

## Redução com monóxido de carbono

Nesse tópico a redução com monóxido de carbono (CO) será estudada, é importante destacar que, assim como para a redução com hidrogênio, essa reação também é uma reação entre um gás e um sólido, isto é, nesse momento a redução com monóxido de carbono será analisada como se uma fonte de CO estivesse conectada ao forno e fornecendo uma mistura gasosa com quantidade fixa de CO. Dessa forma, a pressão de oxigênio na atmosfera do sistema é controlada através da seguinte equação química:



A equação química geral para a redução de um óxido qualquer pelo CO é dada por:



A redução com monóxido de carbono é de fundamental importância para os processos metalúrgicos, pois esse gás redutor pode ser gerado de forma barata através da queima de diferentes combustíveis orgânicos. Esse gás redutor não é utilizado para a redução de óxidos metálicos que possuem grande tendência a formar carbetos, como visto anteriormente, esses óxidos metálicos são reduzidos através da utilização de hidrogênio ou submetidos à operação de redução metalotérmica.

O monóxido de carbono é um melhor agente redutor que o hidrogênio em baixas temperaturas e o hidrogênio é um melhor redutor em altas temperaturas<sup>1</sup>.

Em todos os processos metalúrgicos de redução onde se utiliza de uma fonte de carbono como agente redutor o monóxido de carbono também está atuando como agente redutor.

## Diagrama de Ellingham de formação de óxidos (Redução com CO)

A Figura 1 abaixo mostra o diagrama de Ellingham para a formação de óxidos e a reta que representa a reação química (1). As equações químicas e os valores de  $\Delta G^0$  como função da temperatura para as retas representadas na Figura 1 são mostrados abaixo:

---

<sup>1</sup> Isso será explicado de forma mais clara nas próximas notas de aula.

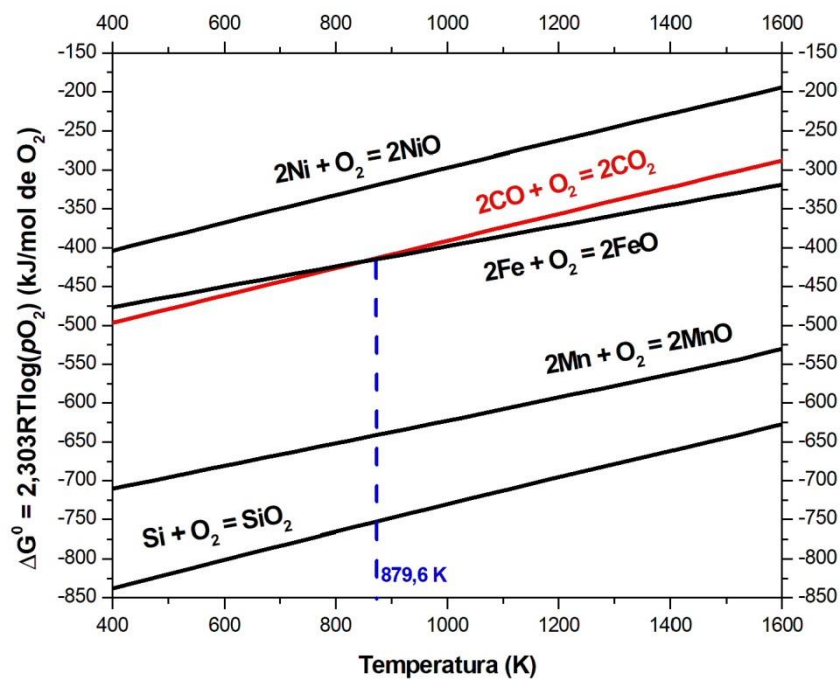
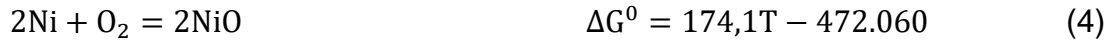


Figura 1. Diagrama de Ellingham de formação de óxidos.

A equação (1) representa os valores de  $\Delta G^0$  para uma mistura com razão  $p\text{CO}_2/p\text{CO} = 1$  em diferentes temperaturas e o diagrama mostra que a reta representando esse equilíbrio químico (reta tracejada vermelha) está acima das retas que representam os equilíbrios químicos para as reações de formação dos óxidos de silício e de manganês e, por isso, essa mistura gasosa não é capaz de reduzir os óxidos de manganês e silício. Por outro lado, essa mesma reta está abaixo da reta que representa a reação de formação do óxido de níquel em todo o intervalo de temperatura apresentado no diagrama, por isso, essa mistura gasosa é capaz de reduzir o níquel. Finalmente, o diagrama mostra também que para temperaturas menores que 879,6 K uma mistura

gasosa com razão  $p_{CO_2}/p_{CO} = 1$  é capaz de reduzir o  $FeO^2$  para  $Fe^0$ , no entanto, para temperaturas maiores que 879,6 K essa mesma mistura não é capaz de reduzir esse óxido. A temperatura máxima para a redução do óxido de ferro por essa mistura gasosa pode ser encontrada igualando as equações (1) e (3):

$$172,1T - 565.140 = 130,5T - 528.550$$

$$172,1T - 130,5T = 565.140 - 528.550$$

$$T = 879,6 \text{ K}$$

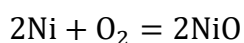
O diagrama da Figura 1 também pode ser explicado comparando os valores de  $p_{O_2}$  externa, gerado pela mistura gasosa, com os valores de  $p_{O_2}$  interna dos diferentes óxidos. A Figura 2 mostra um diagrama de Ellingham com as retas representando as isobáricas de  $p_{O_2}$  (retas tracejadas vermelhas e azuis claras) onde é possível observar que, para qualquer temperatura, o valor de  $p_{O_2}$  interna para a reação de oxidação do óxido de níquel (pontos onde as isobáricas de oxigênio cruzam a reta de equilíbrio para a oxidação do níquel) é maior que o valor da pressão externa de  $O_2$  gerada pela mistura gasosa com razão  $p_{CO_2}/p_{CO} = 1$  (pontos onde as isobáricas de oxigênio cruzam a reta de equilíbrio para a reação (1) – reta verde). Como a pressão exercida pela mistura gasosa é menor que a pressão interna para o óxido de níquel, pode-se afirmar que essa mistura será capaz de reduzir esse óxido. Por outro lado, os valores de  $p_{O_2}$  interna para os óxidos de silício e manganês (pontos onde as isobáricas de oxigênio cruzam a reta de equilíbrio para a oxidação desses metais) são sempre menores que os valores de  $p_{O_2}$  externa para a mistura gasosa (pontos onde as isobáricas de oxigênio cruzam a reta de equilíbrio para a reação (1) – reta verde) e, por isso, pode-se afirmar que essa mistura gasosa é oxidante para esses dois óxidos, isto é, os óxidos não serão oxidados. Finalmente, para o óxido de ferro a pressão de oxigênio gerada pela mistura gasosa será menor que a pressão interna de  $O_2$  para temperaturas menores que 879,6 K e será maior que a pressão interna de  $O_2$  para temperaturas maiores que 879,6 K e, por isso, essa mistura gasosa só será capaz de reduzir o  $FeO$  em temperaturas menores que 879,6 K.

Para quantificar o que foi dito no paragrafo anterior, os valores de  $p_{O_2}$  para as diferentes reações químicas são destacados na Figura 2 à temperatura de 1400 K. Os cálculos para determinar esses valores nessa temperatura são mostrados abaixo:

---

<sup>2</sup> Como foi visto nas notas de aula anteriores, o ferro possui outros estados de oxidação e, para uma análise correta do diagrama todas as espécies deveriam ser consideradas, como o interesse dessa nota de aula é simplesmente mostrar como interpretar a reta gerada pela equação (1) apenas a espécie ( $FeO$ ) foi utilizada.

Para o equilíbrio Ni/NiO

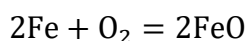


$$\Delta G_{1400K}^0 = -228.320 \frac{\text{J}}{\text{mol de O}_2}$$

$$\log(p\text{O}_2) = -\frac{228320}{26806} = -8,52$$

$$p\text{O}_2 = 3,04 \times 10^{-9} \text{ atm}$$

Para o equilíbrio Fe/FeO

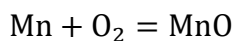


$$\Delta G_{1400K}^0 = -345.850 \frac{\text{J}}{\text{mol de O}_2}$$

$$\log(p\text{O}_2) = -\frac{345850}{26806} = -12,90$$

$$p\text{O}_2 = 1,25 \times 10^{-13} \text{ atm}$$

Para o equilíbrio Mn/MnO

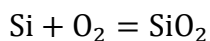


$$\Delta G_{1400K}^0 = -561.050 \frac{\text{J}}{\text{mol de O}_2}$$

$$\log(p\text{O}_2) = -\frac{561050}{26806} = -20,93$$

$$p\text{O}_2 = 1,17 \times 10^{-21} \text{ atm}$$

Para o equilíbrio Si/SiO<sub>2</sub>

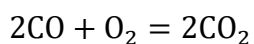


$$\Delta G_{1400K}^0 = -661.440 \frac{\text{J}}{\text{mol de O}_2}$$

$$\log(p\text{O}_2) = -\frac{661440}{26806} = -24,67$$

$$p\text{O}_2 = 2,11 \times 10^{-25} \text{ atm}$$

Para a mistura gasosa  $p\text{CO}_2/p\text{CO} = 1$



$$\Delta G_{1400K}^0 = -322.380 \frac{\text{J}}{\text{mol de O}_2}$$

$$\log(p\text{O}_2) = -\frac{322380}{26806} = -12,03$$

$$p\text{O}_2 = 9,41 \times 10^{-13} \text{ atm}$$

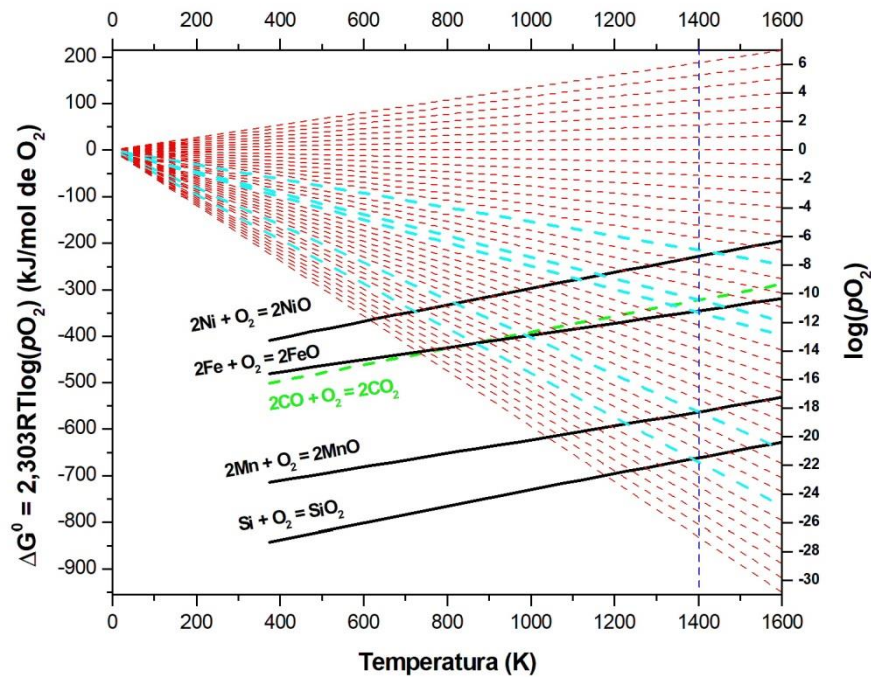


Figura 2. Diagrama de Ellingham para reações de oxidação com destaque para as isobáricas de  $O_2$ .

Os resultados mostram que o valor de  $pO_2$  no equilíbrio para os óxidos de manganês, ferro e silício são menores que o valor de  $pO_2$  gerado pela mistura gasosa e, por isso, essa mistura não consegue deslocar o equilíbrio das reações de formação desses óxidos metálicos no sentido de formação da espécie metálica. Por outro lado, a pressão de  $O_2$  exercida por essa mesma mistura gasosa é pequena o suficiente para deslocar o equilíbrio da reação de formação do óxido de níquel no sentido de formação de níquel metálico e, por isso, essa será uma mistura gasosa redutora para esse óxido.

### Diagrama de Ellingham para as reações de redução com monóxido de carbono

O diagrama de Ellingham pode ser utilizado para representar as reações de redução com monóxido de carbono como mostra a Figura 3 para as reações abaixo:



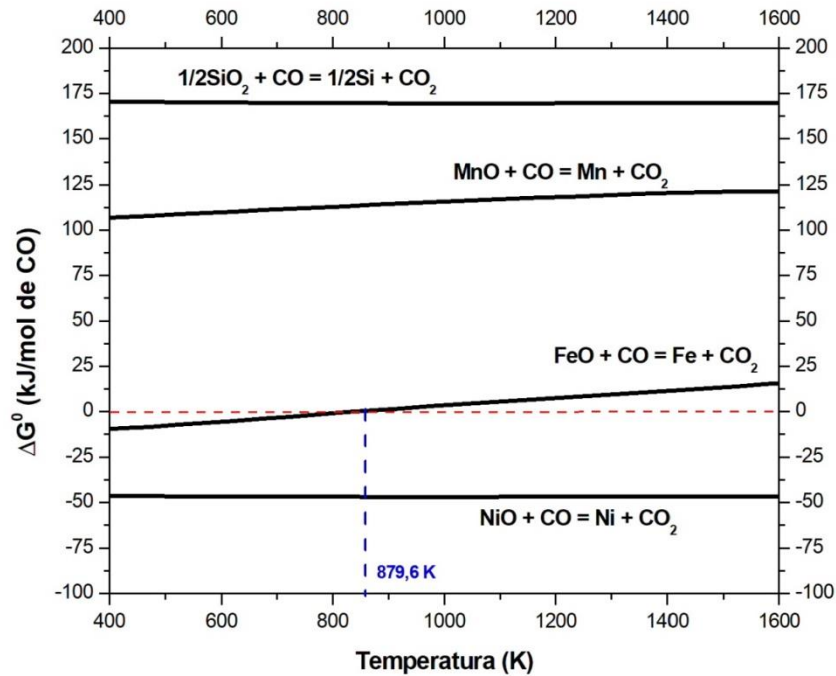
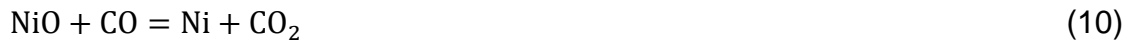


Figura 3. Diagrama de Ellingham para as reações de redução com monóxido de carbono.

O diagrama mostra que a reação de redução dos óxidos de manganês e de silício por uma mistura gasosa com razão  $p\text{CO}_2/p\text{CO} = 1$  não é termodinamicamente favorável ( $\Delta G^0 > 0$ ) em toda a faixa de temperatura mostrada no diagrama e, por outro lado, a redução do óxido de níquel pela mesma mistura gasosa é sempre termodinamicamente favorável ( $\Delta G^0 < 0$ ). Para o óxido de ferro a redução é termodinamicamente favorável para temperaturas menores que 879,6 K e não é favorável para temperaturas maiores que 879,6 K. Os valores de  $\Delta G^0$  mostrados na Figura 3 consistem na soma da metade do valor de  $\Delta G^0$  para a reação (1) com o inverso das reações de formação de óxido representadas na Figura 2 e, sendo assim, é importante que o estudante observe que os dois diagramas estão relacionados.