

Redução de Óxidos

Um grande número de metais são produzidos a partir de óxidos (Fe, Mn, Cr, Sn)

Obtenção por simples decomposição térmica:



Outros: PtO , $T > 500^\circ\text{C}$; PdO , $T > 900^\circ\text{C}$

Todos os outros óxidos são convertidos através do uso de um agente redutor

Redutores mais empregados: C, CO, H_2

Termodinâmica da redução de óxidos

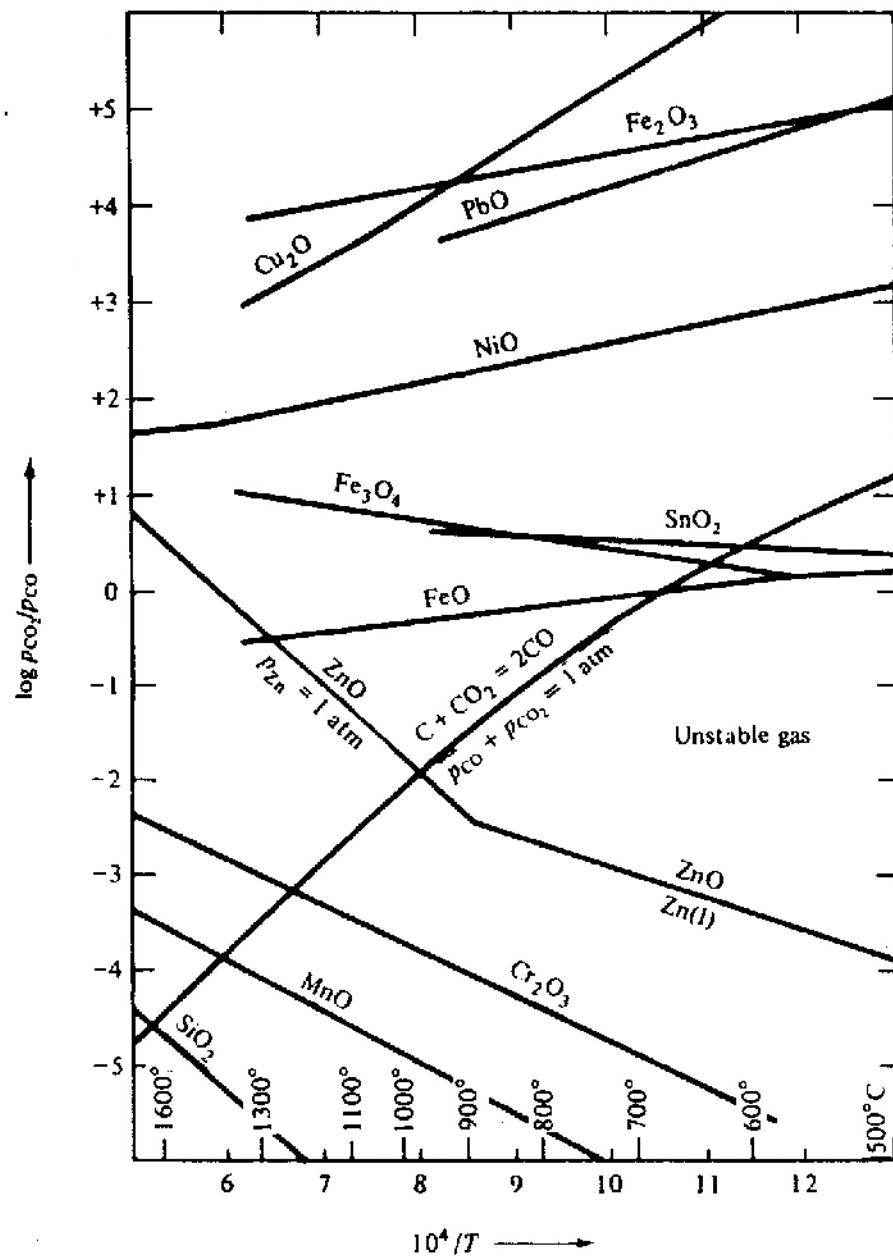
Como em qualquer reação metalúrgica, a redução com carbono e monóxido de carbono é governada pelas condições de equilíbrio químico e cinética de reação.



$$(\Delta G^\circ) = f(T)$$

$$K_{\text{eq}} = f(\Delta G^\circ)$$

$$K_{\text{eq}} = p\text{CO}_2/p\text{CO} = f(T)$$



$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$

$p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} \sim 10^5$

MnO/Mn

$p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} \sim 10^{-5}$

Reação de Boudouard



$$p\text{CO}_2/p\text{CO} = p\text{CO}/K$$

$$p\text{CO}_2/p\text{CO} = f(K, p_{\text{total}})$$

$$P_{\text{total}} = p\text{CO} + p\text{CO}_2$$

Na figura anterior, a razão $p\text{CO}/p\text{CO}_2$ é plotada para uma pressão total igual a 1 atm

Para a redução de óxidos com CO, na ausência de carbono sólido, nós podemos desconsiderar a curva para a reação de Boudouard. Neste caso, a redução do óxido ocorre quando a razão P_{CO_2}/p_{CO} na atmosfera é menor que aquela ditada pelo equilíbrio.

Se o carbono sólido estiver presente na mistura reacional, as reações:



ocorrem simultaneamente.

O equilíbrio simultâneo entre MeO, Me, C ocorrerá onde as curvas para as duas reações se interceptam.

Pergunta: Como se desloca a curva referente a $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ com o aumento ou a diminuição da pressão total ?

Ex. $\text{SnO}_2/\text{Sn}/\text{C}$

$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$

$T = 610^\circ\text{C}$

$p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} \sim 3$

Ex. $\text{MnO}/\text{Mn}/\text{C}$

$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$

$T = 1500^\circ\text{C}$

$p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} \sim 10^{-4}$

Se a reação ocorre acima da temperatura de equilíbrio, a composição da mistura gasosa resultante terá um valor intermediário entre aqueles para as reações (1) e (2), mais próximo do valor da reação de maior cinética

Metais relativamente nobres



Metais menos nobres:

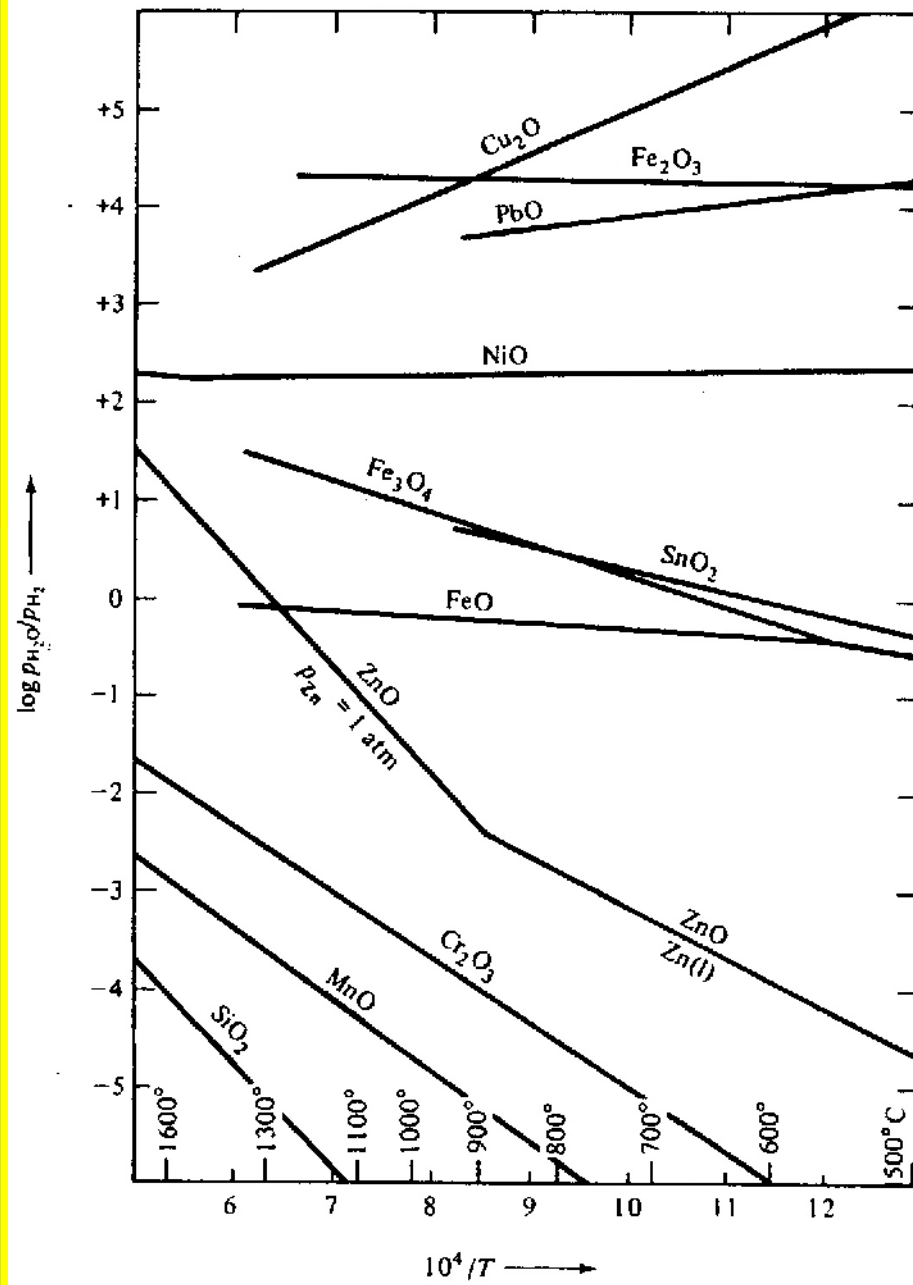


Assim, a redução de praticamente todos os óxidos com o carbono é endotérmica e a entalpia da reação de redução aumenta com o aumento da estabilidade do óxido. A redução de óxidos estáveis com o carbono requer não somente uma alta temperatura, mas também uma grande quantidade de calor naquela temperatura.

Redução com o hidrogênio

O hidrogênio é de menor importância industrial na redução de óxidos que o C, CO, mas pode ser usado sob certas condições especiais.

A reação $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ é menos exotérmica que a reação $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$. Assim, a redução de MeO com H_2 é menos exotérmica que a correspondente reação com o CO. Isto implica que H_2 é melhor redutor que o CO a altas temperaturas, o inverso ocorrendo para baixas temperaturas



Cuidados:



CH_4 melhor redutor que CO/H_2 ?

$T > 500^\circ\text{C}$ o CH_4 se decompõe em $\text{C} + \text{H}_2$

$\text{MeO} + 2\text{C} \rightleftharpoons \text{MeC} + \text{CO}$ (Se o metal é um forte formador de carbetos)

Aplicação: redução de MoO_3/WO_3 . Porque MoO_3 é reduzido para MoO_2 para então ser reduzido a Mo ?

Outros agentes redutores: Al, Si, Mg, Ca

Nas reduções aluminotérmicas de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ o calor da reação é suficiente para atingir produtos acima de 2000°C , o que é necessário para fundir os produtos completamente. Em alguns casos, material frio ou inerte precisa ser adicionado para evitar superaquecimento.