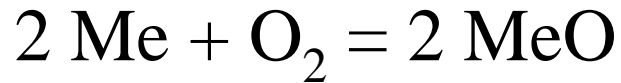


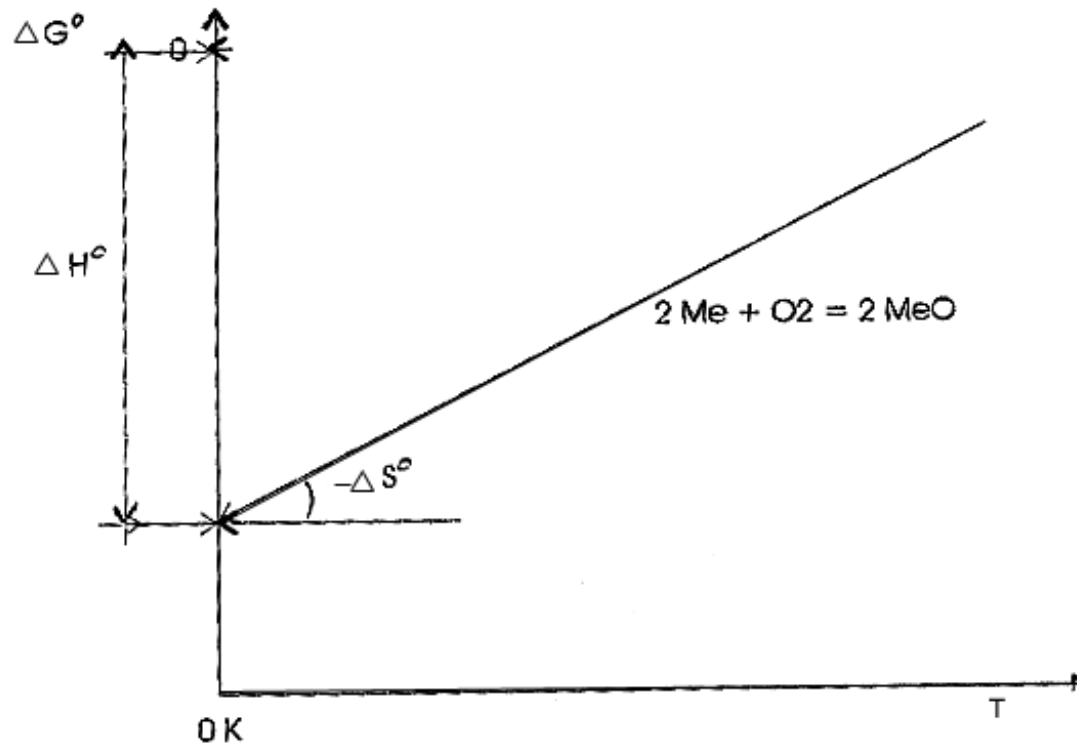
# Análise Termodinâmica da Redução de Óxidos Metálicos

- Energia livre de formação de óxidos metálicos



- Me é um metal e  $\text{O}_{2(\text{g})}$  oxigênio puro.
- variação de energia livre padrão com atividade unitária e gás a 1 atm de pressão :
- $\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \Delta S^0_{298}$

Representação gráfica de  $\Delta G^0$  em função da temperatura para a reação de formação de um óxido



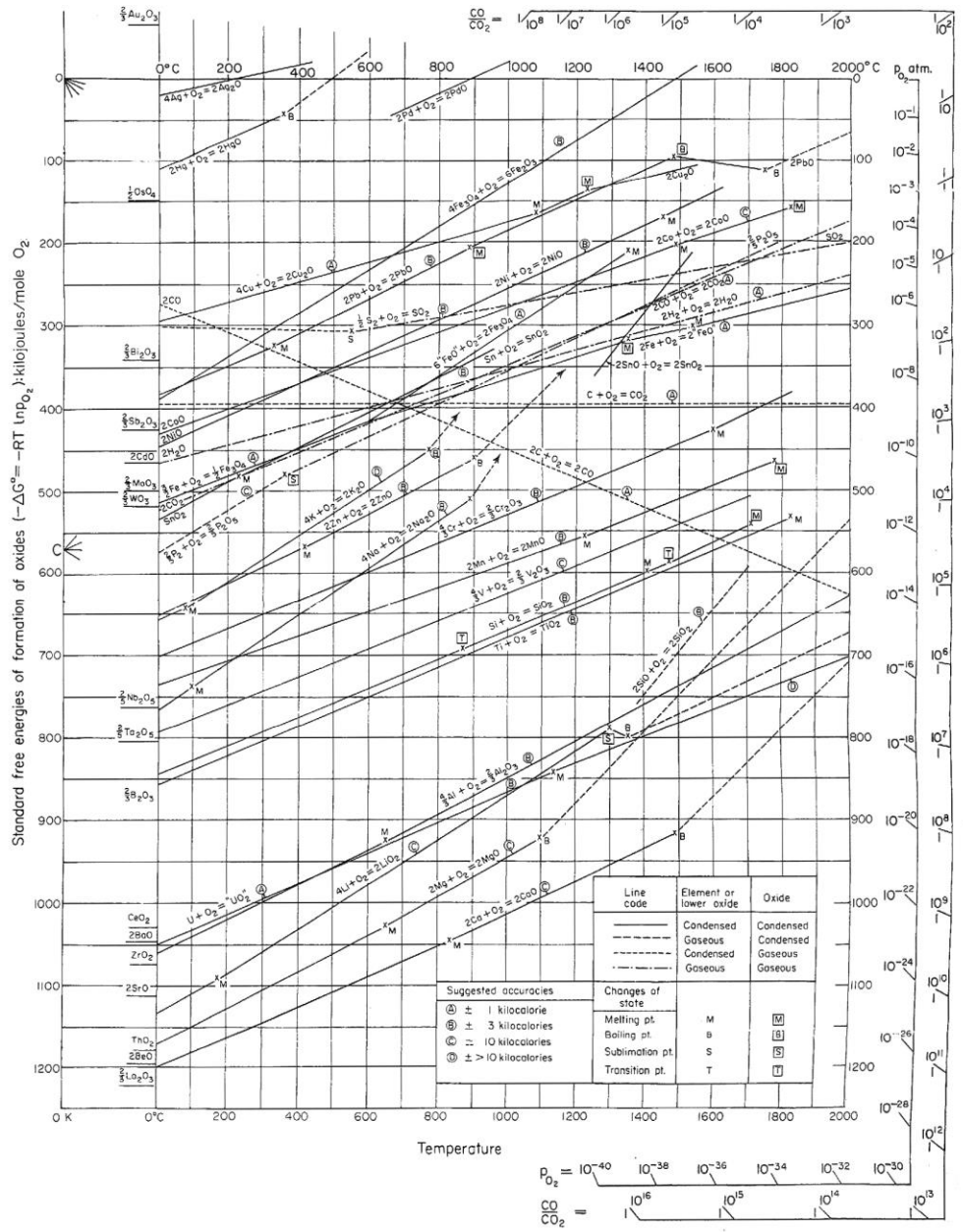
# *Diagramas de Ellingham*

função termodinâmica que indica se reação é irreversível (espontânea), reversível (equilíbrio) ou impossível: variação de energia livre de Gibbs

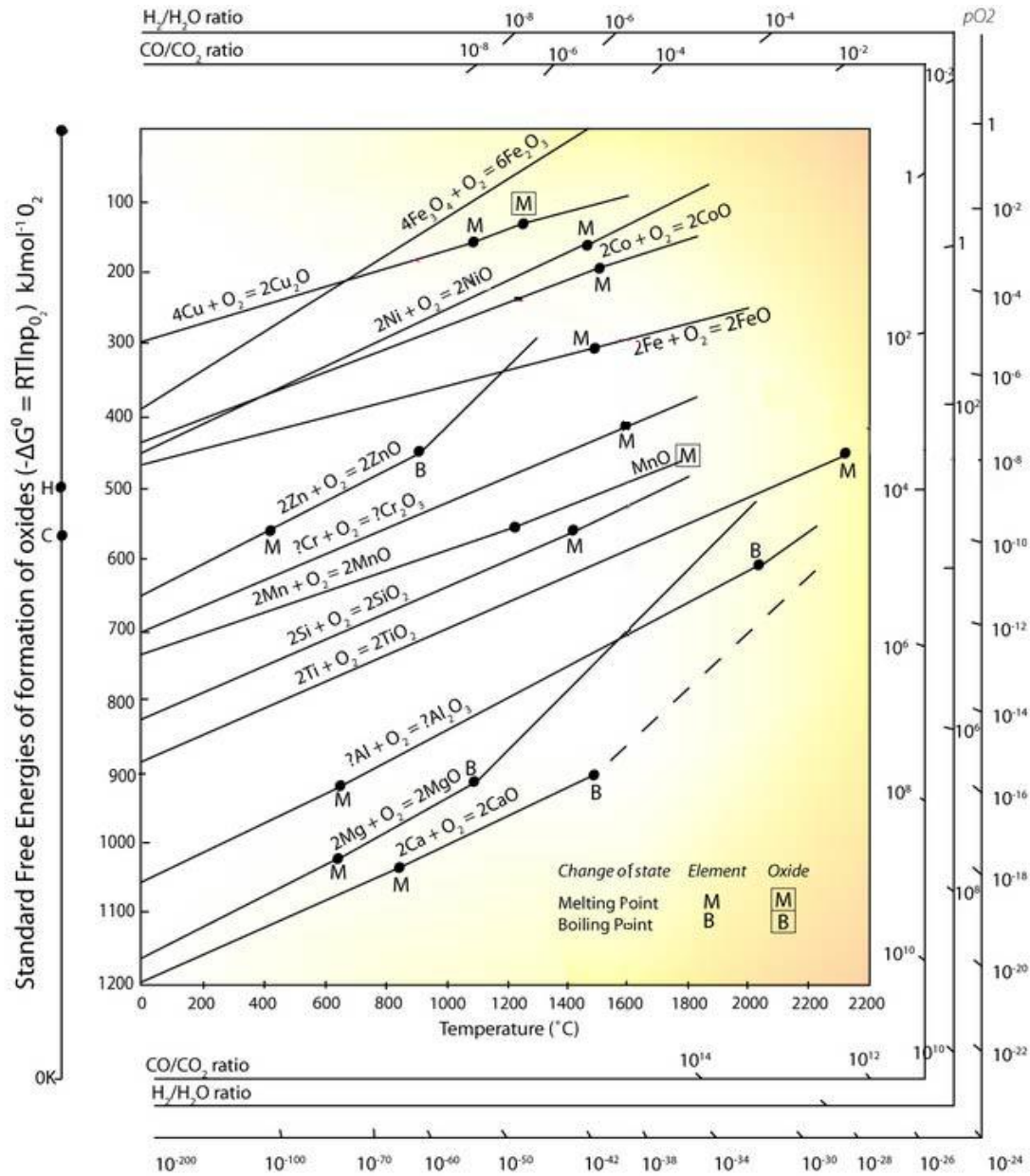
$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln \left\{ a_{\text{MeO}}^2 / (a_{\text{Me}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}) \right\} \\ &= \Delta G^0 - RT \ln P_{\text{O}_2} \quad (\text{atividades unitárias})\end{aligned}$$

- No equilíbrio,  $\Delta G$  é nula, portanto:

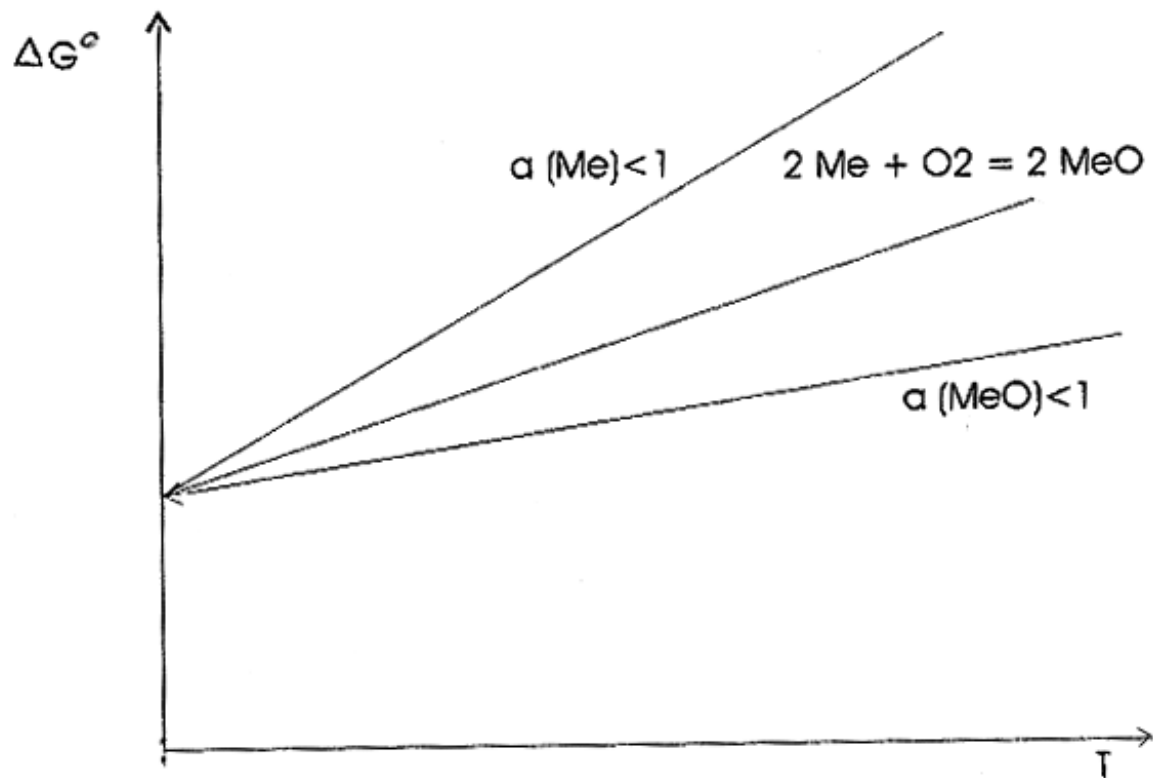
$$\Delta G^0 = RT \ln P_{\text{O}_2}$$







# Correção para condições diferentes do estado padrão



# O Sistema Ferro- Oxigênio

ferro forma três óxidos

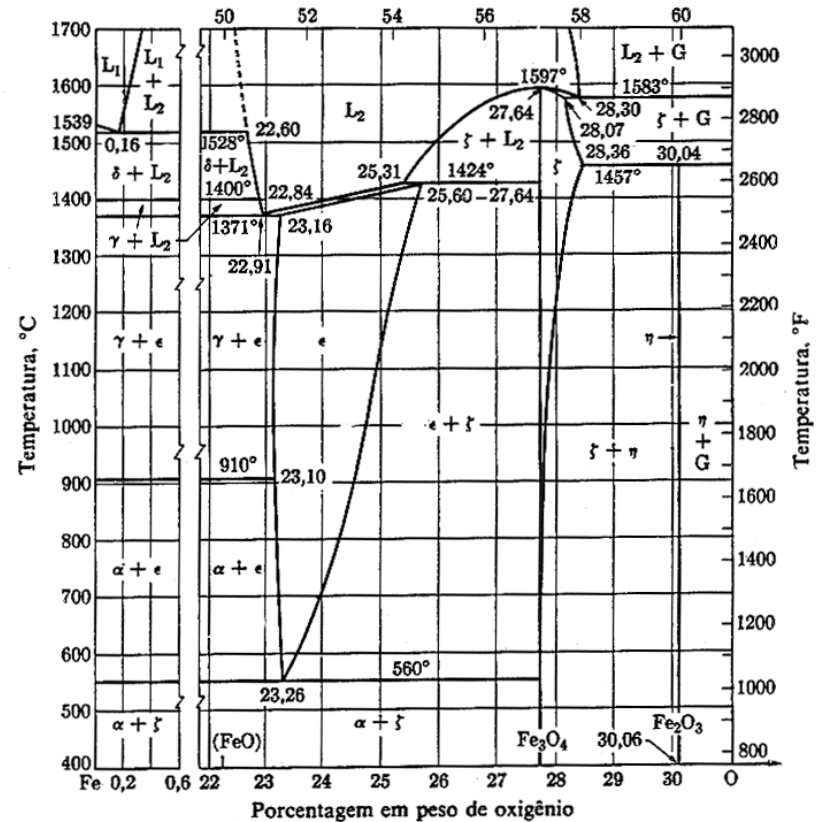
hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 30 % em peso de oxigênio

magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 27,6 % Oxig.

wustita ("FeO"), de 23,1 a 25,6

(FeO) teria 22,3 % de oxigênio;  
wustita é não-estequiométrica

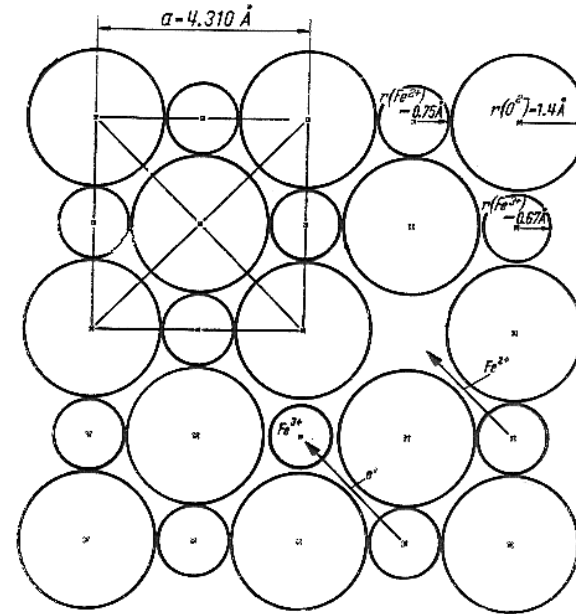
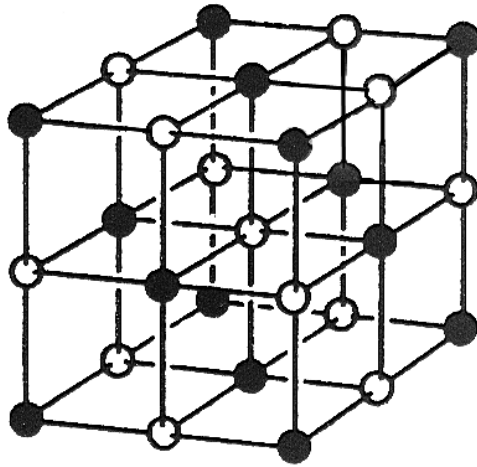
abaixo de  $570^\circ\text{C}$ , wustita  
decompõe-se:



L.S. Darken e R.W. Gurry, "Iron-Oxygen", *Metals Handbook*, American Society for Metals, 1948, p. 1212



# Wustita



Wustita: estrutura cúbica tipo NaCl

sub-reticulado do oxigênio estrutura CFC →

íons de ferro ocupam interstícios octaédricos.

aparente excesso de oxigênio da wustita      deficiência em ferro

posições não ocupadas no sub-reticulado do ferro      lacunas.

deficiência de  $\text{Fe}^{2+}$  em relação a  $\text{O}^{2-}$       existe determinado número de íons  $\text{Fe}^{3+}$  para garantir neutralidade elétrica.

- Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  podem trocar de carga, e o excesso de carga positiva na posição ocupada pelo  $\text{Fe}^{3+}$  é chamado de "buraco positivo". Isto faz com que a wustita tenha boa condutividade elétrica, e lhe confere propriedades de semi-condutor. As lacunas associadas aos buracos positivos também facilitam a difusão do ferro na wustita. A wustita de composição  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$  tem densidade de 5730 kg/m<sup>3</sup>.

- magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , densidade de  $5100 \text{ kg/m}^3$ )  
espinélio inverso,  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em posições octaédricas do sub-reticulado de oxigênio, e  $\text{Fe}^{3+}$  ainda em posições tetraédricas.
- hematita comum ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , densidade  $5300 \text{ kg/m}^3$ )  
hexagonal, (existe  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  cúbica, instável)

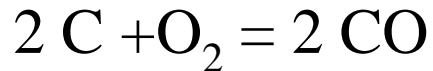
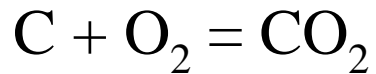
anion  $\text{O}^{2-}$  muito maior que cátions  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$   
mobilidade do ferro é então muito maior que a do oxigênio  
difusão de ferro é importante nos processos de redução.

# Sequencia de redução

- reduzindo-se hematita acima de  $570^{\circ}\text{C}$  a sequencia de redução será hematita-magnetita-wustita-ferro
- abaixo de  $570^{\circ}\text{C}$  será hematita-magnetita-ferro.
- hematita é hexagonal, magnetita e wustita cúbicos, transformação hematita-magnetita causa grande rearranjo da estrutura, criam-se defeitos (trincas, fissuras)
- transformação magnetita (cúbica)-wustita (também cúbica) pequeno rearranjo estrutural;
- velocidade de redução por gases maior em sólidos porosos que densos, a redução de hematita a ferro é mais rápida que a redução quando o material de partida é magnetita.

# Sistema Carbono-Oxigênio

carbono forma dois óxidos,



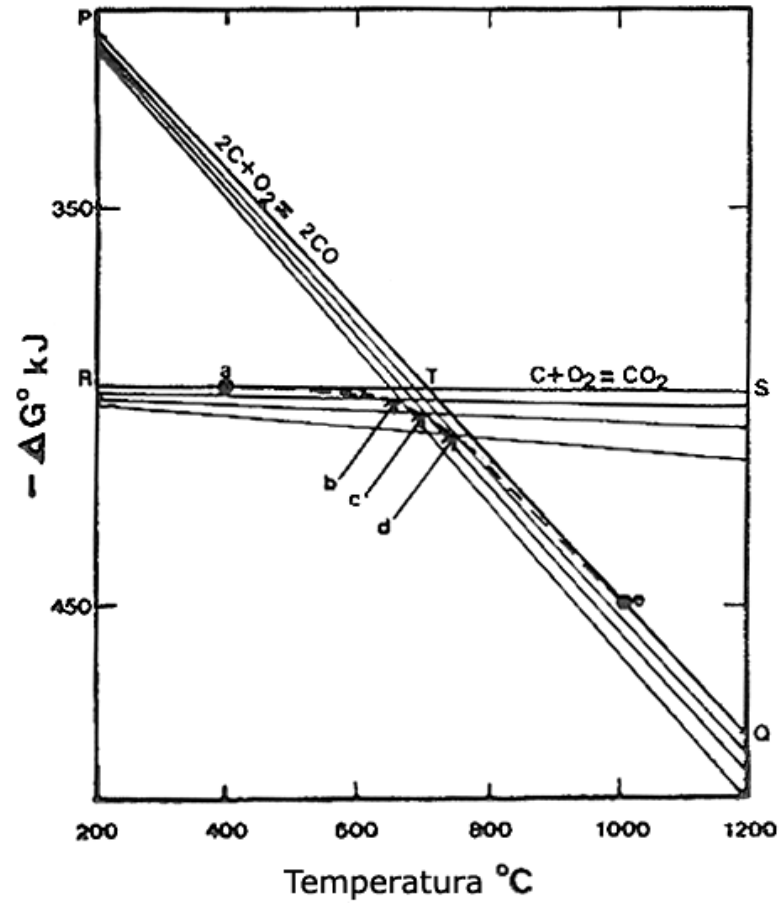
calores de formação dos óxidos de carbono

monóxido de carbono  $\Delta H^0 = -110,5 \text{ kJ/mol}$  de carbono

dióxido de carbono  $\Delta H^0 = -393,5 \text{ kJ/mol}$  de carbono

oxidação do carbono a  $\text{CO}_2$  libera quantidade de calor 3,56 vezes maior que a oxidação a  $\text{CO}$ .

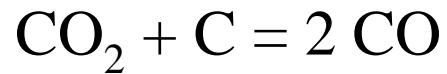
# Sistema Carbono-Oxigênio



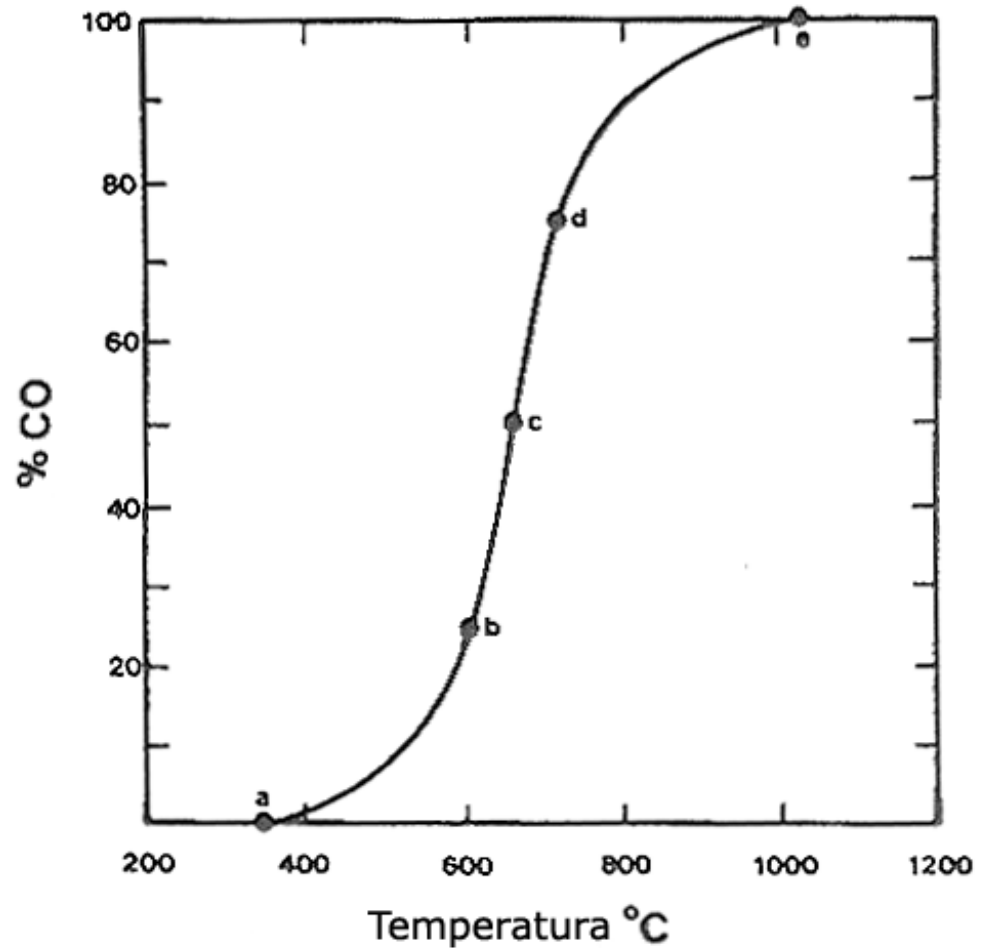
# Reação de Boudouard



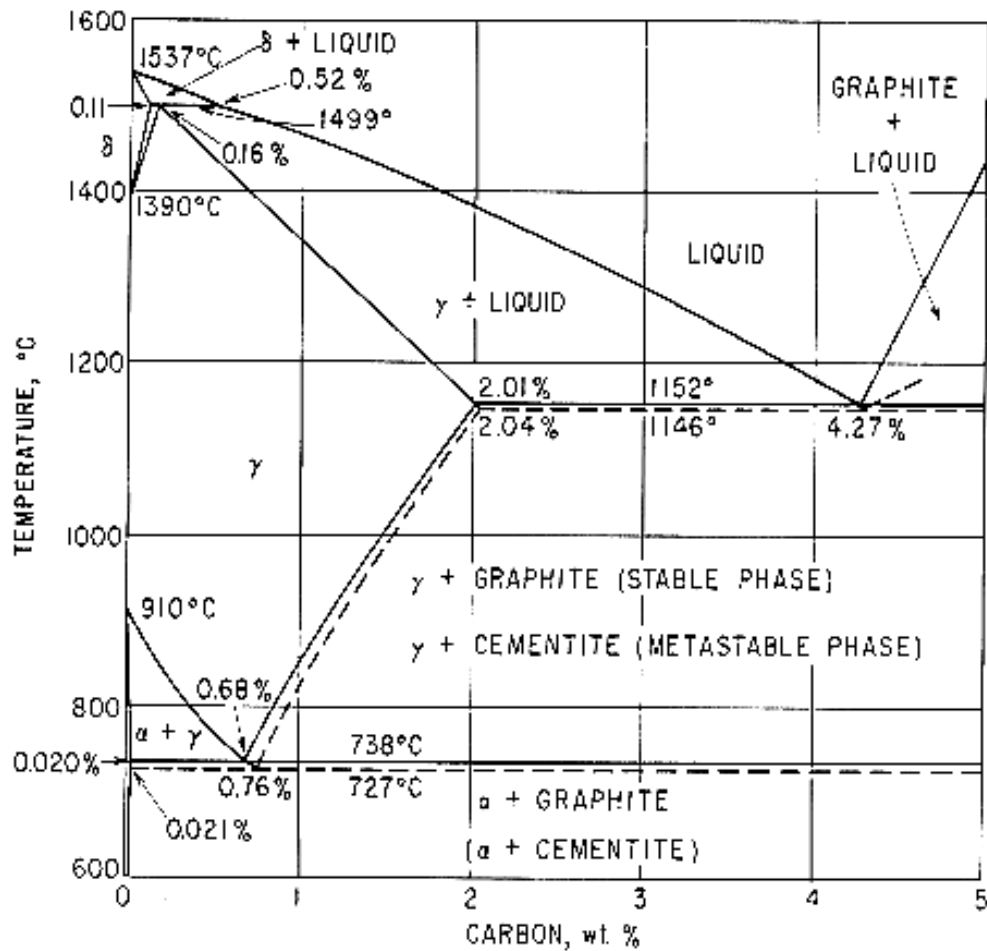
+



$\Delta H^0 = +172,5 \text{ kJ/mol}$  de carbono



# Sistema Fe-C





# Redução de óxidos de ferro por gases

- Estas reações têm a forma geral:
- $\text{MeO}_y + \text{CO (H}_2) = \text{MeO}_{y-1} + \text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})$

no equilíbrio, assumindo atividades unitárias para as fases sólidas,

- $\Delta G^0 = -RT \ln \{ P_{\text{CO}_2} (P_{\text{H}_2}) / P_{\text{CO}} (P_{\text{H}_2\text{O}}) \}$

# Redução de óxidos de ferro por gases

□ Reações entre óxidos de ferro e gases redutores

reação	$\Delta H^0$ , kJ/mol (CO ou H <sub>2</sub> )	Obs
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	-52,8	
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	+36,3	
$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	-17,3	
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$	-15,7	abaixo de 570°C
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	+3,0	
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	+65,7	
$\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	+13,2	
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$	+26,3	abaixo de 570°C

# Redução de óxidos de ferro por gases

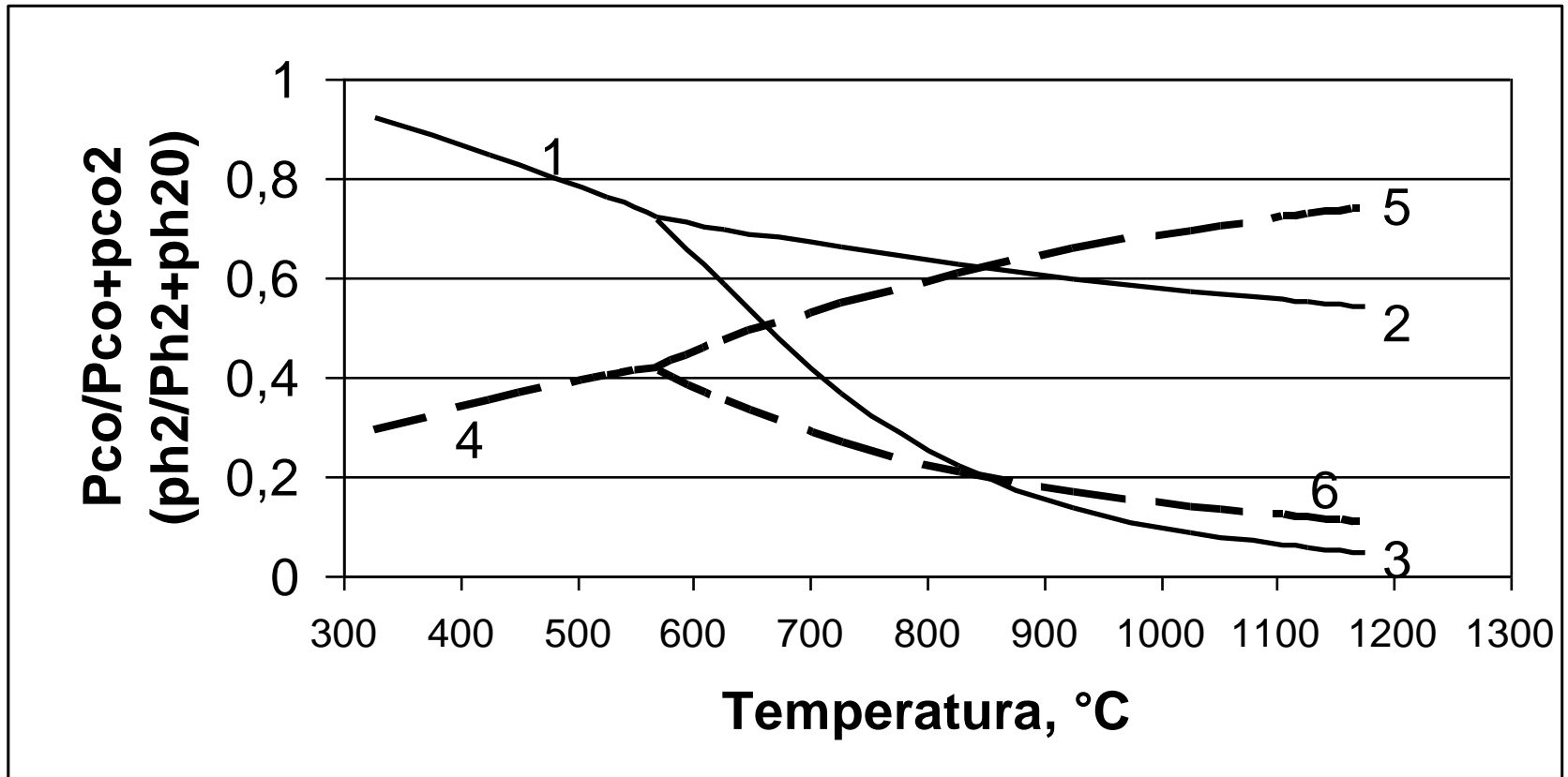


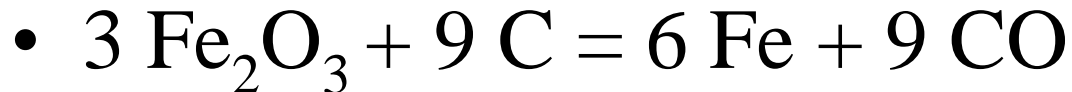
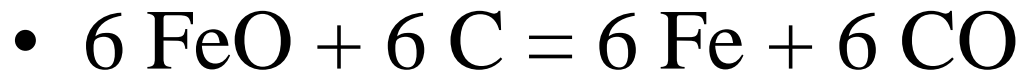
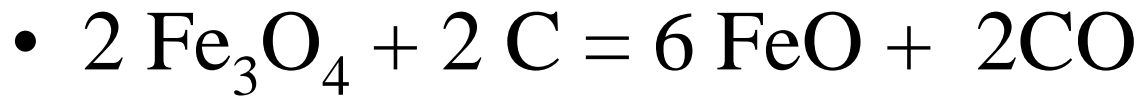
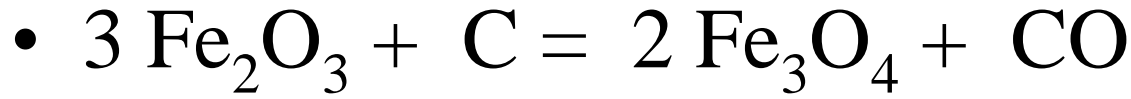
Fig. 8: Condições de equilíbrio dos sistemas Fe-C-O e Fe-H-O.

Fixando:  $P_{CO} + P_{CO_2} = 1$  para redução por CO  
 $P_{H_2} + P_{H_2O} = 1$  para reação por  $H_2$ ,

# Redução de óxidos de ferro por gases

- principal diferença entre os diagramas está na inclinação das curvas.
- Isto é devido a que a reação
- $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$
- é menos exotérmica (-247,3 kJ) que a reação
- $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$  (-283 kJ).
- redução de wustita pelo hidrogênio é endotérmica,
- redução da wustita pelo monóxido de carbono é exotérmica

# Redução de óxidos de ferro por carbono



# Redução de óxidos de ferro por carbono

- $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$
- $\frac{\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}}{\quad \quad \quad} +$
- $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$
- para que a reação global ocorra, é necessário que as duas reações parciais tenham condições termodinâmicas de ocorrer, o que pode ser analisado combinando-se a curva da reação de Boudouard com a da redução do óxido pelo monóxido de carbono.

# Redução de óxidos de ferro por carbono

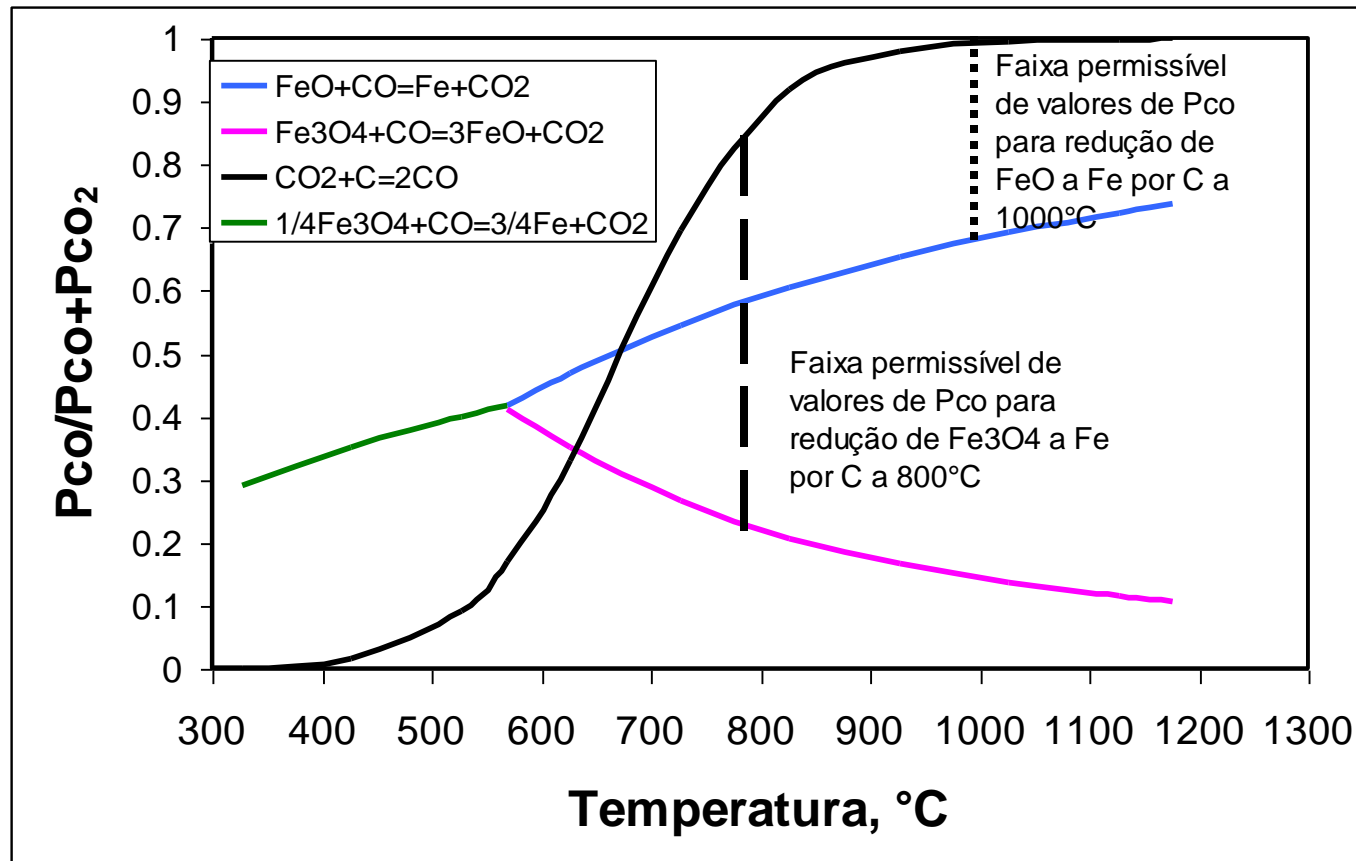
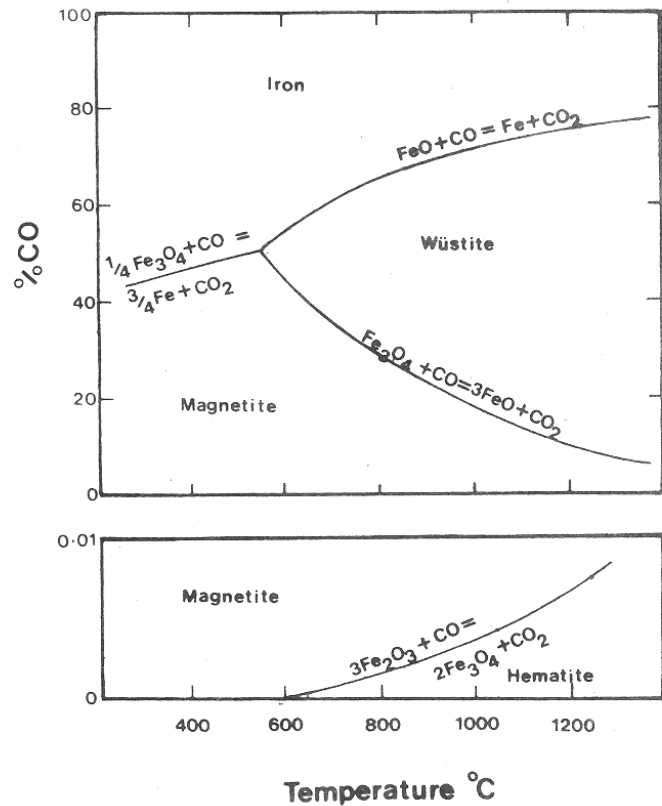
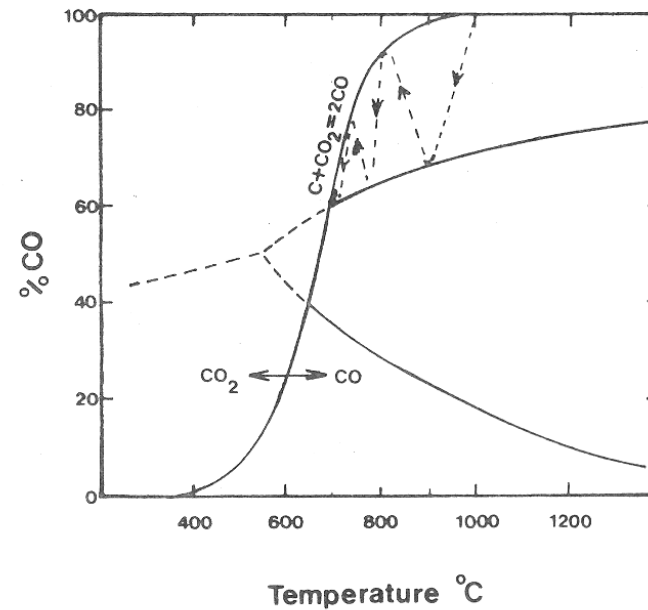


Fig. 9: Composição gasosa em equilíbrio, em função da temperatura, com carbono sólido (Boudouard) e com óxidos de ferro e ferro metálico.



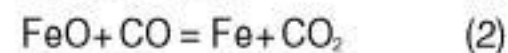
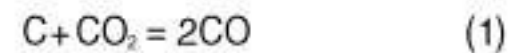
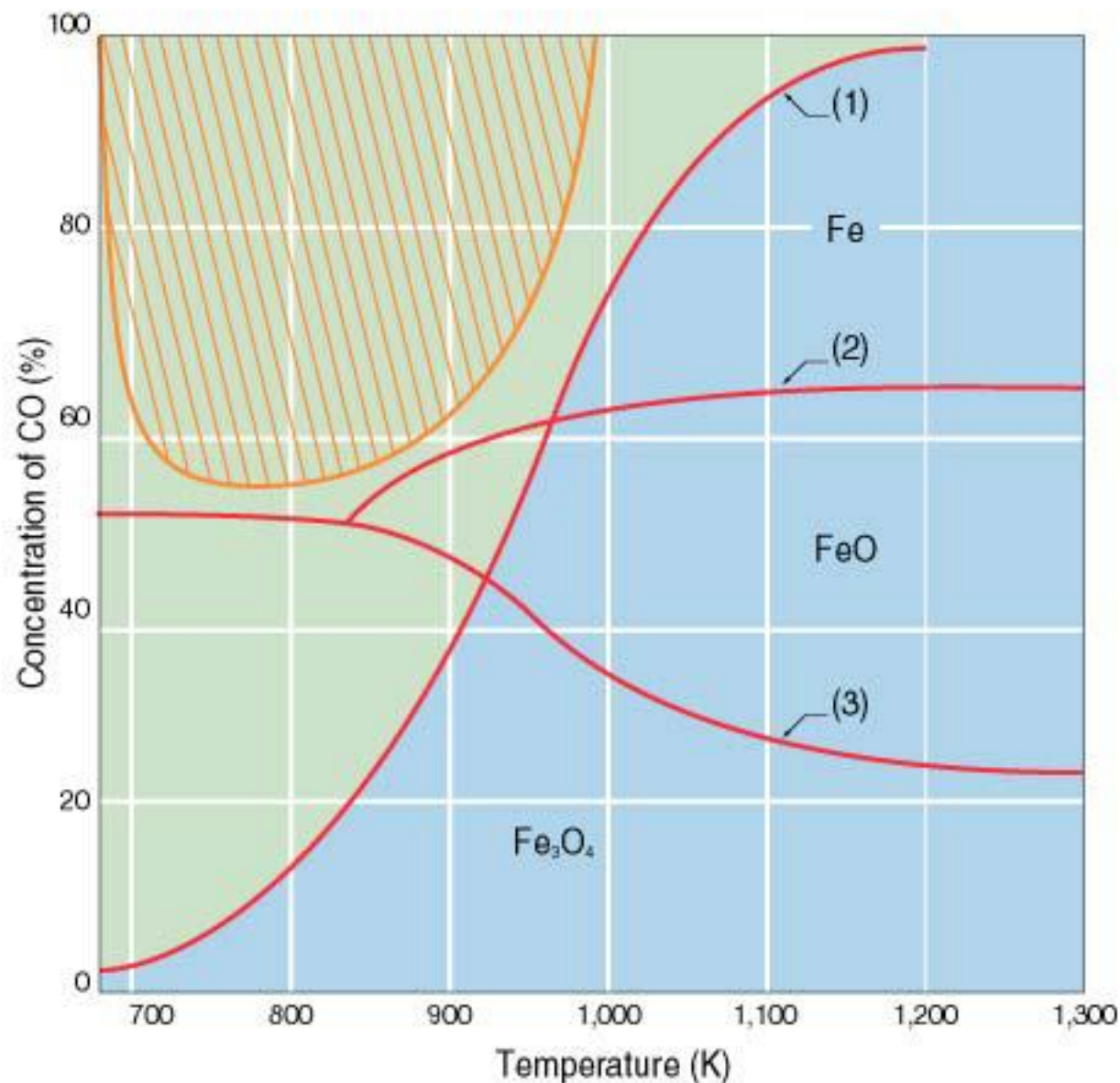
Redução de óxidos de ferro por CO



Redução de óxidos de ferro por carbono sólido



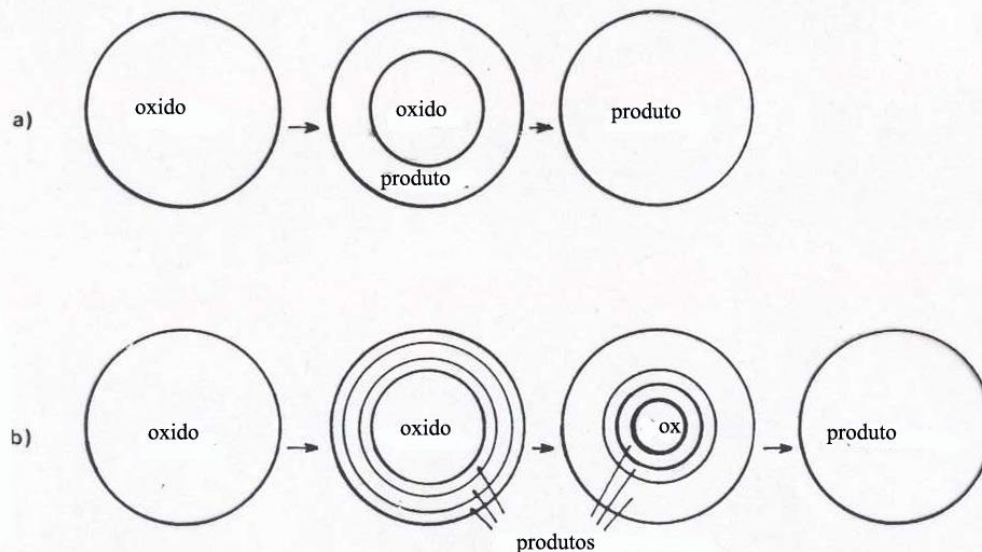
## 2B(2) Equilibria among C, CO and CO<sub>2</sub> (Boudouard's Equilibrium)



# Cinética de reações gás-sólido

Reações gás-sólido podem ocorrer de dois modos principais:

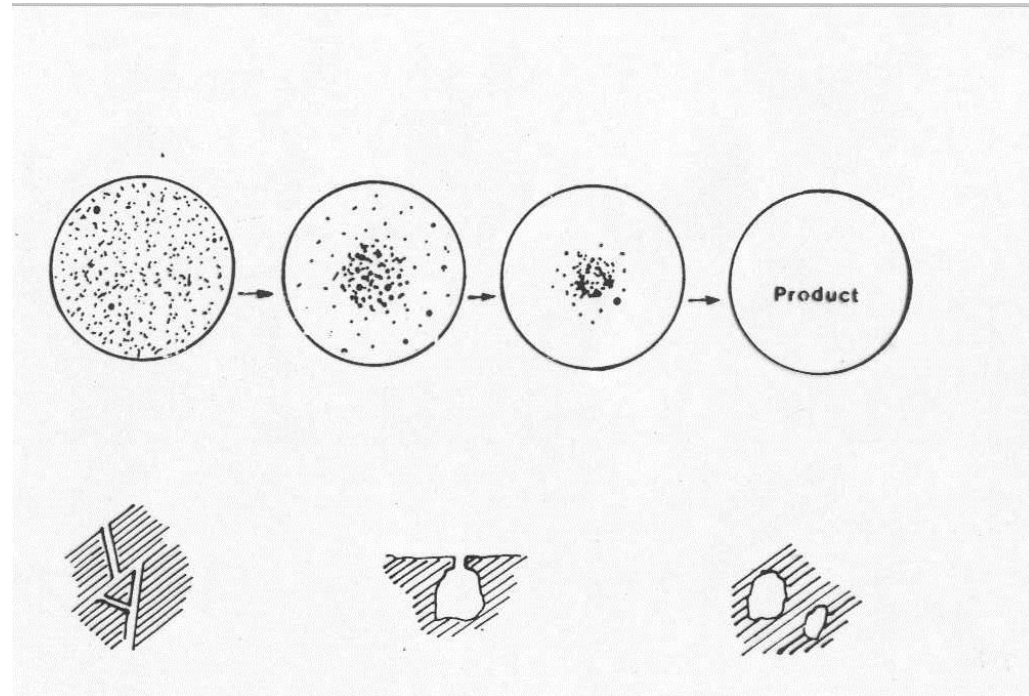
a) modo de núcleo não reagido: neste modo, a reação começa na superfície externa do sólido, e a zona de reação move-se em direção ao centro, formando camada de produto na região já reagida e um núcleo não reagido, ainda não atingido pela frente de reação



# Reações gás-sólido

b) reação interna uniforme, ou modo de conversão progressiva:

neste modo, o gás reagente penetra na partícula e reage uniformemente, ou quase, em todas as posições durante todo o tempo, e o reagente sólido é convertido progressivamente



# Reações gás-sólido

A ocorrência de um ou outro modo de reação depende das velocidades relativas das etapas de transporte de massa e reação química, mas a experiência mostra que grande número de reações importantes tende a ocorrer pelo modo de núcleo não-reagido, entre outras, reações de combustão de carvões, de redução de óxidos por gases, de calcinação e ustulação.

