

PROCESSAMENTO DE MATERIAIS TERMOELÉTRICOS BASEADOS NA TETRAEDRITE USANDO MINÉRIO DE TETRAEDRITE-TENANTITE

Esperto L.*, Figueira I.*, Mascarenhas J.*, Salgueiro R., Silva T.P. **, Lopes E.B.***, Gonçalves A.P.***, Correia J.B.*, Oliveira D.**, Almeida P.****, Neves F.***

* LNEG, Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Unidade de Materiais para a Energia, Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa, Portugal

** LNEG, Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Unidade de Recursos Minerais e Geofísica, Estrada da Portela, Bairro do Zambujal – Alfragide, Apartado 7586, 2610-999 Amadora, Portugal

*** C2TN, DECN, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Estrada Nacional 10, 2695-066 Bobadela LRS, Portugal

**** SINTEF Materials Physics, Forskningsveien 1 NO-0373 Oslo, Norway

<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.5092>

RESUMO

O desenvolvimento e implementação de tecnologias com baixo potencial de aquecimento global e energeticamente eficientes requer uma contínua inovação na área dos materiais para a energia. Nesta estratégia insere-se a pesquisa sobre o processamento de materiais termoelétricos baseados na tetraedrite. No presente trabalho procede-se à avaliação da viabilidade da incorporação direta, sem qualquer pré-tratamento, de minério da série tetraedrite-tenantite no processamento de materiais à base de tetraedrite por síntese mecanoquímica. Para tal prepararam-se misturas de pós contendo diferentes rácios de amostras de tetraedrite sintética, também obtida por síntese mecanoquímica, e de amostras de minério, recolhidas na mina de Neves-Corvo e na escombreira da mina do Barrigão. A caracterização estrutural e microestrutural dos materiais processados após 1 h e 2 h de síntese mecanoquímica permitiu verificar a formação de um composto constituído por tetraedrite-tenantite-(Fe) como fase principal, independentemente do minério de origem. Estes resultados são uma indicação do sucesso da abordagem seguida.

PALAVRAS-CHAVE: Faixa Piritosa Ibérica, Tetraedrite, Síntese mecanoquímica, Termoelétrico

ABSTRACT

The development and implementation of energy efficient technologies with low global warming potential requires a continuous innovation in the field of materials for energy. This strategy includes research on the processing of thermoelectric materials based on tetrahedrite. In the present work, it is evaluated the feasibility of the direct incorporation, without any pretreatment, of minerals from the tennantite-tetrahedrite series in the processing of tetrahedrite-based materials by mechanochemical synthesis. For this purpose, several powder mixtures were prepared containing different ratios of synthetic tetrahedrite samples, also obtained by mechanochemical synthesis, and of ore samples, collected at the Neves Corvo mine and at the abandoned Barrigão mine dumps. From the structural and microstructural characterization of the materials processed for 1 h and 2 h it was observed the formation of a tetrahedrite-tennantite-(Fe) compound, regardless of the origin of the ore sample. These results are an indication of the success of the approach followed.

KEYWORDS: Iberian Pyrite Belt, Tetrahedrite, Mechanochemical synthesis, Thermoelectric

INTRODUÇÃO

Atendendo ao declínio contínuo na utilização dos combustíveis fósseis devido a questões ambientais e ao crescente consumo de energia, a importância da geração de energia termoelétrica tem aumentado de forma contínua. Os materiais termoelétricos (TE) podem ser utilizados para gerar eletricidade a partir de um gradiente de temperatura, bem como para aplicações de arrefecimento, criando um gradiente de temperatura a partir da eletricidade. O primeiro é baseado no efeito Seebeck, e o último no efeito Peltier. As principais condições para um bom material TE são bastante simples - coeficiente Seebeck elevado e, ao mesmo tempo, baixa resistência elétrica e condutividade térmica. Estes parâmetros são, no entanto, interdependentes, o que faz com que a tarefa de encontrar e otimizar um bom material TE requer várias abordagens, levando a uma grande variedade de diferentes famílias de materiais.

Os materiais TE tradicionais utilizados há décadas para geração de eletricidade a partir de um gradiente de temperatura baseiam-se em vários compostos de Bi e Pb com Te (He *et al.* 2017). Estes materiais apresentam de uma maneira geral baixa condutividade térmica, baixa resistividade elétrica e um elevado coeficiente Seebeck. No entanto a maioria dos compostos mencionados contém elementos tóxicos, pesados, raros e caros, tornando-se por isso essencial encontrar novos materiais TE que sejam leves, não tóxicos, abundantes e baratos e apresentem boas propriedades termoelétricas. Nesta estratégia insere-se a pesquisa sobre o processamento de materiais TE baseados na tetraedrite ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$). O interesse no seu desenvolvimento advém do facto de estes serem semicondutores do tipo-p, possuírem uma estrutura cristalina complexa, um elevado coeficiente de Seebeck e baixas condutividades térmicas a temperaturas moderadas (Shi *et al.* 2019). A tetraedrite sintética $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ exibe um valor zT de 0.56 a 400°C (Lu *et al.* 2013), mas esta composição não ocorre em minerais naturais.

O grupo de minérios constituído por tetraedrite-tenantite é muito abundante no nosso planeta, apresentando na sua forma natural uma fórmula geral do tipo $\text{Cu}_{10}\text{MT}_2(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$ (MT=metal de transição) e um comportamento termoelétrico semelhante aos materiais anteriormente referidos (Levinsky *et al.* 2015). Estudos recentes indicam que a utilização direta do minério como material TE não é possível dada a sua natureza isolante, mas se misturado nas proporções adequadas com tetraedrite sintética tal já se torna viável (Levinsky *et al.* 2015). O Fe e o Zn normalmente presentes na composição destes minérios têm uma influência bastante importante nas propriedades termoelétricas, mas os respetivos teores são bastante variados o que torna difícil a sua seleção para materiais TE.

O simples método de diluição pode dar origem a soluções sólidas perfeitas entre a amostra sintética e o minério sem alterar a estrutura cristalina, o que é crucial para manter a condutividade térmica baixa. A mistura 50:50 entre a tetraedrite sintética ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) e o minério ($\text{Cu}_{9.7}\text{Zn}_{1.9}\text{Fe}_{0.4}\text{As}_4\text{S}_{13}$) através de moagem de alta energia com esferas (síntese mecanoquímica) e prensagem a quente permitiu obter um valor máximo zT de 1 a 450°C , o que é comparável com outros materiais TE tipo-p a esta temperatura (Lu *et al.* 2013). Outro método de síntese rápida de tetraedrite consistiu também na síntese mecanoquímica do minério misturado com os elementos constituintes da tetraedrite pura (Cu, Sb e S) nas quantidades correspondentes à respetiva relação estequiométrica ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) seguido de prensagem a quente. A vantagem desta abordagem é que o tratamento térmico adicional não é necessário para a obtenção de materiais TE. Portanto, a mistura de minerais naturais e $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ levou a uma modificação da sua composição e permitiu atingir um zT máximo $\sim 0,9$ a 450°C (Chetty *et al.* 2015).

Um dos sulfossais (minerais de sulfuretos complexos) presentes na zona Portuguesa da Faixa Piritosa Ibérica (FPI) é precisamente o da série tetraedrite-tenantite. No entanto, na mineração do Cu é considerado um “minério sujo”, devido às elevadas quantidades de elementos penalizantes (Sb, As) (Gaspar, 1996). Sendo da maior relevância explorar a viabilidade da incorporação direta destes minérios presentes na FPI no processamento de materiais à base de tetraedrite, procedeu-se à avaliação dessa possibilidade através da síntese mecanoquímica, num moinho de bolas planetário, de misturas de pós contendo diferentes rácios de amostras de tetraedrite sintética (TDS) (obtida por síntese mecanoquímica a partir de misturas de pós de Cu, Sb e S) com amostras de minério recolhido na mina de Neves Corvo (MNC) e na escombreira da mina do Barrigão (MB).

EXPERIMENTAÇÃO

A TDS foi preparada por síntese mecanoquímica a partir dos seus elementos constituintes, ou seja, Cu, Sb e S através da respetiva moagem num moinho de bolas planetário Retsch PM400, utilizando contentores de aço inox com 250 ml de capacidade e bolas de aço inox com 15 mm de diâmetro e 13.65 g de peso. A relação entre o peso das bolas e o peso de pó (BPR) foi de 20:1. Depois de fechados e selados numa câmara de luvas, os contentores foram sujeitos a três operações alternadas de lavagem com Ar e vácuo. Cada operação envolveu dois contentores com 18 g de pó em cada um e foi efetuada a 340 rpm durante um máximo de 2 h, com tempo de pausa de 5 minutos em cada 10 min de moagem em atmosfera de Ar.

A amostra do MNC foi obtida numa das zonas de “minério de Cu sujo” comumente encontrados na mina de Neves Corvo (Fig. 1). Foi depois triturada e moída a um pó fino num moinho vibratório de discos. O MB foi recolhido à mão da escombreira da mina abandonada do Barrigão, triturado em partículas com um máximo de cerca de 4 mm (Fig. 1) sendo depois feita manualmente a seleção dos minerais mais puros de tetraedrite-tenantite (de Oliveira *et al.* 2019). Essas partículas foram igualmente pulverizadas.

Posteriormente, foram processadas misturas de TDS com os MNC e MB, com rácios de 80:20, 50:50 e 20:80, seguindo os procedimentos já referidos para o material sintético.

Os minerais e materiais processados foram caracterizados por difração de raios X (XRD) (D8 Advance da Bruker AXS com radiação Cu K α), microscopia eletrónica de varrimento (SEM) (Philips XL30 FEG-SEM), equipado com um detetor de eletrões retrodifundidos (BSE) e espectrómetro de raios X de energia dispersiva (EDS, Thermo Scientific™ UltraDry). A composição local das fases foi determinada por EDS correspondendo à média de 6 medições. Distribuições de tamanho de partículas dos pós foram avaliadas por dispersão a laser (Cilas 1064).

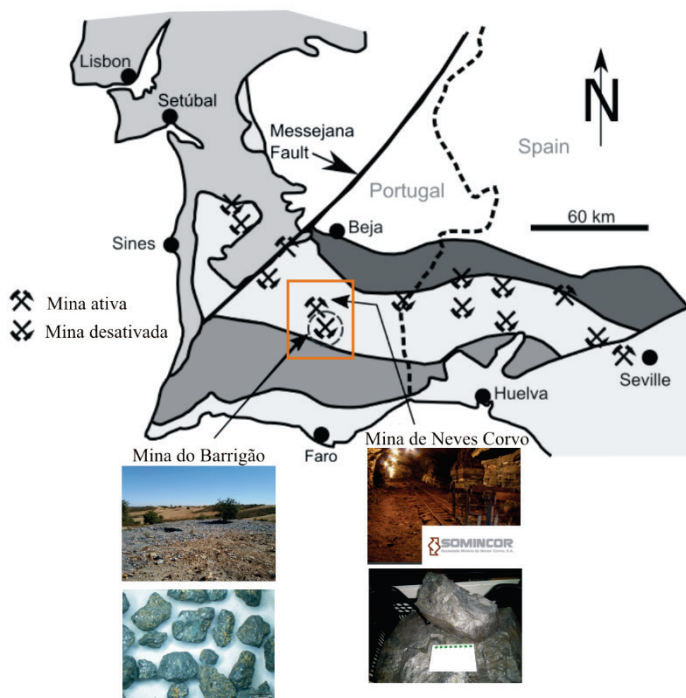


Fig. 1. Localização da Mina de Neves Corvo e da Mina do Barrigão e respetivas amostras de minério

RESULTADOS

Na Fig. 2(a) e 2(b) é possível observar os difractogramas de raios X correspondentes aos MNC e MB bem como da TDS. A fase predominantemente do MNC corresponde à tenantite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), coexistindo com outros sulfuretos metálicos e quartzo em concordância com o observado por (Gaspar, 1996). Por análise de EDS verificou-se que a fase de tenantite incorporava Fe e apresentava uma composição média correspondente à fórmula $\text{Cu}_{8,8}\text{Fe}_{1,9}\text{As}_{5,0}\text{S}_{13,3}$. Já o MB apresenta como fase principal a tetraedrite-tenantite ($\text{Cu}_{12}(\text{Sb},\text{As})_4\text{S}_{13}$) e, como fases secundárias, calcopirite e quartzo (Reiser *et al.*, 2011). Também por análise de EDS verificou-se que a fase tetraedrite-tenantite do MB era mais rica em As do que em Sb e incorporava Fe, apresentando uma composição média correspondente à fórmula $\text{Cu}_{9,1}\text{Fe}_{1,6}\text{Sb}_{1,6}\text{As}_{3,3}\text{S}_{13,4}$. Relativamente à TDS preparada por síntese mecanoquímica verifica-se que é composto bifásico constituído por tetraedrite e famatinite.

Na Fig. 2(c) listam-se as fases que foram indexadas nas misturas de TDS com os MNC e MB após processamento por síntese mecanoquímica. Os difractogramas de raios X obtidos são exemplificados na Fig. 2(a) e 2(b) para as misturas 50:50 de TDS+MNC e de TDS+MB após 1 h e 2 h de processamento. Apesar da heterogeneidade inicial relacionada com a presença de diferentes fases nos materiais de partida, os resultados de XRD aqui apresentados são bastante promissores. Independentemente da mistura, os resultados sugerem que com o processo de síntese mecanoquímica ocorreu uma dissolução completa dos constituintes da tetraedrita sintética com os constituintes principais do minério, que possivelmente pode ser atribuída a reações de deslocamento, dando origem à formação de uma solução sólida que genericamente pode ser considerada uma tetraedrite-tenantite com ferro (tetraedrite-tenantite-(Fe), $(\text{Cu},\text{Fe})_{12}(\text{Sb},\text{As})_4\text{S}_{13}$). De referir que a largura a meia altura do pico principal desta solução sólida variou entre um mínimo de 0.279° (2theta) e um máximo de 0.382° (2theta). Além desta fase, foram igualmente indexadas a famatinite, na mistura TDS+MB 80:20, e a famatinite/luzonite e pirite, nas misturas com o MNC. O quartzo, como esperado, também está presente em todas as misturas.

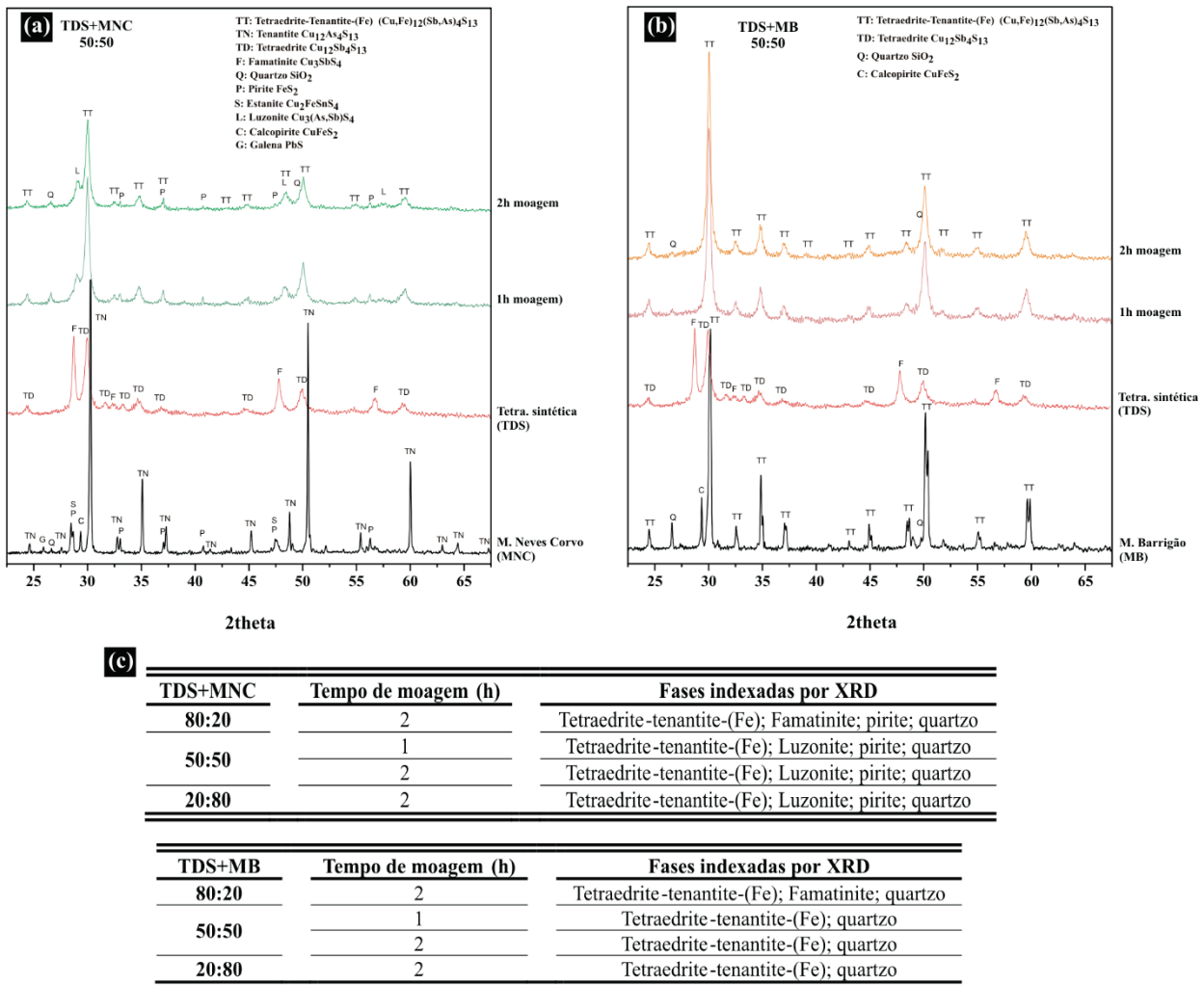


Fig. 2. (a) e (b) Difractogramas de raios X dos minérios de Neves Corvo e do Barrigão, da tetraedrite sintética e das misturas 50:50 de TDS+MNC e de TDS+MB sintetizadas mecanoquimicamente por 1 h e 2 h. (c) Fases indexadas por XRD para a totalidade das misturas sintetizadas mecanoquimicamente

As características dos pós resultantes da síntese mecanoquímica, em termos da sua morfologia e distribuição granulométrica, são apresentadas na Fig. 3. A morfologia dos pós, aqui exemplificada na Fig. 3(a) e 3(b) para a mistura TDS+MNC 50:50, é bastante irregular com estes a apresentarem genericamente dois tipos de fração, uma à escala submicrométrica e outra da ordem de algumas dezenas de micrómetros. Verifica-se ainda que as partículas dos pós da fração submicrométrica têm tendência para se agregar em aglomerados, o que é claramente evidenciado na Fig. 3(b). Estas observações são corroboradas tanto pelos valores referentes às dimensões características das partículas (D10, D50 e D90, listados na Fig. 3(c)) como pela distribuição granulométrica, representada pela curva de distribuição cumulativa (Q3, valores cumulativos) e pela curva de distribuição de frequência (q3, histograma) aqui exemplificadas na Fig. 3(d) para a mistura TDS+MNC 50:50. Constata-se que o tamanho médio de partículas (D50) das misturas processadas varia entre um mínimo de 4.55 μm e um máximo de 6.11 μm . Por outro lado, a curva de distribuição de frequência revela uma distribuição multimodal com concentração de partículas em torno de 1.5, 6, 15 e 25 μm . Para as restantes misturas processadas obtiveram-se resultados similares.

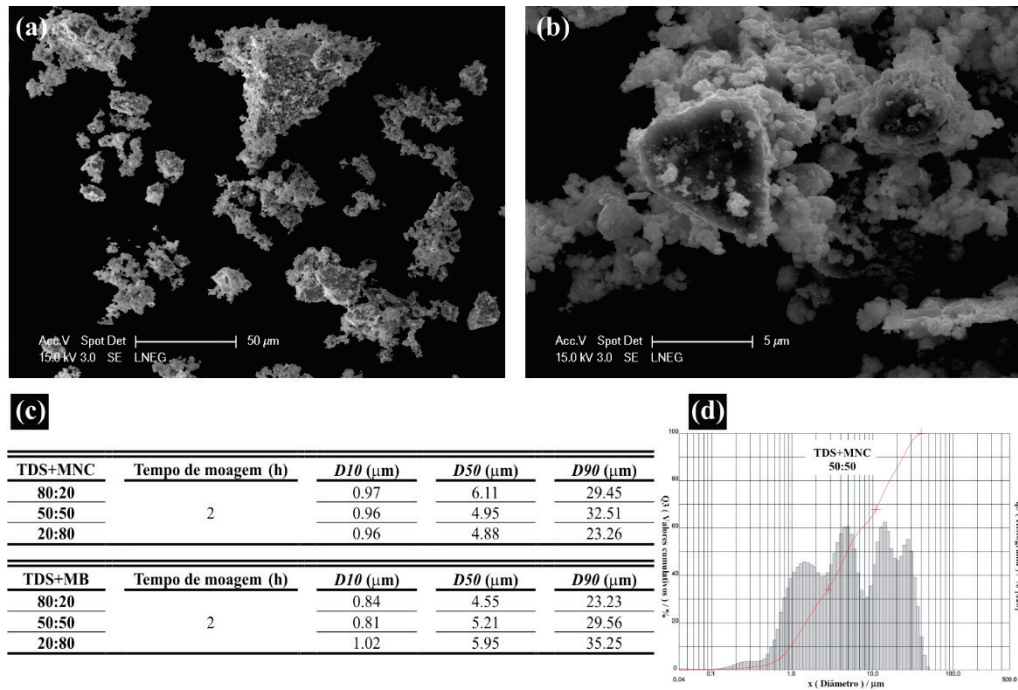


Fig. 3. (a) e (b) Imagem de SEM para as misturas TDS+MNC 50:50 mostrando a morfologia típica dos pós resultante do processo de síntese mecanoquímica. (c) Valores de D obtidos a partir da análise da distribuição granulométrica dos pós das misturas sintetizadas mecanoquimicamente. (d) Curva de distribuição granulométrica típica das partículas dos pós sintetizados mecanoquimicamente

A microestrutura típica das materiais processados é exemplificada nas imagens de SEM/BSE da Fig. 4 para as misturas TDS+MB 50:50 e TDS+MNC 50:50 após 1 h de síntese. Em ambos os casos é possível identificar micro inclusões na matriz de tetraedrite-tennantite-(Fe). Estas micro inclusões estão associadas à presença de quartzo, nas misturas com MB e MNC (inclusões de cor preta nas imagens), e de pirite, estas apenas nas misturas com MNC (inclusões de cor cinza claro nas imagens). A Fig. 4 apresenta ainda os resultados obtidos por EDS referentes à composição matriz de tetraedrite-tennantite-(Fe). Os resultados aqui apresentados, assim como os obtidos para a generalidade das misturas processadas, estão dentro dos valores esperados e os desvios em relação à composição nominal podem ser atribuídos à composição variável das amostras de minério.

O mapeamento elementar por EDS permitiu aferir a distribuição dos diversos elementos constituintes das partículas dos pós processadas. Na sua globalidade observou-se uma distribuição muito uniforme e homogênea dos principais elementos nas partículas de pó analisadas. A Fig. 5 exemplifica isso mesmo para os mapas do As e do Sb nas misturas TDS+MNC 20:80 e TDS+MB 20:80 após 2 h de síntese. Este resultado é extremamente relevante considerando os diferentes constituintes dos materiais de partida e corroboram os resultados de XRD relativamente à formação de uma solução sólida $(\text{Cu,Fe})_{12}(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$.

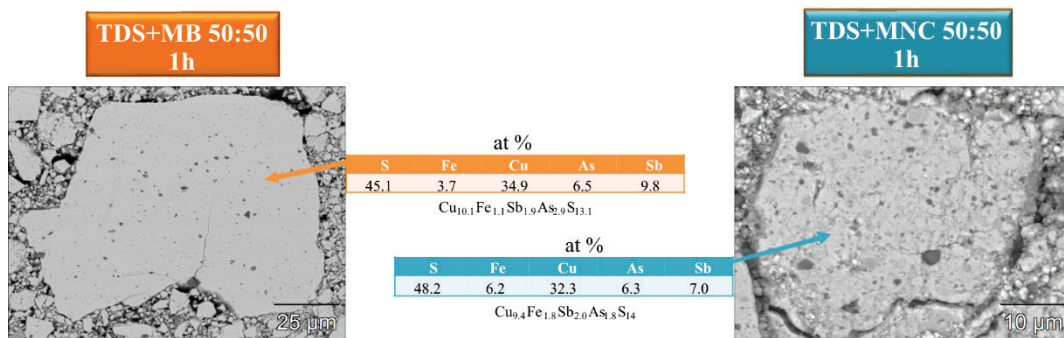


Fig. 4. Imagens típicas de SEM/BSE para as misturas 50:50 após 1 h de síntese mecanoquímica e composições elementares determinadas por EDS na matriz das partículas (média de 6 medições)

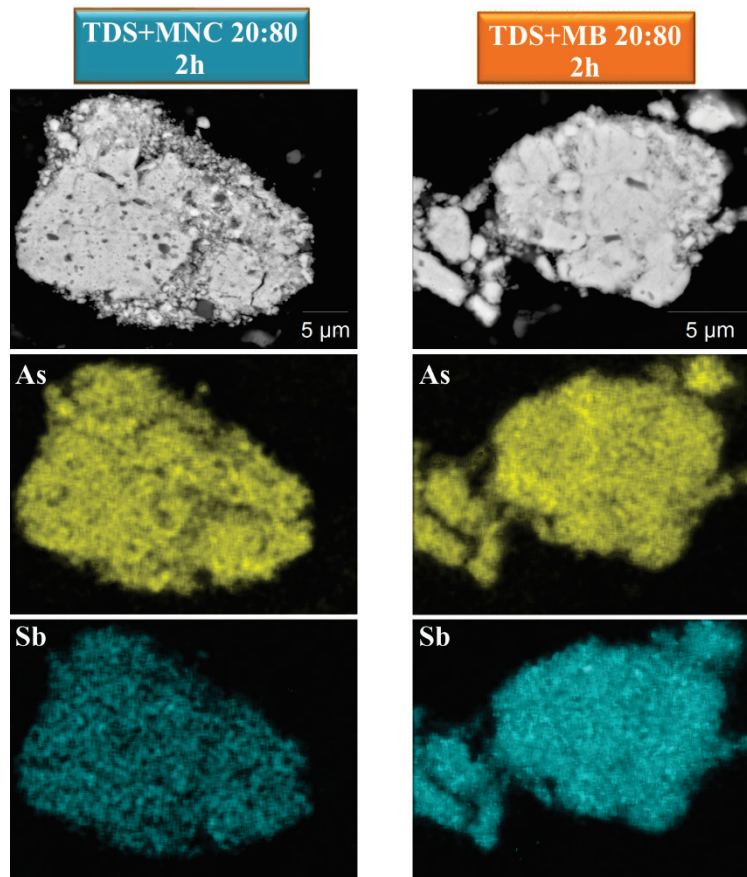


Fig. 5. Mapas de distribuição elementar por EDS para o As e o Sb nas misturas 20:80 após 2 h de síntese mecanoquímica

COMENTÁRIOS FINAIS

Os resultados obtidos constituem um avanço significativo para o uso direto, sem etapas de pré-tratamento, da série mineral tetraedrite-tennantite, presente na zona Portuguesa da Faixa Piritosa Ibérica, no ciclo de processamento de materiais à base de tetraedrite por meio de síntese mecanoquímica. Espera-se que esta abordagem possa vir a ter um impacto significativo na vertente económica-ambiental. Com as condições experimentais utilizadas, as amostras recolhidas na escombreira da mina do Barrigão evidenciaram ser uma solução mais viável.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é financiado por fundos nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P., no âmbito do projeto PTDC/EAM-PEC/29905/2017. A Direção Geral de Energia e Geologia participa como “External Advisor” no projeto LocalEnergy em que integra este trabalho. Agradece-se à Somincor-Sociedade Mineira de Neves Corvo SA, o apoio e fornecimento de amostras.

REFERÊNCIAS

- Chetty et al. (2015). Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview, *J. Mater Chem.* 3, 12364-12378.
- de Oliveira D., Salgueiro R., Silva T.P., Reiser F., Guimarães F., Neves F. (2019). The Barrigão copper deposit: tennantite-tetraedrite for thermoelectric and high-technology applications, in: CIG 2019, XII Congresso Ibérico de Geoquímica/XX Semana Da Geoquímica. Edited by Pedro Nogueira, Noel Moreira, José Roseiro, Miguel Maia, Évora, Portugal, pp. 255–258.

Gaspar (1996). Microscopia e petrología de minérios aplicadas à génese, exploração e mineralurgia dos sulfuretos maciços dos jazigos de Aljustrel e Neves–Corvo. Estudos Notas e Trabalhos, Instituto Geológico e Mineiro, tomo 38, pp. 3-195.

He J., Tritt T.M. (2017). Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. *Science* 357 (6358), eaak9997.

Levinsky et al. (2015). Electrical, Thermal, and Magnetic Characterization of Natural Tetrahedrites–Tennantites of Different Origin. *J. Electron Mater.* 45, 1351-1357.

Lu X., Morelli D.T., Xia Y., Zhou F., Ozolins V., Chi H., Zhou X., Uher C. (2013). High Performance Thermoelectricity in Earth-Abundant Compounds Based on Natural Mineral Tetrahedrites. *Adv. Energy Mater.* 3, 342–348.

Reisera F.K.M, Rosa D.R.N, Pinto A.M.M, Carvalho J.R.S., Matos J.X., Guimarães F.M.G., Alves L.C., Oliveira D.P.S. (2011). Mineralogy and Geochemistry of Tin- and Germanium bearing Copper Ore from the Barrigão Remobilised Vein Deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *International Geology Review* 53, 1212-1238.

Shi et al. (2019). Chalcogenides as thermoelectric materials. *J. Solid State Chem.* 270, 273–279.