

Redução com redutores gasosos

A redução com monóxido de carbono e hidrogênio foi discutida nos tópicos anteriores e neste tópico pretende-se utilizar os diagramas $\log(pO_2)$ em função de $1/T$ para que a redução de diferentes óxidos por esses dois reagentes gasosos possa ser discutida. A Figura 1 mostra o diagrama de oxidação para a formação dos óxidos de cobre, ferro e manganês. Como pode ser visto o diagrama para os óxidos de cobre (em azul) e manganês (em preto) são bem comportados enquanto para o óxido de ferro (em vermelho) é mal comportado.

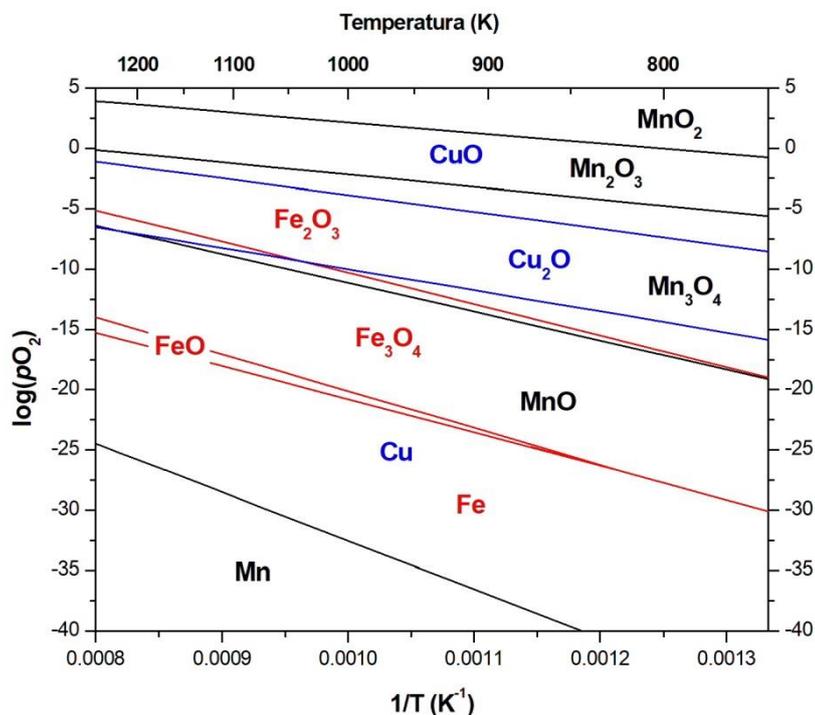


Figura 1. Diagrama de oxidação para os óxidos de ferro (em vermelho), os óxidos de cobre (em azul) e os óxidos de manganês (em preto).

Como discutido, diferentes misturas gasosas podem ser utilizadas para promover a redução das espécies oxidadas ou oxidação das espécies reduzidas mostradas no diagrama da Figura 1. Vale lembrar que isso é feito através do controle indireto da pressão de oxigênio no interior de um forno pela mistura gasosa adicionada. Para misturas com diferentes razões de p_{H_2O}/p_{H_2} a variação na pressão de oxigênio com a temperatura será dada por:



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

$$\log(p_{\text{O}_2}) = 2 \log \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) + \frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{2,303RT} \quad (3)$$

$$\log(p_{\text{O}_2}) = 2 \log \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) - \frac{\Delta S^0}{2,303R} + \frac{\Delta H^0}{2,303RT} \quad (4)$$

A equação (4) mostra que a variação na pressão de oxigênio, imposta por uma mistura gasosa com razão $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ fixa, com o inverso da temperatura será uma reta com coeficiente angular (α) e linear (β) dados pelas equações (5) e (6), respectivamente.

$$\alpha = \frac{\Delta H^0}{2,303R} \quad (5)$$

$$\beta = 2 \log \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) - \frac{\Delta S^0}{2,303R} \quad (6)$$

O mesmo pode ser feito para misturas gasosas com diferentes razões $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$, onde através da equação (7), pode se chegar à equação (8) da mesma forma que se fez para a equação (1).



$$\log(p_{\text{O}_2}) = 2 \log \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right) - \frac{\Delta S^0}{2,303R} + \frac{\Delta H^0}{2,303RT} \quad (8)$$

As Figuras 2 e 3 mostram o mesmo diagrama de oxidação da Figura 1 com as retas representadas pelas equações (4) e (8) (retas verdes tracejadas), respectivamente. Nesse diagrama, a razão dos diferentes constituintes na mistura gasosa é mostrada no eixo y à direita e a pressão de oxigênio exercida pela mistura gasosa pode ser lida no eixo y à esquerda.

Considere um minério constituído por três minerais Fe_2O_3 , CuO e MnO_2 . Esse minério é colocado em um forno à temperatura de 1000K e uma mistura gasosa com razão $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 24$ está passando pelo forno (ponto A – Figura 2). Nessas condições, todos os metais estarão no seu estado mais oxidado como mostra a Figura 1, i.e., Fe_2O_3 , CuO e MnO_2 . Caso o operador do forno altere a razão da mistura gasosa para $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 20$ o MnO_2 será reduzido para Mn_2O_3 , por outro lado, o CuO e o Fe_2O_3 permanecerão em seus maiores estados de oxidação (ponto B). Uma nova alteração na razão da mistura gasosa para $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 4$, vai promover a redução do CuO para Cu^0 , do Mn_2O_3 para MnO e Fe_2O_3 para Fe_3O_4 (ponto D). Finalmente, o ponto F representa uma região onde todos os óxidos seriam completamente reduzidos para seus respectivos metais. É importante destacar que os valores de pressão de O_2 exercidos pela mistura gasosa podem ser lidos no eixo y à esquerda e que esses valores serão sempre maiores que os valores de pressão interna no equilíbrio para os óxidos que a mistura não é capaz de reduzir. Por outro lado, quando a pressão de O_2 gerada pela mistura gasosa é menor que a pressão interna de O_2 para o óxido a espécie reduzida será a forma estável.

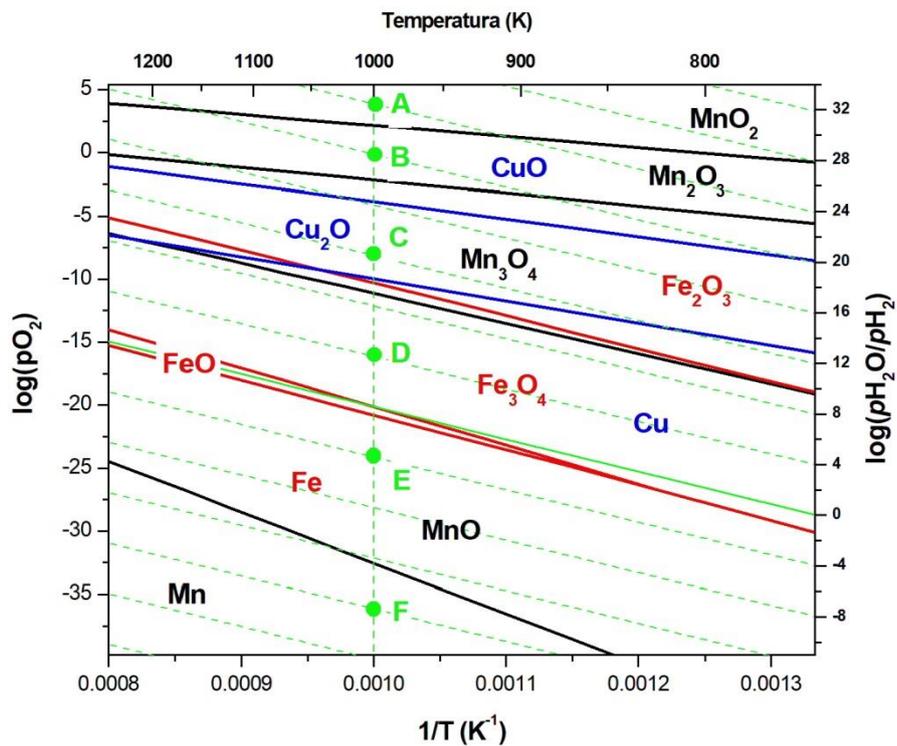


Figura 2. Diagrama de oxidação com eixo y à esquerda representando as diferentes razões pH_2O/pH_2 .

A Figura 3 mostra um diagrama de oxidação com um eixo y à direita mostrando as diferentes razões pCO_2/pCO . Assim como foi feito para a Figura 2 o diagrama da Figura 3 pode ser discutido da mesma forma, porém a mistura gasosa utilizada para a redução e/ou oxidação de uma espécie é uma mistura de CO_2/CO . A Tabela 1 abaixo mostra as espécies que serão estáveis em cada um dos pontos destacados em verde na Figura 3.

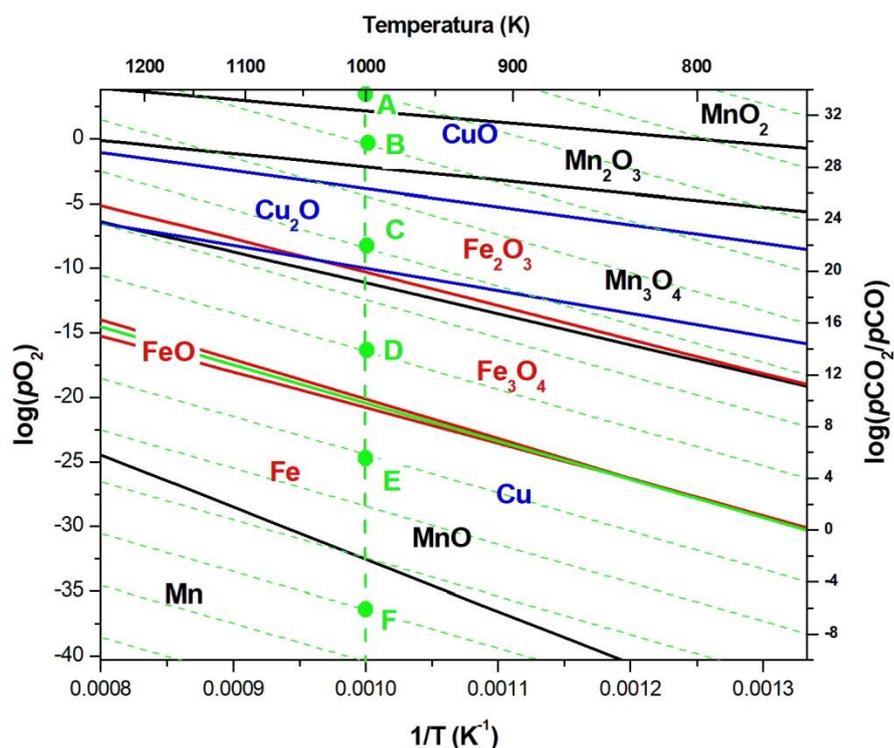


Figura 3. Diagrama de oxidação com eixo y à direita representando as diferentes razões $p\text{CO}_2/p\text{CO}$.

Tabela 1. Espécies estáveis nas diferentes misturas gasosas indicadas nos pontos em verde na Figura 3.

Ponto	Espécies estáveis	$\log(p\text{CO}_2/p\text{CO})$
A	CuO – MnO ₂ – Fe ₂ O ₃	24
B	CuO – Mn ₂ O ₃ – Fe ₂ O ₃	20
C	Cu ₂ O – Mn ₃ O ₄ – Fe ₂ O ₃	12
D	Cu – MnO – Fe ₃ O ₄	4
E	Cu – MnO – Fe	-4
F	Cu – Mn – Fe	-12

Considerações gerais

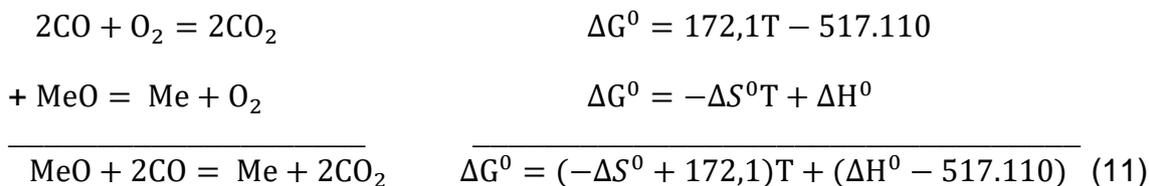
Em muitos textos é possível encontrar a afirmação que o hidrogênio é um agente redutor melhor que o monóxido de carbono em altas temperaturas e que o monóxido de carbono é um agente redutor melhor que o hidrogênio em baixas temperaturas. Nessa seção tentaremos deixar essa afirmação mais clara.

Para exemplificar o que foi dito observe o exemplo abaixo:

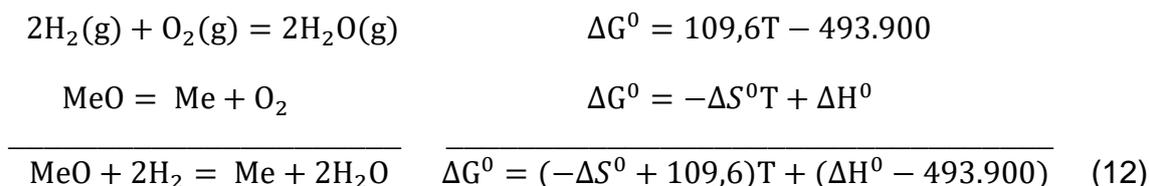


As reações de redução de um óxido metálico por hidrogênio ou monóxido de carbono são dadas pela soma das equações (9) e (10), respectivamente, com o inverso da equação química de formação de um óxido metálico, como mostrado abaixo para um óxido metálico qualquer:

Para o monóxido de carbono,



Para o hidrogênio,



A equação (11) é a equação de uma reta com coeficiente angular (α) e coeficiente linear (β) dados por:

$$\alpha_C = -\Delta S^0 + 172,1 \quad (13)$$

$$\beta_C = (\Delta H^0 - 517.110) \quad (14)$$

A equação (12) é a equação de uma reta com coeficiente angular (α) e coeficiente linear (β) dados por:

$$\alpha_H = -\Delta S^0 + 109,6 \quad (15)$$

$$\beta_H = (\Delta H^0 - 493.900) \quad (16)$$

Comparando os coeficientes lineares e os coeficientes angulares é possível observar que:

$$(-\Delta S^0 + 109,6) < (-\Delta S^0 + 172,1) \quad (17)$$

$$\alpha_H < \alpha_C \quad (18)$$

e

$$(\Delta H^0 - 493.900) > (\Delta H^0 - 517.110) \quad (19)$$

$$\beta_H > \beta_C \quad (20)$$

A Figura 4 abaixo mostra um esboço do diagrama de Ellingham para as reações de redução de um óxido qualquer pelo monóxido de carbono e pelo hidrogênio, equações (11) e (12), respectivamente. Como pode ser visto, a

reação de redução por hidrogênio é mais espontânea em altas temperaturas e, por isso pode-se dizer que esse gás é um melhor redutor em altas temperaturas. A Figura 5 mostra o diagrama de Ellingham para a redução do óxido de ferro (II) para exemplificar o que foi dito.

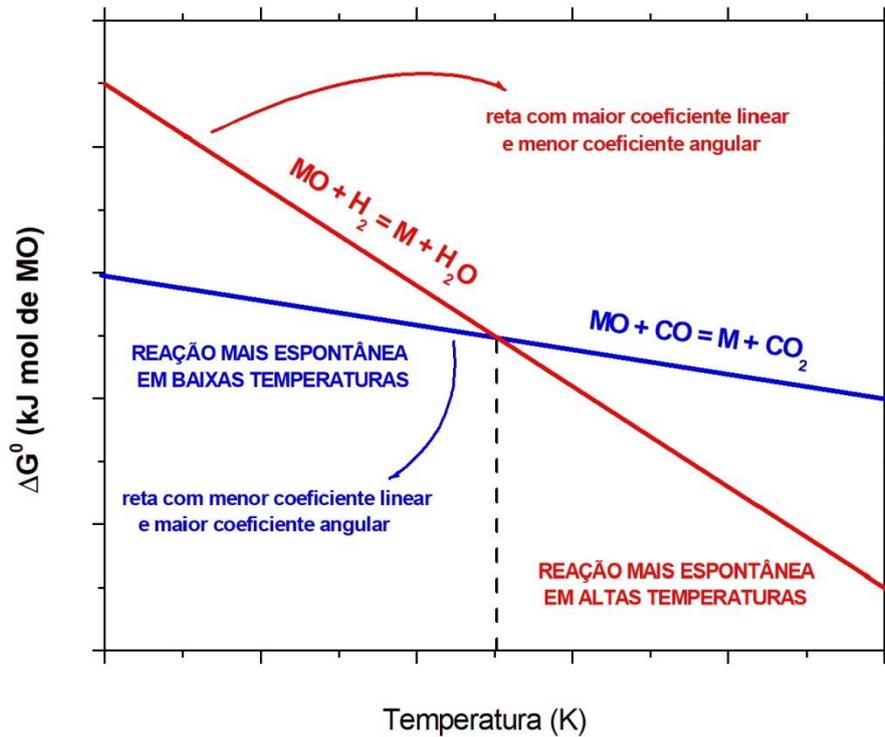


Figura 4. Esboço de um diagrama de Ellingham para as reações de redução de um óxido qualquer pelo CO e pelo H₂.

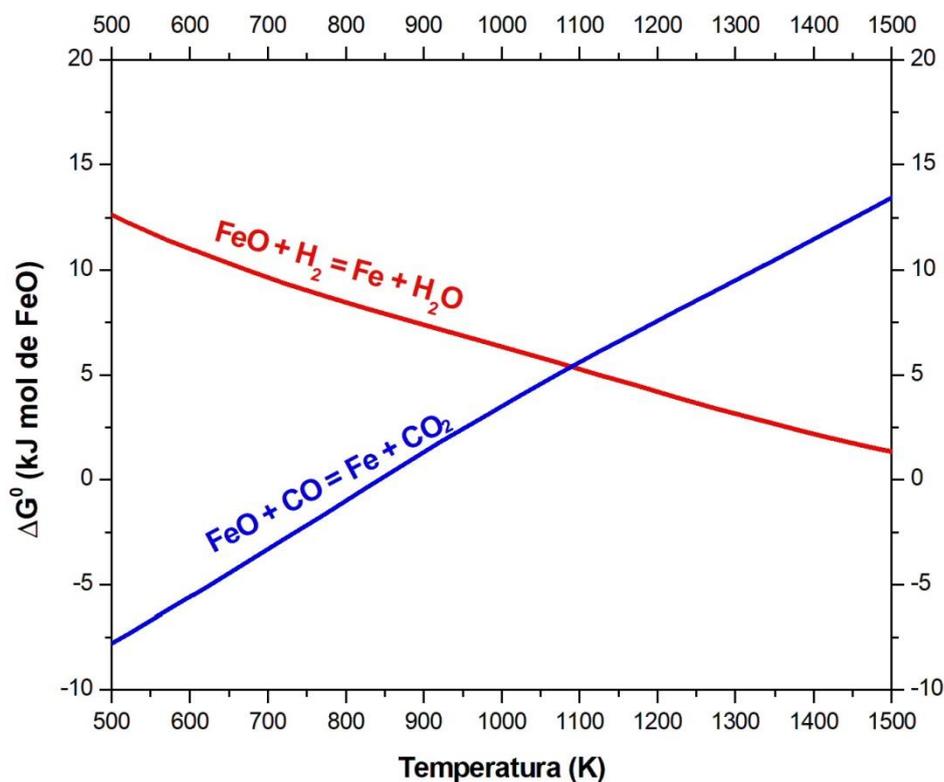


Figura 5. Diagrama de Ellingham para as reações de redução do óxido de ferro (II) pelo CO e pelo H₂.

Qualquer um dos diagramas de redução estudados pode ser utilizado para mostrar que o hidrogênio é um melhor redutor em altas temperaturas que o monóxido de carbono¹. Finalmente, vale destacar que ao afirmarmos que o hidrogênio é um melhor redutor que o monóxido de carbono em altas temperaturas o que queremos dizer é: Para um mesma razão $p\text{CO}_2/p\text{CO} = p\text{H}_2\text{O}/p\text{H}_2$, a mistura gasosa CO_2/CO será mais redutora em baixas temperaturas que a mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. O valor da temperatura para a qual a redução pela mistura $p\text{H}_2\text{O}/p\text{H}_2$ será mais favorável vai depender do óxido metálico analisado.

¹ Apesar das equações terem comparado misturas gasosas nas condições padrão, a afirmação que o hidrogênio é melhor redutor em altas temperaturas que o monóxido de carbono não é válida apenas para o estado padrão.