

## Diagramas de oxidação para óxidos metálicos com diferentes estados de oxidação

As Figuras 1 e 2 mostram os diagramas de oxidação para os diferentes óxidos de ferro e para os diferentes óxidos de nióbio, respectivamente. A principal diferença entre os dois diagramas é que para o nióbio existe uma região de estabilidade para cada um dos óxidos presentes no diagrama em toda a faixa de temperatura analisada. Assim como foi feito para a construção dos diagramas de Ellingham, denominaremos os diagramas de oxidação desses óxidos de diagramas bem comportados. Por outro lado, o diagrama de oxidação para o ferro mostra que a wustita (FeO) só possui região de estabilidade em temperaturas maiores que  $\approx 550^\circ\text{C}$  e, por isso, denominaremos os diagramas que se comportam dessa forma de diagramas mal comportados.

Para facilitar a construção dos diagramas de oxidação para óxidos com diferentes estados de oxidação, dois conceitos abordados durante a construção dos diagramas de Ellingham serão retomados. Observe a Figura 4 abaixo que mostra o diagrama de oxidação para o óxido de níquel.

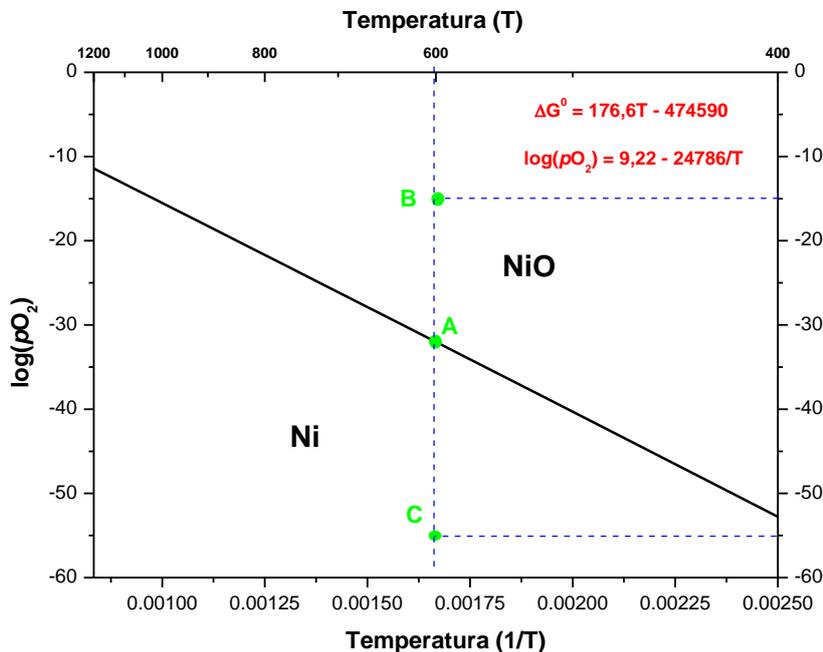


Figura 4. Diagrama de oxidação para o óxido de níquel.

O ponto (A) possui coordenadas de (600K, -32,08), os valores desse par ordenado são o logaritmo da pressão de equilíbrio para o óxido de níquel na temperatura de 600K. Isso é o mesmo que dizer que a pressão interna do óxido

de níquel na temperatura de 600K é igual à  $8,31 \times 10^{-33}$  ( $10^{-32,08}$ ). Para o ponto (B) e (C), o valor de  $\log(pO_2)$  lido diretamente no gráfico é de  $\approx -15$  ( $pO_2 = 10^{-15}$ ) e  $\approx -55$  ( $pO_2 = 10^{-55}$ ), respectivamente. Os valores de  $pO_2$  para os pontos situados fora da reta que representa a reação de oxidação do óxido serão denominados valores de  $pO_2$  externa, isto é, os valores de  $pO_2$  lidos no diagrama de oxidação para os pontos (B) e (C) são valores de pressão externa de  $O_2$ . Observe que na mesma temperatura pontos situados acima da reta possuem valores de pressão de  $O_2$  externa maiores que o valor de pressão interna do óxido e, por outro lado, pontos que estão abaixo da reta que representa a reação de oxidação do níquel possuem valores de  $pO_2$  externa menores que os valores de  $pO_2$  interna. Em outras palavras, a pressão de oxigênio no ponto (B) é maior que a pressão no ponto (A) e a pressão de oxigênio no ponto (C) é menor que a pressão no ponto (A). Assim como foi feito para o diagrama de Ellingham, as regiões no diagrama de oxidação onde os valores de pressão de oxigênio externa forem maiores que os valores de pressão de oxigênio interna serão regiões de estabilidade para a espécie mais oxidada e, as regiões onde os valores de pressão de oxigênio externa forem menores que os valores de pressão de oxigênio interna serão regiões de estabilidade para a espécie menos oxidada. Isto é o mesmo que dizer que acima da reta de representação de um óxido no diagrama de oxidação a espécie estável será a espécie mais oxidada e abaixo dessa mesma reta a espécie mais estável será a espécie reduzida<sup>1</sup>.

### ***Construção de diagramas de oxidação bem comportados***

O cobre e seus óxidos serão utilizados para a construção de um diagrama de oxidação bem comportado, é de fundamental importância que o estudante compare as informações contidas nesse diagrama com aquelas discutidas no diagrama de Ellingham para esse mesmo óxido. Espera-se que ao final dessa nota de aula o estudante seja capaz de observar que as mesmas informações estão contidas nos dois diagramas, porém elas são apresentadas de forma diferente.

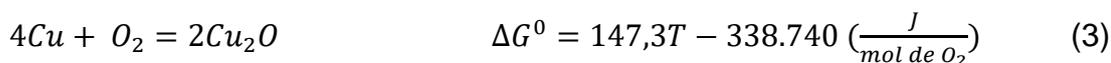
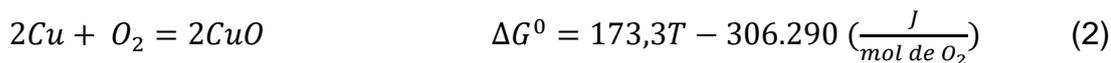
Considere as seguintes espécies de cobre para um sistema que possui apenas os elementos químicos Cu e O: CuO, Cu<sub>2</sub>O e Cu. Para essas espécies, o estado de oxidação do cobre varia de 0 para +2 de acordo com a seguinte equação:



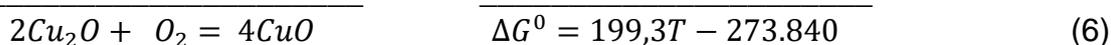
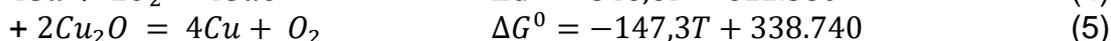
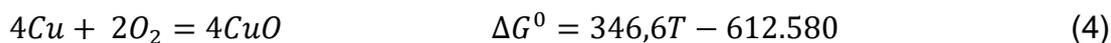
As reações de oxidação para o cobre metálico são dadas por:

---

<sup>1</sup> O estudante deve estar atento pois essa notação só é válida caso o diagrama seja construído utilizando a reação de oxidação e os eixos sejam representados da forma mostrada na Figura 4. Por isso, é de fundamental importância que o estudante tenha domínio da informação mostrada no diagrama e não decore apenas que espécie oxidada está acima da reta e reduzida abaixo da reta.

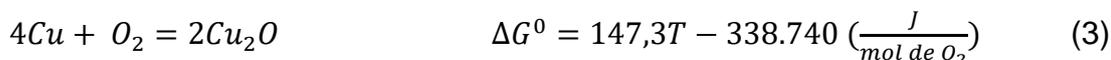


Assumindo que a oxidação do cobre metálico segue a ordem mostrada na equação (1), os valores de  $\Delta G^0$  como função da temperatura para a oxidação do óxido de cobre (I) para óxido de cobre (II) devem ser calculados, isso pode ser feito somando o dobro da equação (2) com o inverso da equação (3) como é mostrado abaixo:



Dessa forma, as equações químicas (3) e (6) serão utilizadas para a construção dos diagramas de oxidação, para isso, deve-se rearranjar as equações de  $\Delta G^0$  como função da temperatura para  $\log(pO_2)$  como função do inverso da temperatura da seguinte forma:

i) Para a oxidação do cobre para óxido de cobre (I) temos:



$$\Delta G^0 = -2,303RT \log \left( \frac{1}{pO_2} \right) = 147,3T - 338.740$$

$$\Delta G^0 = 2,303RT \log(pO_2) = 147,3T - 338.740$$

$$2,303RT \log(pO_2) = 147,3T - 338.740$$

$$\log(pO_2) = \frac{147,3T}{2,303RT} - \frac{338.740}{2,303RT}$$

$$\log(pO_2) = 7,69 - \frac{15.996,6}{T} \quad (7)$$

ii) Para a oxidação do óxido de cobre (I) para óxido de cobre (II) temos:



$$\Delta G^0 = -2,303RT \log \left( \frac{1}{pO_2} \right) = 199,3T - 273.840$$

$$\Delta G^0 = 2,303RT \log(pO_2) = 199,3T - 273.840$$

$$2,303RT \log(pO_2) = 199,3T - 273.840$$

$$\log(pO_2) = \frac{199,3T}{2,303RT} - \frac{273.840}{2,303RT}$$

$$\log(pO_2) = 10,41 - \frac{14.301,9}{T} \quad (8)$$

As equações (7) e (8) mostram as equações para a variação nos valores do logaritmo da pressão de O<sub>2</sub> como função da temperatura para as reações de formação do óxido de cobre (I) e óxido de cobre (II), respectivamente. Observe que um gráfico de log(pO<sub>2</sub>) como função do inverso da temperatura será uma reta.

O esboço desse gráfico para a equação (7) é mostrado na Figura 5.

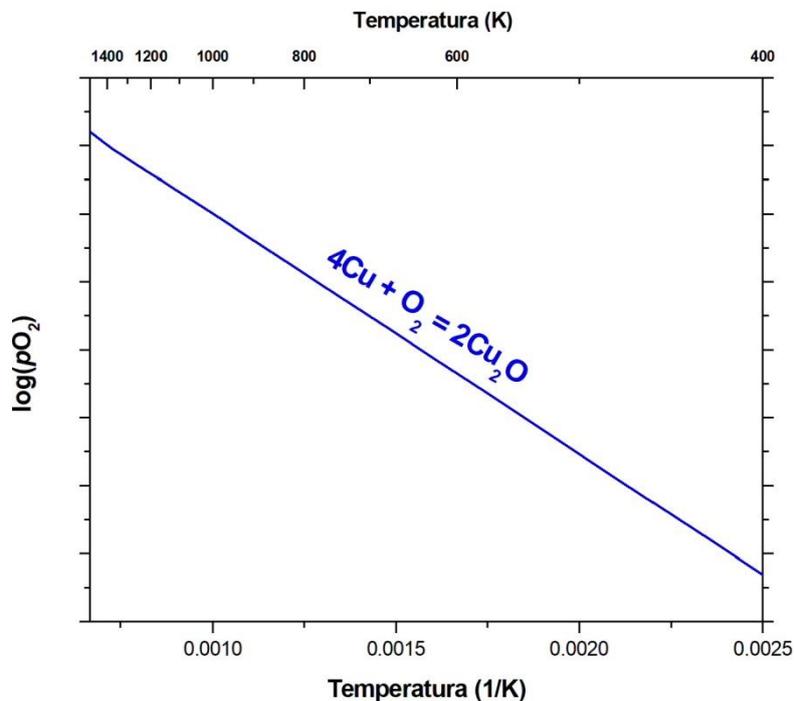


Figura 5. Esboço do diagrama de oxidação para a reação  $4Cu + O_2(g) = 2Cu_2O$ .

O mesmo diagrama da Figura 5 pode ser representado como um diagrama de área, i.e., para a mesma temperatura, pontos acima da reta que representa o equilíbrio entre o Cu e o Cu<sub>2</sub>O possuem valores de pO<sub>2</sub> maiores que o valor de pressão de O<sub>2</sub> no equilíbrio e, por isso, a espécie mais estável será a espécie mais oxidada (Cu<sub>2</sub>O). Para os pontos situados abaixo da reta de equilíbrio, a pressão externa de O<sub>2</sub> é menor que a pressão interna de O<sub>2</sub> e, conseqüentemente, a espécie mais estável é a espécie menos oxidada (Cu). A Figura 6 abaixo mostra o diagrama de pressão de oxigênio como função do

inverso da temperatura para a formação do óxido de cobre (I) dando destaque às diferentes regiões de estabilidade.

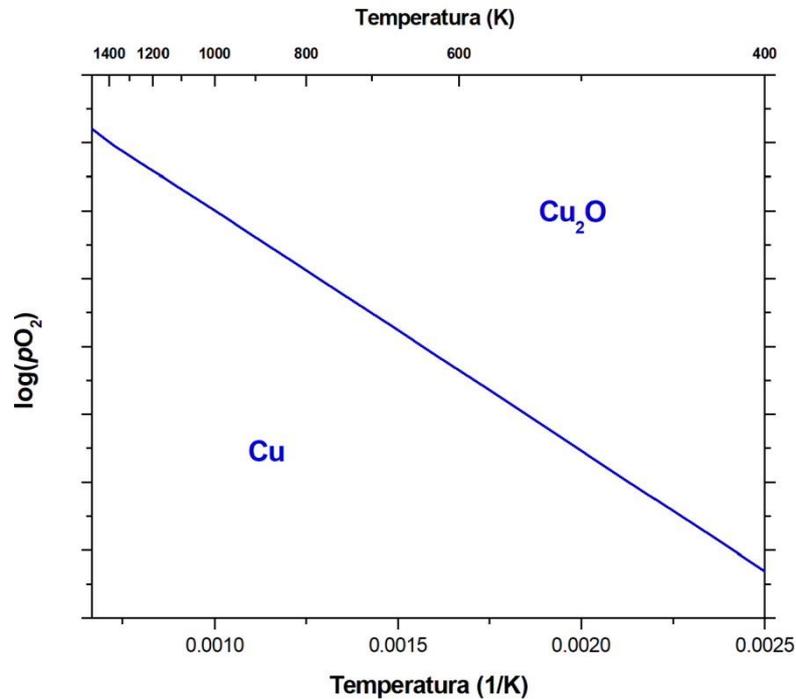


Figura 6. Esboço do diagrama de oxidação para a reação  $4\text{Cu} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Cu}_2\text{O}$  (destaque para as diferentes regiões de estabilidade).

O gráfico da equação (8) é mostrado na Figura 7 e, como esperado, a curva representada é uma reta. Assim como foi feito para o equilíbrio Cu/Cu<sub>2</sub>O, o gráfico representado na Figura 7 pode ser transformado em um diagrama de área onde a região com valores de  $p\text{O}_2$  externa maiores que os valor de pressão interna de O<sub>2</sub> para o equilíbrio Cu<sub>2</sub>O/CuO (em uma determinada temperatura) será a região de estabilidade para a espécie mais oxidada (CuO) e a região com menores valores de pressão externa de O<sub>2</sub>, em uma determinada temperatura, do que a pressão interna de O<sub>2</sub> para o equilíbrio Cu<sub>2</sub>O/CuO será a região de estabilidade para a espécie mais reduzida (Cu<sub>2</sub>O) (Figura 8).

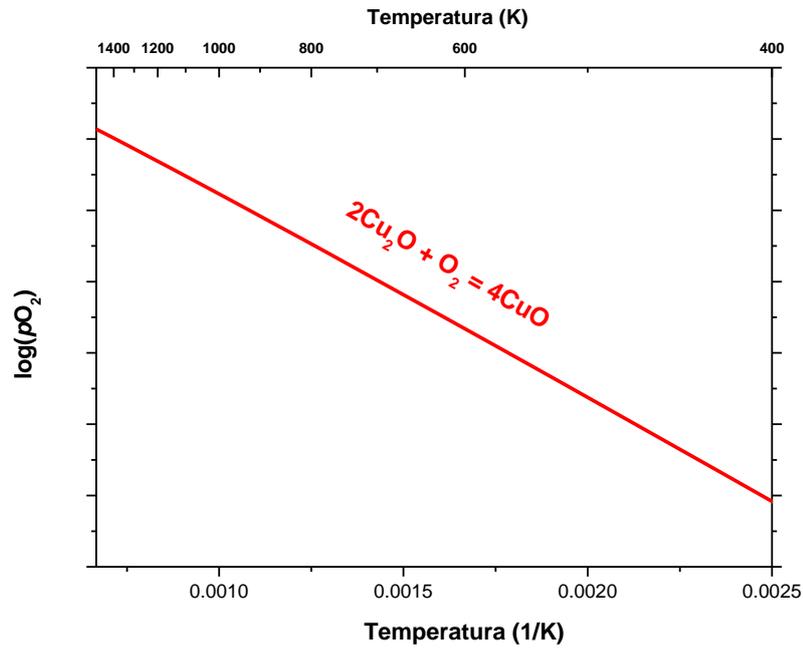


Figura 7. Esboço do diagrama de oxidação para a reação  $2Cu_2O + O_2(g) = 4CuO$ .

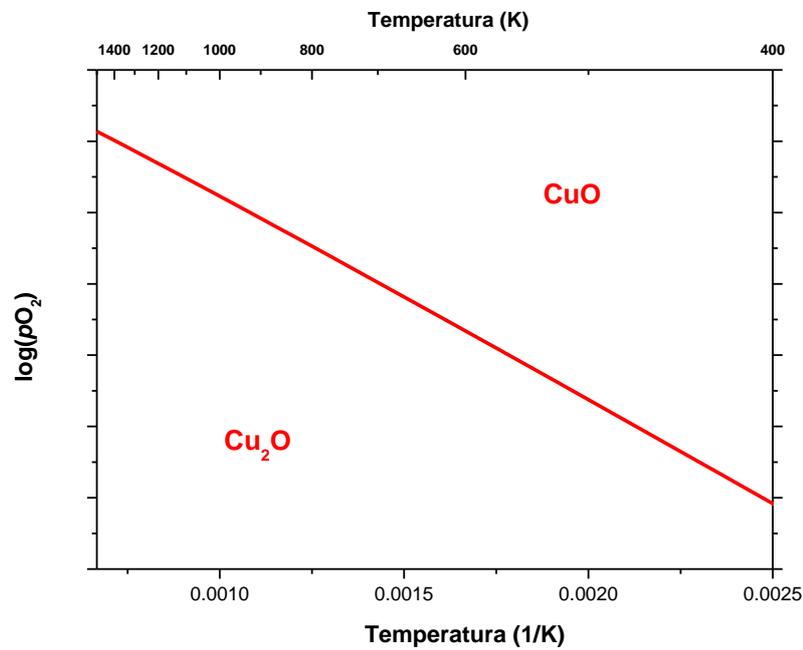


Figura 8. Esboço do diagrama de oxidação para a reação  $2Cu_2O + O_2(g) = 4CuO$  (destaque para as diferentes regiões de estabilidade).

As duas retas que representam as reações de formação dos diferentes óxidos de cobre devem ser colocadas em um mesmo diagrama e, para isso, deve-se verificar se as mesmas vão se cruzar. Isso pode ser feito igualando as equações (7) e (8) de acordo com os seguintes cálculos:

$$\log(pO_2) = 10,41 - \frac{14.301,9}{T} = 7,69 - \frac{15.996,6}{T}$$

$$10,41 - 7,69 = \frac{14301,9}{T} - \frac{15.996,6}{T}$$

$$(10,41 - 7,69)T = 14.301,9 - 15.996,$$

$$2,72T = -1.694,7$$

$$T = -623,05 \text{ K} \text{ Temperatura negativa em K não existe!!!}$$

Os cálculos mostram que as retas não vão cruzar e o esboço dessas retas no diagrama de oxidação é mostrado na Figura 9. O diagrama mostra que não existe nenhum conflito entre as áreas de estabilidade para as espécies, isto é, existe uma região de estabilidade para cada uma das espécies analisadas para toda a faixa de temperatura analisada e, por isso, esse diagrama será denominado diagrama de oxidação bem comportado.

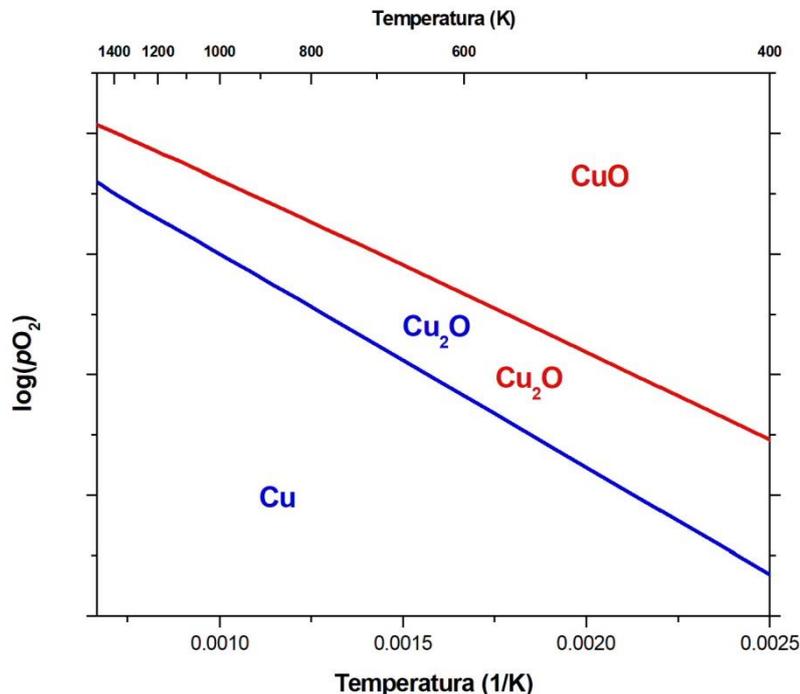


Figura 9. Esboço do diagrama de oxidação para o sistema Cu-O.

Finalmente, a Figura10 mostra o esboço para o diagrama de oxidação para o sistema Cu-O onde é possível observar que para baixas temperaturas e altas pressões de O<sub>2</sub> a espécie estável é a espécie mais oxidada (CuO), para altas

temperaturas e baixas pressões de  $O_2$  a espécie mais estável é a espécie mais reduzida (Cu) e para valores “intermediários” de temperatura e pressões de  $O_2$  o óxido de cobre (I) será a espécie mais estável. O estudante deve observar que o mesmo pode ser concluído ao analisar o diagrama de Ellingham para o sistema Cu-O, isto é, como já foi discutido anteriormente, os óxidos são estáveis em menores temperaturas e os metais são estáveis em altas temperaturas. Além disso, maiores pressões de  $O_2$  acarretam na oxidação dos metais e, conseqüentemente, as espécies oxidadas serão mais estáveis e, por outro lado, menores pressões de  $O_2$  irão favorecer a formação de espécies menos oxidadas (mais reduzidas).

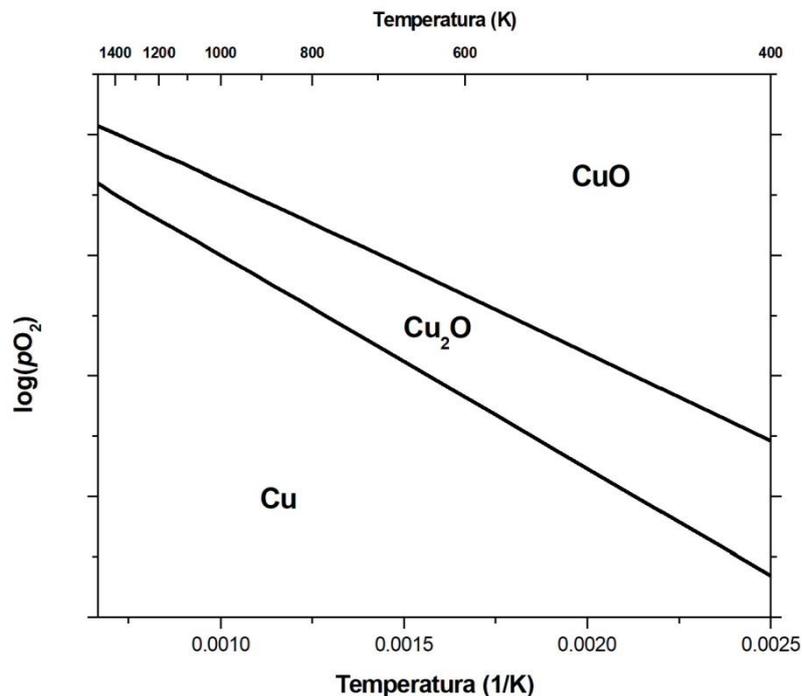


Figura 10. Diagrama de oxidação para o sistema Cu-O.

### **Construção de diagramas de oxidação mal comportados**

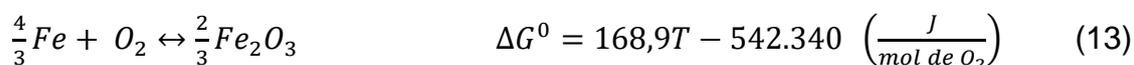
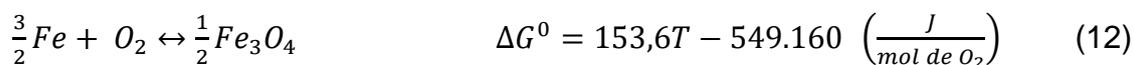
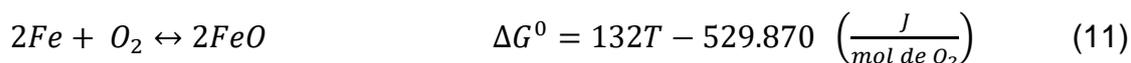
Os principais óxidos de ferro são: FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Assumiremos que a oxidação do ferro ocorre de acordo com a seguinte equação:



A representação da mesma sequência de oxidação considerando os óxidos será:



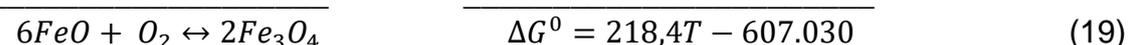
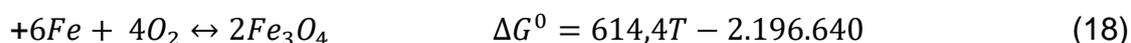
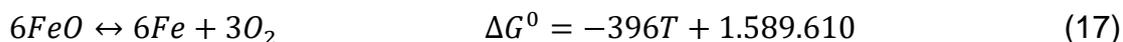
Os valores de  $\Delta G^0$  para as reações de formação dos diferentes óxidos como função da temperatura são dados abaixo:



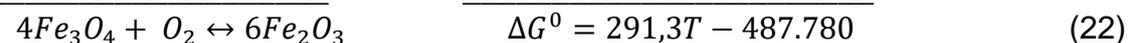
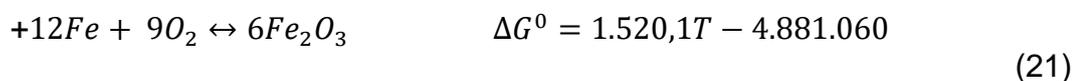
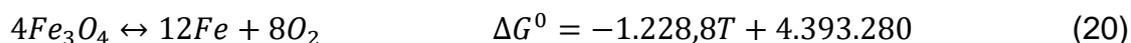
Vamos assumir que a oxidação do ferro segue a ordem mostrada na equação (10) e, por isso, além dos valores de  $\Delta G^0$  como função da temperatura para a Equação (11) é preciso determinar os valores de  $\Delta G^0$  como função da temperatura para a oxidação da wustita (FeO) para magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e para a reação de oxidação da magnetita para hematita ( $Fe_2O_3$ ), isto é, devemos determinar os valores de  $\Delta G^0$  para as seguintes equações químicas:



Para a equação (14), esses valores podem ser determinados somando três vezes o inverso da equação (11) com quatro vezes a equação (12):



Para a equação (15), deve-se somar oito vezes o inverso da equação (12) com nove vezes a equação (13):



Sendo assim, o diagrama de oxidação para os diferentes óxidos de ferro pode ser construído utilizando-se das seguintes equações químicas e equações de  $\Delta G^0(T)$ :





Para a reação de formação da wustita, os valores de pressão interna de  $O_2$  como função da temperatura podem ser obtidos como descrito abaixo:

$$(I) \quad \Delta G^0 = -2,303RT \log\left(\frac{1}{pO_2}\right) = 132T - 529.870$$

$$\Delta G^0 = 2,303RT \log(pO_2) = 132T - 529870$$

$$\log(pO_2) = \frac{132T}{2,303RT} - \frac{529.870}{2,303RT}$$

$$\log(pO_2) = 6,89 - \frac{27.673,6}{T} \quad (23)$$

$$(II) \quad \Delta G^0 = -2,303RT \log\left(\frac{1}{pO_2}\right) = 218,4T - 607.030$$

$$\Delta G^0 = 2,303RT \log(pO_2) = 218,4T - 607.030$$

$$\log(pO_2) = \frac{218,4T}{2,303RT} - \frac{607.030}{2,303RT}$$

$$\log(pO_2) = 11,41 - \frac{31.703,4}{T} \quad (24)$$

$$(III) \quad \Delta G^0 = -2,303RT \log\left(\frac{1}{pO_2}\right) = 291,3T - 487.780$$

$$\Delta G^0 = 2,303RT \log(pO_2) = 291,3T - 487.780$$

$$\log(pO_2) = \frac{291,3T}{2,303RT} - \frac{487.780}{2,303RT}$$

$$\log(pO_2) = 15,21 - \frac{25.475,5}{T} \quad (25)$$

As equações (23), (24) e (25) mostram as equações das retas que representam o logaritmo da pressão interna de  $O_2$  como função da temperatura. Os gráficos dessas equações são mostrados nas Figuras (11), (12) e (13), respectivamente.

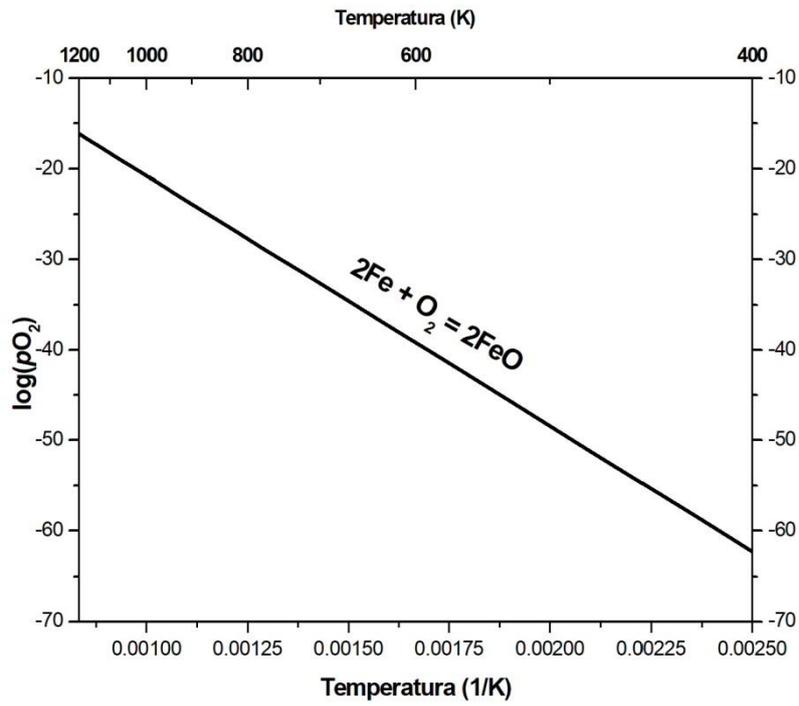


Figura 11. Diagrama de oxidação para a oxidação de ferro metálico para wustita.

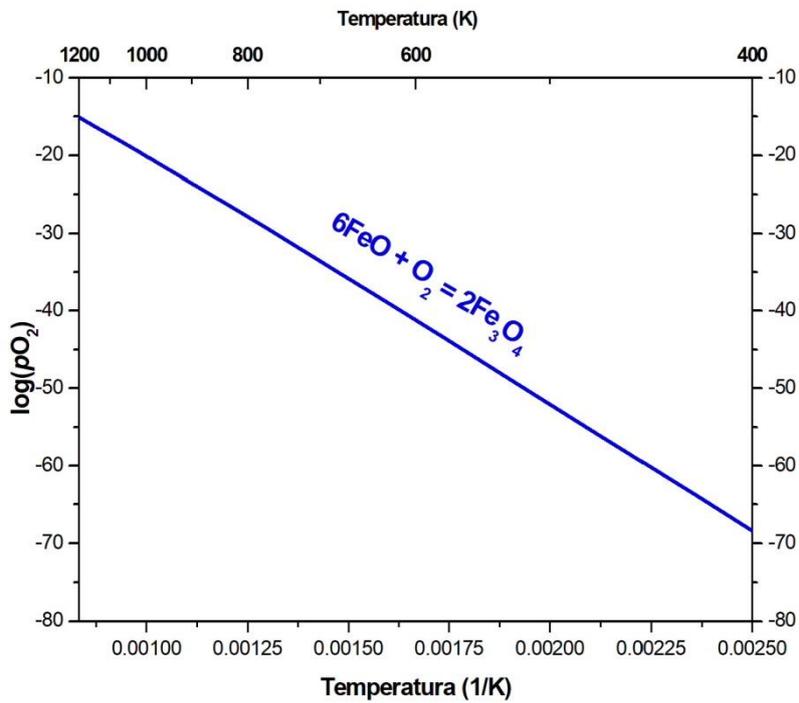


Figura 12. Diagrama de oxidação para a oxidação da wustita para magnetita.

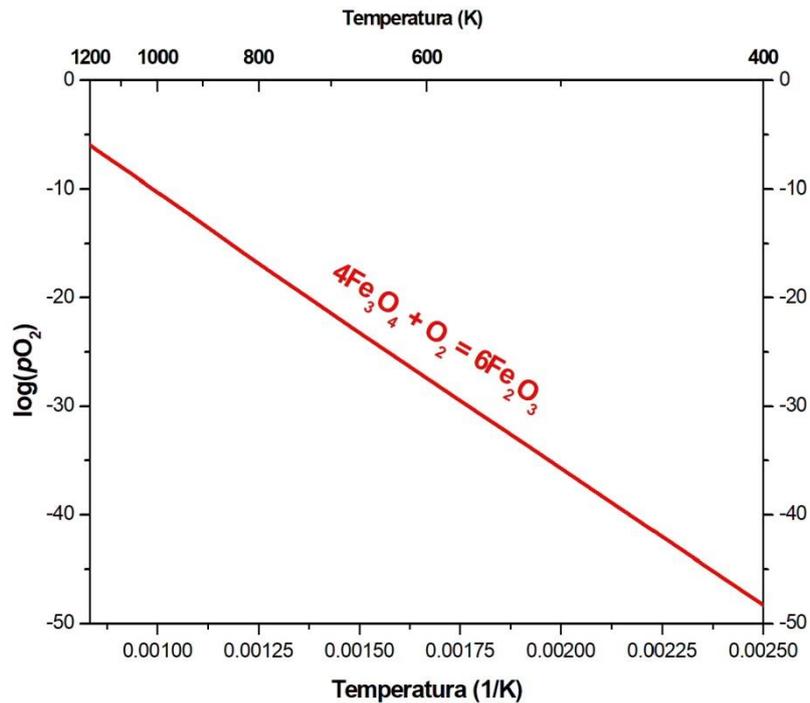


Figura 13. Diagrama de oxidação para a oxidação da magnetita para hematita.

A Figura 14 mostra os diagramas para as equações (23), (24) e (25) indicando apenas as áreas de estabilidade para os óxidos. Como pode ser visto e já foi discutido anteriormente, a espécie mais oxidada está acima da reta que representa a reação de oxidação (altas pressões externas de  $O_2$ ) e a espécie menos oxidada se encontra abaixo dessa mesma reta (baixas pressões externas de  $O_2$ ).

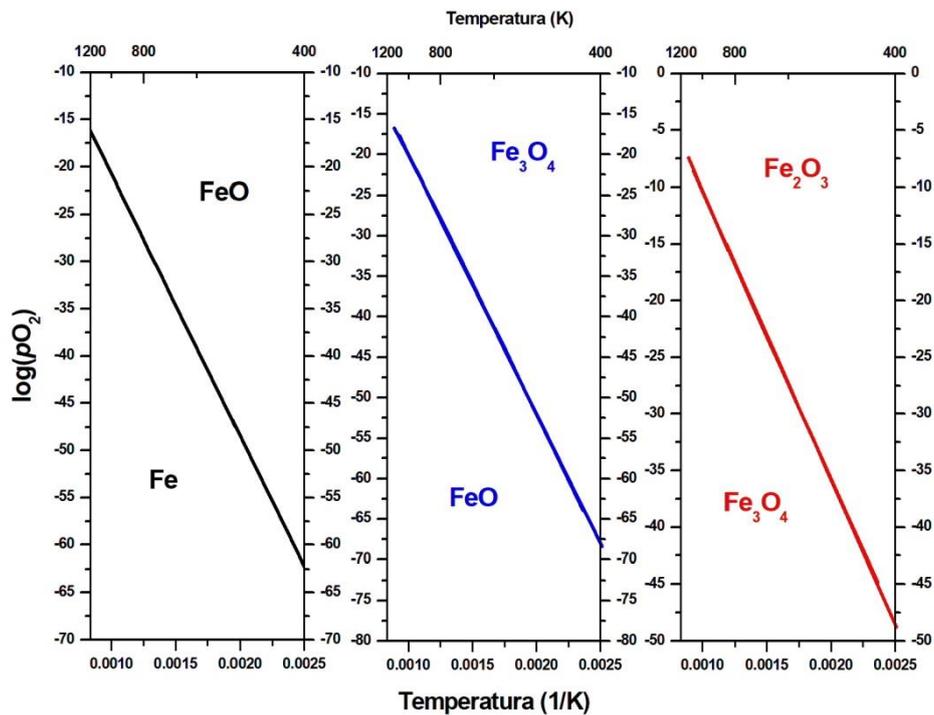


Figura 14. Diagrama de oxidação com destaque para as regiões de estabilidade dos diferentes óxidos de ferro.

Para construir o diagrama de oxidação com todas as espécies é preciso verificar se as retas descritas pelas equações (23), (24) e (25) se cruzam, isso pode ser feito igualando as equações:

Para as equações (23) e (24), temos:

$$\log(pO_2) = 6,89 - \frac{27.673,6}{T} = 11,41 - \frac{31.703,4}{T}$$

$$6,89 - \frac{27.673,6}{T} = 11,41 - \frac{31.703,4}{T}$$

$$11,41 - 6,89 = \frac{31.703,4}{T} - \frac{27.673,6}{T}$$

$$4,52 = \frac{4.029,8}{T}$$

$$T = 891,5 \text{ K}$$

Para as equações (23) e (25), temos:

$$\log(pO_2) = 6,89 - \frac{27.673,6}{T} = 15,21 - \frac{25.475,5}{T}$$

$$6,89 - \frac{27.673,6}{T} = 15,21 - \frac{25.475,5}{T}$$

$$15,21 - 6,89 = \frac{25.475,5}{T} - \frac{27.673,6}{T}$$

$$8,32 = -\frac{2.198,1}{T}$$

$$T = -264,2 \quad \text{Temperatura negativa, as retas não se cruzam.}$$

Para as equações (24) e (25), temos:

$$\log(pO_2) = 15,21 - \frac{25.475,5}{T} = 11,41 - \frac{31.703,4}{T}$$

$$15,21 - \frac{25.475,5}{T} = 11,41 - \frac{31.703,4}{T}$$

$$15,21 - 11,41 = \frac{25.475,5}{T} - \frac{31.703,4}{T}$$

$$3,8 = -\frac{6.227,9}{T}$$

$$T = -1.638,9 \text{ K} \quad \text{Temperatura negativa, as retas não se cruzam.}$$

Os resultados mostram que as retas para o equilíbrio Fe/FeO (equação (23)) e FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (equação (24)) se cruzam na temperatura de 891,5K enquanto a reta para o equilíbrio Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (equação (25)) não cruza nenhuma das outras retas. A Figura 15 mostra o diagrama de oxidação para os diferentes óxidos de ferro. Ao determinar as regiões de estabilidade para os diferentes óxidos é possível observar que existem conflitos em algumas regiões para temperaturas abaixo do ponto em que as retas que representam as equações (23) e (24) se cruzam (Figura 16).

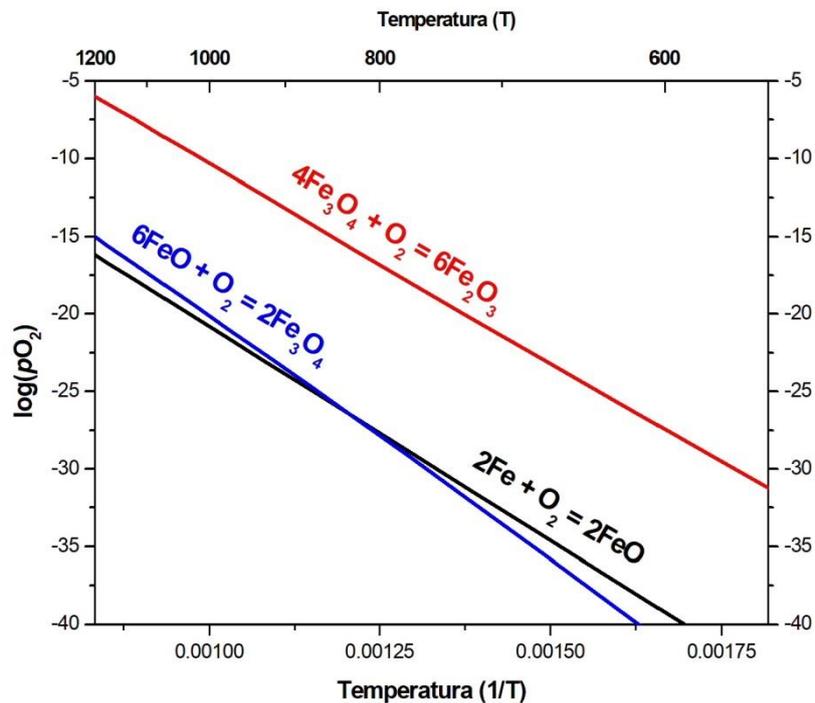


Figura 15. Construção do diagrama de potencial de oxigênio para o sistema Fe-O.

O diagrama da Figura 16 mostra que em altas temperaturas ( $T > 891\text{K}$ ) não existe conflito entre as espécies estáveis nas regiões identificadas com as letras E, F, G e H. No entanto, para baixas temperaturas ( $T < 891\text{K}$ ) vários conflitos podem ser observados. Observe que a equação (25) sugere que a espécie estável na região indicada com a letra B é a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e, por outro lado, a equação (23) sugere que nessa mesma região, a espécie estável é a wustita (FeO). Além disso, as equações (23) e (24) também sugerem que espécies diferentes são estáveis dentro da região C. Devido a esse comportamento do diagrama de oxidação para os óxidos de ferro poderemos dizer que esse diagrama é mal comportado em baixas temperaturas.

Para resolver as inconsistências geradas pelos diferentes equilíbrios deve-se voltar à equação (10) reescrita abaixo:

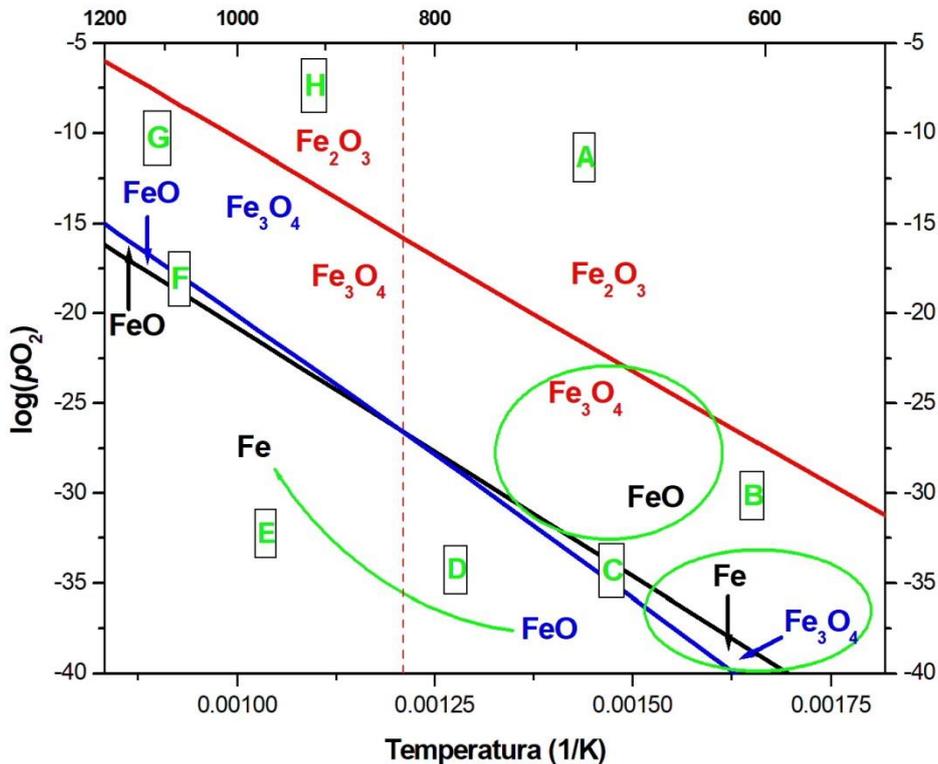


Figura 16. Construção do diagrama de potencial de oxigênio para o sistema Fe-O.



A espécie  $Fe_2O_3$  não participa de nenhum conflito e, por isso, não será preciso analisar novamente os equilíbrios em que esta espécie está envolvida. Observe que as equações (23) e (24) levam em consideração os seguintes equilíbrios  $Fe/FeO$  e  $FeO/Fe_3O_4$ , uma vez que surgiu um conflito durante a construção do diagrama, pode-se afirmar que a hipótese, levantada no início da construção do diagrama, de que a oxidação do ferro segue a sequencia mostrada na equação (10) não é verdadeira. Sendo assim, para resolver o conflito será introduzido no diagrama um novo equilíbrio químico que não havia sido levado em consideração, entre o  $Fe^0$  e o  $Fe_3O_4$ <sup>2</sup>. Esse equilíbrio é descrito pela reação química abaixo (equação (12)) e a determinação da equação que representa a pressão de  $O_2$  no equilíbrio como função do inverso da temperatura é deduzida abaixo:

<sup>2</sup> Para a construção do diagrama, todos os equilíbrios químicos possíveis deveriam ser levados em consideração, i.e.,  $Fe/FeO$ ,  $Fe/Fe_3O_4$ ,  $Fe/Fe_2O_3$ ,  $FeO/Fe_3O_4$ ,  $FeO/Fe_2O_3$  e  $Fe_3O_4/Fe_2O_3$ . No entanto, colocando todas as retas no diagrama de uma vez a análise dos conflitos torna-se mais difícil e, por isso, assumir que o sistema segue uma sequencia bem comportada de oxidação é uma forma mais fácil de resolver o diagrama.



$$\Delta G^0 = -2,303RT \log\left(\frac{1}{pO_2}\right) = 153,6T - 549.160$$

$$2,303RT \log(pO_2) = 153,6T - 549.160$$

$$\log(pO_2) = \frac{153,6T}{2,303RT} - \frac{549.160}{2,303RT}$$

$$\log(pO_2) = 8,02 - \frac{28.681}{T} \quad (26)$$

A equação (26) deve ser adicionada ao diagrama da Figura 16, para isso deve-se verificar se a reta representada por essa equação cruza as retas representadas pelas equações (23) e (24), isso pode ser feito da seguinte forma:

Para as equações (23) e (26),

$$8,02 - \frac{28.681}{T} = 6,89 - \frac{27.673,6}{T}$$

$$T = 891 \text{ K}$$

Para as equações (24) e (26),

$$11,41 - \frac{31.703,4}{T} = 8,02 - \frac{28.681}{T}$$

$$T = 891 \text{ K}$$

Quando o estudante estiver construindo esse tipo de diagrama, o valor de temperatura para no qual as retas envolvidas no conflito se cruzam será sempre o mesmo. A Figura 17 mostra o diagrama de potencial de oxigênio quando a equação (26) é adicionada. Para obter uma melhor visualização das regiões envolvidas no conflito a escala do eixo y foi omitida.

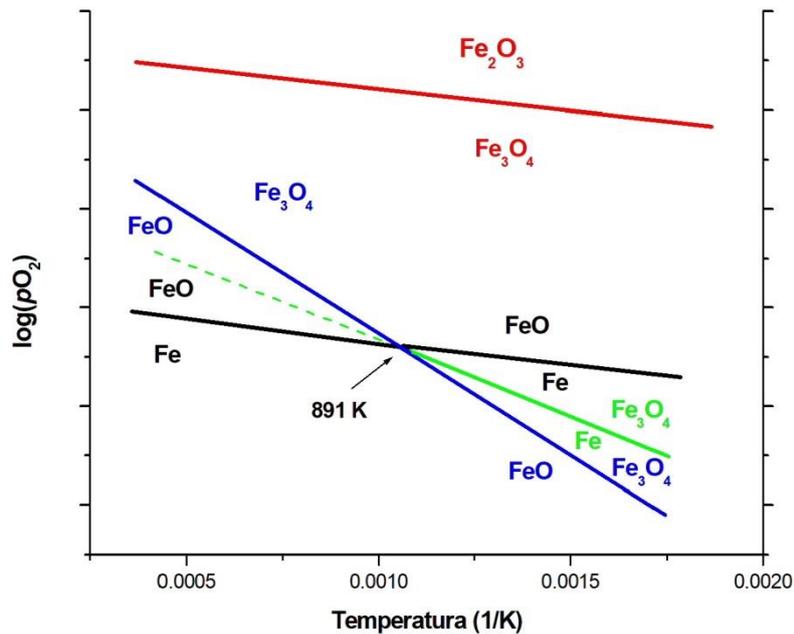


Figura 17. Construção do diagrama de oxidação para o sistema Fe-O.

Observe que no diagrama da Figura 17 não existe conflito em temperaturas maiores que 891K e, por isso, a reta representando o equilíbrio Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi marcada como uma reta tracejada. Para resolver o conflito gerado nas regiões abaixo de 891K, o estudante deve remover os seguimentos de reta representando os equilíbrios FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (segmento de reta azul) e Fe/FeO (segmento de reta preto) para temperaturas menores que 891K. Observe que ao eliminar essas retas o conflito é resolvido e as indicações das espécies estáveis nas diferentes regiões do diagrama, indicadas pelos diferentes equilíbrios, tornam-se consistentes (Figura 18). O diagrama mostra que a wustita (FeO) não é um óxido de ferro estável em temperaturas menores que 891 K e, por isso, ela não está presente nessa faixa de temperatura. Os segmentos de retas que representam os equilíbrios FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (segmento de reta azul) e Fe/FeO (segmento de reta preto) para temperaturas menores que 891K foram representados como linhas tracejadas na Figura 18. As Figuras 19 e 20 representam um esboço final do diagrama de oxidação para o sistema Fe-O e um diagrama de oxidação para o sistema Fe-O, respectivamente.

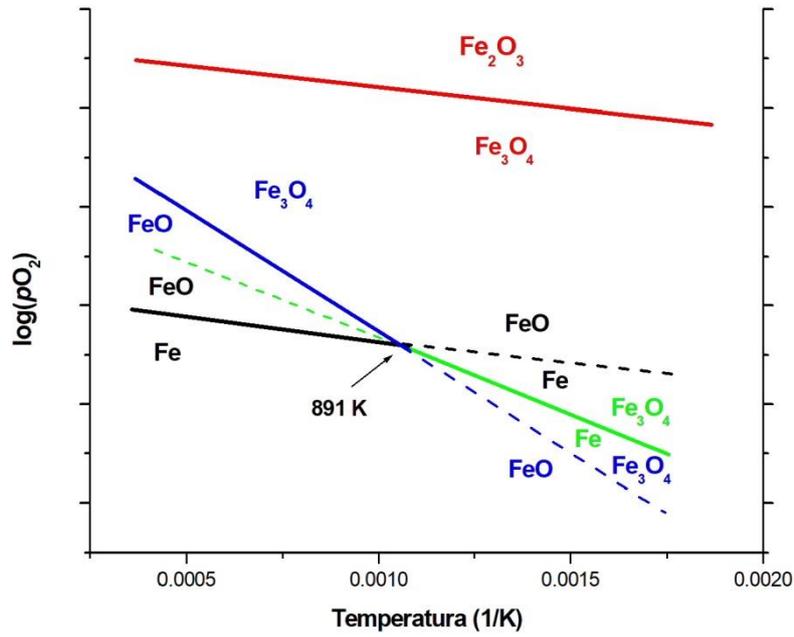


Figura 18. Construção do diagrama de oxidação para o sistema Fe-O.

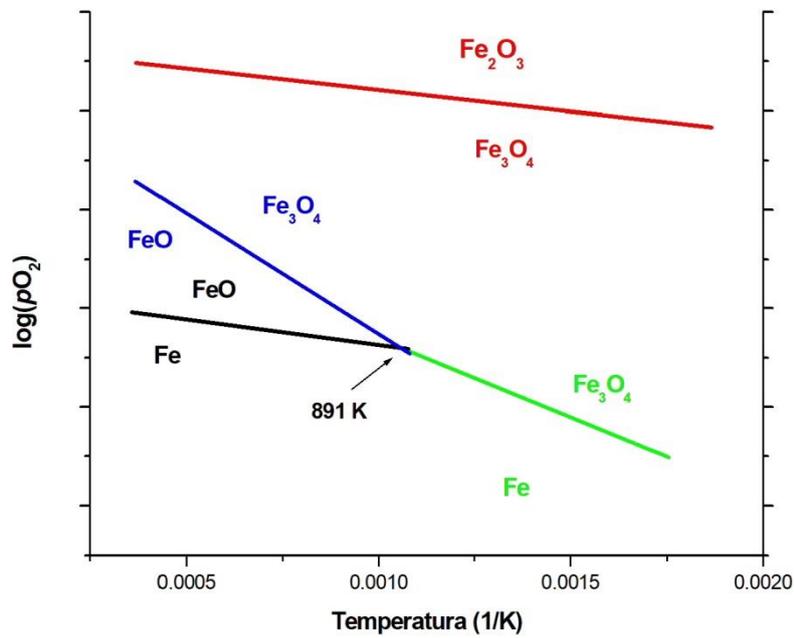


Figura 19. Esboço do diagrama de oxidação para o sistema Fe-O.

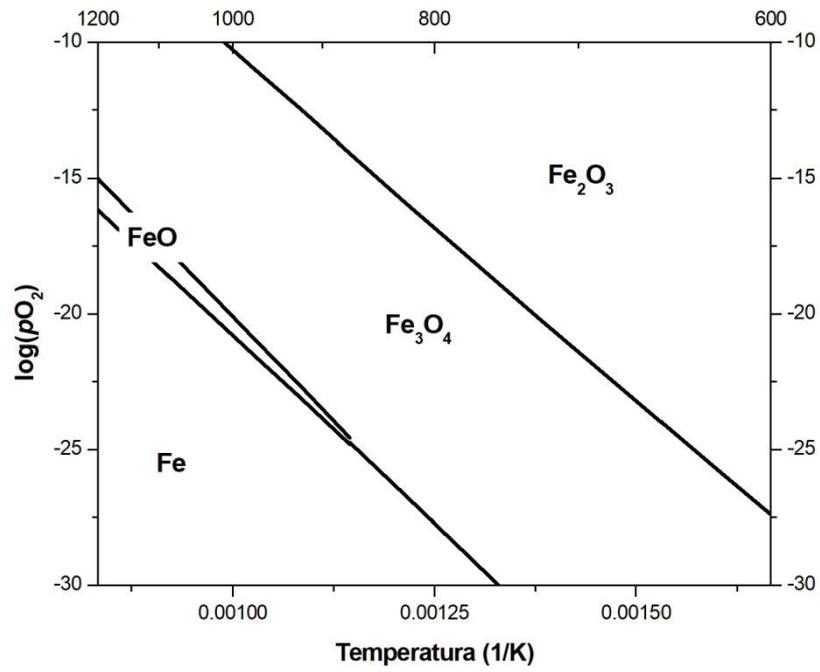


Figura 20. Diagrama de oxidação para o sistema Fe-O