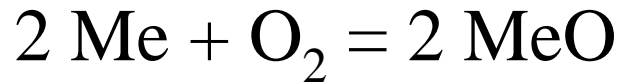


FUNDAMENTOS DA REDUÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS

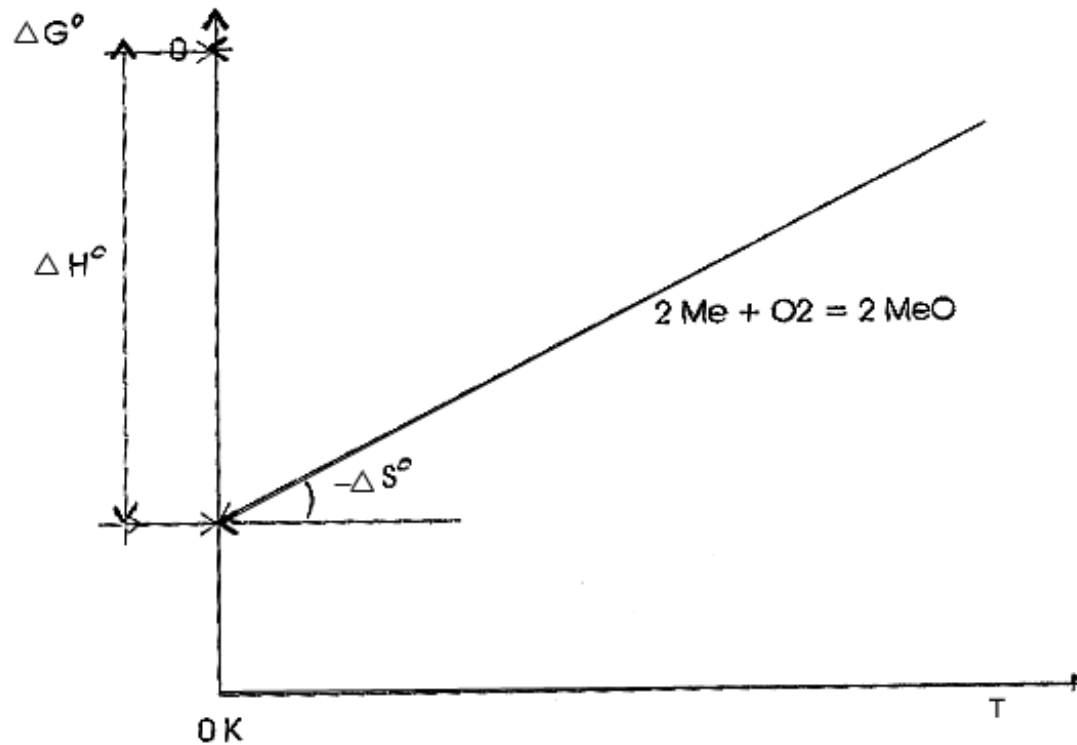
Análise Termodinâmica da Redução de Óxidos Metálicos

- Energia livre de formação de óxidos metálicos



- Me é um metal e $\text{O}_{2(\text{g})}$ oxigênio puro.
- 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 ΔG^0 em função da temperatura para a reação de formação de um óxido



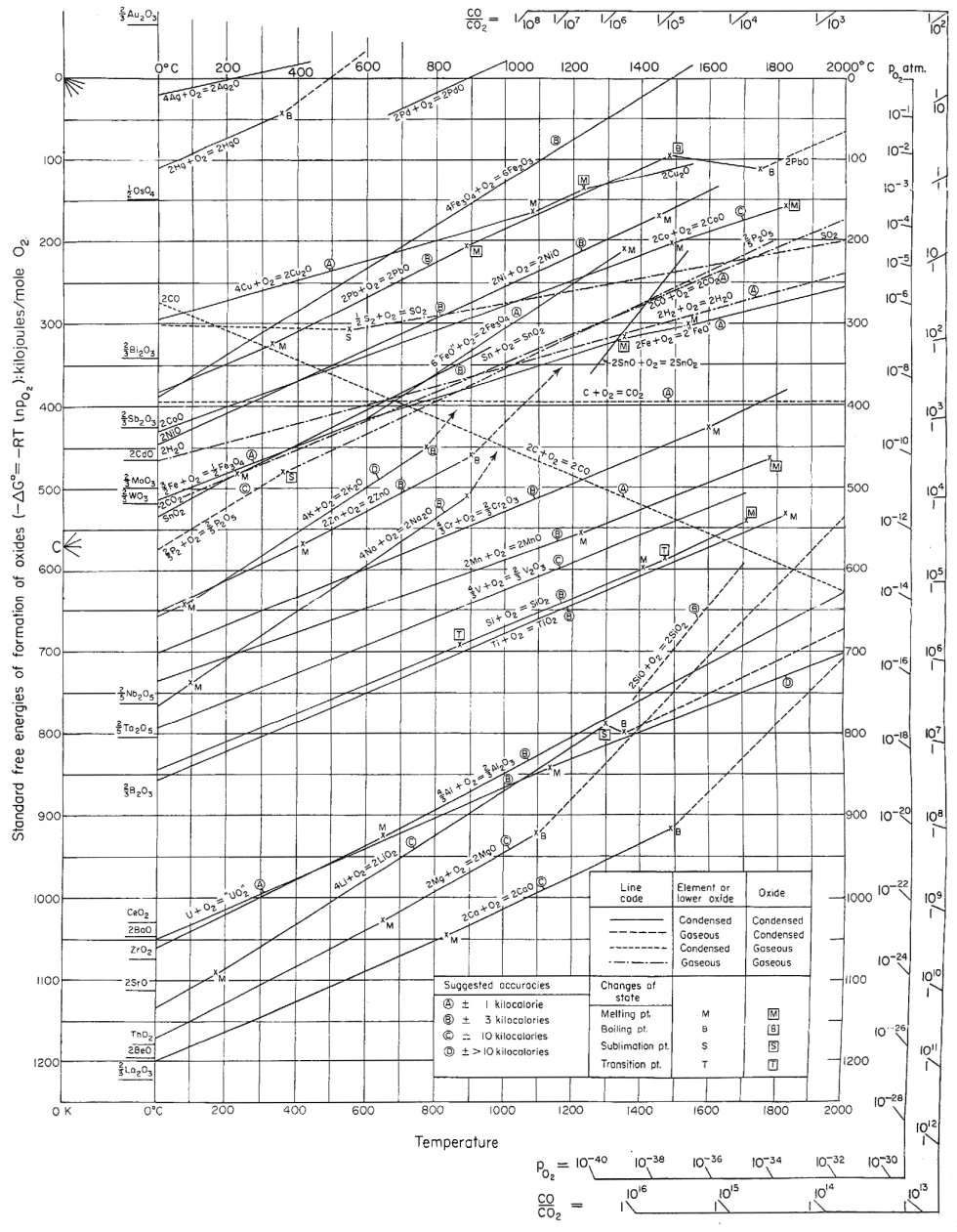
Diagramas de Ellingham

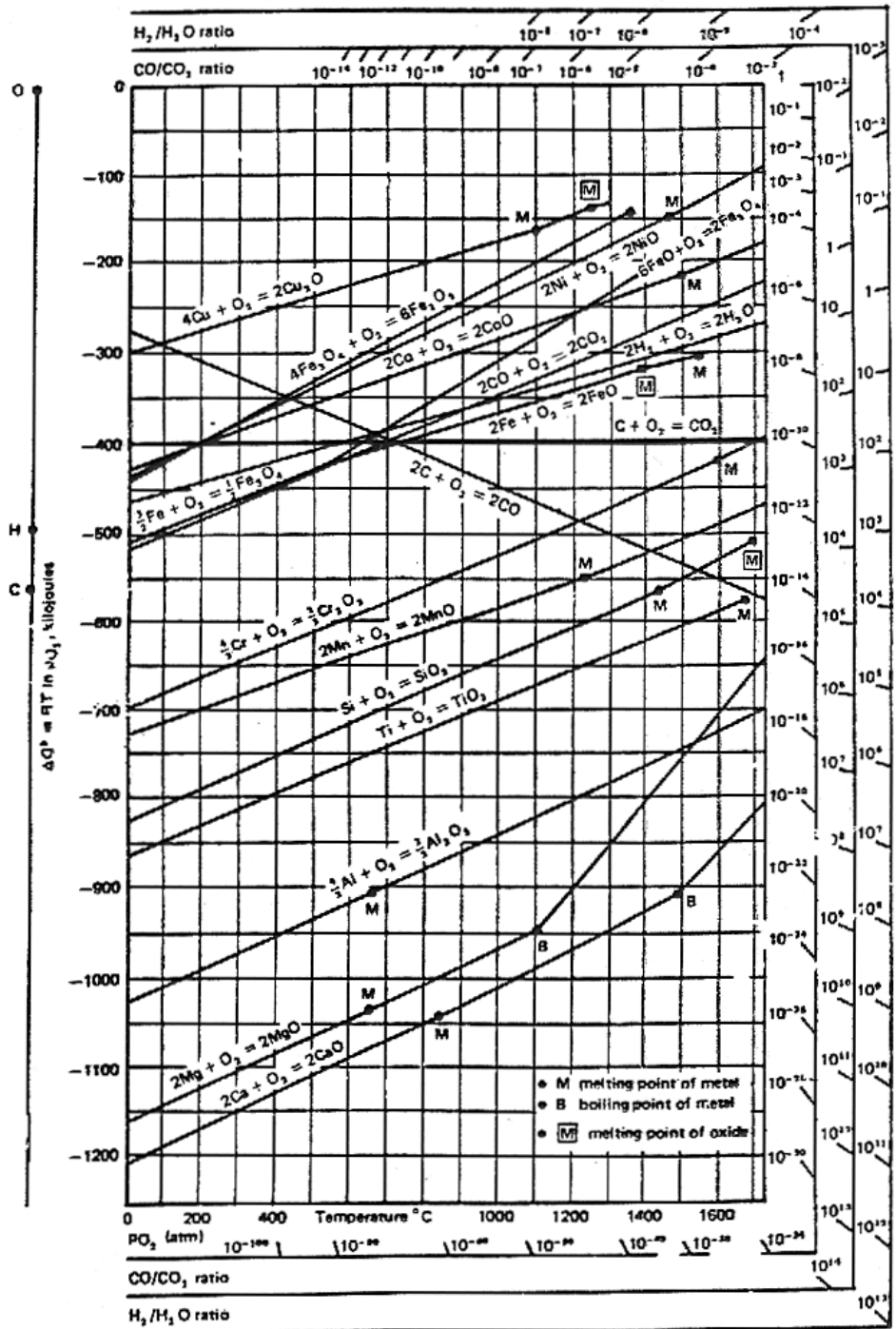
função termodinâmica que indica se reação é irreversível (espontânea), reversível (equilíbrio) ou impossível: variação de energia livre de Gibbs

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

- para reações reversíveis, quando ΔG é nula,

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

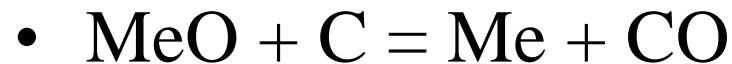




Redução Carbotérmica

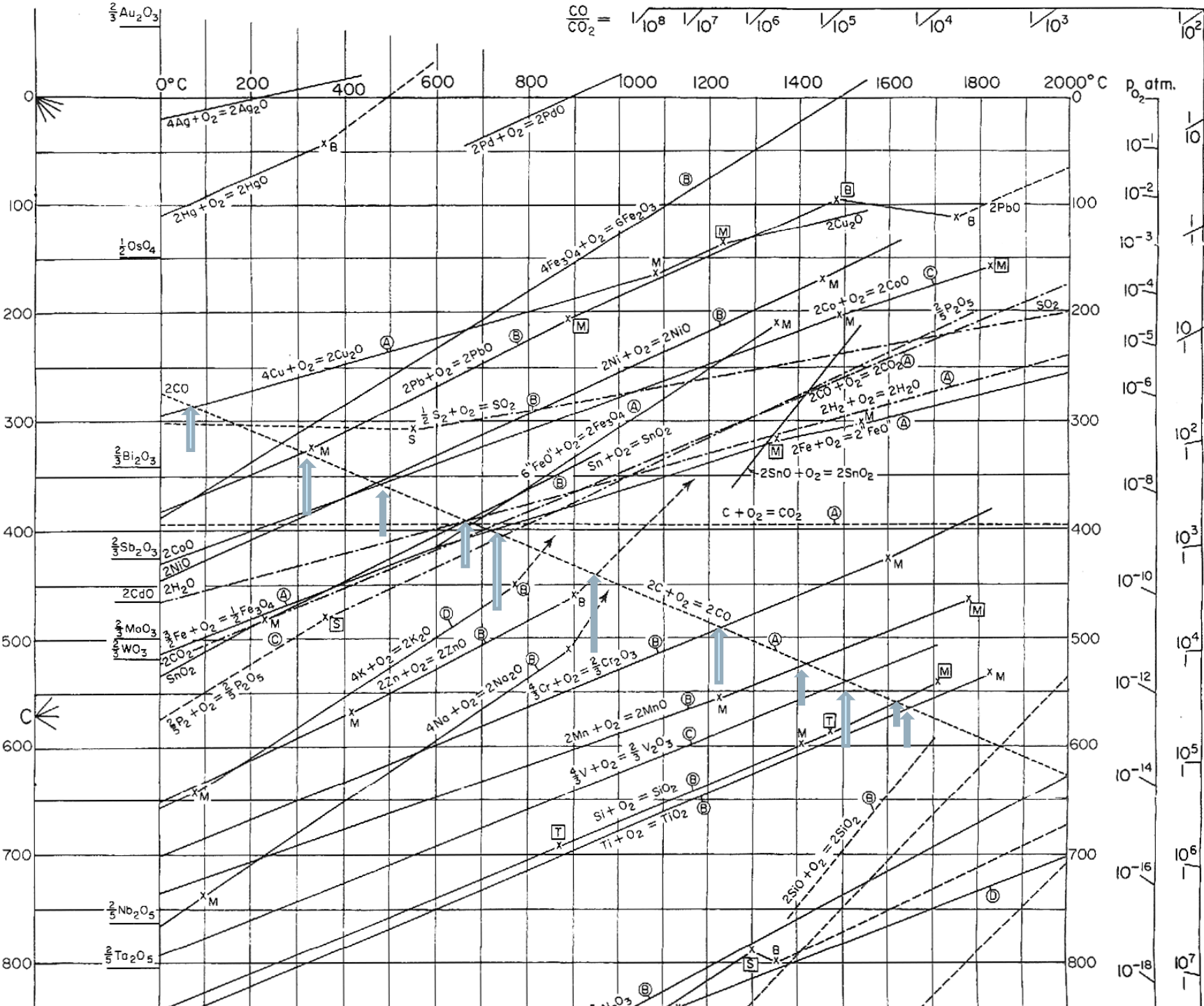
O carbono reduz um óxido quando as condições são tais que o óxido mais estável de carbono (CO) é mais estável que o óxido a ser reduzido.

Ou seja, quando a reação:



Apresenta variação negativa de energia livre. No estado padrão, corresponde a temperatura na qual as retas do óxido do metal e do CO se cruzam.

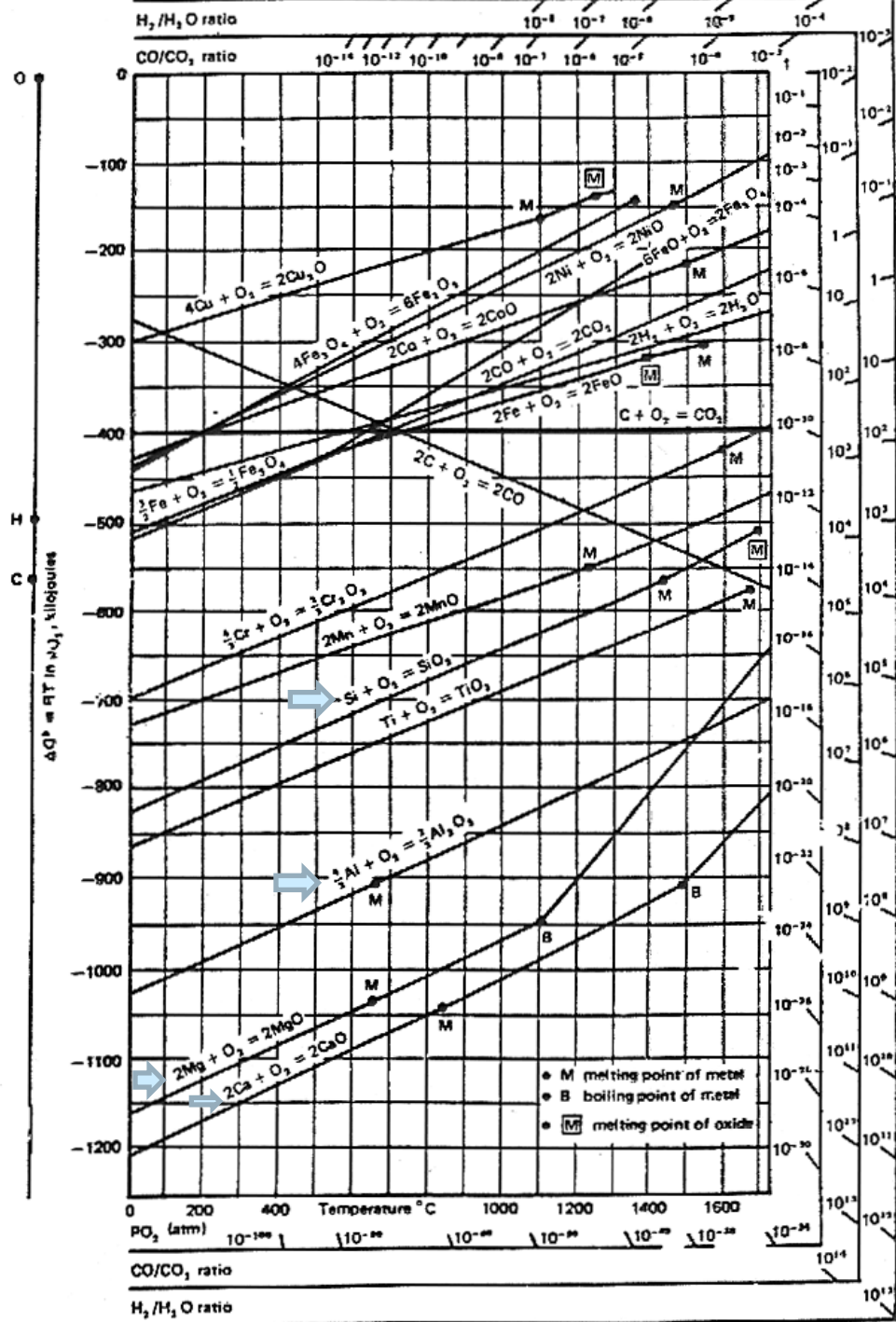
Free energies of formation of oxides ($-\Delta G^\circ = -RT \ln p_{O_2}$); kilojoules/mole O_2



Redução metalotérmica

Metais que formam óxidos estáveis podem ser redutores de óxidos menos estáveis. No diagrama de Ellingham, diz-se que “quem está embaixo reduz quem está em cima”

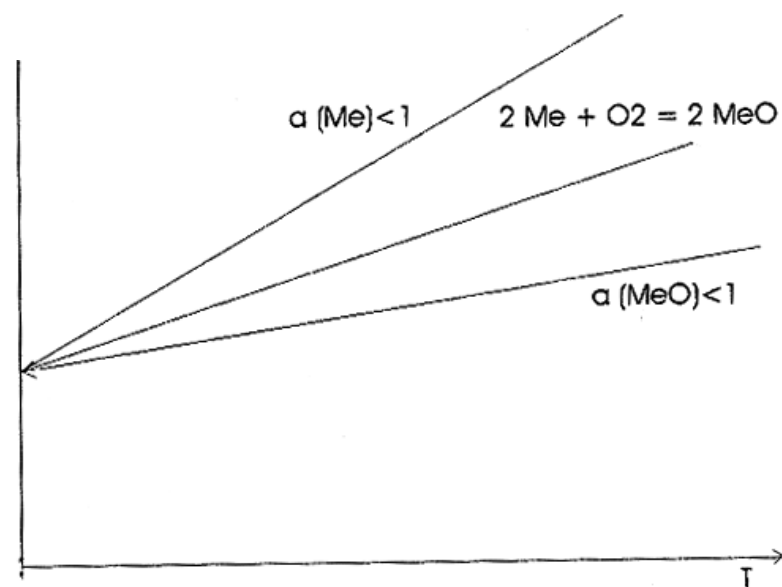
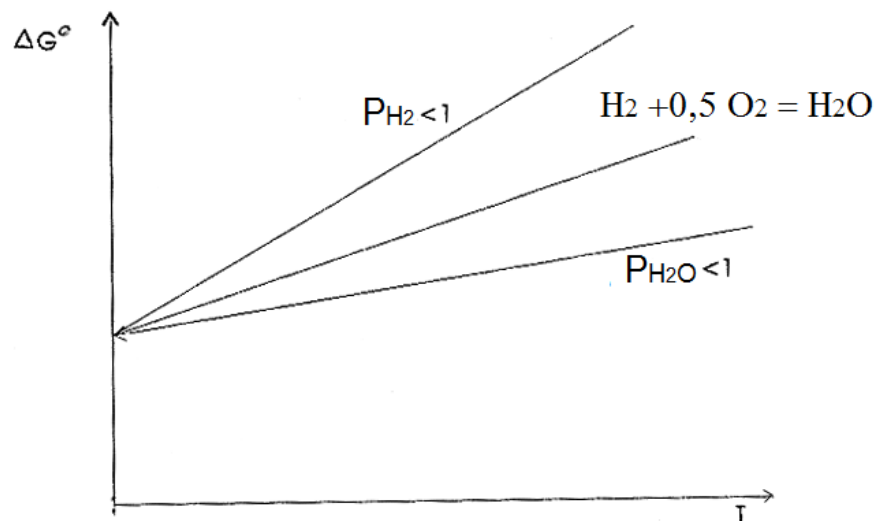
Como “quem está em baixo” tem reações de formação do óxido mais exotérmicas do que “quem está em cima”, redução metalotérmica em geral é exotérmica. Redutores metálicos comuns são alumínio, silício, magnésio e cálcio.



Redução por gases

- Examinando-se o diagrama de Ellingham, não parece que CO ou H₂ sejam bons redutores de óxidos metálicos. Ocorre que o diagrama foi construído em condições padrão, nas quais todos os gases do sistema estão a 1 atm.
- Alterando-se as pressões parciais dos reagentes e produtos gasosos pode-se criar condições de redução.

Correção para condições diferentes do estado padrão



O Sistema Ferro- Oxigênio

ferro forma três óxidos

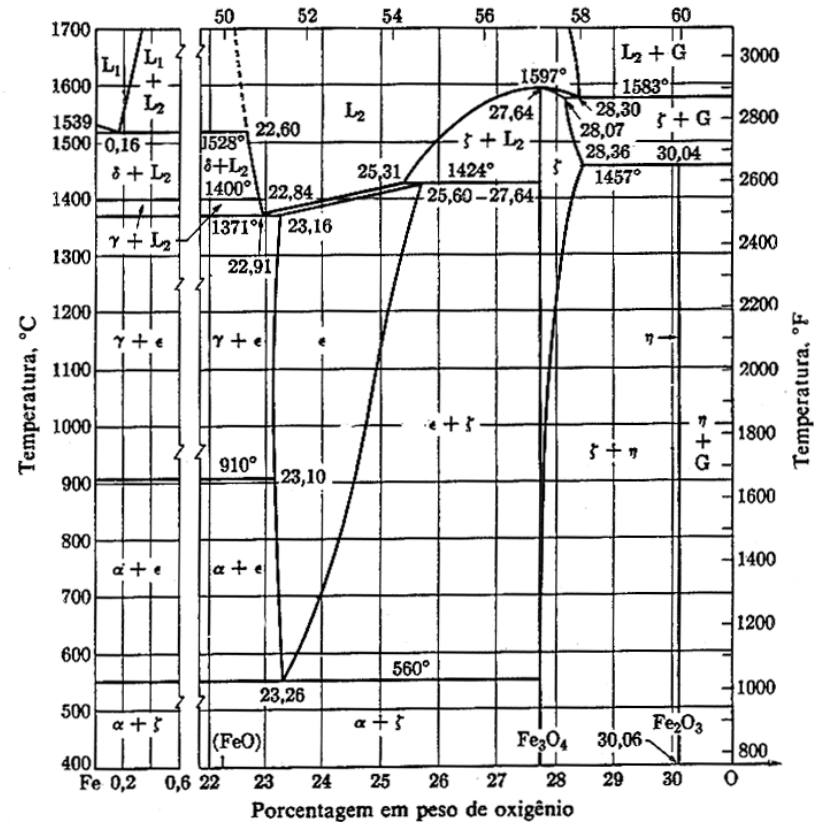
hematita (Fe_2O_3), 30 % em peso de oxigênio

magnetita (Fe_3O_4), 27,6 % Oxig.

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:



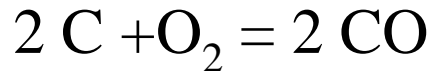
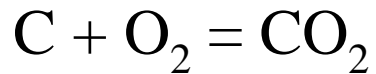
L.S. Darken e R.W. Gurry, "Iron-Oxygen", *Metals Handbook*, American Society for Metals, 1948, p. 1212

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,



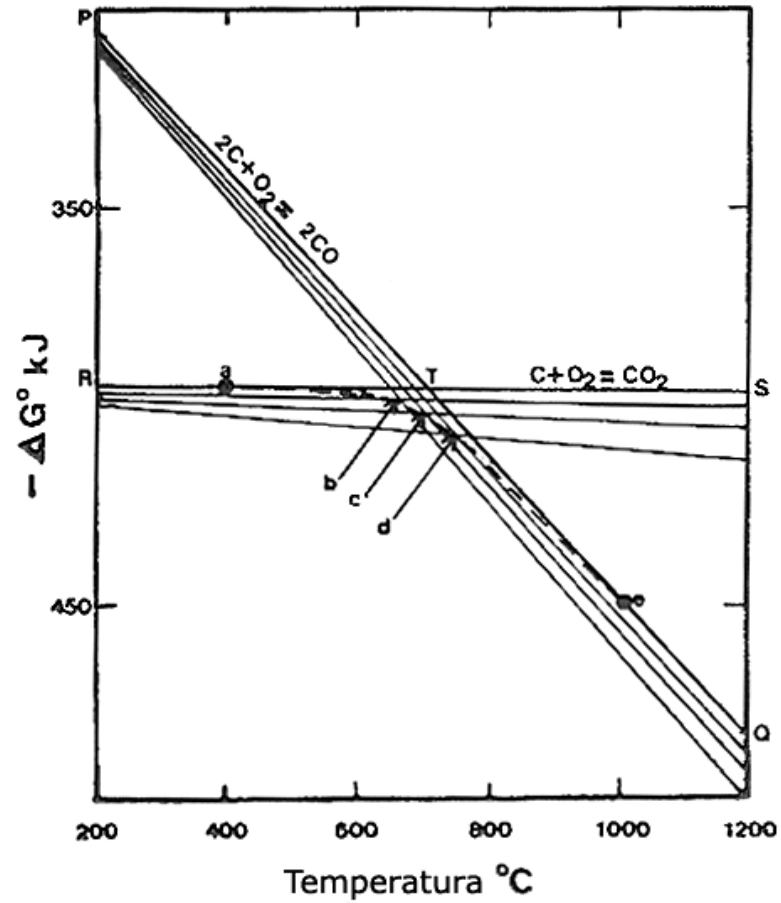
calores de formação dos óxidos de carbono

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 .

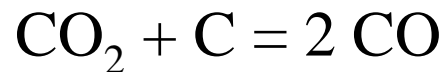
Sistema Carbono-Oxigênio



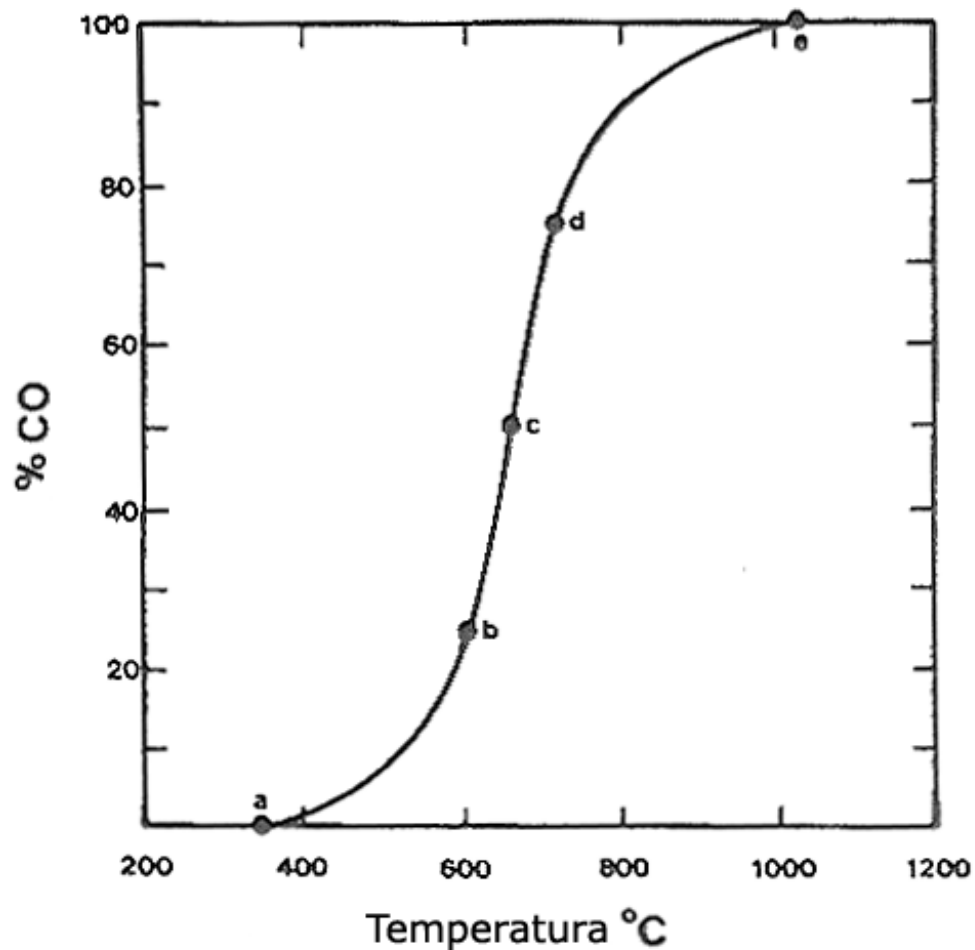
Reação de Boudouard



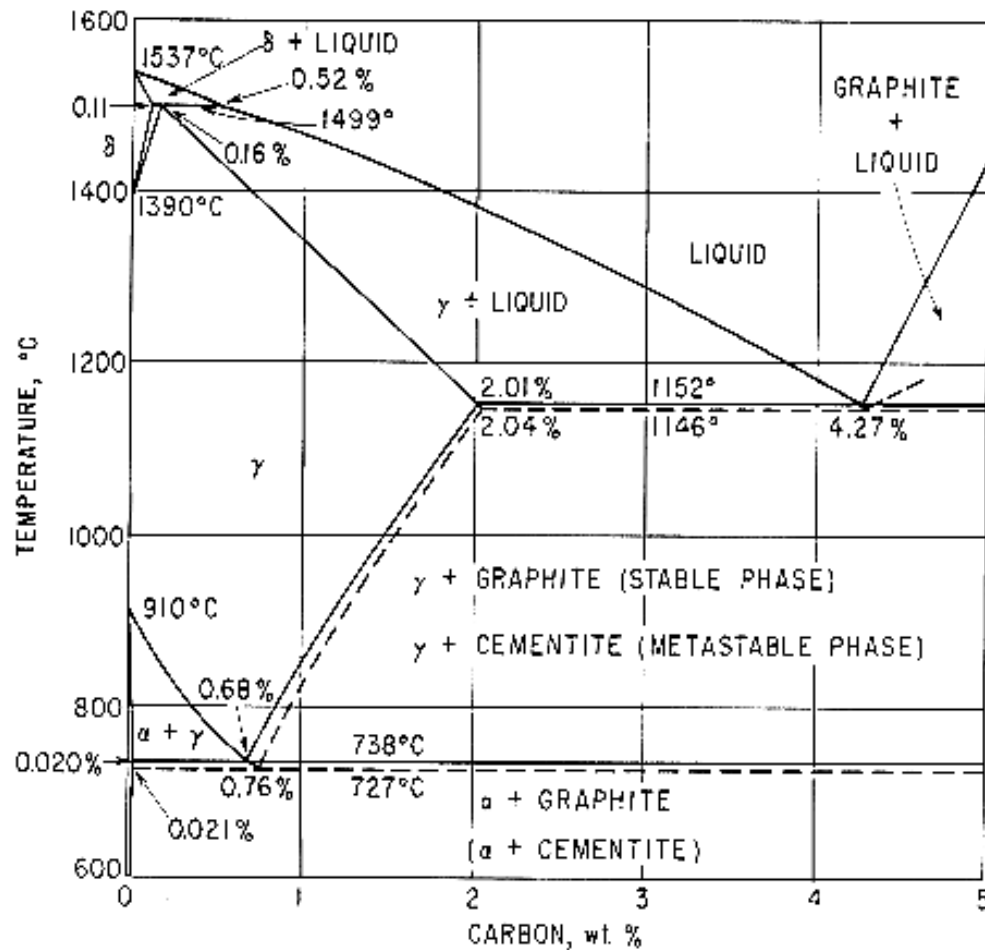
+



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



Sistema Fe-C



Redução de óxidos de ferro por gases

: 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

- 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

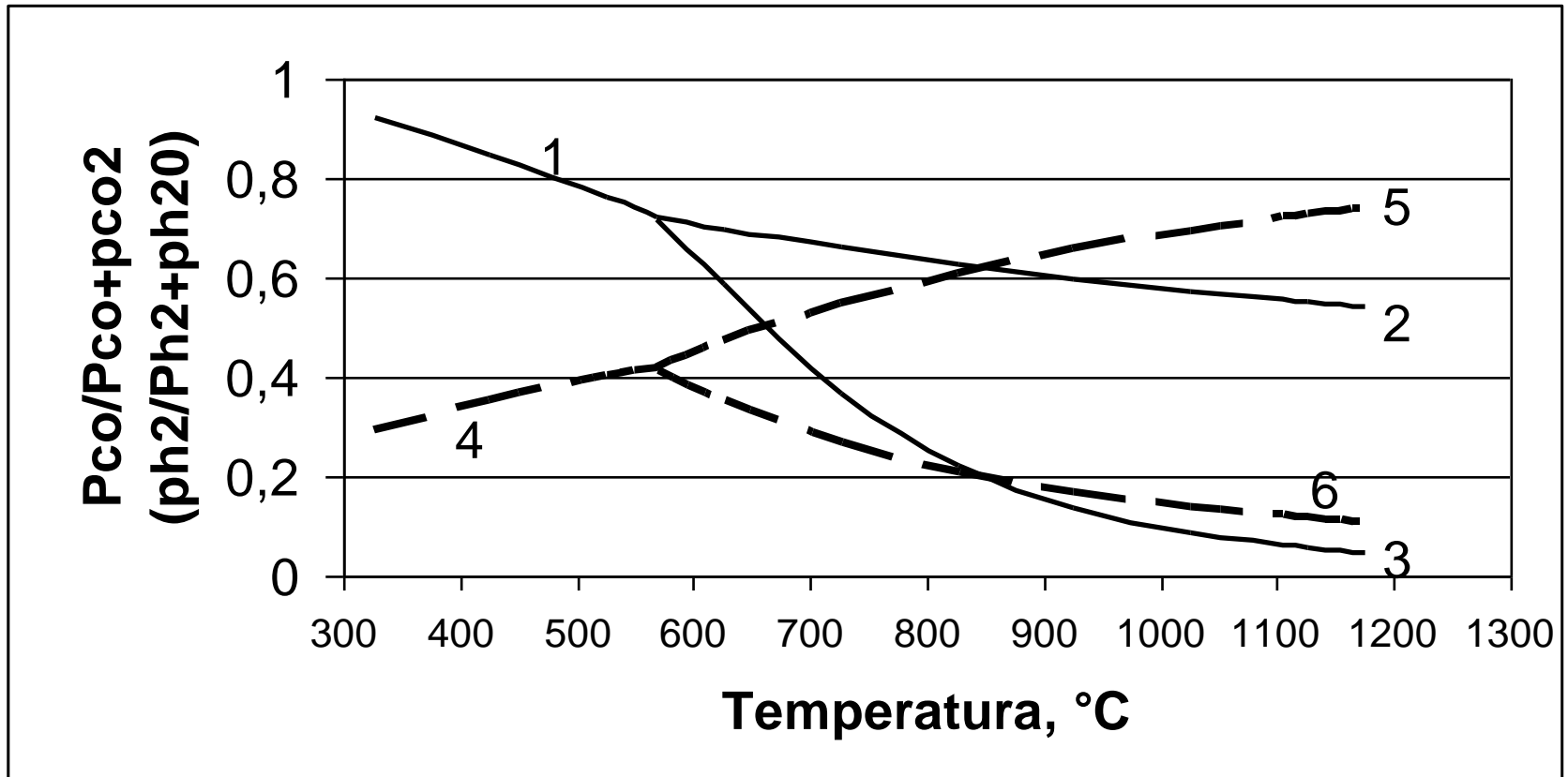


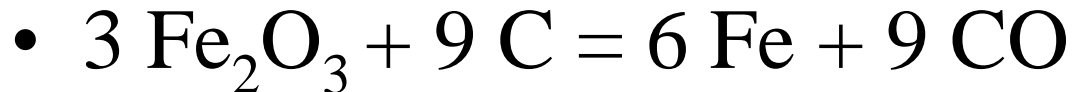
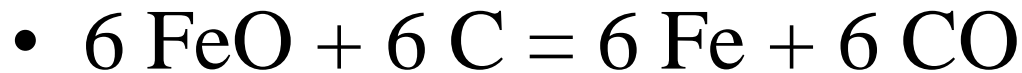
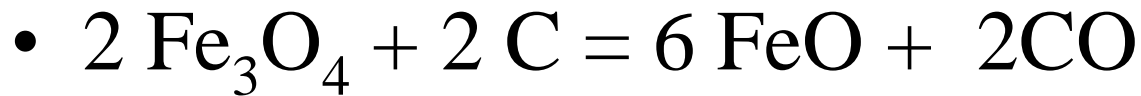
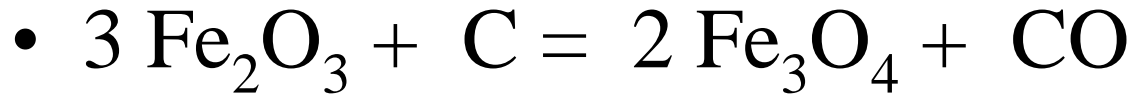
Fig. 8: Condições de equilíbrio dos sistemas Fe-C-O e Fe-H-O.

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

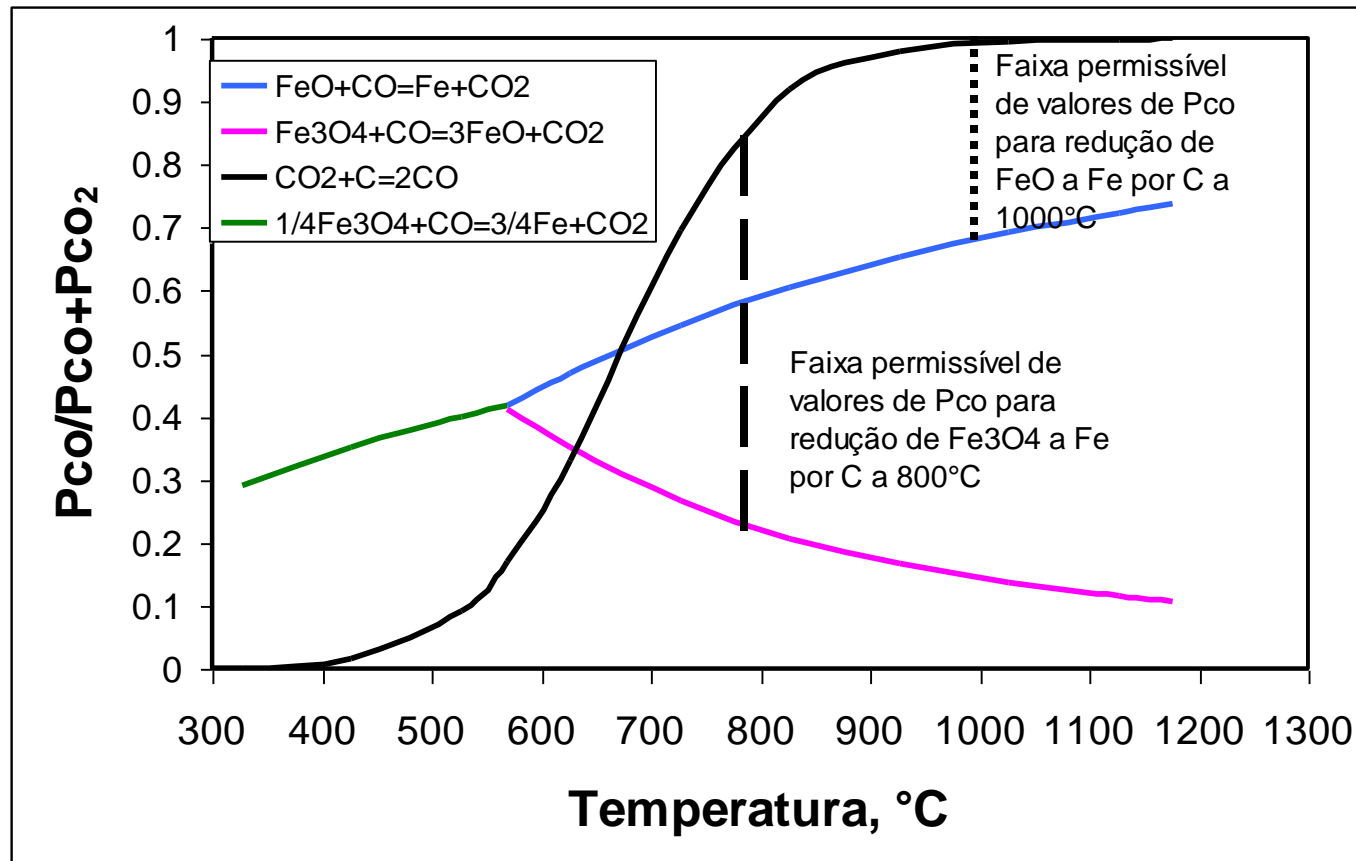
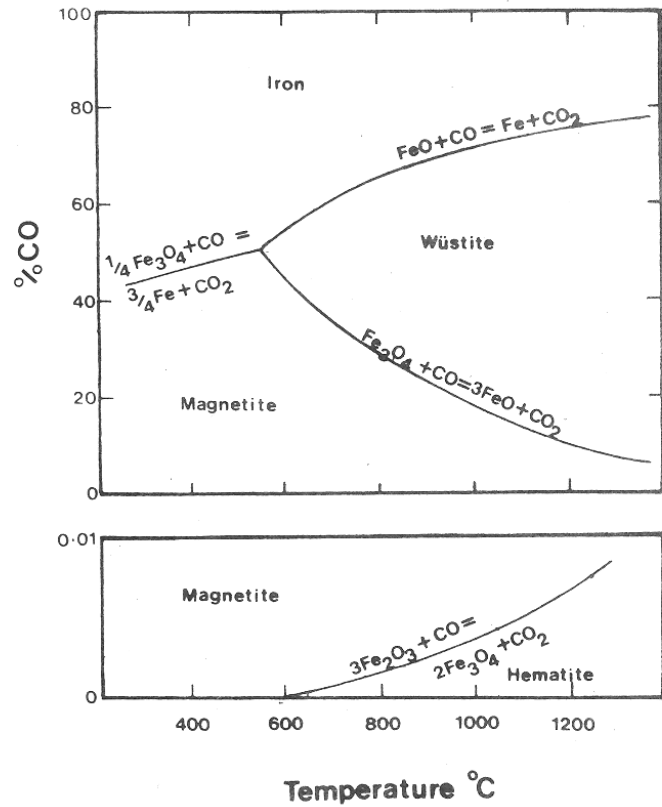
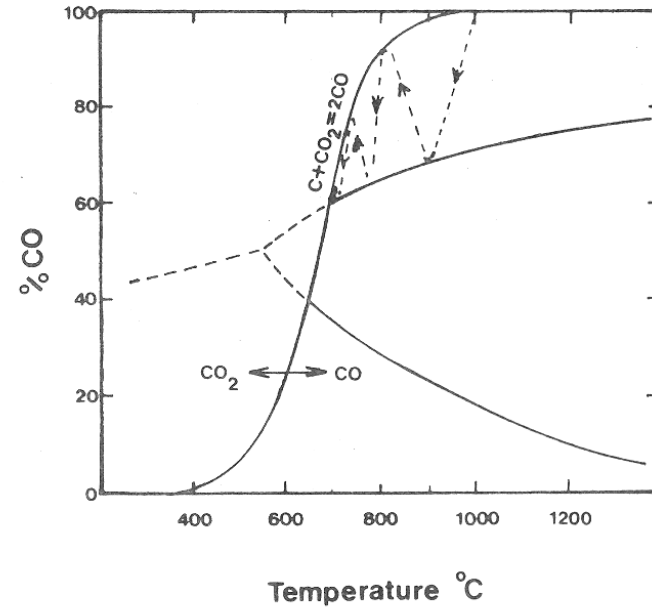


Fig. 9: Composição gasosa em equilíbrio, em função da temperatura, com carbono sólido (Boudouard) e com óxidos de ferro e ferro metálico.



Redução de óxidos de ferro por CO

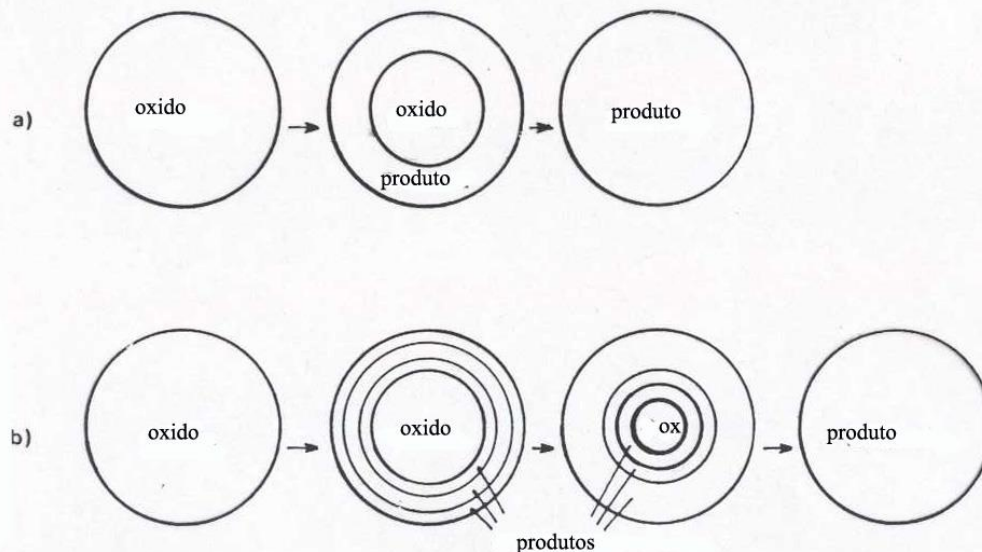


Redução de óxidos de ferro por carbono sólido

Cinética de reações gás-sólido

Reações gás-sólido podem ocorrer de dois modos principais:

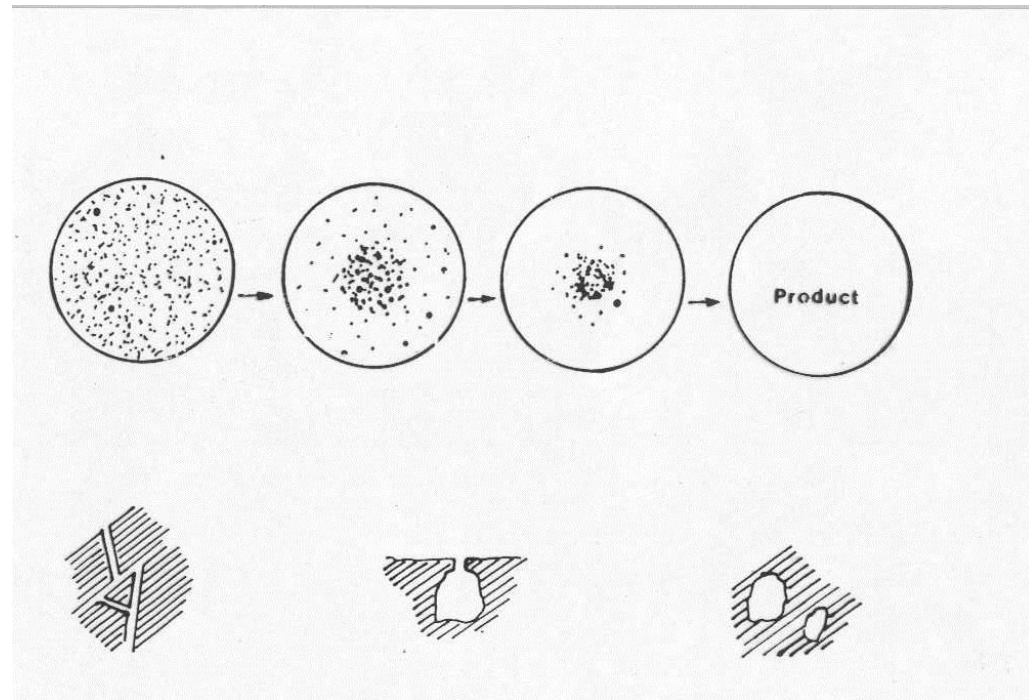
a) modo de núcleo não reagido: neste modo, a reação começa na superfície externa do sólido, e a zona de reação move-se em direção ao centro, formando camada de produto na região já reagida e um núcleo não reagido, ainda não atingido pela frente de reação



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.

