

# Oxirredução

13/07/2022

# Equação de Nernst

- Relaciona o potencial de uma pilha com as concentrações dos produtos e dos reagentes (ou de um eletrodo com as concentrações das formas oxidada e reduzida).
- O potencial padrão,  $E^\circ$ , indica o potencial quando as concentrações das espécies oxidada e reduzida são iguais a  $1 \text{ mol L}^{-1}$  ou  $1 \text{ atm}$  (no caso dos gases).
- O potencial padrão pode ser calculado pela Energias Livres de Gibbs dos reagentes e produtos da reação de redução.



$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b}$$

# Equação de Nernst

$$\Delta_r G = -nFE \qquad \Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ_{\text{produtos}} - \Delta_f G^\circ_{\text{reagentes}}$$

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln \frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b}$$

$$F = 9,64853 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} RT/F &= 8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298,15 \text{ K} / 9,64853 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1} \\ RT/F &= 0,025693 \text{ V} \end{aligned}$$

# Equação de Nernst

Considerando-se uma meia-reação de redução, teremos o potencial do eletrodo relativo a essa meia-reação.



No equilíbrio

$$K = \frac{[\text{Red}]^a}{[\text{Ox}]^b}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$$

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

Fora do equilíbrio

$$Q = \frac{[\text{Red}]^a}{[\text{Ox}]^b}$$

$$\Delta_r G = -RT \ln Q$$

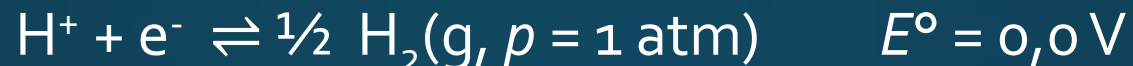
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^a}{[\text{Ox}]^b}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

# Equação de Nernst

Por definição,  $E^\circ$  do eletrodo de hidrogênio é igual a zero.

Em  $\text{pH} = 0$  ( $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) teremos



$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{p(\text{H}_2)^{0,5}}{[\text{H}^+]}$$

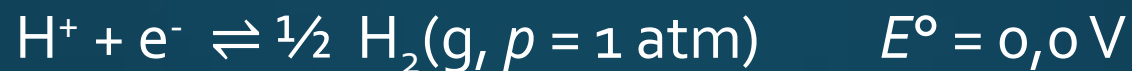
$$RT/F = 0,025693 \text{ V}$$

$$E = 0,0 - \frac{0,025693}{1} \ln \frac{(1)^{0,5}}{(1)}$$

$$E = 0,0 \text{ V}$$

# Equação de Nernst

- Em pH = 7,  $[H^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$



$$E = 0,0 - \frac{0,025693}{1} \ln \frac{(1)^{0,5}}{(1 \times 10^{-7})}$$

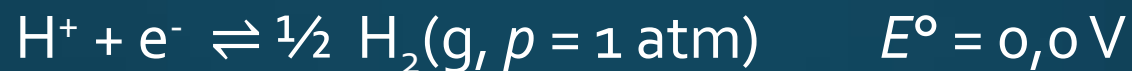
$$RT/F = 0,025693 \text{ V}$$

$$E = 0,0 - \frac{0,025693}{1} \ln (1 \times 10^7)$$

$$E = -0,414 \text{ V}$$

# Equação de Nernst

- Em pH = 14 ( $[H^+] = 1 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$ )



$$E = 0,0 - \frac{0,025693}{1} \ln \frac{(1)^{0,5}}{(1 \times 10^{-14})}$$

$$RT/F = 0,025693 \text{ V}$$

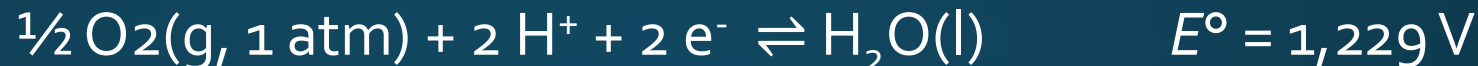
$$E = 0,0 - \frac{0,025693}{1} \ln (1 \times 10^{14})$$

$$E = -0,828 \text{ V}$$

# Equação de Nernst

O  $E^\circ$  do eletrodo de oxigênio é igual a 1,229 V

Em pH = 0 ( $[H^+] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ )



$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{p(\text{O}_2)^{0,5} [\text{H}^+]^2}$$

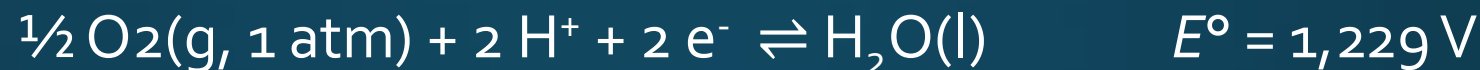
$$RT/F = 0,025693 \text{ V}$$

$$E = 1,229 - \frac{0,025693}{2} \ln \frac{(1)}{(1)^{0,5} (1)^2}$$

$$E = 1,229 \text{ V}$$

# Equação de Nernst

- Em pH = 14 ( $[H^+] = 1 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$ )



$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{p(\text{O}_2)^{0,5} [\text{H}^+]^2}$$

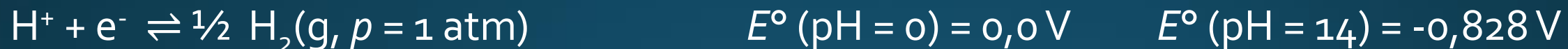
$$RT/F = 0,025693 \text{ V}$$

$$E = 1,229 - \frac{0,025693}{2} \ln \frac{(1)}{(1)^{0,5} (1 \times 10^{-14})^2}$$

$$E = 0,401 \text{ V}$$

# Equação de Nernst

Os valores desses potenciais determinam a estabilidade das espécies em água



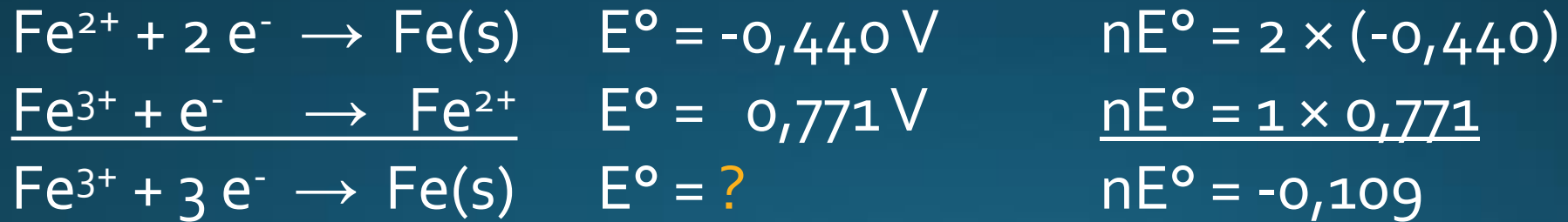
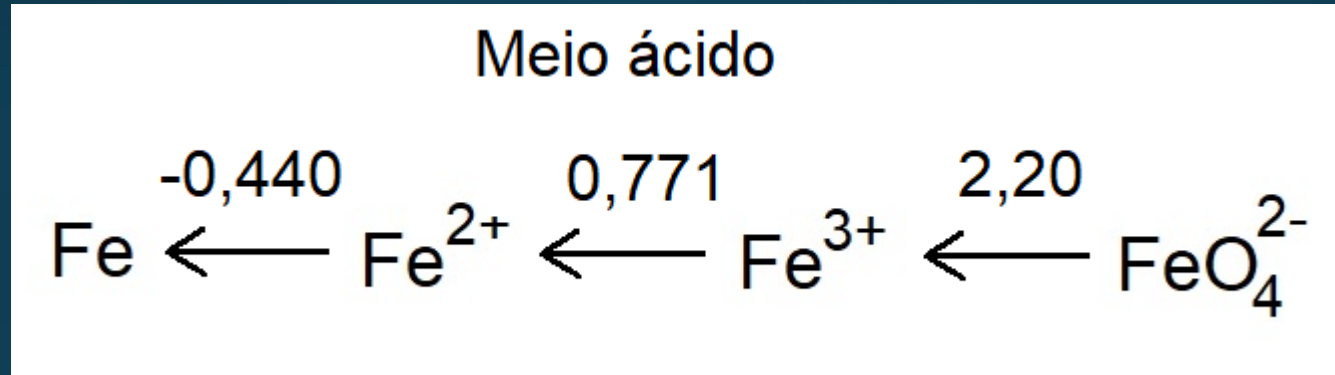
Essas são as linhas que aparecem nos diagramas de Pourbaix.

Link para Tabela de potenciais de redução: [https://en.wikipedia.org/wiki/Standard\\_electrode\\_potential\\_\(data\\_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_(data_page))

# Diagramas de Latimer

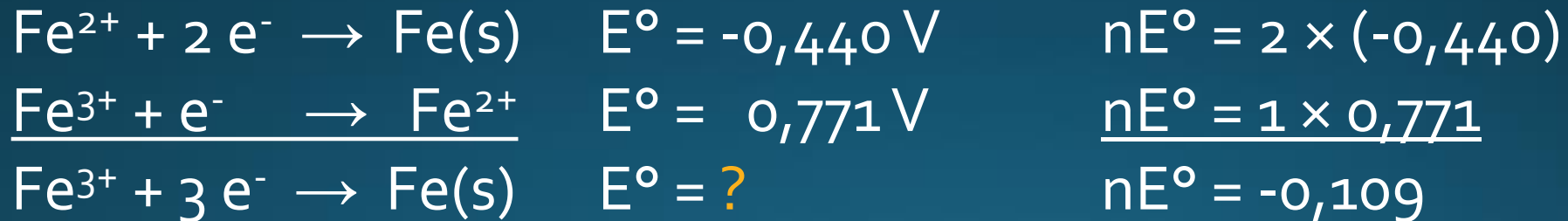
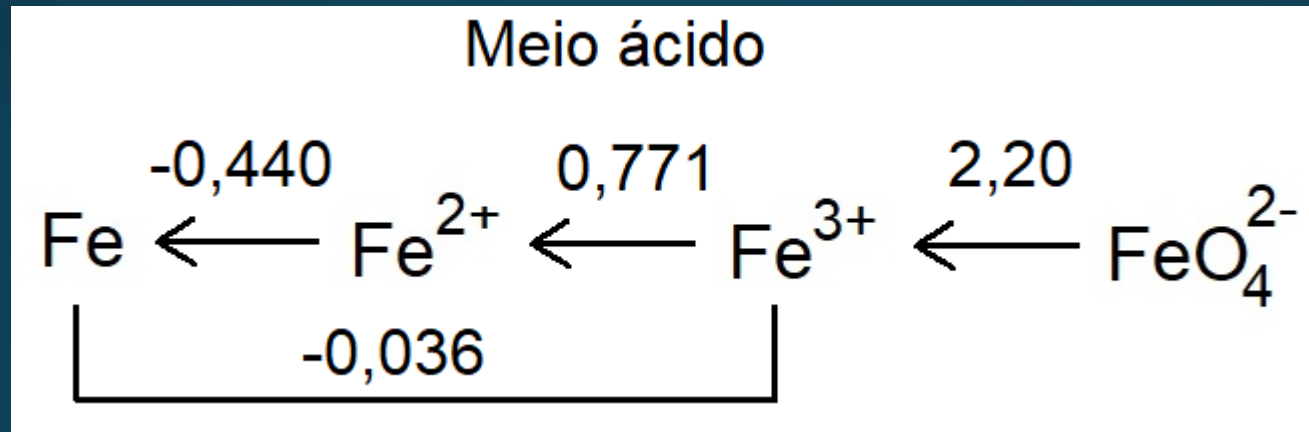
WELLER, M.T.; OVERTON, T.L.; ROURKE, J.P.; ARMSTRONG, F.A.; Química Inorgânica, 6a. ed., Bookman, 2017. Capítulo 5.12, pgs. 171 - 173

# Diagramas de Latimer



$$E^\circ = -0,109/3 = -0,036 \text{ V}$$

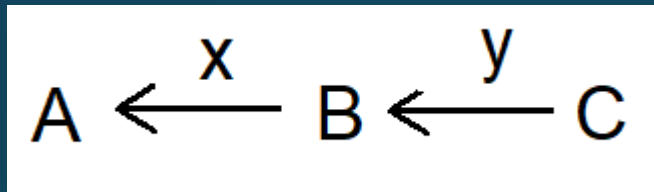
# Diagramas de Latimer



$$E^\circ = -0,109/3 = -0,036 \text{ V}$$

# Diagramas de Latimer

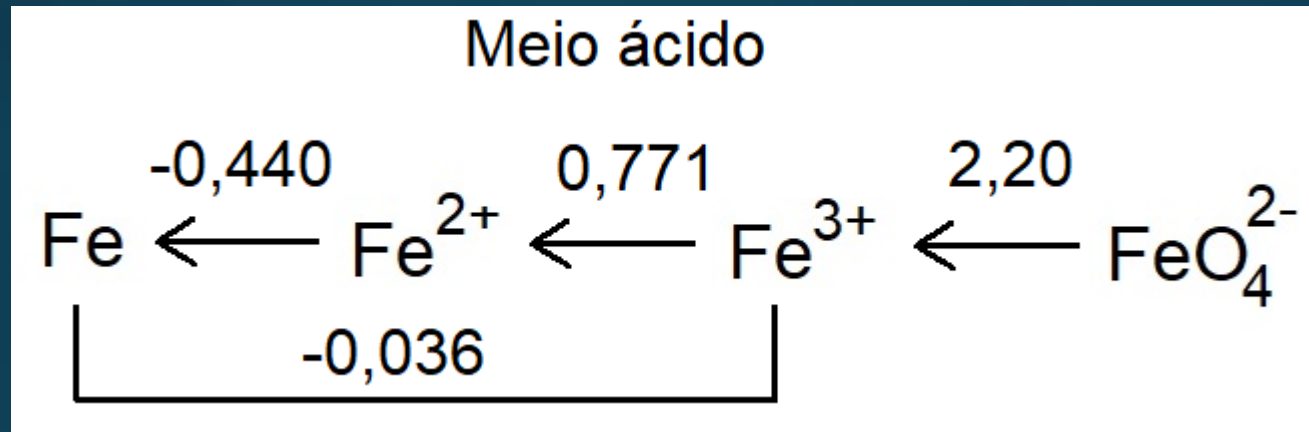
Determinando as espécies estáveis e instáveis



$x > y \Rightarrow B$  é instável quanto ao desproporcionamento em  $A + C$

$x < y \Rightarrow B$  é estável, podendo se formar pelo comproporcionamento de  $A + C$

# Diagramas de Latimer



$\text{Fe}^{2+}$  é estável em meio ácido, sendo formado pela reação



$\text{Fe}^{3+}$  é estável, mas somente na ausência de  $\text{Fe}^{\circ}$

# Diagramas de Latimer

Meio alcalino (pH = 14)

Em meio alcalino algumas espécies convertem-se em hidróxidos, óxidos ou óxidos hidratados e os potenciais de redução se alteram.



|                                           |        |          |        |
|-------------------------------------------|--------|----------|--------|
| $\Delta_f G^{\circ}/(\text{kJ mol}^{-1})$ | -78,87 | -157,293 | -486,6 |
|-------------------------------------------|--------|----------|--------|

$$\Delta_r G^{\circ} = -486,6 - (-78,87 - 157,293 \times 2) = -93,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

# Diagramas de Latimer

Atribuindo um potencial

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$$

$n = ?$  (assume-se igual a 1)

$$F = 9,64853 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

$$E^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{F} = -\frac{-93,1 \times 1000}{9,64853 \times 10^4} = 0,965 \text{ V}$$



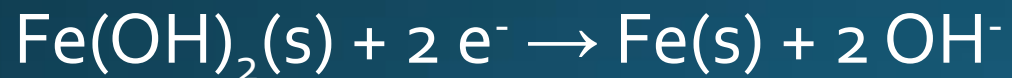
$$E^\circ = -0,440 \text{ V}$$

$$nE^\circ = 2 \times (-0,440)$$



$$E^\circ = -0,965 \text{ V}^*$$

$$\underline{nE^\circ = 1 \times (-0,965)}$$



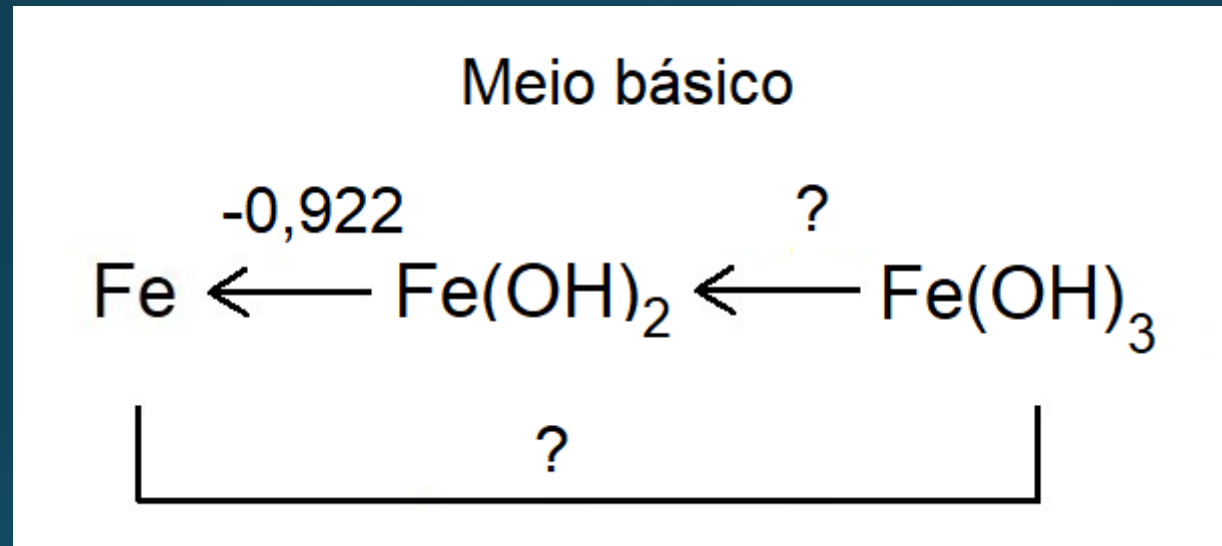
$$E^\circ = ?$$

$$nE^\circ = -1,845$$

$$E^\circ = -1,845/2 = -0,922 \text{ V}$$

\*O sinal foi invertido pois foi considerada a reação reversa

# Diagramas de Latimer



# Diagramas de Latimer

Meio alcalino (pH = 14)

Considerando o  $\text{Fe}^{3+}$  como  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$



|                                           |      |          |        |
|-------------------------------------------|------|----------|--------|
| $\Delta_f G^{\circ}/(\text{kJ mol}^{-1})$ | -4,6 | -157,293 | -696,6 |
|-------------------------------------------|------|----------|--------|

$$\Delta_r G^{\circ} = -696,6 - (-4,6 - 157,293 \times 3) = -220,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

# Diagramas de Latimer

Atribuindo um potencial

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$$

$n = ?$  (assume-se igual a 1)

$$F = 9,64853 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

$$E^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{F} = -\frac{-220,1 \times 1000}{9,64853 \times 10^4} = 2,281 \text{ V}$$



$$E^\circ = -0,036 \text{ V}$$

$$nE^\circ = 3 \times (-0,036)$$



$$E^\circ = -2,281 \text{ V}^*$$

$$\underline{nE^\circ = 1 \times (-2,281)}$$



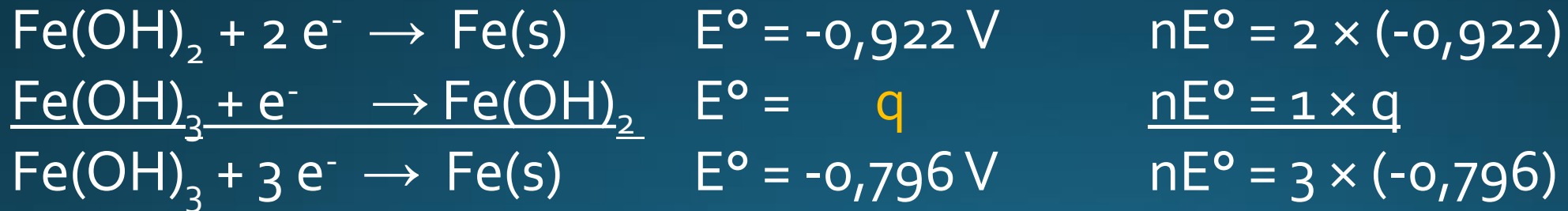
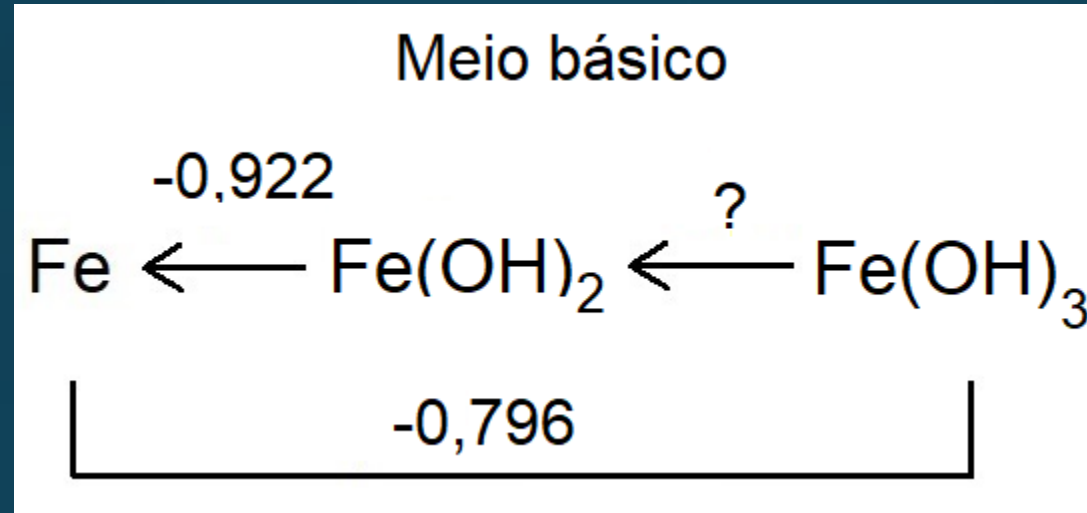
$$E^\circ = ?$$

$$nE^\circ = -2,389$$

$$E^\circ = -2,389/3 = -0,796 \text{ V}$$

\*O sinal foi invertido pois foi considerada a reação reversa

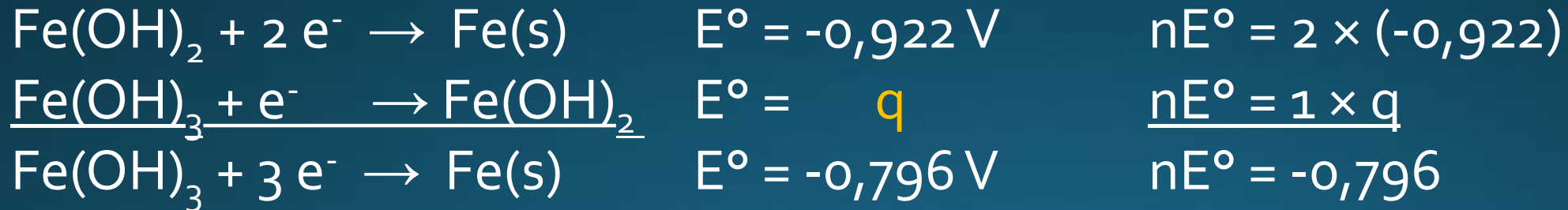
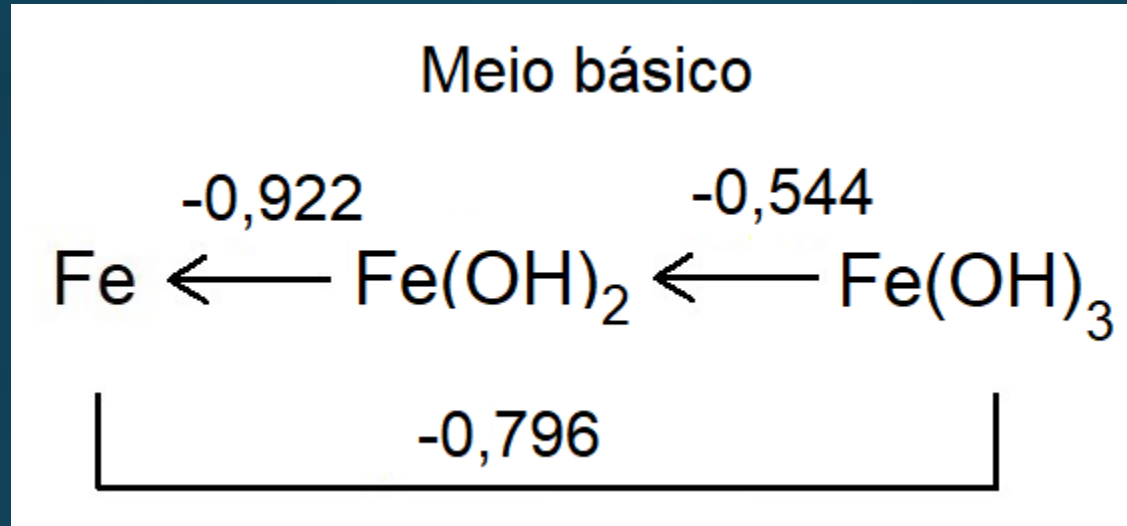
# Diagramas de Latimer



$$3 \times (-0,796) = 2 \times (-0,922) + q$$

$$q = 3 \times (-0,796) - 2 \times (-0,922) = -0,544 \text{ V}$$

# Diagramas de Latimer

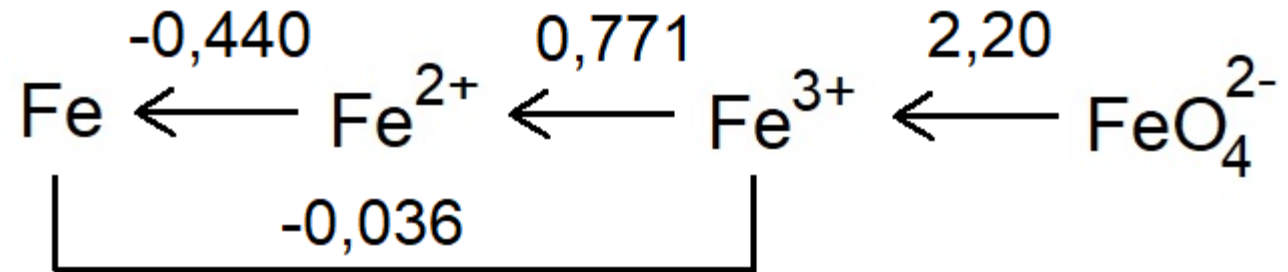


$$-0,796 \times 3 = 2 \times (-0,922) + q$$

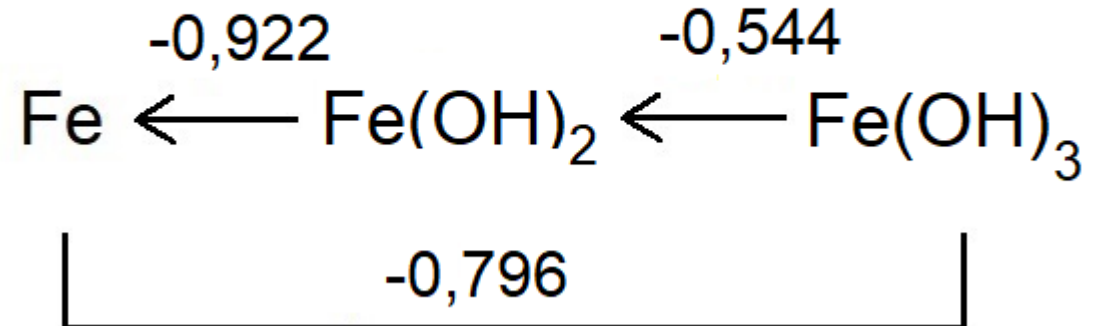
$$q = -0,796 \times 3 - 2 \times (-0,922) = -0,544 \text{ V}$$

# Diagramas de Latimer

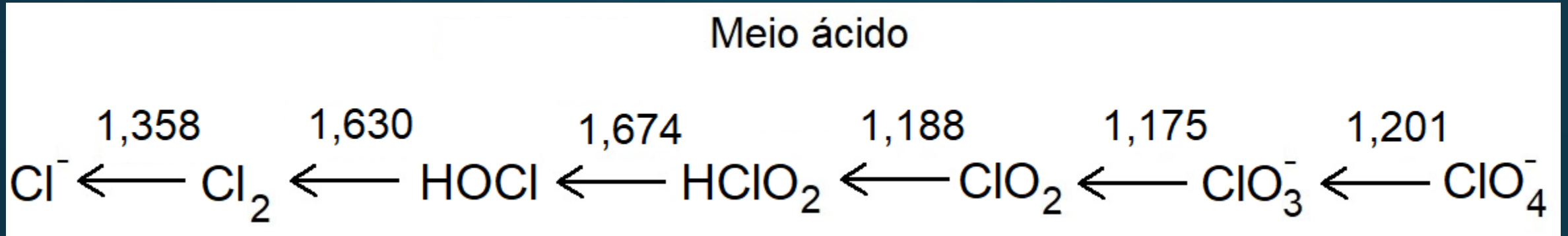
Meio ácido



Meio básico

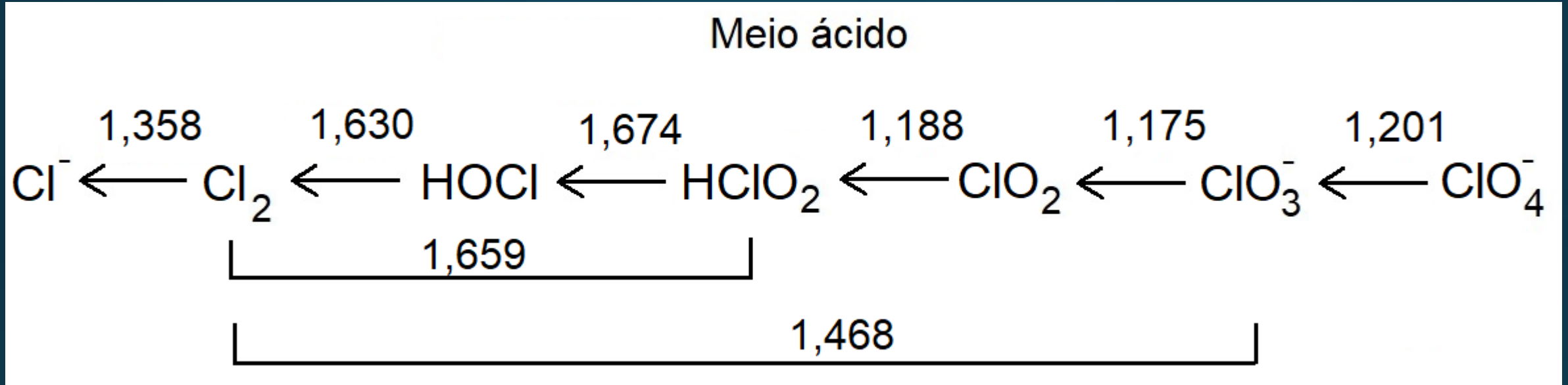


# Diagramas de Latimer



Em princípio,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{HOCl}$  e  $\text{Cl}_2$  são estáveis em meio ácido.  
Mas na presença de cloreto...

# Diagramas de Latimer



Em princípio,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{HOCl}$  e  $\text{Cl}_2$  são estáveis em meio ácido.  
Mas na presença de cloreto, só o  $\text{Cl}_2$  é estável.

$\text{ClO}_2$  é instável, desproporcionando-se em  $\text{HClO}_2$  e  $\text{ClO}_3^-$   
 $\text{HClO}_2$  é instável, desproporcionando-se em  $\text{HOCl}$  e  $\text{ClO}_2$

# Diagramas de Frost

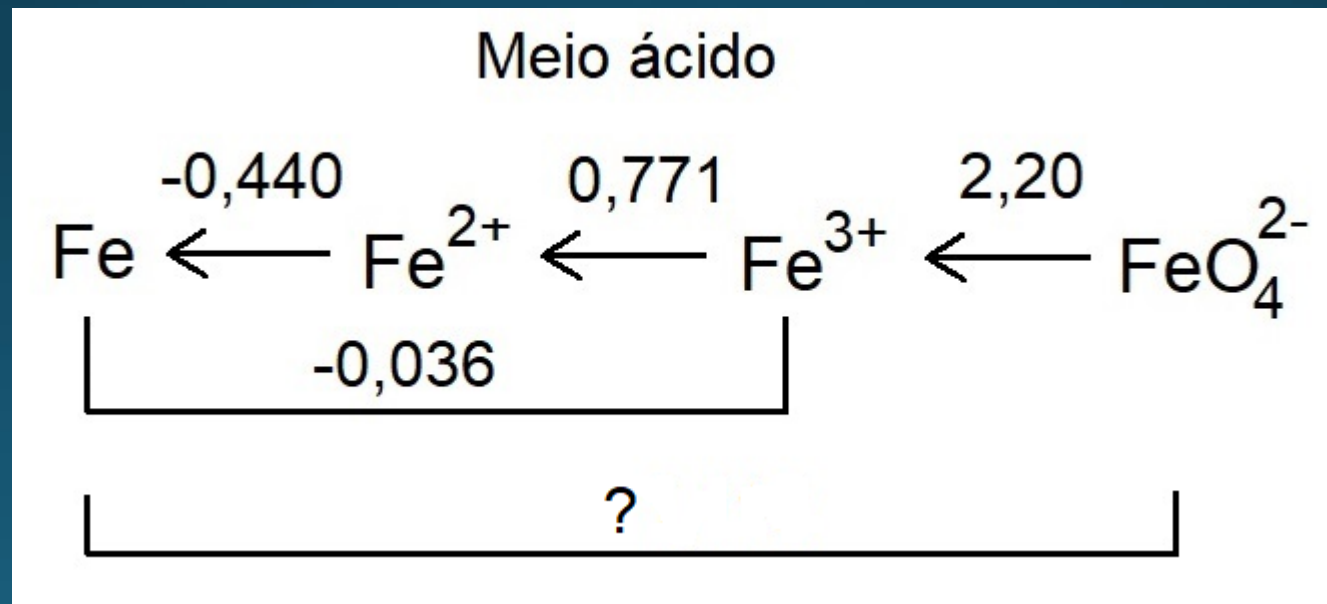
WELLER, M.T.; OVERTON, T.L.; ROURKE, J.P.; ARMSTRONG, F.A.; Química Inorgânica, 6a. ed., Bookman, 2017. Capítulo 5.13, pgs. 173 - 176

# Diagramas de Frost

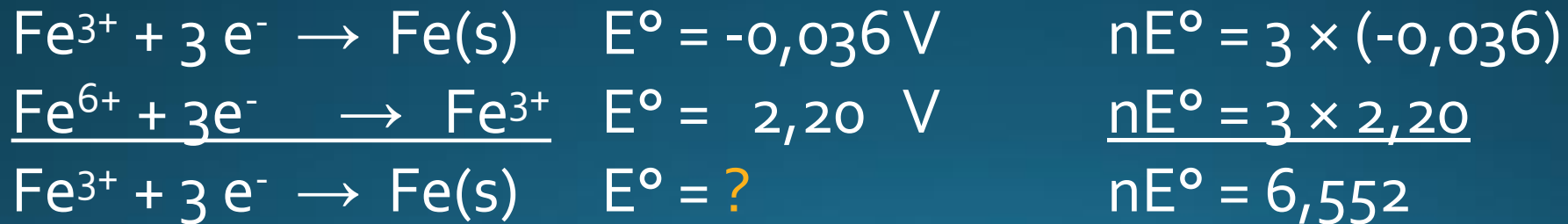
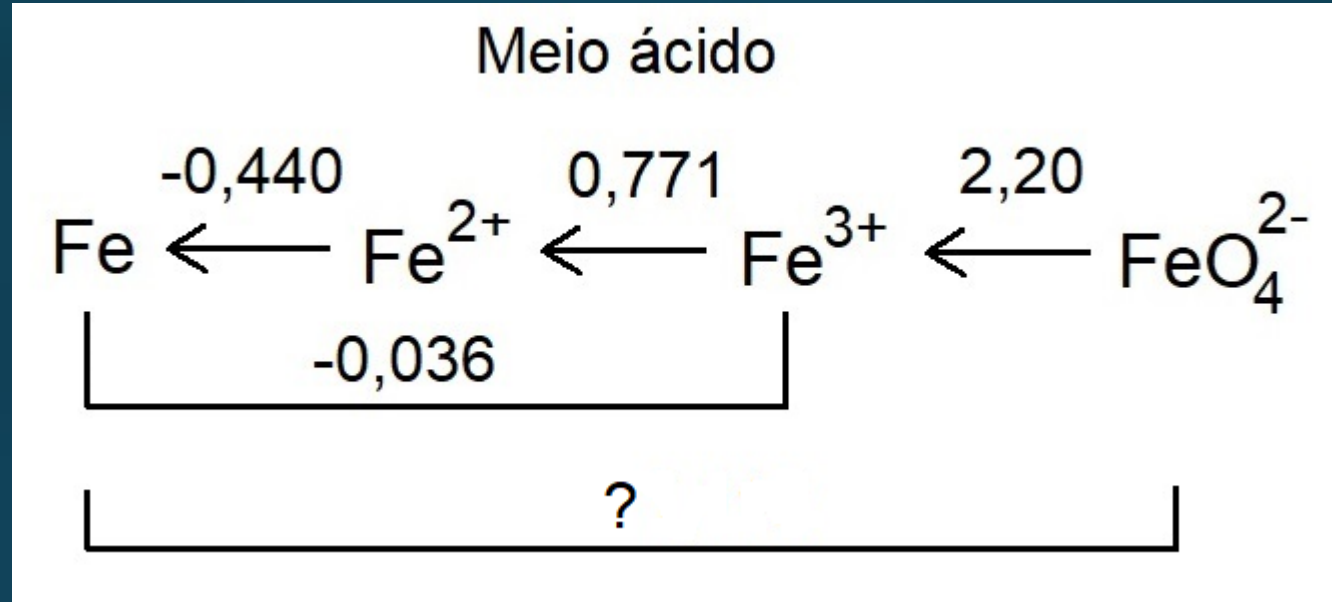
São gráficos de volt-equivalente  $\times$  estado de oxidação.

Volt-equivalente =  $E^\circ \times$  estado de oxidação

Precisamos de todos os potenciais em relação a um estado de oxidação, geralmente o metal no estado de oxidação zero

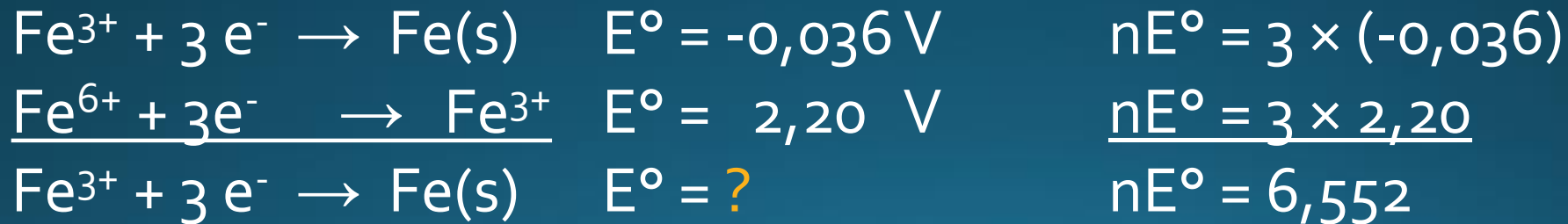
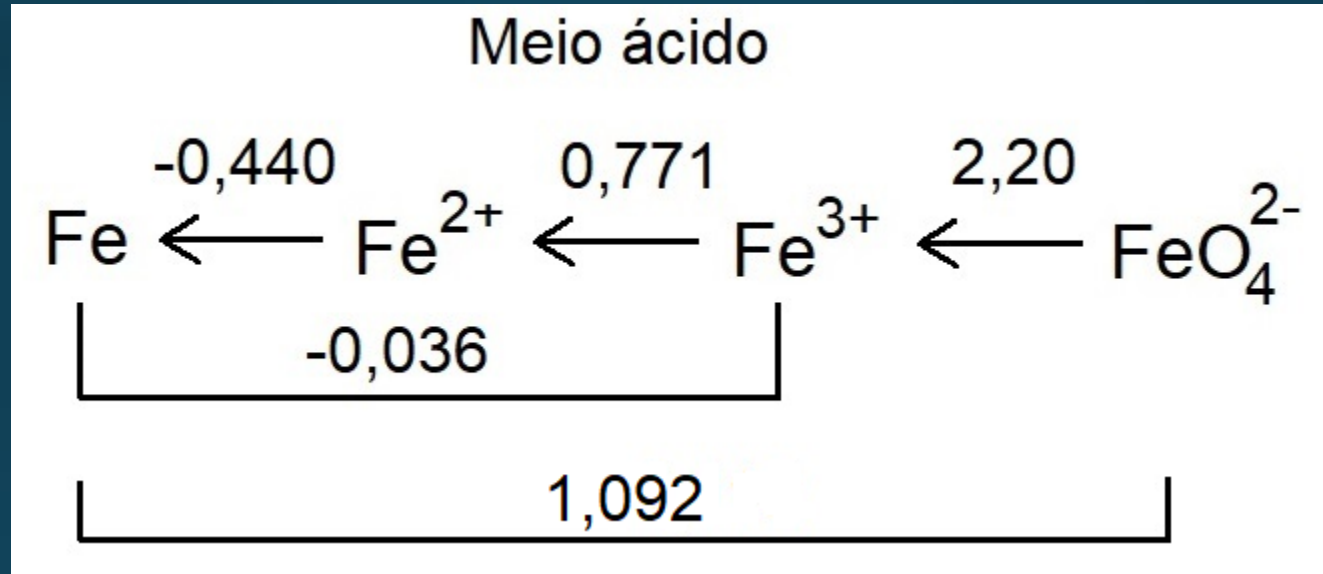


# Diagramas de Frost



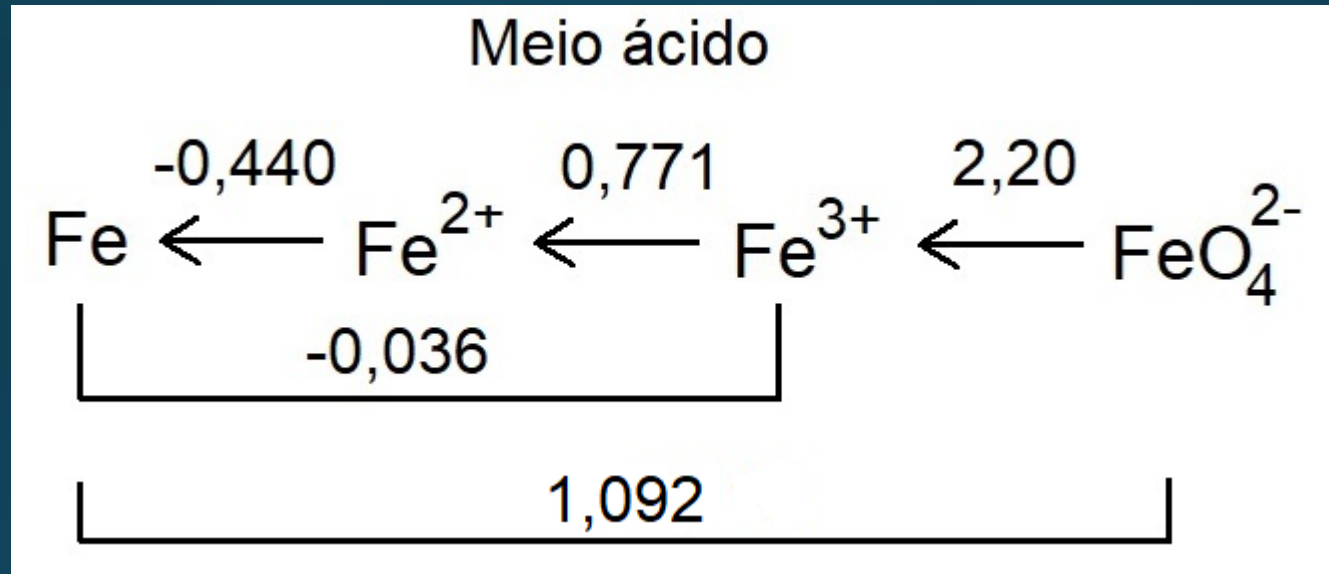
$$E^\circ = 6,552/6 = 1,092 \text{ V}$$

# Diagramas de Frost



$$E^\circ = 6,552/6 = 1,092 \text{ V}$$

# Diagramas de Frost



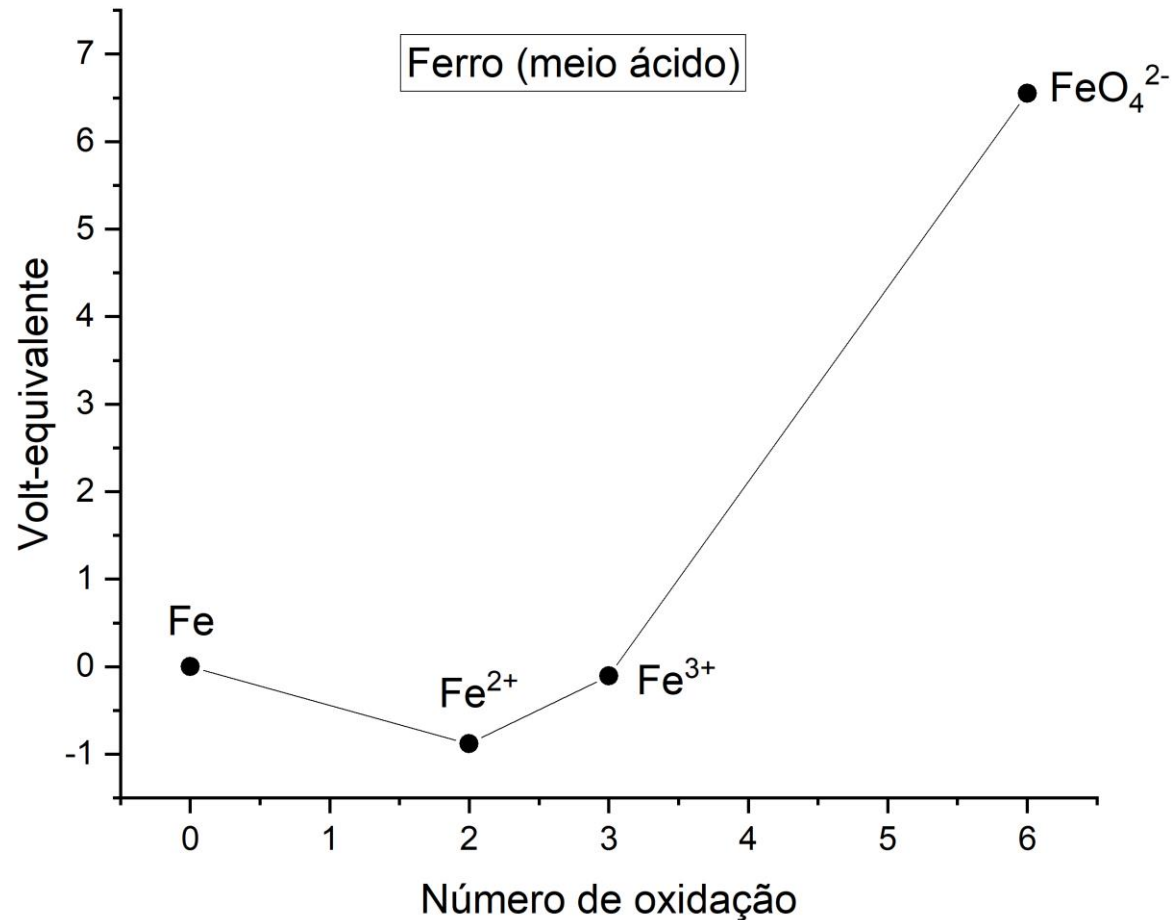
$$\text{Fe}^{\circ} = 0$$

$$\text{Fe}^{2+} = 2 \times (-0,440) = -0,880$$

$$\text{Fe}^{3+} = 3 \times (-0,036) = -0,108$$

$$\text{Fe}^{6+} = 6 \times 1,092 = 6,552$$

# Diagramas de Frost



$$\text{Fe}^0 = 0$$

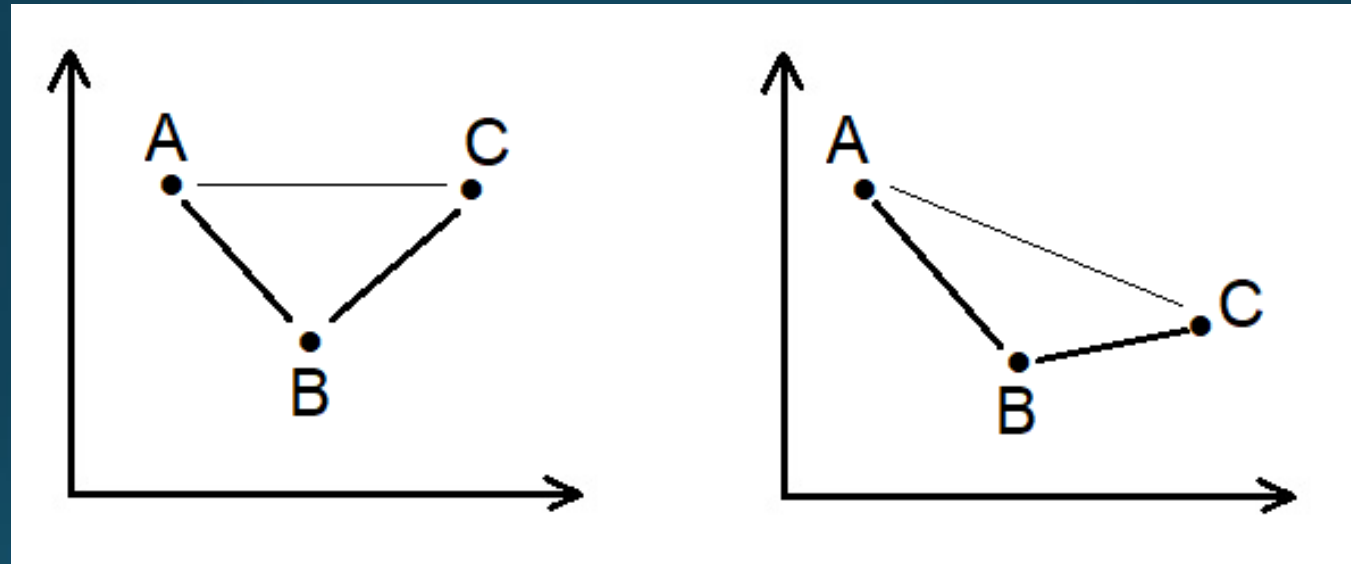
$$\text{Fe}^{2+} = 2 \times (-0,440) = -0,880$$

$$\text{Fe}^{3+} = 3 \times (-0,036) = -0,108$$

$$\text{Fe}^{6+} = 6 \times 1,092 = 6,552$$

# Diagramas de Frost

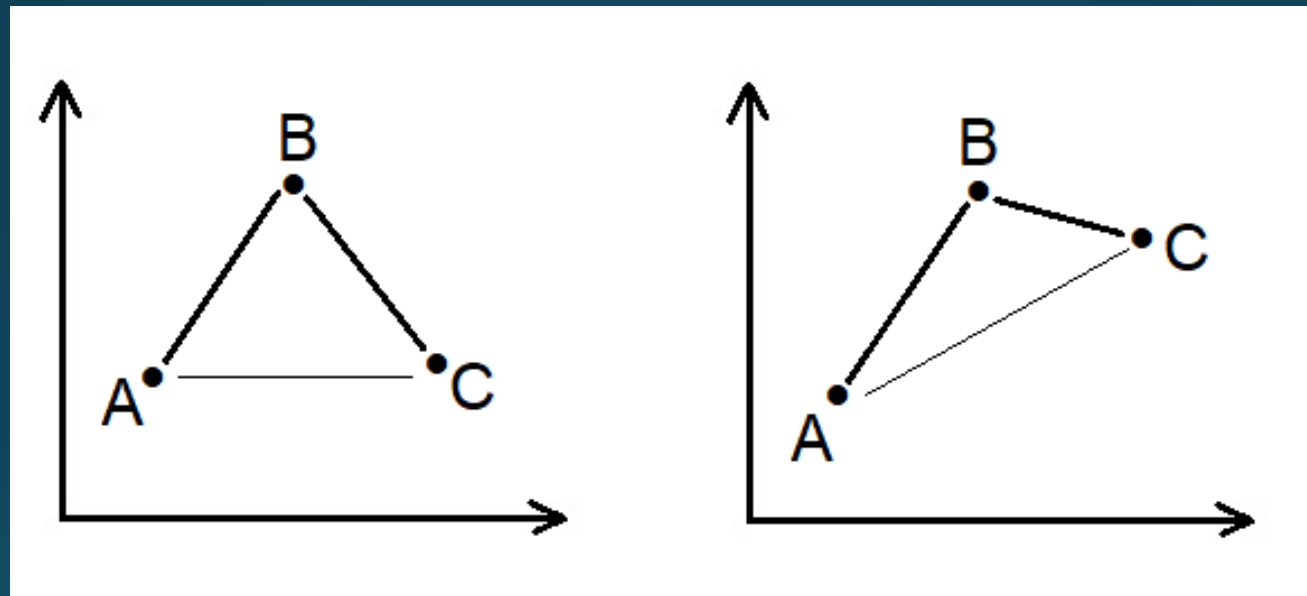
Determinando as espécies estáveis e instáveis



B é estável

# Diagramas de Frost

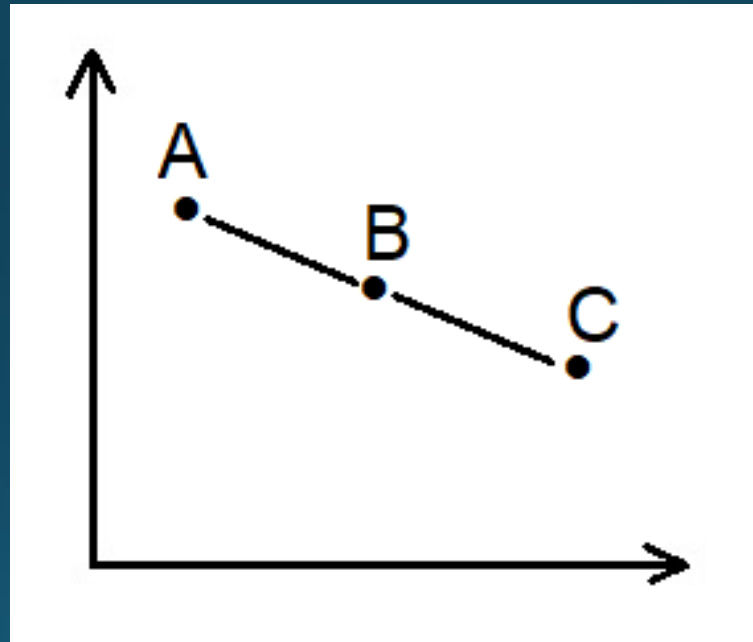
Determinando as espécies estáveis e instáveis



B é instável

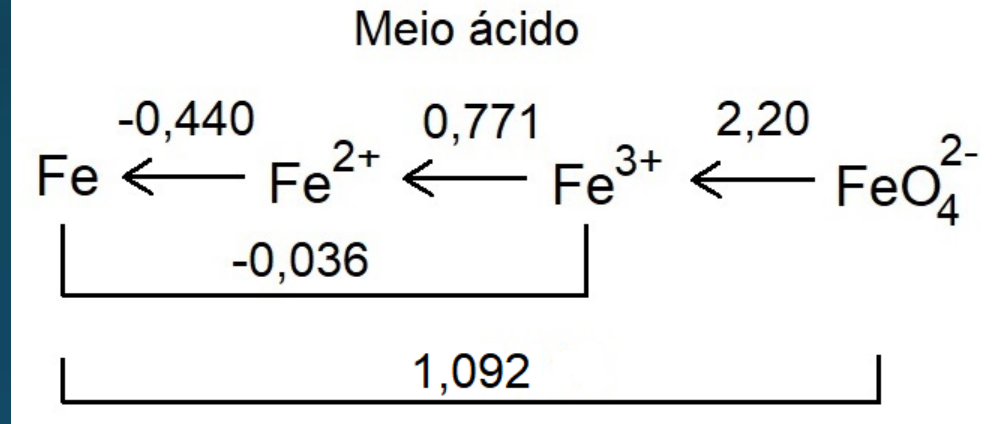
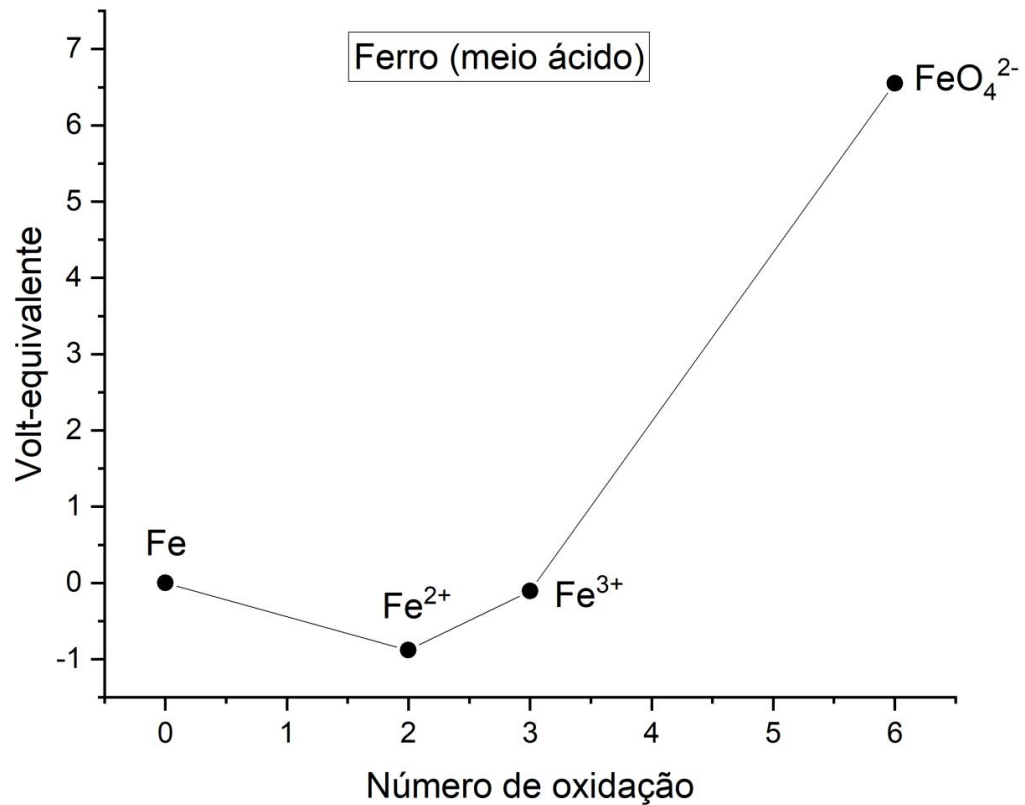
# Diagramas de Frost

Determinando as espécies estáveis e instáveis



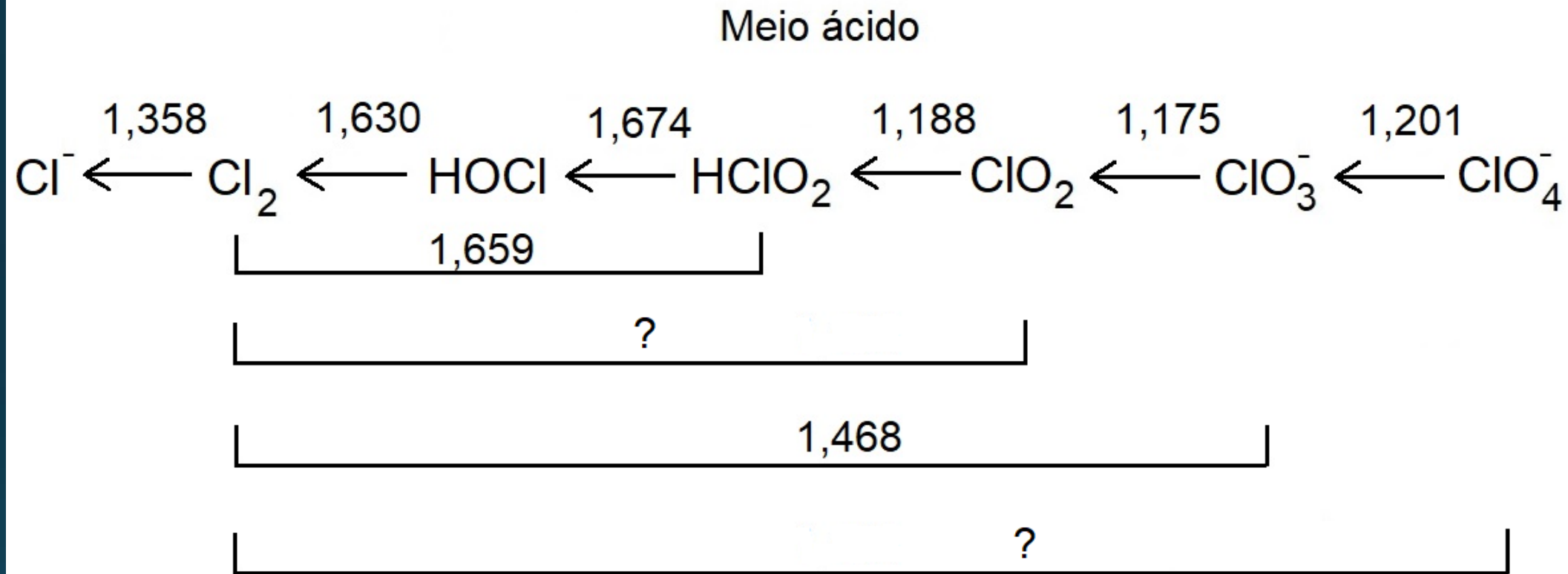
A, B e C estão em equilíbrio

# Diagramas de Frost



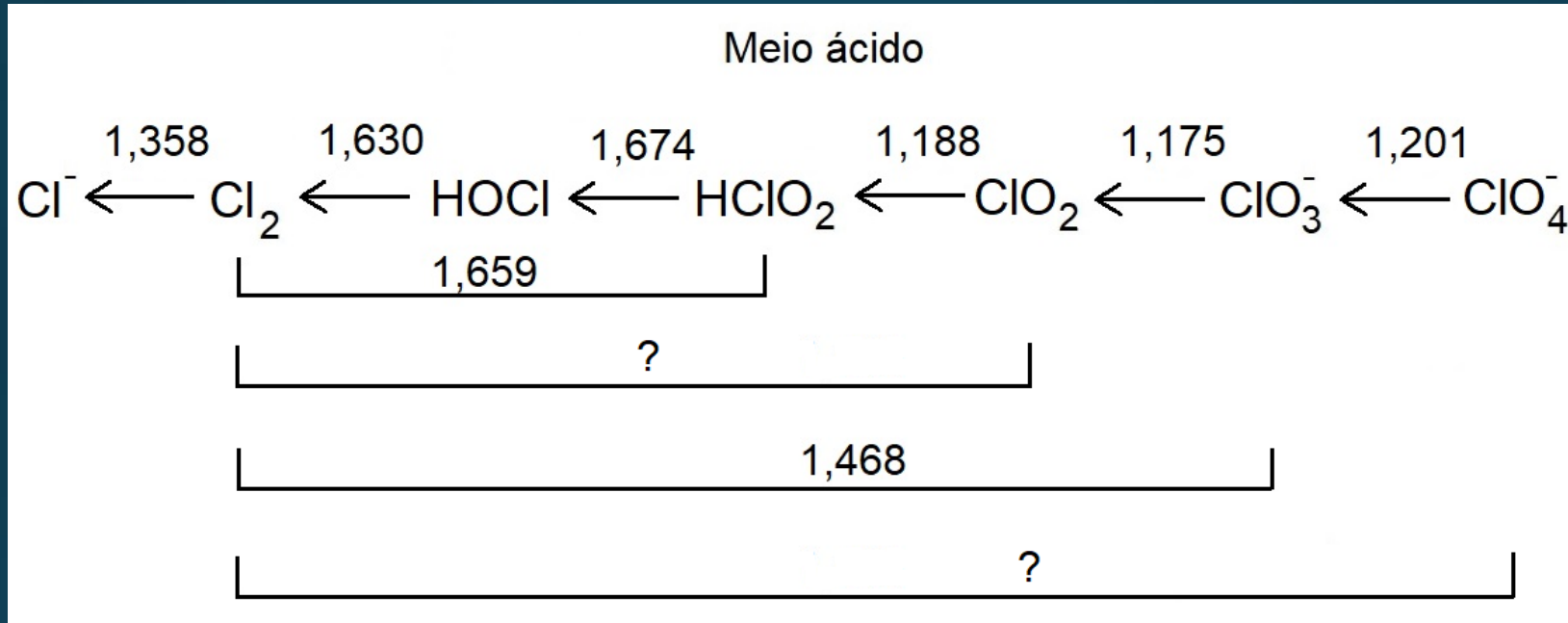
A inclinação das linhas, indica o potencial entre as espécies.

# Diagramas de Frost



Precisamos saber todos os potenciais em relação ao estado de oxidação zero.

# Diagramas de Frost



$$E^\circ = 1,659 \text{ V}$$

$$nE^\circ = 3 \times 1,659$$



$$E^\circ = 1,188 \text{ V}$$

$$nE^\circ = 1 \times 1,188$$

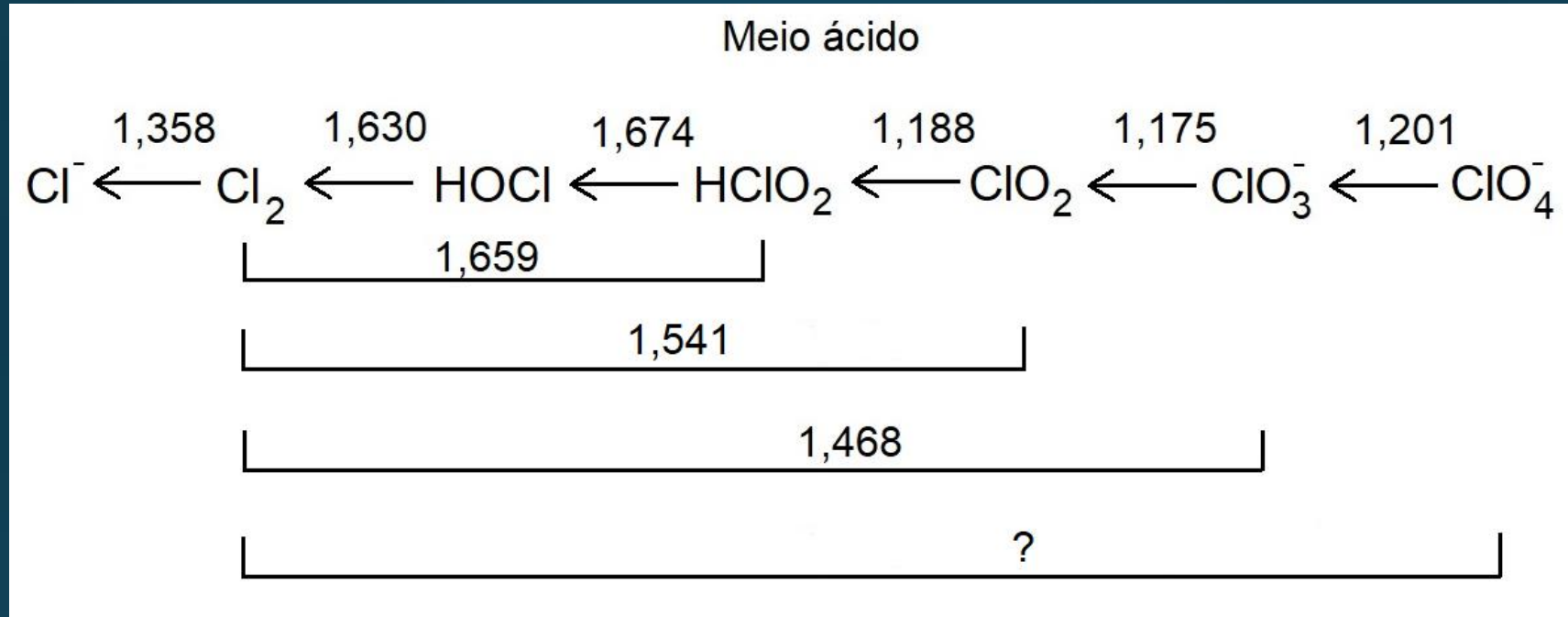


$$E^\circ = ?$$

$$nE^\circ = 6,165$$

$$E^\circ = 6,165/4 = 1,541 \text{ V}$$

# Diagramas de Frost



$$E^\circ = 1,468 \text{ V}$$

$$nE^\circ = 5 \times 1,468$$



$$E^\circ = 1,201 \text{ V}$$

$$nE^\circ = 2 \times 1,201$$

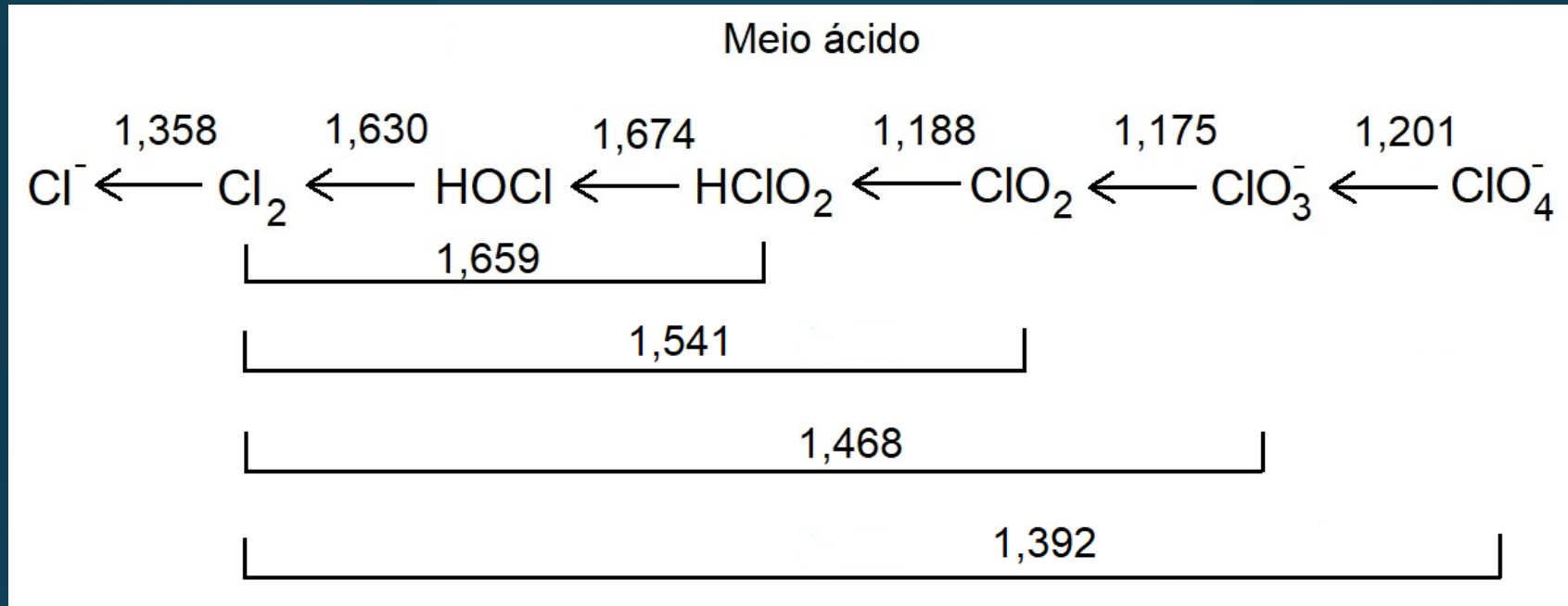


$$E^\circ = ?$$

$$nE^\circ = 9,742$$

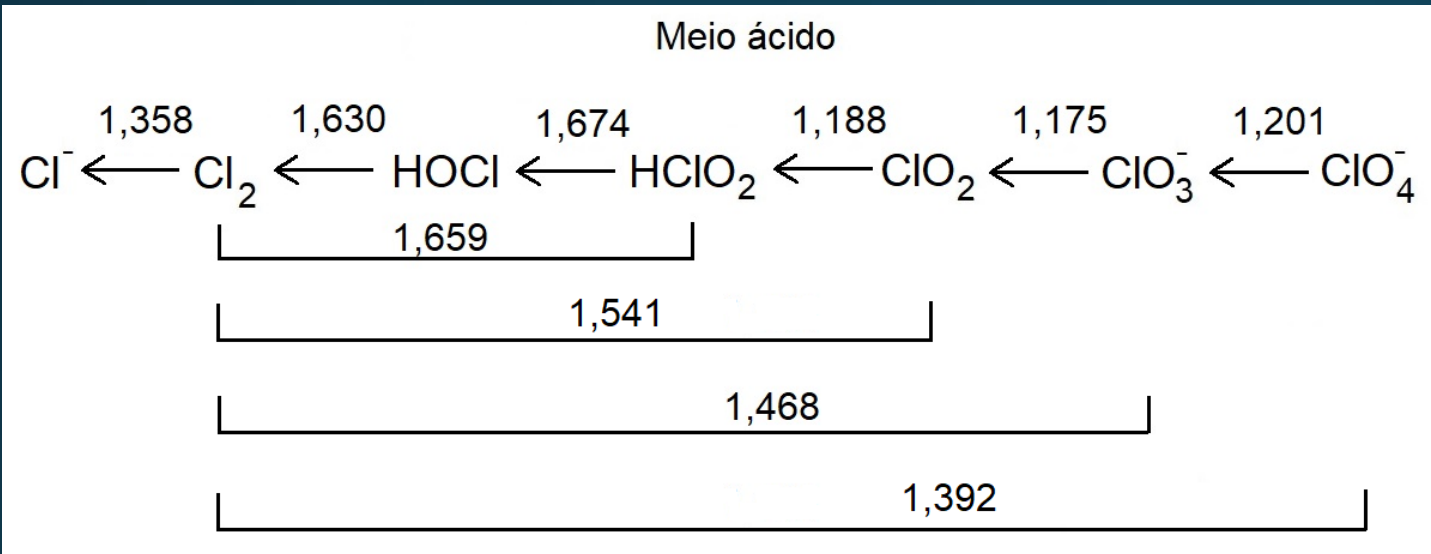
$$E^\circ = 9,742/7 = 1,392 \text{ V}$$

# Diagramas de Frost



Pode-se observar aqui, mais claramente, que na presença de cloreto, somente o cloro,  $\text{Cl}_2$ , é estável.

# Diagramas de Frost



$$\text{Cl}^- = (-1) \times 1,358 = -1,358$$

$$\text{Cl}^0 = 0$$

$$\text{Cl}^+ = 1 \times 1,630 = 1,630$$

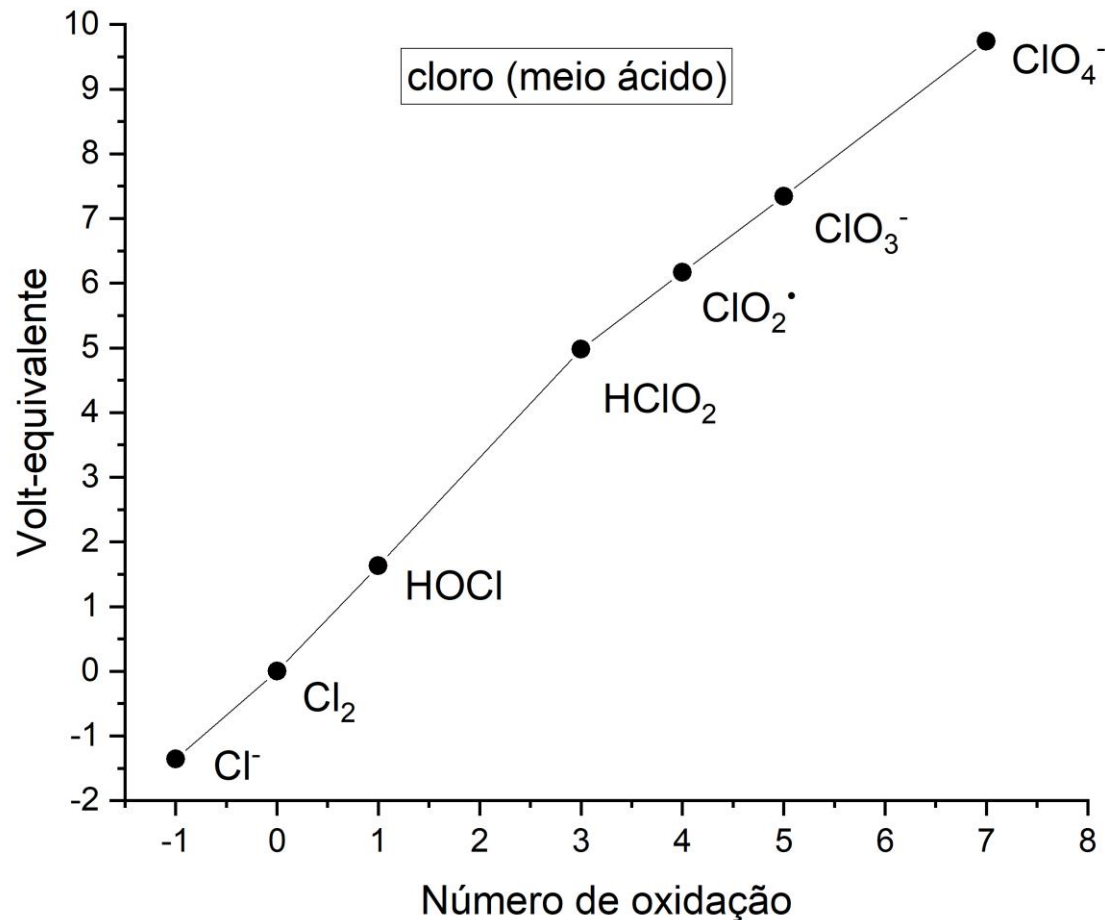
$$\text{Cl}^{3+} = 3 \times 1,659 = 4,977$$

$$\text{Cl}^{4+} = 4 \times 1,541 = 6,165$$

$$\text{Cl}^{5+} = 5 \times 1,468 = 7,340$$

$$\text{Cl}^{7+} = 7 \times 1,392 = 9,742$$

# Diagramas de Frost



$$\text{Cl}^- = (-1) \times 1,358 = -1,358$$

$$\text{Cl}^0 = 0$$

$$\text{Cl}^+ = 1 \times 1,630 = 1,630$$

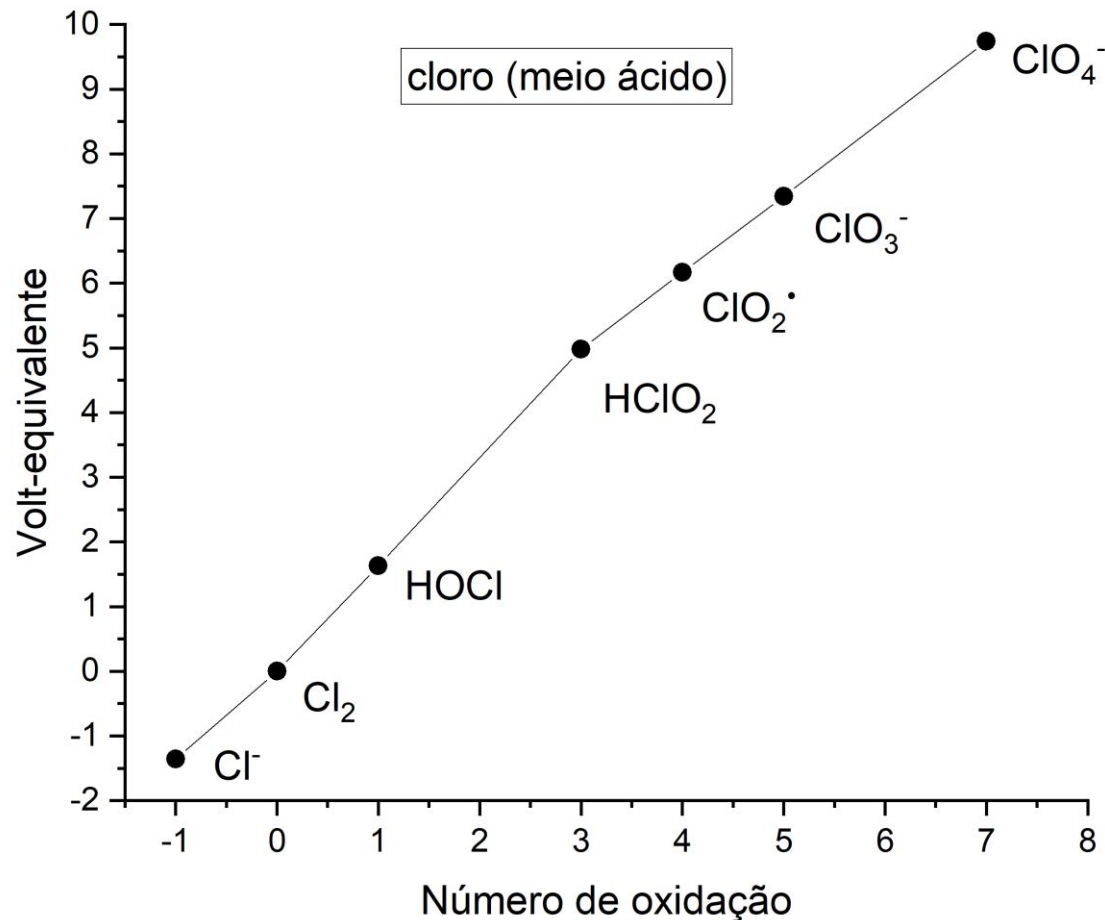
$$\text{Cl}^{3+} = 3 \times 1,659 = 4,977$$

$$\text{Cl}^{4+} = 4 \times 1,541 = 6,165$$

$$\text{Cl}^{5+} = 5 \times 1,468 = 7,340$$

$$\text{Cl}^{7+} = 7 \times 1,392 = 9,742$$

# Diagramas de Frost



Observa-se a instabilidade do  $\text{HClO}_2$ , mas muitas espécies estão, praticamente, em equilíbrio (alinhadas).

Nesses casos, identificar as espécies estáveis e instáveis é mais fácil pelo diagrama de Latimer.

# Diagramas de Pourbaix

- São diagramas que apresentam os potenciais de redução em função do pH.
- Facilitam identificar as espécies estáveis em meio aquoso, em função do pH

Ver Figuras – Diagramas de Pourbaix

# Diagramas de Pourbaix

Se para um determinado valor de pH uma espécie tiver um valor de potencial de redução menor que o da reação do hidrogênio, a sua reação ocorrerá no sentido inverso e irá liberar  $\text{H}_2(\text{g})$  da água.



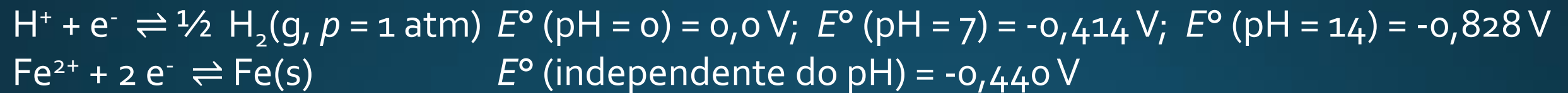
$$E^\circ (\text{pH} = 0) = 0,0 \text{ V} \quad E^\circ (\text{pH} = 14) = -0,828 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{independente do pH}) = -2,714 \text{ V}$$



# Diagramas de Pourbaix

- O ferro também não é estável em meio aquoso ácido ou neutro, e a sua reação com a água também irá liberar hidrogênio.
- Mas em meio alcalino o ferro é estável em meio aquoso.



# Diagramas de Pourbaix

Se para um determinado valor de pH uma espécie tiver um valor de potencial de redução maior que o da reação do oxigênio, a sua reação ocorrerá no sentido da redução e irá liberar O<sub>2</sub>(g) da água.



# Diagramas de Pourbaix

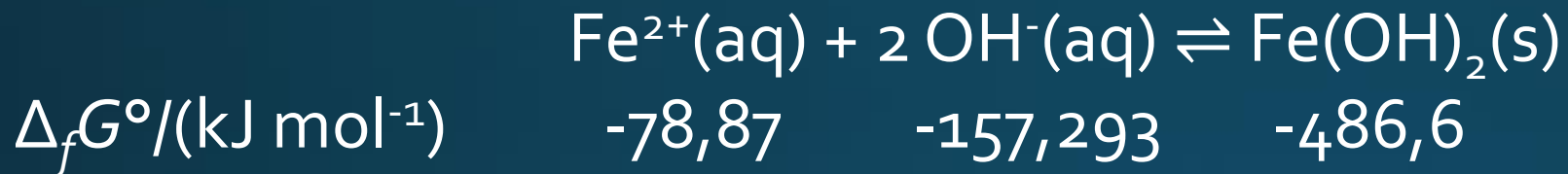
- Muitas espécies só existem em determinadas faixas de potencial ou de pH. Assim, o diagrama de Pourbaix apresenta as regiões nas quais determinadas espécies predominam.
- A linha horizontal que separa o  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$ , em pH ácido, é traçada no valor do potencial de redução do par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,771 \text{ V}$ .
- Pela Equação de Nernst, este é o potencial observado quando  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$
- As linhas horizontais nos diagramas de Pourbaix indicam processos de transferência de elétrons.



$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

# Diagramas de Pourbaix

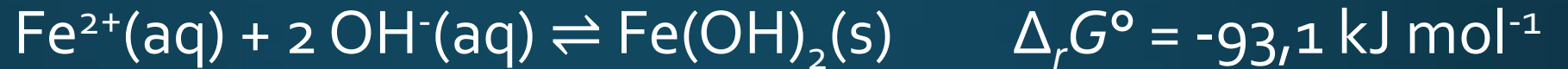
As linhas verticais nos diagramas de Pourbaix indicam processos de transferência de prótons.



$$\Delta_r G^{\circ} = -486,6 - (-78,87 - 157,293 \times 2) = -93,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

# Diagramas de Pourbaix

As linhas verticais nos diagramas de Pourbaix indicam processos de transferência de prótons.



$$\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}} = e^{-\frac{-93,1 \times 1000}{8,314472 \times 98,15}} = e^{37,6} = 2,04 \times 10^{16}$$

# Diagramas de Pourbaix

Para a reação reversa



$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = 1 / 2,04 \times 10^{16} = 4,89 \times 10^{-17}$$

Considerando  $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  como um limite de solubilidade

$$[\text{OH}^{-}] = (K_{\text{ps}} / [\text{Fe}^{2+}])^{1/2} = 2,21 \times 10^{-5}$$

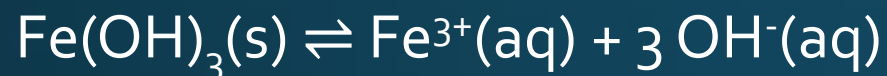
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^{-}] = -\log (2,21 \times 10^{-5}) = 4,66$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,66 = 9,34$$

Linha vertical separando  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  do  $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$

# Diagramas de Pourbaix

Para o hidróxido de Fe(III)



$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^{-}]^3 = 2,0 \times 10^{-39} (*)$$

Considerando  $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  como um limite de solubilidade

$$[\text{OH}^{-}] = (K_{ps} / [\text{Fe}^{3+}])^{1/3} = 2,71 \times 10^{-11}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^{-}] = -\log (2,71 \times 10^{-11}) = 10,57$$

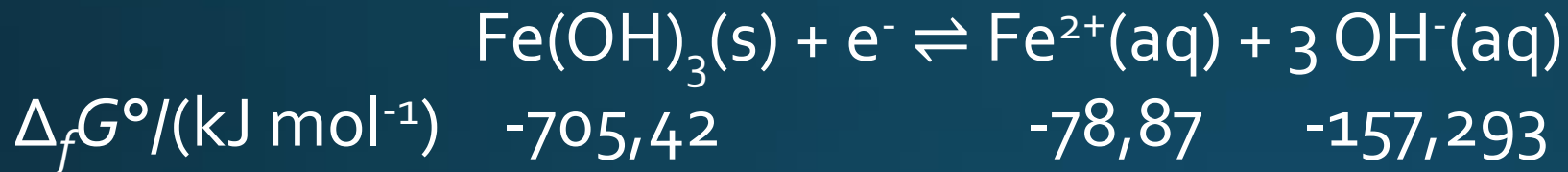
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 10,57 = 3,43$$

Linha vertical separando  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  do  $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$

\*Skoog, West, Holler, Fundamentals of Analytical Chemistry, 7ª ed., Saunders, 1996. pg A7

# Diagramas de Pourbaix

As linhas inclinadas nos diagramas de Pourbaix indicam processos de transferência de elétrons e que dependem de  $[H^+]$  ou  $[OH^-]$ .



$$\Delta_r G^\circ = 3(-157,293) + (-78,87) - (-705,42) = 154,67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$$

$$E^\circ = \frac{\Delta_r G^\circ}{nF} = -\frac{154,67 \times 1000}{1 \times 9,64853 \times 10^4} = -1,603 \text{ V}$$

$$F = 9,64853 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

# Diagramas de Pourbaix

- O  $E^\circ$  calculado é para todas as concentrações iguais a  $1 \text{ mol L}^{-1}$   
 $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{OH}^-] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ , ou seja,  $\text{pH} = 14$
- O potencial para outros valores de pH pode ser calculado pela Equação de Nernst, alterando-se  $[\text{OH}^-]$ .
- A concentração do sólido não é considerada pois ele está na fase sólida, e não na fase líquida.



$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^a}{[\text{Ox}]^b}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln([\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^3)$$

$$RT/F = 0,025693 \text{ V}$$

# Diagramas de Pourbaix



| $[\text{OH}^-]/(\text{mol L}^{-1})$ | pOH | pH | $E^\circ/\text{V}$ |
|-------------------------------------|-----|----|--------------------|
| 1,0                                 | 0   | 14 | -1,603             |
| $1,0 \times 10^{-2}$                | 2   | 12 | -1,248             |
| $1,0 \times 10^{-4}$                | 4   | 10 | -0,893             |
| $1,0 \times 10^{-6}$                | 6   | 8  | -0,538             |
| $1,0 \times 10^{-8}$                | 8   | 6  | -0,183             |
| $1,0 \times 10^{-10}$               | 10  | 4  | 0,172              |

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln([\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^3)$$

Esses valores deviam corresponder à linha inclinada no diagrama de Pourbaix do ferro.  
A concordância não é muito boa, mas pode ser melhorada.

$$RT/F = 0,025693 \text{ V}$$

# Diagramas de Pourbaix



| $[\text{OH}^-]/(\text{mol L}^{-1})$ | pOH | pH | $E^\circ/\text{V}$ |
|-------------------------------------|-----|----|--------------------|
| 1,0                                 | 0   | 14 | -1,189             |
| $1,0 \times 10^{-2}$                | 2   | 12 | -0,834             |
| $1,0 \times 10^{-4}$                | 4   | 10 | -0,479             |
| $1,0 \times 10^{-6}$                | 6   | 8  | -0,124             |
| $1,0 \times 10^{-8}$                | 8   | 6  | 0,231              |
| $1,0 \times 10^{-10}$               | 10  | 4  | 0,586              |

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln([\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^3)$$

Considerando  $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  como um limite de solubilidade, melhora a concordância com o diagrama de Pourbaix da literatura.

$$RT/F = 0,025693 \text{ V}$$

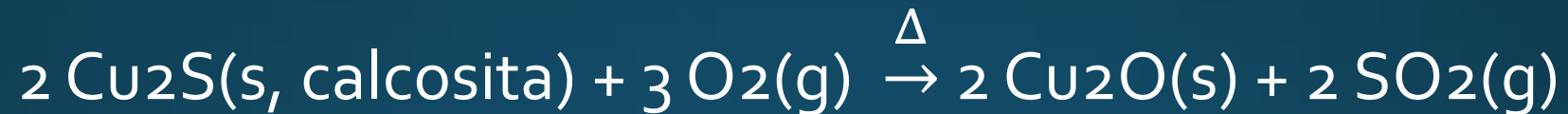
# Obtenção de elementos por redução

WELLER, M.T.; OVERTON, T.L.; ROURKE, J.P.; ARMSTRONG, F.A.; Química Inorgânica, 6a. ed., Bookman, 2017. Capítulo 5.16, pgs. 178 - 182

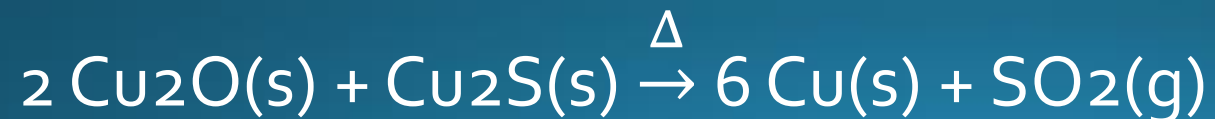
# Obtenção de elementos por redução

- A maioria dos minérios está sob a forma de óxido ou sulfeto.
- Para alguns sulfetos, uma rota comum é a transformação em óxido por ustulação, seguida da redução com carbono.

Exemplo:

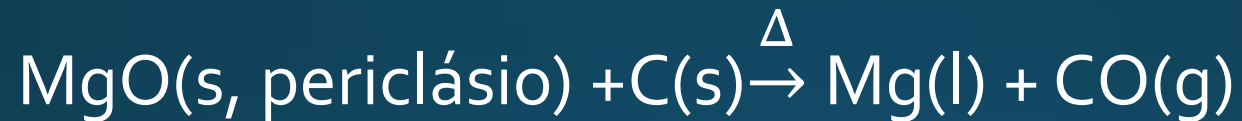


O óxido também pode ser reduzido pelo próprio sulfeto



# Obtenção de elementos por redução

- Para os minérios óxidos, basta a redução com carbono.  
Exemplo:



Notar que não forma  $\text{CO}_2\text{(g)}$

# Obtenção de elementos por redução

## Considerações termodinâmicas

- Processos espontâneos são aqueles para os quais  $\Delta_r G < 0$  ou  $K > 1$

$$\Delta_r G = -RT \ln K \quad \text{ou} \quad K = e^{-\frac{\Delta_r G}{RT}}$$

Reações possíveis para o carbono:



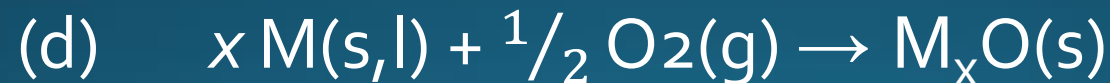
# Obtenção de elementos por redução

## Considerações termodinâmicas

- Reações possíveis para o carbono:



- Essas reações têm que ser mais espontâneas que a oxidação dos metais:



Figuras – Diagrama de Ellingham

# Obtenção de elementos por redução

## Utilizando o Diagrama de Ellingham

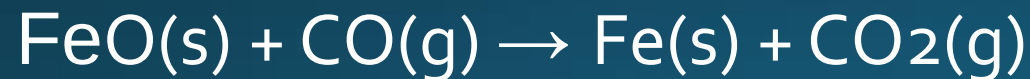
- Reações possíveis para o carbono:
  - (a)  $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO(g)}$
  - (b)  $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
  - (c)  $\text{CO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
- A linha para o FeO corresponde à seguinte reação:
  - (d)  $\text{Fe(s,l)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{FeO(s)}$
- O Fe só poderá ser liberado do seu óxido se uma das reações (a), (b) ou (c) forem mais espontâneas (tiverem  $\Delta_r G$  menor) que a reação (d).

# Obtenção de elementos por redução

## Utilizando o Diagrama de Ellingham

- Observando-se as linhas (c) e (d), elas se cruzam em  $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Abaixo de  $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , FeO pode ser reduzido pelo CO

A reação espontânea, abaixo de  $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , é



P.F. (Fe) =  $1535\text{ }^{\circ}\text{C}$

- Acima de  $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , FeO NÃO pode ser reduzido pelo CO

# Obtenção de elementos por redução

## Utilizando o Diagrama de Ellingham

- Observando-se as linhas (b) e (d), elas se cruzam em  $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Abaixo de  $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , FeO NÃO pode ser reduzido pelo carbono, formando  $\text{CO}_2$
- Acima de  $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , FeO pode ser reduzido pelo carbono, formando  $\text{CO}_2$

A reação espontânea, acima de  $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , é



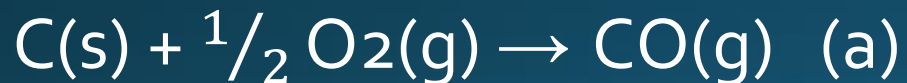
P.F. (Fe) =  $1535\text{ }^{\circ}\text{C}$

# Obtenção de elementos por redução

## Utilizando o Diagrama de Ellingham

- Observando-se as linhas (a) e (d), elas se cruzam em  $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Abaixo de  $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , FeO NÃO pode ser reduzido pelo carbono, formando CO
- Acima de  $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  o FeO pode ser reduzido pelo carbono, formando CO

A reação espontânea, acima de  $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , é



P.F. (Fe) =  $1535\text{ }^{\circ}\text{C}$

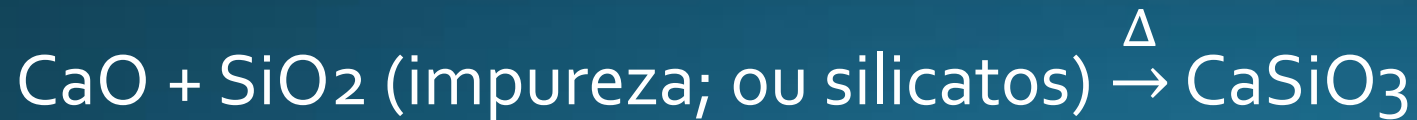
# Obtenção de elementos por redução

## Alto-forno para produção de Fe

- Através da injeção de ar o carbono, sob a forma de carvão (coque), é queimado na parte inferior, levando a temperatura a 2000 °C, e formando CO
- O CO reduz Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) e depois a FeO (wustita), na parte superior, em temperaturas mais baixas.
- Na parte central, em temperatura não superior a 1000 °C, forma-se o Fe



P.F. (Fe gusa, impuro com alto teor de carbono) = ~1100 °C

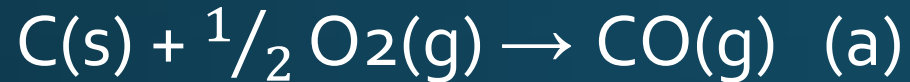


- CaSiO<sub>3</sub> é menos denso que o Fe(l), sendo eliminado como escória

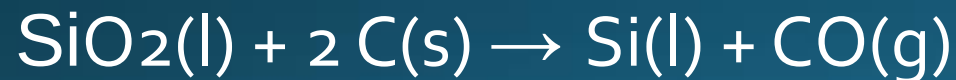
# Obtenção de elementos por redução

## Obtenção de Si elementar

- Observando-se as linhas (a) e do SiO<sub>2</sub> (cristobalita), elas se cruzam em ~ 1700 °C



A reação espontânea, acima de 1700 °C, é

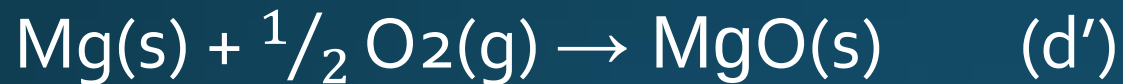
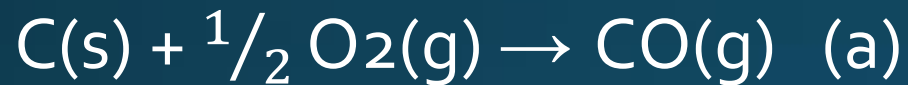


$$\text{P.F. (Si)} = 1410 \text{ } ^\circ\text{C}$$

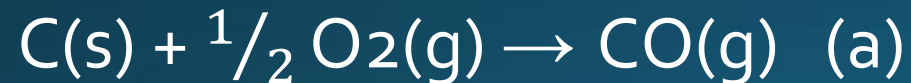
# Obtenção de elementos por redução

Obtenção de Mg elementar por redução eletrotérmica (forno elétrico) – Processo Pidgeon

- Observando-se as linhas (a) e do MgO (periclásio), elas se cruzam em  $\sim 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$



A reação espontânea, acima de  $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , é



P.F. (Mg) =  $648,8\text{ }^{\circ}\text{C}$