

Redução de óxidos metálicos

Introdução

A redução de óxidos metálicos é uma operação pirometalúrgica de importância fundamental para os processos metalúrgicos e algumas equações químicas que representam algumas dessas reações são mostradas abaixo:



Observe que nem sempre o objetivo da operação de redução será a obtenção de um metal (equação 3), isto é, muitos óxidos metálicos possuem diferentes estados de oxidação e, as vezes, o objetivo da operação de redução pode ser alterar o estado de oxidação do óxido metálico de forma a viabilizar a sua utilização em uma próxima operação unitária.

Os principais agentes redutores utilizados pela indústria metalúrgica são (i) carbono sólido (coque - C); (ii) monóxido de carbono (CO(g)); (iii) hidrogênio (H₂(g)); (iv) metais com grande afinidade ao oxigênio (ex. Al⁰, Mg⁰, Ca⁰) e (v) hidrocarbonetos (C_nH_m). Vale destacar que a utilização de hidrocarbonetos (óleos e gás natural) consiste em uma “combinação” da redução com CO e hidrogênio uma vez que ao promover a combustão desses reagentes em diferentes condições é possível gerar uma fase gasosa contendo misturas desses dois gases.

A capacidade de um determinado agente redutor promover a redução de um óxido qualquer está relacionada diretamente com a estabilidade do óxido metálico que se deseja reduzir, em outras palavras, pode-se dizer que para reduzir óxidos de metais reativos (óxidos estáveis) um ambiente mais redutor deverá ser obtido. Essa informação pode ser obtida facilmente do diagrama de Ellingham, observe que nos tópicos anteriores a seguinte ordem de estabilidade foi atribuída aos seguintes óxidos:

CaO (mais estável) > MgO > Al₂O₃ > SiO₂ > ZnO > NiO > PtO (menos estável).

Sendo assim, pode-se afirmar que um agente redutor capaz de reduzir o SiO_2 também será capaz de reduzir os óxidos de zinco, níquel e platina. Por outro lado, um agente redutor que não consiga reduzir o óxido de níquel não será capaz de reduzir nenhum dos seguintes óxidos: ZnO , SiO_2 , Al_2O_3 e MgO . Sendo assim, pode-se afirmar que os óxidos situados na parte inferior do diagrama de Ellingham (óxidos estáveis) serão os que precisarão de condições mais redutoras para serem reduzidos e os óxidos situados na parte superior do diagrama de Ellingham (óxidos instáveis) podem ser reduzidos mais facilmente¹.

Finalmente, vale destacar que alguns óxidos metálicos podem ser reduzidos sem a presença de um agente redutor, isto é, o simples aquecimento desses óxidos vai promover a decomposição térmica dos mesmos. Como exemplo, considere os seguintes óxidos metálicos:



A Figura 1 mostra o esboço do diagrama de Ellingham para a reação de formação dos óxidos acima. O diagrama mostra que o óxido mais estável é o óxido de paládio e o menos estável é o óxido de prata, dessa forma, podemos dizer que a prata é mais nobre que o paládio e que é mais “fácil”² reduzir a prata do que reduzir o paládio. Como visto anteriormente, a estabilidade dos óxidos metálicos diminui à medida que se aumenta a temperatura, observe que é possível determinar a temperatura a partir da qual a reação de formação desses óxidos deixa de ser termodinamicamente favorável igualando os valores de ΔG^0 a zero nas equações (7), (8) e (9), como é mostrado abaixo:

Para a prata:

$$\Delta G^0 = 115,9T - 53.981 = 0$$

$$115,9T = 53981$$

$$T = 465,75K$$

Para a platina:

¹ Lembre-se que óxidos estáveis são óxidos de metais reativos e óxidos instáveis são óxidos de metais nobres.

² A prata será reduzida em menor temperatura. A palavra fácil foi utilizada com a intensão de mostrar ao estudante que realizar uma operação em temperaturas mais baixas é, normalmente, mais fácil.

$$\Delta G^0 = 159,2T - 135.280 = 0$$

$$159,2T = 135.280$$

$$T = 849,74K$$

Para o paládio:

$$\Delta G^0 = 210,8T - 229.690 = 0$$

$$210,8T = 229.690$$

$$T = 1.089,61K$$

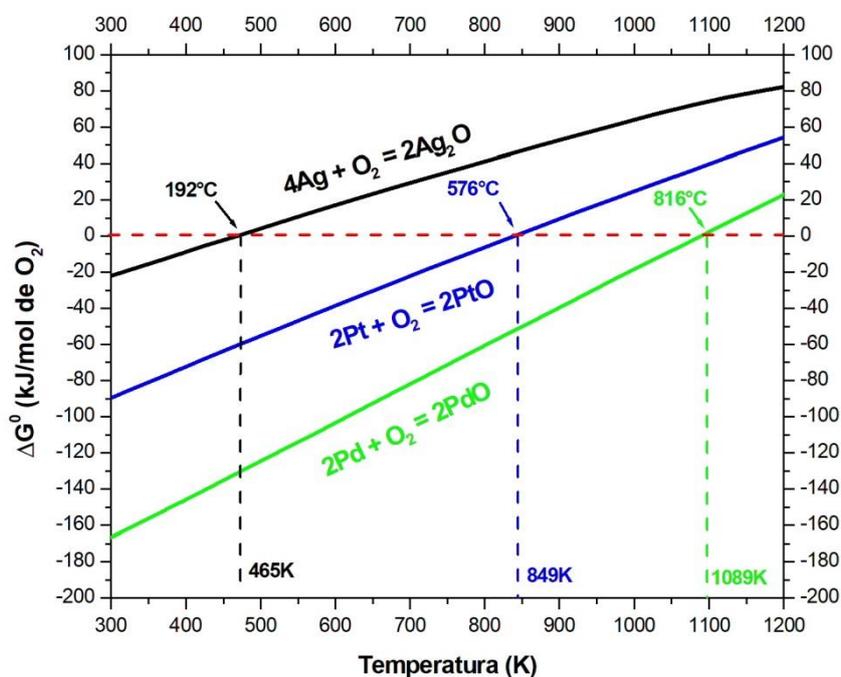


Figura 1. Diagrama de Ellingham para as reações de formação de PtO, Ag₂O e PdO.

Os valores de temperatura a partir dos quais as reações de formação dos óxidos deixam de ser espontâneas são destacados na Figura 1. Observe que é possível calcular a pressão interna de O₂ para os diferentes óxidos nas temperaturas destacadas na Figura 1, isso pode ser feito da seguinte forma:

Para a prata:

$$\Delta G^0 = 115,9T - 53.981 = -2,303RT \log \left(\frac{1}{p_{O_2}} \right) = 0$$

$$-2,303 \times 8,314 \times (465) \log\left(\frac{1}{pO_2}\right) = 0$$

$$\log(pO_2) = 0$$

$$pO_2 = 1$$

Para a platina:

$$\Delta G^0 = 159,2T - 135.280 = -2,303RT \log\left(\frac{1}{pO_2}\right) = 0$$

$$-2,303 \times 8,314 \times (849) \log\left(\frac{1}{pO_2}\right) = 0$$

$$\log(pO_2) = 0$$

$$pO_2 = 1$$

Para o paládio:

$$\Delta G^0 = 210,8T - 229.690 = -2,303RT \log\left(\frac{1}{pO_2}\right) = 0$$

$$-2,303 \times 8,314 \times (1089) \log\left(\frac{1}{pO_2}\right) = 0$$

$$\log(pO_2) = 0$$

$$pO_2 = 1$$

Os valores calculados acima mostram que na temperatura de decomposição térmica, a pressão interna de O₂ é de 1atm. Caso o estudante calcule o valor de pressão interna para um dos óxidos em temperaturas inferiores à temperatura de decomposição térmica, os valores encontrados serão sempre menores que 1atm, observe que à medida que a temperatura tende à temperatura de decomposição térmica os valores de pressão interna de O₂ tendem a 1 atm. Para valores de temperatura maiores que a temperatura de decomposição, os valores calculados de pressão interna de oxigênio serão sempre maiores que 1 atm. Lembre-se que o diagrama de Ellingham mostra os valores de energia livre de Gibbs padrão e a condição padrão é de pressão “externa” de O₂ igual a 1 atm e, por isso, quando a pressão interna de O₂ se iguala à pressão externa o óxido começa a se decompor. A seguinte regra é sempre válida:

Para valores de pressão interna de O_2 maiores que a pressão externa de O_2 a decomposição do óxido será espontânea. Para valores de pressão interna de O_2 menores que a pressão externa de O_2 a decomposição do óxido não será espontânea.

Observe que é possível promover a decomposição (redução) de um óxido metálico alterando a pressão interna de O_2 (Isso só pode ser feito aumentando a temperatura do sistema) e/ou alterando a pressão externa de O_2 (como exemplo utilização de vácuo).

Uma visão geral da redução de óxidos metálico

Seja M um metal qualquer e MO o seu óxido, suponha que uma quantidade desse óxido foi colocada dentro de um recipiente fechado, a temperatura T, e que uma bomba de vácuo foi ligada ao sistema de forma a promover uma pressão dentro do recipiente de 0 atm, a Figura (a) abaixo ilustra a condição hipotética aqui descrita.

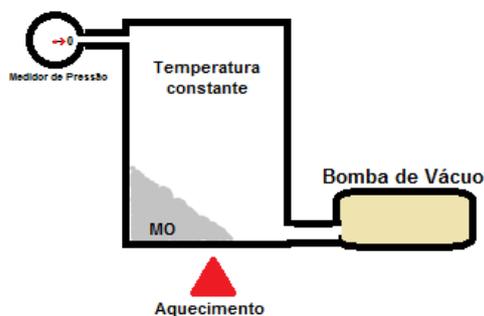
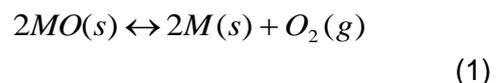


Figura (a). Experimento de redução.

Quando o medidor de pressão indicar uma pressão de 0 atm, a bomba de vácuo é desligada e um sistema fecha automaticamente o conector entre a bomba e o recipiente. Após o fechamento da bomba de vácuo, espera-se o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio. O experimento hipotético criado acima poderia ser construído se as melhores bombas de vácuo disponíveis no mercado não fossem capazes de fazer

vácuo de no máximo 10^{-15} atm, isto é, não podemos construir um sistema onde trabalhamos com vácuo de 0 atm.

A seguinte equação química representa o equilíbrio químico que será alcançado pelo sistema acima:



A equação mostra que quando o sistema entrar em equilíbrio, uma quantidade do óxido vai ser decomposta em metal (M) e oxigênio (O_2). Sendo assim, a pressão no medidor de pressão (manômetro) aumentará devido à formação de O_2 e a quantidade de óxido presente dentro do recipiente diminuirá. Observe que, se a bomba for mantida ligada, isto é, se um vácuo de 0 atm fosse mantido dentro do recipiente, o metal seria reduzido pois o equilíbrio dado pela equação 1 nunca seria alcançado, isto é, qualquer oxigênio gerado pela decomposição do óxido seria removido do sistema pela bomba (Destaca-se aqui que para que isso ocorra deve-se assumir que a velocidade (cinética) de decomposição térmica do óxido é infinitamente maior que a velocidade que o produto da decomposição térmica (O_2) é removido do sistema).

Pode-se chegar às seguintes conclusões:

- 1) Assumindo que o sistema atingiu o equilíbrio. Quando colocamos um óxido metálico em um recipiente mantido a vácuo absoluto e a uma temperatura qualquer (a bomba de vácuo deve ser desligada após a pressão interna do recipiente atingir 0 atm). No equilíbrio, teremos dentro do recipiente M, O₂ e MO.
- 2) Caso a bomba de vácuo não seja desligada, o equilíbrio representado pela equação 1 nunca será atingido e o óxido metálico será reduzido.

Deve estar claro para o estudante que a pressão de O₂ que será alcançada pelo sistema no equilíbrio vai depender do óxido metálico que estamos interessados em reduzir e da temperatura do sistema (Lembre-se da constante de equilíbrio!), esse valor de pressão que estamos denominando de pressão interna de O₂.

Como exemplo, a pressão no medidor para o óxido de cobre (CuO) a 600°C e 700°C será de $1,6 \times 10^{-9}$ atm e $2,3 \times 10^{-7}$ atm, respectivamente. Para o óxido de alumínio (Al₂O₃) a pressão medida será de $\approx 10^{-56}$ atm e 10^{-49} atm a 600°C e 700°C, respectivamente. Observe que a equação 1, no equilíbrio, vai estar mais deslocada para a direita para o CuO do que para o Al₂O₃, isto equivale a dizer que o óxido de alumínio é mais estável que o óxido de cobre ou o cobre metálico é mais estável que o alumínio metálico. Observe também que maiores temperaturas implicam em maiores pressões de O₂, isso equivale a dizer

que a equação 1 estará mais deslocada para a direita, ou seja, óxidos metálicos são menos estáveis em altas temperaturas. Essa pressão de equilíbrio gerada pela decomposição do óxido será chamada de pressão interna de oxigênio para diferenciá-la da pressão imposta (pressão externa) (0 atm no caso). Caso o experimento fosse realizado ao nível do mar e sem a bomba de vácuo, a pressão imposta (pressão externa) seria de 0,2 atm de O₂ (Considere que a atmosfera contém 20% de oxigênio). O diagrama de Ellingham é construído considerando uma pressão externa (imposta) de 1atm. É como se, ao nível do mar, um cilindro de O₂ puro fosse colocado no lugar da bomba de vácuo e o manômetro fosse removido (verificar Figura (a) do experimento), nesse caso teríamos uma pressão externa de 1atm de O₂.

Sendo assim, fazemos a seguinte definição:

PARA QUE UM ÓXIDO METÁLICO SEJA REDUZIDO, A PRESSÃO EXTERNA DE O₂ DEVE SER MENOR QUE A PRESSÃO INTERNA DE O₂ DO ÓXIDO METÁLICO.

Como pode ser visto, os valores de pressão de O₂ no equilíbrio gerados pelos óxidos são muito baixos e, por isso, para o caso do alumínio a 600°C precisaríamos de bombas que fizessem vácuos menores que 10^{-56} atm e, além disso, o equilíbrio se encontra tão deslocado para a esquerda que, mesmo para uma pequena quantidade de óxido metálico (alguns gramas) e um pequeno volume de reator, a quantidade de oxigênio na fase gasosa seria tão pequena que a redução de toda a amostra demoraria milhares de

anos para ocorrer (Considerando que o equilíbrio seja atingido instantaneamente).

Os óxidos de Ag, Pt e Pd são óxidos instáveis e, por isso, para temperaturas relativamente baixas ($T < 1000^\circ\text{C}$) a pressão interna dos mesmos atinge valores maiores que 1 atm e, conseqüentemente, os elementos metálicos podem ser obtidos de forma relativamente simples. No entanto, para um grande número de óxidos metálicos a pressão interna de O_2 é muito pequena mesmo em temperaturas tão elevadas quanto 1500°C (Verifique os valores para os óxidos de Ti, Al e Sn no diagrama de Ellingham ou de oxidação discutidos anteriormente). Sendo assim, para promover a decomposição (redução) desses óxidos além de utilizar-se de altas temperaturas, torna-se necessária a redução da pressão externa de O_2 . Como discutido acima, uma possível solução seria a remoção do O_2 presente dentro do reator de forma mecânica (bomba de vácuo muito eficiente!) o que teoricamente funcionaria caso existisse alguma tecnologia barata capaz de produzir vácuo da ordem de 10^{-40} em escala industrial. Sendo assim, a tecnologia disponível consiste na utilização de “vácuos químicos”, i. e., a pressão de oxigênio externa pode ser reduzida adicionando ao sistema um reagente químico tão avido pelo oxigênio que a pressão externa de O_2 dentro do reator será reduzida à valores baixos o suficiente para promover a redução do óxido. Como já citado anteriormente, os principais agentes redutores utilizados são o C, CO, H_2 e metais muito reativos. De acordo com o agente redutor empregado, a operação pirometalúrgica de redução vai receber diferentes nomes como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Principais agentes redutores utilizados para a redução de óxidos metálicos.

Tipo de Redutor	Nome da Redução	Exemplo
C(s)	Redução carbotérmica	$\text{SnO}_2 + \text{C} = \text{Sn} + \text{CO}_2$
$\text{H}_2(\text{g})$	Redução com H_2	$\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$
CO(g)	Redução com CO	$\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$
Metal(s)	Redução metalotérmica	$3/5\text{Ta}_2\text{O}_5 + 2\text{Al} = 6/5\text{Ta} + \text{Al}_2\text{O}_3$

Serão estudados nos seguintes tópicos as vantagens e desvantagens de se utilizar cada um dos agentes redutores descritos acima bem como as condições de temperatura e pressão necessárias para que a redução seja espontânea. Para isso, o diagrama de Ellingham e o diagrama de oxidação tornam-se ferramentas fundamentais para a abordagem do tema.