FUNDAMENTOS DA REDUÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS

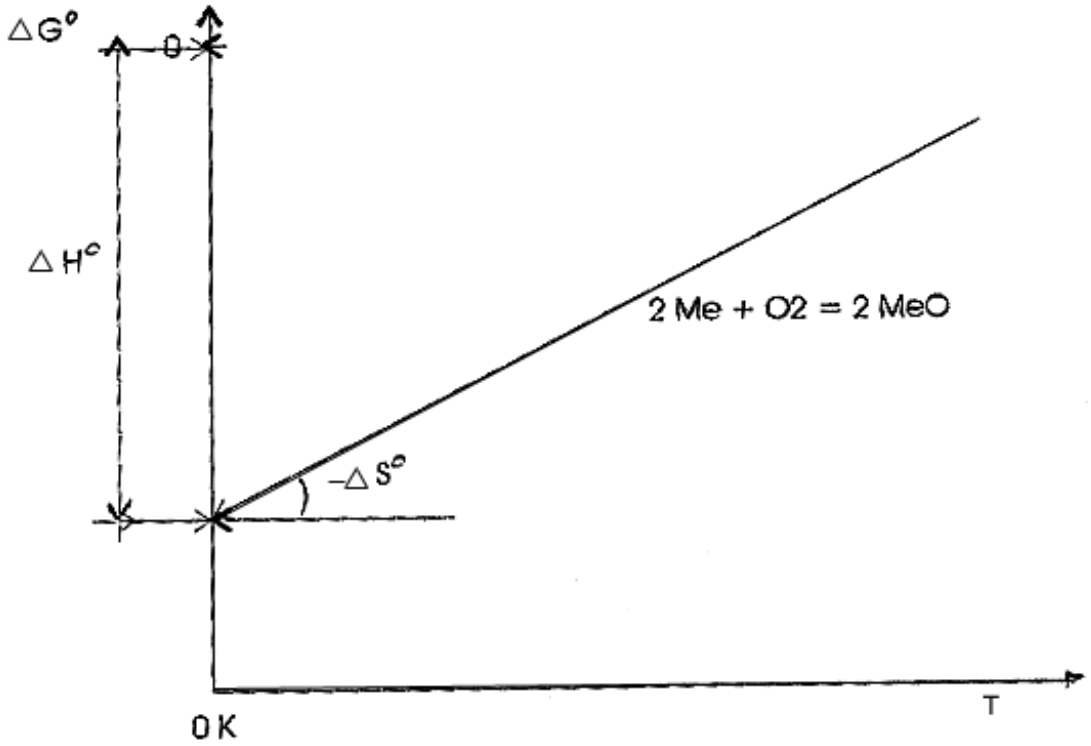
Análise Termodinâmica da Redução de Óxidos Metálicos

- Energia livre de formação de óxidos metálicos

$2\ Me + O_2 = 2\ MeO$

- Me é um metal e $O_{2(g)}$ 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

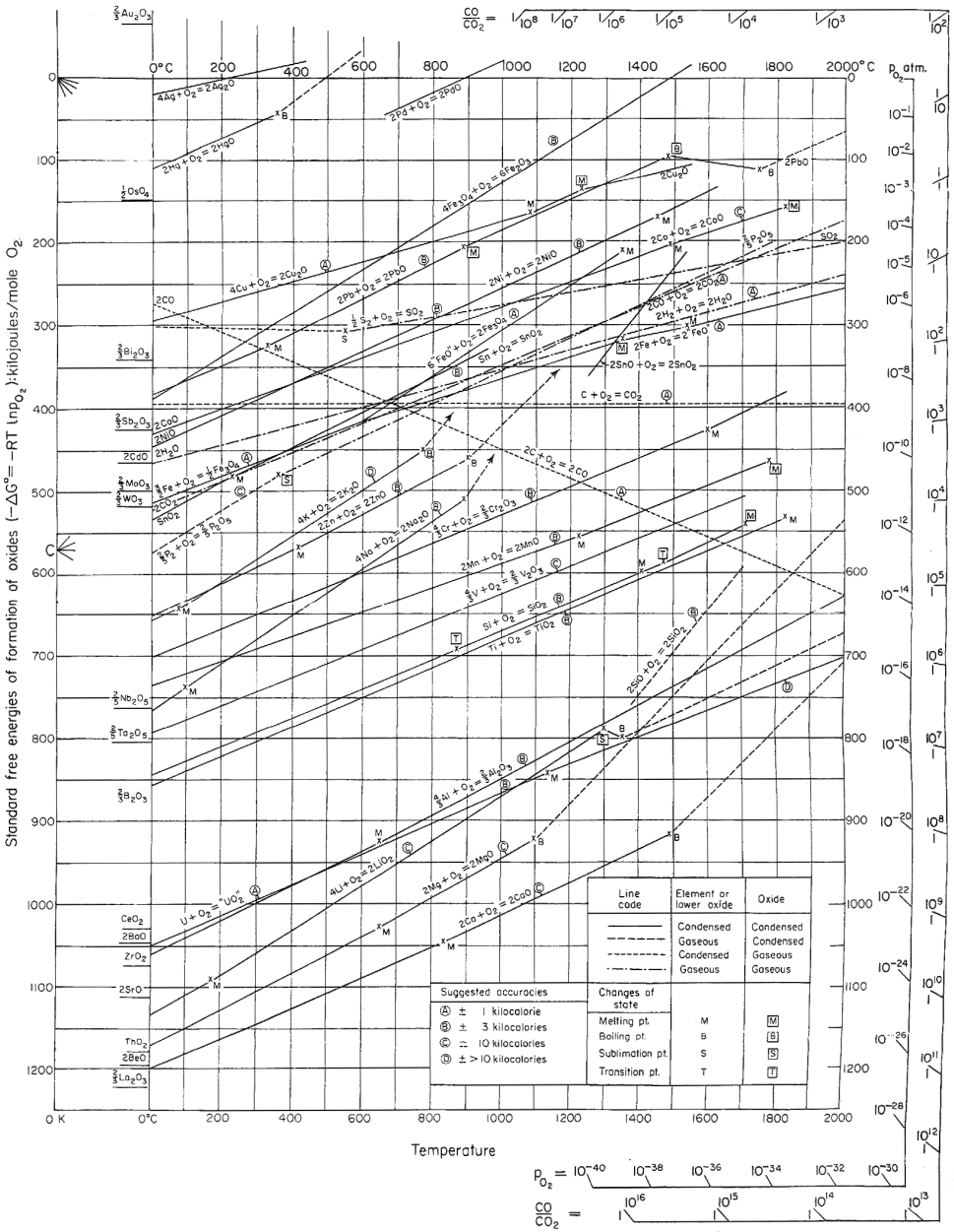
função termodinâmica que indica se reação é irreversível (espontânea), reversível (equilíbrio) ou impossível: variação de energia livre de Gibbs

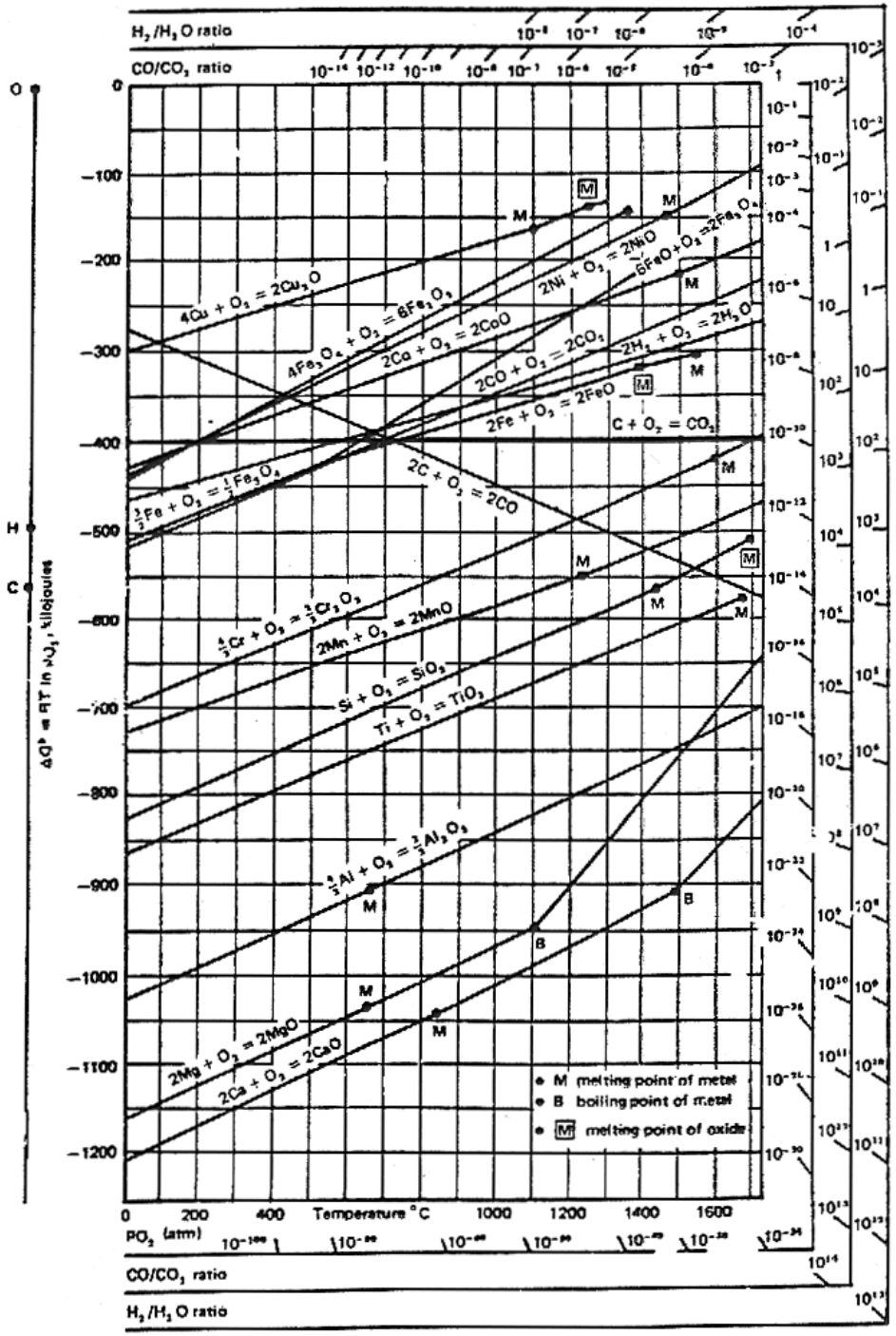
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \{a^2_{MeO}/(a^2_{Me}. P_{O2})\}$$

$$= \Delta G^0 - RT \ln P_{O2}$$ (atividades unitárias)

- para reações reversíveis, quando ΔG é nula,

$$\Delta G^0 = RT \ln P_{O2}$$


Standard free energies of formation of oxides (−ΔG°= −RT lnp$_{O_2}$):kilojoules/mole O$_2$
Temperature
0°C 200 400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000° C
0 K 0°C 200 400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000
CO/CO$_2$ = 1/10^8 1/10^7 1/10^6 1/10^5 1/10^4 1/10^3 1/10^2
p$_{O_2}$ atm.
p$_{O_2}$ = 10^{-40} 10^{-38} 10^{-36} 10^{-34} 10^{-32} 10^{-30}
CO/CO$_2$ = 10^{16} 10^{15} 10^{14} 10^{13}
4Ag + O$_2$ = 2Ag$_2$O
2Hg + O$_2$ = 2HgO
2Pd + O$_2$ = 2PdO
4Cu + O$_2$ = 2Cu$_2$O
2Pb + O$_2$ = 2PbO
2Ni + O$_2$ = 2NiO
2Co + O$_2$ = 2CoO
2Cd + O$_2$ = 2CdO
2H$_2$ + O$_2$ = 2H$_2$O
2C + O$_2$ = 2CO
C + O$_2$ = CO$_2$
Sn + O$_2$ = SnO$_2$
2SnO + O$_2$ = 2SnO$_2$
4K + O$_2$ = 2K$_2$O
2Zn + O$_2$ = 2ZnO
4Na + O$_2$ = 2Na$_2$O
2Mn + O$_2$ = 2MnO
Si + O$_2$ = SiO$_2$
Ti + O$_2$ = TiO$_2$
4Li + O$_2$ = 2Li$_2$O
2Mg + O$_2$ = 2MgO
2Ca + O$_2$ = 2CaO
Line code
Element or lower oxide
Oxide
Condensed
Gaseous
Suggested accuracies
Ⓐ ± 1 kilocalorie
Ⓑ ± 3 kilocalories
Ⓒ ± 10 kilocalories
Ⓓ ± >10 kilocalories
Changes of state
Melting pt. M
Boiling pt. B
Sublimation pt. S
Transition pt. T


H₂/H₂O ratio
CO/CO₂ ratio
ΔG° = RT ln pO₂, kilojoules
O
H
C
4Cu + O₂ = 2Cu₂O
4Fe₃O₄ + O₂ = 6Fe₂O₃
2Ca + O₂ = 2CaO
2Ni + O₂ = 2NiO
6FeO + O₂ = 2Fe₃O₄
2CO + O₂ = 2CO₂
2H₂ + O₂ = 2H₂O
2Fe + O₂ = 2FeO
C + O₂ = CO₂
2C + O₂ = 2CO
⅔Fe + O₂ = 1/3 Fe₂O₃
⅔Cr + O₂ = ⅓Cr₂O₃
2Mn + O₂ = 2MnO
Si + O₂ = SiO₂
Ti + O₂ = TiO₂
⅔Al + O₂ = ⅓Al₂O₃
2Mg + O₂ = 2MgO
2Ca + O₂ = 2CaO
M melting point of metal
B boiling point of metal
M melting point of oxide
Temperature °C
pO₂ (atm)

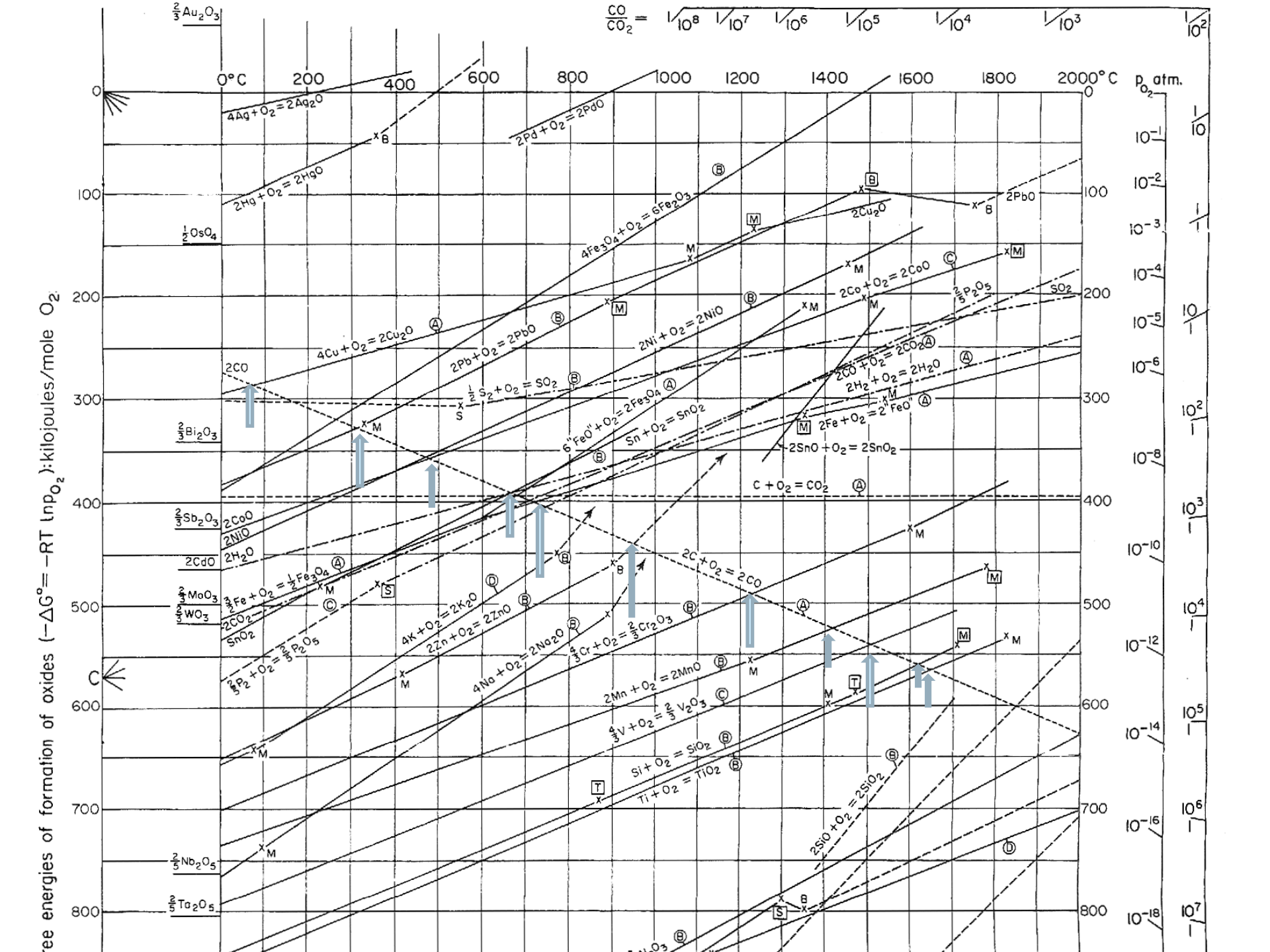
Redução Carbotérmica

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:

- MeO + C = Me + CO

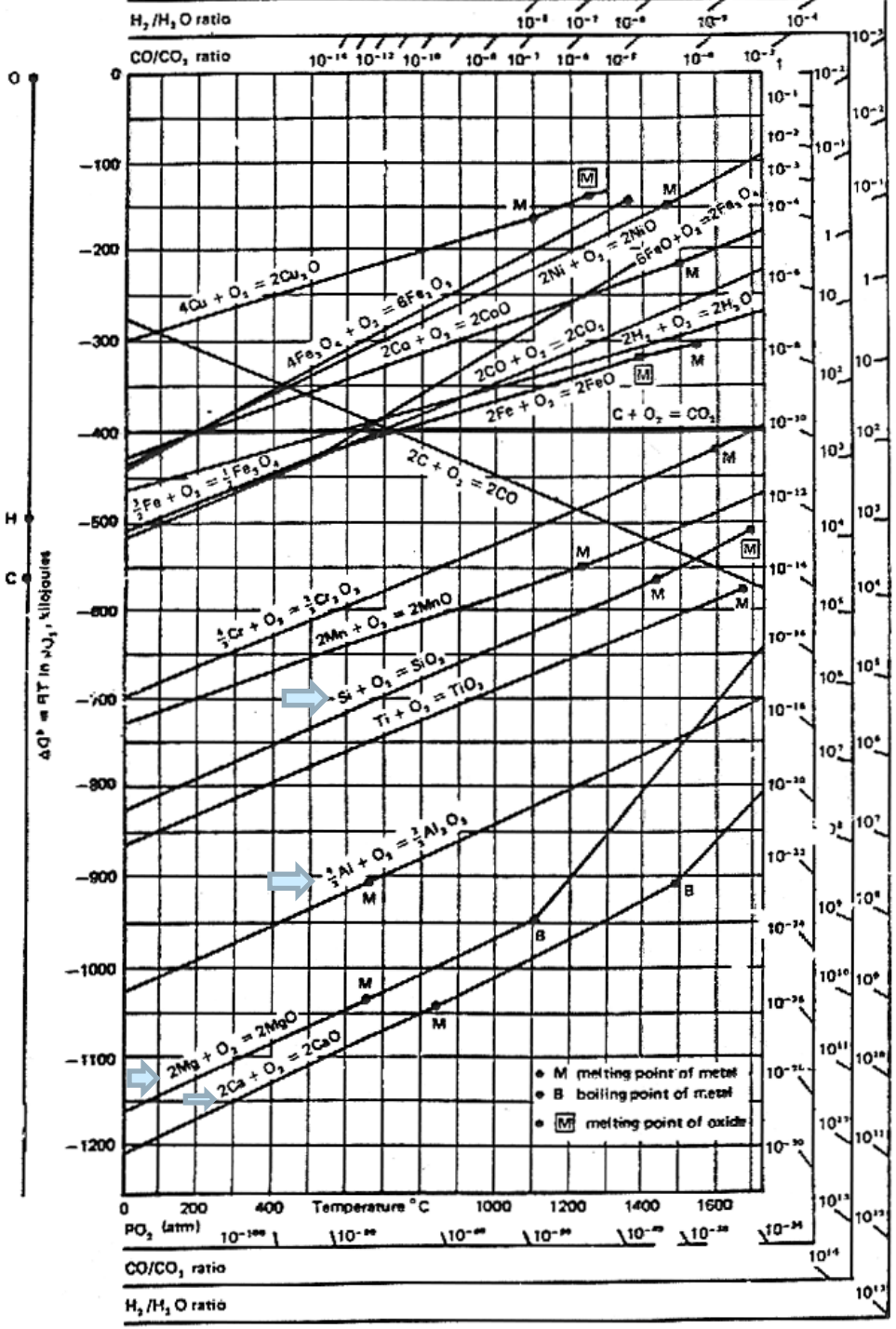
  Apresenta variação negativa de energia livre. No estado padrão, corresponde a temperatura na qual as retas do óxido do metal e do CO se cruzam.


Free energies of formation of oxides ($-\Delta G^\circ = -RT \ln p_{O_2}$): kilojoules/mole O_2
$\frac{CO}{CO_2}$ = 1/10^8 1/10^7 1/10^6 1/10^5 1/10^4 1/10^3 1/10^2
0°C 200 400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000°C
p_{O_2} atm.
$\frac{2}{3}Au_2O_3$
$4Ag + O_2 = 2Ag_2O$
$2Hg + O_2 = 2HgO$
$2Pd + O_2 = 2PdO$
$\frac{1}{2}OsO_4$
$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3$
$2Cu_2O$
$2Pb + O_2 = 2PbO$
$4Cu + O_2 = 2Cu_2O$
$2Co + O_2 = 2CoO$
$\frac{2}{5}P_2O_5$
SO_2
$2Ni + O_2 = 2NiO$
$2CO$
$\frac{1}{2}S_2 + O_2 = SO_2$
$2CO + O_2 = 2CO_2$
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$
$\frac{2}{3}Bi_2O_3$
$6"FeO" + O_2 = 2Fe_3O_4$
$Sn + O_2 = SnO_2$
$2Fe + O_2 = 2"FeO"$
$2SnO + O_2 = 2SnO_2$
$C + O_2 = CO_2$
$\frac{2}{3}Sb_2O_3$
2CoO
2NiO
$2H_2O$
2CdO
$\frac{3}{2}Fe + O_2 = \frac{1}{2}Fe_3O_4$
$2C + O_2 = 2CO$
$\frac{2}{3}MoO_3$
$\frac{1}{2}WO_3$
$2CO_2$
SnO_2
$4K + O_2 = 2K_2O$
$2Zn + O_2 = 2ZnO$
$\frac{4}{5}P_2 + O_2 = \frac{2}{5}P_2O_5$
$4Na + O_2 = 2Na_2O$
$\frac{4}{3}Cr + O_2 = \frac{2}{3}Cr_2O_3$
$2Mn + O_2 = 2MnO$
$\frac{4}{3}V + O_2 = \frac{2}{3}V_2O_3$
$Si + O_2 = SiO_2$
$Ti + O_2 = TiO_2$
$2SiO + O_2 = 2SiO_2$
$\frac{2}{5}Nb_2O_5$
$\frac{2}{5}Ta_2O_5$
C

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"

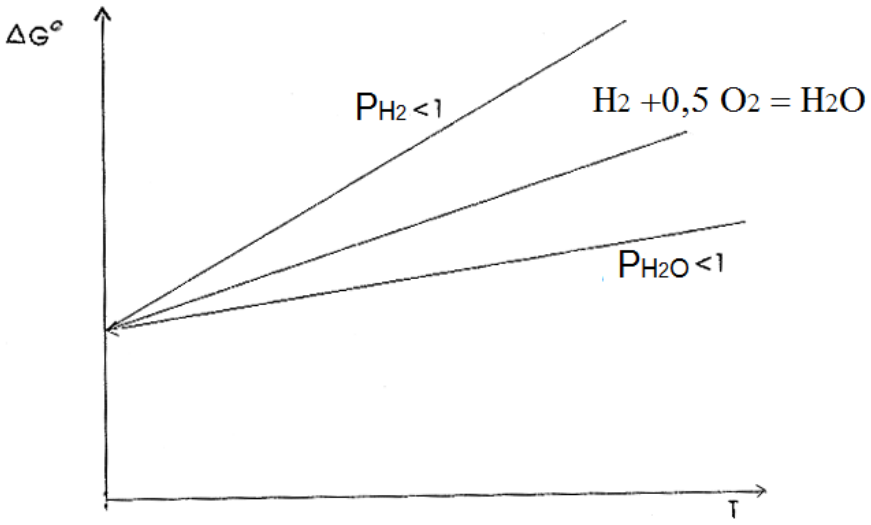
Como "quem está em baixo" tem reações de formação do óxido mais exotérmicas do que "quem está em cima", redução metalotérmica em geral é exotérmica. Redutores metálicos comuns são alumínio, silício, magnésio e cálcio.

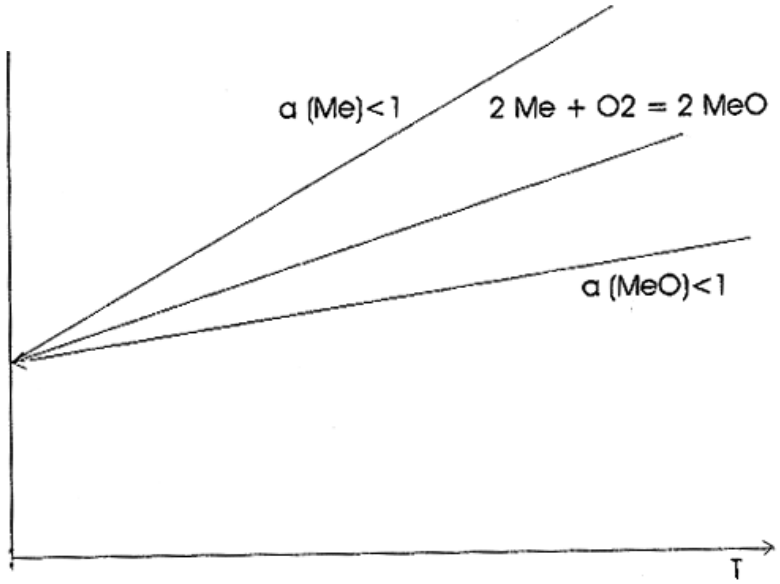

H_2/H_2O ratio
CO/CO_2 ratio
O
H
C
$\Delta G^\circ = RT \ln p_{O_2}$, kilojoules
0
−100
−200
−300
−400
−500
−600
−700
−800
−900
−1000
−1100
−1200
$4Cu + O_2 = 2Cu_2O$
$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3$
$2Co + O_2 = 2CoO$
$2Ni + O_2 = 2NiO$
$6FeO + O_2 = 2Fe_3O_4$
$2CO + O_2 = 2CO_2$
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$
$2Fe + O_2 = 2FeO$
$C + O_2 = CO_2$
$2C + O_2 = 2CO$
$\frac{3}{2}Fe + O_2 = \frac{1}{2}Fe_3O_4$
$\frac{4}{3}Cr + O_2 = \frac{2}{3}Cr_2O_3$
$2Mn + O_2 = 2MnO$
$Si + O_2 = SiO_2$
$Ti + O_2 = TiO_2$
$\frac{4}{3}Al + O_2 = \frac{2}{3}Al_2O_3$
$2Mg + O_2 = 2MgO$
$2Ca + O_2 = 2CaO$
M
B
M melting point of metal
B boiling point of metal
M melting point of oxide
0
200
400
Temperature °C
1000
1200
1400
1600
pO_2 (atm)
CO/CO_2 ratio
H_2/H_2O ratio

Redução por gases

- Examinando-se o diagrama de Ellingham, não parece que CO ou H_2 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

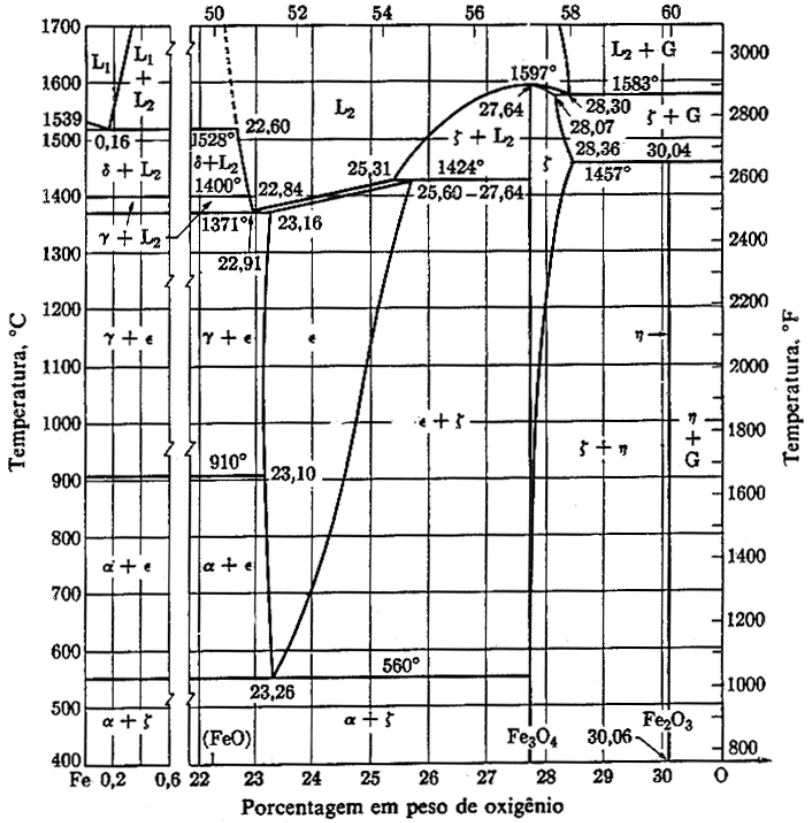
magnetita (Fe_3O_4),27,6 % Oxig.

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:

4 FeO = Fe_3O_4 +Fe



L.S. Darken e R.W. Gurrey, "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,

$C + O_2 = CO_2$

$2\ C + O_2 = 2\ CO$

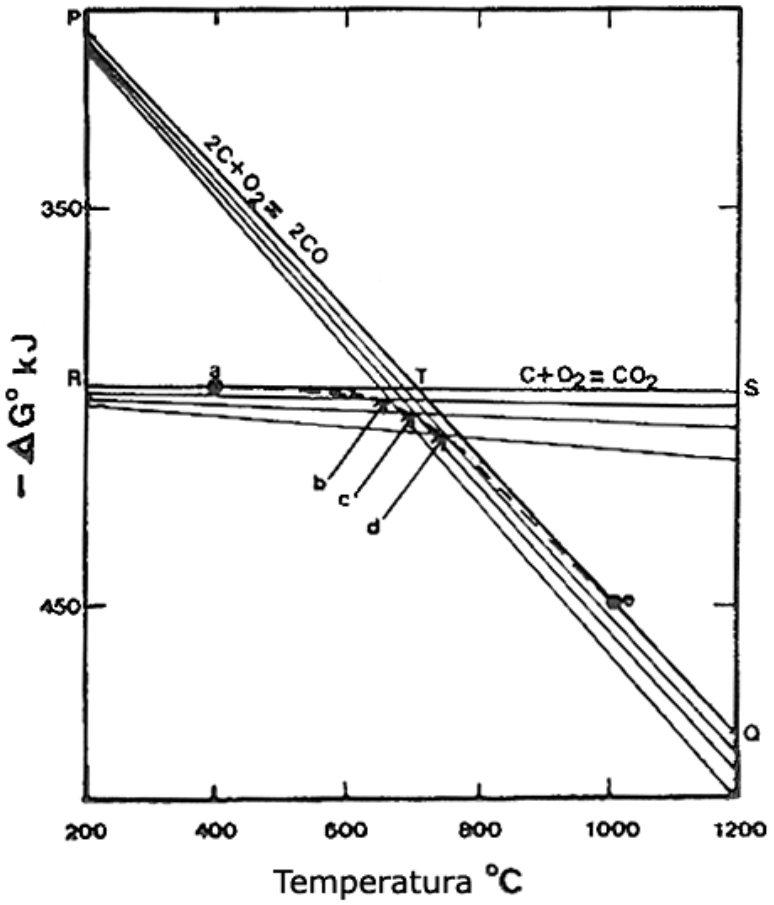
calores de formação dos óxidos de carbono

monóxido de carbono ΔH^0 = -110,5 kJ/mol de carbono

dióxido de carbono ΔH^0 = -393,5 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

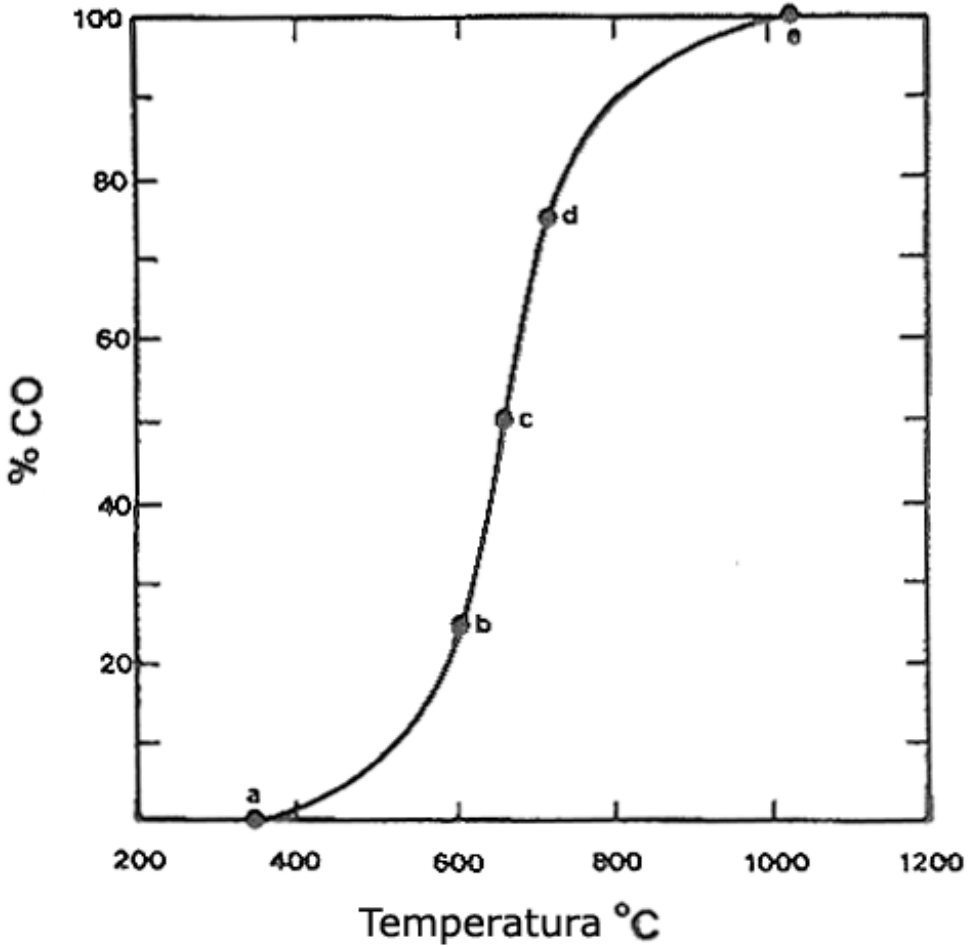
$C + ½ O_2 = CO$

+

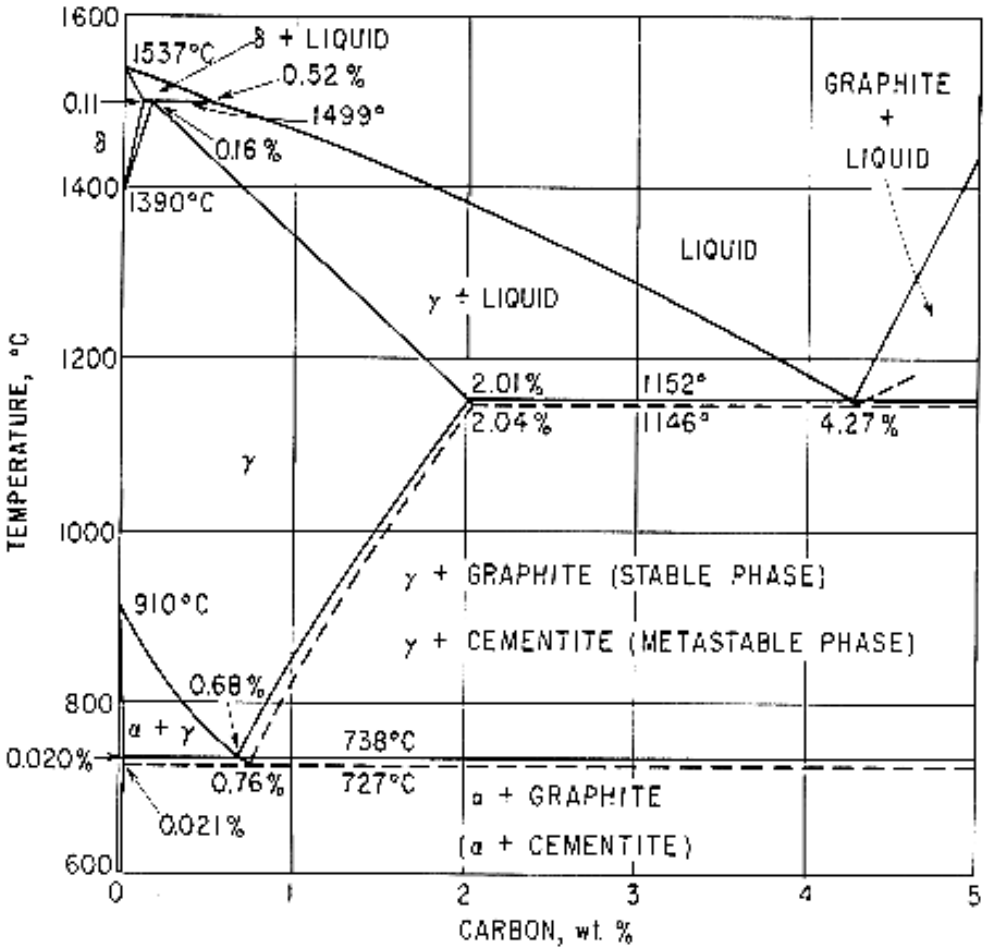
$CO_2 = CO + ½ O_2$

$CO_2 + C = 2 CO$

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



Sistema Fe-C


1600
1400
1200
1000
800
600
0.11
0.020%
δ
1537°C
δ + LIQUID
0.52 %
1499°
0.16 %
1390°C
LIQUID
γ + LIQUID
GRAPHITE
+
LIQUID
2.01%
1152°
2.04%
1146°
4.27 %
γ
γ + GRAPHITE (STABLE PHASE)
γ + CEMENTITE (METASTABLE PHASE)
910°C
0.68%
α + γ
738°C
0.76%
727°C
0.021%
α + GRAPHITE
(α + CEMENTITE)
TEMPERATURE, °C
0
1
2
3
4
5
CARBON, wt. %

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
$3Fe_2O_3+CO=2Fe_3O_4+CO_2$	-52,8	
$Fe_3O_4+CO=3FeO+ CO_2$	+36,3	
$FeO+CO=Fe+ CO_2$	-17,3	
$Fe_3O_4+4CO= 3Fe+ 4CO_2$	-15,7	abaixo de 570°C
$3Fe_2O_3+H_2=2Fe_3O_4+H_2O$	+3,0	
$Fe_3O_4+H_2 =3FeO+ H_2O$	+65,7	
$FeO+ H_2 =Fe+ H_2O$	+13,2	
$Fe_3O_4+ 4H_2= 3Fe+4 H_2O$	+26,3	abaixo de 570°C

Redução de óxidos de ferro por gases

- Estas reações têm a forma geral:
- $MeOy + CO\ (H_2) = MeOy\text{-}1 + CO_2(H_2O)$

no equilíbrio, assumindo atividades unitárias para as fases sólidas,

- $\Delta G^0 = -RT \ln \{Pco_2\ (P_{H_2})/Pco\ (P_{H_2O})\}$

Redução de óxidos de ferro por gases

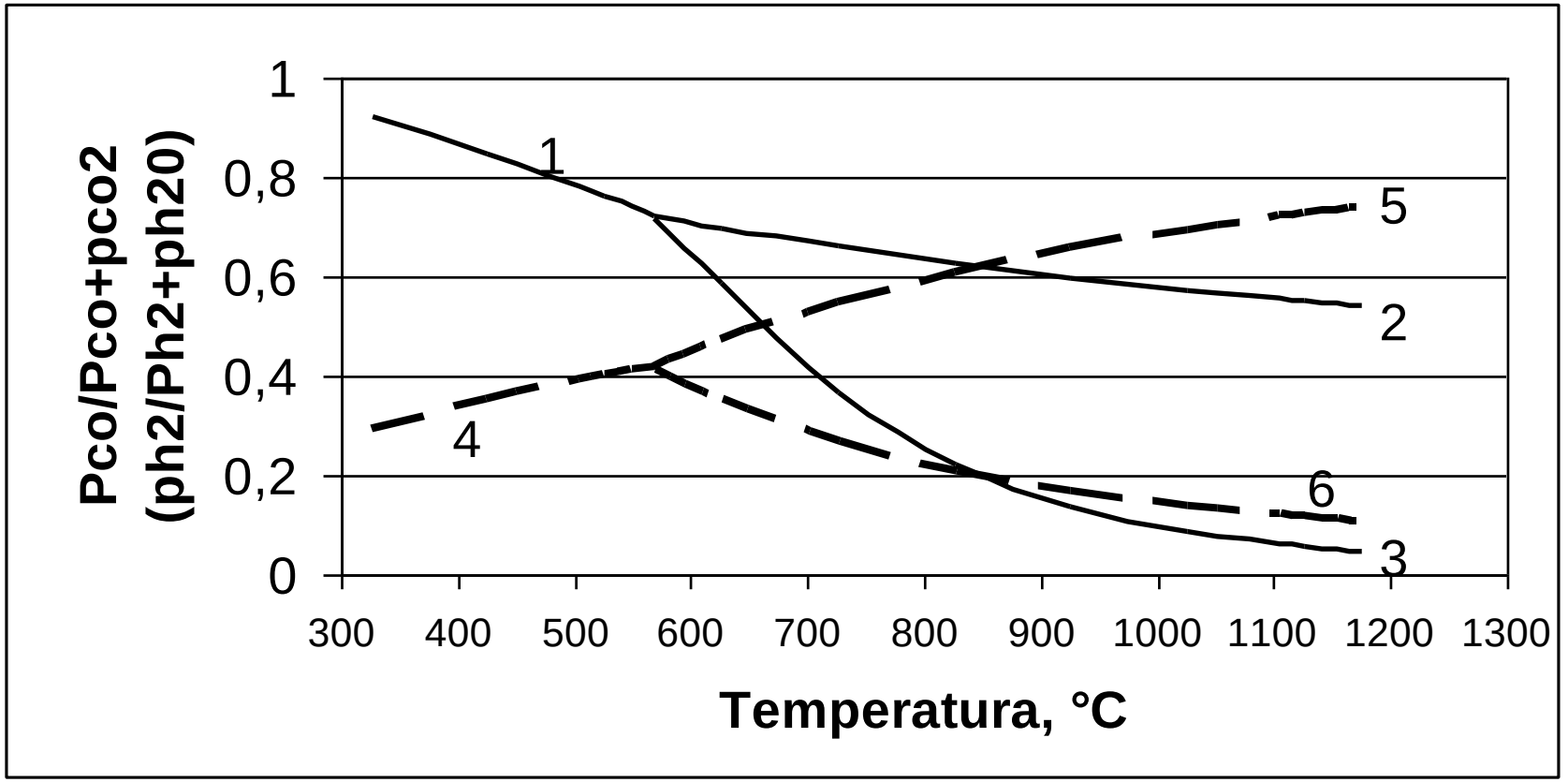


Fig. 8: Condições de equilíbrio dos sistemas Fe-C-O e Fe-H-O.

Fixando: $Pco + Pco_2 = 1$ para redução por CO

$P_{H2} + P_{H2O} = 1$ 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
- $H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O$
- é menos exotérmica (-247,3 kJ) que a reação
- $CO + 1/2\ O_2 = CO_2$ (-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

- $3\ Fe_2O_3 + C = 2\ Fe_3O_4 + CO$
- $2\ Fe_3O_4 + 2\ C = 6\ FeO + 2CO$
- $6\ FeO + 6\ C = 6\ Fe + 6\ CO$
- _____+
- $3\ Fe_2O_3 + 9\ C = 6\ Fe + 9\ CO$

Redução de óxidos de ferro por carbono

- $FeO + CO = Fe + CO_2$
- $CO_2 + C = 2\ CO$ +
- $FeO + C = Fe + CO$
- 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

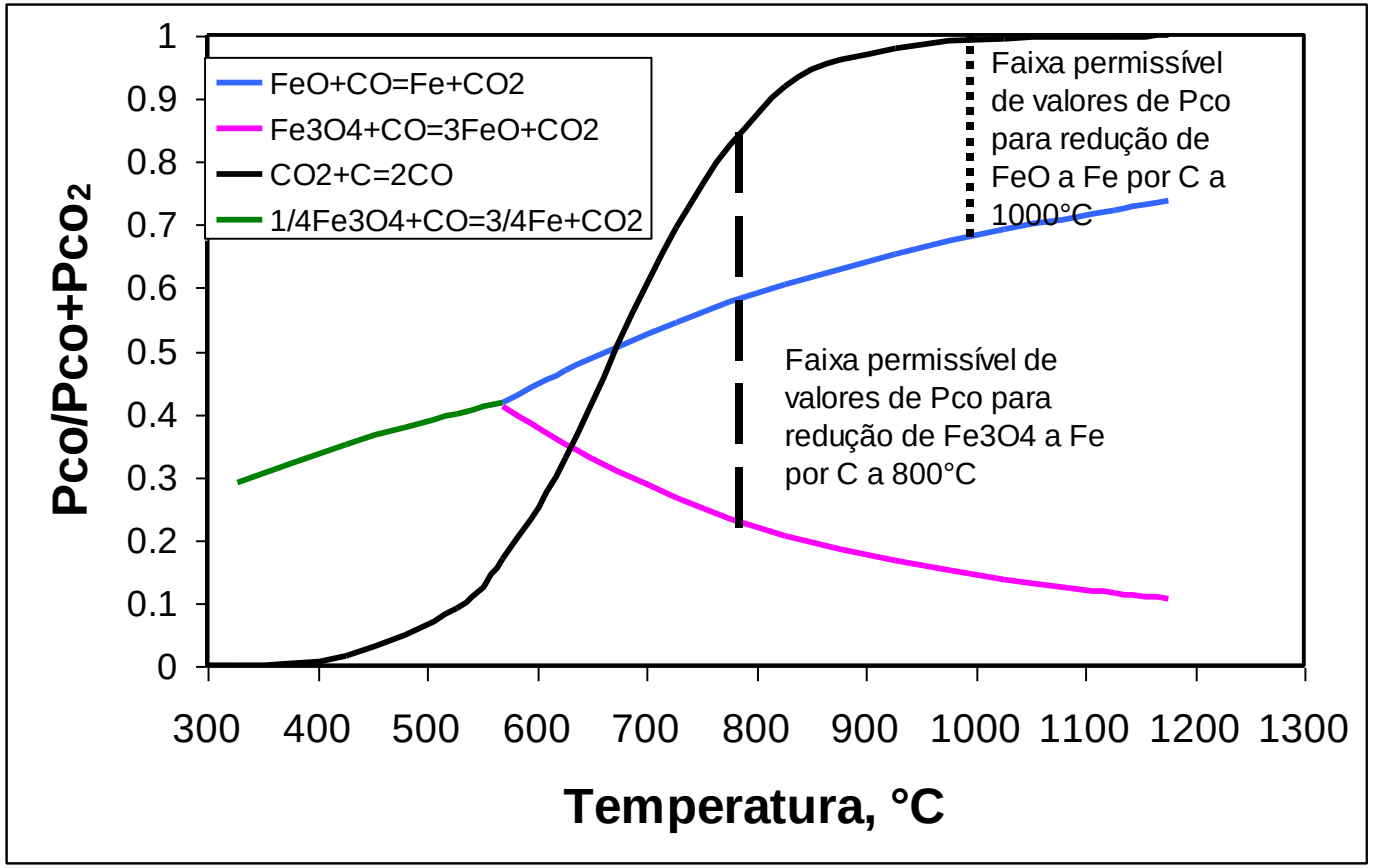
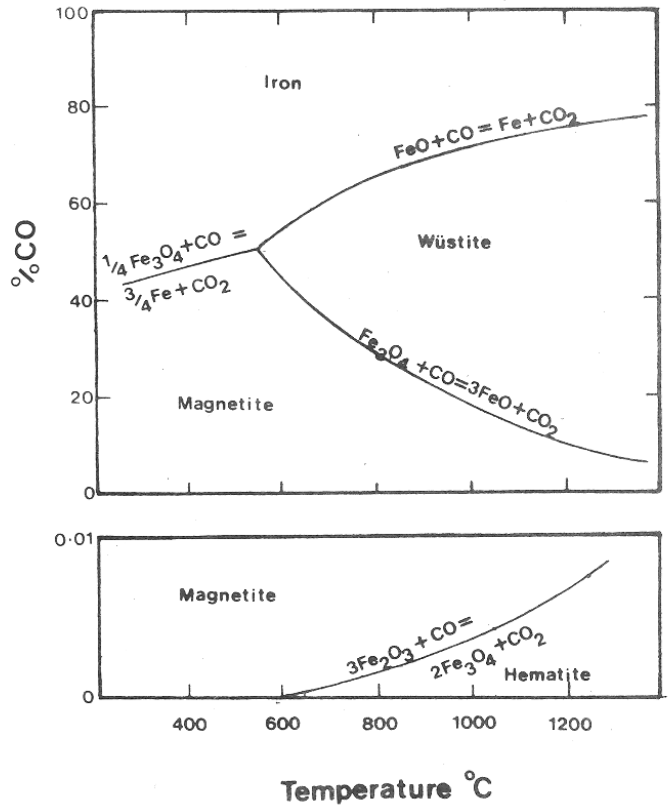
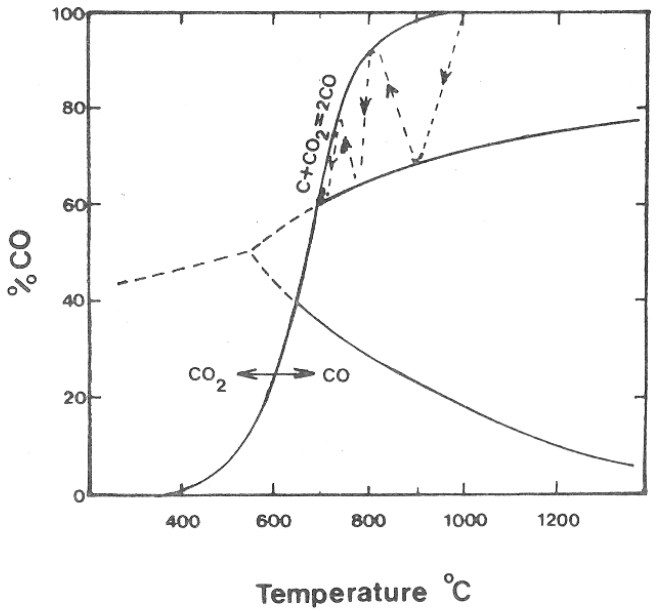


Fig. 9: Composição gasosa em equilíbrio, em função da temperatura, com carbono sólido (Boudouard) e com óxidos de ferro e ferro metálico.



Redução de óxidos de ferro por CO

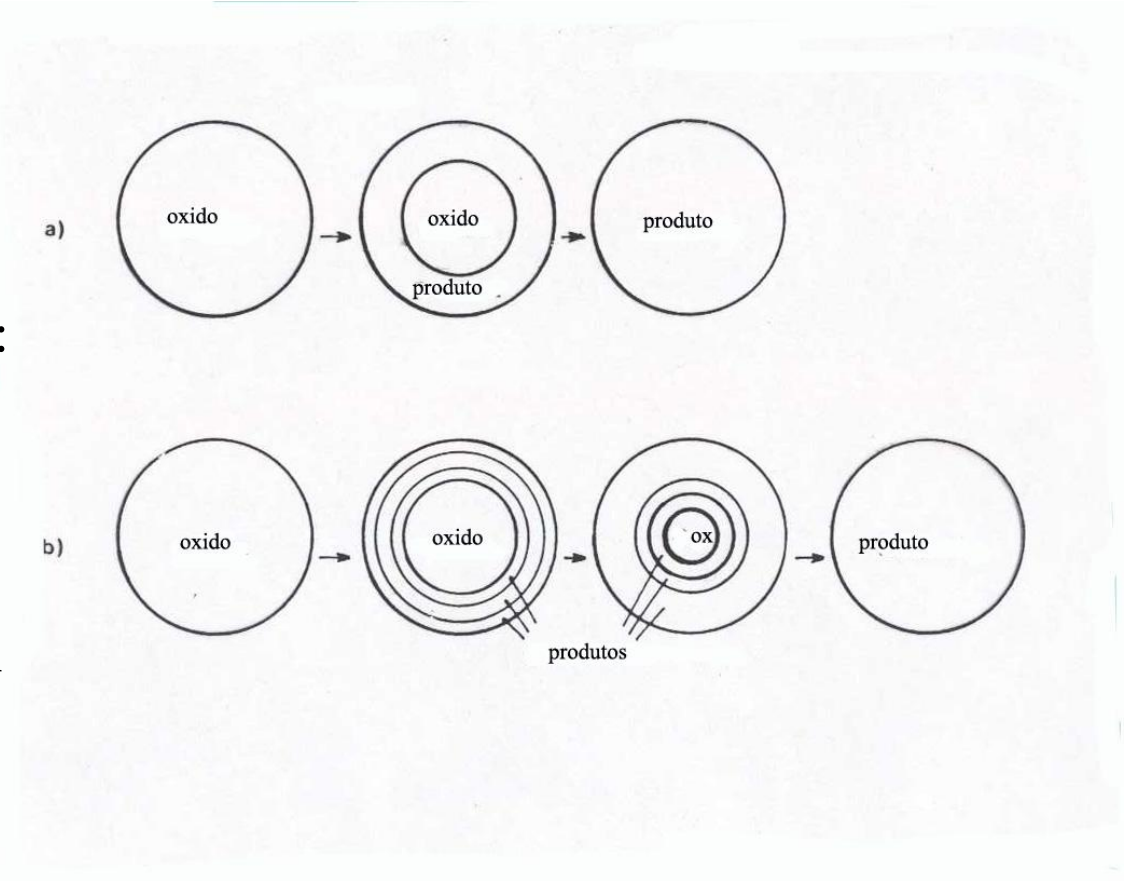


Redução de óxidos de ferro por carbono sólido

Cinética de reações gás-sólido

Reações gás-sólido podem ocorrer de dois modos principais:

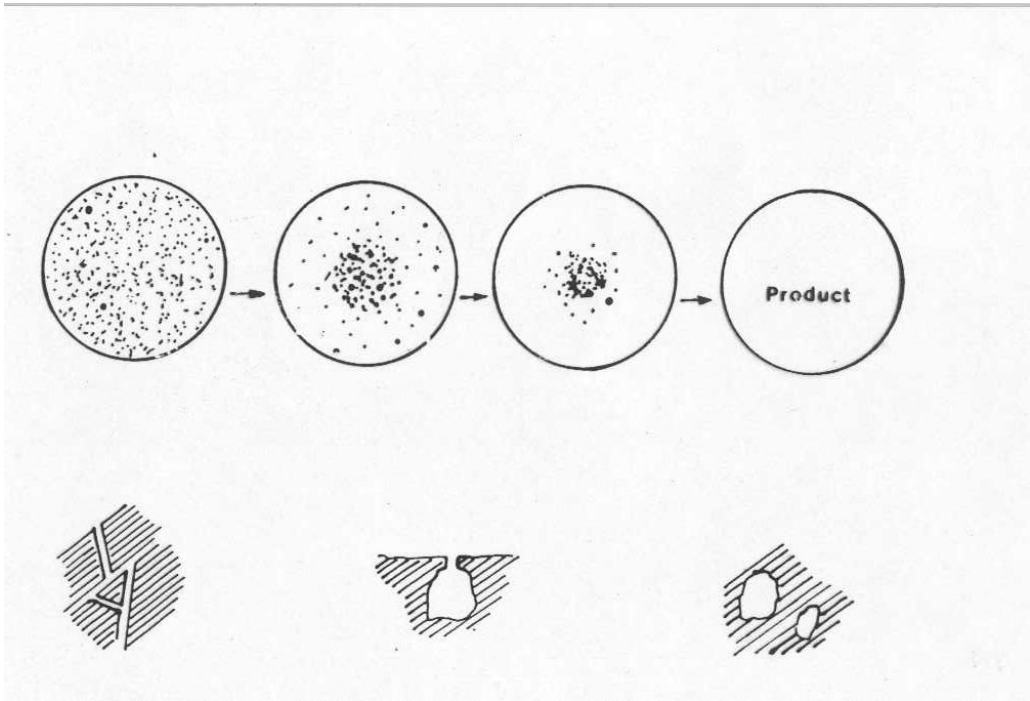
a) modo de núcleo não reagido: neste modo, a reação começa na superfície externa do sólido, e a zona de reação move-se em direção ao centro, formando camada de produto na região já reagida e um núcleo não reagido, ainda não atingido pele frente de reação

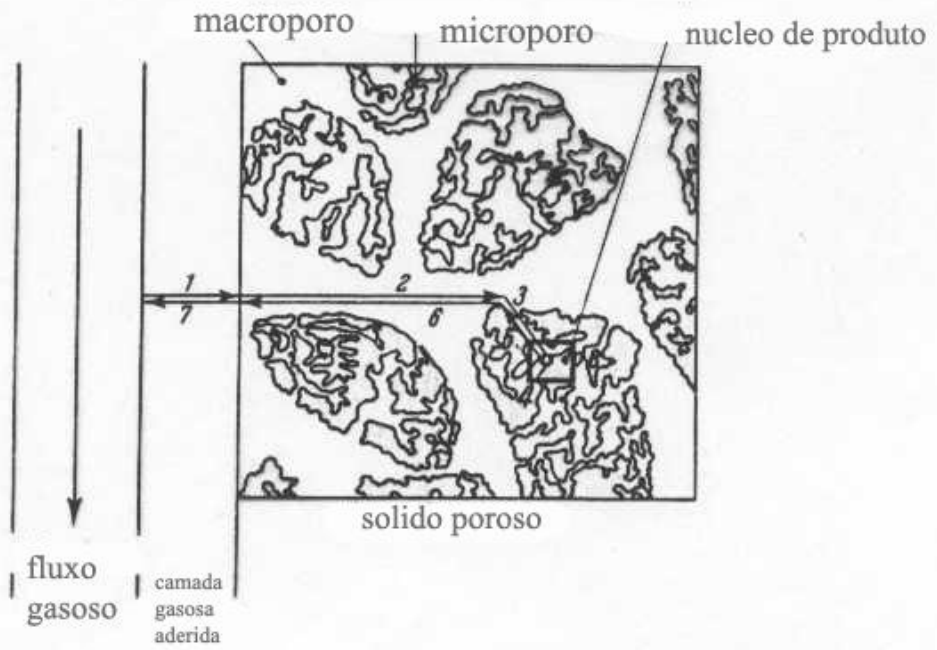


Reações gás-sólido

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 progresivamente



Reações gás-sólido

A ocorrênica de um ou outro modo de reação depende das velocidades relativas das etapas de transporte de massa e reação química, mas a experiênica 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.