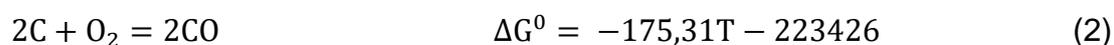
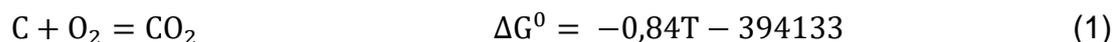


Redução com carbono sólido

O carbono sólido pode gerar dois óxidos gasosos através das reações químicas representadas pelas equações químicas abaixo:



As equações (1) e (2) são mostradas no diagrama de Ellingham da Figura 1 abaixo.

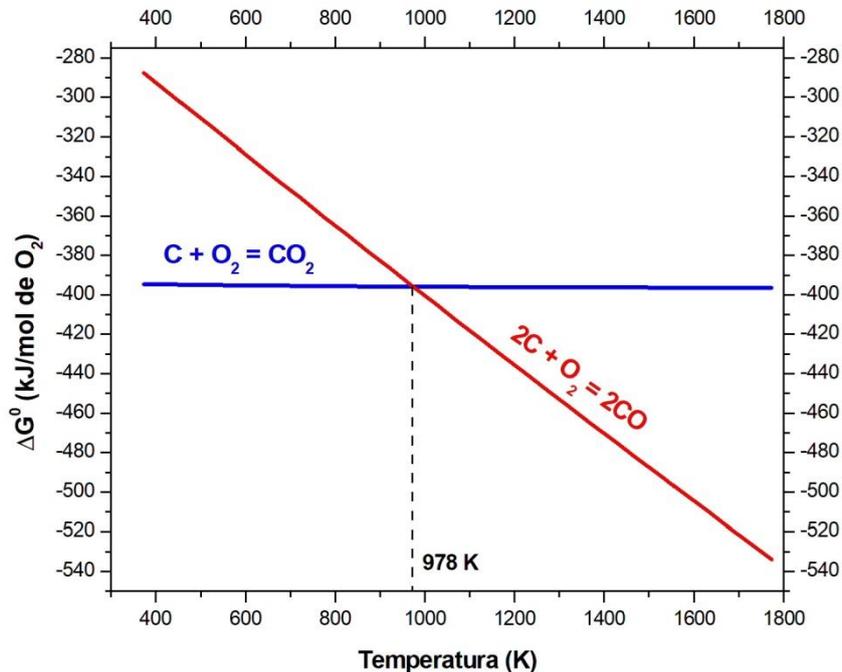
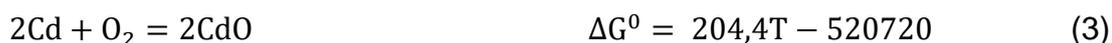


Figura 1. Diagrama de Ellingham para as reações de formação de óxidos de carbono.

A Figura 1 mostra que o monóxido de carbono é mais estável que o dióxido de carbono em altas temperaturas ($T > 978\text{K}$) e o dióxido é mais estável em baixas temperaturas ($T < 978\text{K}$). Vale destacar que o aumento da estabilidade do monóxido de carbono com a temperatura é uma motivação para a utilização do carbono sólido como agente redutor para óxidos metálicos, i.e., uma vez que a estabilidade dos óxidos metálicos diminui com o aumento da temperatura, a estabilidade do monóxido de carbono aumenta e, conseqüentemente, em algum valor de temperatura o monóxido será mais estável que o óxido metálico em questão.

A formação de CO é mais estável em altas temperaturas e, para aqueles óxidos metálicos em que a redução por C sólido for espontânea em altas temperaturas, esse será o principal constituinte da fase gasosa gerada durante esse processo de redução. Para óxidos metálicos que podem ser reduzidos em baixas temperaturas, o principal produto gasoso da redução por carbono sólido será o dióxido de carbono¹. Finalmente, na Figura 1 as retas foram traçadas para misturas com pressões de CO e CO₂ de 1atm e o aumento na pressão de CO ou CO₂ faz com que as retas girem no sentido anti-horário enquanto a redução faz com que as retas girem no sentido horário.

A Figura 2 mostra um diagrama de Ellingham de formação de óxidos metálicos onde é destacada a temperatura na qual a reação de redução com carbono sólido torna-se termodinamicamente favorável para diferentes óxidos metálicos. As reações de formação de óxidos metálicos mostradas na figura são descritas abaixo.



¹ O estudante deve ter em mente que para a redução de um óxido metálico pelo carbono sólido, a fase gasosa presente no sistema reacional vai ser constituída de no mínimo 3 espécies gasosas, são elas: CO, CO₂ e O₂. Muitas vezes estamos interessados em destacar a principal espécie constituinte dessa mistura e, por isso, desprezamos a presença das outras espécies.

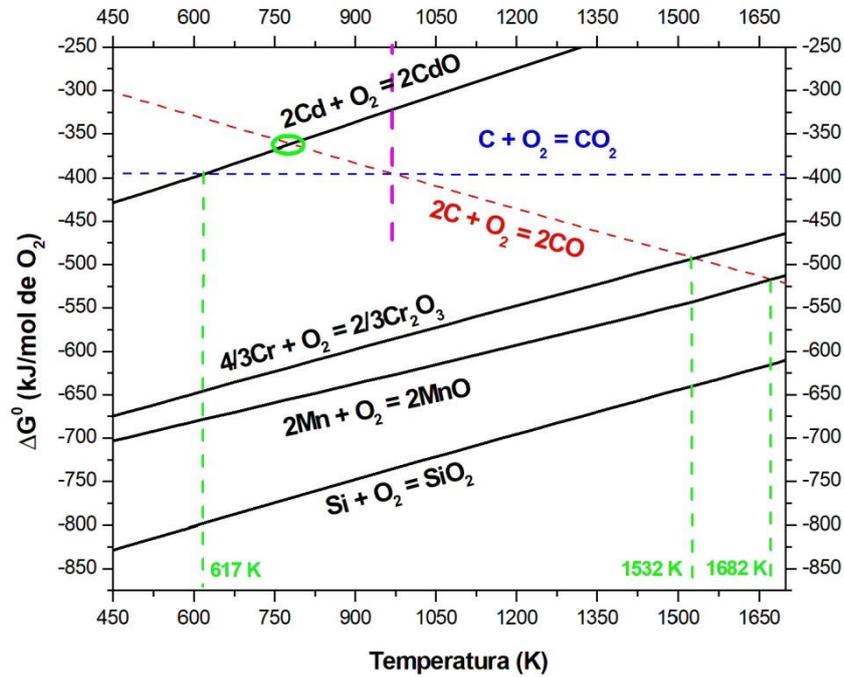
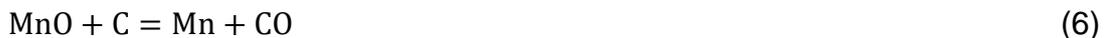
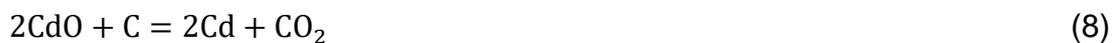


Figura 2. Diagrama de Ellingham para a formação de óxidos.

O diagrama mostra que a redução do óxido de cromo e óxidos de silício pelo carbono sólido será termodinamicamente favorável em temperaturas maiores que 1532K e 1682K, respectivamente. A reação de redução é dada pelas equações abaixo:



Observe a formação de monóxido de carbono como produto dessas reações. Para o óxido de cádmio, a reação de redução torna-se termodinamicamente favorável em temperaturas maiores que 617K e o CO_2 é o produto da reação de redução como mostra a equação (8).



A partir da temperatura de 782 K, o produto da redução do óxido de cádmio pelo carbono sólido também pode ser o monóxido de carbono, pois é nesse valor de temperatura que a reação descrita pela equação (9) torna-se termodinamicamente favorável (ponto circulado em verde na Figura 2).



Vale destacar que mesmo à temperatura de 782 K a reação de redução em que o produto é o CO_2 (equação (8)) é mais favorável que a reação de redução em que o produto é o monóxido de carbono (equação (9)). Finalmente, para temperaturas maiores que 978 K (reta tracejada vertical rosa) a formação de CO se torna mais favorável que a formação de dióxido de carbono.

É importante que o estudante observe que para pressões menores que 1 atm, as retas para a formação dos óxidos de carbono giram no sentido horário e, conseqüentemente, os valores para a temperatura mínima de redução serão menores que aqueles encontrados para a reta padrão.

A redução com carbono sólido da forma que foi apresentada pelas equações (6), (7), (8) e (9) é dita redução direta, pois nesse caso o carbono está agindo diretamente como agente redutor. Vale destacar que por ser um redutor sólido, a cinética da redução direta é lenta em baixas temperaturas e, por isso, essa reação só ocorre em temperaturas superiores à $\approx 600^\circ\text{C}$. Uma vez que o produto da reação de redução direta pode também ser um gás redutor (CO), a pressão de O_2 dentro do sistema reacional (forno) também será controlada pela mistura gasosa gerada através dessa reação, i.e., o monóxido e o dióxido de carbono também atuam como redutores nesse sistema. Sendo assim, o equilíbrio químico abaixo (equação 10) também é de grande importância quando se utiliza o carbono como redutor.



A redução promovida pela mistura gasosa CO_2/CO será denominada redução indireta, pois diferente da redução direta onde o C “atua diretamente” como redutor, para a redução indireta, o carbono sólido gera uma mistura de CO_2/CO

que promove a redução do óxido metálico e, por isso, ele “atua indiretamente” como redutor².

Os parágrafos anteriores mostraram que durante a redução com carbono sólido uma mistura gasosa de CO/CO₂ será gerada e essa poderá promover a redução do óxido metálico e, como foi visto nas seções de redução com redutor gasoso, o controle da pressão de oxigênio na mistura CO/CO₂ é descrito pelo equilíbrio químico da equação 10. O estudante deve se preocupar no momento em responder à seguinte pergunta: Em uma determinada temperatura e pressão total³, qual é a razão p_{CO}/p_{CO_2} da mistura gasosa gerada pelo carbono sólido?

Para responder à essa pergunta deve-se utilizar a reação de *Boudouard* (equação 11).



Em outras palavras, a redução direta com carbono sólido vai gerar uma mistura gasosa com razão p_{CO_2}/p_{CO} , a composição dessa mistura gasosa será controlada pelo equilíbrio de *Boudouard* (equação (11)). O controle da pressão de oxigênio dentro do sistema reacional para que a redução indireta ocorra é feito pelo equilíbrio descrito pela equação (10). Para uma temperatura fixa, a condição de equilíbrio durante a redução pelo carbono é aquela em que os equilíbrios químicos descritos pelas equações (10) e (11) são atingidos.

² Observe que a redução indireta é a redução do óxido metálico promovida pela mistura CO/CO₂ e, como já foi discutido em seções anteriores, esse tipo de redução é uma redução por redutor gasoso (redução com monóxido de carbono).

³ Neste curso, estaremos interessados em uma pressão total de 1 atm.