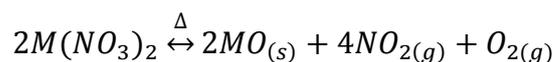


## 2 Considerações teóricas

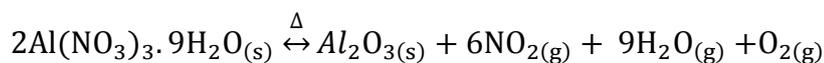
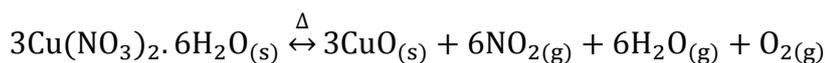
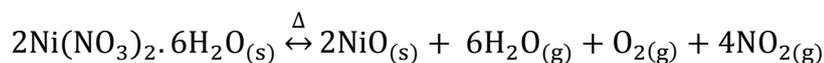
Uma breve abordagem termodinâmica e cinética do sistema reacional Cu-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, será apresentada neste capítulo. As previsões teóricas do comportamento reacional do sistema foram avaliadas mediante algumas ferramentas termodinâmicas, tais como: diagrama de energia livre de Gibbs vs. temperatura, diagramas de predominância, diagramas de equilíbrio e de distribuição de espécies no equilíbrio. Os programas de simulação termodinâmica empregados foram: HSC Chemistry 6.1 “*Chemical Simulation and Reactor Software with extensive Thermochemical Database*” e AspenTech “*Advanced System for Process Engineering*”. Primeiramente foi estudado o processo envolvido na dissociação de nitratos e posteriormente a redução preferencial dos óxidos de Cu e Ni por hidrogênio.

### 2.1. Aspectos termodinâmicos da decomposição térmica dos nitratos

A decomposição térmica de nitratos metálicos hidratados é descrita de forma geral como:



Para os óxidos de Cu, Ni e Al a decomposição pode ser descrita pelas seguintes reações químicas:



### 2.1.1. Avaliação termodinâmica relacionada à decomposição térmica dos nitratos de Cu, Ni e Al<sup>[28]</sup>

A força motriz para ocorrência de uma reação pode ser avaliada através da variação da energia Livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), que é descrita pela equação:

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} + RT \ln Q$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

Onde  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura,  $K_{eq}$  é a constante de equilíbrio da reação e  $Q$  é o coeficiente reacional. O primeiro termo da equação corresponde à variação de Energia Livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ), que é a responsável pela variação de energia quando os reagentes e produtos se encontram em seus estados padrão (25°C e 1atm). A segunda parte da equação tem relação com o quociente reacional ( $Q$ ). A expressão matemática que define  $Q$  é formalmente igual à equação que permite o cálculo de  $K_{eq}$  (Equação 6).

Porém  $K_{eq}$  e  $Q$  somente apresentaram valores idênticos quando as atividades químicas envolvidas são iguais aos valores esperados no equilíbrio.

$$K_{eq} = \prod_i (\hat{a}_i)^{\nu_i} = \exp\left(\frac{\sum_i \nu_i G_i^\circ}{RT}\right)$$

Desta forma, dependendo dos valores de  $K_{eq}$  e de  $Q$ , é possível determinar as condições e a viabilidade do processo passar pelas avaliações do  $\Delta G$  nas condições dadas nos seguintes casos:

- i.  $\Delta G < 0$ , se  $Q < K_{eq}$ , o sistema não está em equilíbrio, e parte dos reagentes são convertidos em produtos (reação termodinamicamente possível no sentido direto).
- ii.  $\Delta G > 0$ , se  $Q > K_{eq}$ , o sistema não está em equilíbrio e parte dos produtos é convertida em reagentes (reação termodinamicamente impossível no sentido direto)
- iii.  $\Delta G = 0$ , se  $Q = K$ , o sistema está em equilíbrio, ou seja,  $\Delta G^\circ = RT \ln Q$ .

De uma maneira geral, independentemente do valor de  $Q$  estabelecido em um sistema reacional qualquer, quanto mais negativo o valor de  $\Delta G^\circ$  numa certa temperatura, maior será a força motriz, ou seja, a viabilidade termodinâmica da reação aumenta.

Desta forma, dentro do contexto da decomposição térmica dos nitratos mencionados, a viabilidade termodinâmica pode ser apreciada em uma primeira abordagem através de curvas de variação da energia livre padrão ( $\Delta G^\circ$ ) com função da temperatura ( $T$ ) Figura 2.

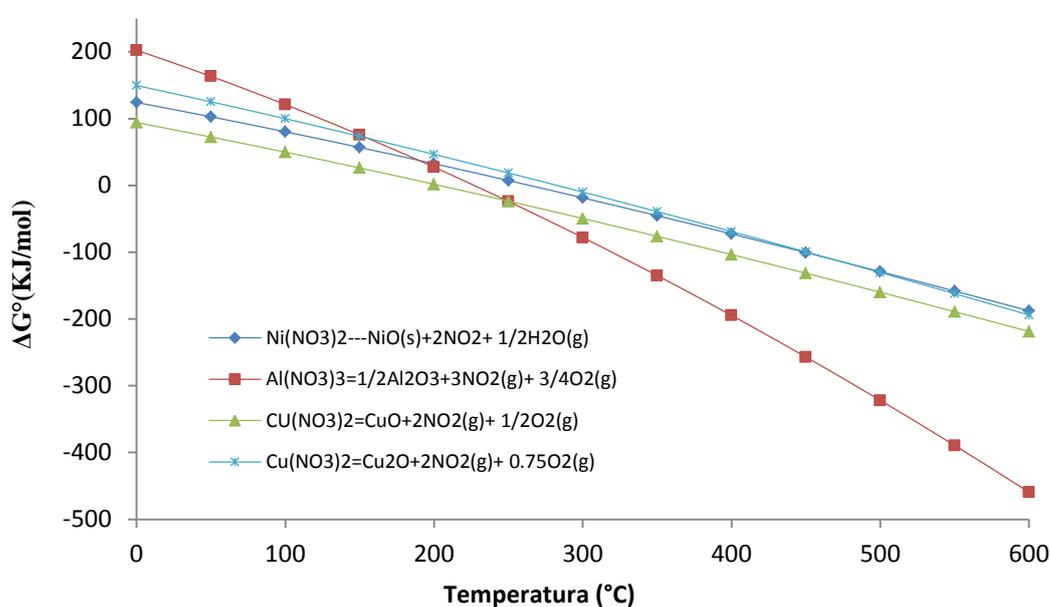


Figura 2 -  $\Delta G^\circ$  em função da temperatura para as reações de dissociação dos nitratos de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ), níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) e de alumínio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

Na Figura 2, é possível observar que a decomposição térmica dos nitratos é viável em temperaturas relativamente baixas (acima de  $200^\circ\text{C}$ ). Observa-se também que a decomposição de  $\text{CuO}$  é mais favorável em comparação ao óxido  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Outra abordagem para o estudo da viabilidade relacionada à decomposição dos nitratos pode ser desenvolvida através de diagramas de especiação, onde as concentrações das espécies envolvidas no equilíbrio são calculadas como função da temperatura, Figura 3.

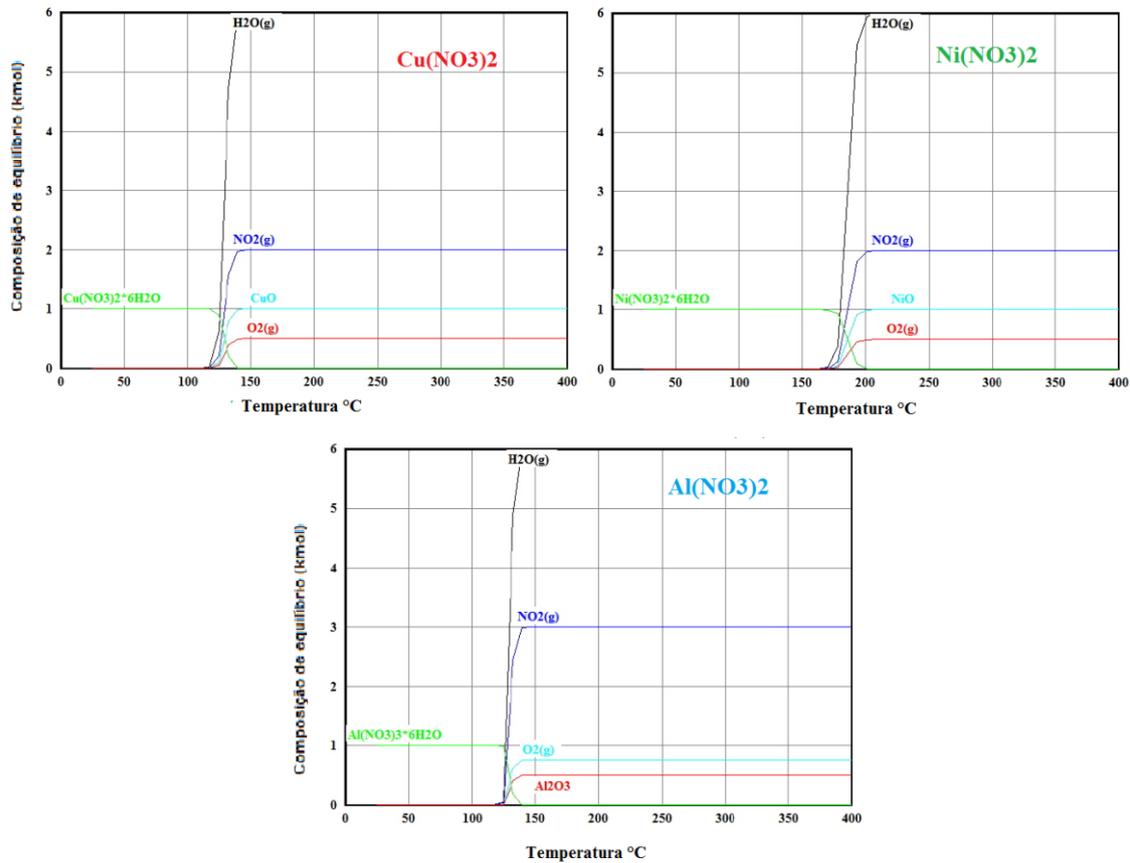


Figura 3 - Diagrama de especiação para os nitratos de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ), de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) e de alumínio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) respectivamente

Experimentalmente a dissociação é realizada em um sistema aberto. Os produtos gasosos que saem à atmosfera deslocam o equilíbrio no sentido de formação dos óxidos, em outras palavras a remoção contínua dos produtos gasosos resulta em um  $Q$  menor do que 1, tornando o  $\Delta G^\circ$  mais negativo. Equação (5) permitindo que a decomposição térmica possa ocorrer em temperaturas ainda menores, o que significa que a formação dos óxidos é favorecida quando a constante de equilíbrio apresenta valores da ordem de  $10^{-2}$ . O gráfico referente ao  $\text{Log Keq}$  vs Temperatura é apresentado na Figura 4.

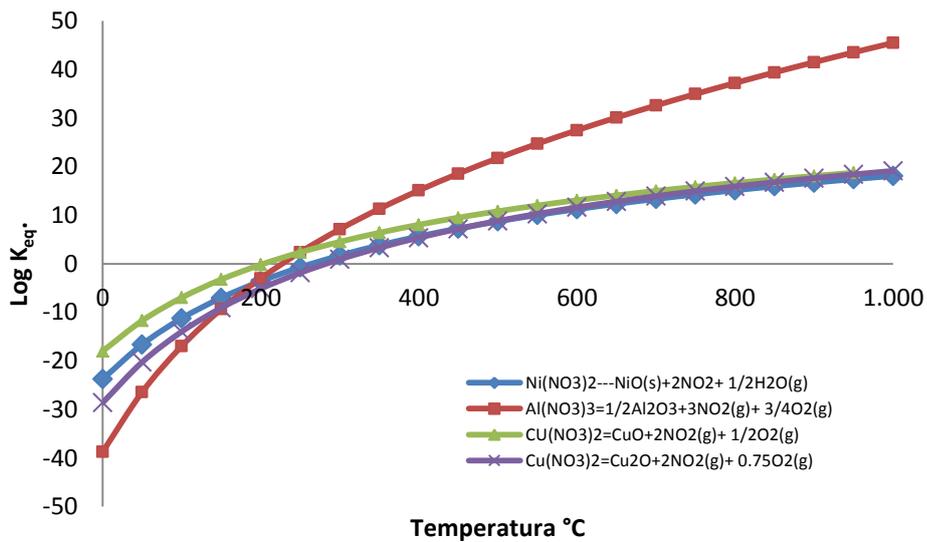


Figura 4 - Variação de  $K_{eq}$  com a temperatura para a dissociação dos nitratos de níquel, cobre, alumínio

## 2.2. Aspectos termodinâmicos da redução dos óxidos de Cu, Ni e Al

O hidrogênio é um possível agente redutor para a obtenção de metais a partir de óxidos. No entanto, a viabilidade termodinâmica do processo depende diretamente da estabilidade da ligação entre o metal e o oxigênio, que pode ser estudada através do diagrama de Ellingham, apresentado na Figura 5. Considerando-se os metais de interesse para o presente trabalho o processo pode ser descrito a traves das Equações (7-10).

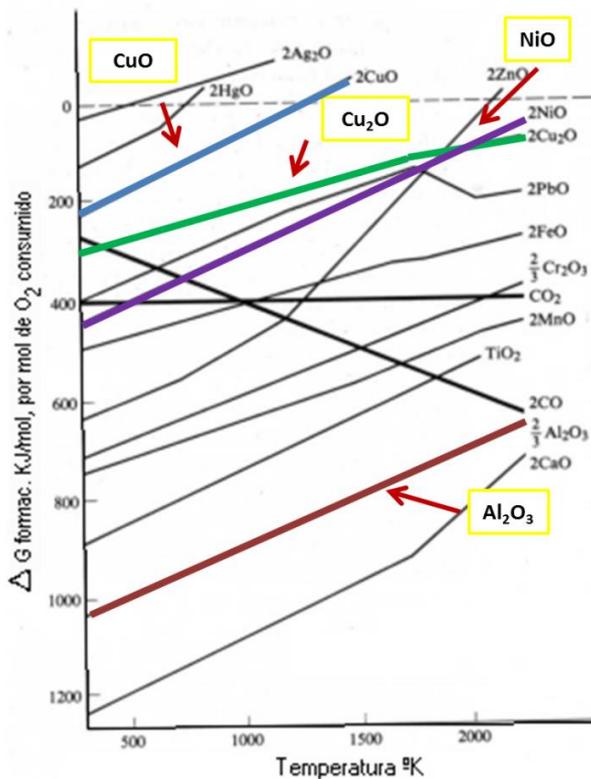
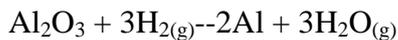
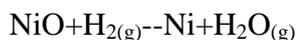
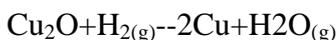
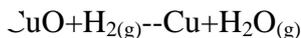


Figura 5 - Diagrama de Ellingham<sup>[29]</sup>

Observa-se que a afinidade dos metais Cu, Ni e Al com o oxigênio é crescente na respectiva ordem concluindo-se, por tanto, que a redução com hidrogênio deve ser mais favorável a os óxidos de Cu e Ni do que para o de Al. Tal expectativa pode ser confirmada através do estudo da energia Livre de Gibbs das reações envolvidas Equações (7–10)



A Figura 6 apresenta as curvas de energia Livre de Gibbs Padrão em função da temperatura para as reações de redução dos óxidos de Cu, Ni e Al. Nota-se claramente que a formação de Cu e Ni metálicos são viáveis na faixa de temperatura de 200°C-500°C, ao contrário da redução do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , associada a valores de  $\Delta G^\circ$  significativamente positivos.

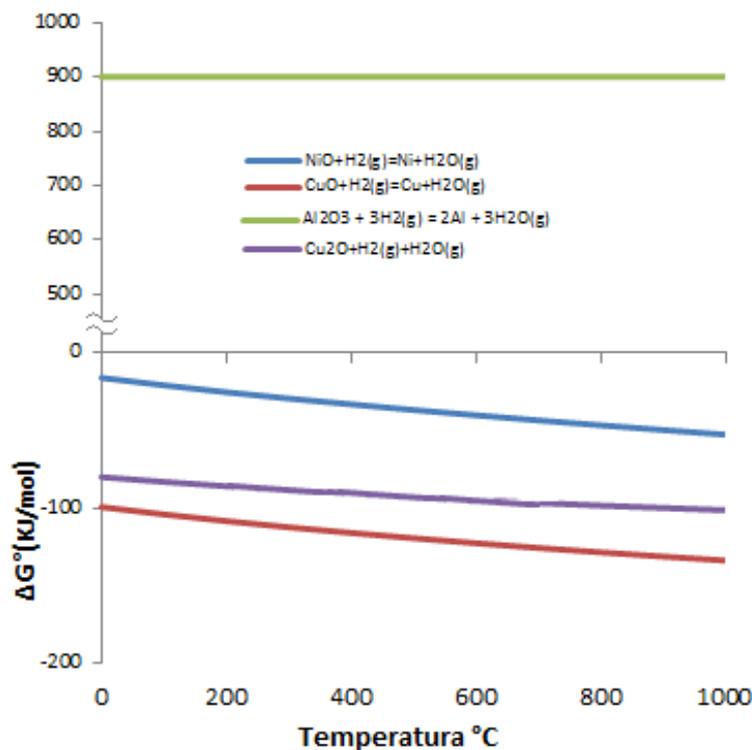
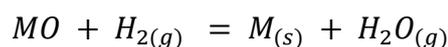


Figura 6 -  $\Delta G^\circ$  em função da temperatura para as reações de redução CuO, NiO e  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Semelhante apreciação pode ser desenvolvida através do cálculo da fração molar de hidrogênio no equilíbrio em função da temperatura, que pode ser demonstrado para a reação genérica de redução representada pela Equação 11.



Empregando-se a definição da constante de equilíbrio, tem-se:

$$K_{eq} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

A Equação 12 pode ser descrita também como a fração molar em equilíbrio e é calculado conforme a seguinte equação. Equação 13.

$$p_{H_2} = \frac{1}{1 + K_{eq}}$$

Com as Equações 12 e 13 é levantado um gráfico de fração molar de  $\text{H}_2$  no equilíbrio, Figura 7. Note que a figura está em duas escalas para conseguir visualizar a não ocorrência da reação de redução de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em toda faixa de

temperatura estudada, já que para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a fração molar de  $\text{H}_2$  é igual a 1. No que diz respeito à redução de  $\text{NiO}$ , valores de %  $\text{H}_2$  significativamente inferiores a 1 foram encontrados, sugerindo que a redução do  $\text{NiO}$  é termodinamicamente viável. No que diz respeito ao  $\text{CuO}$ , forças motrizes ainda maiores puderam ser detectadas. Desta forma, na faixa de temperatura de interesse para o presente trabalho ( $200^\circ\text{C}$ - $500^\circ\text{C}$ ), percebe-se a existência de uma clara janela experimental, de forma que empregando-se hidrogênio puro espera-se a obtenção dos metais  $\text{Cu}$  e  $\text{Ni}$  permanecendo o óxido de alumínio na forma de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

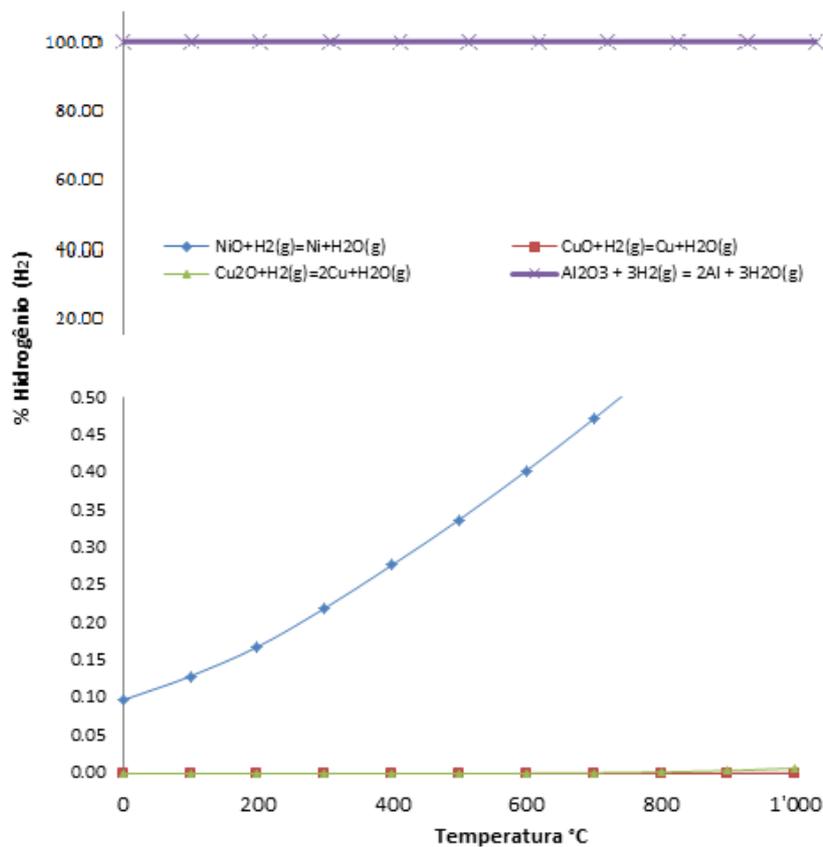


Figura 7 - % de Hidrogênio vs T para  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Na Figura 8 observam-se as composições no equilíbrio para o sistema reacional estudado, e é chamado diagrama de predominância.

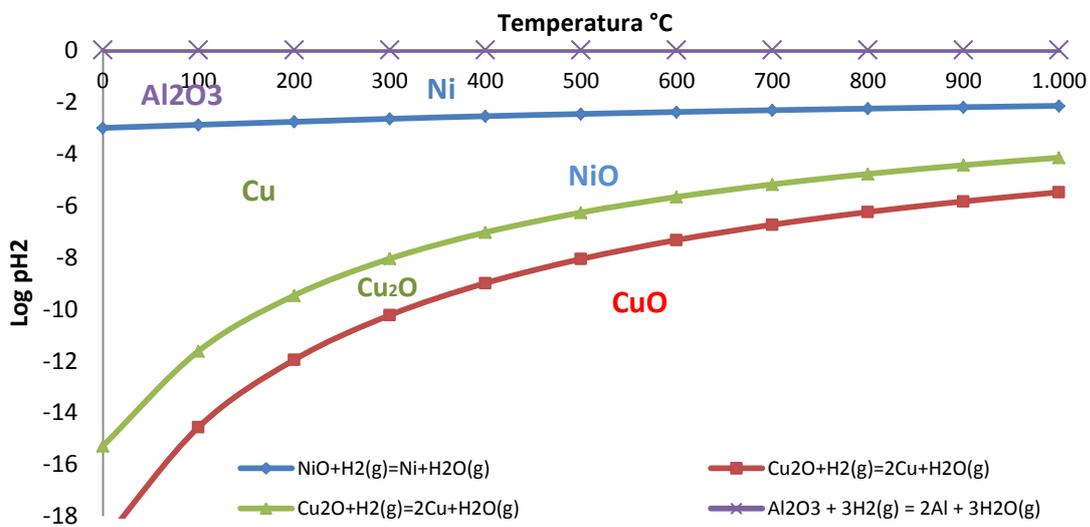


Figura 8 - Diagrama de predominância considerando as condições de equilíbrio das fases

Outra forma de abordar a viabilidade de obtenção de compósitos CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através do processo aqui descrito pode ser desenvolvida através da construção de diagramas de especiação Figura 9. Os dados indicam que as reduções do CuO e NiO são viáveis em temperaturas relativamente baixas em quanto o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permanece estável.

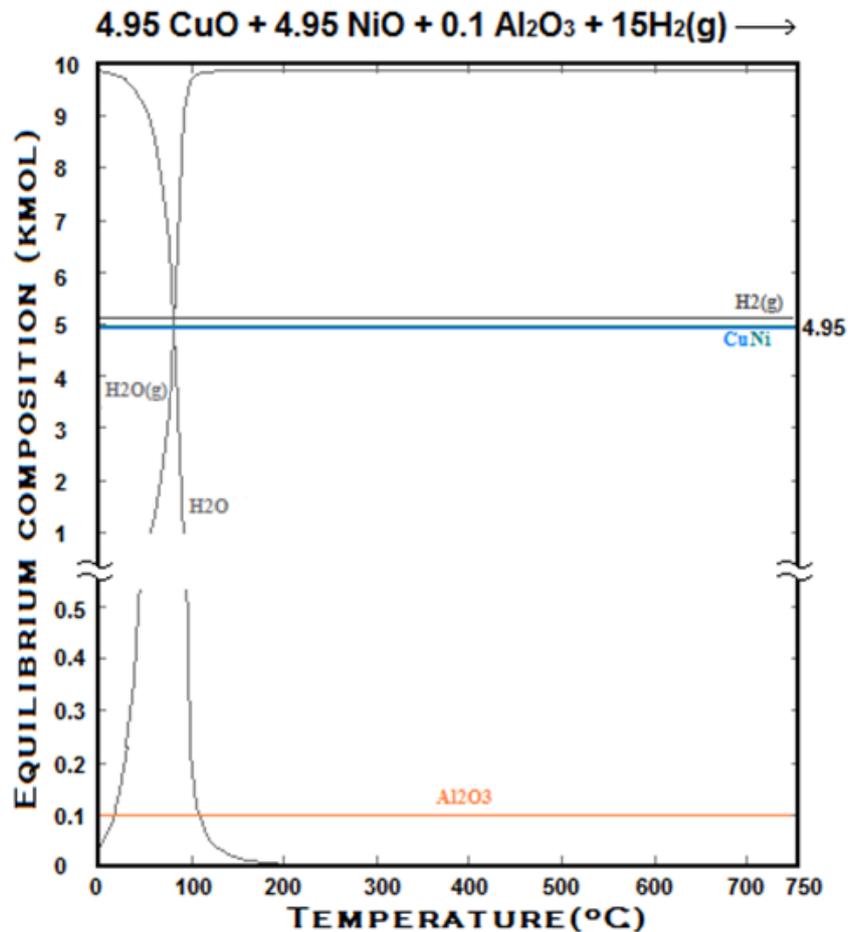


Figura 9 - Diagrama de distribuição das espécies no equilíbrio

Dentro do contexto do presente trabalho, é desejável que os metais Cu, Ni obtidos através da redução com  $\text{H}_2$  formem uma liga. Tal aspecto pode ser estudado mediante análise do diagrama de fases característico do sistema Cu-Ni, Figura 10. De acordo com a figura, é possível observar que a liga CuNi apresenta um diagrama isomorfo, indicando que os componentes tem completa solubilidade, constituindo uma única solução sólida de estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc). Disponibilizando-se energia térmica (temperatura) e tempo suficientes para que a difusão atômica aconteça, é possível a formação de ligas do presente sistema.

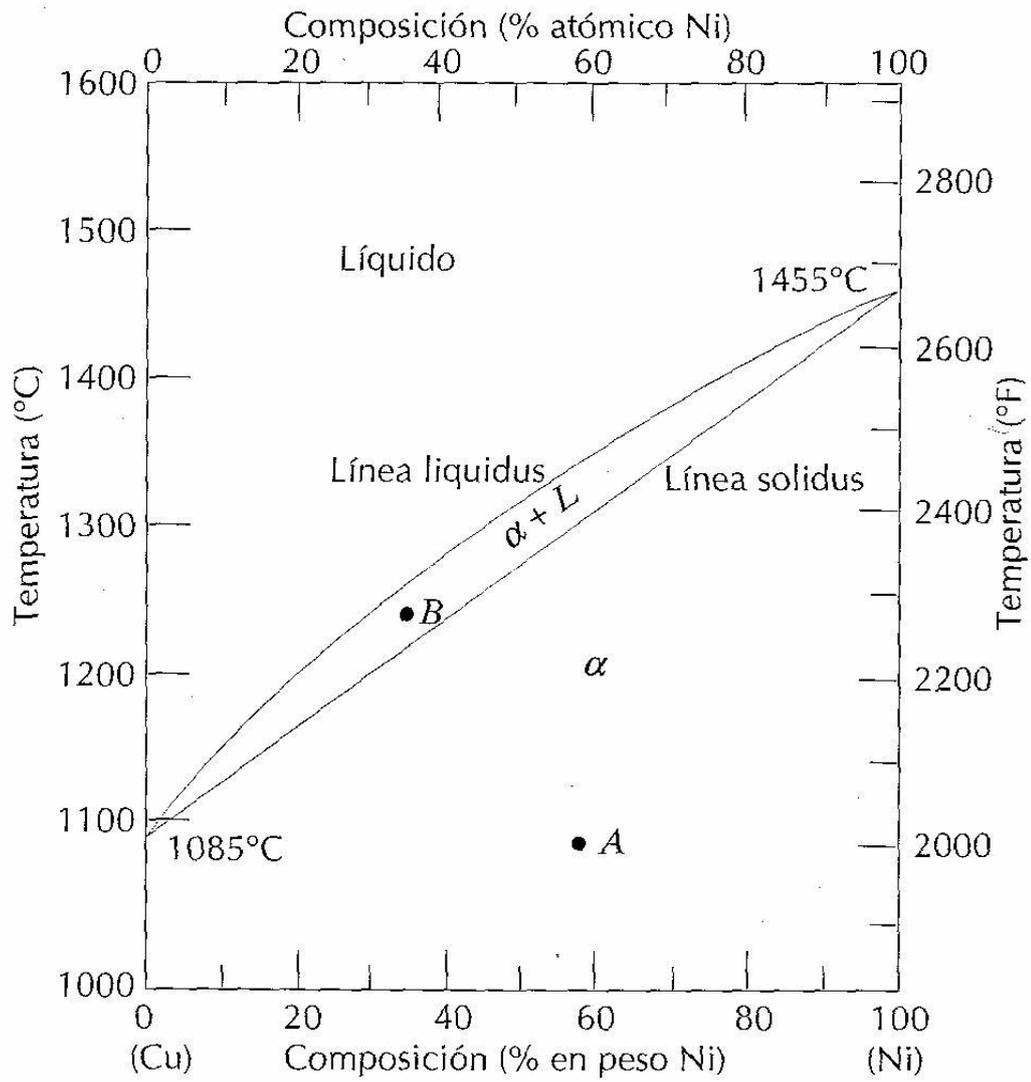


Figura 10 - Diagrama de fases do sistema Cu-Ni<sup>[29]</sup>