

Diagrama de Ellingham para as reações de formação de carbonatos

O diagrama de Ellingham pode ser construído para as reações de formação de carbonatos como mostra a Figura 1. Esse diagrama é construído utilizando os valores de energia livre de Gibbs padrão para a seguinte equação química geral de formação de carbonato.



Observe que todas as reações estão representadas para um mol de CO_2 como reagente e, por isso, utilizando-se desse diagrama é possível comparar a estabilidade dos diferentes carbonatos.

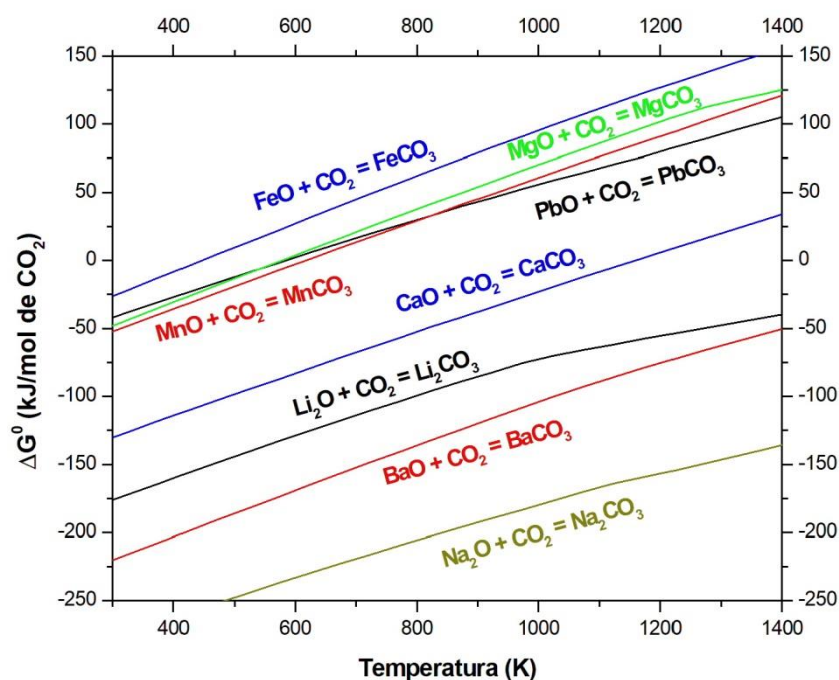


Figura 1. Diagrama de Ellingham para as reações de formação de carbonatos.

O diagrama da Figura 1 mostra que o carbonato de sódio (Na_2CO_3) é o carbonato mais estável entre aqueles presentes no diagrama e o carbonato de ferro (FeCO_3) é o menos estável. Para chegar a essa conclusão o estudante deve observar que para toda a faixa de temperatura mostrada no diagrama o

valor de ΔG^0 para a reação de formação do carbonato de sódio é mais negativo (menor) que o valor para a reação de formação do carbonato de ferro.

A Figura 2 mostra o mesmo diagrama da Figura 1, porém com um número menor de carbonatos. Nesse diagrama é possível observar que, para temperaturas menores que 510,7 K, a seguinte ordem de estabilidade para os carbonatos será obedecida: $\text{CaCO}_3 > \text{MgCO}_3 > \text{PbCO}_3$. Para temperaturas maiores que 510,7 K o carbonato de chumbo se torna mais estável que o carbonato de magnésio e, conseqüentemente, a ordem de estabilidade para esses carbonatos será dada por: $\text{CaCO}_3 > \text{PbCO}_3 > \text{MgCO}_3$. As equações químicas e os valores de ΔG^0 como função da temperatura para as reações químicas de formação desses três carbonatos são mostradas nas equações (2), (3) e (4).

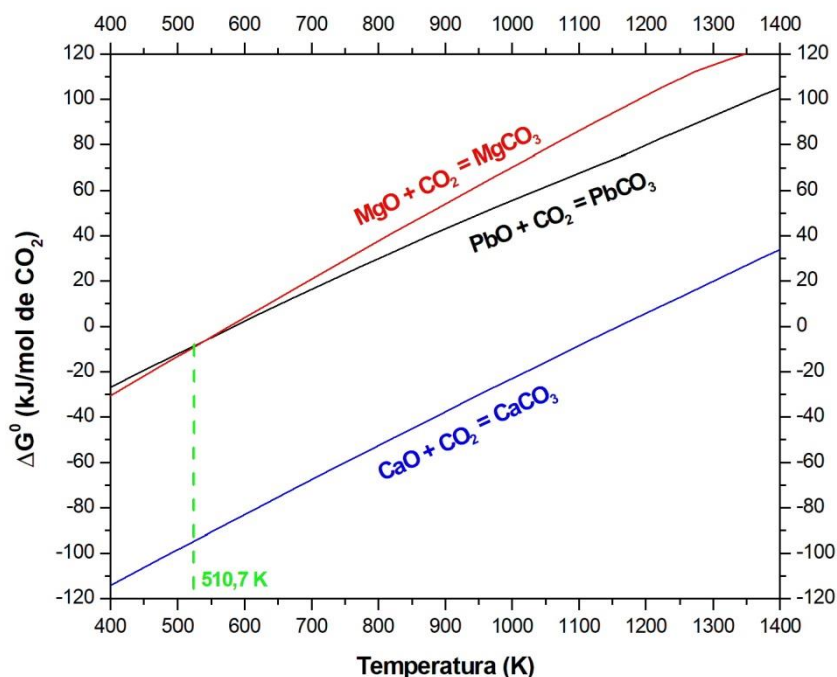
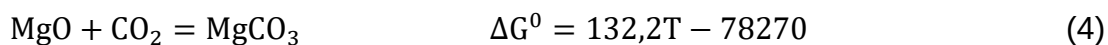
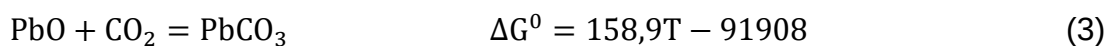
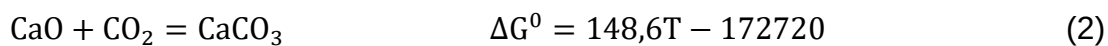


Figura 2. Diagrama de Ellingham para a reação de formação de carbonatos.



Nos diagramas de Ellingham mostrados nas Figuras 1 e 2 é possível obter a temperatura de calcinação dos diferentes carbonatos¹ determinando a temperatura em que a reta que representa a reação de formação atinge o valor de $\Delta G^0 = 0$, esse valor é mostrado para os carbonatos de magnésio, chumbo e cálcio na Figura 3.

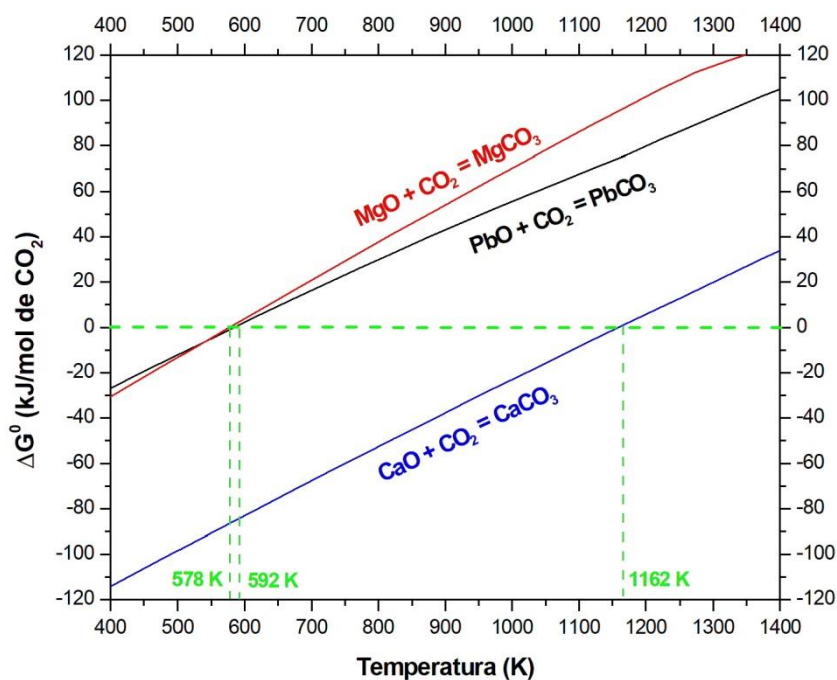
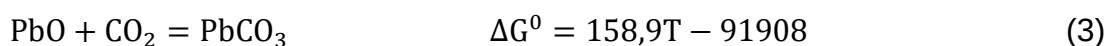


Figura 3. Diagrama de Ellingham para as reações de formação de carbonatos com destaque para a temperatura de calcinação.

A Figura 3 mostra que nos valores de temperatura de 578 K, 592 K e 1162 K as reações de formação dos carbonatos de chumbo, magnésio e cálcio, respectivamente, deixam de ser espontâneas. Em outras palavras, os valores de ΔG^0 para essas reações são positivos e, conseqüentemente, a reação de formação não é mais termodinamicamente favorável e sim a reação inversa de calcinação. Os cálculos envolvidos na determinação da temperatura de calcinação para o carbonato de chumbo são mostrados abaixo.

De acordo com a reação (3), temos:



¹ Esses são os valores da temperatura de calcinação quando se considera a pressão externa de CO_2 igual a 1 atm.

Fazendo $\Delta G^0 = 0$, temos:

$$158,9T - 91908 = 0$$

$$158,9T = 91908$$

$$T = 578,4$$

Os valores de temperatura de calcinação mostrados na Figura 3 consistem nos valores para a calcinação do carbonato nas condições padrões, i.e., a pressão de CO_2 é de 1 atm. A pergunta que se pretende responder agora é: Como a temperatura de calcinação de um carbonato qualquer vai ser influenciada pela pressão externa de CO_2 ?

Para responder a essa pergunta vamos chamar de pressão interna de CO_2 ou pressão de decomposição, a pressão que o CO_2 faz para sair de dentro da rede do carbonato, i.e., imagine que a rede cristalina de um carbonato seja como a rede cristalina de um óxido metálico com CO_2 em posições específicas dessa rede. Para o carbonato de chumbo pode-se imaginar isso como a seguinte estrutura química PbO-CO_2 . Sendo assim, pode-se assumir que à medida que a temperatura aumenta, a vibração da rede cristalina aumenta e, conseqüentemente, a ligação entre o PbO e o CO_2 é rompida, a temperatura de rompimento da ligação será a temperatura de calcinação.

Os valores de $p\text{CO}_2$ interna ou pressão de decomposição como função da temperatura para os carbonatos de chumbo e cálcio são mostrados na Figura 4, observe que a temperatura de calcinação a partir do estado padrão são as temperaturas em que a pressão interna de CO_2 é igual a 1 atm. A Figura 4 mostra também que a pressão interna de CO_2 aumenta (exponencialmente) quando a temperatura aumenta.

Pode-se afirmar que para que a calcinação ocorra, torna-se necessário que a pressão interna de CO_2 seja maior que a pressão externa de CO_2 . Como o diagrama da Figura 3 mostra dados para o estado padrão, a pressão externa considerada é de 1 atm, e, como mostra a Figura 4, para temperaturas maiores que 1162 K e 578 K para os carbonatos de cálcio e chumbo, respectivamente, a pressão interna de CO_2 será maior que a pressão externa e, por isso, esses carbonatos serão calcinados. Sendo assim, reduzir a pressão externa de CO_2 vai promover uma redução na temperatura de calcinação. A Figura 5 mostra o diagrama de Ellingham para a reação de formação do carbonato de cálcio em diferentes pressões externas de CO_2 .

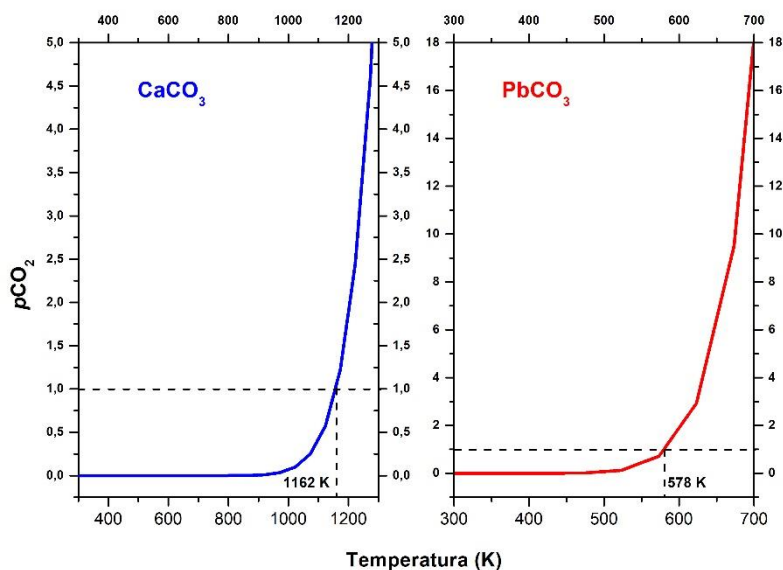


Figura 4. Pressão de decomposição como função da temperatura para os carbonatos de cálcio e de chumbo.

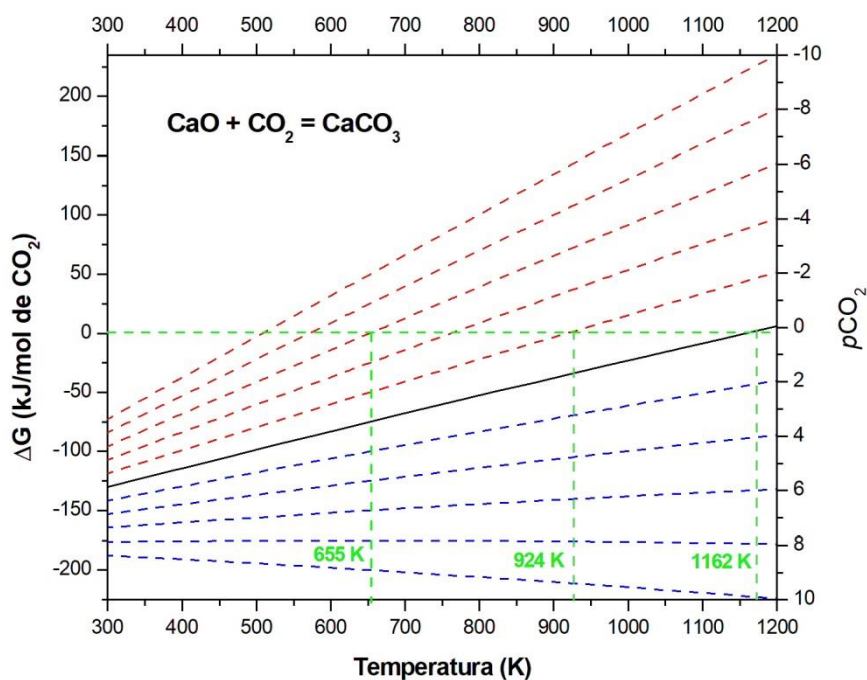


Figura 5. Diagrama de Ellingham para a reação de formação do carbonato de cálcio em diferentes pressões externas de CO_2 .

A Figura 5 mostra que para os valores de pressões externas de CO₂ de 10⁻⁴ atm, 10⁻² atm e 1 atm os valores de temperatura de calcinação foram de 655 K, 924 K e 1162 K, respectivamente. Esses valores podem ser calculados como mostrado abaixo:

$$\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 \quad \Delta G = \Delta G^0 + 2,303RT \log \left(\frac{a_{\text{CaCO}_3}}{a_{\text{CaO}} \times p_{\text{CO}_2}} \right) \quad (5)$$

Como,

$$\Delta G^0 = 148,6T - 172720 \quad (6)$$

Combinando as equações (5) e (6),

$$\Delta G = 148,6T - 172720 + 2,303RT \log \left(\frac{a_{\text{CaCO}_3}}{a_{\text{CaO}} \times p_{\text{CO}_2}} \right) \quad (7)$$

Considerando a atividade das espécies sólidas iguais a unidade e rearranjando a equação (7), temos:

$$\Delta G = 148,6T - 172720 - 2,303RT \log(p_{\text{CO}_2}) \quad (8)$$

$$\Delta G = [148,6 - 2,303R \log(p_{\text{CO}_2})]T - 172720 \quad (9)$$

Observe que para um valor fixo de p_{CO_2} a equação (9) representa a equação de uma reta com coeficiente linear (β) igual a -172720 e coeficiente angular (α) dado pela equação (10):

$$\alpha = 148,6 - 2,303R \log(p_{\text{CO}_2}) \quad (10)$$

A equação (10) mostra que o coeficiente angular da reta aumenta quando a pressão externa de CO₂ diminui e diminui quando a pressão externa de CO₂

aumenta. A Figura 5 mostra diferentes retas obtidas quando os valores de $p\text{CO}_2$ variaram de 10^{10} até 10^{-10} , observe que em relação ao estado padrão (reta preta) o aumento na pressão externa de CO_2 diminui a inclinação da reta (as retas giram no sentido horário – retas tracejadas azuis) e a redução na pressão externa de CO_2 aumenta a inclinação da reta (as retas giram no sentido anti-horário – retas tracejadas vermelhas). Um exemplo da determinação da temperatura de calcinação para o carbonato de cálcio em diferentes pressões externas de CO_2 é mostrado abaixo.

Exemplo. Determine a temperatura de calcinação para o carbonato de cálcio nas pressões externas de 10^{-4} , 10^{-6} e 10^{-10} .

Para $p\text{CO}_2 = 10^{-4}$,

$$\Delta G = [148,6 - 2,303R\log(p\text{CO}_2)]T - 172720$$

$$\Delta G = [148,6 - 2,303R\log(10^{-4})]T - 172720$$

No equilíbrio,

$$0 = [148,6 - 2,303R\log(10^{-4})]T - 172720$$

$$T = \frac{172720}{[148,6 - 2,303R\log(10^{-4})]}$$

$$T = 767 \text{ K}$$

Para $p\text{CO}_2 = 10^{-6}$,

$$\Delta G = [148,6 - 2,303R\log(p\text{CO}_2)]T - 172720$$

$$\Delta G = [148,6 - 2,303R\log(10^{-6})]T - 172720$$

No equilíbrio,

$$0 = [148,6 - 2,303R\log(10^{-6})]T - 172720$$

$$T = \frac{172720}{[148,6 - 2,303R\log(10^{-6})]}$$

$$T = 655 \text{ K}$$

Para $p\text{CO}_2 = 10^{-10}$,

$$\Delta G = [148,6 - 2,303R\log(p\text{CO}_2)]T - 172720$$

$$\Delta G = [148,6 - 2,303R\log(10^{-10})]T - 172720$$

No equilíbrio,

$$0 = [148,6 - 2,303R\log(10^{-10})]T - 172720$$

$$T = \frac{172720}{[148,6 - 2,303R\log(10^{-10})]}$$

$$T = 508 \text{ K}$$