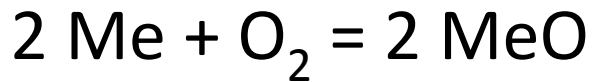


# **FISICO-QUIMICA DA REDUÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS**

# 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

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

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

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

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

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

Em resumo

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln [k]$$

No equilíbrio:  $\Delta G = 0$

$$\text{Portanto } \Delta G^0 = -RT \ln [k]$$

Nas condições padrão:  $\Delta G = \Delta G^0$

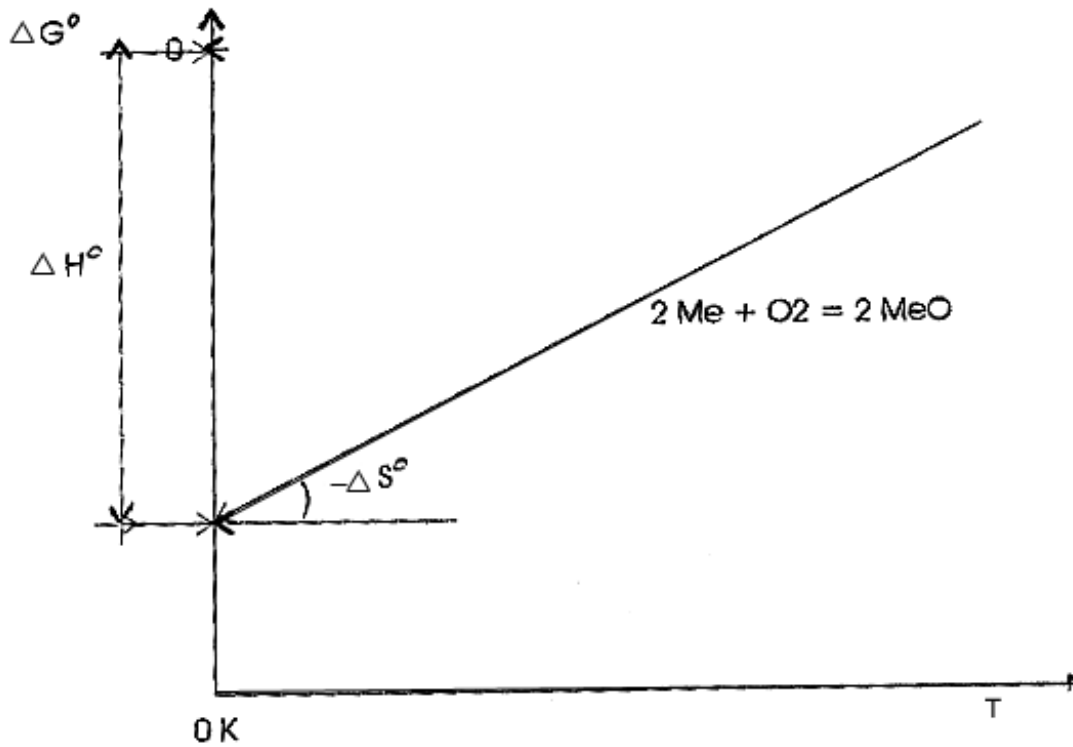
Portanto, no equilíbrio nas condições  
padrão:  $\Delta G^0 = 0$

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

$$\text{Ou: } \Delta G^0_T = a + b T$$

# Diagramas de Ellingham

Representação gráfica de  $\Delta G^0$  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 CO<sub>2</sub>



# 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:

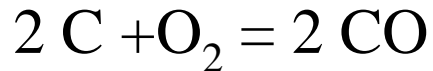
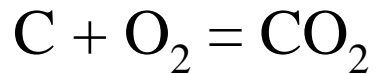


Apresenta variação negativa de energia livre. No estado padrão, corresponde a temperatura na qual as retas do óxido do metal e do CO se cruzam.



# Sistema Carbono-Oxigênio

carbono forma dois óxidos,



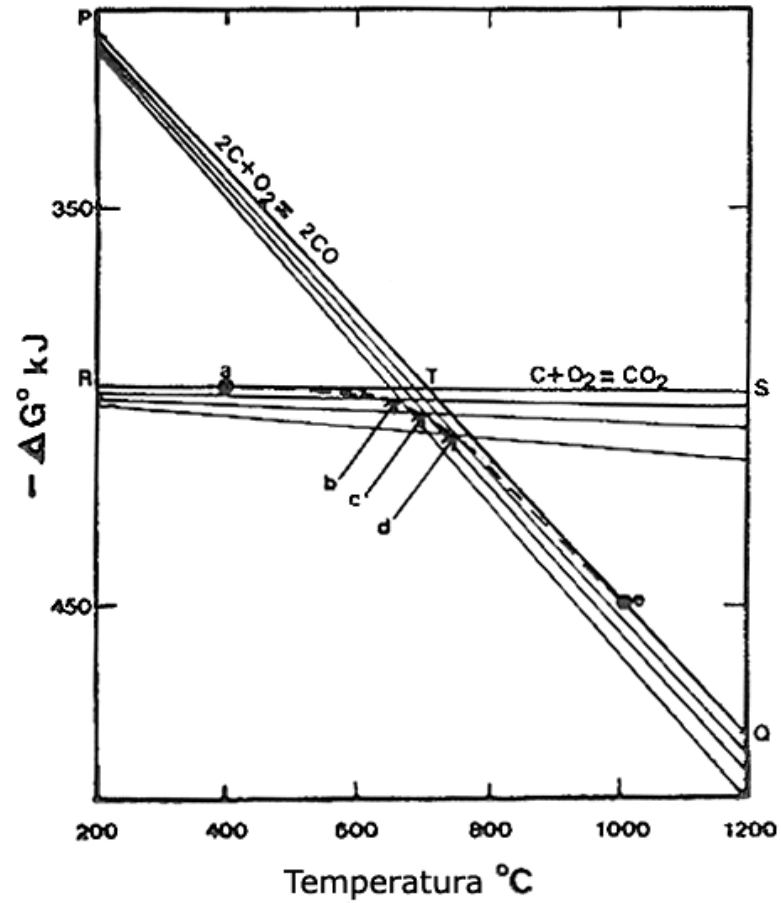
calores de formação dos óxidos de carbono

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  $\text{CO}$ .

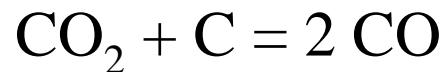
# Sistema Carbono-Oxigênio



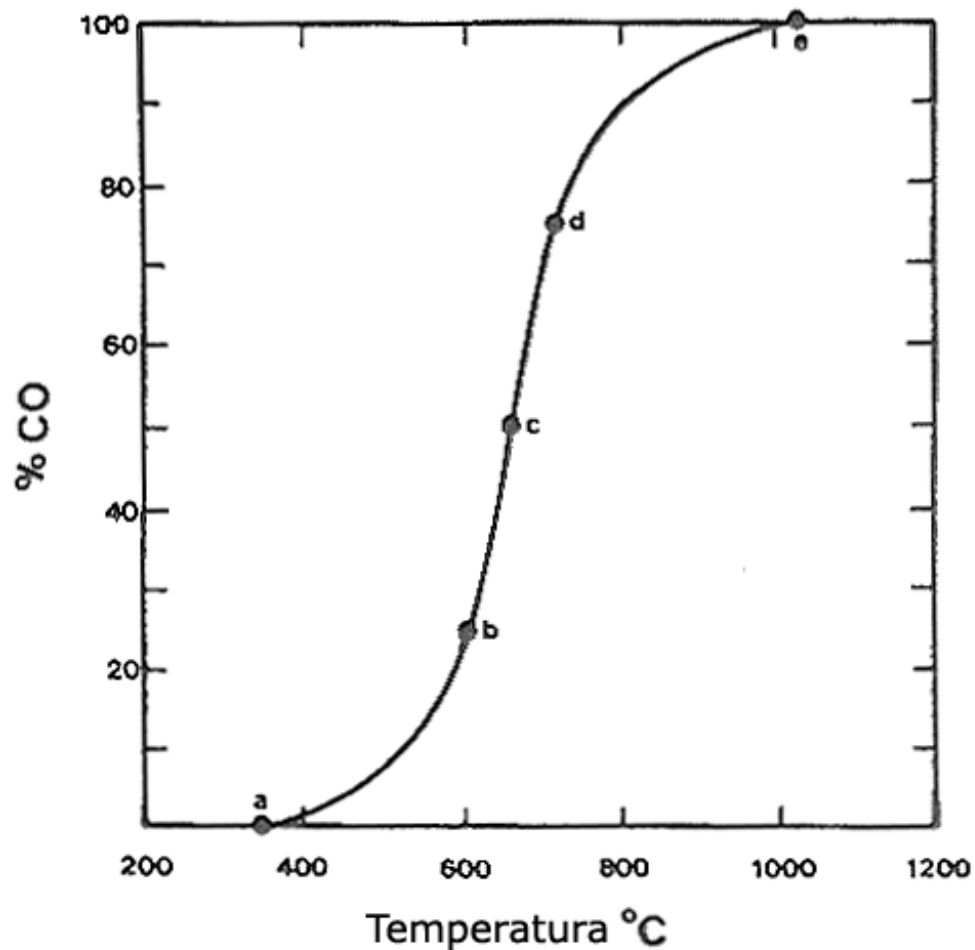
# Reação de Boudouard



+



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



# O Sistema Ferro- Oxigênio

ferro forma três óxidos

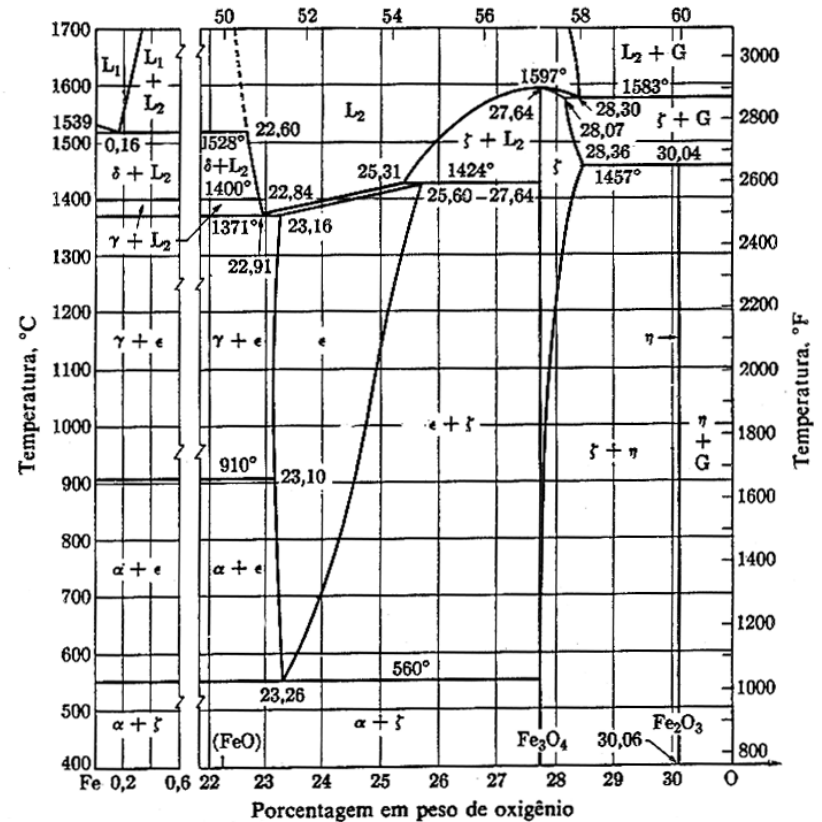
hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 30 % em peso de oxigênio

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

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

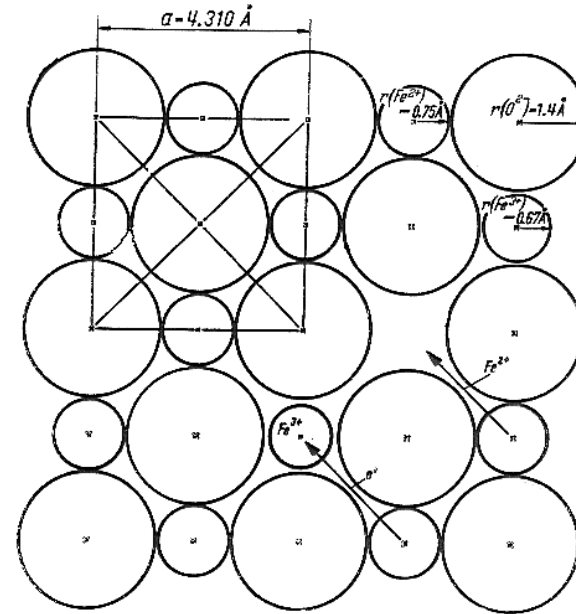
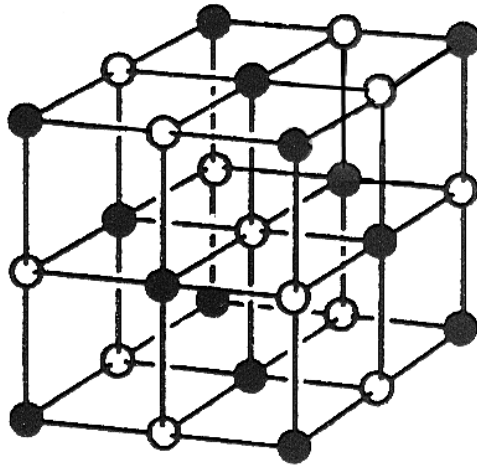
(FeO) teria 22,3 % de oxigênio;  
wustita é não-estequiométrica

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 kg/m<sup>3</sup>)  
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 kg/m<sup>3</sup>)

hexagonal, (existe  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  cúbica, instável)

anion  $\text{O}^{2-}$  muito maior que cátions  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$

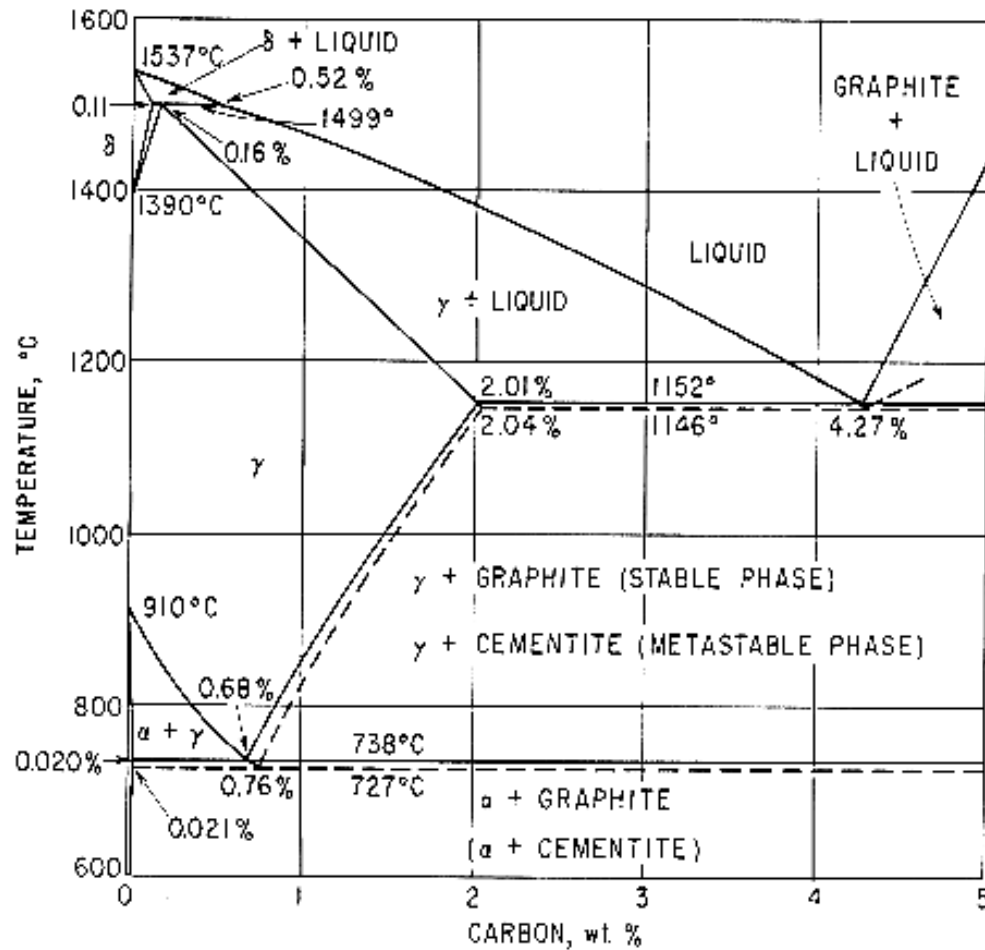
mobilidade do ferro é então muito maior que a do oxigênio

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 Fe-C



# Redução de óxidos de ferro por gases

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

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

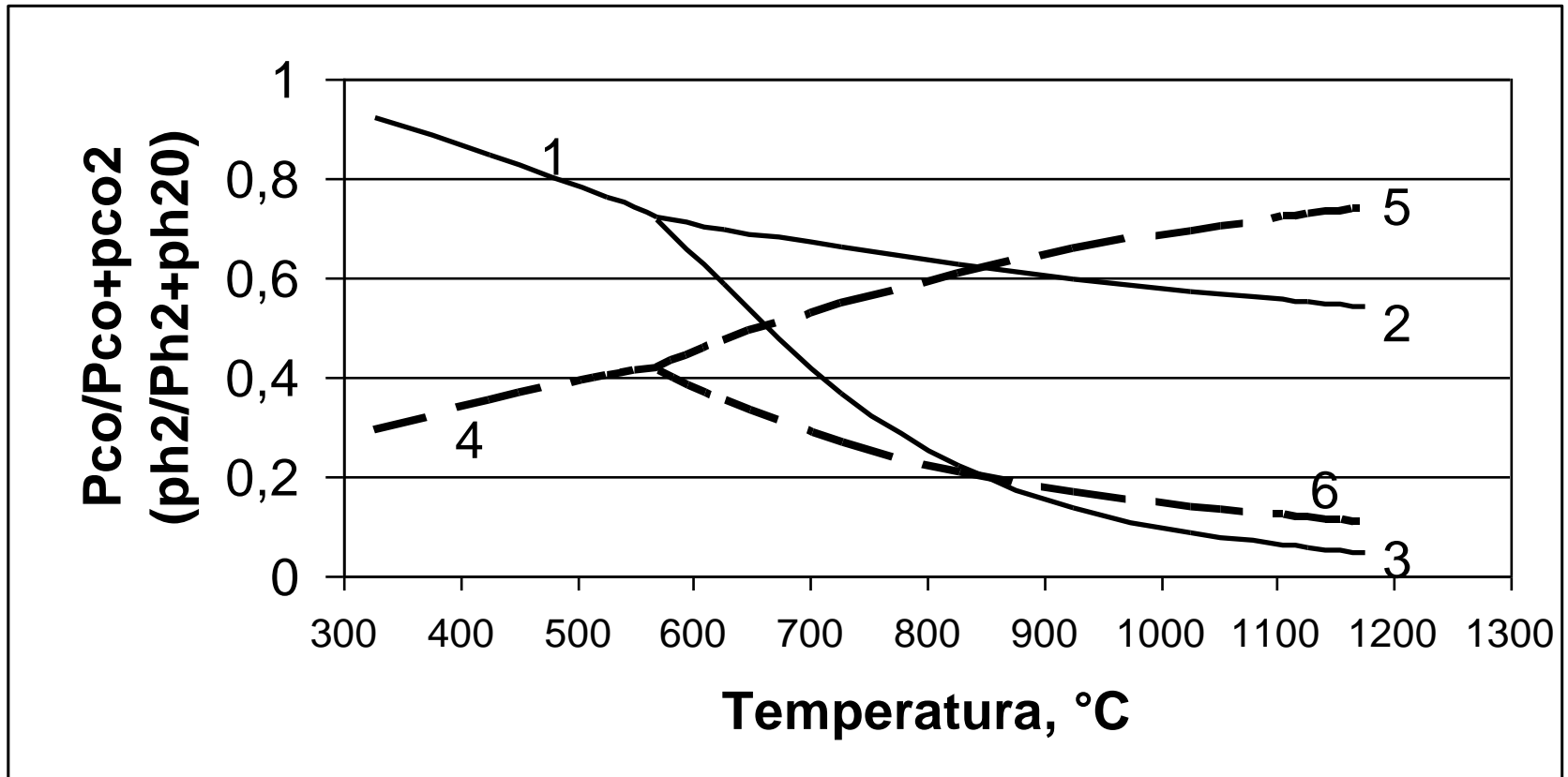


Fig. 8: Condições de equilíbrio dos sistemas Fe-C-O e Fe-H-O.

Fixando:  $P_{CO} + P_{CO_2} = 1$  para redução por CO  
 $P_{H_2} + P_{H_2O} = 1$  para reação por H<sub>2</sub>,

# 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

- $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}$
- $2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2 \text{C} = 6 \text{FeO} + 2\text{CO}$
- $6 \text{FeO} + 6 \text{C} = 6 \text{Fe} + 6 \text{CO}$
- ---

 +
- $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 9 \text{C} = 6 \text{Fe} + 9 \text{CO}$



# Redução de óxidos de ferro por carbono

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

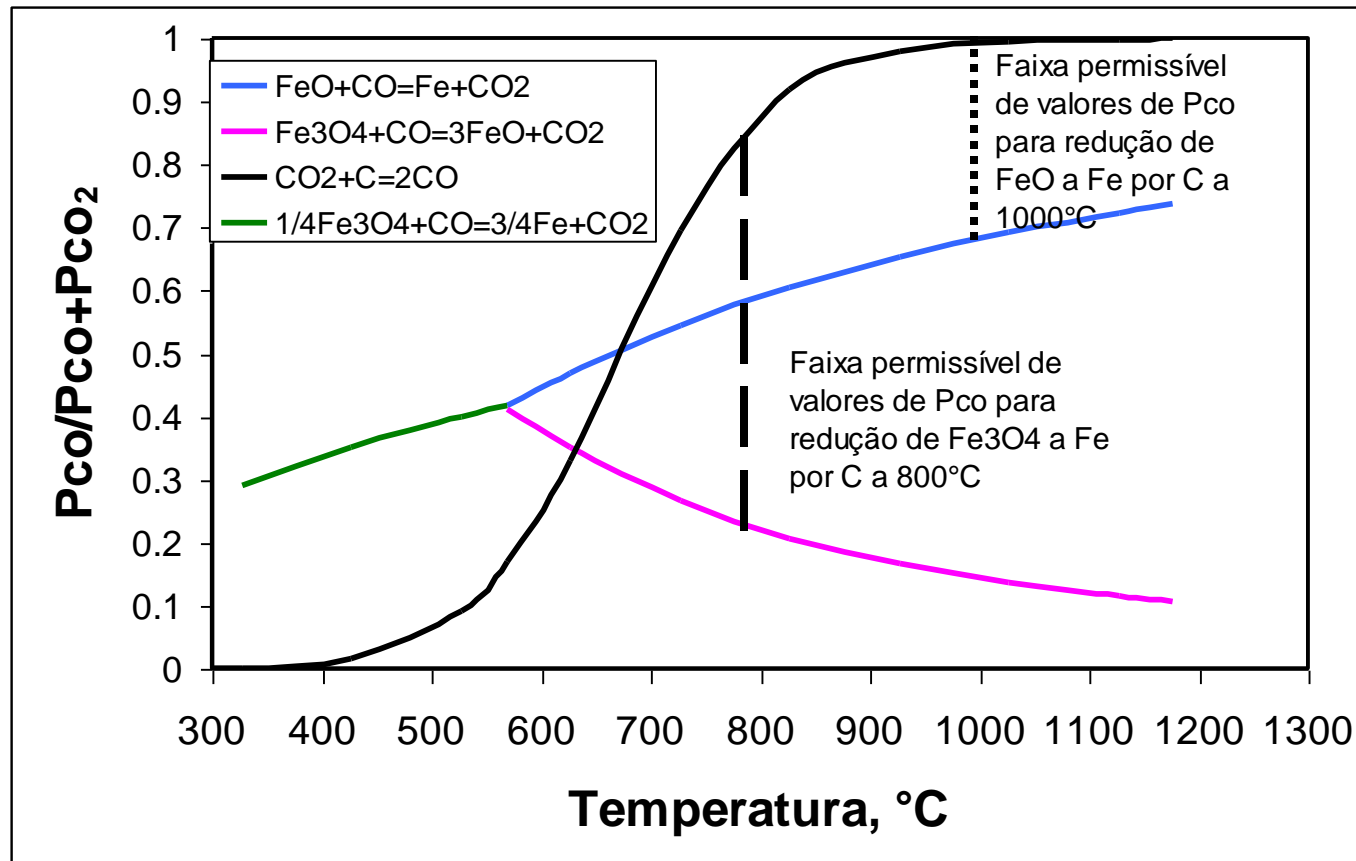
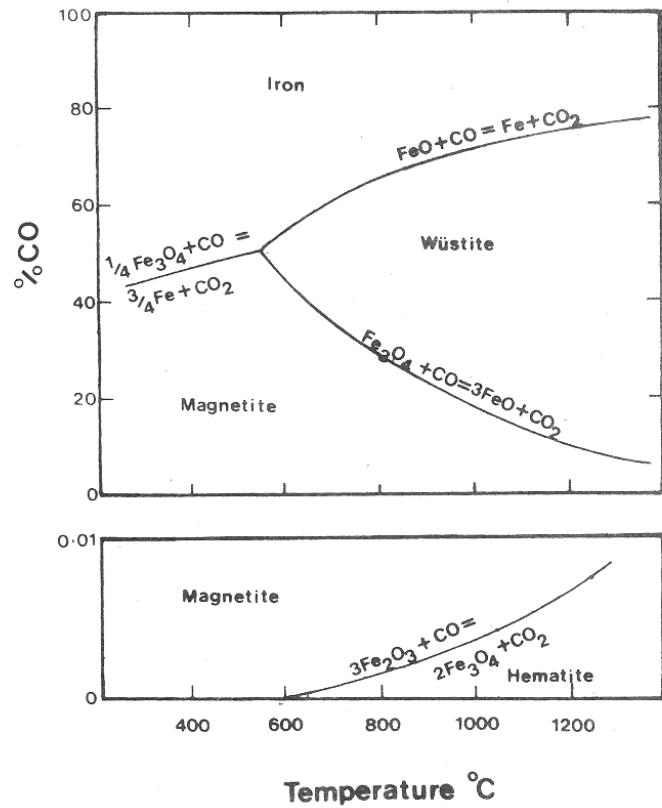
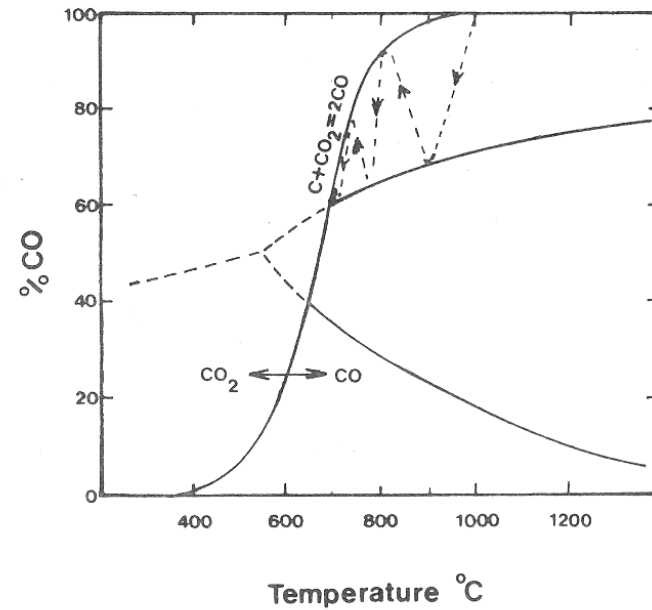


Fig. 9: Composição gasosa em equilíbrio, em função da temperatura, com carbono sólido (Boudouard) e com óxidos de ferro e ferro metálico.



Redução de óxidos de ferro por CO



Redução de óxidos de ferro por carbono sólido