

## DIAGRAMA DE OXIDAÇÃO

### Introdução

Assim como o diagrama de Ellingham, os diagramas de oxidação são de fundamental importância para o estudo das reações de oxidação dos metais e da redução de óxidos metálicos. A construção desses diagramas é feita de forma bastante similar àquela demonstrada para os diagramas de Ellingham e, além disso, esses diagramas consistem em mais uma representação gráfica dos dados termodinâmicos presentes no diagrama de Ellingham, isto é, todas as informações presentes no diagrama de Ellingham para óxidos metálicos podem ser obtidas no diagrama de oxidação e vice versa. A escolha de uma das duas formas de diagrama para a apresentação dos dados é uma escolha pessoal do profissional que está trabalhando com as reações de oxidação e redução de metais e, por isso, em sua vida profissional o engenheiro poderá construir o diagrama que achar mais conveniente e/ou que possuir maior segurança para a sua construção. No entanto, é de fundamental importância que o profissional seja capaz de interpretar os dados e relacionar os dois tipos de diagrama durante a execução de seu trabalho. As Figuras 1 e 2 mostram os diagramas de oxidação para os diferentes óxidos de ferro e de nióbio onde é possível observar que esses diagramas consistem em gráficos de  $\log(pO_2)$  como uma função de  $T^{-1}$ .

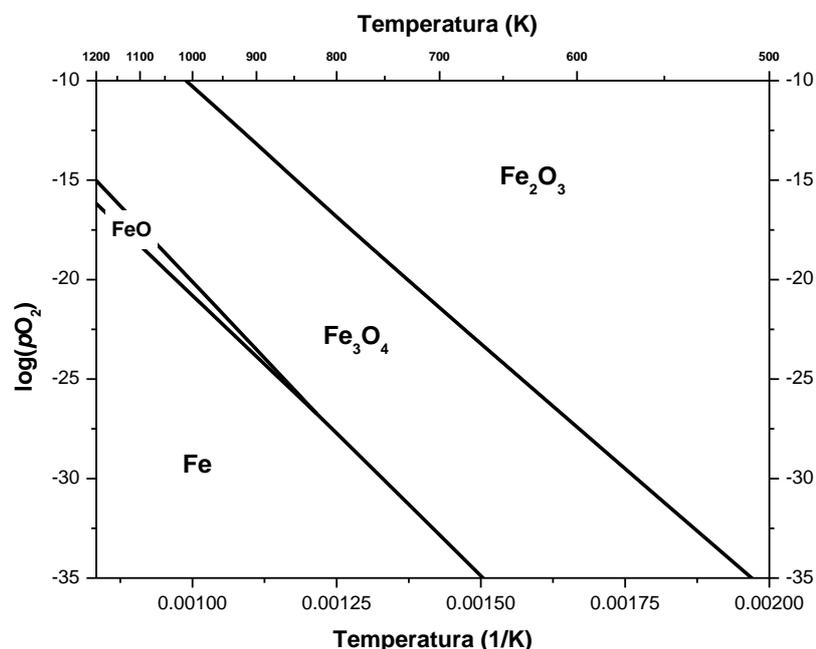


Figura 1. Diagrama de oxidação para os diferentes óxidos de ferro.

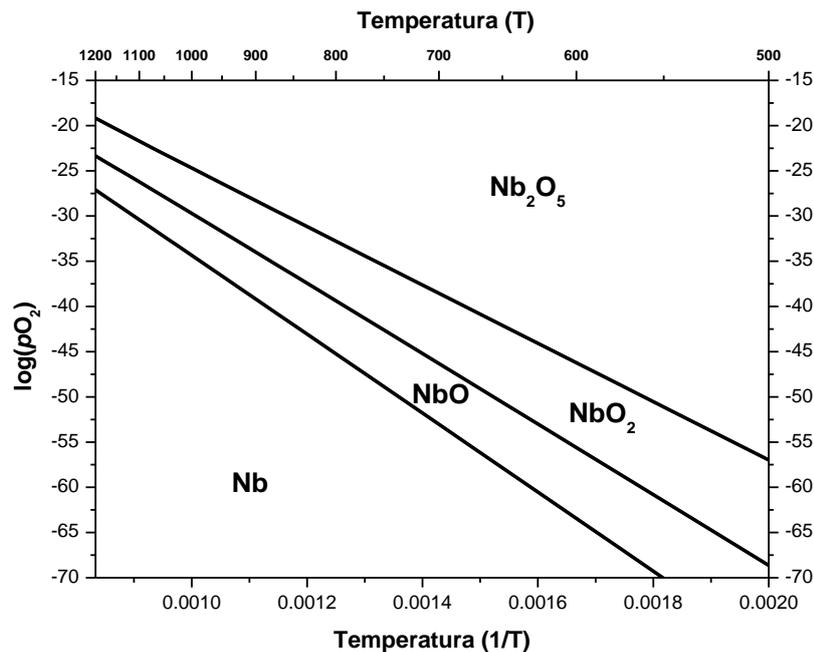


Figura 2. Diagrama de oxidação para os diferentes óxidos de nióbio.

Os diagramas serão construídos de forma que as espécies mais oxidadas estejam acima da linha que representa o equilíbrio de formação dos óxidos e as espécies mais reduzidas estarão abaixo dessas linhas<sup>1</sup>, isto é, seguiremos o mesmo padrão utilizado para o diagrama de Ellingham.

### Diagramas de oxidação - construção

Considere um metal que pode formar dois óxidos diferentes MO e MO<sub>2</sub>. Considere a reação de formação desses óxidos a partir da espécie metálica reagindo com 1 mol de O<sub>2</sub><sup>2</sup>, são elas:

<sup>1</sup> Apesar das Figuras 1 e 2 mostrarem uma forma usual de representação desses diagramas o estudante deve estar atento aos eixos do plano cartesiano sempre que se deparar com um diagrama de oxidação. Observe que caso o eixo y seja representado como  $-\log(pO_2)$  todas as retas iriam possuir inclinação positiva, além disso, ao invés de  $1/T$  o eixo x pode ser construído como T. O que deve ficar claro para o estudante é que os eixos podem ser representados em qualquer unidade ou escala e, por isso, deve-se estar atento a essas possíveis alterações, pois a disponibilidade de diferentes softwares de manipulação de dados permite que o engenheiro construa o diagrama da forma que o mesmo achar mais conveniente para a apresentação dos seus resultados. Sendo assim, ter uma total compreensão das informações envolvidas na construção e interpretação do diagrama é mais importante do que saber a “forma” com que os eixos são normalmente apresentados.

<sup>2</sup> Para a construção dos diagramas de oxidação a equação química não precisa ser representada para um mol de O<sub>2</sub>, no entanto nessa nota de aula a construção será feita de forma a manter o “padrão” utilizado na construção dos diagramas de Ellingham. Acredito que após dominar a construção de uma



Para o sistema em equilíbrio, as seguintes equações podem ser deduzidas para as equações químicas descritas acima,

$$\Delta G^0 = -2,303RT \log K_{eq} = -2,303RT \log \left( \frac{a_{oxi}}{a_{red}} \times \frac{1}{pO_2} \right) \quad (3)$$

Onde  $a_{oxi}$  e  $a_{red}$  são as atividades das espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente. Como,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4)$$

Pode-se combinar as equações (3) e (4) para obter,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -2,303RT \log \left( \frac{a_{oxi}}{a_{red}} \times \frac{1}{pO_2} \right) \quad (5)$$

Rearranjando,

$$-2,303RT \log \left( \frac{a_{oxi}}{a_{red}} \times \frac{1}{pO_2} \right) = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6)$$

$$-\log \left( \frac{a_{oxi}}{a_{red}} \times \frac{1}{pO_2} \right) = \frac{\Delta H^0}{2,303RT} - T \left( \frac{\Delta S^0}{2,303RT} \right) \quad (7)$$

$$-\log \left( \frac{a_{oxi}}{a_{red}} \times \frac{1}{pO_2} \right) = \frac{\Delta H^0}{2,303RT} - \frac{\Delta S^0}{2,303R} \quad (8)$$

---

determinada forma o estudante será capaz de fazer alterações nos diagramas da forma que achar conveniente para a apresentação dos seus resultados.

Considerando a atividade das espécies sólidas igual a 1, temos,

$$-\log\left(\frac{1}{pO_2}\right) = \frac{\Delta H^0}{2,303RT} - \frac{\Delta S^0}{2,303R} \quad (9)$$

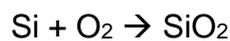
$$\log(pO_2) = \frac{\Delta H^0}{2,303RT} - \frac{\Delta S^0}{2,303R} \quad (10)$$

A equação (10) mostra que, para  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  constantes, um gráfico de  $\log(pO_2)$  como uma função do inverso da temperatura será uma reta com coeficiente angular ( $\alpha$ ) igual a  $\Delta H^0/2,303R$  e coeficiente linear igual a  $\Delta S^0/2,303R$ . Uma vez que as reações de oxidação de óxidos metálicos são exotérmicas ( $\Delta H^0 < 0$ ) o valor de  $\alpha$  para essas reações no diagrama será negativo.

Exemplo: Construa o diagrama de oxidação para a reação de oxidação do silício metálico.

Dados:  $\Delta G^0 = 175,4T - 906978$ .

R. A reação de oxidação do silício metálico é dada por:



Sendo assim, temos:

$$\Delta G^0 = 175,4T - 906.978 = -2,303RT \log\left(\frac{a_{SiO_2}}{a_{Si}} \times \frac{1}{pO_2}\right)$$

Considerando as atividades das espécies sólidas iguais a 1, temos:

$$-2,303RT \log\left(\frac{1}{pO_2}\right) = 175,4T - 906.978$$

$$-\log\left(\frac{1}{pO_2}\right) = \frac{175,4T}{2,303RT} - \frac{906.978}{2,303RT}$$

$$-\log(pO_2^{-1}) = \frac{175,4}{2,303R} - \frac{906.978}{2,303RT}$$

$$\log(pO_2) = \frac{175,4}{2,303 \times 8,314} - \frac{906.978}{2,303 \times 8,314 \times T}$$

$$\log(pO_2) = 9,16 - \frac{47.368,8}{T} \quad (11)$$

Para a equação (11), o gráfico de  $\log(pO_2)$  como função de  $1/T$  será uma reta com inclinação de 47.368,8 e origem em  $9,16^3$  (Figura 3).

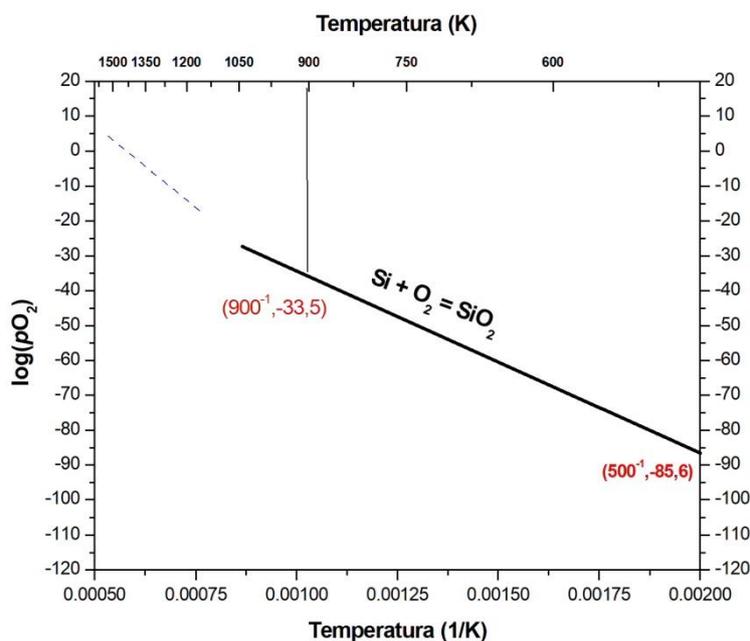


Figura 3. Diagrama de oxidação para o óxido de silício.

<sup>3</sup> Observe que a temperatura no eixo x cresce da direita para a esquerda e, por isso, a reta que representa uma determinada equação química de oxidação vai tocar o eixo y em  $T = \infty$ . Sendo assim, em nossos estudos não será traçada uma reta contínua saindo do eixo y e sim uma reta pontilhada.

Outros óxidos de silício não foram considerados para a construção dos diagramas de oxidação, isto é, apenas o  $\text{SiO}_2$  foi considerado para construção do diagrama pois esse é o principal óxido desse elemento e o de maior interesse industrial<sup>4</sup>. Nos seguintes tópicos vamos abordar a construção de diagramas de oxidação para óxidos com mais do que um estado de oxidação.

---

<sup>4</sup> Para a produção de ferro silício e silício metálico a formação de óxidos de silício com outros estados de oxidação é de fundamental importância e, por isso, os diagramas abordados levam em consideração essas outras espécies de interesse (ex.  $\text{SiO}_{(g)}$ ).