agente de redução

A redução carbotérmica foi estudada para 3 tipos de agentes redutores diferentes ^[13]: lignina, carvão coque e grafite. A Figura 13 abaixo representa o resultado obtido usando a quantidade estequiométrica de carbono e indica a importância da disponibilidade de carbono no progresso da reação de redução.

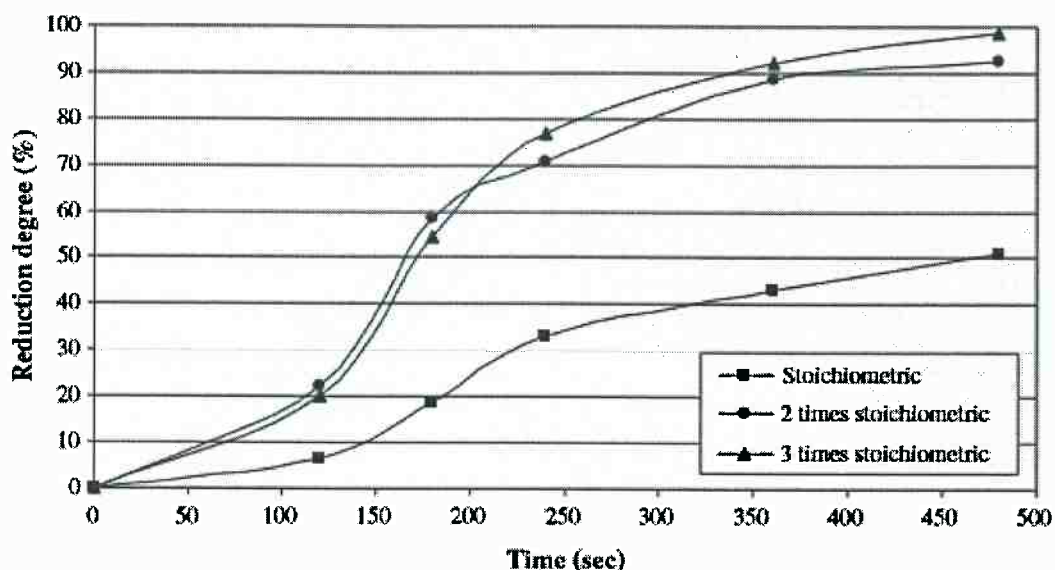
Figura 13 - Efeito da fonte de carbono na redução de CuO ^[13]



Dentre os agentes, a lignina se mostrou a mais eficiente, mas com um tempo grande de reação, a taxa de redução para ambos é quase a mesma (próximo de 95%).

2.4.2. Disponibilidade do agente de redução

A disponibilidade de agente redutor é um fator que influencia fortemente a taxa de redução, como pode ser observado na Figura 14^[13]. A redução de CuO não excede 50% quando a relação entre o CuO e o agente redutor é estequiométrica. Já quando a relação estequiométrica é aumentada, a taxa de reação aumenta mais que duas vezes, conseguindo atingir inclusive a redução completa (caso da relação com 3 vezes a estequiométrica).

Figura 14 - Efeito da disponibilidade de carbono na redução do CuO ^[13]

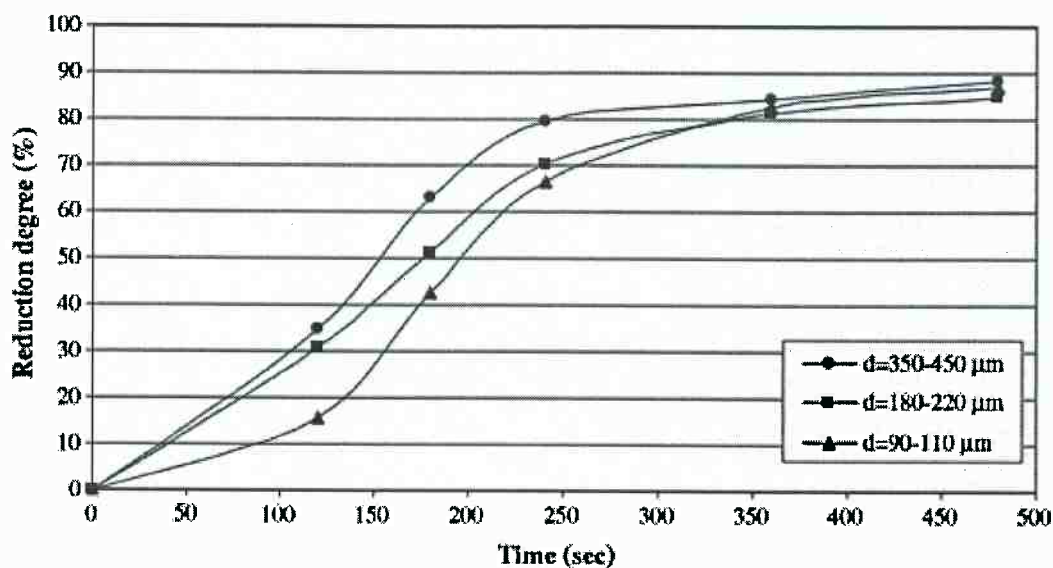
Como já mencionado, quando a disponibilidade de CO é adequada, a redução ocorre de forma direta, sem a formação de fases intermediárias (Cu_4O_3 e Cu_2O) que desaceleram o processo de redução. Além disso, o excesso de carbono desloca a reação de Boudouard (4) para a formação de CO, o que também acelera a taxa de reação de redução.

Apesar disso, estudos indicam que a influência da disponibilidade do redutor diminui gradualmente ao aumentar a temperatura, devido à aceleração da velocidade da reação de Boudouard, aumentando a disponibilidade de CO ^[12].

2.4.3. Granulometria do agente de redução

O efeito da granulometria foi estudado para redução com carbono sólido com duas vezes a relação estequiométrica ^[13] e está apresentada na Figura 15. O resultado indica que o tamanho da partícula de redutor não tem grande influência sobre o resultado da redução, apesar de alterar a área de contato entre CuO e o carbono.

Figura 15 - Efeito do tamanho da partícula de grafite na redução de CuO ^[13]



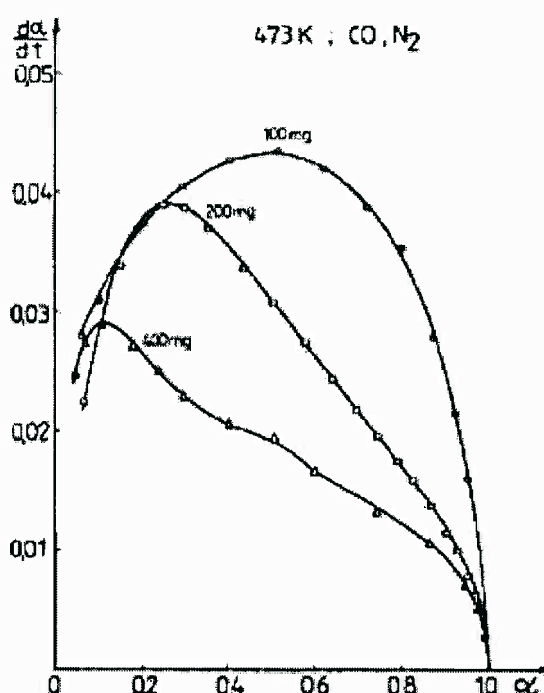
2.4.4. Temperatura de reação

Grande parte das referências bibliográficas usadas que descrevem o efeito da temperatura na redução carbotérmica indica que o aumento da temperatura favorece a velocidade do processo de redução por meio de intermediários gasosos. Quando a temperatura é menor que 950°C, a redução é extremamente lenta ^[12]. O aumento da temperatura diminui a energia livre padrão da reação (ΔG°) devido ao seu caráter endotérmico.

2.4.5. Massa da amostra

A Figura 16 mostra o efeito da massa da amostra na taxa de redução (100mg, 200mg e 400mg). As curvas apresentadas indicam que a influência dos fenômenos de transporte no controle da taxa de redução aumentou com a espessura da amostra. Isto está provavelmente associado à remoção de calor do sistema e também com a difusão intergranular, conforme ilustrado pela convexidade da curva ^[16].

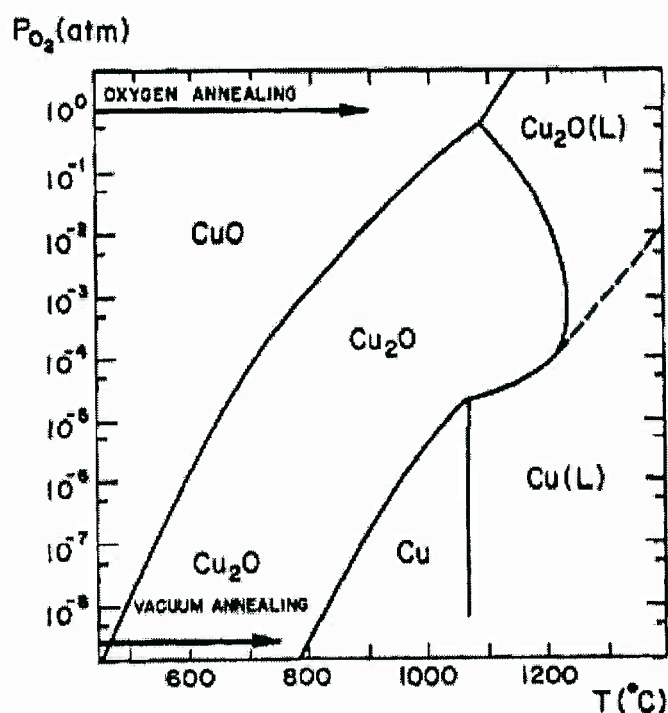
Figura 16 – Variação da taxa de redução em função da velocidade de redução e da massa da amostra [16]



2.5. Alteração da microestrutura

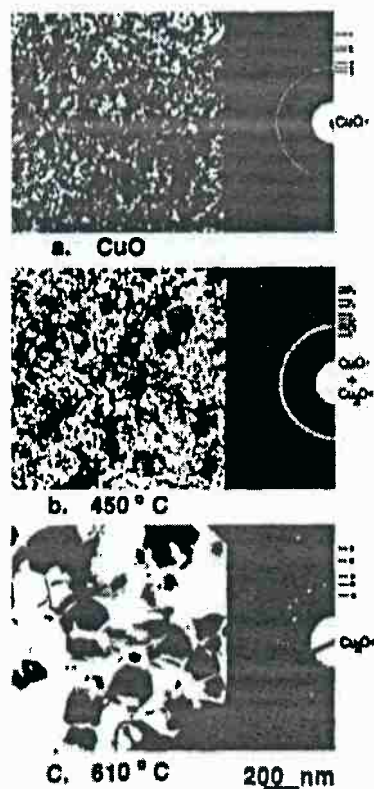
O diagrama de pressão e temperatura no sistema CuO foi construído e está apresentado na Figura 17, mostrando as relações de fase de equilíbrio. Existem duas fases de equilíbrio neste sistema: CuO (óxido cúprico) e Cu₂O (óxido cuproso). A mudança da morfologia durante as transformações de fase do CuO com uma estrutura monocíclica para Cu₂O com estrutura cúbica e de Cu₂O de volta ao CuO foi estudada empregando microscopia eletrônica de transmissão (MET) [20].

Figura 17 - Diagrama Pressão vs Temperatura no sistema cobre-oxigênio, destacando os domínios de estabilidade de Cu_2O e CuO [21]



As observações em MET estão na Figura 18^[21]. Na Figura 18 (a), os grãos iniciais que são identificados como fase CuO pura são orientados aleatoriamente com um tamanho de grão médio de 15 nm. Após o recozimento em vácuo a 450°C ocorre mudança de fase e alguns grãos maiores são distribuídos aleatoriamente na matriz de grão fino. A partir da análise com difração de elétrons, observa-se na Figura 18 (b) a coexistência das fases Cu_2O e CuO . Nas áreas escuras, os grãos maiores foram identificados como sendo Cu_2O . Ao recozir em vácuo a 610°C, os padrões de difração de elétrons mostram que a fase CuO foi completamente transformada em Cu_2O , e o tamanho médio de grão cresceu para 240 nm.

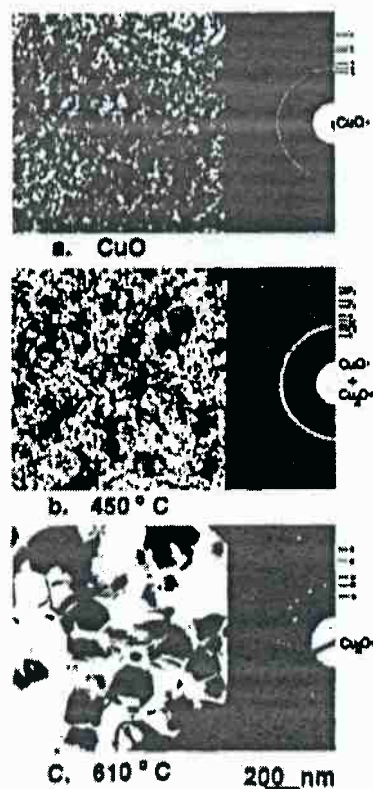
Figura 18 - Imagens de difração de elétrons de óxido de cobre para: (a) amostra de CuO; (b) amostra com recozimento a vácuo a 450°C; (c) amostra com recozimento a vácuo a 680°C. Recozimento a vácuo com taxa de aquecimento de 15W/min ^[21]



2.6 Microscopia do cobre metálico

Vander Voot ^[22] destaca que apesar da preparação das amostras não ser difícil, pode ser um trabalho mais desafiador chegar em um polimento perfeito, com a remoção de todos os riscos. Além disso, os ataques necessários para dar clareza a microestrutura e os grãos são distintos: recomenda-se misturas de cloreto férrico, ácido clórico e água ou etanol, ou então baseados em sulfato de amônio.

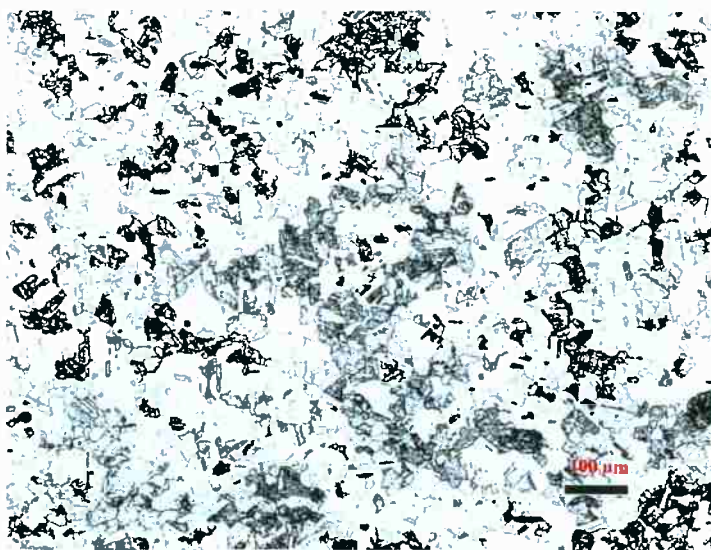
Figura 18 - Imagens de difração de elétrons de óxido de cobre para: (a) amostra de CuO; (b) amostra com recozimento a vácuo a 450°C; (c) amostra com recozimento a vácuo a 680°C. Recozimento a vácuo com taxa de aquecimento de 15W/min ^[21]



2.6 Microscopia do cobre metálico

Vander Voot ^[22] destaca que apesar da preparação das amostras não ser difícil, pode ser um trabalho mais desafiador chegar em um polimento perfeito, com a remoção de todos os riscos. Além disso, os ataques necessários para dar clareza a microestrutura e os grãos são distintos: recomenda-se misturas de cloreto férrico, ácido clórico e água ou etanol, ou então baseados em sulfato de amônio.

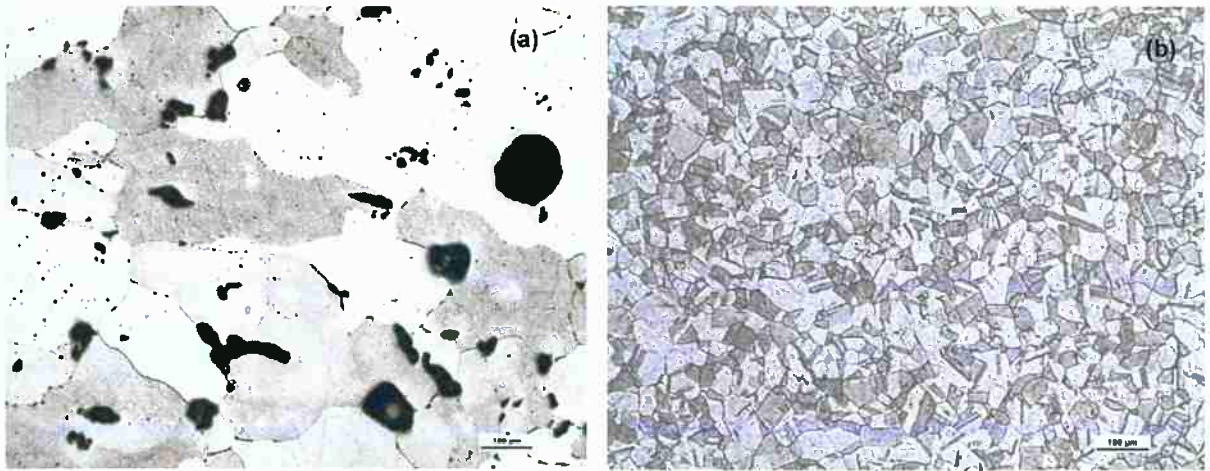
Figura 19 - Microestrutura de cobre metálico, após ataque com hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio ^[23]



Um exemplo de microestrutura obtida seguindo as técnicas está exemplificado na Figura 19.

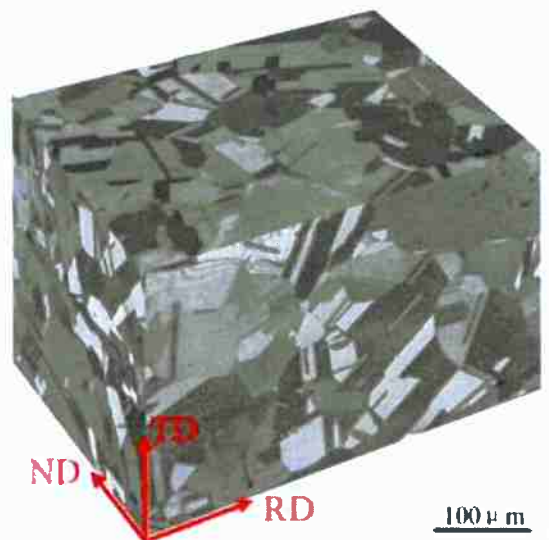
Konecná et al ^[24] estudou a microestrutura do cobre após passar por processos mecânicos. A fundição do cobre é dificultada pelo encolhimento que ocorre durante a solidificação, resultando em porosidades, como observado na Figura 20 (a). A microestrutura é formada por grãos não uniformes e de tamanhos variados. Já o processo de forjamento resulta em uma microestrutura com grãos poliédricos uniformes e com tamanhos similares, como observado na Figura 20 (b).

Figura 20 - Microestrutura do cobre após fundição (a) e após forjamento (b) [24]



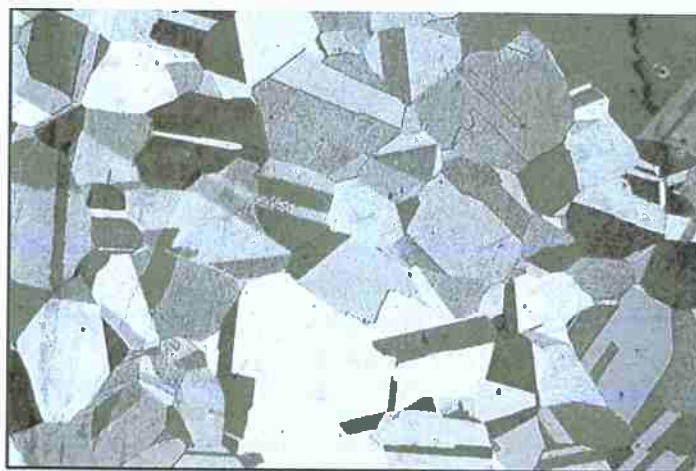
Song et al [25] também estudou, via microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, os grãos de cobre metálico puro. A amostra analisada possui 5800 μm de espessura. O cobre puro analisado apresenta característica de grãos equiaxiais com tamanho médio de aproximadamente 60 μm , como observado na Figura 21.

Figura 21 - Microscopia ótica da amostra de cobre puro obtida por Song et al, observando grãos equiaxiais [25]



A mesma observação sobre o comportamento dos grãos também foi realizada por Hasegawa et al [26]. Cobre puro recozido foi observado em microscopia ótica, identificando grãos equiaxiais, de tamanho médio de 80 μm e com orientações aleatórias. Além disso, também foi observada a presença de grãos gêmeos, como observado na Figura 22.

Figura 22 - Microscopia ótica da amostra de cobre puro obtido com recozimento. Também são observados grãos equiaxiais ^[26]



200μm

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Para a preparação dos briquetes analisados foi utilizado um pó de óxido de cobre (II) – óxido cúprico, de peso molecular 79,55 u. A composição, especificado pelo fornecedor, é:

Tabela 2 - Composição do óxido de cobre utilizado, garantida pelo fornecedor.

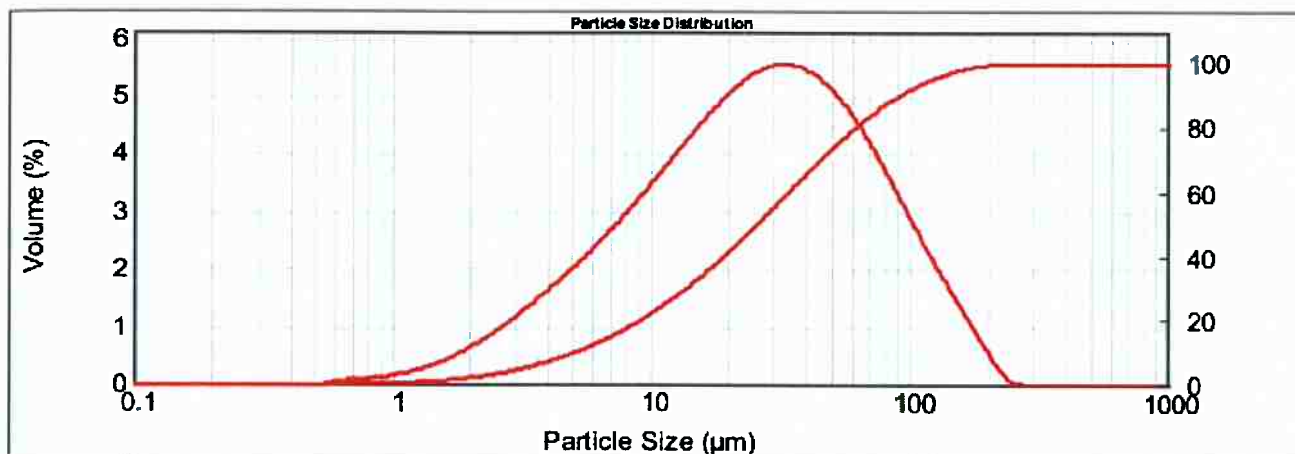
| CuO | Cloreto (Cl) | Sulfato (SO4) | Cálcio (Ca) | Ferro (Fe) | Potássio (K) | Sódio (Na) |
|-------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| Mín: 99% | Máx: 0,005% | Máx: 0,025% | Máx: 0,01% | Máx: 0,05% | Máx: 0,02% | Máx: 0,05% |

Para complementar as informações sobre o material utilizado, foi realizada Análise Granulométrica por Espalhamento de Luz Laser de Baixo Ângulo, no Laboratório de Caracterização Tecnológica, no departamento de Engenharia de Minas e Petróleo na Escola Politécnica – USP. O equipamento usado foi o Hydro 2000 UM, o meio dispersante foi água deionizado, a velocidade da bomba foi 2500 rpm e o ultrassom foi por 1 minuto. O resultado de análise de tamanho de partículas está apresentado na Tabela 3, e a distribuição está especificada na Figura 23. O cálculo de área superficial específica é feito considerando que a amostra é formada por esferas.

Tabela 3 – Valores encontrados na análise de distribuição de tamanho de partículas

| Parâmetro | Valor medido |
|-----------------------------|-------------------------|
| Concentração | 0,0138 %Vol |
| Área superficial específica | 0,491 m ² /g |
| Span | 3,289 |
| d(10%) | 5,216 µm |
| d(50%) | 26,071 µm |
| d(90%) | 90,958 µm |

Figura 23 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra de pó de óxido de cobre



O resultado completo da análise de tamanho de partículas está apresentado no ANEXO A – Resultado de Distribuição de Tamanho de Partículas.

Como agente redutor, foi utilizado carvão vegetal fornecido pelo laboratório.

As amostras preparadas foram aquecidas num forno Grion existente no Hall Tecnológico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica – USP.

3.2 Métodos de preparo de amostras

Os métodos utilizados para produzir as amostras podem ser separados em dois grandes grupos: amostras com massa de óxido fixa e que permaneceram por tempos diferentes no forno (Grupo 1 – G1) e amostras com massa fixa que permaneceram um tempo fixo e prolongado no forno (Grupo 2 – G2).

3.2.1 Métodos utilizados para produção das amostras para análise da evolução de microestrutura durante a redução direta (Grupo 1)

Para preparação dessas amostras, foi utilizado o pó de óxido de cobre caracterizado no item 3.1.

Utilizou-se uma massa fixa de óxido de cobre que foi misturada com uma porcentagem de massa de água. A água é utilizada para permitir a melhor homogeneização do pó de óxido de cobre.

Após a mistura, a massa foi prensada em uma prensa hidráulica de matriz cilíndrica com pressão de 10 toneladas, formando os briquetes, cuja características estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Características dos briquetes utilizados no Grupo 1.

| Briquete | % em massa de água utilizada | Massa após prensagem (g) | Diâmetro do briquete (mm) | Altura do briquete (mm) | Densidade do briquete (g/cm³) |
|-----------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| G1.1 | 10% | 50 | 30,5 | 18,82 | 3,63 |
| G1.2 | 10% | 50 | 30,5 | 17,5 | 3,91 |
| G1.3 | 9% | 50 | 30,5 | 19,1 | 3,58 |
| G1.4 | 9% | 50 | 30,5 | 17,6 | 3,88 |

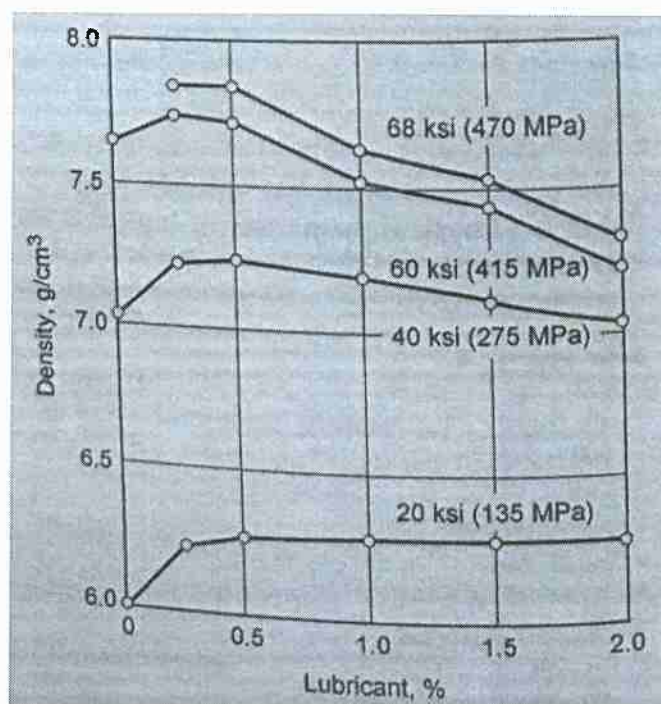
A balança utilizada para realização do experimento estava na dimensão de quilogramas, apresentando, portanto, uma impressão em relação às medidas necessárias, que estão em gramas. Por esse motivo, as amostras apresentam massas medidas semelhantes.

A densidade aparente dos briquetes de óxido de cobre II foi calculada a partir da geometria da amostra, considerando um briquete cilíndrico, e tem valor médio de $3,75 \pm 0,16 \text{ g/cm}^3$. Esse valor é 40% menor que o estabelecido pela IUPAC ($6,31 \text{ g/cm}^3$), sendo que essa diferença é ocasionada principalmente pela elevada presença de poros no briquete, uma vez que a prensagem hidráulica não foi suficiente para removê-los.

Geralmente, para atingir graus de compactação adequados para diversas aplicações, como escovas de metal-grafite e equipamentos de fricção, que são entre 80 e 90% da densidade teórica, é necessário aplicar outros processos de compactação mais efetivos, como pressão isostática a quente (HIP) e forjamento a quente. A eficiência da densificação depende de diversas variáveis de processo, como pressão de compactação, características do pó, tipo e quantidade de lubrificantes, etc ^[27]. A

influência do lubrificante e da pressão da compactação está exemplificada na Figura 24.

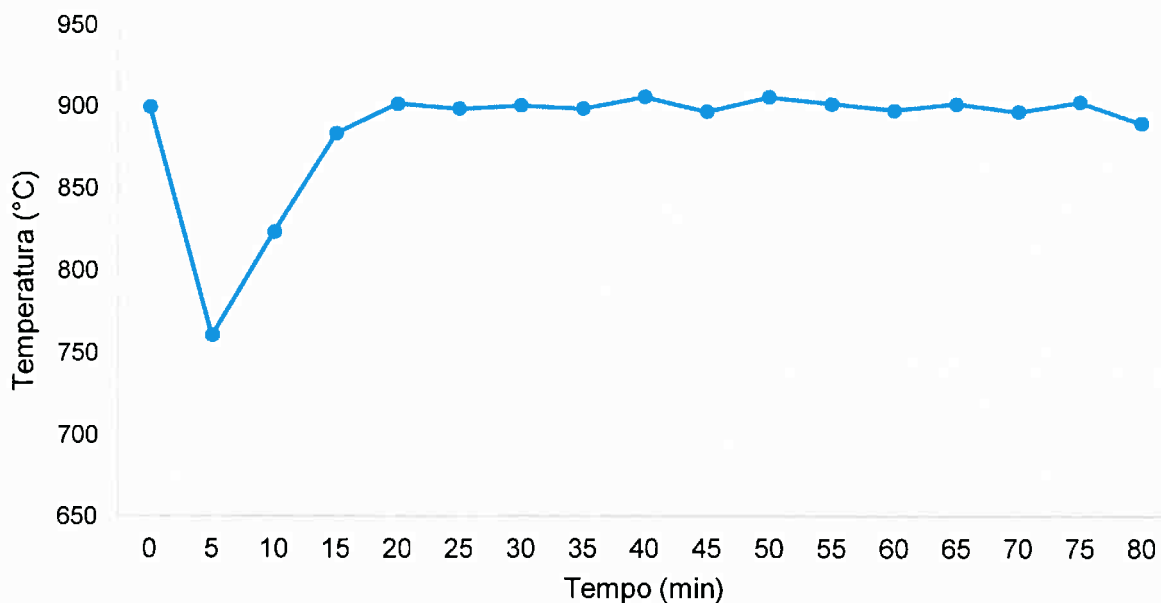
Figura 24 - Densidade do compacto como função da % de lubrificante para várias pressões de compactação ^[27]



Com os briquetes prontos, foram preparados quatro cadinhos cheios de carvão vegetal, sendo que os briquetes ficaram no centro, com carvão cobrindo toda sua área externa, como forma de garantir disponibilidade total de agente redutor, para que não fosse um fator limitante da redução. Os cadinhos foram vedados com argila e colocados no forno pré-aquecido a 900°C.

A temperatura do forno foi observada e anotada a cada 5 minutos e a evolução está representado na Figura 25.

Figura 25 - Evolução da temperatura do forno ao longo do tempo



Inicialmente, ao inserir as amostras no forno, ocorre uma variação brusca de temperatura pela presença de corpos com temperatura muito inferior. O forno, então, leva cerca de 20 minutos para estabilizar novamente na temperatura de 900°C. Essa temperatura é ideal, pois permite que as reações necessárias ocorram de forma termodinamicamente favorável, permitindo a transformação de carbono sólido em monóxido de carbono, e a posterior redução do óxido de cobre em cobre metálico através desse gás.

As amostras, então, foram retiradas em tempos diferentes, com um intervalo de 15 minutos entre cada, contabilizados a partir da estabilização da temperatura do forno, aos 20 minutos. No momento de retirada das amostras ocorreu um processo de têmpera, ou seja, um resfriamento brusco, para garantir a manutenção da microestrutura. Suas dimensões foram medidas e estão apresentadas na Tabela 5.

3.2.2 Métodos utilizados para produção das amostras para análise da capacidade de redução – Grupo 2

Para preparação dessas amostras, também foi utilizado o pó de óxido de cobre caracterizado no item 3.1.

Utilizou-se uma massa fixa de óxido de cobre, que também foi misturada com uma porcentagem de massa de água. A massa utilizada permaneceu por um tempo fixo e

grande o suficiente para avaliar a possibilidade de redução completa do óxido de cobre. O briquete permaneceu por 24 horas no forno à 900°C.

A expectativa do trabalho era realizar o trabalho experimental em 3 briquetes, com massas respectivas de 25g, 50g e 75g para avaliar a influência da altura do briquete na capacidade de redução. No entanto, após duas tentativas, somente a amostra de 50g não colapsou no forno, permanecendo intacta e permitindo a análise.

Os dados da amostra, após prensagem em matriz cilíndrica estão apresentados na Tabela 5

Tabela 5 - Características dos briquetes utilizados no Grupo 2.

| Briquete | % em massa de água utilizada | Massa após prensagem (g) | Diâmetro do briquete (mm) | Altura do briquete (mm) |
|----------|------------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|
| G2.1 | 8% | 50 | 30,15 | 20,20 |

A densidade inicial aparente do óxido de cobre, também calculada via geometria, é de 3,46 g/cm³, o que é 45% inferior que a densidade do óxido de cobre segundo a IUPAC (6,31 g/cm³), o que é explicado pelo fato da amostra ser extremamente porosa.

Após o tempo de 24hrs, a amostra foi retirada do forno e passou por um processo de têmpera, com resfriamento rápido em água.

3.3. Métodos de caracterização das amostras

Após a produção, as amostras foram cortadas perpendicularmente no meio e passaram por um preparo metalográfico, incluindo lixamento (com lixas de 100, 200, 400, 600 e 1200 mesh) e polimento com pasta de diamante de 1 µm, 3 µm e 6 µm.

Então, foram atacadas com ácido nítrico HNO₃ 33%, como recomendado por Butts [28]. A solução para ataque químico foi preparada no laboratório utilizando ácido nítrico 50% e água destilada na proporção de 1:1.

Posteriormente, foram analisadas em microscópio óptico – utilizando os aumentos de 50x, 100x, 200x e 500x; em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X (EDS), possibilitando a caracterização da microestrutura. A

tensão de aceleração utilizada foi de 20,0kV, o que pode influenciar no resultado do EDS, principalmente no resultado de elementos leves, como o oxigênio.

4. Resultados e discussões

4.1 Resultados e discussões – Grupo 1

Neste item, vamos discorrer sobre os resultados obtidos nas amostras preparadas com tempos de redução diferente, observando principalmente a evolução da microestrutura entre elas, a frente de redução e o impacto do tempo. É possível analisar a evolução da camada reduzida, pois o corte perpendicular realizado evidencia essa característica.

Após retirada do forno, todas as amostras foram pesadas e tiveram suas dimensões medidas. Os dados estão Tabela 6.

Tabela 6 - Dados dos briquetes do Grupo 1 após redução no forno

| Briquete | Tempo no forno (min) | Massa final (g) | Diâmetro final (*) (mm) | Altura final (*) (mm) | Densidade final (g/cm ³) |
|-------------|-------------------------|--------------------|----------------------------|--------------------------|---|
| G1.1 | 35 | 40 | 26,55 | 16,40 | 4,40 |
| G1.2 | 50 | 35 | 25,04 | 15,06 | 4,72 |
| G1.3 | 65 | 35 | 25,32 | 16,09 | 4,32 |
| G1.4 | 80 | 35 | 25,38 | 14,70 | 4,70 |

(*) Os valores apresentados são as médias obtidas a partir de medidas em diferentes possíveis dos briquetes.

A redução de massa observada está relacionada a perda de oxigênio na forma de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) pela redução carbotérmica. A densidade aparente, calculada a partir da geometria, após a redução foi em média de $4,54 \pm 0,20$ g/cm³. Não é possível, inicialmente, comparar com valores da literatura, pois a amostra apresenta uma fração não reduzida, e essa densidade é, portanto, a média entre o óxido de cobre e o cobre metálico.

Como análise inicial, as amostras foram observadas e fotografadas a olho nu, e o resultado está na Figura 26.

Figura 26 - Fotografias do corte perpendicular realizado nas amostras após exposição ao forno. (a) amostra G1.1 – 35 minutos no forno; (b) amostra G1.2 – 50 minutos no forno; (c) amostra G1.3 – 65 minutos no forno; (d) amostra G1.4 – 80 minutos no forno. Destaque para a trinca na amostra G1.4 que apresenta característica de ter sido formada durante a redução



É possível identificar a presença de diversas trincas dentro do cobre metálico e também no óxido de cobre original. As trincas presentes no óxido de cobre são originadas principalmente da perda de água que foi utilizada para consolidação durante a prensagem com a elevação da temperatura. Já as trincas no cobre metálico podem ter duas origens: formadas durante o processo de têmpera ou formadas durante a redução no forno.

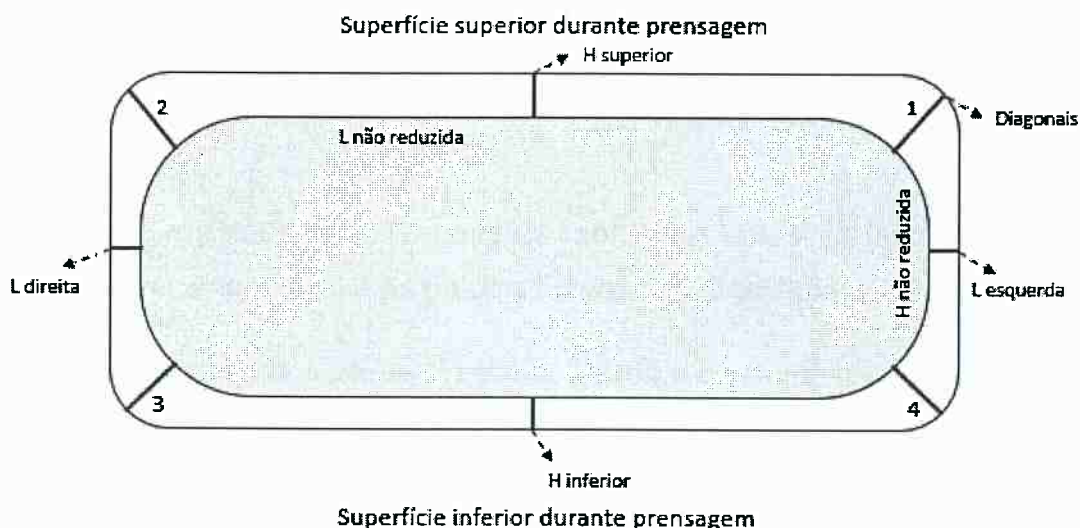
A partir de observação na Figura 26, a maioria das trincas são resultantes do processo de têmpera, uma vez que elas estão localizadas em diversas regiões do metal e não estão associadas a uma região de redução atípica. No entanto em uma trinca na amostra G1.4, destacada pela seta na Figura 26 (d), é possível concluir que ocorreu durante o processo de redução. Essa conclusão é possível pois na região em volta da trinca observa-se um crescimento atípico do cobre metálico reduzido, o que indica que, como a trinca ocorreu antes da redução, ela permitiu a entrada de gases no óxido

de cobre e uma nova frente de redução. A região em questão vai ser melhor analisada no item 4.1.1 com o aumento permitido pelo microscópio ótico.

Com a observação a olho nu também é possível identificar um padrão entre todas as camadas reduzidas: na parte superior do briquete os cantos apresentam-se arredondados, ou seja, a redução nas extremidades foi mais intensa, criando uma área com maior presença de cobre metálico. Esse comportamento é explicado pela mecânica de formação dos briquetes. A força aplicada pela prensa hidráulica para densificação não é homogênea, ocasionando que as regiões mais superficiais e mais centrais recebam maior carga e conseqüentemente possuem maior densificação. Assim, as regiões dos cantos são menos densas e conseqüentemente permitem a melhor entrada de gases, aumentando as reações de redução nessa área.

Através de uma nova observação dessas regiões com o aumento permitido pela lupa macroscópica é possível identificar e quantificar a camada reduzida em cada uma dessas amostras e observar a evolução da camada reduzida através do tempo. As medidas foram tomadas de acordo com as medidas esquematizadas na Figura 27.

Figura 27 - Representação esquemática das medidas obtidas nas amostras



As imagens, cujo estão destacadas as medições estão exemplificadas no ANEXO B e as medidas indicadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Medidas obtidas via lupa macroscópica em relação a região reduzida

| Briquete | H _{superior} (mm) | H _{inferior} (mm) | L _{direita} (mm) | L _{esquerda} (mm) | Diagonal 1 (mm) | Diagonal 2 (mm) | Diagonal 3 (mm) | Diagonal 4 (mm) |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| G1.1 | 2,12 | 2,18 | 2,49 | 2,48 | 5,79 | 4,06 | 3,40 | 3,09 |
| G1.2 | 1,89 | 2,10 | 3,59 | 3,53 | 5,43 | 5,44 | 3,70 | 3,70 |
| G1.3 | 2,80 | 2,93 | 3,04 | 3,50 | 6,52 | 6,13 | 4,90 | 5,21 |
| G1.4 | 3,51 | 3,18 | 3,08 | 2,70 | 7,49 | 5,12 | 4,27 | 3,97 |

Como identificado na Figura 27, as medidas das diagonais 1 e 2, que são referenciadas como na superfície superior durante a prensagem, são relativamente maiores que as outras diagonais.

O cálculo da área reduzida é realizado de acordo com as medidas da e de acordo com a seguinte equação:

Equação 1 - Cálculo da área reduzida

$$A = L_{\text{não reduzida}} * (H_{\text{superior}} + H_{\text{inferior}}) + \\ H_{\text{não reduzida}} * (L_{\text{direita}} + L_{\text{esquerda}}) + \\ (\sum \text{diagonais})^2 * \frac{\pi}{4}$$

A aproximação realizada considera que os cantos das amostras (esquematizados na Figura 27) representam ¼ da área de uma esfera cujo diâmetro é a medida dos cantos.

Com as medidas obtidas é possível estimar a área e o volume reduzidos da amostra. Com esses valores e com os dados mássicos, estima-se a porcentagem de reação. Os dados de reação estão indicados na Tabela 8.

Tabela 8 - Dados de área reduzida e porcentagem de redução calculados a partir da Equação 1 e das medidas da Tabela 8

| Briquete | Área após redução (*) (mm ²) | Área reduzida (**) (mm ²) | % redução |
|----------|---|--|-----------|
| G1.1 | 435,46 | 208,73 | 48% |
| G1.2 | 376,90 | 218,19 | 58% |
| G1.3 | 407,44 | 278,36 | 68% |
| G1.4 | 373,09 | 268,70 | 72% |

(*) Área após redução: calculada como diâmetro x altura (dados da Tabela 5).

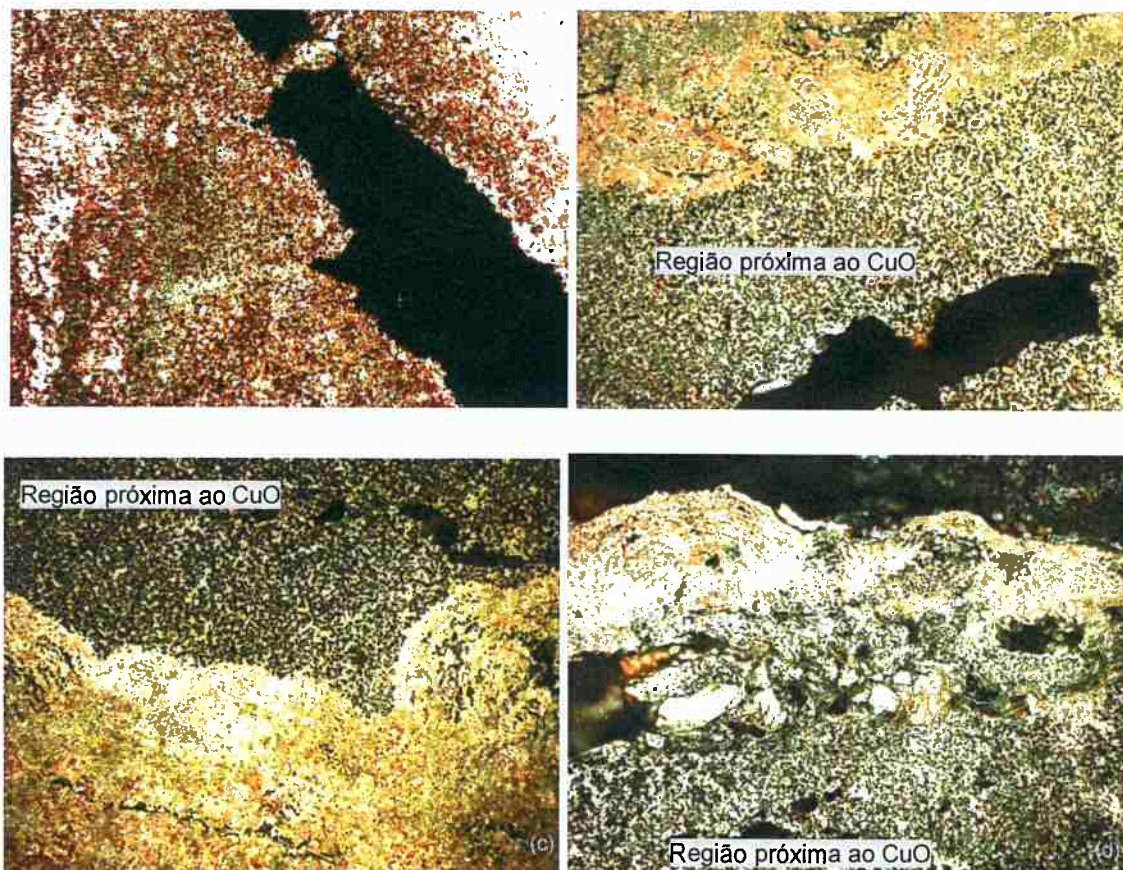
(**) Área reduzida: calculada segundo Equação 1.

Como esperado, a porcentagem de área reduzida aumenta com o tempo, o que evidencia que não ocorre interrupção da redução, seja pela sinterização das amostras ou pela ausência de agente redutor.

4.1.1 Microscopia ótica

A microscopia ótica das amostras foi feita antes do ataque para identificar a presença de porosidade ou incrustações no cobre metálico. As imagens abaixo – Figura 28 – foram obtidas nas amostras com aumento de 100 vezes.

Figura 28 - Microscopia ótica das amostras com aumento de 100x. (a) amostra G1.1 – 35 minutos no forno; (b) amostra G1.2 – 50 minutos no forno; (c) amostra G1.3 – 65 minutos no forno; (d) amostra G1.4 – 80 minutos no forno



Segundo a observação, identificou-se elevada porosidade em todas as amostras. A existência dessa grande porosidade pode ser explicada pela grande diferença de densidade entre a matéria prima (óxido de cobre II, densidade calculada de $3,75 \pm 0,16 \text{ g/cm}^3$) e o produto (cobre metálico, densidade calculada de $4,54 \pm 0,20 \text{ g/cm}^3$). Essa transformação ocorrida durante a redução ocasiona um elevado aumento de densidade, e consequentemente um aumento de espaços vazios, que são traduzidos em poros.

No entanto, essa porosidade varia conforme percorremos as regiões das amostras: as regiões mais próximas do pó, ou seja, que reduziram posteriormente, apresentam maior porosidade, como pode ser destacado na Figura 28 (b), (c) e (d).

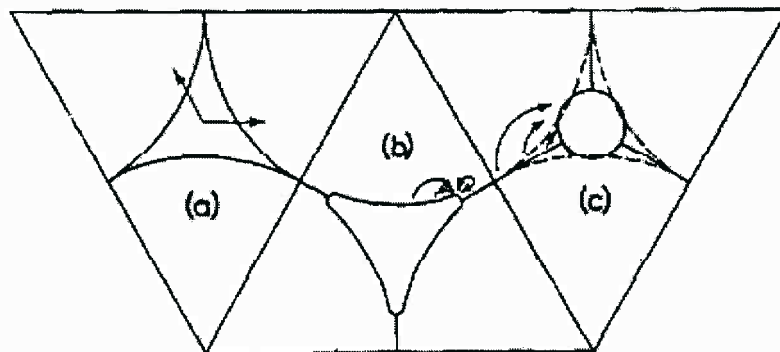
Essa diferença de porosidade pode ser explicada por dois motivos principais:

- Como já mencionado, no momento da formação dos briquetes, a força aplicada pela prensa hidráulica para densificação não é homogênea, causando maior

densificação da região superficial e central. Esse motivo, além de contribuir para maior redução nos cantos da amostra, também ocasiona o comportamento de diferença de densidades, em que a região central da amostra que recebeu menos carga apresenta maior porosidade.

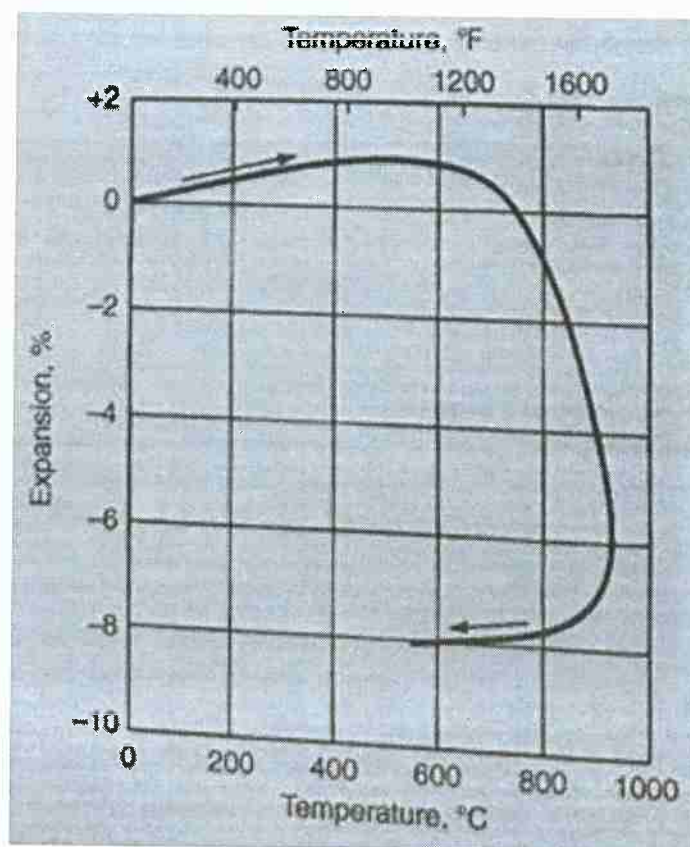
- Depois da redução formando cobre metálico, ocorre a sinterização, e por esse motivo as regiões que reduziram primeiramente, tiveram um maior tempo para sinterizar e estão com menos poros. Como estudado por Alexander et al ^[29], a sinterização do cobre em alta temperatura ocorre primeiramente por mecanismos de difusão em volume, exemplificado na Figura 29. A presença de superfícies livres e contornos de grãos operam como sumidouros que facilitam a sinterização.

Figura 29 - Vistas esquemáticas dos fluxos de difusão de volume. a) antes da sinterização, (b) poro no estágio inicial de difusão e (c) esferoidização do poro ao final [29]



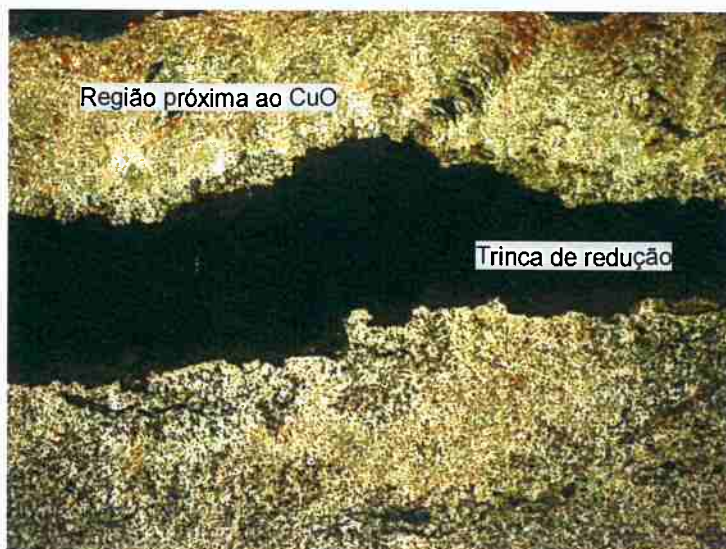
Além disso, segundo ASM Specialty Handbook: Copper and Copper Alloys ^[27], já ocorre sinterização do cobre em temperaturas entre 840-900°C para tempos entre 12-45 minutos. O comportamento durante a sinterização está exemplificado na Figura 30: no estágio inicial, conforme a temperatura aumenta, ocorre expansão, mas quando a sinterização inicia, ocorre redução, atingindo o máximo na temperatura de sinterização. No entanto, durante o resfriando, ocorre novamente uma expansão.

Figura 30 - Mudança de dimensão durante a sinterização para pó de cobre prensado a 138 MPa [27]



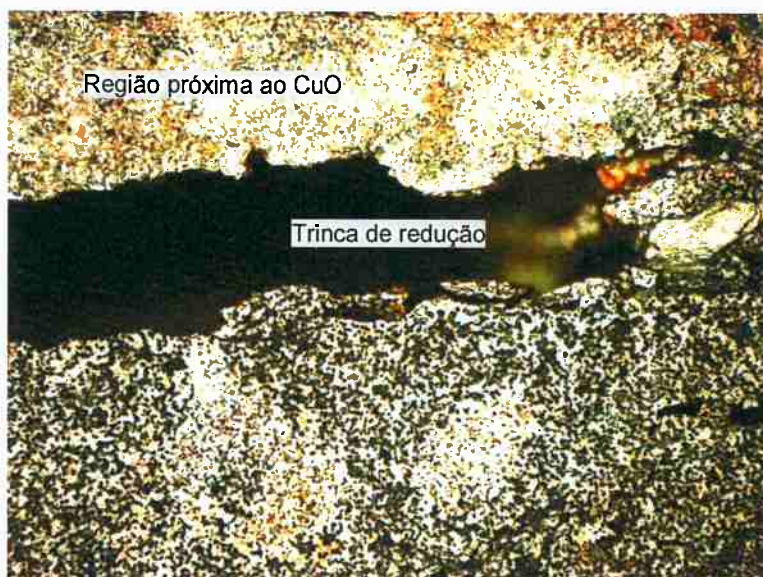
Outra região importante a ser observada em microscópio ótico é a trinca de redução observada na amostra G1.4.

Figura 31 - Microscopia ótica, com aumento de 50x vezes, na amostra G1.4 com destaque a trinca de redução



Com o aumento de 50x na proximidade da trinca, na Figura 31, foi possível identificar um comportamento diferente daqueles identificados nas imagens da Figura 28: a região mais próxima ao óxido de cobre apresenta porosidade inferior em relação a região mais distante. Com aumento de 100 vezes, na Figura 32, essa propriedade ficou mais visível.

Figura 32 - Microscopia ótica, com aumento de 100 vezes, na amostra G1.4 com destaque a trinca de redução

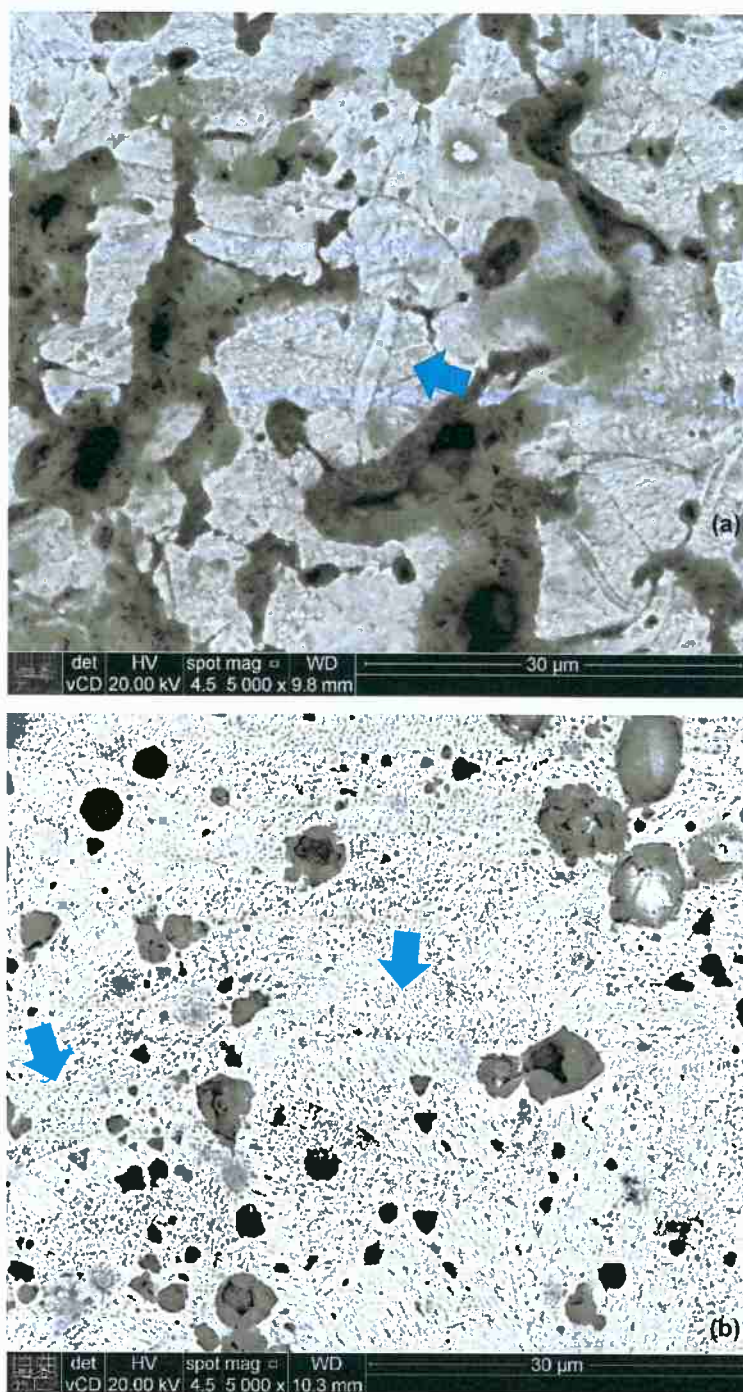


Esse comportamento aparentemente controverso pode ser explicado pelo fato dessa trinca ter criado diversas frentes de redução, que podem inclusive competir entre si. A entrada de gás reagente pela trinca permite que as regiões mais interiores reduzam ao mesmo tempo que as exteriores. A região que está exposta a diversas frentes de reação (através da trinca e através da superfície livre) apresenta maior porosidade, uma vez que a maior efetividade de reação produz uma maior contração de volume.

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A observação em microscopia eletrônica de varredura foi realizada após ataque químico. Nesta seção vamos apresentar somente os resultados obtidos para as amostras G1.2 e G1.4, que ficaram 50 e 80 minutos, respectivamente, no forno. Em razão da dificuldade de realizar o ataque de forma satisfatória nas amostras, somente encontrou-se bons resultados para serem analisados nessas duas amostras.

Figura 33 - MEV realizado com aumento de 5.000x, após ataque com ácido nítrico 30%, com destaque para estrutura de macla na região reduzida. (a) amostra G1.2; (b) amostra G1.4



Para as duas amostras, explicitada na Figura 33, não é possível identificar os contornos de grãos, uma vez que o ataque químico realizado na amostra é dificultado pela presença de regiões oxidadas. No entanto, observa-se uma estrutura semelhante a uma macla, que está indicada pelas setas. Essa estrutura aparenta ser típica de cobre metálico, pois também é encontrada em outras regiões da amostra G1.2.

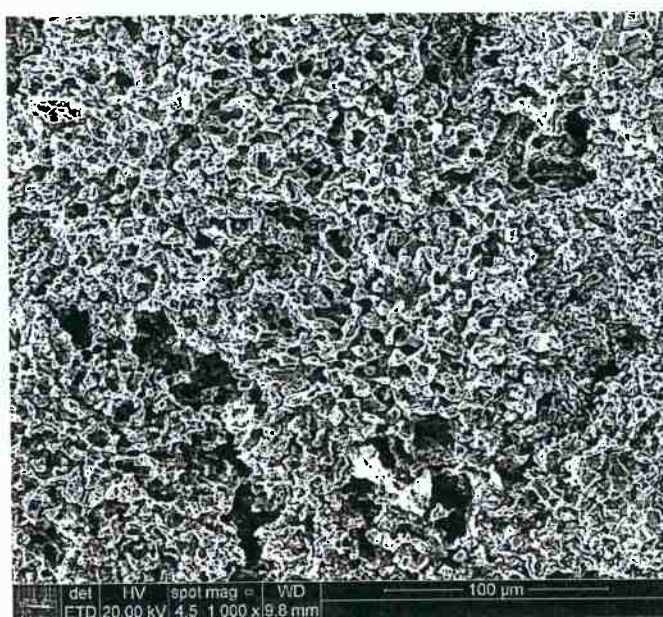
Figura 34 - MEV da amostra G1.2 com aumento de 4000x. Destaque para estrutura de macia observada na região reduzida, após ataque com ácido nítrico 30%



A região observada está localizada na fronteira com o óxido de cobre e, portanto, foi uma das últimas a sofrer redução. Também é possível observar as estruturas de macla. Além disso, os grãos de cobre estão bem segregados entre si, o que indica que cada grão de óxido de cobre deu origem a um grão de cobre metálico, e nesse estágio da redução eles ainda não sinterizaram, formando uma estrutura única.

Observa-se também a região não reduzida.

Figura 35 - MEV da amostra G1.2 na região do óxido de cobre com aumento de 1000x

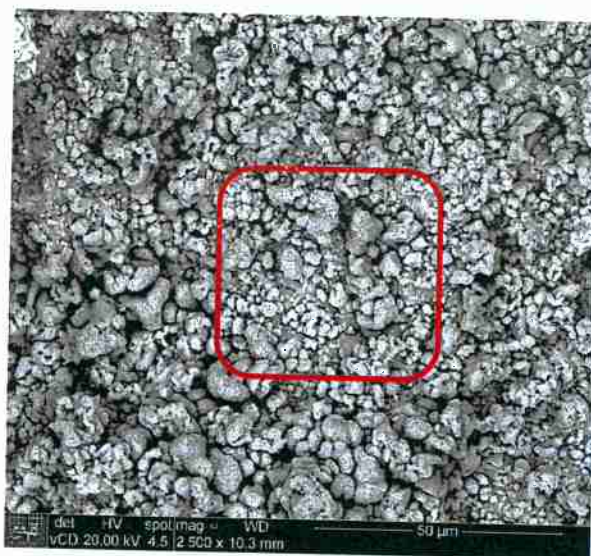


No óxido de cobre que não sofreu redução, observamos na Figura 35 que a amostra porosa sofreu sinterização, já que é possível observar ligações entre os grãos. Entende-se que o mesmo modelo que sinterização observada para o cobre metálico e destacado no item 4.1.1 também ocorreu para a matriz de óxido de cobre.

4.1.3 Espectroscopia de Raios X por dispersão de energia (EDS)

O EDS foi realizado tanto na região completamente reduzida, para confirmar a presença de cobre metálico puro, como na região não-reduzida, para confirmar a composição determinada pelo fornecedor. Para isso, a amostra G1.4 foi analisada em EDS em dois locais diferentes: no centro, não reduzido, e na borda reduzida.

Figura 36 - Área do óxido de cobre selecionada para observação em EDS - Amostra G1.4. Aumento de 2.500x

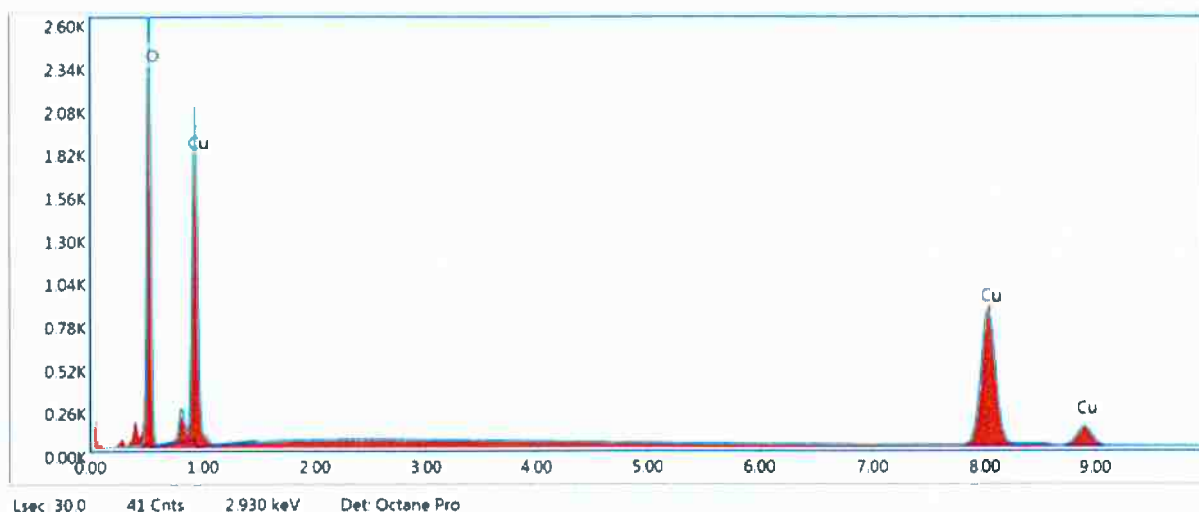


A Figura 36 representa uma região no centro da amostra. O resultado do EDS para a região selecionada está exposto na Tabela 9 e na Figura 37.

Tabela 9 - Resultado de EDS para a região identificada na figura 36 (amostra G1.4 – óxido de cobre)

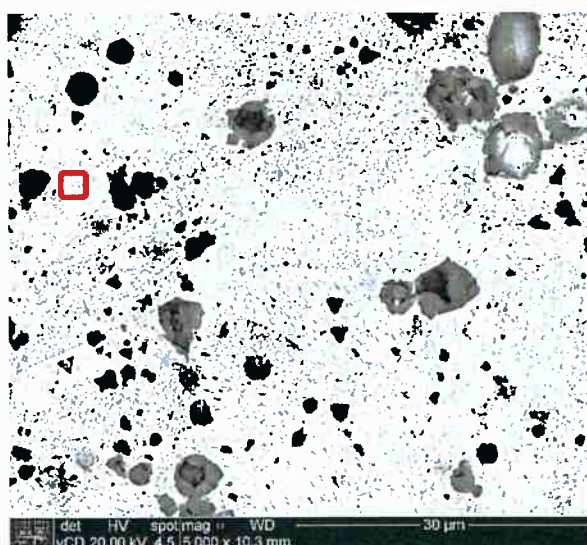
| Elemento | Peso % | Átomos % |
|----------|--------|----------|
| O K | 32,80 | 65,97 |
| Cu K | 67,20 | 34,03 |

Figura 37 - Resultado do EDS da região identificada na Figura 36 (amostra G1.4 – óxido de cobre)



De acordo com as composições garantidas pelo fornecedor, explicitadas na Tabela 2, a porcentagem de CuO é 99%. Os outros elementos, por estarem em quantidades muito reduzidas, não são detectadas pelo EDS. A porcentagem elevada de oxigênio em relação ao cobre indica que possivelmente existem outras formas de óxido de cobre, que alteram a proporção de 1:1 em nível atômico, esperada para o CuO. Para as outras amostras do mesmo grupo, o resultado foi semelhante, e por esse motivo não está sendo apresentado.

Figura 38 - Área do cobre reduzido selecionada para observação em EDS - Amostra G1.4. Aumento de 5.000x

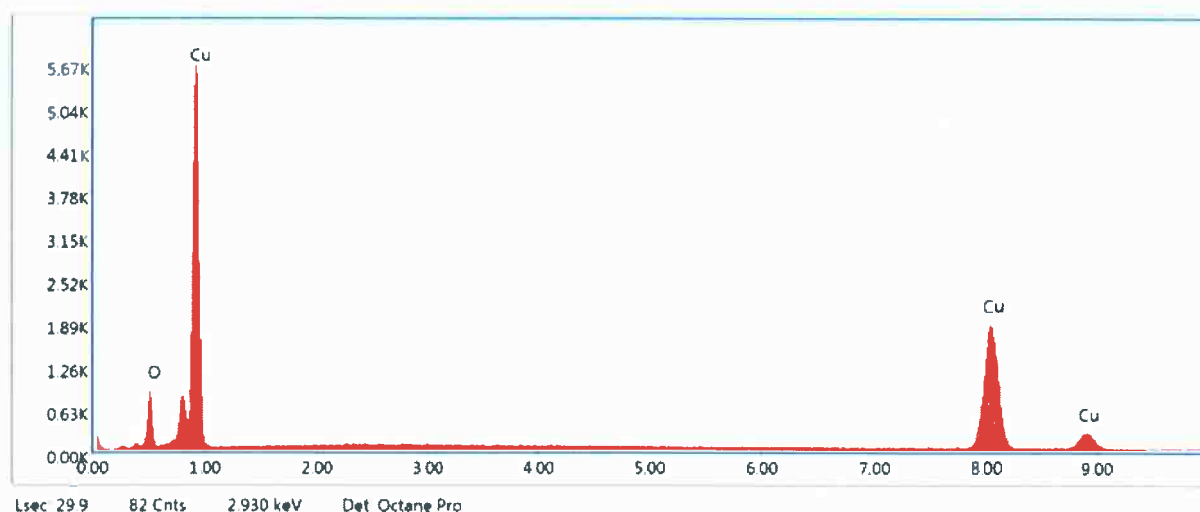


Agora, analisando a área reduzida em cobre metálico, destacada na Figura 38, temos a composição explicitada na Tabela 10 e na Figura 39.

Tabela 10 - Resultado de EDS para a região identificada na Figura 38 (amostra G1.4 - cobre metálico)

| Elemento | Peso % | Átomos % |
|----------|--------|----------|
| O K | 8,60 | 27,20 |
| Cu K | 91,40 | 72,80 |

Figura 39 - Resultado do EDS da região identificada na Figura 38 (amostra G1.4 - cobre metálico)



A presença de oxigênio no resultado do EDS pode ser explicada por três motivos principais:

- pela irregularidade da amostra, extremamente porosa e não homogênea: mesmo na região da borda, onde visualmente entende-se que ocorreu redução completa, ainda existe a presença de óxidos. Segundo a proporção encontrada na Tabela 10, entende-se que possivelmente esse óxido encontra-se na forma de Cu_2O .
- oxidação do cobre: o intervalo de tempo entre a finalização da parte experimental (e obtenção do cobre) e a realização do ensaio de MEV e EDS foi relativamente alto, o que pode ter ocasionado oxidações pontuais na amostra que dificultam a análise do resultado.
- falta de confiabilidade do EDS para elementos muito leves quando a tensão de aceleração é elevada (20kV). Essa tensão é ideal para medição de cobre, que tem um peso molecular elevado, mas é responsável por superexcitar os átomos de oxigênio.

Da mesma forma como ocorreu para a região não reduzida, os resultados obtidos para as outras amostras do mesmo grupo foram semelhantes, e por isso não estão sendo explicitados.

4.2 Resultados e discussões – Grupo 2

Neste item, vamos discorrer sobre os resultados obtidos na amostra preparada com um tempo longo de reação, observando a microestrutura final obtida e o impacto do tempo de reação.

Os dados obtidos após a redução estão apresentados na Tabela 11 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** abaixo:

Tabela 11 - Dados do briquete do Grupo 2 após redução

| Briquete | Tempo no forno (min) | Massa final (g) | Diâmetro final (mm) | Altura final (mm) |
|----------|-------------------------|--------------------|------------------------|----------------------|
| G2.1 | 1.440 | 30 | 22,95 | 15,50 |

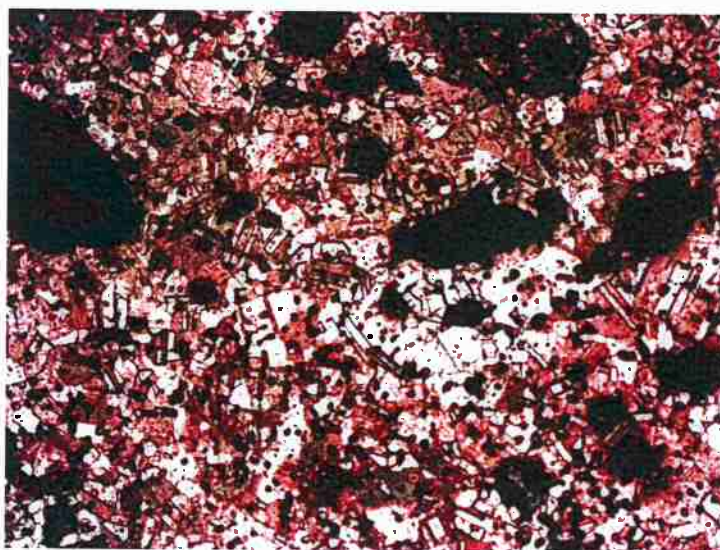
Após a redução, a densidade final $4,68 \text{ g/cm}^3$, 34% superior a densidade inicial. Como a amostra obtida é somente cobre metálico, é possível comparar com os dados da IUPAC. Nesse caso, a densidade é 47% menor que os dados da literatura. Novamente, essa diferença é ocasionada pela presença de porosidade.

Observou-se uma completa redução, o que indica que em nenhum momento ocorreu a sinterização completa impedindo a entrada de gás nas regiões mais interiores do óxido e que a porosidade da amostra inicial contribuiu para isso. Com esse conhecimento, é possível concluir que existe a possibilidade de utilizar essa técnica para obtenção de produtos finais de cobre metálico a partir de manufatura aditiva.

4.2.1 Microscopia ótica

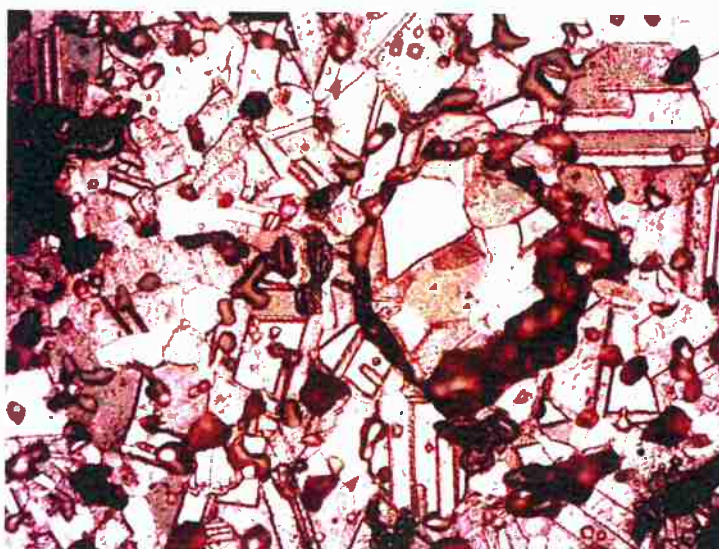
A amostra, após o ataque com ácido nítrico, foi observada com em microscopia ótica com diversos aumentos.

Figura 40 - Amostra G2.1 - totalmente reduzida - , após ataque com ácido nítrico 30%. Aumento de 100x



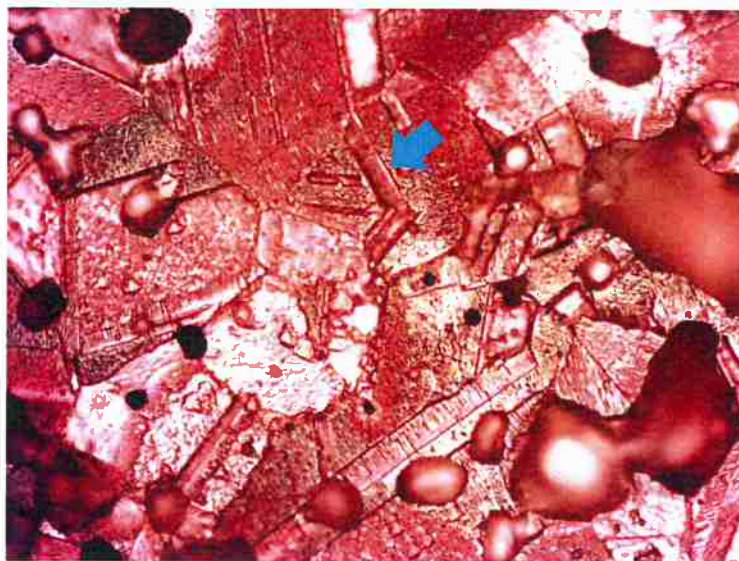
Na Figura 40 , apesar da grande quantidade de poros, é possível identificar a presença de grãos, também com comportamento equiaxial, como identificado por Song et al ^[25].

Figura 41 - Amostra G2.1 - totalmente reduzida - , após ataque com ácido nítrico 30%. Aumento de 200x



Com aumento de 200x na Figura 41, identifica-se um comportamento semelhante ao identificado por Hasegawa et al ^[26]: grãos equiaxiais e de distribuição aleatória. Pela presença intensa dos poros, não é possível encontrar um tamanho médio de grão e nem localizar a presença de grãos gêmeos.

Figura 42 - Amostra G2.1 - totalmente reduzida, após ataque com ácido nítrico 30%. Aumento de 500x



Com aumento de 500x, na Figura 42, além dos grãos já identificados anteriormente, também se destaca a presença de estruturas intragranulares, semelhantes a deformações por maclação, como está destacado. Essas regiões serão melhor observadas no MEV.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O resultado da microscopia eletrônica para a amostra G2.1 está exemplificado na figura abaixo:

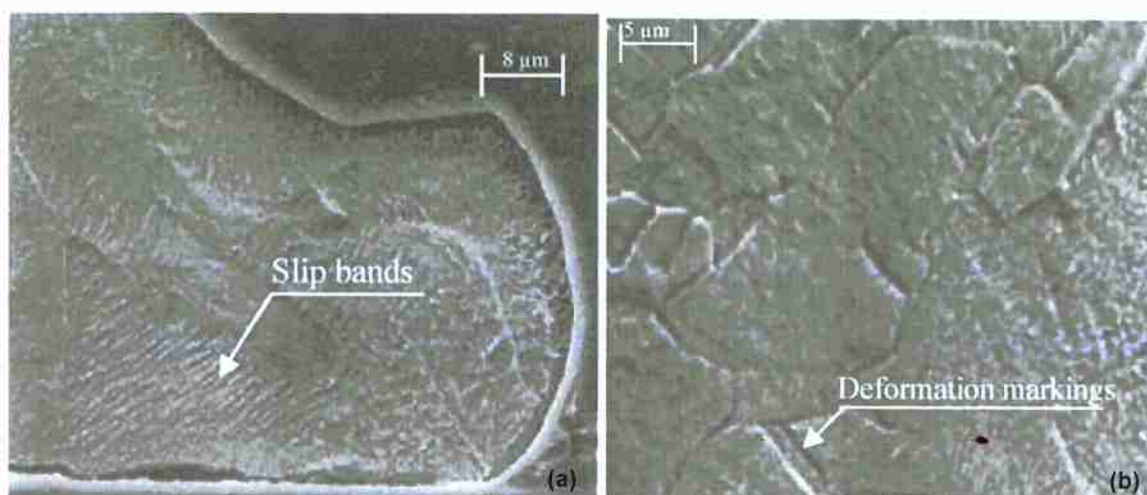
Figura 43 - MEV da amostra G2.1 com aumento de 1000x, após ataque com ácido nítrico 30%



Como destacado no item 4.2.1, a amostra apresenta na sua microestrutura estruturas semelhantes à maclas, como já encontrado nas amostras do grupo 1.

Murali et al ^[30] estudou a microestrutura de cobre metálico usado em circuitos integrados, quando submetido a energia ultrassônica e força de compressão a 200°C. Nessa situação, foi observada a presença de estruturas de macla e de deslizamento, igual na Figura 33 e na Figura 43.

Figura 44 - Amostras obtidas a partir do fio de cobre metálico. (a) MEV com destaque para as bandas de deslizamento; (b) MEV com destaque para as marcas de deformação ^[30]



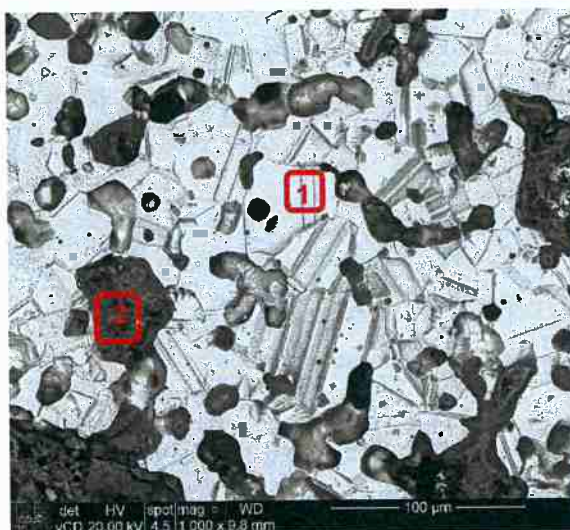
Como as estruturas obtidas na análise experimental são semelhantes às aquelas obtidas por Murali et al ^[30], conclui-se que durante o processo de redução, ocorreu também

deformações na amostra, que deixaram as marcas na estrutura. Essas deformações possivelmente são resultado da contração de volume durante a redução.

4.2.3 Espectroscopia de Raios X por dispersão de energia (EDS)

O EDS foi realizado na amostra com objetivo de confirmar a redução completa do óxido de cobre em toda a região, além de identificar a possível presença de corrosões e oxidações.

Figura 45 - Área do cobre reduzido selecionada para observação em EDS - Amostra G2.1. Aumento de 1.000x

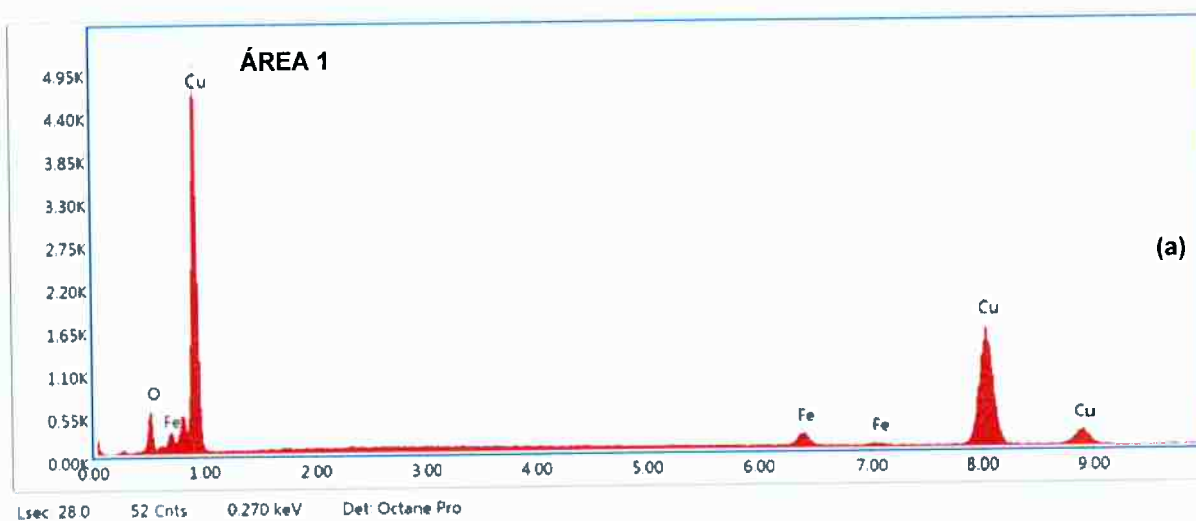


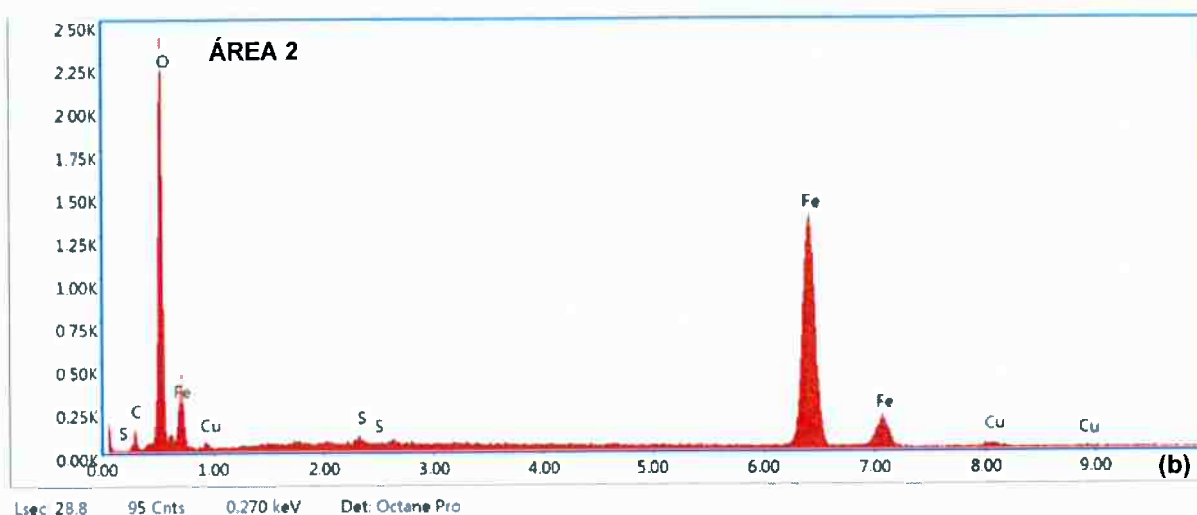
Os resultados do EDS para as duas áreas em destaque na Figura 45 estão na Tabela 12 e Figura 46.

Tabela 12 - Resultado de EDS para a região identificada na Figura 45

| Área | Elemento | Peso % | Átomos % |
|------|----------|--------|----------|
| 1 | O K | 6,80 | 22,35 |
| 1 | Fe K | 4,55 | 4,29 |
| 1 | Cu K | 88,65 | 73,36 |
| 2 | C K | 6,48 | 14,78 |
| 2 | O K | 32,19 | 55,17 |
| 2 | S K | 0,29 | 0,25 |
| 2 | Fe K | 58,32 | 28,63 |
| 2 | Cu K | 2,72 | 1,17 |

Figura 46 - Resultado do EDS da região identificada na Figura 45. (a) referente à área 1 e (b) referente à área 2.





A área 1 na Figura 46 apresenta comportamento semelhante ao observado na Figura 39, obtida a partir da amostra G1.1: uma concentração de cobre metálico de aproximadamente 90%, além de um percentual de oxigênio, possivelmente resultado de regiões próximas que não reduziram completamente. O resultado obtido é semelhante ao obtido nas regiões reduzidas do grupo de amostras 1 (Tabela 10), e as diferenças em relação ao esperado podem ser explicadas pelos mesmos motivos: irregularidade da amostra, oxidação e pouca confiabilidade do EDS para o oxigênio.

Porém, a área 2 da mesma figura, além de possuir uma aparência diferente do restante da amostra, também apresenta um comportamento bem diferente em relação a sua composição: percentual muito inferior de cobre, além de uma grande quantidade de óxido de ferro. As duas hipóteses principais para esse observação são:

- Segregação do ferro, presente no óxido de cobre inicial, para regiões específicas e formando óxidos.
- Contaminação durante o preparo metalográfico, através do pano de polimento.

5. Conclusões

1. Amostras Grupo 1 – massa fixa e tempo variável no forno:

A partir da análise do conjunto das 4 amostras que permaneceram tempos distintos no forno a 900°C, conclui-se que a microestrutura final é muito dependente da metodologia de produção dos briquetes, uma vez que a característica das porosidades no óxido de cobre define a evolução da redução:

- Regiões que sofreram maior pressão durante a prensagem e densificaram mais intensamente tendem a reduzir menos, uma vez que a entrada dos gases de redução (principalmente monóxido de carbono) é dificultada
- Regiões mais interiores e que, conseqüentemente, reduziram posteriormente, apresentam maior porosidade, uma vez que não tiveram tempo suficiente para sinterizar.

Esses efeitos que influenciam a redução são competidores entre si. As amostras obtidas apresentaram um alto grau de porosidade, evidenciado pelas microscopias e pela densidade aparente calculada. Métodos para melhorar a densificação da amostra baseiam-se em trabalhar com os dois princípios destacados acima: alterar a forma de densificação dos briquetes, buscando melhores métodos, ou deixar as amostras por tempos maiores no forno, permitindo a sinterização.

Não foi possível observar a presença de contornos de grão no cobre metálico, no entanto, com análise em microscópio eletrônico de varredura, foi possível identificar estruturas semelhantes a maclas, que possivelmente surgiram em razão de deformações durante a redução.

2. Amostras Grupo 2 – massa e tempo fixos:

A partir da análise obtida sobre a amostra que permaneceu por 24 horas no forno, conclui-se que existe sim a possibilidade de redução completa, abrindo precedentes para estudo da viabilidade de realizar manufatura aditiva a partir do óxido de cobre.

Como nas amostras do grupo 1, a amostra final é porosa e apresenta densidade aparente inferior àquela teórica para cobre metálico, e portanto, a sua utilização direta depende da avaliação dessas características e possivelmente a reavaliação do método de obtenção dos briquetes.

A microestrutura final é formada por grãos equiaxiais e com distribuição não homogênea, como já evidenciado em diversas literaturas. Além disso, também são observadas estruturas em maclas, possivelmente com mesma origem daquelas do grupo 1.

Como continuidade para o presente trabalho, enxerga-se diversas possibilidades de trabalhos futuros que visem complementar e entender outras variáveis de processo. Dentre elas, podemos citar:

- Estudo sobre influência dos parâmetros do agente redutor na microestrutura final, variando a granulometria do carvão vegetal, ou variando o tipo de agente redutor (usando coque, por exemplo)
- Entender quais variáveis permitem formar briquetes de dimensões diferentes para posteriormente estudar a influência do tamanho do briquete na redução

6. Referências Bibliográficas

- [1] DA SILVA, E.L. **Cobre: ocorrência, obtenção industrial, propriedades e utilização.** Salvador, 2010. Disponível em:<
<https://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/cobre-ocorrencia-obtencao-industrial-propriedades-e-utilizacao.htm>>. Acesso em: 29 ago. 2018.
- [2] Instituto Brasileiro de Mineração. **Informações e análises da economia mineral brasileira.** 7^a edição. Disponível em:
<<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002788.pdf>>. Acesso em: 29 ago. 2018.
- [3] Statista. **Global copper reserves as of 2017, by country (in million metric tons).** Disponível em:<<https://www.statista.com/statistics/273637/copper-reserves-by-country/>>. Acesso em 30 ago. 2018.
- [4] World Atlas. **Top copper producing countries in the world.** 2017. Disponível em:< <https://www.worldatlas.com/articles/top-copper-producing-countries-in-the-world.html>>. Acesso em 30 ago. 2018.
- [5] NAKAJIMA, K.; DAIGO, I.; NANSAI, K.; MATSUBAE, K.; TAKAYANAGI, W.; TOMITA, M.; MATSUNO, Y. **Global distribution of material consumption: Nickel, copper, and iron.** Resources, Conservation & Recycling, v. 133, p. 274-369, 2018
- [6] HABASHI, Fathi. **Principles of Extractive Metallurgy.** Vol. 3, p. 314-324, 1986.
- [7] YAO, G.; HUO, Z.; JIN, F. **Direct reduction of copper oxide into copper under hydrothermal conditions.** Research on Chemical Intermediates. v. 37, p. 351-358, 2011.
- [8] ROSENQVIST, T. **Principles of extrative metallurgy.** McGraw-Hill Series in Materials Science and Engineering. p. 264-296, 1974.
- [9] DE CASTRO, E. R. **Contribuição ao estudo da redução carbotérmica de minério de ferro empregando energia de micro-ondas.** Tese para doutorado em Ciências pela Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.
- [10] BALDWIN, B. G. **The mechanism of the reduction of iron oxides by solid coke.** Journal of the Iron and Steel Institute. v. 179, p. 30-36, 1955.

- [11] NOGUEIRA, A. E. A. **Estudo da redução carbotérmica de minérios de ferro na forma de pelotas ou misturas autorredutoras em forno rotativo**. Tese para doutorado em Engenharia pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.
- [12] NEIRA, J. B. V. **Estudo da recuperação de metais contidos no resíduo niquelífero do processo Caron**. Tese para mestrado em Engenharia pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.
- [13] SAMOUHOS, M.; HUTCHEON, R.; PASPALIARIS, I. **Microwave reduction of copper (II) oxide and malachite concentrate**. Minerals Engineering. v. 24, p. 903-913, 2011.
- [14] GOLDSTEIN, E. A; MITCHELL, R. E. **Chemical kinetics of copper oxide reduction with carbon monoxide**. Proceedings of the Combustion Institute. v. 33, p-2803-2810, 2011.
- [15] LEBUKHOVA, N. V.; KARPOVICH, N.F. **Carbothermic Reduction of Copper, Nickel, and Cobalt Oxides and Molybdates**. Neorganicheskie Materialy. v. 44, p. 1003-1007, 2008.
- [16] PLEWA, J.; SKRZYPEK J. **Kinetics of the reduction of copper oxide with carbon monoxide**. Chemical Engineering Science. v. 44, p. 2817-2824, 1989.
- [17] FRUEHAN, R.J. **The rate of reduction of iron oxides by carbon**. Metallurgical Transactions, v. 8B, p. 279-286, 1977.
- [18] DOS SANTOS, F. V. C. **Estudo da Cinética de Autorredução dos Óxidos de Ferro: Modelamento Analítico e Avaliações Associadas**. Tese para graduação em Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2013.
- [19] LIN, I.J.; RAO, Y.K. **Reduction of Lead Oxide by Carbon**. Trans. Instn Min. Metall, v. 84, p. C76-82, 1975.
- [20] SHIMADA, S.; KOYAMA, T.; KODAIRA, K.; MATSUSHITA T. **Formation of NbC and TaC by Solid-State Reaction**. Journal of Materials Science, v. 18, p. 1291-1296, 1983.

- [21] LI, J.; VIZKELETHY, G.; REVESZ, P.; MAYER, J.W. **Oxidation and reduction of copper oxide thin films**. Materials Chemistry and Physics. v. 32, p. 1-24, 1992.
- [22] VANDER VOORT, G. F. **COPPER COLOR METALLOGRAPHY**. Advanced Materials & Processes, V. 158, p. 36, 2000.
- [23] VANDER VOORT, G. F. **Microstructure of Copper and Copper Alloys**. Disponível em: <http://www.georgevandervoort.com/images/Metallography-Specific/Copper_Alloys.pdf>. Acesso em 15 out. 2018.
- [24] KONECNA, R.; FINTOVA, S. **Copper and Copper Alloys: Casting, Classification and Characteristic Microstructures**. Copper Alloys-Early Applications and Current Performance-Enhancing Processes. InTech, 2012.
- [25] SONG, M.; LIU, X.; LIU, Z. **Size Effect on Mechanical Properties and Texture of Pure Copper Foil by Cold Rolling**. Materials, V. 100, p. 538-556, 2017.
- [26] HASEGAWA, M.; YAMAMOTO, M.; FUKUTOMI, H. **Formation mechanism of texture during dynamic recrystallization in g-TiAl, nickel and copper examined by microstructure observation and grain boundary analysis based on local orientation measurements**. Acta Materialia, V. 51, p. 3939-3950, 2003.
- [27] ASM International. **ASM Specialty Handbook: Copper and Copper Alloys**. p. 200-230, 2001.
- [28] BUTTS, A. **Copper: The Science and Technology of the Metal, Its Alloys and Compounds**. p. 876 – 877, 1954.
- [29] ALEXANDER, B. H.; BALLUFFI, R. W. **The mechanism of sintering of copper**. Acta Metallurgica. V. 5, p. 666-667, 1957.
- [30] MURALI, S.; SRIKANTH, N.; VATH III, C. J. **Grains, deformation substructures, and slip bands observed in thermosonic copper ball bonding**. Materials Characterization, V. 50, p. 39-50, 2003.
- [31] **Wikipedia**. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Cobre>>. Acesso em 12 dez. 2018.

ANEXO A – Resultado de Distribuição de Tamanho de Partículas

Figura 47 - Resultado da análise de tamanho de partículas

| Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % |
|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| 0.020 | 0.00 | 0.142 | 0.00 | 1.002 | 0.33 |
| 0.022 | 0.00 | 0.159 | 0.00 | 1.125 | 0.46 |
| 0.025 | 0.00 | 0.178 | 0.00 | 1.262 | 0.62 |
| 0.028 | 0.00 | 0.200 | 0.00 | 1.416 | 0.84 |
| 0.032 | 0.00 | 0.224 | 0.00 | 1.589 | 1.11 |
| 0.036 | 0.00 | 0.252 | 0.00 | 1.783 | 1.45 |
| 0.040 | 0.00 | 0.283 | 0.00 | 2.000 | 1.88 |
| 0.045 | 0.00 | 0.317 | 0.00 | 2.244 | 2.40 |
| 0.050 | 0.00 | 0.356 | 0.00 | 2.518 | 3.03 |
| 0.056 | 0.00 | 0.399 | 0.00 | 2.825 | 3.78 |
| 0.063 | 0.00 | 0.448 | 0.00 | 3.170 | 4.65 |
| 0.071 | 0.00 | 0.502 | 0.00 | 3.557 | 5.65 |
| 0.080 | 0.00 | 0.564 | 0.00 | 3.991 | 6.79 |
| 0.089 | 0.00 | 0.632 | 0.04 | 4.477 | 8.07 |
| 0.100 | 0.00 | 0.710 | 0.09 | 5.024 | 9.50 |
| 0.112 | 0.00 | 0.796 | 0.15 | 5.637 | 11.09 |
| 0.126 | 0.00 | 0.893 | 0.23 | 6.325 | 12.84 |

| Size (μm) | Vol Under % | Size (μm) | Vol Under % | Size (μm) | Vol Under % |
|------------------------|-------------|------------------------|-------------|------------------------|-------------|
| 7.096 | 14.76 | 50.238 | 73.38 | 355.656 | 100.00 |
| 7.962 | 16.86 | 56.368 | 77.13 | 399.052 | 100.00 |
| 8.934 | 19.16 | 63.246 | 80.68 | 447.744 | 100.00 |
| 10.024 | 21.65 | 70.963 | 83.96 | 502.377 | 100.00 |
| 11.247 | 24.35 | 79.621 | 86.94 | 563.677 | 100.00 |
| 12.619 | 27.25 | 89.337 | 89.61 | 632.456 | 100.00 |
| 14.159 | 30.36 | 100.237 | 91.96 | 709.627 | 100.00 |
| 15.887 | 33.68 | 112.468 | 93.98 | 796.214 | 100.00 |
| 17.825 | 37.20 | 126.191 | 95.68 | 893.367 | 100.00 |
| 20.000 | 40.90 | 141.589 | 97.09 | 1002.374 | 100.00 |
| 22.440 | 44.76 | 158.866 | 98.21 | 1124.683 | 100.00 |
| 25.179 | 48.77 | 178.250 | 99.06 | 1261.915 | 100.00 |
| 28.251 | 52.87 | 200.000 | 99.62 | 1415.892 | 100.00 |
| 31.698 | 57.04 | 224.404 | 99.92 | 1588.656 | 100.00 |
| 35.566 | 61.22 | 251.785 | 99.99 | 1782.502 | 100.00 |
| 39.905 | 65.37 | 282.508 | 100.00 | 2000.000 | 100.00 |
| 44.774 | 69.44 | 316.979 | 100.00 | | |

ANEXO B – Imagens obtidas via lupa microscópica e medidas de dimensões

Figura 48 - Imagens em lupa microscópica da amostra G1.1

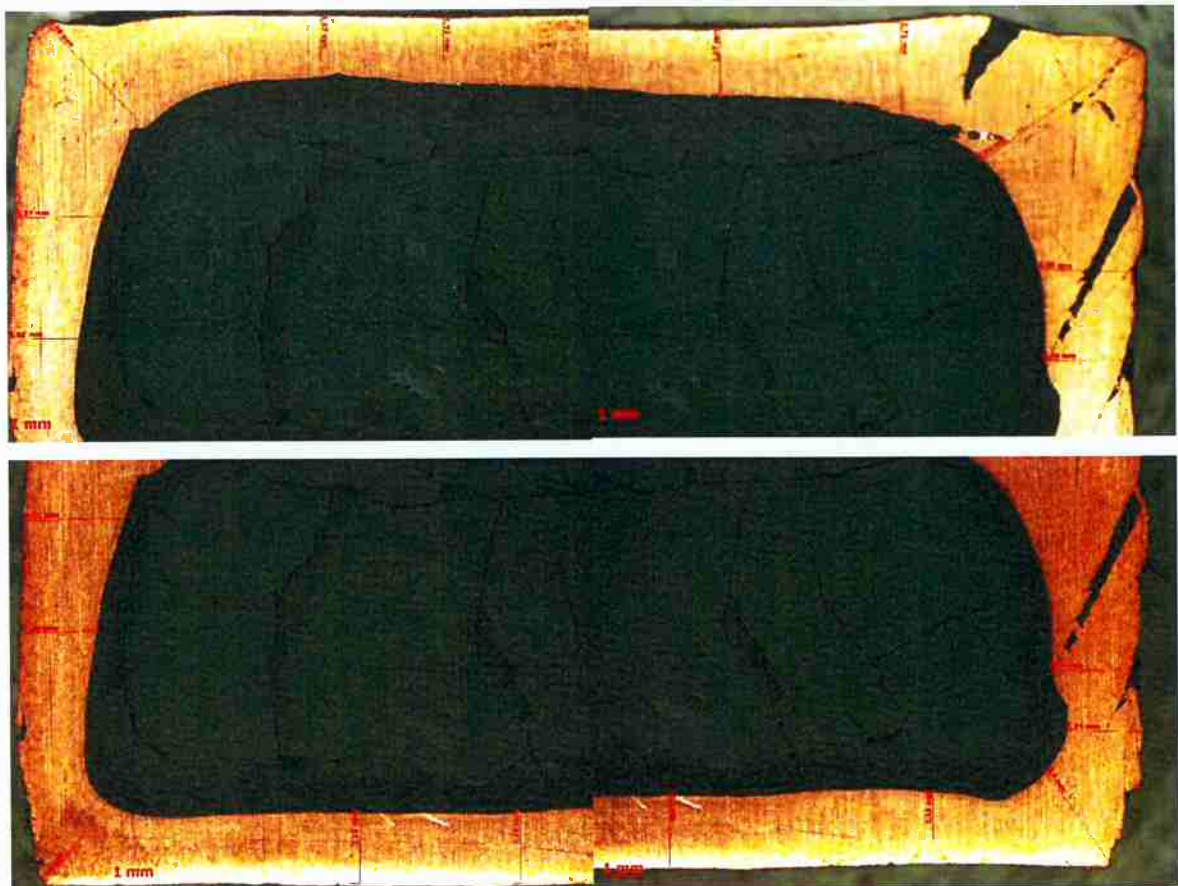


Figura 49 - Imagens em lupa microscópica da amostra G1.2

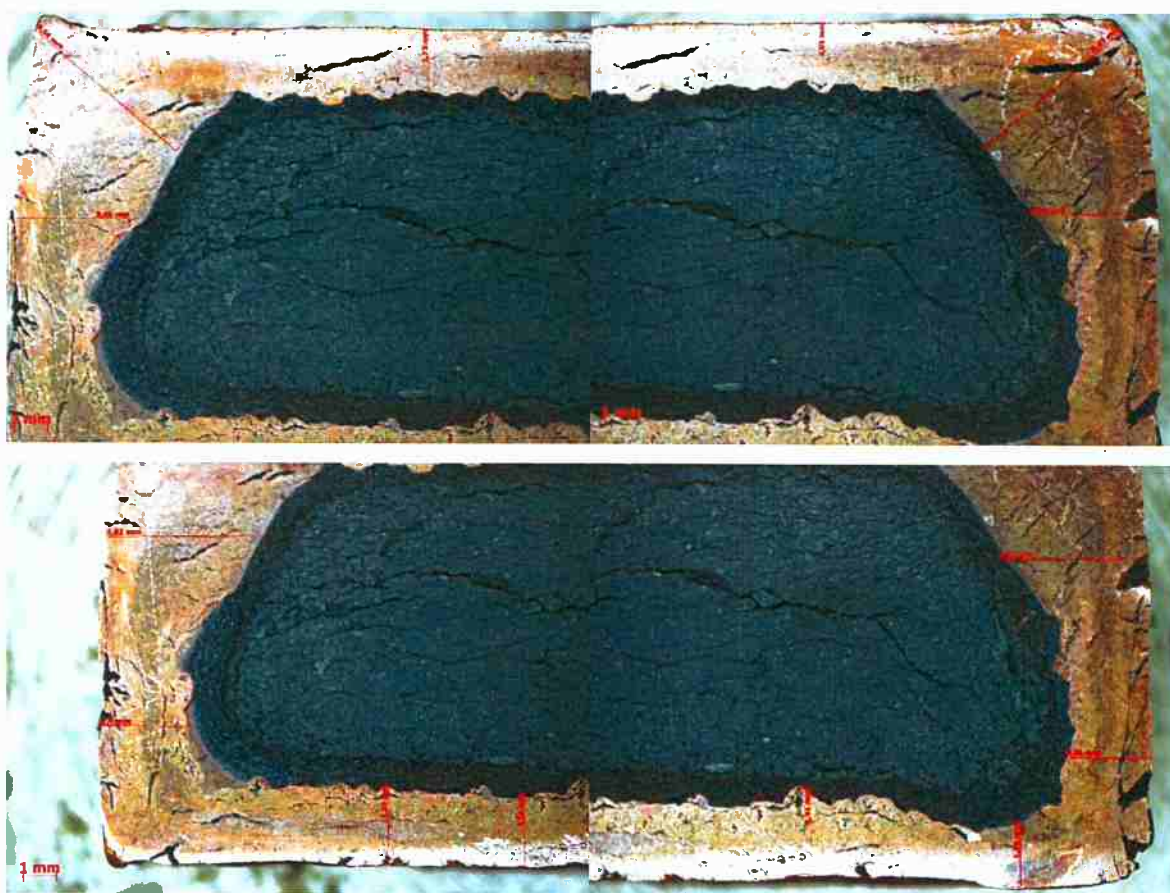


Figura 50 - Imagens em lupa microscópica da amostra G1.3

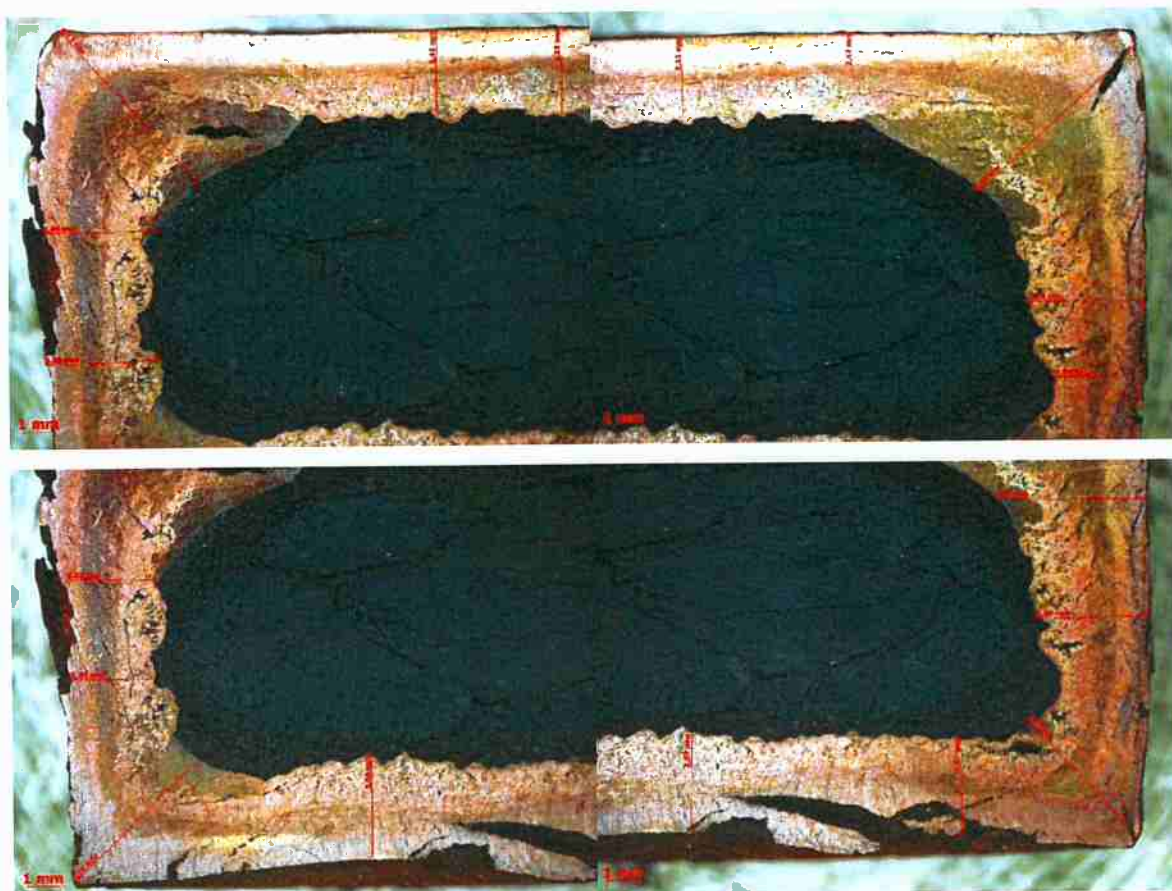


Figura 51 - Imagens em lupa microscópica da amostra G1.4

