

Redução com monóxido de carbono (Diferentes pressões de CO)

Nos tópicos anteriores, os diagramas de redução com monóxido de carbono foram estudados para uma mistura com $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} = 1$. Nesse tópico, estudaremos o comportamento dos diagramas para misturas gasosas com diferentes razões $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$. Observe a reação química representada pela equação (1):



A reação mostra que altas pressões de CO implicam em baixas pressões de O_2 e que altas pressões de CO_2 implicam em altas pressões de O_2 e, por isso, quanto maior a razão $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ mais oxidante será a mistura gasosa e quanto menor essa mesma razão mais redutora será a mistura gasosa. A relação entre a p_{O_2} e a razão $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ pode ser expressa pela equação (6).

$$-2,303RT \log \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{O}_2} \times p_{\text{CO}}^2} = 173,4T - 565.140 \quad (2)$$

$$\log \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{O}_2} \times p_{\text{CO}}^2} = \frac{173,4T - 565.140}{-2,303RT} \quad (3)$$

$$-\log(p_{\text{O}_2}) + \log\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}\right)^2 = \frac{173,4T - 565.140}{-2,303RT} \quad (4)$$

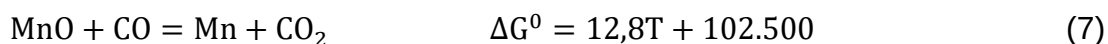
$$-\log(p_{\text{O}_2}) + \log\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}\right)^2 = -\frac{9,06}{T} + 29.515,6 \quad (5)$$

$$\log(p_{\text{O}_2}) = +\frac{9,06}{T} - 29.515,6 + 2\log\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}\right) \quad (6)$$

A equação (6) mostra o que foi dito no parágrafo anterior, i.e., para uma temperatura constante, quanto maior a razão $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ maior a $p\text{O}_2$ gerada pela mistura gasosa.

Diagrama de Ellingham para as reações de redução com CO (Diferentes razões $p\text{CO}_2/p\text{CO}$)

A redução do MnO pelo monóxido de carbono será utilizada como reação modelo para o estudo da redução de óxidos metálicos por misturas com diferentes razões $p\text{CO}_2/p\text{CO}$. Observe a equação química abaixo:



Para $p\text{CO}_2/p\text{CO} \neq 1$, o sistema não está no estado padrão e, para as atividades das espécies sólidas iguais a unidade, temos:

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2,303RT \log\left(\frac{p\text{CO}_2}{p\text{CO}}\right) \quad (8)$$

$$\Delta G = 12,8T + 102.500 + 2,303RT \log\left(\frac{p\text{CO}_2}{p\text{CO}}\right) \quad (9)$$

$$\Delta G = \left[12,8 + 2,303R \log\left(\frac{p\text{CO}_2}{p\text{CO}}\right)\right] T + 102.500 \quad (10)$$

Observe que para uma razão fixa $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ a equação (10) será uma reta com coeficiente linear de 102.500 e coeficiente angular (α) dado pela equação (11).

$$\alpha = 12,8 + 2,303R \log\left(\frac{p\text{CO}_2}{p\text{CO}}\right) \quad (11)$$

A equação (11) mostra que a inclinação da reta descrita pela equação (10) vai aumentar com o aumento da razão $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ e reduzir com a redução dessa mesma razão. A Figura 1 mostra as diferentes retas obtidas quando a razão $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ variou de 10^4 até 10^{-7} , vale destacar que as retas com razão maior que 1 são mostradas em azul, as retas com razão menor que 1 são mostradas em vermelho e a reta que representa o sistema no estado padrão é mostrada em preto.

A Figura 1 mostra claramente que para razões maiores que 1 a reta gira no sentido anti-horário em relação ao estado padrão e, para inclinações menores que 1, ela gira no sentido horário. Além disso, o diagrama mostra que à medida que a mistura gasosa se torna mais rica em monóxido de carbono a temperatura para que a redução se torne termodinamicamente favorável diminui (pontos em que as retas cruzam a reta verde onde $\Delta G = 0$). Observe que uma mistura gasosa contendo 1000X mais CO do que CO_2 não será capaz de reduzir o óxido de manganês mesmo à temperatura de 1800K¹.

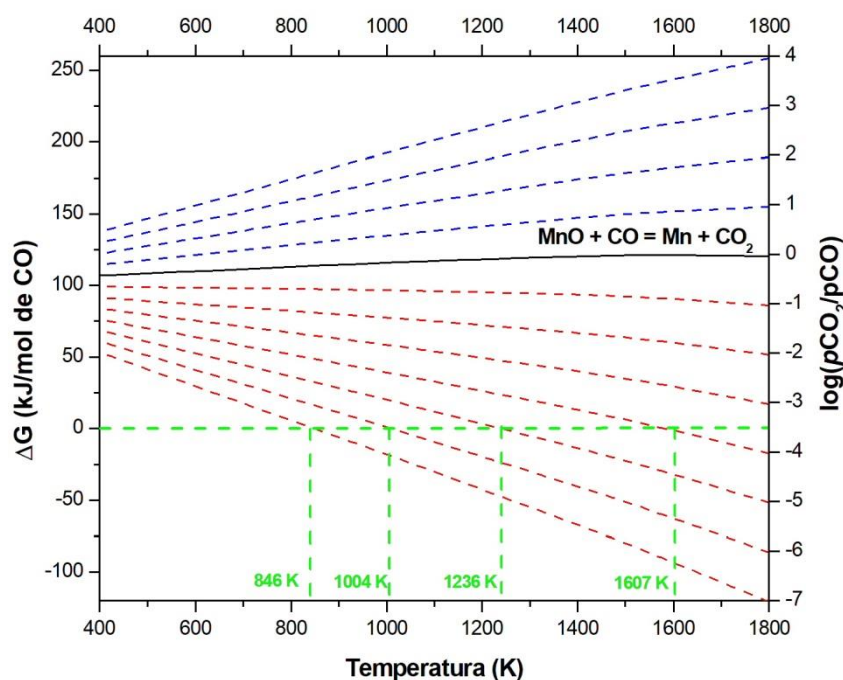


Figura 1. Diagrama de Ellingham para a redução do óxido de manganês por misturas gasosas com diferentes razões $p\text{CO}_2/p\text{CO}$.

¹ O estudante deve observar que a medida que a mistura gasosa torna-se mais rica em CO_2 a mistura se torna mais oxidante e, como consequência, essa passa a ser capaz de oxidar o manganês metálico e não de reduzir o óxido de manganês. Esse é o caso para as retas em azul, como mostra a Figura 1, caso a reação seja invertida, o valor de ΔG vai passar a ser negativo e, consequentemente, a reação de oxidação será espontânea.

A temperatura mínima para a redução do óxido pelas diferentes misturas gasosas pode ser determinada igualando a equação (10) a zero como mostrado abaixo:

$$\Delta G = \left[12,8 + 2,303R \log\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right) \right] T + 102.500 = 0$$

$$T = \frac{-102500}{12,8 + 19,147 \log\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)} \quad (12)$$

Substituindo os valores da razão p_{CO_2}/p_{CO} na equação (12) é possível encontrar os valores de temperatura mínima para a redução do óxido de manganês para as diferentes misturas. Esses valores de temperatura foram calculados para as razões 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} e 10^{-4} e são mostrados em verde na Figura 1.

Diagrama de Ellingham de formação de óxidos para a redução com monóxido de carbono (Diferentes razões p_{CO_2}/p_{CO})

No diagrama de Ellingham de formação de óxidos, retas representando a reação de oxidação do monóxido de carbono (equação (1)), com diferentes razões p_{CO_2}/p_{CO} , são adicionadas em um eixo externo assim como foi feito para a redução com hidrogênio. Essas retas são obtidas através dos seguintes cálculos:



Como,

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2,303RT \log \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2 \times p_{O_2}} \quad (13)$$

Temos,

$$\Delta G = 173,4T - 565.140 + 2,303RT \log \left(\frac{p_{CO_2^2}}{p_{CO^2} \times p_{O_2}} \right) \quad (14)$$

Rearranjando,

$$\Delta G = 173,4T + 2,3030RT \log \left(\frac{p_{CO_2^2}}{p_{CO^2}} \right) - 2,303RT \log(p_{O_2}) - 565.140 \quad (15)$$

No equilíbrio,

$$2,303RT \log(p_{O_2}) = \left[173,4 + 2,303R \log \left(\frac{p_{CO_2^2}}{p_{CO}} \right)^2 \right] T - 565.140 \quad (16)$$

Como o eixo y no diagrama de Ellingham para a formação de óxidos é dado por:

$$\Delta G^0 = 2,303RT \log(p_{O_2}) \quad (17)$$

Combinando as equações (16) e (17), temos:

$$\Delta G^0 = \left[173,4 + 2,3030R \log \left(\frac{p_{CO_2^2}}{p_{CO}} \right)^2 \right] T - 565.140 \quad (18)$$

Para valores constantes da razão p_{CO_2}/p_{CO} , a equação (18) será uma reta com coeficiente linear igual a -565.140 e coeficiente angular (α) dado por:

$$\alpha = 173,4 + 2,3030R \log \left(\frac{p_{CO_2^2}}{p_{CO}} \right)^2 \quad (19)$$

A Figura 2 abaixo mostra as retas obtidas quando os valores da razão $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ na equação (19) variam de 10^{-14} até 10^{14} em um diagrama de Ellingham de formação de óxidos. Observe que a reta representando o equilíbrio descrito pela equação (1) vai girar no sentido horário à medida que a mistura gasosa fica mais rica em monóxido de carbono enquanto a reta gira no sentido anti-horário à medida que a mistura fica mais rica em dióxido de carbono. A justificativa para esse comportamento está na equação (18) que mostra que apenas o coeficiente angular da reta vai mudar à medida que a razão $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ muda e, por isso, a reta gira em torno de um ponto fixo no eixo y (coeficiente linear) e, de acordo com a equação (19), o coeficiente angular para a mesma reta vai aumentar à medida que a razão $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ aumentar (a mistura ficar mais oxidante) e diminuir à medida que a $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ diminuir (a mistura ficar redutora). A Figura 2 foi construída de forma que as retas representando condições mais oxidantes que a condição padrão estão representadas por retas tracejadas azuis e as retas representando condições mais redutoras que a condição padrão estão representadas por retas tracejadas vermelhas.

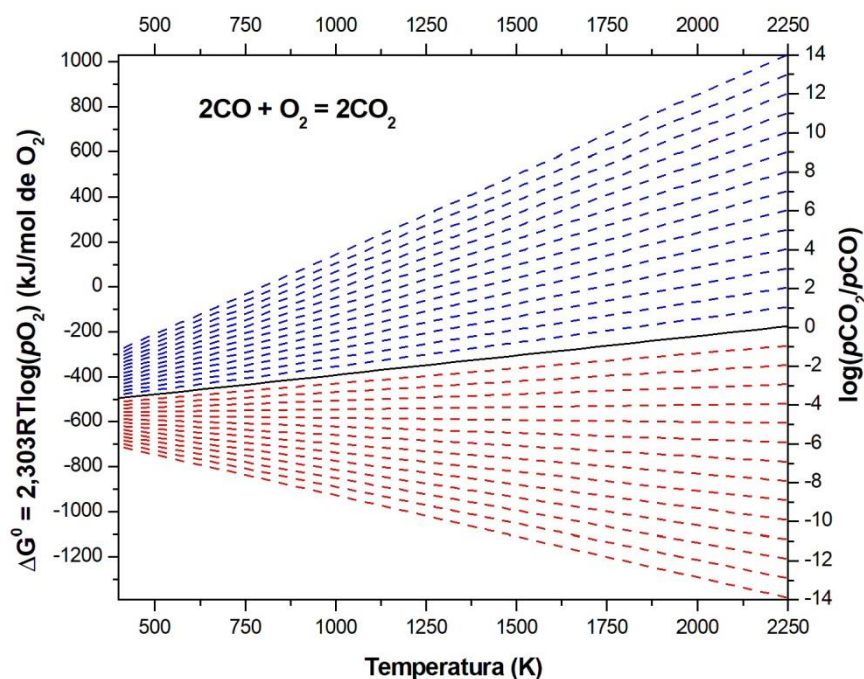


Figura 2. Diagrama de Ellingham formação de óxidos metálicos mostrando as retas representando misturas gasosas com diferentes razões $p\text{CO}_2/p\text{CO}$.

Os valores de pressão de oxigênio no equilíbrio para cada uma das misturas gasosas, com diferentes razões $p\text{CO}_2/p\text{CO}$, podem ser determinados para as diferentes temperaturas rearranjando a equação (16) da seguinte forma:

$$2,303RT\log(p\text{O}_2) = \left[173,4 + 2,303R\log\left(\frac{p\text{CO}_2}{p\text{CO}}\right)^2 \right] T - 565.140 \quad (16)$$

$$\log(p\text{O}_2) = \frac{\left[173,4 + 2,303R\log\left(\frac{p\text{CO}_2}{p\text{CO}}\right)^2 \right] T - 565.140}{2,303RT} \quad (20)$$

$$\log(p\text{O}_2) = 9,06 + 2\log\left(\frac{p\text{CO}_2}{p\text{CO}}\right) - \frac{29.515,6}{T} \quad (21)$$

Como esperado, a equação (21) mostra que quando maior o valor da razão $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ maior a pressão de oxigênio da mistura gasosa no equilíbrio, i.e., menos redutora é a mistura gasosa e, além disso, quanto maior a temperatura maior a pressão de oxigênio no equilíbrio para essa mistura gasosa².

A Figura 3 mostra o diagrama de Ellingham para a formação de óxidos metálicos com as retas de formação dos óxidos de níquel e de manganês e as retas para as misturas gasosas com diferentes razões $p\text{CO}_2/p\text{CO}$. Esse diagrama mostra que uma mistura gasosa com razão $p\text{CO}_2/p\text{CO} = 1$ não é capaz de reduzir o óxido de manganês e é capaz de reduzir o óxido de níquel. Por outro lado, uma mistura gasosa com razão $p\text{CO}_2/p\text{CO} = 6$ não é capaz de reduzir nenhum dos dois óxidos em toda a faixa de temperatura mostrada no diagrama (a reta que representa essa mistura encontra-se acima da reta de formação dos dois óxidos) e uma mistura gasosa com razão $p\text{CO}_2/p\text{CO} = -13$ pode reduzir os dois óxidos em toda a faixa de temperatura mostrada no diagrama (a reta que representa essa mistura encontra-se abaixo da reta de formação dos dois óxidos).

² A conclusão de que quanto maior a temperatura maior a pressão de oxigênio no equilíbrio pode ser feita de forma direta através da observação de que a reação $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ é uma reação exotérmica e, por isso, a posição do equilíbrio estará mais deslocada para a direita à medida que a temperatura aumenta.

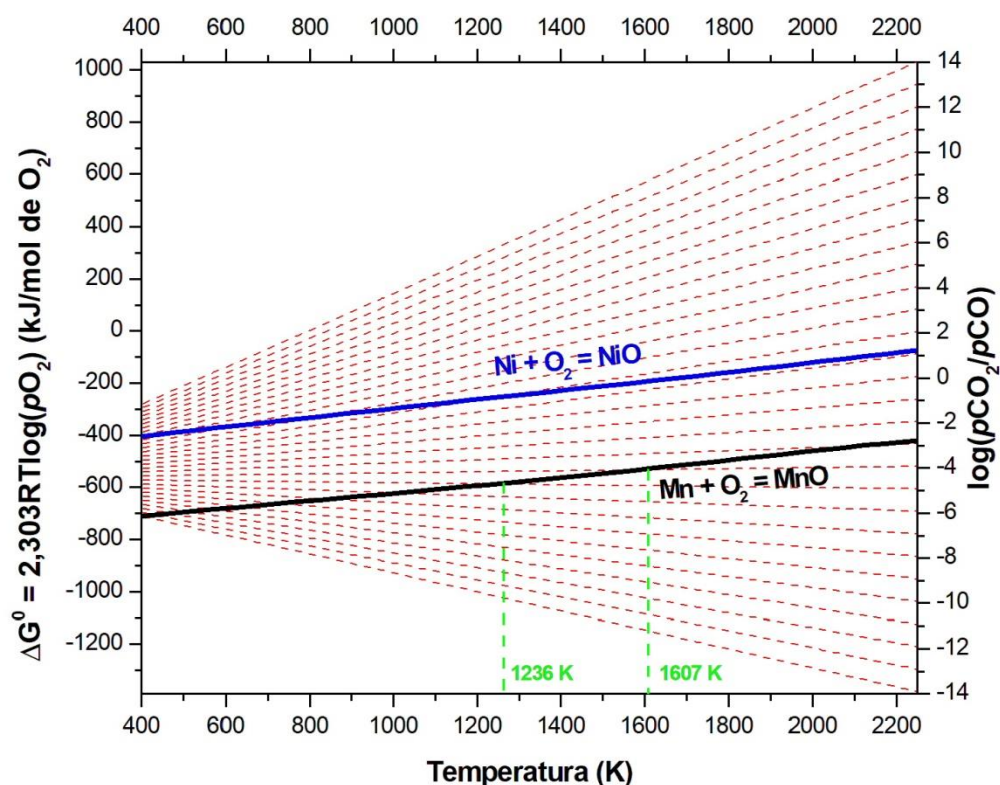
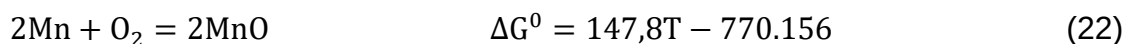


Figura 3. Diagrama de Ellingham de formação de óxidos.

Apesar da mistura com razão $p\text{CO}_2/p\text{CO} = 1$ não ser capaz de reduzir o óxido de manganês, a medida que ela se torna mais redutora (a quantidade de CO aumenta e, conseqüentemente, a razão $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ diminui) a redução do óxido de manganês torna-se possível. Observe que assim como para o diagrama de Ellingham para a redução com monóxido de carbono, misturas gasosas com razões $p\text{CO}_2/p\text{CO} = -4$ e $p\text{CO}_2/p\text{CO} = -5$ são capazes de reduzir o óxido de manganês em temperaturas superiores a 1236 K e 1607 K, respectivamente (retas verticais verdes no diagrama da Figura 3).

A determinação da temperatura mínima de redução de um óxido metálico por uma mistura gasosa qualquer deve ser feita através da combinação da equação que representa os valores de ΔG° de formação do óxido de interesse com os valores de $2,303RT\log p\text{O}_2$ para a mistura como mostrado abaixo.

Para o óxido de manganês temos:



Como,

$$\Delta G^0 = 2,303RT \log(pO_2) \quad (23)$$

Combinando as equações (22) e (16), temos:

$$\Delta G^0 = 2,303RT \log(pO_2) = \left[173,4 + 2,303R \log \left(\frac{pCO_2}{pCO} \right)^2 \right] T - 565.140 \quad (16)$$

$$147,8T - 770156 = \left[173,4 + 2,303R \log \left(\frac{pCO_2}{pCO} \right)^2 \right] T - 565.140$$

Rearranjando,

$$-25,6T - 2,303R \log \left(\frac{pCO_2}{pCO} \right)^2 T = 205.016$$

Para a razão $pCO_2/pCO = 10^{-4}$, temos:

$$-25,6T - 2,303R \log(10^{-4})^2 T = 205.016$$

$$-25,6T + 153,17T = 205.016$$

$$T = 1607 \text{ K}$$

Para a razão $pCO_2/pCO = 10^{-5}$, temos:

$$-25,6T - 2,303R\log(10^{-5})^2T = 205.016$$

$$-25,6T + 191,47T = 205.016$$

$$T = 1236 \text{ K}$$

Os valores calculados são mostrados na Figura 3 (linhas tracejadas pontilhadas verdes). Compare os resultados obtidos nesta seção com os resultados obtidos quando analisamos os diagramas de Ellingham para as reações de redução com CO (Figura 1), observe que os dois diagramas representam a mesma coisa porem a forma de apresentação é diferente.

Diagrama de Ellingham para a formação de óxidos metálicos

O diagrama de Ellingham da forma mais utilizada é mostrado na Figura 4 abaixo e ele será utilizado para demonstrar como encontrar todas as informações discutidas acima para a redução com monóxido de carbono³. Observe a presença de um eixo Y externo à direita mostrando diferentes valores de razão $p\text{CO}_2/p\text{CO}$. A Figura 5 mostra o mesmo diagrama onde se destaca a reta representando a reação $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ e o valor de origem dessa reta no eixo externo à esquerda marcado com a letra C. Observe que o prolongamento dessa reta faz com que a mesma toque o ponto C à esquerda e a razão $p\text{CO}_2/p\text{CO} = 1$ à direita (valores circulados na Figura 5). As retas representando as diferentes misturas gasosas podem ser obtidas girando a reta destacada em vermelho no sentido horário ou anti-horário de acordo com o aumento ou redução da quantidade de monóxido de carbono nessa mistura, respectivamente. Na Figura 6 são destacadas (em vermelho) três retas com diferentes razões $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ (razões = 10^4 , 10^{-3} e 10^{-8}). No diagrama de Ellingham da Figura 6 o eixo externo mostra a razão $p\text{CO}/p\text{CO}_2$. Nesse mesmo diagrama é possível observar que uma mistura gasosa com razão $p\text{CO}_2/p\text{CO} = 10^{-8}$ será capaz de reduzir o rutilo (TiO_2) em temperaturas maiores que 900°C (ponto onde a reta representando a mistura gasosa (reta vermelha) cruza a reta que representa o equilíbrio $\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$).

³ O eixo externo mostrando as diferentes razões $p\text{H}_2/p\text{H}_2\text{O}$ foi retirado para facilitar o estudo.

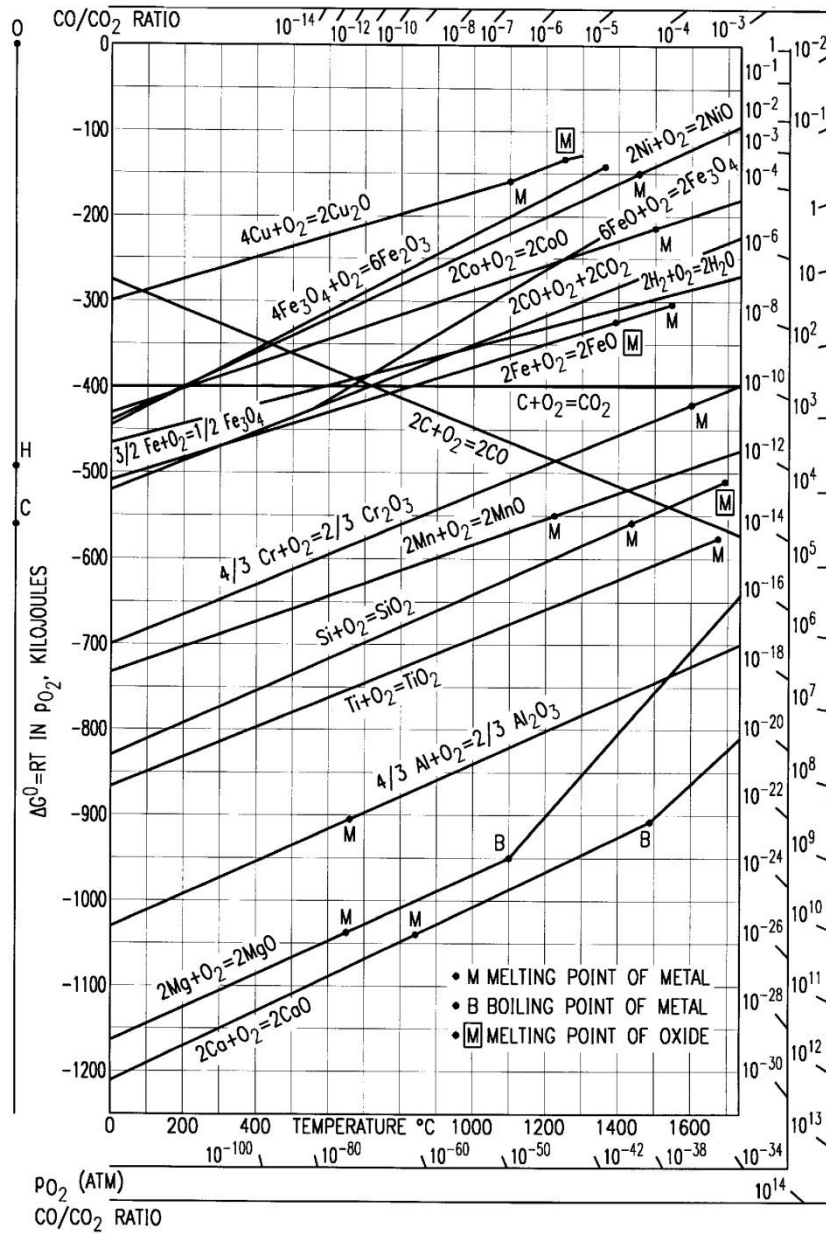


Figura 4. Diagrama de Ellingham para a formação de óxido.

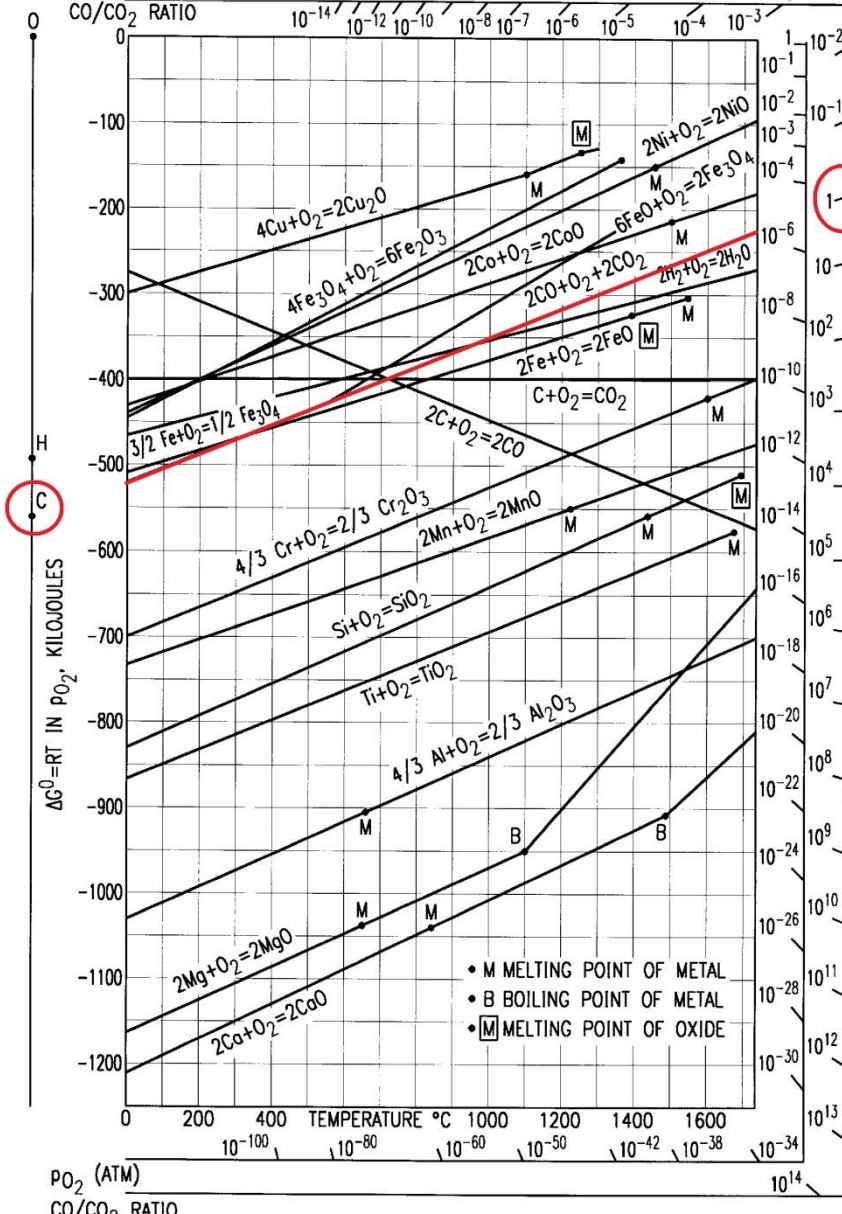


Figura 5. Diagrama de Ellingham para a formação de óxidos.

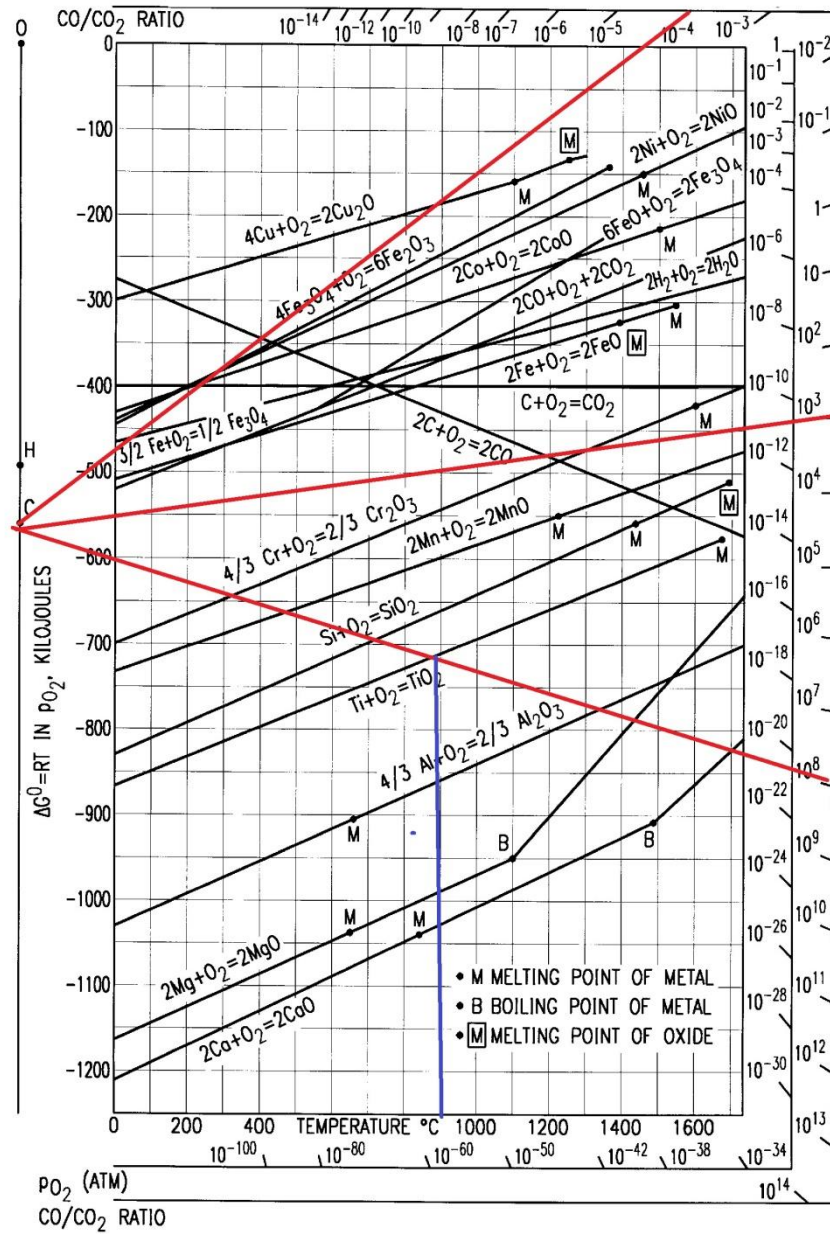


Figura 6. Diagrama de Ellingham para a formação de óxidos.

Finalmente, a pressão de oxigênio exercida pela mistura gasosa pode ser medida diretamente traçando uma reta que sai do ponto O (eixo externo à esquerda) passando pela reta que representa a mistura gasosa com razão $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ fixa, na temperatura desejada, e terminando no eixo externo de $p\text{O}_2$.

A Figura 7 mostra o diagrama de Ellingham para as reações de formação de óxidos metálicos onde se destaca a reta representando a mistura $p\text{CO}_2/p\text{CO} = 10^{-8}$ (reta vermelha), como visto anteriormente, a temperatura em que essa reta cruza a reta que representa o equilíbrio para a reação de formação do TiO_2 é de 900°C (ponto A). Observe que a pressão de O_2 para a mistura e para o equilíbrio é a mesma ($\approx 10^{-33}$) e pode ser lida utilizando-se da reta amarela. Para temperaturas maiores que 900°C a pressão de O_2 no equilíbrio para o TiO_2 (pressão interna) é maior que a pressão exercida pela mistura gasosa, como exemplo, isso é mostrado nos pontos 3 e 4, onde a pressão interna de O_2 para o TiO_2 à temperatura de 1200°C pode ser lida utilizando-se a reta preta ($\approx 10^{-22}$) e a pressão de O_2 exercida pela mistura gasosa com razão $p\text{CO}_2/p\text{CO} = 10^{-8}$ (reta vermelha) pode ser lida utilizando-se da reta roxa que passa pelo ponto 4 ($\approx 10^{-24}$). Observe que a pressão de O_2 da mistura gasosa é menor que a pressão de equilíbrio para o TiO_2 e, por isso, o óxido de titânio será reduzido. O estudante deve se convencer que os valores de pressão de oxigênio da mistura gasosa serão sempre menores que os valores de pressão de oxigênio interna para o TiO_2 quando a temperatura for maior que 900°C . Para temperaturas menores que 900°C , a pressão de O_2 no equilíbrio para o TiO_2 (pressão interna) é menor que a pressão exercida pela mistura gasosa e, por isso, o óxido de titânio não será reduzido. O ponto 1 mostra que o valor de pressão de O_2 da mistura gasosa com $p\text{CO}_2/p\text{CO} = 10^{-8}$ (reta vermelha) é maior ($10^{-50} < p\text{O}_2 < 10^{-42}$) (reta roxa passando pelo ponto (1)) que a pressão interna de O_2 para a reação de formação do TiO_2 ($10^{-60} < p\text{O}_2 < 10^{-50}$) (reta preta passando pelo ponto 2). A pressão interna de O_2 para o TiO_2 será menor que a pressão gerada pela mistura gasosa com razão $p\text{CO}_2/p\text{CO} = 10^{-8}$ para todo o intervalo de temperatura $T < 900^\circ\text{C}$.

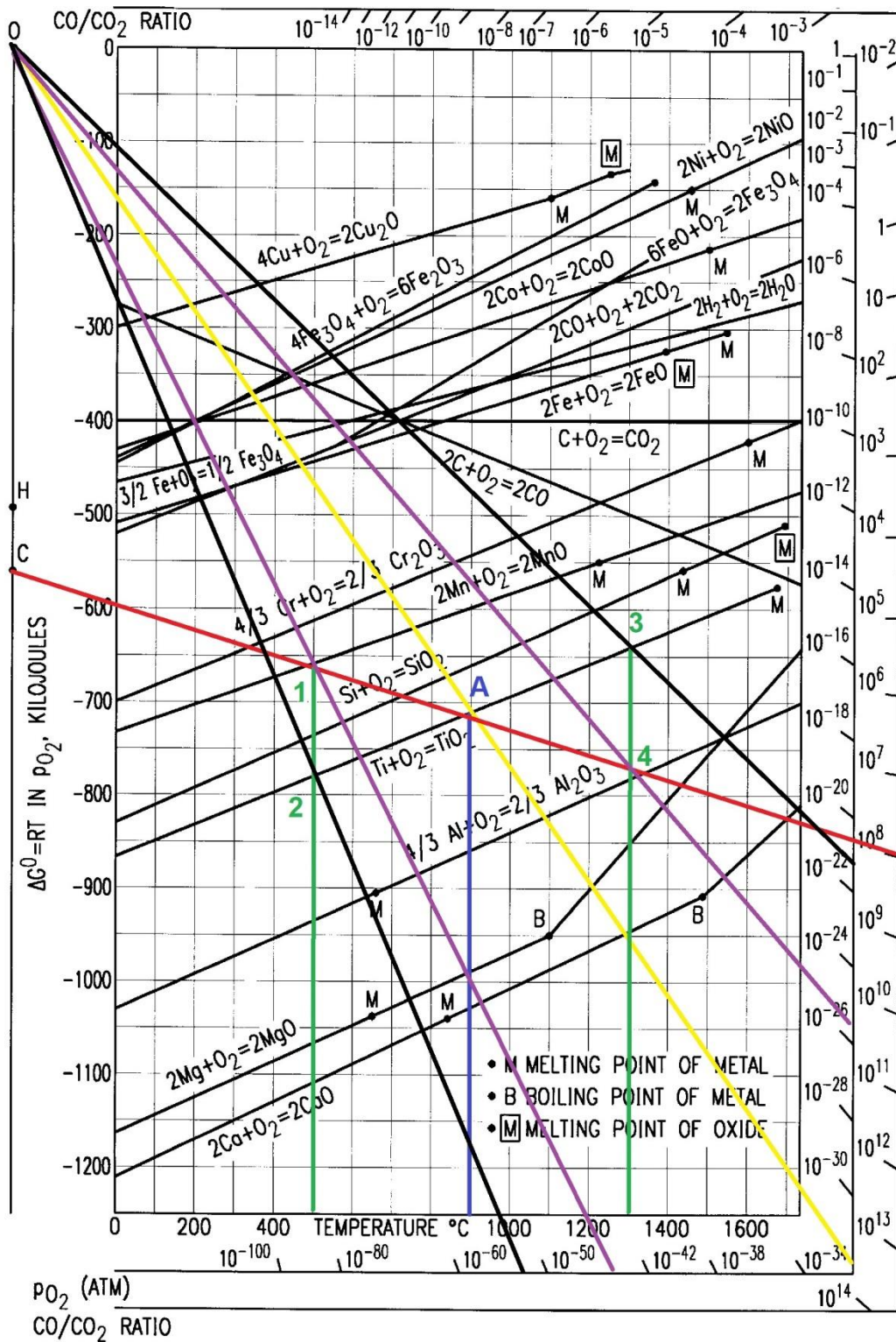


Figura 7. Diagrama de Ellingham para a formação de óxidos.