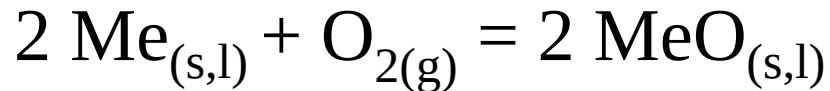


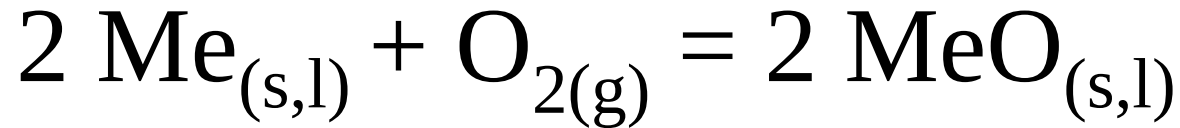
Fisico-Química da Redução de Óxidos de Ferro

Análise Termodinâmica da Redução de Óxidos Metálicos

Seja a reação de formação de um óxido a partir do metal Me e de oxigênio puro:



- Me é um metal sólido ou líquido e $\text{O}_{2(g)}$ oxigênio gasoso.



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

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \{a_{\text{MeO}}^2 / (a_{\text{Me}}^2 \cdot P_{\text{O}_2})\}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \{a_{\text{MeO}}^2 / (a_{\text{Me}}^2 \cdot P_{\text{O}_2})\}$$

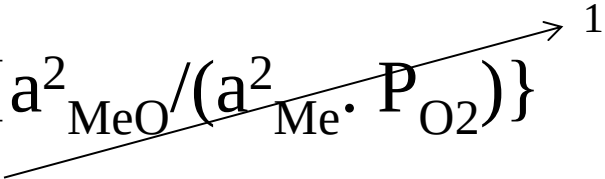
Pode-se considerar que as fases condensadas apresentem atividades unitárias, de forma que a equação fica:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln P_{\text{O}_2} \quad (\text{atividades unitárias})$$

- **No equilíbrio**, ΔG é nula, portanto:

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

$$\Delta G^0 = RT \ln P_{O_2}$$

- A variação de energia livre padrão, ΔG^0 , é a variação de energia livre da reação quando esta ocorre com as fases condensadas apresentando atividade unitária e o gás a 1 atm de pressão (estado padrão):
- $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \{a_{MeO}^2 / (a_{Me}^2 \cdot P_{O_2})\}$ 
- Portanto,
- $\Delta G = \Delta G^0$ nas condições padrão.

- Sabe-se que

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}$$

- Portanto, nas condições padrão

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

Assumindo que ΔH_{298}^0 e ΔS_{298}^0 não variem com a temperatura, tem-se que a variação da energia livre padrão de formação de um óxido é função linear da temperatura:

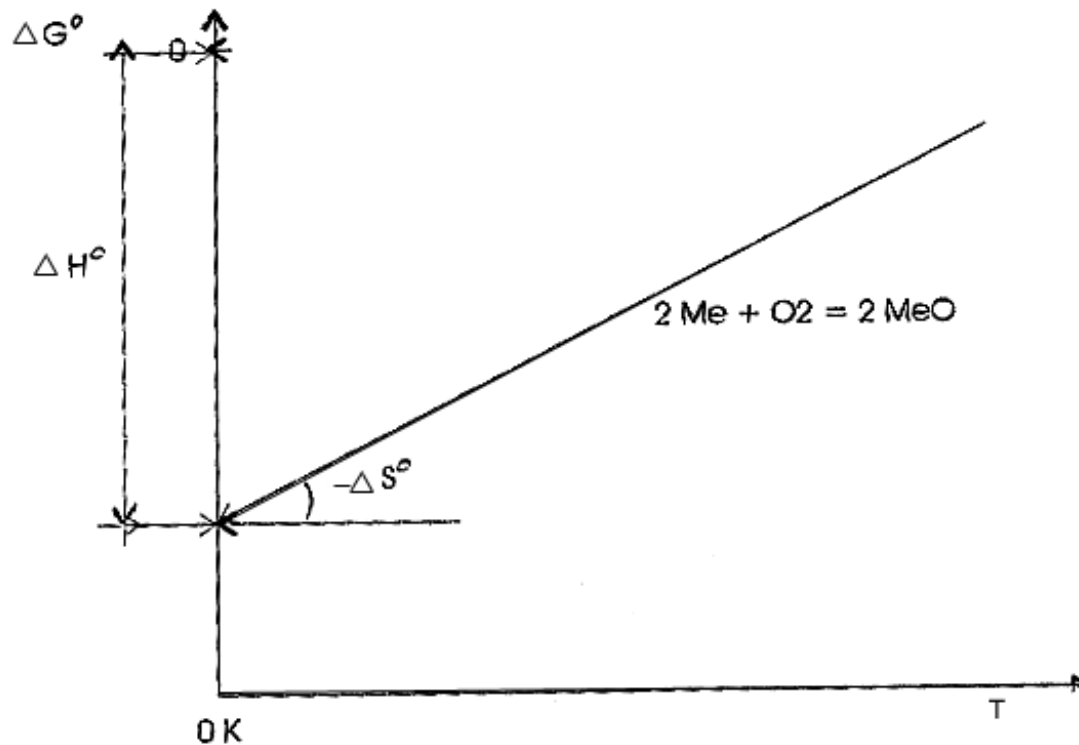
$$\Delta G_T^0 = a + b T$$

Em resumo

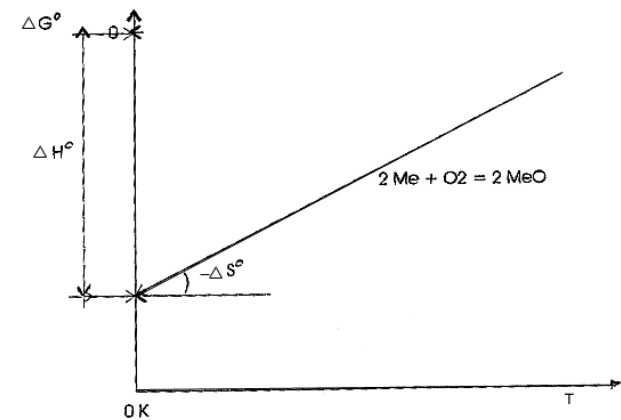
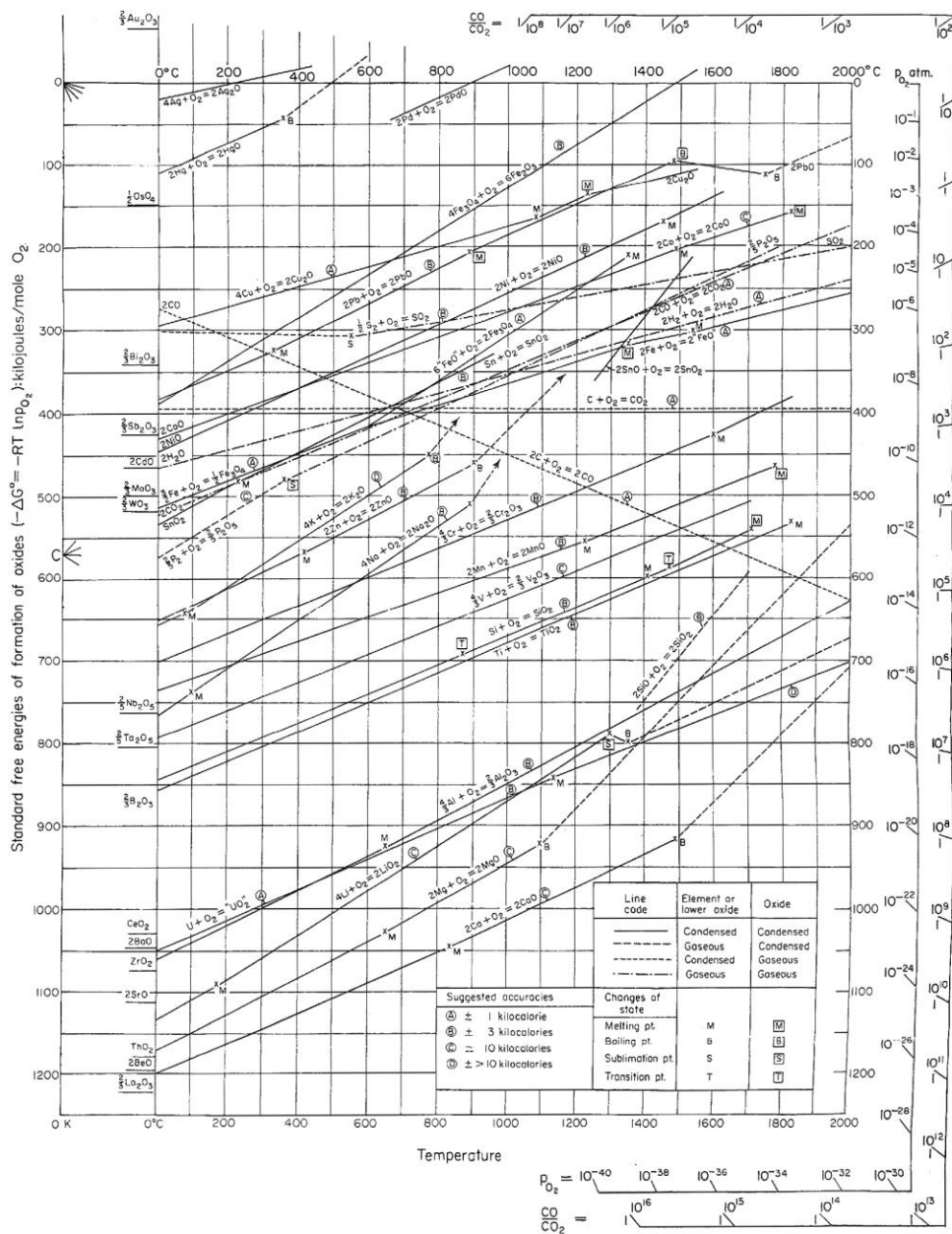
- $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln [k]$
- No equilíbrio: $\Delta G = 0$
- Portanto $\Delta G^0 = -RT \ln [k]$
- Nas condições padrão: $\Delta G = \Delta G^0$
- Portanto, no equilíbrio nas condições padrão: $\Delta G^0 = 0$
- E ainda: $\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \Delta S^0_{298}$
- Ou: $\Delta G^0_T = a + b T$

Diagramas de Ellingham

Representação gráfica de ΔG^0 em função da temperatura para a reação de formação de um óxido

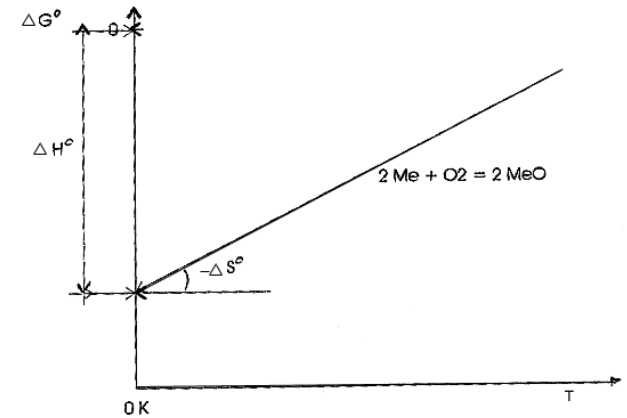
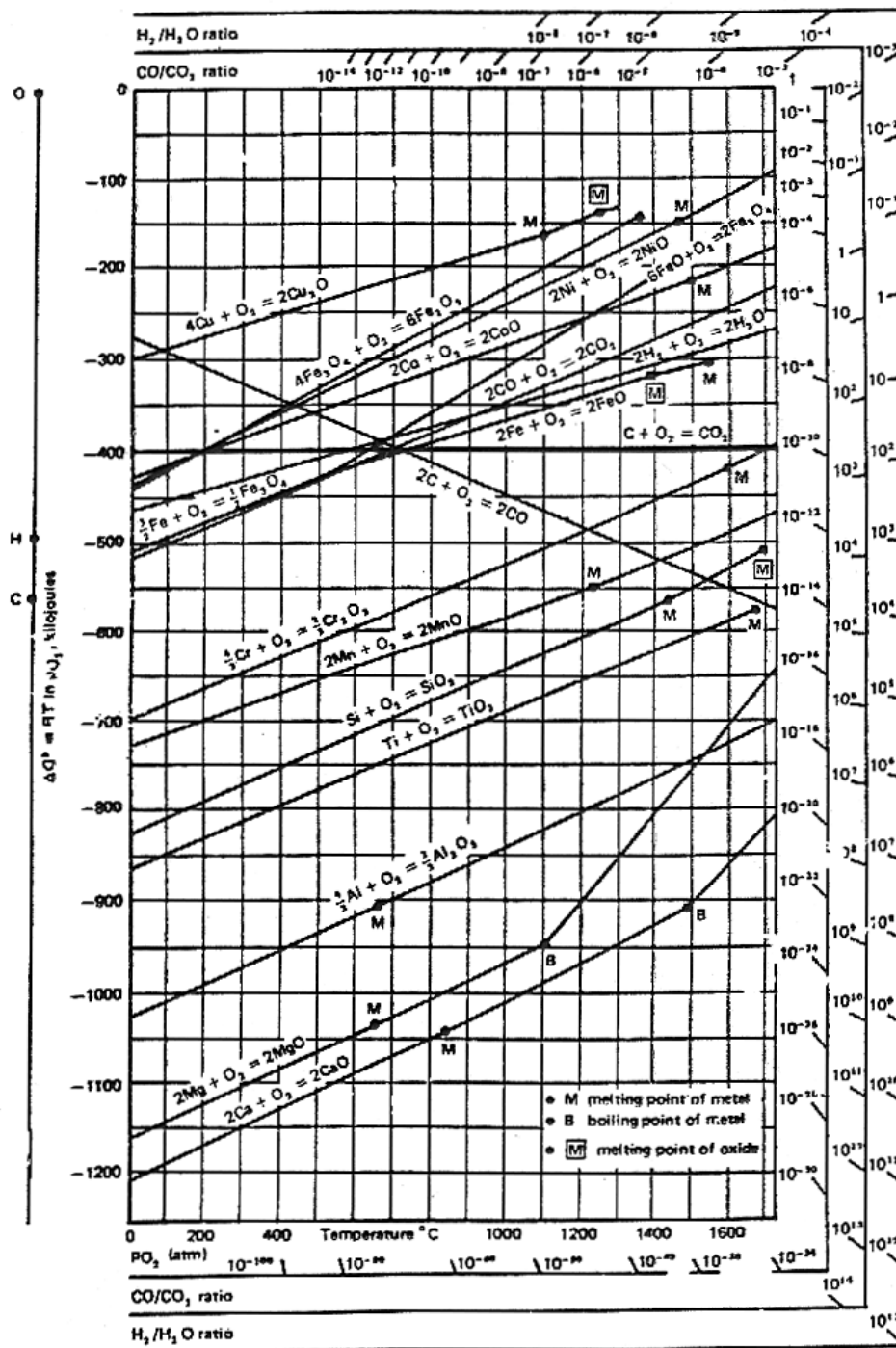


$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \Delta S^0_{298}$$

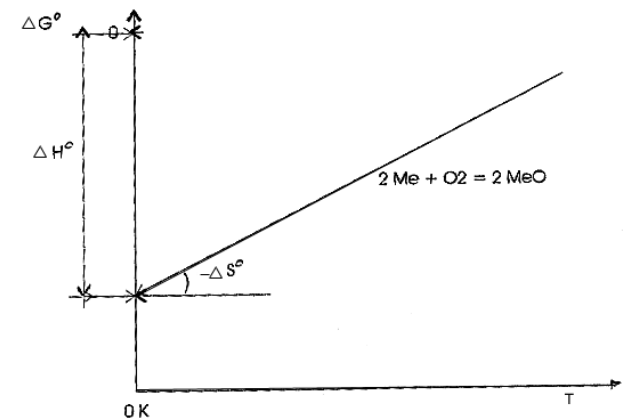
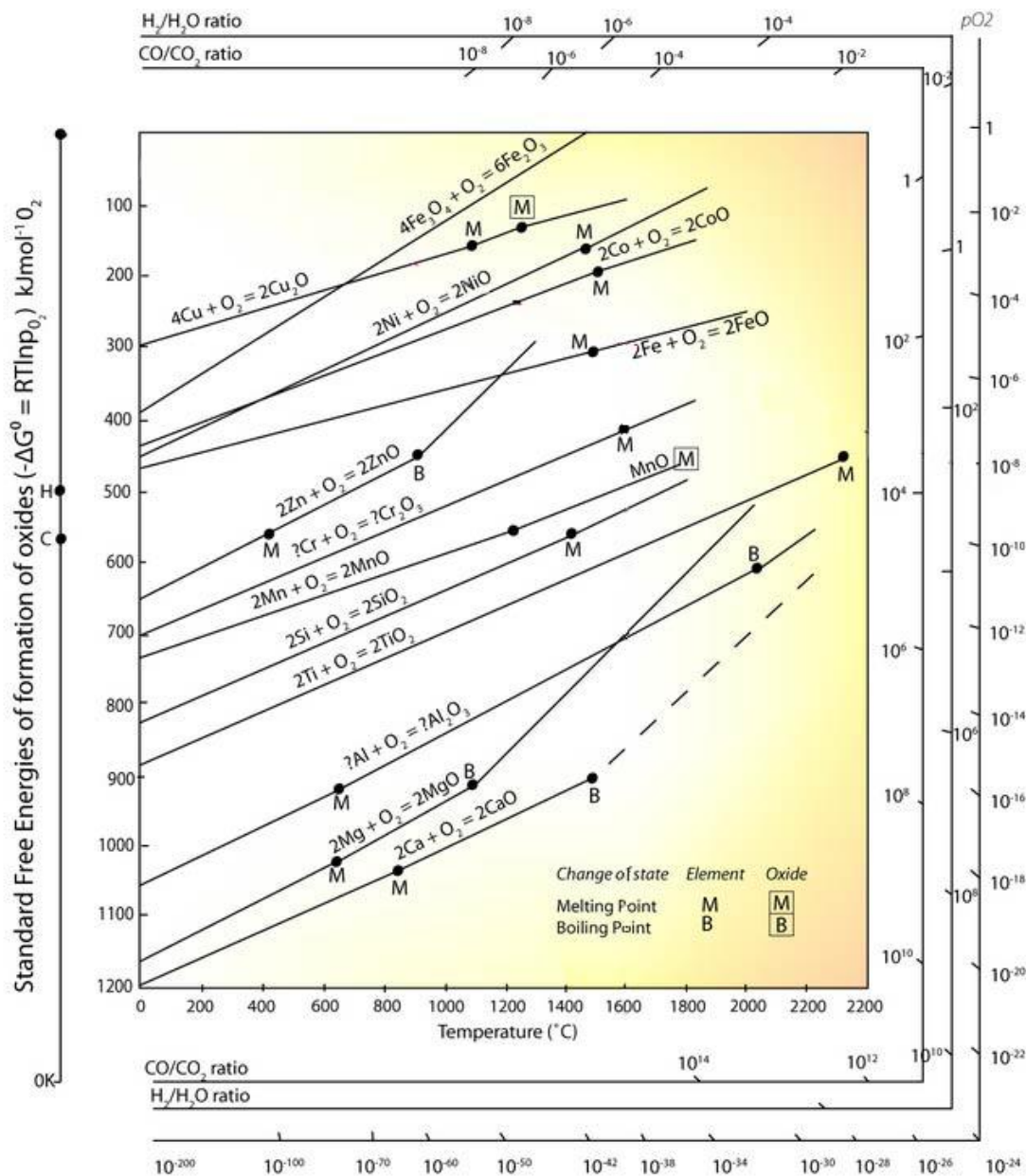


ΔH^0 é a entalpia da reação de formação dos óxidos

Processos de oxidação são exotérmicos (ΔH^0 negativo); quanto mais negativo, mais exotérmico

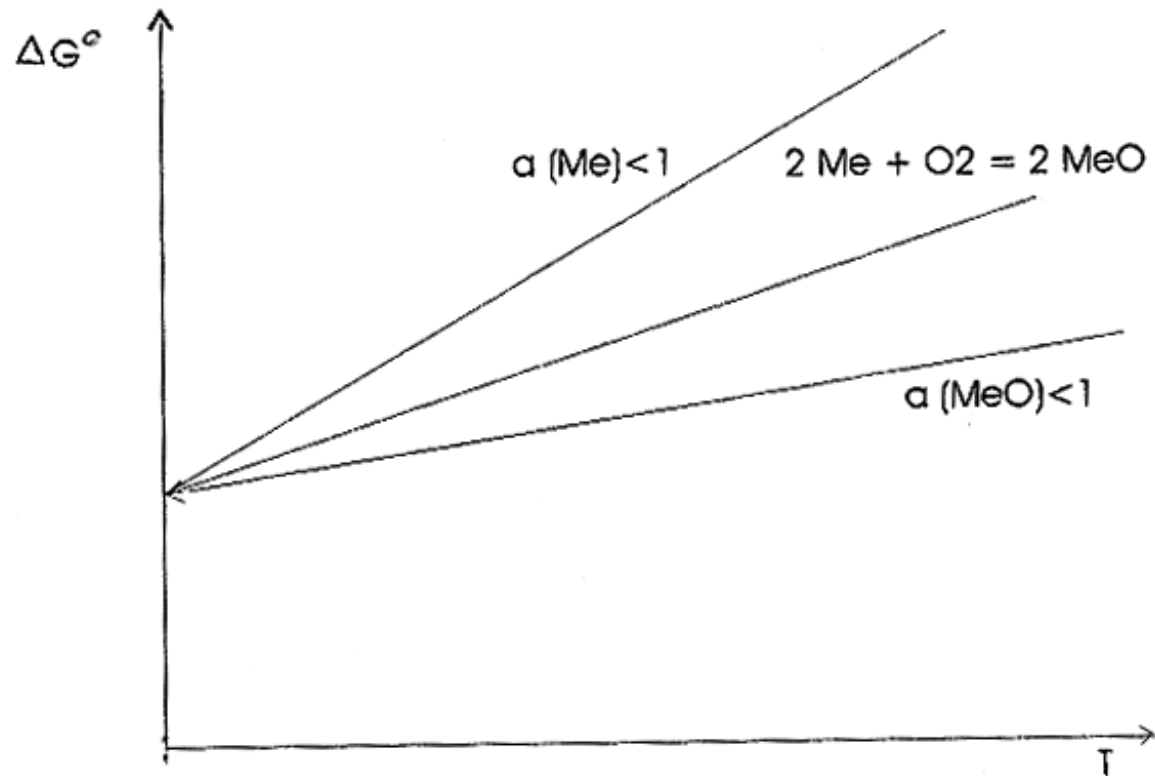


$-\Delta S^\circ$ é a inclinação das retas. Como em quase toda reação de formação de óxido um mol de oxigênio gasoso some, ΔS° é negativo, e a inclinação se torna positiva. E como 1 mol de gás está envolvido na maioria das reações, estas tendem a apresentar retas aproximadamente paralelas.



E mais: devido a inclinação positiva, ΔG° fica menos negativo com o aumento da temperatura, ou seja, o aumento de temperatura torna os óxidos menos estáveis, com algumas importantes exceções.

Correção para condições diferentes do estado padrão



O Sistema Ferro- Oxigênio

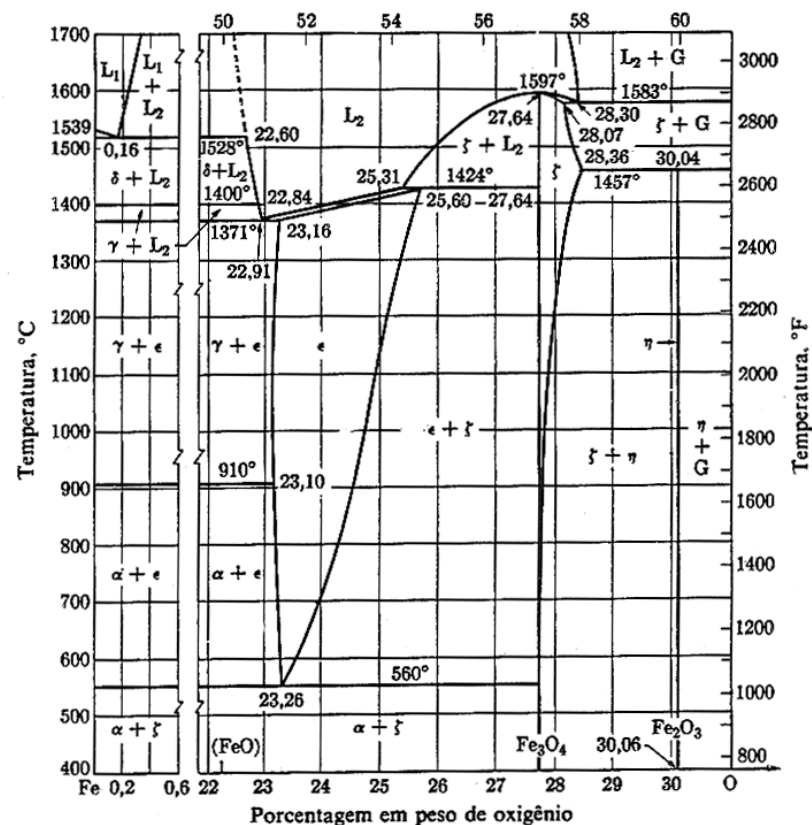
ferro forma três óxidos

hematita (Fe_2O_3), 30 % em peso de oxigênio

magnetita (Fe_3O_4), 27,6 % O_{xig.}

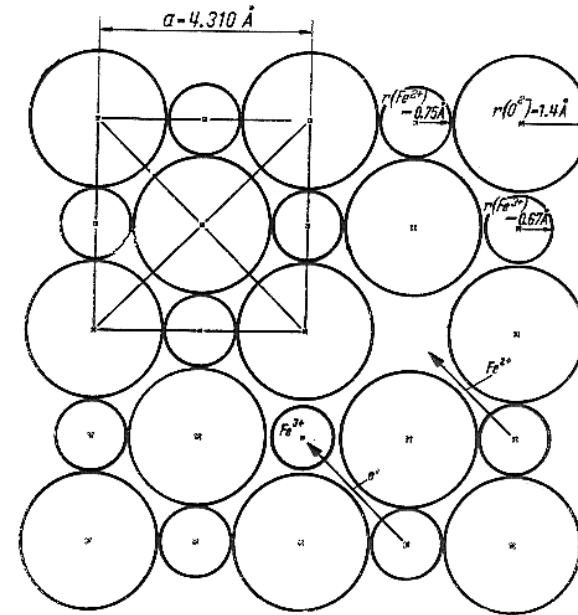
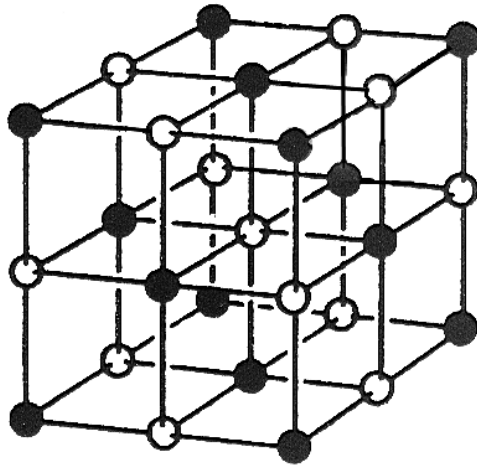
wustita ("FeO"), de 23,1 a 25,6
(FeO) teria 22,3 % de oxigênio;
wustita é não-estequiométrica

abaixo de 570°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 Fe^{2+} em relação a O^{2-} existe determinado número de íons Fe^{3+} para garantir neutralidade elétrica.

- Os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} podem trocar de carga, e o excesso de carga positiva na posição ocupada pelo 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/m³.

- magnetita (Fe_3O_4 , densidade de 5100 kg/m³)
espinélio inverso, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, Fe^{2+} e Fe^{3+} em posições octaédricas do sub-reticulado de oxigênio, e Fe^{3+} ainda em posições tetraédricas.
- hematita comum ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, densidade 5300 kg/m³)
hexagonal, (existe $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cúbica, instável)

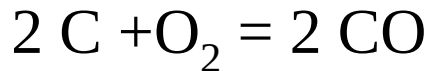
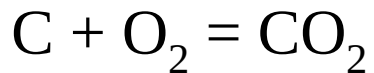
anion O^{2-} muito maior que cátions Fe^{2+} ou Fe^{3+}
mobilidade do ferro é então muito maior que a do oxigênio
difusão de ferro é importante nos processos de redução.

Sequencia de redução

- reduzindo-se hematita acima de 570°C a sequencia de redução será hematita-magnetita-wustita-ferro
- abaixo de 570°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,



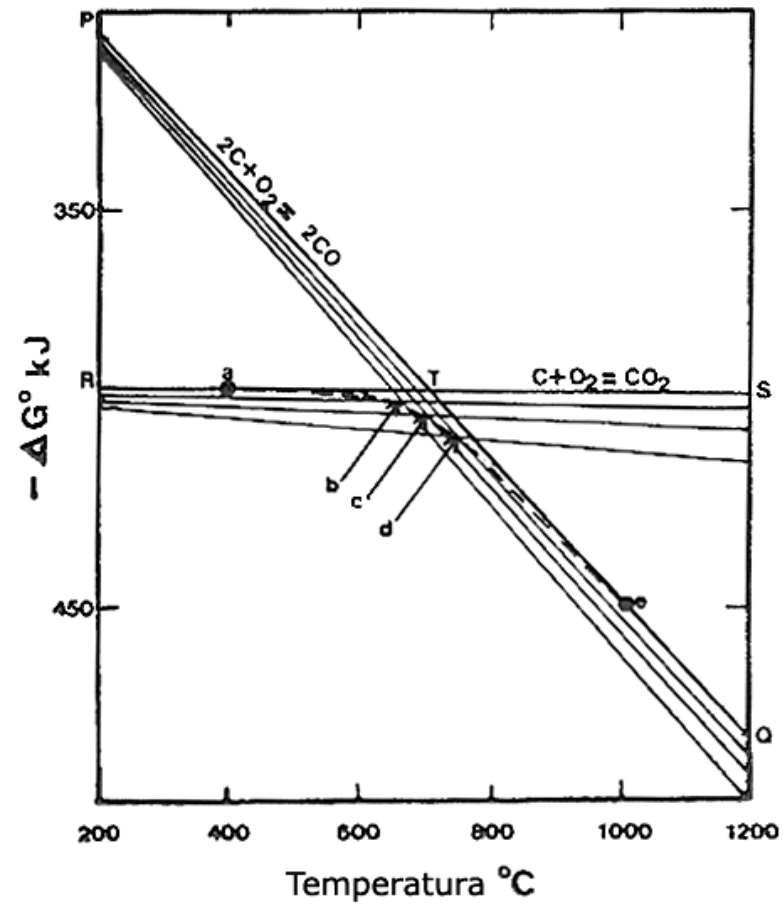
calores de formação dos óxidos de carbono

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

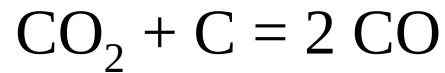
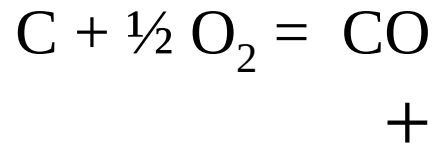
dióxido de carbono $\Delta H^0 = -393,5 \text{ kJ/mol de carbono}$

oxidação do carbono a CO_2 libera quantidade de calor 3,56 vezes maior que a oxidação a CO .

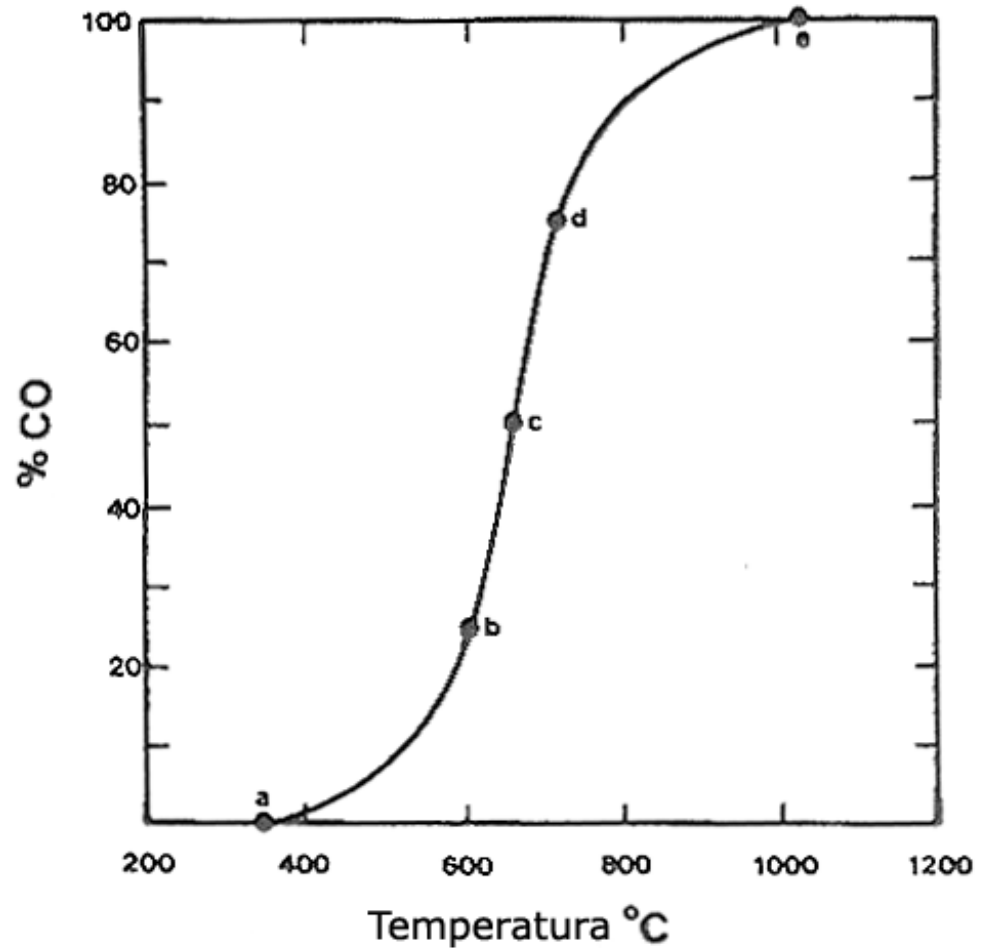
Sistema Carbono-Oxigênio



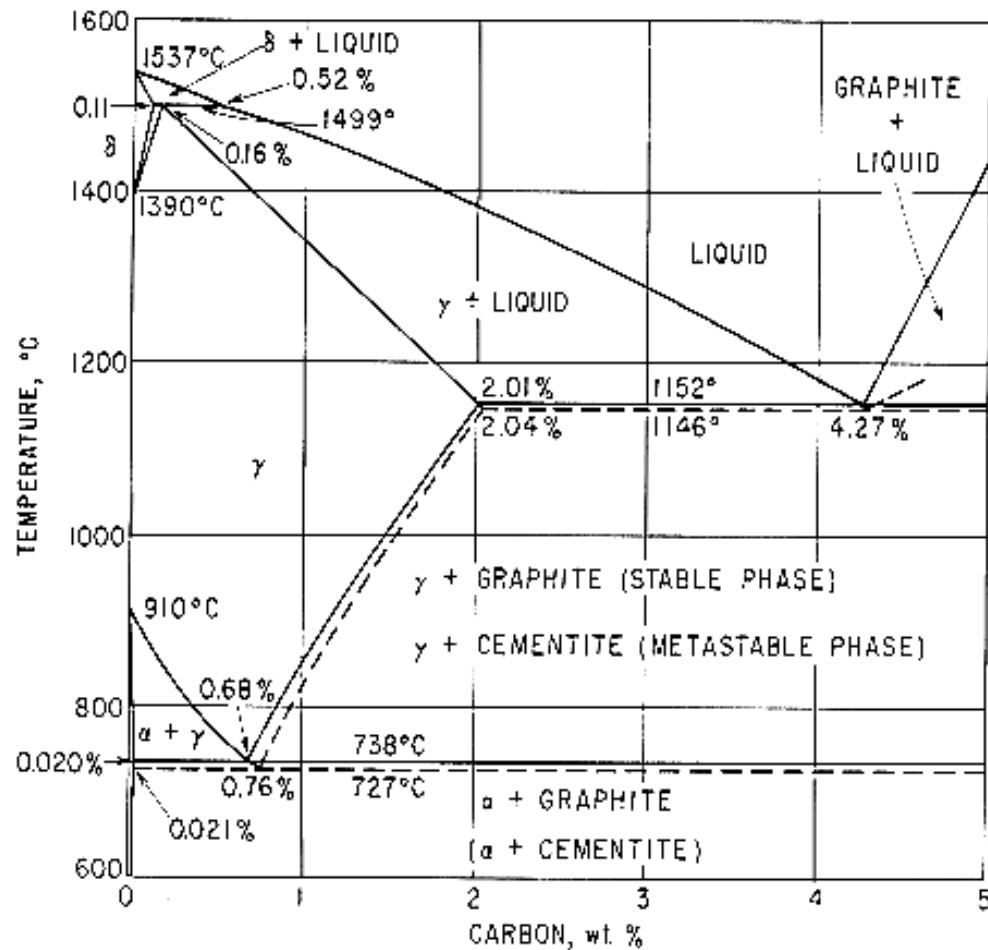
Reação de Boudouard



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



Sistema Fe-C



Redução de óxidos de ferro por gases

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

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	ΔH^0 , kJ/mol (CO ou H ₂)	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

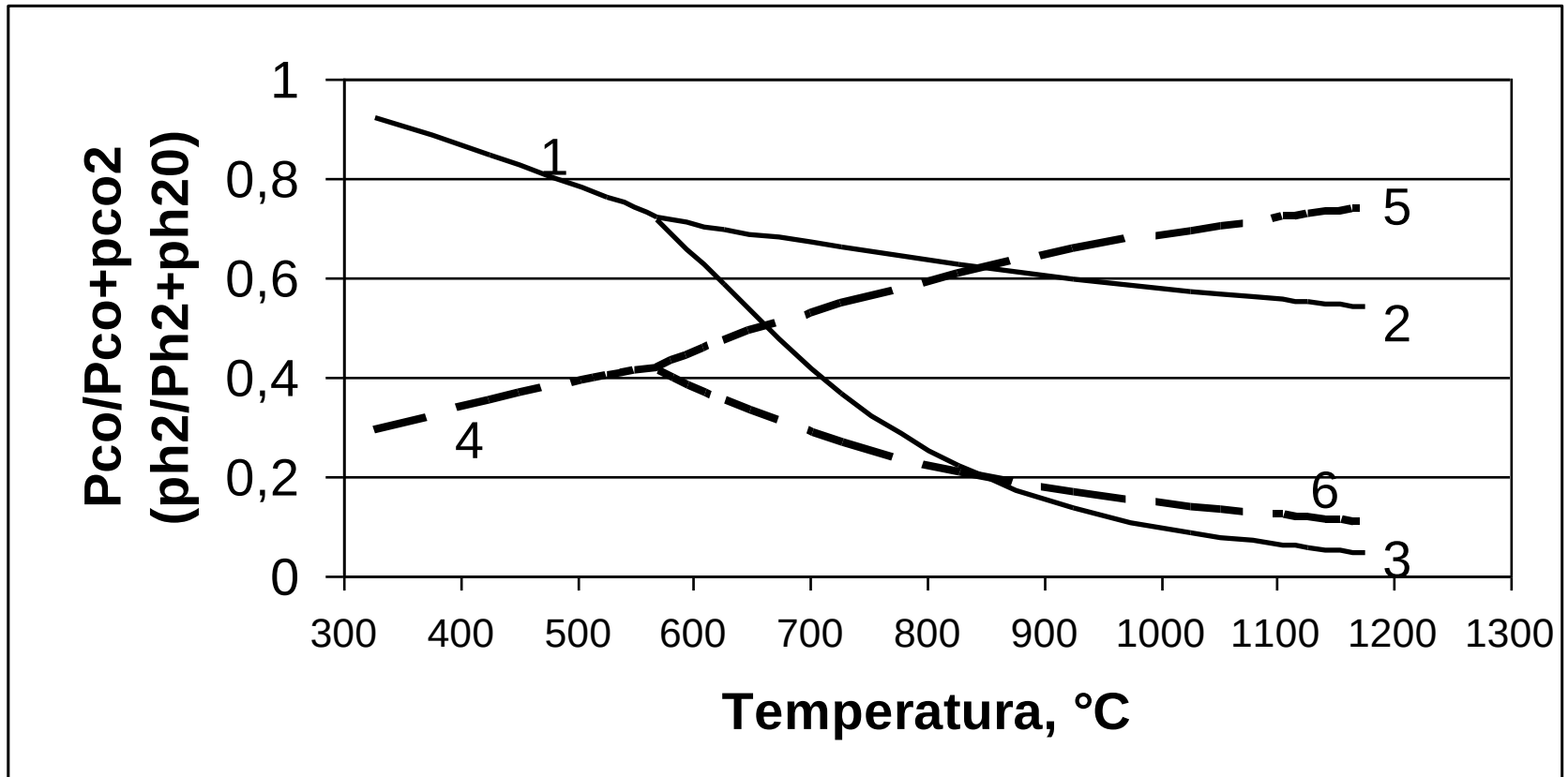


Fig. 8: Condições de equilíbrio dos sistemas Fe-C-O e Fe-H-O.

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

- $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}$
- $2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2 \text{C} = 6 \text{FeO} + 2\text{CO}$
- $6 \text{FeO} + 6 \text{C} = 6 \text{Fe} + 6 \text{CO}$
- $\underline{\hspace{10em}} +$
- $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 9 \text{C} = 6 \text{Fe} + 9 \text{CO}$

Redução de óxidos de ferro por carbono

- $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$
- $\frac{\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}}{\quad} +$
- $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$
- 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

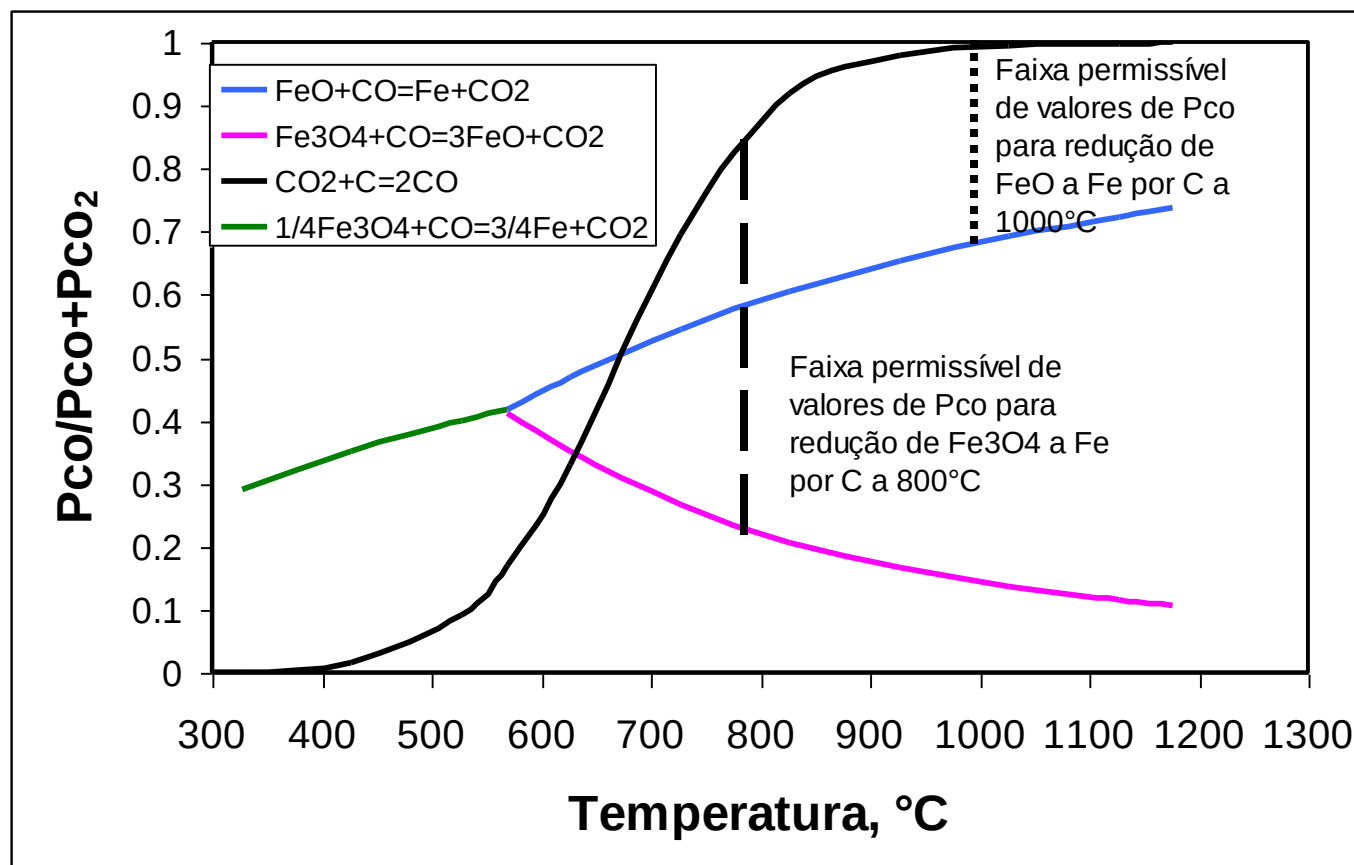
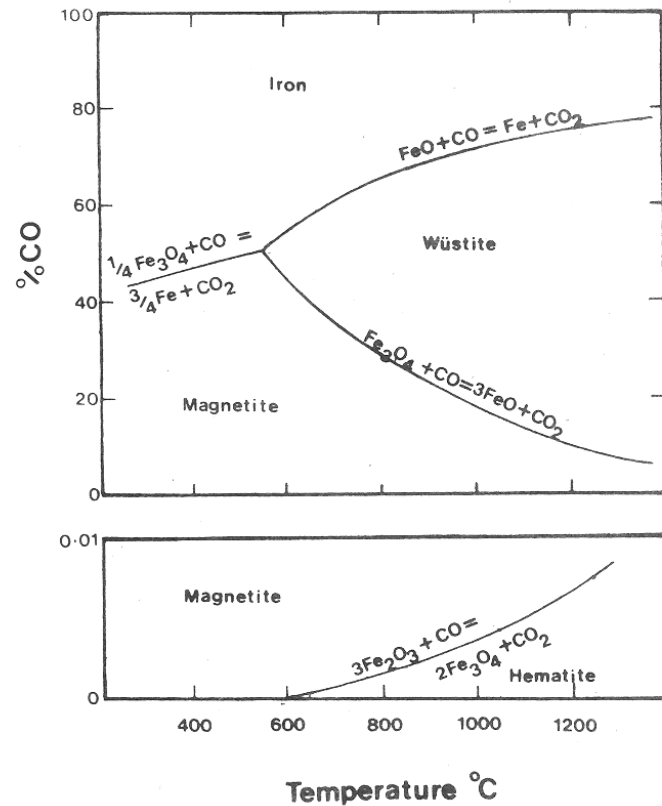
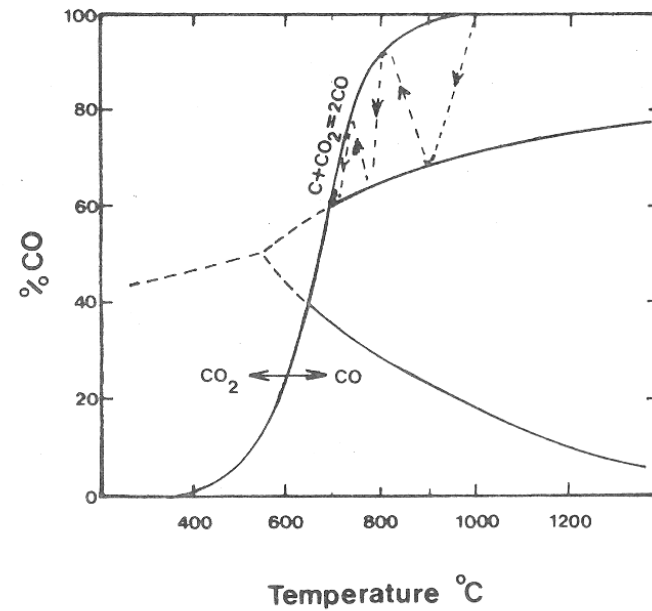


Fig. 9: Composição gasosa em equilíbrio, em função da temperatura, com carbono sólido (Boudouard) e com óxidos de ferro e ferro metálico.

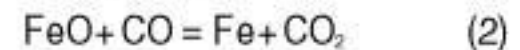
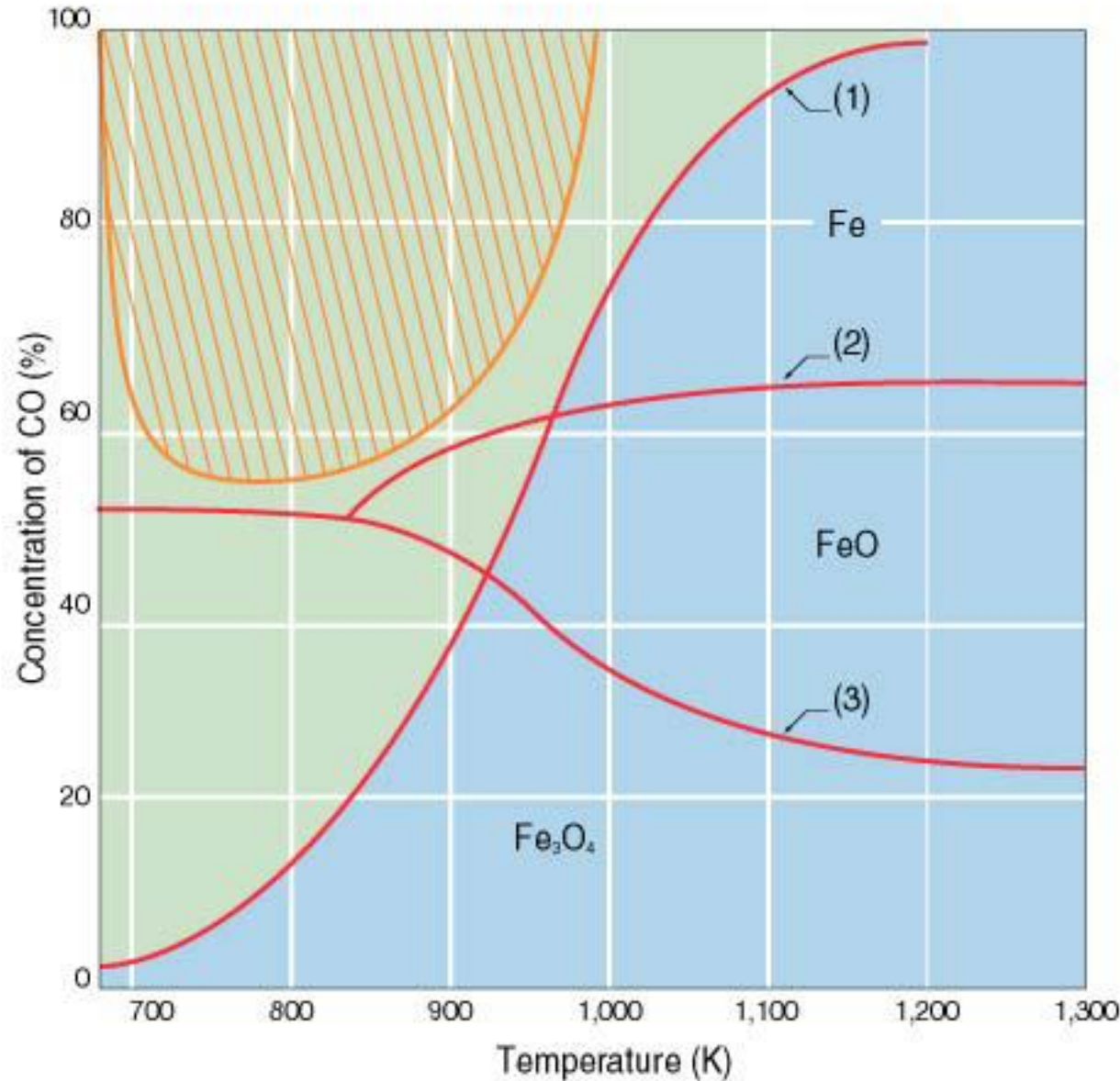


Redução de óxidos de ferro por CO



Redução de óxidos de ferro por carbono sólido

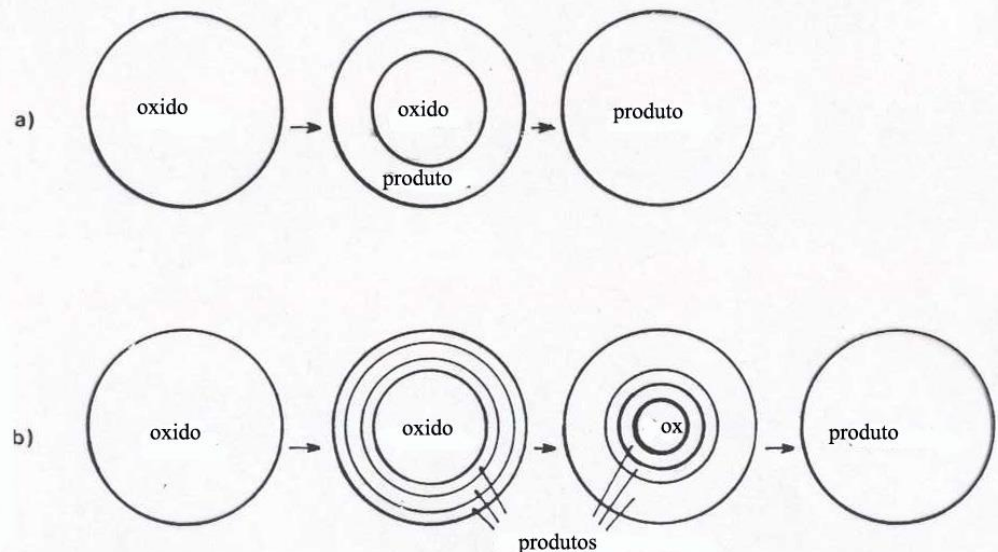
2B(2) Equilibria among C, CO and CO₂ (Boudouard's Equilibrium)



Cinética de reações gás-sólido

Reações gás-sólido podem ocorrer de dois modos principais:

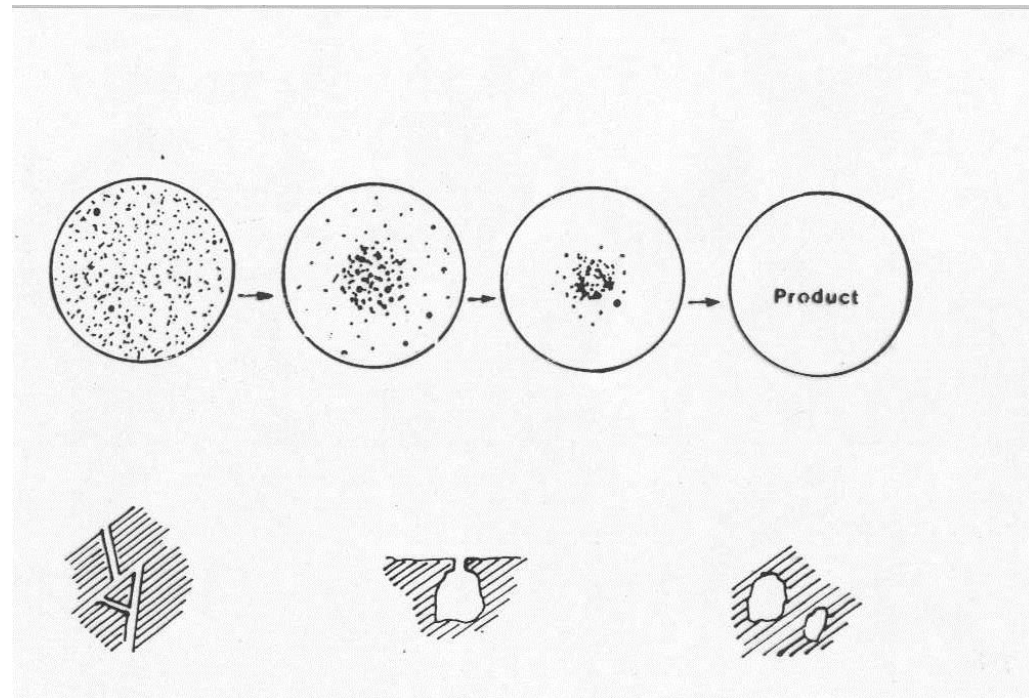
a) modo de núcleo não reagido: neste modo, a reação começa na superfície externa do sólido, e a zona de reação move-se em direção ao centro, formando camada de produto na região já reagida e um núcleo não reagido, ainda não atingido pela frente de reação



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.

