

Redução com Hidrogênio

Diferentes misturas gasosas no diagrama de Ellingham para formação de óxidos

Os diagramas de redução com hidrogênio estudados até o momento discutiram a possibilidade de reduzir um óxido qualquer utilizando uma mistura gasosa com $p_{H_2O}/p_{H_2} = 1$. No entanto, é importante determinar a possibilidade de promover a redução de um óxido metálico por atmosferas redutoras contendo diferentes quantidades de hidrogênio e, uma vez que para que um óxido metálico seja reduzido torna-se necessário determinar a pressão de oxigênio na atmosfera redutora, discutiremos neste tópico como a presença de hidrogênio na fase gasosa influencia a pressão de oxigênio nessa mesma fase. Para isso, considere a seguinte equação química de oxidação do hidrogênio:



Observe que, de acordo com o princípio de *Le Chatellier*, um aumento na pressão de H_2 vai acarretar em uma redução na pressão de oxigênio e um aumento na pressão de H_2O vai promover um aumento na pressão desse mesmo gás. Sendo assim, pode-se concluir que quanto maior a pressão de hidrogênio mais redutora será a mistura gasosa utilizada, o que é o mesmo que afirmar que quanto menor a razão p_{H_2O}/p_{H_2} mais redutora será a fase gasosa.

Para que curvas que determinam a influência da quantidade de hidrogênio na pressão de oxigênio na mistura gasosa possam ser adicionadas ao diagrama de Ellingham é preciso observar que o eixo y nesse diagrama pode ser substituído por $2,303RT \log(p_{O_2})$. Sendo assim, tem-se que as seguintes equações podem ser deduzidas para a reação representada pela equação (1):

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2,303RT \log \left(\frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2 \times p_{O_2}} \right) \quad (2)$$

No equilíbrio,

$$\Delta G^0 = - 2,303RT \log \left(\frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2 \times p_{O_2}} \right) \quad (3)$$

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = -2,303RT \log \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2 + 2,303RT \log(p_{O_2}) \quad (4)$$

$$2,303RT \log(p_{O_2}) = \Delta H^0 + T \left[-\Delta S^0 + 2,303R \log \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2 \right] \quad (5)$$

Para valores fixos da razão p_{H_2O}/p_{H_2} temos:

$$2,303RT \log(p_{O_2}) = \Delta H^0 + T[-\Delta S^0 + 2,303R \log(C^{te.})] \quad (6)$$

Sendo assim, um gráfico de ΔG^0 ($2,303RT \log(p_{O_2})$) como função de T será uma reta com inclinação (α) igual a:

$$\alpha = \{2,303R \log(C^{te.}) - \Delta S^0\} \quad (7)$$

A equação (6) mostra que o coeficiente linear da reta será o valor de ΔH^0 para a equação (1). Observe que quanto menor o valor da razão p_{H_2O}/p_{H_2} menor o valor da constante ($C^{te.}$) e, conseqüentemente, menor o valor de α . Sendo assim, a inclinação da reta representando o equilíbrio (1) vai diminuir à medida que a quantidade de H_2 na fase gasosa aumenta e vai aumentar à medida que a quantidade de H_2 na fase gasosa aumenta.

A Figura 1 mostra as retas obtidas quando os valores da razão p_{H_2O}/p_{H_2} variam de 10^{10} até 10^{-13} , observe que quando os valores da razão são maiores que a unidade a reta gira no sentido anti-horário (retas azuis) e quando os valores dessa mesma razão são menores que a unidade a reta gira no sentido horário (retas vermelhas). Além disso, todas essas retas partem da mesma origem da reta que representa a equação (1) no estado padrão e, como já foi discutido esse valor será o valor de ΔG^0 para $T = 0$, isto é, ΔH^0 para a reação representada pela equação (1).

A Figura 2 mostra o diagrama de Ellingham para a formação de óxidos metálicos e as linhas que representam atmosferas com diferentes quantidades de hidrogênio. Observe que, como discutido anteriormente, para uma razão $p_{H_2O}/p_{H_2} = 1$ o óxido de níquel é reduzido, o óxido de titânio não é reduzido e o óxido de tungstênio só será reduzido em temperaturas maiores que 1389K. Ao aumentar a quantidade de hidrogênio na mistura gasosa essa se torna mais

redutora, como mostra o diagrama da Figura 2, à temperatura de 1000K no ponto (A) (mistura com 1000 vezes mais água que hidrogênio) nenhum dos óxidos será reduzido, quando a quantidade de hidrogênio na mistura gasosa é aumentada (ponto B – mistura com 50% de H₂O e 50% de H₂) o óxido de níquel pode ser reduzido enquanto os outros óxidos mais estáveis não. No ponto C (uma mistura com 1000 vezes mais hidrogênio que água) os óxidos de níquel e tungstênio podem ser reduzidos. Finalmente, no ponto D (mistura com 1 milhão de vezes mais hidrogênio que água!) todos os óxidos representados no diagrama podem ser reduzidos.

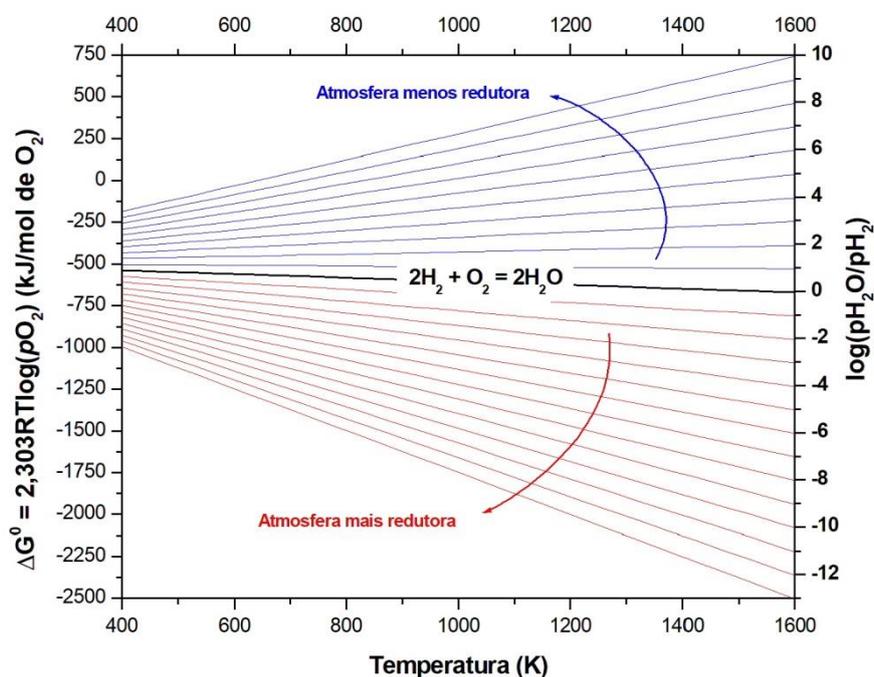


Figura 1. Representação das diferentes razões p_{H_2O}/p_{H_2} no diagrama de Ellingham para óxidos.

A Figura 2 mostra também que é possível reduzir o TiO₂ à titânio metálico utilizando uma mistura gasosa com 1000 vezes mais H₂ do que H₂O em temperaturas maiores que 1342 K. É importante ressaltar que aumentando a quantidade de hidrogênio na mistura (deslocando para regiões mais baixas no diagrama de Ellingham) essa se torna mais redutora e, conseqüentemente, a pressão de O₂ nessa mistura redutora diminui também (Como visto anteriormente, regiões mais baixas no diagrama de Ellingham são regiões com menores pressões de oxigênio – Verifique nas notas de aulas anteriores).

Observe também que a mudança de posição no diagrama de uma linha que representa uma mistura gasosa para uma linha vizinha representa um aumento ou redução na pureza do gás redutor em 10X e, apesar de teoricamente as linhas podem ser adicionadas no diagrama até obter misturas gasosas com razões de p_{H_2O}/p_{H_2} tão baixas quanto se queira, é importante destacar para o estudante que uma razão de $p_{H_2O}/p_{H_2} = 10^{-9}$ implica em uma mistura com 1 bilhão de vezes mais hidrogênio que água o que é praticamente hidrogênio puro (99,9999999% de pureza)¹.

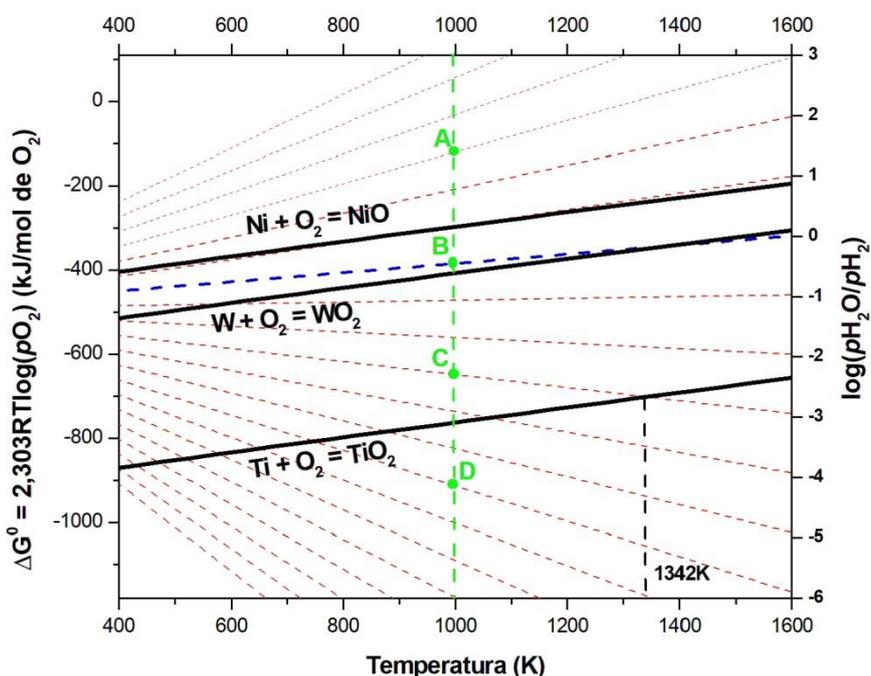


Figura 2. Diagrama de Ellingham para a formação de óxidos com destaque para as retas que representam diferentes razões p_{H_2}/p_{H_2O} .

A Figura 3 mostra o diagrama de Ellingham com a escala externa de valores de razão de p_{H_2O}/p_{H_2} , na mesma figura à esquerda existe uma letra H (em azul) que corresponde ao valor de ΔH^0 para a reação representada pela equação (1) todas as retas que representam as diferentes razões de hidrogênio água devem sair desse ponto e seguir até o valor da razão desejada como mostra a Figura 4 para

¹ Como referência, a White Martins fornece hidrogênio industrial com teor de $\approx 99,95\%$. No catalogo de gases especiais da mesma empresa o cilindro mais puro de hidrogênio possui pureza de 99,9999%. O estudante deve estar ciente que o aumento da pureza do gás aumenta o preço do mesmo consideravelmente e, conseqüentemente, pode acarretar na inviabilidade de aplicação do mesmo em processos industriais.

os valores de $p_{H_2O}/p_{H_2}^2$ iguais a 10^2 (reta azul), 10^{-4} (reta vermelha) e 10^{-8} (reta amarela).

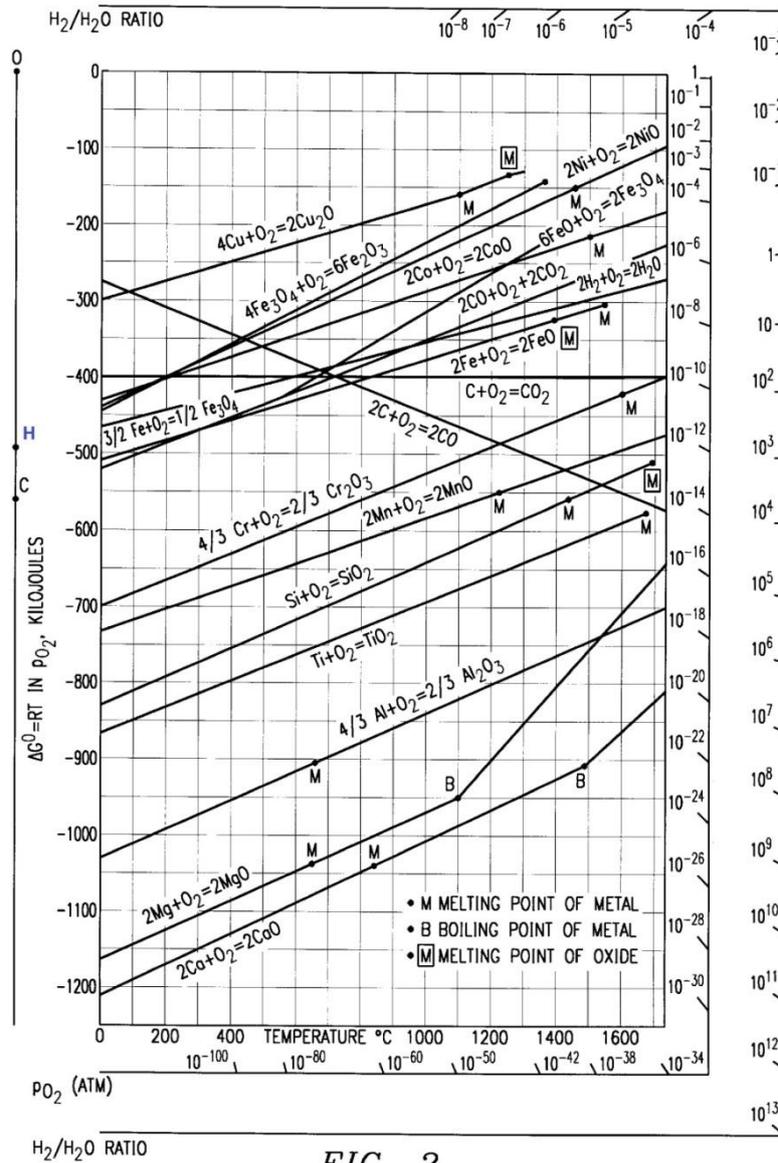


FIG. 2

Figura 3. Diagrama de Ellingham para a formação de óxidos.

² Observe que no diagrama está representado os valores de p_{H_2}/p_{H_2O} e não p_{H_2O}/p_{H_2} .

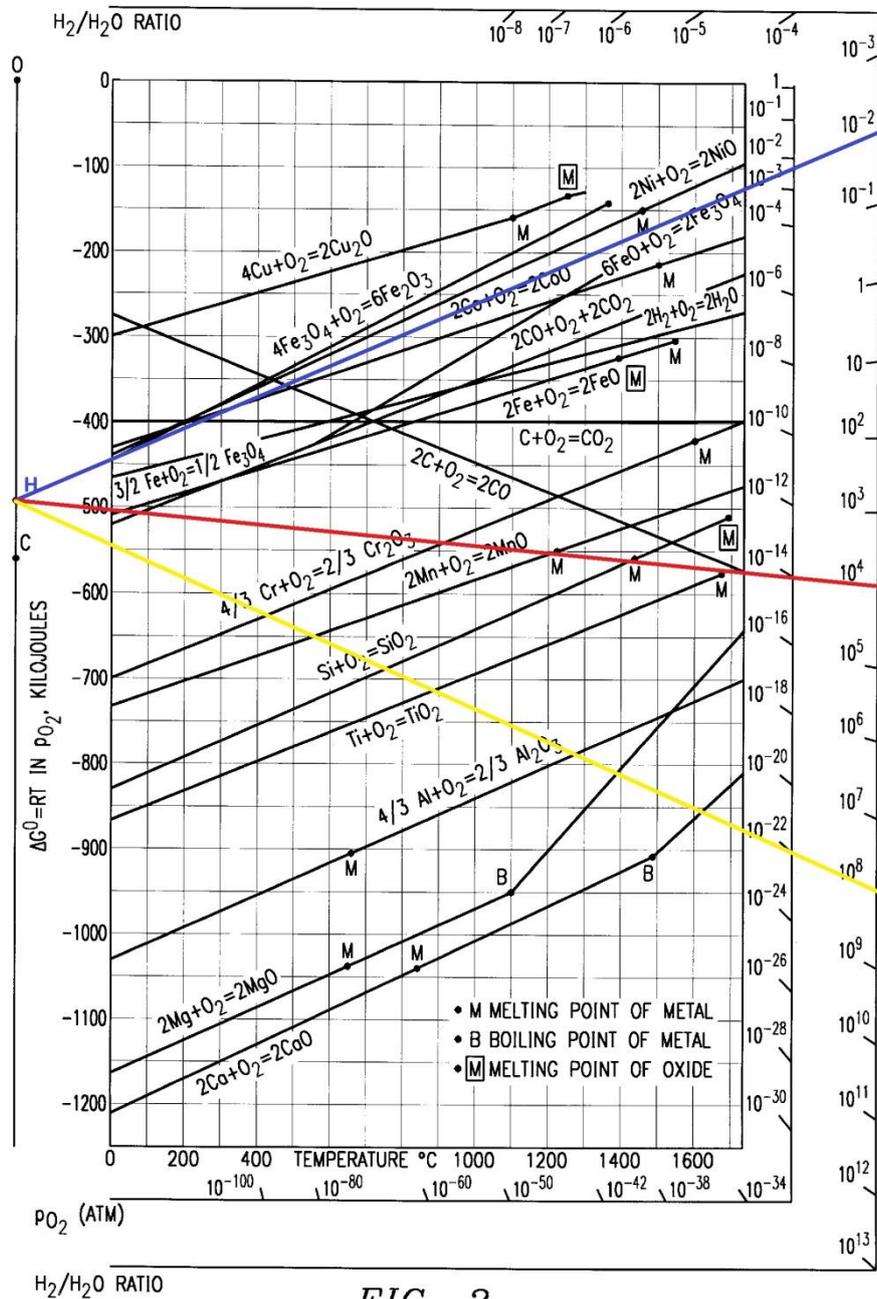
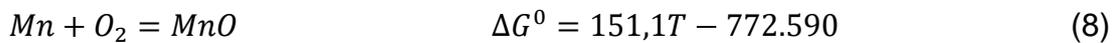


Figura 4. Diagrama de Ellingham para a formação de óxidos mostrando as retas para diferentes razões p_{H_2}/p_{H_2O} .

A Figura 4 mostra que uma atmosfera redutora com razão de $p_{H_2O}/p_{H_2} = 10^{-4}$ (reta vermelha) é capaz de reduzir os óxidos de cobre, níquel, cobalto e ferro. Por outro lado, os óxidos de cálcio, alumínio, magnésio e titânio não podem ser reduzidos e os óxidos de cromo, manganês e silício são reduzidos nas temperaturas de 900°C, 1200°C e 1400°C, respectivamente.

Tudo o que foi dito acima deve estar de acordo com a afirmação de que um óxido será reduzido sempre que a pressão externa de oxigênio (pressão gerada pela mistura gasosa) for menor que a pressão interna de oxigênio. Para isso vamos considerar um sistema constituído por óxido de manganês e uma mistura gasosa com razão de $p_{H_2O}/p_{H_2} = 10^{-4}$. Para o óxido de manganês têm-se as seguintes equações:



Os valores de pressão interna de O_2 no equilíbrio para o MnO podem ser calculados de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta G^0 = 2,303RT \log(p_{O_2}) = 151,1T - 772.590 \quad (9)$$

$$\log(p_{O_2}) = 7,89 - \frac{40.350}{T} \quad (10)$$

Para a mistura gasosa a variação na pressão de O_2 com a temperatura pode ser calculada como se segue:



$$\Delta G = \Delta G^0 + 2,303RT \log\left(\frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2 \times p_{O_2}}\right) \quad (2)$$

No equilíbrio,

$$-2,303RT \log \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2 \times p_{\text{O}_2}} \right) = 109,6T - 493.900 \quad (11)$$

$$-2,303RT \log \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^2 + 2,303RT \log(p_{\text{O}_2}) = 109,6T - 493.900 \quad (12)$$

$$-\log(10^{-4})^2 + \log(p_{\text{O}_2}) = \frac{109,6T - 493.900}{2,303RT} \quad (13)$$

$$8 + \log(p_{\text{O}_2}) = 5,72 - \frac{25.795}{T} \quad (14)$$

$$\log(p_{\text{O}_2}) = -2,28 - \frac{25.795}{T} \quad (15)$$

Para determinar a temperatura em que a pressão interna de O₂ do MnO será igual a pressão externa de O₂ da mistura gasosa basta igualar as equações (10) e (15).

$$-2,28 - \frac{25.795}{T} = 7,89 - \frac{40.350}{T}$$

$$T = \frac{40.350 - 25.795}{7,89 + 2,28}$$

$$T = 1431 \text{ K}$$

O valor de temperatura calculado acima consiste no valor de temperatura em que a reta vermelha cruza a reta de equilíbrio para o MnO. O valor da pressão de O₂ nessa temperatura pode ser calculado utilizando uma das equações (10) ou (15). O estudante deve verificar que em maiores temperaturas a pressão de O₂ na mistura gasosa será menor que a pressão interna de O₂ para o MnO e, por isso, essa mistura gasosa vai reduzir esse óxido metálico.

O valor de pressão de O₂ calculado para a temperatura de 1431K (4,94 X 10⁻²¹) utilizando a equação (10) ou (15) pode ser lido diretamente do diagrama de Ellingham como mostra a Figura 5.

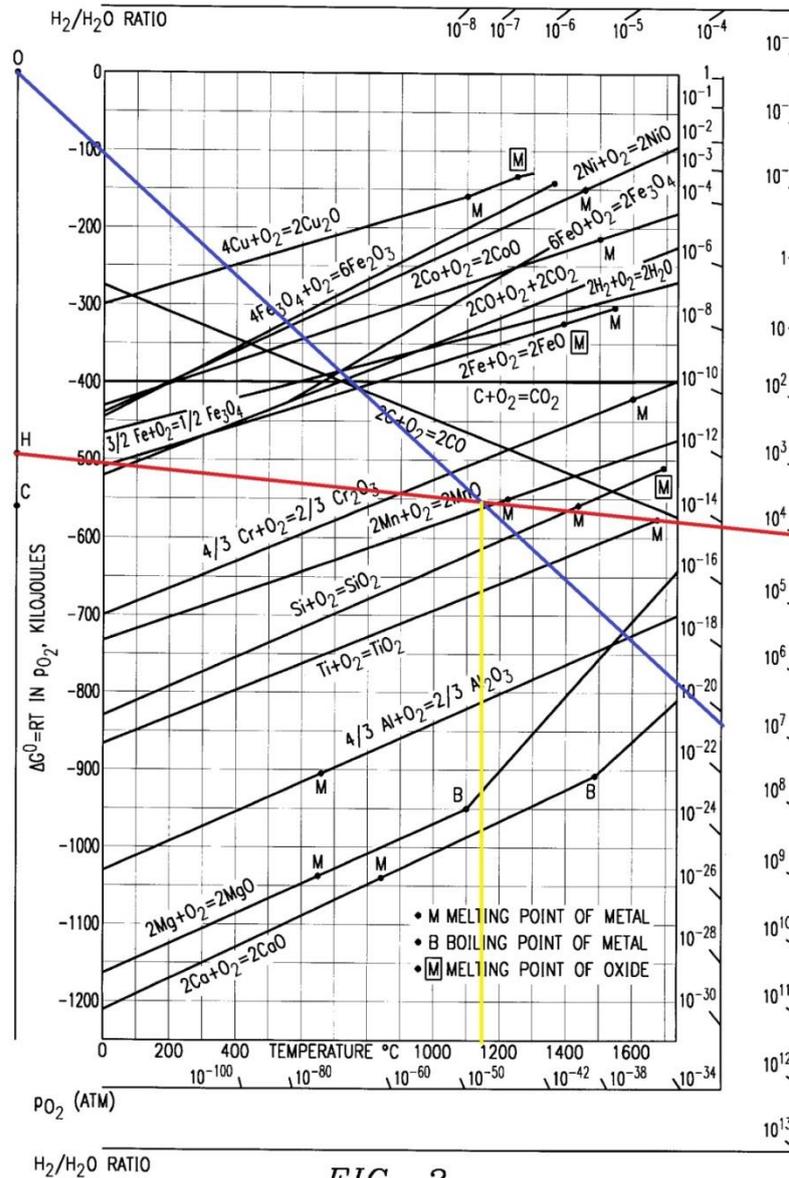


FIG. 2

Figura 5. Diagrama de Ellingham com destaque para a pressão de O₂ no equilíbrio para a redução do MnO com uma mistura gasosa com razão $p_{H_2O}/p_{H_2} = 10^{-4}$.

Diferentes misturas gasosas no diagrama de Ellingham para as reações de redução por hidrogênio

A Figura 6 mostra o diagrama de Ellingham para a reação de redução do óxido de tungstênio pelo hidrogênio, a equação 16 mostra os valores de ΔG^0 para a mesma reação.

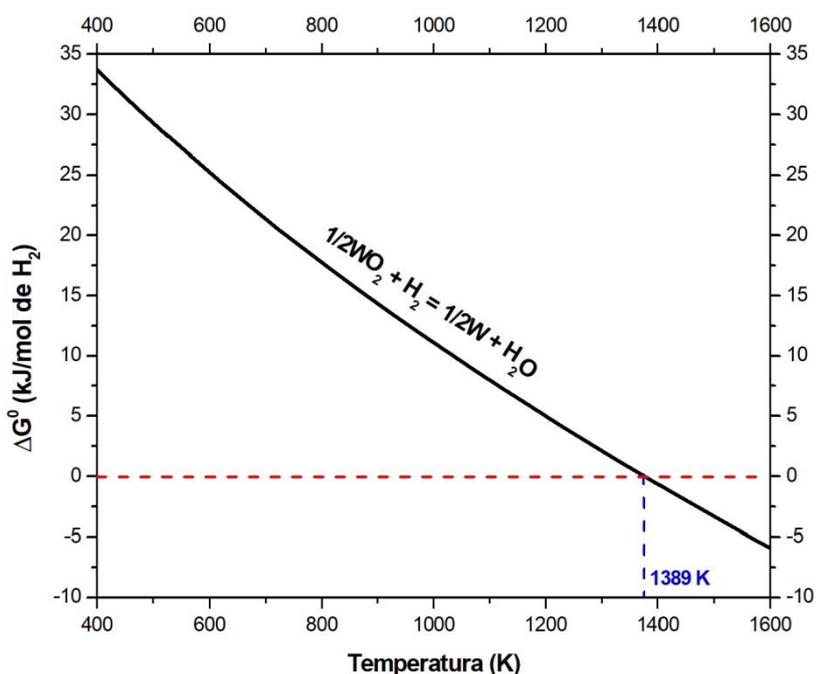


Figura 6. Diagrama de Ellingham para a reação de redução do óxido de tungstênio pelo hidrogênio.

Como discutido anteriormente, o diagrama da Figura 6 mostra que uma mistura gasosa com razão $p_{H_2}/p_{H_2O} = 1$ vai reduzir o WO_2 em temperaturas maiores que 1389 K. O objetivo deste tópico é estudar o comportamento dos diagramas de Ellingham para as reações de redução por hidrogênio quando diferentes razões de p_{H_2}/p_{H_2O} são utilizadas. Acredito que, nessa etapa dos estudos, já está claro para o estudante que aumentar a quantidade de H_2 na mistura gasosa torna a atmosfera mais redutora e, conseqüentemente, é de esperar que a temperatura mínima para a redução de um determinado óxido diminua quando a mistura gasosa se torna mais redutora. O contrário também é verdade, isto é, para misturas menos redutoras a temperatura mínima para a redução do óxido metálico será maior que aquela calculada para a mistura padrão.

Para determinar o comportamento das retas nos diagrama de Ellingham deve se observar que, para a razão representada na equação (16), temos:

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2,303RT \log \left(\frac{a_{\text{WO}_2}^{\frac{1}{2}} \times p_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{W}}^{\frac{1}{2}} \times p_{\text{H}_2}} \right) \quad (17)$$

Considerando a atividade das espécies sólidas igual a unidade temos:

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2,303RT \log \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) \quad (18)$$

$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0 + 2,303RT \log \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) \quad (19)$$

$$\Delta G = \Delta H^0 + \left[2,303R \log \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) - \Delta S^0 \right] T \quad (20)$$

Observe que a equação (20) é a equação de uma reta com coeficiente linear igual a ΔH^0 e coeficiente angular (α) igual a:

$$\alpha = \left[2,303R \log \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) - \Delta S^0 \right] \quad (21)$$

O coeficiente angular da reta vai aumentar com o aumento da razão $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ e vai diminuir quando essa mesma razão diminuir. A Figura 7 mostra o diagrama de Ellingham para as reações de redução do WO_2 em diferentes misturas gasosas.

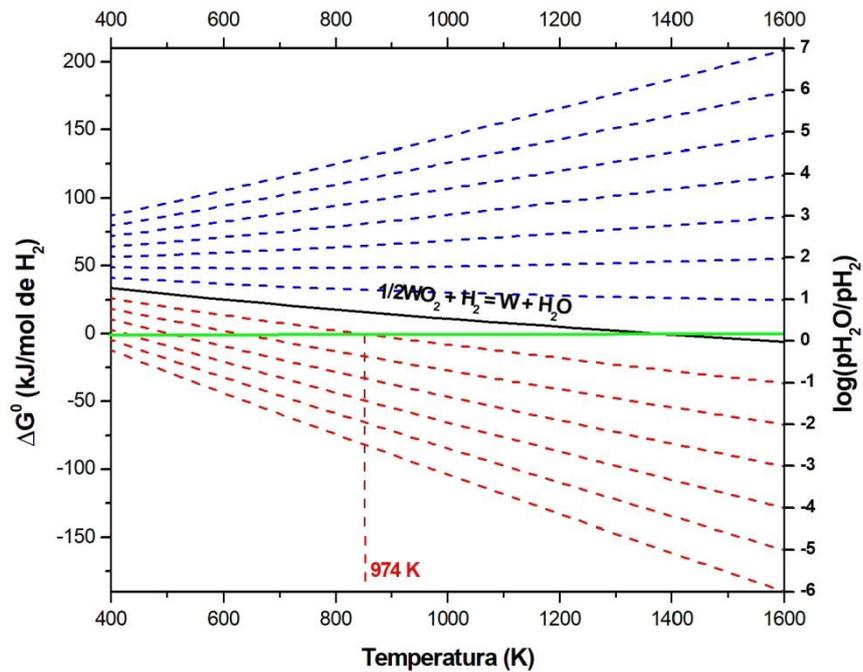


Figura 7. Diagrama de Ellingham para a redução do óxido de tungstênio pelo hidrogênio com destaque para as diferentes misturas gasosas.

Como discutido anteriormente, a Figura 7 mostra que à medida que a quantidade de água na mistura gasosa aumenta (atmosfera menos redutora) maior é a temperatura mínima necessária para que a redução ocorra (ponto em que as retas tracejadas azuis irão cruzar com a reta verde ($\Delta G^0 = 0$)). Observe que existem misturas gasosas que não serão capazes de reduzir o WO_2 (ex. $p_{H_2O}/p_{H_2} = 10^6$). Quando a mistura gasosa se torna mais rica em hidrogênio, a redução do óxido de tungstênio se torna favorável em menores temperaturas, a figura mostra que uma mistura gasosa com 10 vezes mais hidrogênio que água ($\log(p_{H_2O}/p_{H_2}) = -1$) vai conseguir reduzir a temperatura mínima de redução de 1389 K para 974K (ponto em que a reta vermelha pontilhada que representa a mistura $p_{H_2O}/p_{H_2} = 0,1$ cruza a reta verde $\Delta G^0 = 0$).

A temperatura em que a mistura gasosa será capaz de reduzir o WO_2 pode ser determinada utilizando as equações (16) e (18) como se segue:

$$\Delta G^0 = -32,6T + 45.227 \quad (16)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2,303RT \log \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right) \quad (18)$$

Combinando,

$$\Delta G = -32,6T + 45.227 + 2,303RT \log\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)$$

No equilíbrio,

$$-32,6T + 45.227 = -2,303RT \log\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right) \quad (22)$$

Basta substituir os valores das razões p_{H_2O}/p_{H_2} na equação (22) para determinar a temperatura mínima de redução para as diferentes misturas gasosas. Abaixo estão alguns exemplos:

Para $p_{H_2O}/p_{H_2} = 10^1$,

$$-32,6T + 45.227 = -2,303RT \log(10^1)$$

$$-32,6T + 45.227 = -19,15T$$

$$-13,45T = -45.227$$

$$T = 3361 \text{ K}$$

Para $p_{H_2O}/p_{H_2} = 10^3$,

$$-32,6T + 45.227 = -2,303RT \log(10^3)$$

$$-32,6T + 45.227 = -57,41T$$

$$24,8T = -45.227$$

$T = -1824 \text{ K}$ Temperatura negativa não é possível reduzido o WO_2 .

Para $p_{H_2O}/p_{H_2} = 10^{-1}$,

$$-32,6T + 45.227 = -2,303RT \log(10^{-1})$$

$$-32,6T + 45.227 = 19,15T$$

$$-51,75T = -45.227$$

$$T = 874 \text{ K}$$

Para $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 10^{-3}$,

$$-32,6T + 45.227 = -2,303RT \log(10^{-3})$$

$$-32,6T + 45.227 = 57,44T$$

$$-90,04T = -45.227$$

$$T = 502 \text{ K}$$