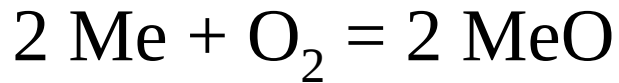


FISICO-QUIMICA DA REDUÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS

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

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

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln P_{O_2} \quad (\text{atividades unitárias})$$

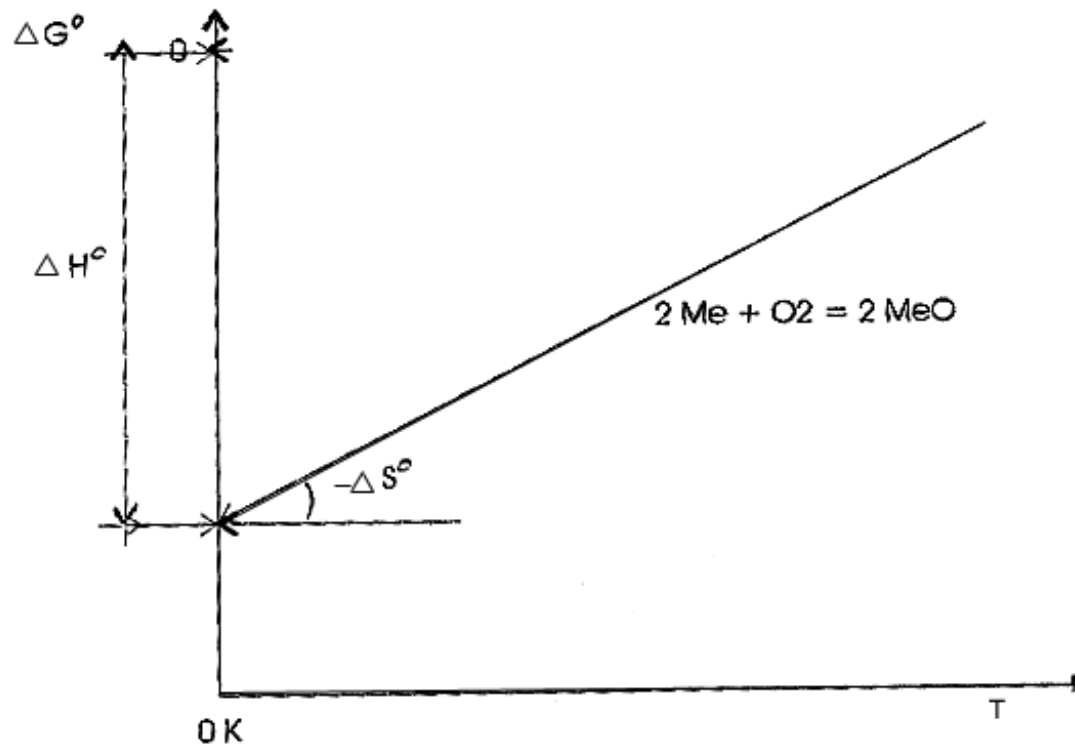
- No equilíbrio, ΔG é nula, portanto:

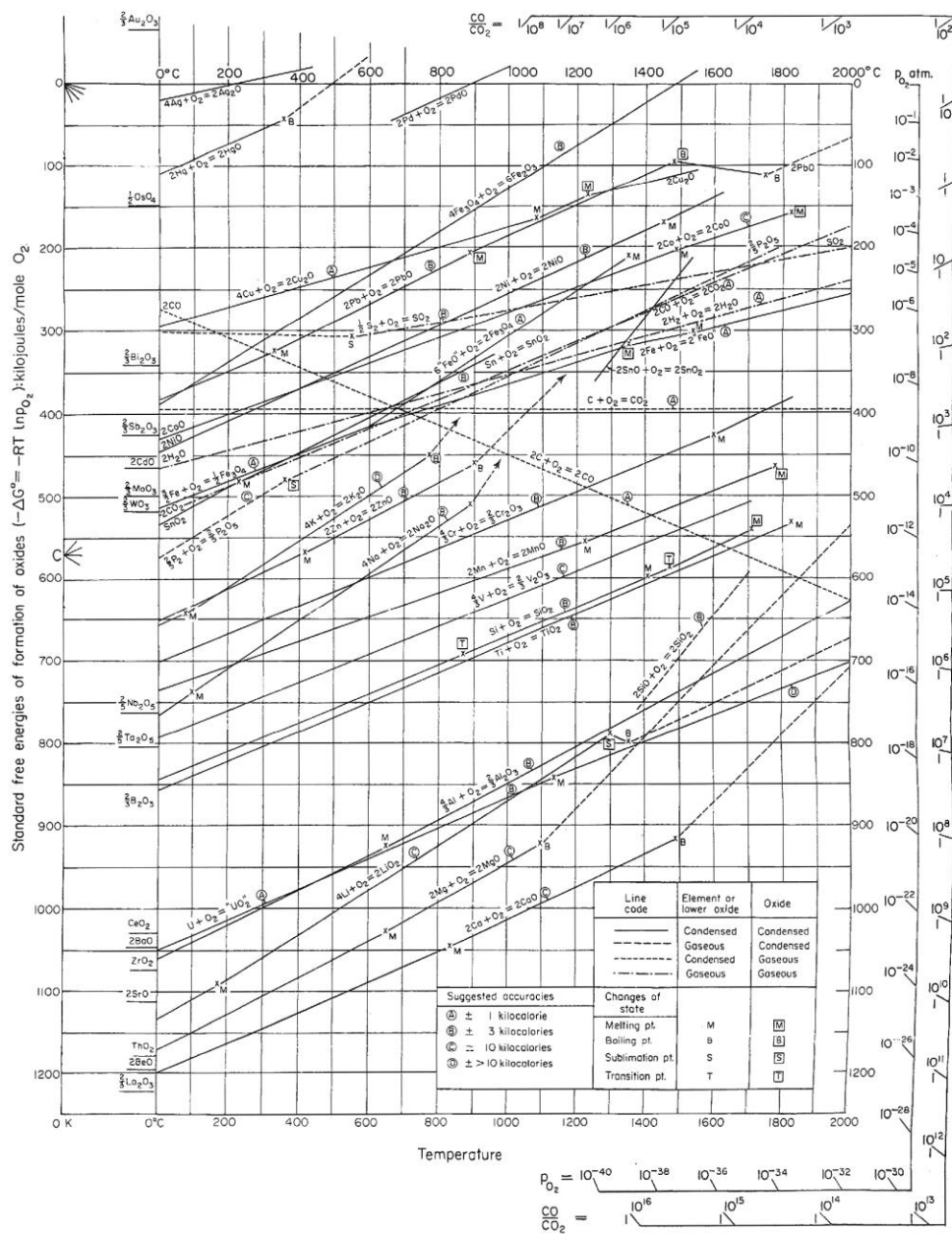
$$\Delta G^0 = RT \ln P_{O_2}$$

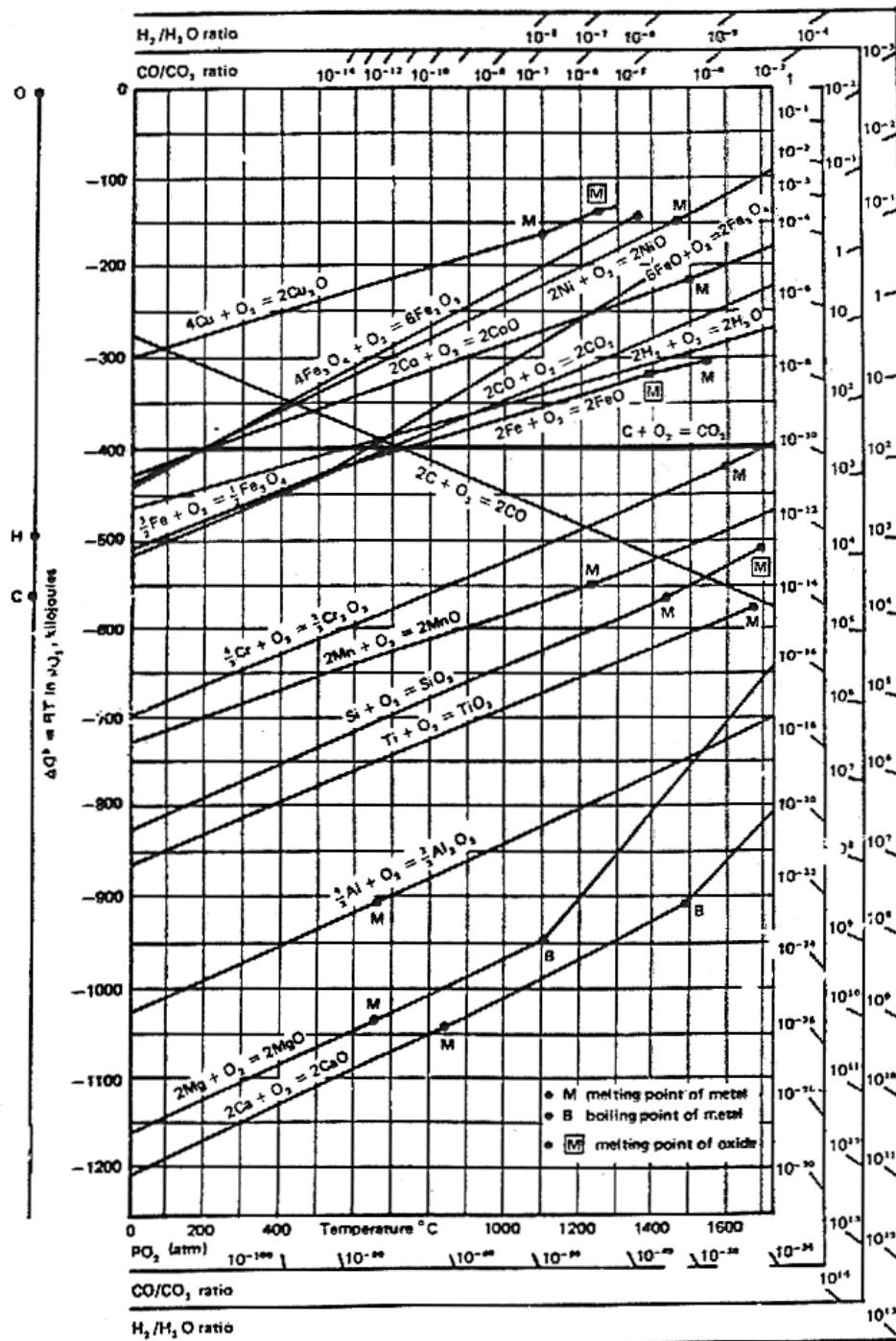
- ΔG^0 é variação de energia livre padrão(atividades unitárias, gases a 1 atm de pressão), e vale
- $\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \Delta S^0_{298}$

Diagramas de Ellingham

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





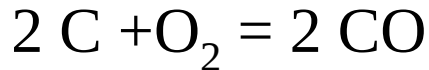
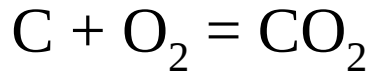


Diagramas de Ellingham

- “quem está em baixo reduz quem está em cima”
- Óxidos se tornam menos estáveis conforme temperatura aumenta (oxidação é exotérmica)
- Exceções: CO e CO₂

Sistema Carbono-Oxigênio

carbono forma dois óxidos,



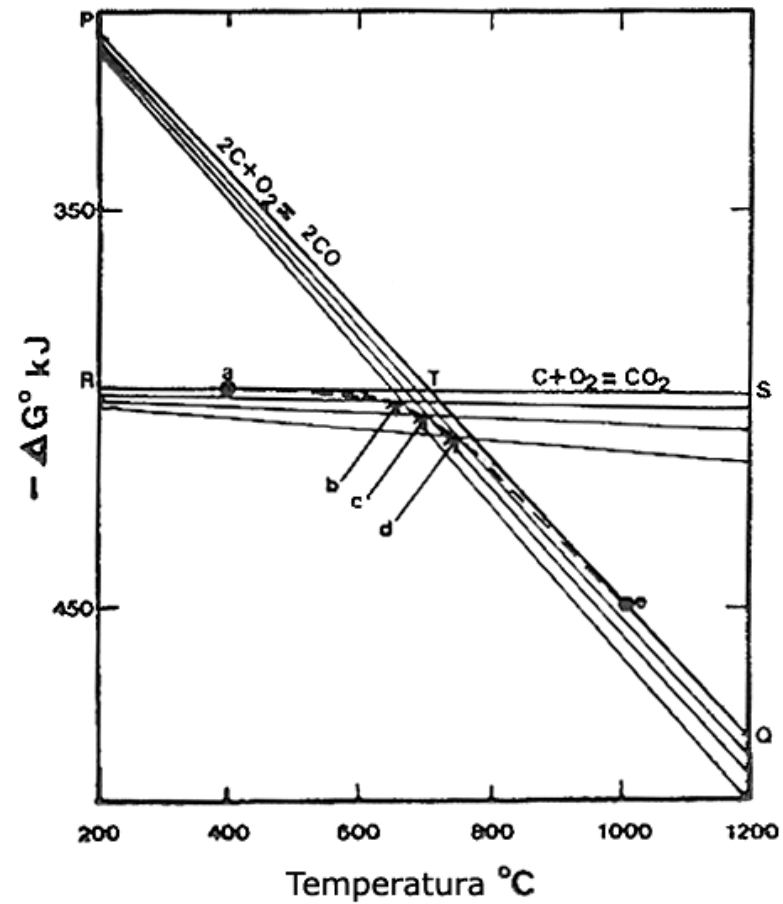
calores de formação dos óxidos de carbono

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

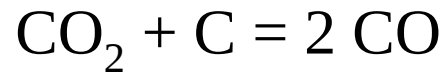
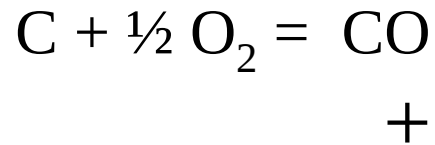
dióxido de carbono $\Delta H^0 = -393,5 \text{ kJ/mol de carbono}$

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

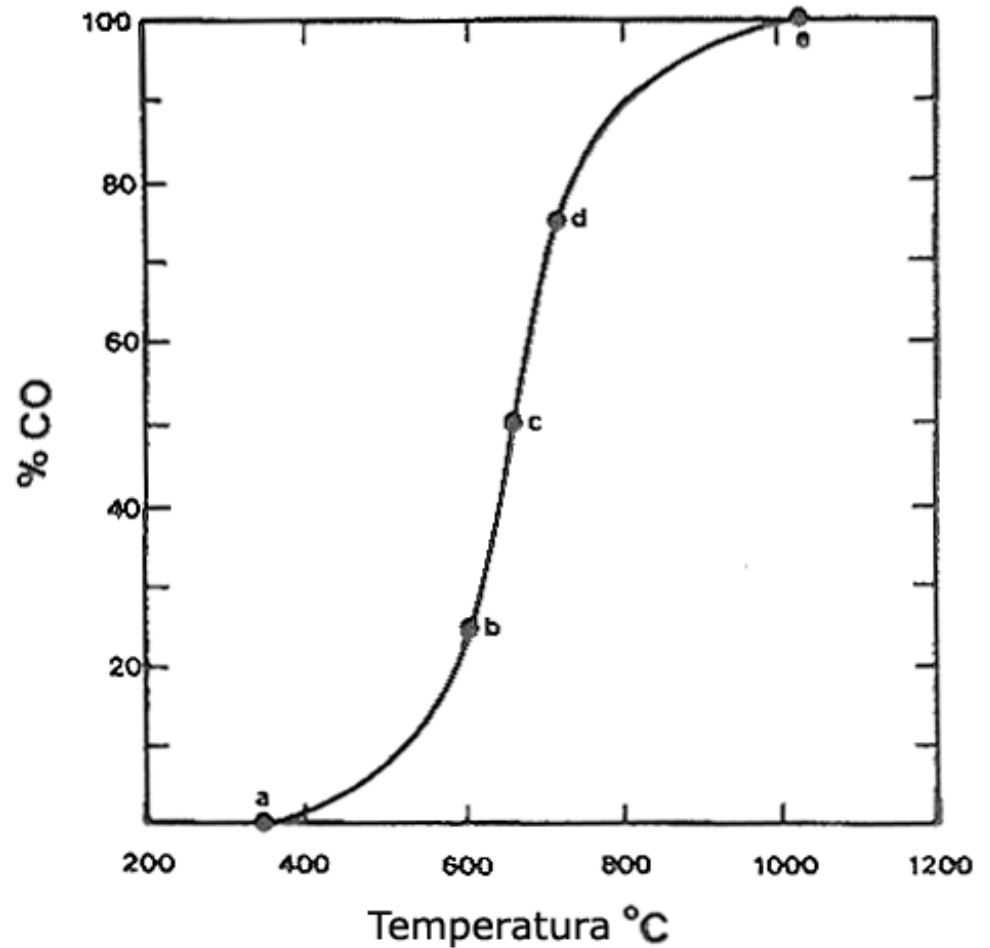
Sistema Carbono-Oxigênio



Reação de Boudouard



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



O Sistema Ferro- Oxigênio

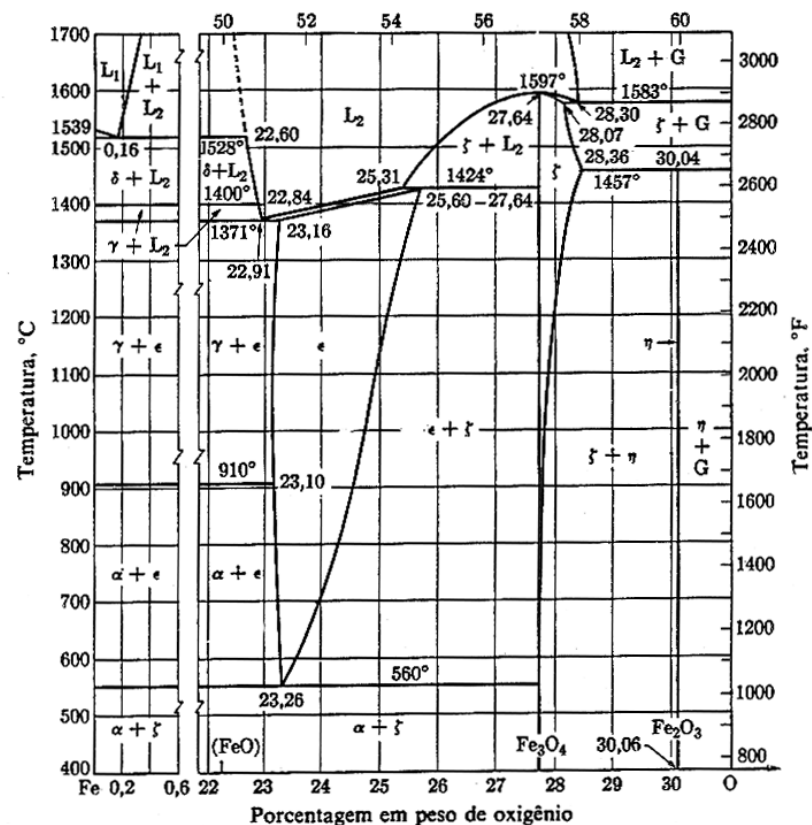
ferro forma três óxidos

hematita (Fe_2O_3), 30 % em peso de oxigênio

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

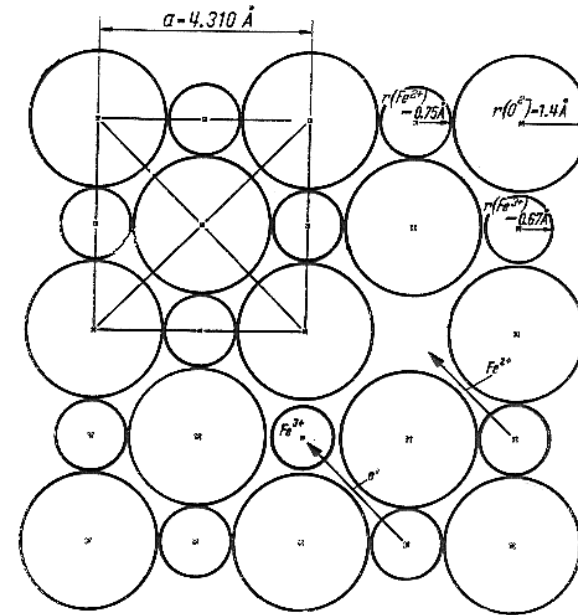
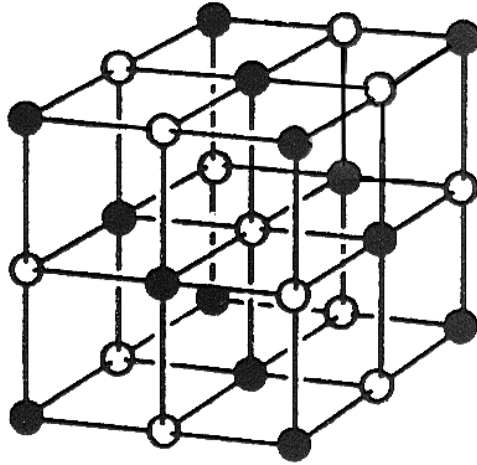
wustita ("FeO"), de 23,1 a 25,6
(FeO) teria 22,3 % de oxigênio;
wustita é não-estequiométrica

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.

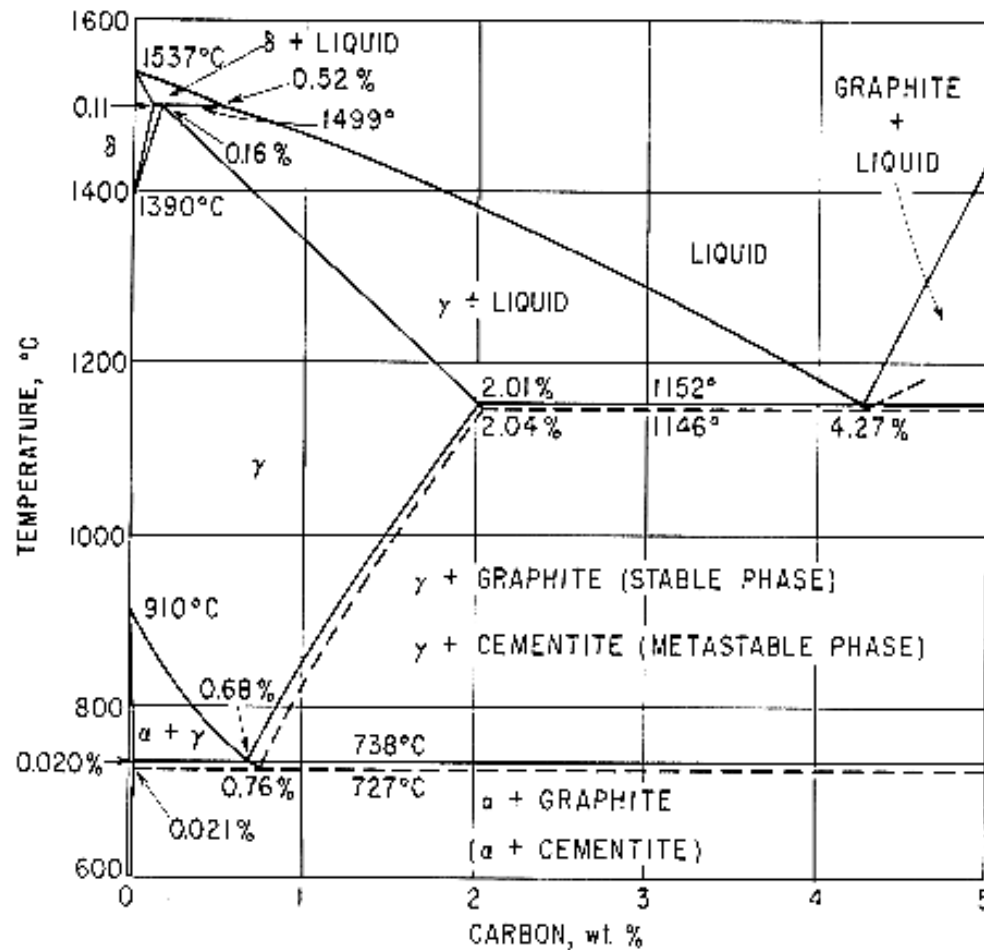
- magnetita (Fe_3O_4 , densidade de 5100 kg/m³)
espinélio inverso, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, Fe^{2+} e Fe^{3+} em posições octaédricas do sub-reticulado de oxigênio, e Fe^{3+} ainda em posições tetraédricas.
- hematita comum ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, densidade 5300 kg/m³)
hexagonal,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

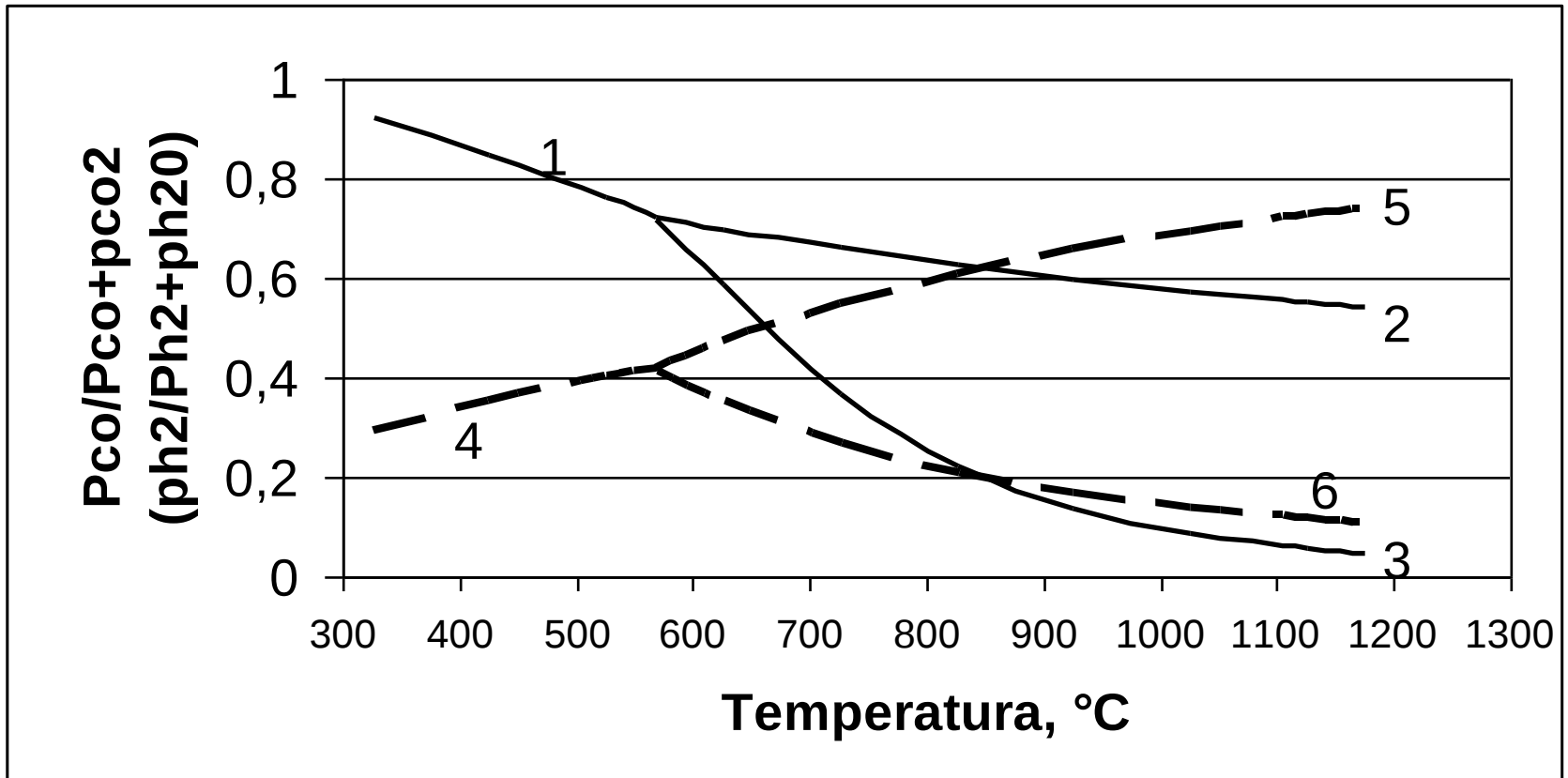


Fig. 8: Condições de equilíbrio dos sistemas Fe-C-O e Fe-H-O.

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

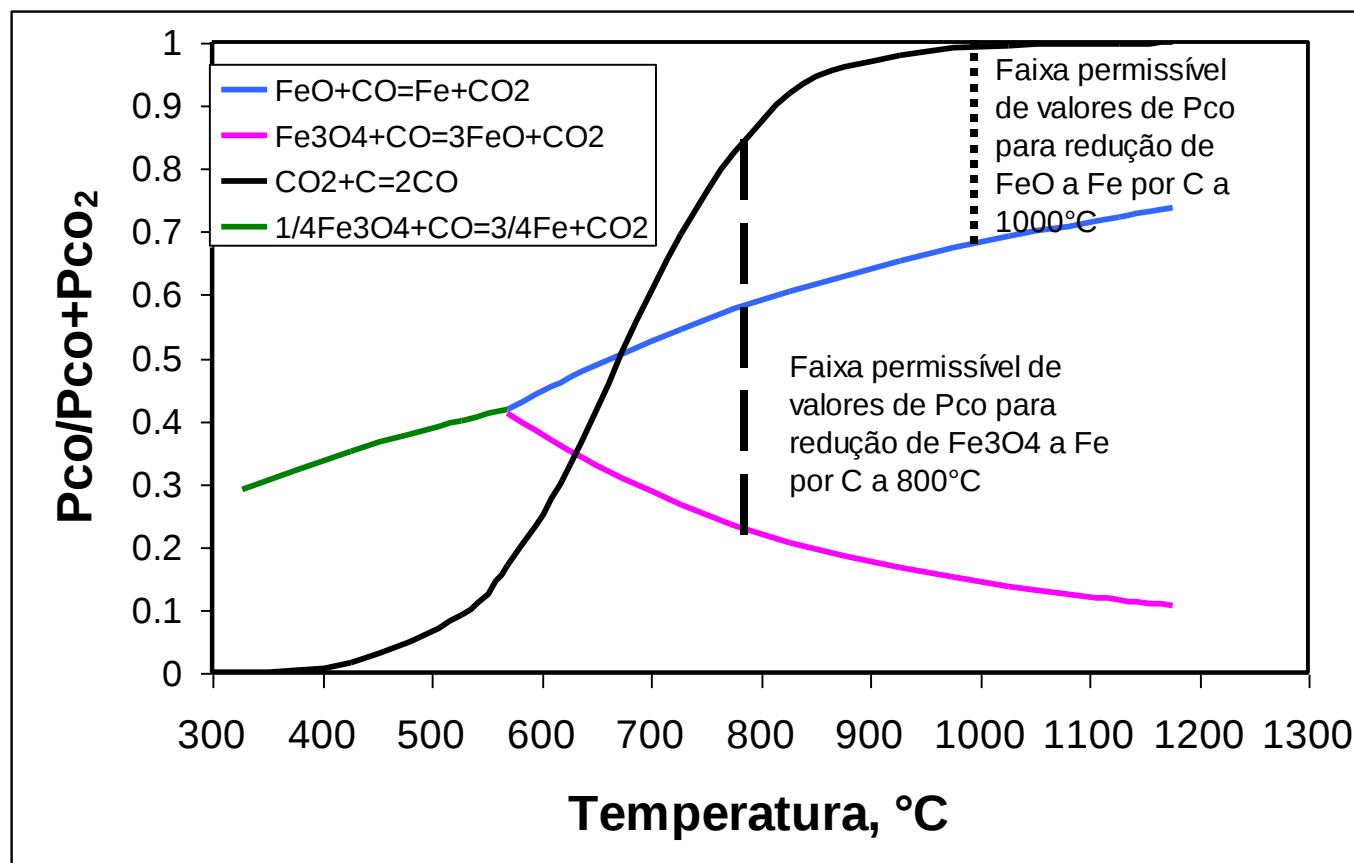
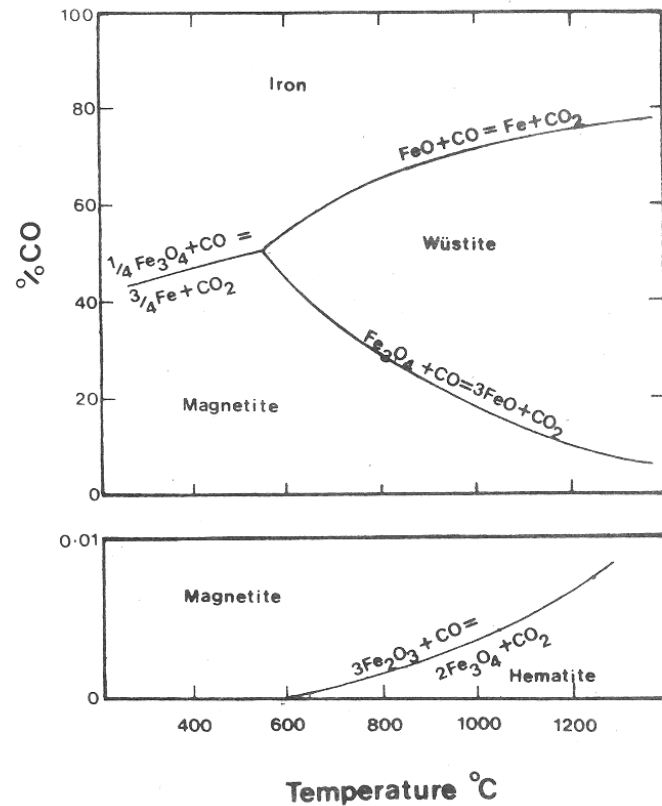
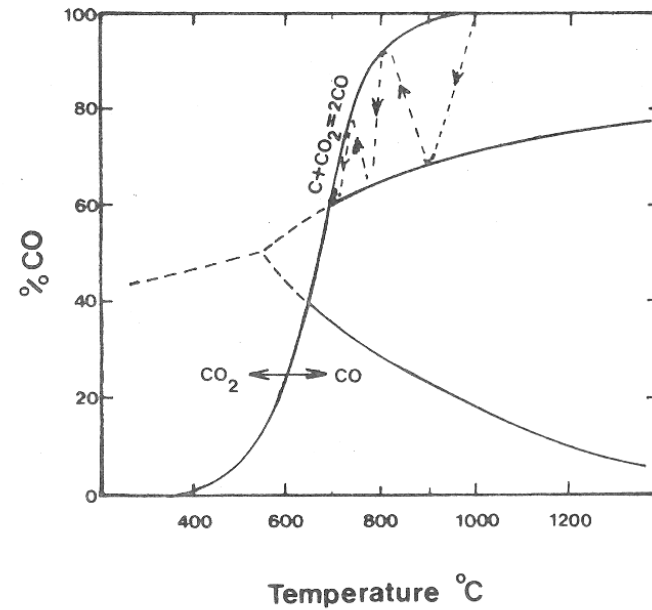


Fig. 9: Composição gasosa em equilíbrio, em função da temperatura, com carbono sólido (Boudouard) e com óxidos de ferro e ferro metálico.



Redução de óxidos de ferro por CO



Redução de óxidos de ferro por carbono sólido