



Química geral avançada

Química geral avançada

Lucas Gelain Martins

Juliana Manso de Oliveira Silva

© 2017 por Editora e Distribuidora Educacional S.A.
Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer outro meio, eletrônico ou mecânico, incluindo fotocópia, gravação ou qualquer outro tipo de sistema de armazenamento e transmissão de informação, sem prévia autorização, por escrito, da Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Presidente

Rodrigo Galindo

Vice-Presidente Acadêmico de Graduação

Mário Ghio Júnior

Conselho Acadêmico

Alberto S. Santana
Ana Lucia Jankovic Barduchi
Camila Cardoso Rotella
Cristiane Lisandra Danna
Danielly Nunes Andrade Noé
Emanuel Santana
Grasiele Aparecida Lourenço
Lidiane Cristina Vivaldini Olo
Paulo Heraldo Costa do Valle
Thatiane Cristina dos Santos de Carvalho Ribeiro

Revisão Técnica

Roberta Lopes Drekener
Rosimeire Coura Barcelos

Editorial

Adilson Braga Fontes
André Augusto de Andrade Ramos
Cristiane Lisandra Danna
Diogo Ribeiro Garcia
Emanuel Santana
Erick Silva Griep
Lidiane Cristina Vivaldini Olo

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Martins, Lucas Gelain
M379q Química geral avançada / Lucas Gelain Martins, Juliana
Manso de Oliveira Silva. – Londrina : Editora e Distribuidora
Educacional S.A. 2017.
192 p.

ISBN 978-85-522-0278-3

1. Química. I. Silva, Juliana Manso de Oliveira. II.
Título.

CDD 540

Sumário

Unidade 1 Química quântica	7
Seção 1.1 - Radiação eletromagnética	9
Seção 1.2 - Dualidade onda-partícula	24
Seção 1.3 - Átomos quânticos	37
Unidade 2 Cinética química	53
Seção 2.1 - Velocidade de reações químicas	55
Seção 2.2 - Fatores que afetam a velocidade de reações	67
Seção 2.3 - Mecanismos de reações químicas	84
Unidade 3 Reações de transferência de elétrons	101
Seção 3.1 - Introdução a reações de transferência de elétrons	103
Seção 3.2 - Células eletroquímicas	117
Seção 3.3 - Eletrólise e as suas aplicações na indústria	131
Unidade 4 Química nuclear	147
Seção 4.1 - Princípios da química nuclear	149
Seção 4.2 - Reações nucleares	163
Seção 4.3 - Aplicações de química nuclear	177

Palavras do autor

Caro estudante, como você pode perceber no decorrer do curso, a Química é uma ciência central diretamente relacionada a vários fenômenos que presenciamos diariamente. Os componentes (átomos) e a forma de interação que existe em todos os materiais que conhecemos define as propriedades químicas apresentadas por eles. O conhecimento químico nos permite manipular os materiais e promover as transformações que resultam em propriedades químicas distintas, de acordo com as necessidades da nossa sociedade. É com satisfação, portanto, que apresentamos neste material didático a disciplina Química Geral Avançada. O conhecimento adquirido nessa disciplina lhe proporcionará uma melhor compreensão a respeito de como a matéria é transformada durante processos industriais e quais fenômenos estão envolvidos nas propriedades químicas observadas em diferentes materiais. Discutiremos, no decorrer deste livro, algumas situações reais e as maneiras para solucioná-las. Para melhor aproveitamento do curso, é de extrema importância que você participe ativamente da construção desse conhecimento, questionando, debatendo e formulando explicações para os fenômenos observados. A partir do estudo dessa disciplina, juntamente com o que foi aprendido em Química Geral Experimental, você será capaz de conhecer e compreender os conceitos básicos e avançados de química geral e estará apto a aplicá-los nas resoluções de situações-problemas reais.

Nossa disciplina será dividida em quatro unidades. Na Unidade 1, estudaremos os conceitos de química quântica envolvidos em diversos fenômenos que observamos no nosso cotidiano e entenderemos como as propriedades químicas estão relacionadas à absorção e à emissão de energia por parte da matéria. Na Unidade 2, estudaremos os aspectos relacionados à forma e à velocidade com que as transformações químicas ocorrem e os conceitos envolvidos. Já na Unidade 3, abordaremos as transformações químicas que acontecem através da movimentação de elétrons e como a energia elétrica pode influenciar tais transformações. Finalmente, na Unidade 4, estudaremos os aspectos relacionados à química que permeiam as transformações nucleares e a utilização dessas transformações em

um contexto social, como na medicina, na geração de energia e em métodos de análise.

A jornada proposta por essa disciplina é desafiadora e empolgante. Ao término das quatro unidades, a compreensão dos fenômenos que regem as transformações da matéria permitirá que você tenha um senso crítico e técnico que poderá ser utilizado na solução de problemas. Desejamos que você desfrute dos conteúdos aqui explorados e que sua busca pelo conhecimento seja um processo contínuo, prazeroso e repleto de descobertas.

Química quântica

Convite ao estudo

O início da nossa jornada rumo à compreensão da transformação da matéria começa com a introdução dos fenômenos quânticos presentes em nosso cotidiano e como eles podem ser explorados para o nosso benefício. Nesta primeira unidade, discutiremos a química quântica, abordando as questões energéticas envolvidas nas estruturas atômicas e moleculares e a interação da energia eletromagnética com a matéria. Conforme visto em Química Geral Experimental, a matéria é composta por átomos, que são formados por prótons, nêutrons e elétrons. A maneira como essas unidades fundamentais estão dispostas nos átomos de cada elemento químico confere a ele as suas propriedades intrínsecas, as quais também são observadas nos materiais formados por eles. Portanto, conhecer bem os elementos químicos nos possibilita modificar a matéria para que ela apresente o comportamento desejado, ou ainda nos permite compreender e resolver problemas ocorridos durante os processos de sua transformação.

Para ficar mais claro, vamos imaginar o cenário de uma metalúrgica especializada em ligas metálicas, que são soluções sólidas compostas por dois ou mais metais, visando combinar as diferentes propriedades dos elementos envolvidos para se obter um material com características específicas. Nessa empresa são produzidas ligas de aço inoxidável (compostas por ferro e cromo, principalmente), aço-níquel, aço-tungstênio, bronze (composta principalmente por cobre e estanho) e latão (mistura de cobre e zinco). A química quântica lhe dará ferramentas para que você resolva problemas do cotidiano de uma indústria química, como é o caso de uma metalúrgica especializada em ligas metálicas. Como exemplo, podemos considerar a quantificação de determinado componente de uma liga responsável pela resistência à corrosão apresentada

por ela. Tal quantificação pode ser realizada por absorção atômica. Outro exemplo é o desenvolvimento de uma liga capaz de atuar como uma célula fotovoltaica. Para que você seja capaz de desenvolver essa liga, muito conhecimento a respeito das propriedades dos metais precisa ser adquirido. Além disso, esses conhecimentos permitirão a explicação de fenômenos recorrentes em uma metalúrgica, como a coloração de determinados metais na chama. Ao final da unidade você estará apto a atuar como químico dentro de uma metalúrgica especializada em ligas metálicas.

Para que esses conhecimentos sejam construídos, abordaremos nesta primeira unidade os conceitos fundamentais relacionados à radiação eletromagnética, à dualidade onda-partícula e aos átomos do ponto de vista quântico.

Seção 1.1

Radiação eletromagnética

Diálogo aberto

Eventualmente olhamos o mundo ao nosso redor e nos perguntamos por que observamos algumas propriedades nos materiais. Você provavelmente já se perguntou por que uma barra de ferro utilizada na construção civil se oxida e fica toda enferrujada, ao passo que os talheres de aço inoxidável não sofrem o mesmo processo. Embora o aço seja constituído majoritariamente por ferro, a combinação com o cromo confere a essa liga uma resistência muito maior à oxidação e corrosão. A compreensão desse fenômeno, entre muitos outros observados em nosso cotidiano, pode ser alcançada aplicando-se os conhecimentos de química quântica, a qual explica as diferentes propriedades dos elementos químicos. Esses conhecimentos são fundamentais quando desejamos produzir determinados materiais com características específicas.

Podemos compreender isso melhor aplicando esses conceitos em uma situação hipotética. Imagine que você foi contratado por uma metalúrgica que produz ligas metálicas de aço (aço inoxidável, aço-níquel, aço-tungstênio), bronze (composta por cobre e estanho) e latão (cobre e zinco). Uma empresa de peças para barcos faz uma grande encomenda de latão, mas, para que a liga seja mais resistente à corrosão, é necessário adicionar 2% de estanho na formulação. Uma pequena quantidade de latão é produzida para que os testes de resistência à corrosão sejam realizados e, então, a escala de produção possa ser aumentada. Você foi encarregado de fazer o controle de qualidade da liga produzida e observou que a resistência à corrosão não foi satisfatória. O seu supervisor acredita que o teste de corrosão realizado não foi adequado, mas ele é um administrador e não entende os processos químicos. Você tem uma sólida formação em química e acredita que o latão produzido não contém estanho, ou que a quantidade não foi suficiente para que a resistência à corrosão desejada fosse alcançada.

Sabendo que você tem à sua disposição um equipamento de absorção atômica, como você faria para mostrar para o seu supervisor

que a quantidade de estanho necessária na liga de latão não está adequada no lote piloto que foi produzido? Quais conceitos estão envolvidos na análise que você vai fazer para comprovar a ausência total ou parcial de estanho na liga?

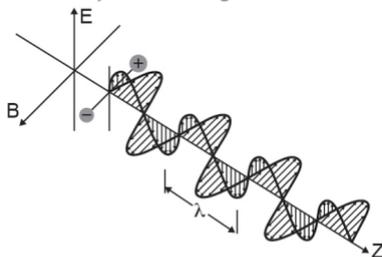
Nesta seção, discutiremos aspectos relacionados à radiação eletromagnética, abordaremos a equação de Planck, o efeito fotoelétrico e trataremos dos espectros de linhas de emissão. De posse desses conteúdos, você será capaz de resolver o problema apresentado.

Não pode faltar

A radiação eletromagnética

Desde o surgimento do universo, a radiação eletromagnética está presente e é fundamental para transferir energia para a matéria. Basta observarmos que a luz que nos ilumina (luz visível) e nos aquece (infravermelho) proveniente do sol é composta por radiação eletromagnética. Essa mesma energia é convertida em energia química no nosso planeta através da fotossíntese realizada pelas plantas e fornece os alimentos primários na cadeia alimentar. Com o avanço da ciência, aprendemos a gerar e controlar esse tipo de radiação para facilitar as nossas vidas. É o caso das ondas de rádio, micro-ondas, raios-X, entre outras. A radiação eletromagnética possui esse nome devido à sua composição, uma vez que são duas ondas, uma elétrica e outra magnética, ortogonais entre si e que se propagam no vácuo com uma velocidade de $3,00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$. A Figura 1.1 é uma representação do que seria uma radiação eletromagnética oscilando nos campos elétrico (E) e magnético (B), com a velocidade da luz a uma distância (Z). Observe que na figura menciona-se um termo λ , que corresponde ao comprimento de onda (veremos adiante).

Figura 1.1 | Representação da radiação eletromagnética



Fonte: <<https://goo.gl/GyytWx>>. Acesso em: 10 mar. 2017.

Para propor o que seria a radiação eletromagnética, muitos cientistas dedicaram anos de intensas pesquisas com o propósito de entendê-la. Um desses estudiosos foi o físico escocês James Clerk Maxwell, que no século XIX propôs uma teoria matemática para descrever a relação entre os campos elétrico e magnético. Em seus experimentos, Maxwell analisou o que ocorreria se uma carga elétrica fosse colocada em movimento oscilatório e descobriu que tal carga gerava um padrão de ondas elétricas e magnéticas que logo se difundia pelo espaço. Em seguida, esse físico calculou a velocidade de propagação das ondas observadas e ao final verificou que era igual à velocidade da luz. Dessa forma, Maxwell demonstrou que a luz é uma forma de onda eletromagnética. O que define uma onda eletromagnética? Existem alguns parâmetros que devem ser considerados para se definir uma onda eletromagnética. Aqui podemos mencioná-los como sendo o comprimento de onda (λ), a frequência (ν), a velocidade (c) e a amplitude (A).

O comprimento de onda, representado pela letra grega lâmbda (λ), é definido como sendo a distância entre dois pontos correspondentes entre ondas vizinhas. Tal distância pode ser dada em qualquer unidade de comprimento, no entanto, você verá que no espectro eletromagnético o uso da unidade de comprimento em nanômetros (nm) é muito comum. Por exemplo, o comprimento de onda da luz visível está na faixa de 400 nm (azul) a 700 nm (vermelha), portanto, comprimentos de onda diferentes corresponderão a diferentes regiões do espectro eletromagnético. A amplitude da onda corresponde à sua intensidade. Uma outra característica da onda é a frequência, a qual equivale ao número de ciclos completos da onda que passam por um determinado ponto por segundo, sendo representada pela letra ν (ni) e medida em unidades de s^{-1} ou hertz (Hz). Como vimos, a velocidade da luz no vácuo (representada por c e expressa em unidades de distância/tempo) foi determinada por Maxwell como sendo:

$$c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Como a velocidade da luz é uma constante, o número de ondas que passam em um certo ponto em um tempo determinado é inversamente proporcional ao comprimento de onda. Dessa forma, a frequência e o comprimento de onda apresentam uma certa dependência, sendo a relação entre ν e λ para a luz propagando-se no espaço expressa por:

$$\nu \lambda = c = \text{velocidade da luz} \cong 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Portanto, o comprimento de onda, a velocidade, a frequência e a amplitude são características que podem descrever qualquer onda. Por meio da equação, você pode perceber que se o comprimento de onda de uma radiação eletromagnética é conhecido, pode-se calcular a frequência dessa onda e vice-versa.

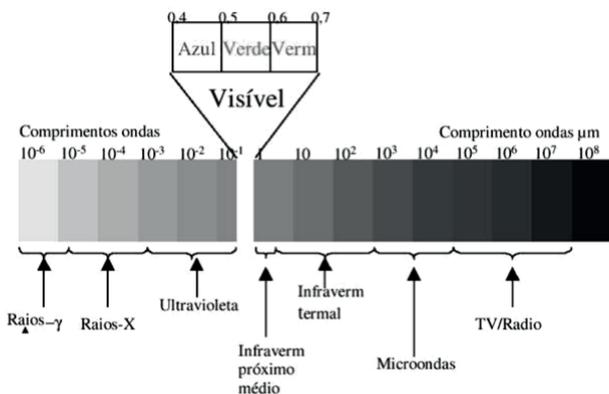


Assimile

Vamos relembrar as componentes da radiação eletromagnética. Essa radiação é composta por dois campos oscilantes, ortogonais entre si, um elétrico e outro magnético. Daí o nome eletromagnético. Esses campos oscilantes se comportam como ondas e são descritos a partir das suas intensidades (A), da frequência de oscilação (ν) e do comprimento das ondas (λ). Esses parâmetros são fundamentais para discutirmos quaisquer assuntos relacionados com a radiação eletromagnética e não devem ser esquecidos.

Uma das formas de radiação familiar a todos nós é a luz visível, a qual é composta por uma faixa de cores bem determinada e corresponde apenas a uma pequena parte daquilo que denominamos espectro eletromagnético. Por sua vez, o espectro eletromagnético representa todas as formas de radiação com os seus respectivos comprimentos de onda e/ou suas frequências. Na Figura 1.2, diversos tipos de radiação eletromagnética estão categorizados em termos de seus comprimentos de onda, sendo que a região da luz visível está posta em evidência, correlacionando as faixas de comprimentos de onda com as cores que elas resultam.

Figura 1.2 | Espectro eletromagnético



Fonte: <<http://www.ufrgs.br/engcart/PDASR/imagem2.JPG>>. Acesso em: 10 mar. 2017.

A equação de Planck

O primeiro cientista a explicar o espectro eletromagnético foi Isaac Newton, em meados do século XVII, quando decom pôs a luz solar nas diferentes cores observadas na luz visível com o auxílio de um prisma de vidro. A mecânica clássica, com a qual Newton contribuiu imensamente, descreve a radiação eletromagnética exatamente como apresentamos anteriormente, composta por um campo elétrico e um campo magnético, apresentando uma frequência associada com o seu comportamento ondulatório, um comprimento de onda, uma intensidade das ondas e uma velocidade constante no vácuo. Todos os experimentos que empregassem a luz poderiam, portanto, ser explicados considerando-se aproximadamente $3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Os fenômenos ópticos, tais como a difração e o espalhamento da luz, poderiam ser perfeitamente explicados utilizando essa teoria. No entanto, a natureza da radiação emitida por um corpo sólido aquecido não é adequadamente explicada utilizando-se as teorias da mecânica clássica. Vamos tentar ser mais claros. Por exemplo, se você pegar o fragmento de um metal e aquecê-lo, você verá que haverá a emissão de radiação eletromagnética de acordo com a temperatura. A intensidade da radiação vai aumentando à medida que a temperatura aumenta. De maneira prática, observa-se que com o aumento gradual da temperatura, o material passa por vários estágios em que ocorre a emissão de luz com diferentes comprimentos de onda: vermelho, amarelo e branco. Embora a radiação emitida pelo metal aquecido possa ser percebida pelos nossos olhos apenas na região do espectro visível, outros comprimentos de onda não perceptíveis aos nossos olhos também são emitidos.

Os estudos envolvendo a observação desse fato levaram os cientistas a denominar esse tipo de radiação como radiação de corpo negro (qualquer corpo em determinada temperatura irradia energia, que depende da temperatura, sendo que a cada temperatura associa-se a uma frequência). No entanto, todas as tentativas feitas pelos cientistas para se explicar a relação entre a intensidade e o comprimento de onda para a radiação emitida pelos corpos aquecidos não tiveram sucesso.

Somente em 1900, os estudos do físico alemão Max Planck demonstraram que o campo eletromagnético só é capaz de absorver quantidades discretas de energia, como se fossem pacotes de energia. Cada pacotinho de energia foi chamado de *quantum*,

e esse é o motivo de hoje denominarmos de Química Quântica a ciência que utiliza a mecânica quântica para solucionar problemas e explicar os fenômenos relacionados com os átomos. Para o caso da radiação eletromagnética, um *quantum* representa um fóton, que é a menor unidade da radiação. De acordo com Planck, um átomo oscilando com frequência ν só pode absorver ou emitir energia em múltiplos inteiros do produto $h\nu$. Para relacionar a energia e a frequência da radiação, Planck introduziu o que hoje conhecemos como equação de Planck, a qual pode assim ser descrita: $E = h\nu$, em que h é a constante (conhecida como constante de Planck) igual a $6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$. Uma vez que a frequência está relacionada com o comprimento de onda, é possível substituí-la por ν na equação de Planck, chegando-se a uma nova expressão. Tal expressão permite determinar a energia de um fóton de certa radiação, caso sejam conhecidos os seus comprimentos de onda ou a frequência da radiação, podendo ser assim descrita: $E = \frac{hc}{\lambda}$.



Exemplificando

O estanho é um metal muito maleável e altamente resistente à corrosão. Aplicado em galvanoplastia, solda macia e como componente de liga metálica, ele auxilia no aumento da resistência à corrosão dos materiais. Uma das formas para a detecção de estanho em amostras é por meio da espectroscopia de absorção atômica, monitorando-se a absorbância de luz ultravioleta em um comprimento de onda de 235,5 nm. De acordo com o que discutimos até o momento, qual seria a energia de um fóton dessa luz? Como vimos anteriormente, há uma relação entre a energia de um fóton e o comprimento de onda. Sendo assim, é possível encontrar o valor da energia do fóton de luz aplicando-se a equação $E = \frac{hc}{\lambda}$, com o devido cuidado de converter a unidade de nanômetros para metros. A energia (E) do fóton de luz será:

$$235,5 \text{ nm} \times \frac{1 \text{ m}}{1 \times 10^9 \text{ nm}} = 2,355 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$E = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{2,355 \times 10^{-7} \text{ m}} = 8,435 \times 10^{-19} \text{ J}$$

De fato, a aceitação da existência de níveis de energia quantizados é difícil quando consideramos a radiação em uma visão mais macroscópica do que microscópica, por exemplo. Muitos cientistas e até mesmo o próprio Planck duvidaram da hipótese quântica, uma vez que não poderia ser aplicada de maneira geral e havia sido

desenvolvida para explicar a radiação emitida quando um corpo era aquecido. No entanto, essa mesma hipótese da quantização da energia ganhou reforço com a proposta feita por Einstein para explicar o efeito fotoelétrico que discutiremos a seguir.



Pesquise mais

Uma das formas de radiação à qual estamos expostos e que pode causar danos à nossa saúde é a radiação ultravioleta. A destruição da camada de ozônio pela emissão de agentes poluentes na atmosfera tem levado a uma maior incidência dos raios ultravioletas na Terra e, como consequência disso, os casos de câncer de pele continuam sendo alarmantes. Para saber mais a respeito de como a radiação ultravioleta afeta a vida na terra, consulte o site apresentado a seguir e leia o texto exposto.

ALLEN, J. **Ultraviolet radiation**: how it affects life on Earth. 2001. Disponível em: <<http://earthobservatory.nasa.gov/Features/UVB/>>. Acesso em: 28 abr. 2017.



Refleta

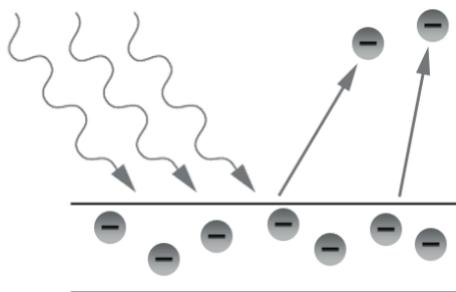
Discutimos anteriormente que a luz é composta por “pequenos pedaços de energia” que denominamos de “*quantum*”. No entanto, essa ideia parece não estar de acordo com o que observamos no nosso dia a dia quando verificamos que a energia emitida por uma lâmpada comum, por exemplo, pode ser de 60 J. Se você observar a grandeza do valor da energia obtido para a questão do item *Exemplificando* (que foi da ordem de 10^{-19} J) e compará-la com a energia emitida por essa lâmpada comum, verá que há uma diferença muito considerável em termos energéticos. Portanto, quais inferências você pode fazer a esse respeito? Em uma perspectiva atômica, o que você poderia propor em relação à energia de um único fóton?

O efeito fotoelétrico

Após a divulgação das ideias propostas por Planck em relação à quantização da energia, o físico de origem também alemã Albert Einstein propôs uma extensão mais detalhada da hipótese de Planck. Com base nos estudos de Planck sobre a proposição da quantização da radiação eletromagnética, Einstein desenvolveu cálculos com previsões experimentais bastante detalhadas a respeito de um fenômeno físico pouco estudado naquela época, o efeito fotoelétrico.

Esse efeito ocorre quando a luz incide sobre uma barra metálica e a energia contida na luz possui energia suficiente para expelir alguns elétrons da placa. Uma representação simples do que seria o efeito fotoelétrico é mostrada na Figura 1.3.

Figura 1.3 | Representação do fenômeno de retirada de elétrons de uma placa metálica com incidência de luz



Fonte: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/77/Photoelectric_effect.png>. Acesso em: 10 mar. 2017.

De acordo com as evidências experimentais obtidas pelos cientistas, nenhum elétron é ejetado até que a radiação possua energia superior àquela necessária para excitar um elétron do metal que constitui a placa. Conforme visto anteriormente, a energia de uma onda eletromagnética é diretamente proporcional à sua frequência. Portanto, no experimento que demonstra o efeito fotoelétrico, o aumento da frequência da luz incidida na placa, uma vez alcançada a energia de excitação dos elétrons do metal em questão, aumenta a energia cinética dos elétrons ejetados. A quantidade de elétrons ejetados não depende da frequência da luz incidida, mas sim de sua intensidade. Essas observações levaram Einstein a propor uma explicação para o efeito fotoelétrico. Tal justificativa se fundamenta na hipótese de que a luz é constituída por partículas discretas, ou fótons, de energia $h\nu$ que seria transferida para um elétron quando ambos colidissem entre si, no momento em que a radiação chega à superfície do metal. Sendo assim, Einstein retomava a expressão utilizada por Planck ($E = h\nu$), afirmando que a luz era composta por "partículas" de energia eletromagnética (fótons), cujo valor é igual a $h\nu$. Dessa forma, se a radiação eletromagnética puder ser considerada como um fluxo de fótons, quanto maior for a intensidade da luz, mais fótons estarão no referido fluxo. O efeito fotoelétrico pode ser observado em várias situações de nosso cotidiano e é aplicado como princípio fundamental em diversos dispositivos eletrônicos. As aplicações

tecnológicas atuais do efeito fotoelétrico são bem variadas. A abertura automática das portas dos elevadores, das portas dos shoppings/lojas no momento que você se aproxima ou a tecnologia empregada nas calculadoras movidas à radiação solar são exemplos práticos do efeito fotoelétrico. Certamente, a partir de agora ao se deparar com um desses fenômenos, você se lembrará de nossa aula e associará o fenômeno ao efeito fotoelétrico, um efeito quântico.



Pesquise mais

O link a seguir direcionará você a um simulador autoexplicativo do que seria o efeito fotoelétrico. Com ele, esperamos que você entenda melhor este tópico e faça uso das informações contidas para fortalecer os seus conhecimentos. Disponível em: <<https://phet.colorado.edu/en/simulation/legacy/photoelectric>>. Acesso em: 26 abr. 2017.

Espectros de linhas de emissão

Para iniciarmos a nossa discussão a respeito dos espectros de linhas de emissão, façamos a seguinte consideração: uma amostra de gás hidrogênio (H_2) sob baixa pressão encontra-se em um tubo de vidro que é atravessado por uma corrente elétrica. A energia elétrica, ao atravessar o tubo, quebra as suas moléculas em átomos individuais de hidrogênio, ao mesmo tempo em que excita alguns desses átomos. Será possível observar que a amostra passará a emitir luz. Os átomos de hidrogênio excitados emitem energia na forma de luz à medida que relaxam para os estados de energia mais baixos. A luz emitida nesse experimento parece azul e, quando decomposta ao passar por um prisma, mostra quatro linhas visíveis ao olho humano. Essa representação experimental pode nos levar à conclusão de que se uma energia de uma determinada magnitude for aplicada no átomo, a energia será absorvida por este e os elétrons serão promovidos para uma camada de maior energia, conforme mostrado na Figura 1.4.

Figura 1.4 | Esquema representativo da promoção de um elétron do nível de energia do estado fundamental para o primeiro nível do estado excitado



Fonte: elaborada pelo autor.

Ao efetuar a transição de um estado de energia para outro, a radiação de frequência ou de comprimento de onda está relacionada com a diferença de energia entre os dois estados (E_0 e E_1) através da seguinte equação: $E_1 - E_0 = \frac{hc}{\lambda}$.

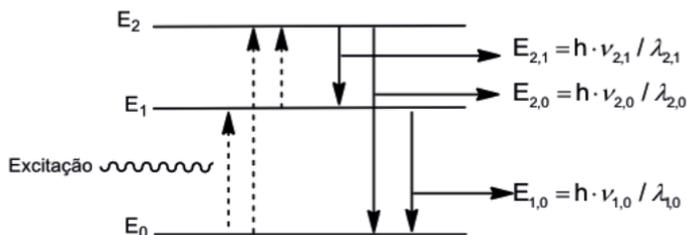


Refleta

O átomo de hidrogênio (aquele com o qual iniciamos a nossa discussão a respeito dos espectros das linhas de emissão), ao ser excitado por uma fonte externa de radiação, emite apenas determinados comprimentos de onda, mas esse fenômeno não é algo particular do átomo de hidrogênio, sendo que pode acontecer com outros átomos. Cada átomo apresentará um espectro de linhas de emissão característico.

Logo, a radiação eletromagnética é produzida quando uma partícula excitada relaxa para níveis de energia mais baixos, fornecendo o seu excesso de energia na forma de fótons. Aperfeiçoando a Figura 1.4 apresentada anteriormente, teremos uma situação um pouco mais elaborada representada por meio da Figura 1.5.

Figura 1.5 | Mudanças de estados de energia de um átomo ao ser excitado



Fonte: elaborada pelo autor.

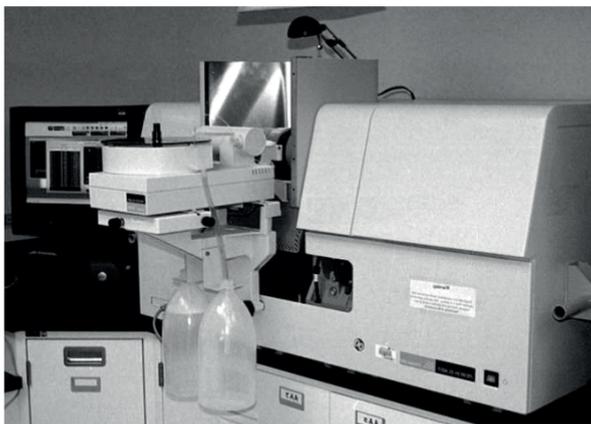
A emissão de luz é o resultado da passagem do átomo de um estado de mais alta energia para outro de menor energia, sendo que o fóton emitido carrega, então, a energia perdida pelo átomo. A observação do fato de que apenas alguns comprimentos de onda são emitidos é, portanto, uma evidência direta de que os átomos são capazes de absorver e emitir apenas quantidades quantizadas de energia, as quais são específicas para cada elemento químico. A radiação de uma fonte excitada é convenientemente caracterizada por meio de um espectro de emissão, que normalmente tem a forma de um gráfico de potência relativa da radiação emitida em função

do comprimento de onda ou frequência. Existem vários tipos de espectros e podemos categorizá-los como espectros discretos ou de linhas, espectros de bandas e o espectro contínuo.

Sem medo de errar

Vamos agora retomar a situação-problema que foi apresentada logo no início desta seção. Você precisa demonstrar para o seu supervisor que a quantidade de estanho utilizada no lote teste latão, produzido para uma indústria de peças de barco, não está adequado. Uma pesquisa detalhada a respeito de metodologias de quantificação de metais mostrou que é possível quantificar metais em uma liga utilizando espectroscopia de absorção atômica. Na Figura 1.6 está apresentado um equipamento comercial de absorção atômica de bancada, com funcionamento igual àquele disponível na metalúrgica em que você trabalha.

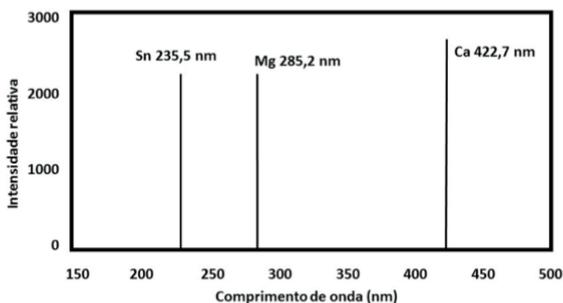
Figura 1.6 | Espectrômetro de absorção atômica



Fonte: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Microscopic_scanner.jpg>. Acesso em 28 jun. 2017.

Para testar o bom funcionamento do equipamento, você prepara uma solução contendo sais de cálcio (Ca), magnésio (Mg) e estanho (Sn), obtendo o espectro de absorção atômica apresentado na Figura 1.7. É possível perceber que cada metal tem um comprimento de onda de absorção diferente no espectro de absorção atômica. Isso significa que conhecendo bem o comprimento de onda do metal de interesse é possível monitorar a presença desse metal, sendo que em condições quantitativas pode-se determinar a quantidade do metal presente na liga metálica.

Figura 1.7 | Espectro de absorção atômica para uma mistura de sais de cálcio, magnésio e estanho



Fonte: elaborada pelo autor.

Sabendo que o primeiro comprimento de onda absorvido para o elemento químico estanho é de 235,5 nm, você automaticamente se baseia nessa absorção para determinar a quantidade desse metal na liga e recolhe uma pequena quantidade de latão produzido e coloca dentro do forno do equipamento para realizar o experimento de absorção atômica. Finalizado o experimento, nota que não houve qualquer absorção na região do comprimento de onda de 235,5 nm. Sabendo que a sensibilidade da técnica para estanho é de 1 ppm e que o limite de detecção do equipamento é de 0,1 ppm, você constata a ausência de estanho, o que explica o produto obtido não ter apresentado a requerida resistência à corrosão. Como protocolo em qualquer laboratório de controle de qualidade, você fez um relatório com o laudo da análise de estanho na liga de latão, constatando a ausência do metal em questão. Esse relatório foi entregue ao seu gestor para que o processo de produção da liga de latão contendo 2% de estanho fosse corrigido e as especificações solicitadas pela empresa produtora de peças de barco fossem atendidas.

Avançando na prática

A química e a tecnologia

Descrição da situação-problema

Atualmente, você trabalha como *trainee* em uma indústria alimentícia responsável pela produção de biscoitos. Praticamente todo o processo de produção do alimento é automatizado por meio do acionamento manual de chaves que permitem ligar e desligar as máquinas. Você atua no setor que consiste na etapa final de produção,

em que ocorre a passagem das embalagens de biscoitos já pesadas e devidamente lacradas por uma esteira de rolagem até caírem nas caixas onde são acondicionadas. Em seguida, são encaminhadas para o almoxarifado para posterior distribuição. O acionamento do botão para ligar/desligar a esteira é feito por um operário localizado no setor que antecede a sala onde ocorre a etapa final de produção. Em muitas ocasiões, a esteira permanece ligada mesmo quando já não há mais produto (biscoitos) na linha de produção, até que um operário se desloque de seu setor para acionar o desligamento. O seu supervisor observou que ao longo de um ano os custos com eletricidade acumulados nesse setor foram bastante elevados e acredita que a permanência da esteira ligada quando não utilizada é a principal causa desse cenário. Portanto, a sua responsabilidade neste momento é propor uma forma de fazer com que esses custos possam ser reduzidos desenvolvendo algum dispositivo capaz de viabilizar a solução do problema apresentado. Utilize os seus conhecimentos sobre o uso da radiação para ajudar a solucionar o presente problema.

Resolução da situação-problema

Para diminuir os custos de eletricidade evitando que a esteira permaneça ligada até que um operário venha para apertar o botão de desligamento, você pode desenvolver um dispositivo do tipo controle remoto utilizando como princípio a influência da radiação. Você pode sugerir a criação de um controle remoto que através da emissão de um sinal luminoso transmita a informação de que a esteira tenha que ser desligada, sem que um operário tenha que se deslocar até o setor para o acionamento do botão de desligar. Dentro do controle remoto estariam contidas as informações associadas ao tipo de emissão de luz. Nesse caso, poderia ser empregada a radiação infravermelha, a qual seria dirigida a uma placa receptora sensível localizada no outro setor onde se encontra a esteira. Nessa placa receptora haveria um dispositivo baseado no efeito fotoelétrico, que ao receber o feixe de radiação infravermelha promoveria imediatamente o desligamento da esteira. Sendo assim, estando de posse do controle remoto, o operário poderia acioná-lo tanto para ligar quanto desligar a esteira de rolagem dos biscoitos. Dessa forma, o gasto com eletricidade da indústria poderia ser reduzido e você poderia até mesmo propor a utilização de dispositivos fundamentos nesse conceito para outros setores da empresa.

Faça valer a pena

1. A radiação eletromagnética pode ser explicada como a combinação de ondas contendo dois componentes: um campo elétrico e um campo magnético viajando através do espaço com a velocidade da luz. Dessa forma, a luz é uma das formas de radiação que junto a outras compõem o que conhecemos como espectro eletromagnético.

As ondas de rádio, as micro-ondas, raios-X, radiação ultravioleta e infravermelha são alguns tipos de radiação com as quais estamos diariamente em contato. No que diz respeito à radiação ou às ondas eletromagnéticas e ao espectro eletromagnético, podemos afirmar que:

- As ondas eletromagnéticas precisam de um meio para se propagar, não podendo ser observadas, por exemplo, no vácuo.
- Durante a propagação de uma onda há transporte de energia bem como de matéria.
- De acordo com a proposta de Maxweel para as ondas eletromagnéticas, os campos elétricos e magnéticos de uma onda oscilam paralelamente uns aos outros.
- A intensidade de uma radiação está relacionada à sua frequência.
- As ondas podem ser caracterizadas por seus comprimentos de onda e frequências, duas grandezas que são independentes uma da outra.

2. O efeito fotoelétrico ocorre quando a incidência de radiação sobre a superfície de um metal promove a retirada de elétrons do metal fazendo com que eles sejam ejetados. A proposta do conceito do que hoje conhecemos como efeito fotoelétrico foi elaborada a partir das evidências experimentais descritas pelo físico alemão Albert Einstein.

De acordo com a proposta de Einstein e sobre o que hoje entendemos como efeito fotoelétrico, analise as proposições a seguir e identifique a alternativa correta.

- A energia que é emitida pelos elétrons ejetados é proporcional à frequência da radiação que incide sobre a superfície metálica.
- A ejeção de elétrons acontece quando a frequência da luz que atua na superfície do metal apresenta frequência de menor valor comparada àquela característica para o metal.
- Os experimentos feitos por Einstein em relação ao efeito fotoelétrico não representaram impacto algum para a comunidade científica.
- O entendimento do efeito fotoelétrico é fundamentado na teoria de que a radiação eletromagnética tem características corpusculares.
- Existe uma dependência entre a energia dos elétrons ejetados do metal e a intensidade da radiação atuando sobre ele.

3. Polarímetros são equipamentos que medem a rotação de polarização de amostras por meio da medição de um ângulo de rotação de um analisador. Esse equipamento é composto por uma fonte luminosa, um filtro polarizador, espaço para amostra e o analisador. A fonte luminosa comumente utilizada nesse equipamento corresponde à linha D do sódio.

Sabendo que a linha D do sódio possui comprimento de onda de 589,3 nm, qual a energia do fóton dessa fonte luminosa?

- a) $1,697 \times 10^{-3}$ J.
- b) $2,97 \times 10^{18}$ J.
- c) $3,37 \times 10^{-28}$ J.
- d) $3,37 \times 10^{-19}$ J.
- e) $2,97 \times 10^{27}$ J.

Seção 1.2

Dualidade onda-partícula

Diálogo aberto

O avanço globalizado da humanidade é acompanhado bem de perto pelo desenvolvimento de novas tecnologias e novos materiais. Você provavelmente já ficou se perguntando como as ideias novas surgem, como foi que alguém pensou em desenvolver, por exemplo, sensores que abrem e fecham portas automáticas comumente encontradas na nossa sociedade. De qual material esses sensores são feitos e em qual fenômeno eles se baseiam? Todos esses questionamentos são pertinentes e quanto mais questionamos e buscamos respostas, mais preparados estamos para contribuir para o desenvolvimento de um modo geral. Evidentemente, o conhecimento químico vai te auxiliar na compreensão a respeito dos materiais, de como as coisas funcionam e da sua aplicabilidade no nosso cotidiano. Dentro de uma indústria química, muitas mudanças podem acontecer e é muito importante estar preparado para aproveitar todas as oportunidades. Vamos retomar a hipótese na qual você foi contratado para trabalhar em uma metalúrgica que produz ligas metálicas. Naquela ocasião, era de sua responsabilidade o controle de qualidade, mas, como você vinha se destacando, o gerente de projetos resolveu lhe oferecer uma nova oportunidade. Uma empresa que produz células fotovoltaicas gostaria de encomendar uma liga metálica resistente e maleável, que pudesse ser utilizada em satélites para medir a radiação ultravioleta de comprimento de onda entre 270 e 280 nm, que atinge o planeta Terra antes de entrar na nossa atmosfera. Um filtro de radiação eletromagnética vai ser utilizado para permitir que somente o intervalo de comprimento de ondas de interesse chegue até as células fotovoltaicas. A empresa de células fotovoltaicas solicita que o material seja o mais eficiente possível. O desafio lançado pelo gerente de projetos é que você desenvolva uma liga de latão (composta de cobre e zinco) que apresente o melhor rendimento com relação à detecção dos comprimentos de onda citados anteriormente e que seja lucrativo para a metalúrgica. Se o seu projeto for aprovado e a empresa de células fotovoltaicas fizer a encomenda do material, você será promovido a coordenador de

desenvolvimento e produção dentro da metalúrgica. Como os seus conhecimentos químicos podem ajudá-lo a desenvolver o material solicitado? De que maneira você poderá obter a maior eficácia da liga de latão em determinar a incidência de luz UV (270 – 280 nm)? Com o conhecimento apresentado nesta seção você estará apto a responder essas questões, produzindo a liga desejada.

Não pode faltar

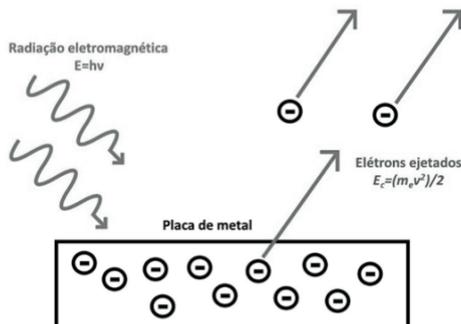
Dualidade onda-partícula

Caro aluno, na Seção 1.1 introduzimos o conceito de radiação eletromagnética e as suas componentes. A partir da equação de Planck, pudemos relacionar a energia contida no campo eletromagnético com a sua frequência de oscilação. Dessa forma, está implícito que o comportamento da radiação é ondulatório, ou seja, ela é composta por uma onda magnética e outra elétrica, as quais possuem frequência (ν), um comprimento de onda (λ) e uma intensidade associados às ondas (A).

Introduzimos também o fenômeno do efeito fotoelétrico, que explica a ejeção de um elétron de uma placa metálica quando incidimos uma radiação eletromagnética com energia suficiente para retirar o elétron da placa. Nesse momento, aprendemos que a energia de excitação dos elétrons, assim como a energia das ondas eletromagnéticas são quantizadas, ou seja, não apresenta valores contínuos de energia, mas sim valores discretos, como se fossem pacotinhos de energia. Chamamos os valores discretos de energia de *quantum*. É possível entendermos as ondas eletromagnéticas como um feixe de partículas, no qual cada partícula carrega consigo um *quantum* de energia. Essas partículas são denominadas *fótons*.

No fenômeno do efeito fotoelétrico, o que acontece se a radiação que é incidida na placa metálica apresentar energia exatamente igual à energia necessária para excitar o elétron? Nessas condições, você acha que o elétron seria ejetado da placa? Para que o elétron seja ejetado é necessário que além da energia necessária para excitá-lo, seja fornecida também energia que vai se transformar em energia cinética e promover o movimento do elétron fora da placa, conforme visto na Figura 1.8, ou seja, a energia incidida pela onda eletromagnética é $E = h\nu$. A energia cinética de um elétron em movimento é descrita como $E_c = \frac{m_e v^2}{2}$, em que m_e é a massa do elétron e v a velocidade dele.

Figura 1.8 | Esquema de ejeção de elétrons no efeito fotoelétrico



Fonte: adaptada de <https://en.wikipedia.org/wiki/Photoelectric_effect#/media/File:Photoelectric_effect.svg>. Acesso em: 20 abr. 2017.

Qual seria a relação entre a energia das ondas eletromagnéticas e a energia cinética dos elétrons ejetados? Essa relação ocorre da seguinte forma:

$$\frac{m_e v^2}{2} = h\nu - \Phi$$

A letra grega Φ simboliza a **função trabalho**, um parâmetro característico dos metais e que corresponde à energia necessária para retirar o elétron do metal. Portanto, $h\nu$ fornece a energia equivalente a Φ e o excedente é convertido em energia cinética para o elétron.



Reflita

Se a onda pode se comportar como partícula, você acredita que a recíproca é verdadeira e a partícula também se comporta como onda? Seria possível que uma pessoa em movimento se comportasse como uma onda? Pense nisso!

A mesma radiação eletromagnética apresenta-se, portanto, como onda e como partícula. A esse fenômeno dá-se o nome de dualidade onda-partícula. No entanto, não são somente as ondas que apresentam essa dualidade. O físico francês Louis de Broglie propôs que qualquer partícula apresenta um comprimento de onda associado a ela, quando se desloca com um momento linear $p = mv$ (em que m é a massa da partícula e v a velocidade). A relação entre o momento linear da partícula e o seu comprimento de onda é denominada relação de "de Broglie" e pode ser interpretada da seguinte forma: $\lambda = \frac{h}{p}$. Compreenda que, com base

nessa teoria, podemos afirmar que os elétrons também apresentam um comportamento ondulatório. Na verdade, segundo de Broglie, todos os corpos têm comportamento ondulatório. Contudo, os corpos macroscópicos possuem momentos lineares muito grandes devido à sua massa, o que resulta em comprimentos de ondas tão pequenos que o comportamento ondulatório desses corpos não pode ser observado.



Exemplificando

De acordo com a teoria de "de Broglie", é possível calcular o comprimento de onda para um carro da marca Volkswagen (Gol 1.0 MPI City) que pesa 919 kg e está viajando a 100 m/s. Segundo a relação de "de Broglie", temos que o comprimento de onda é dado pela equação $\lambda = \frac{h}{p}$. Considerando o valor de $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ e $1 \text{ J} = 1 \text{ Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$, é possível chegar ao valor de comprimento de onda do automóvel da seguinte forma:

$$\lambda = \frac{6,626 \times 10^{-34} (\text{Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}) \cdot \text{s}}{919 \text{ Kg} \cdot 100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 7,21 \times 10^{-39} \text{ m}$$

Contudo, esse valor de comprimento de onda é muito pequeno para ser observado. Para partículas microscópicas, como os elétrons, em que o momento linear p não é tão grande, o comprimento de onda é maior e pode ser observado.

Funções de onda e o princípio da incerteza

Ressaltaremos aqui um conceito novo que lhe foi introduzido. Os elétrons também se comportam como uma onda no espaço. Essa teoria não pode ser comprovada por meio da física clássica, mas os conceitos de quantização de energia da física quântica permitem que expliquemos o comportamento ondulatório das partículas. Dessa forma, a física quântica assume que os elétrons se movimentam através do espaço como uma onda e não em uma trajetória bem definida. A abordagem matemática para descrever o movimento dos elétrons precisa ser diferente daquela utilizada na mecânica clássica. A onda, nesse caso, é representada por uma função matemática Ψ (psi), conhecida como função de onda. O físico austríaco Erwin Schrödinger propôs uma equação matemática que permite relacionar a energia do sistema com a função de onda Ψ . Essa é a **equação de Schrödinger** e a sua representação mais simples consiste em considerar o movimento da onda independentemente do tempo:

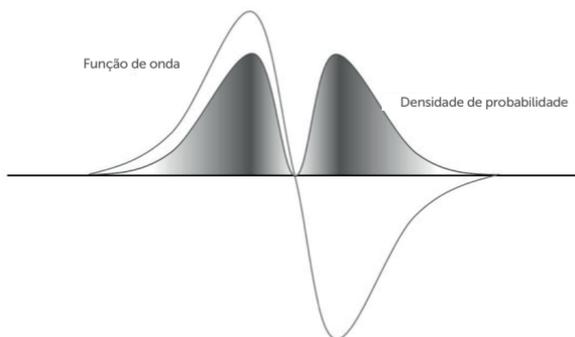
$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi$. Essa equação consiste em uma diferencial de

segunda ordem. $V(x)$ corresponde à energia potencial no ponto x , m corresponde à massa dos elétrons e \hbar é conhecida como constante reduzida de Planck: $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. A energia $E\psi$ é a somatória das energias potencial e cinética dos elétrons, de maneira que o primeiro termo da equação corresponde diretamente à energia cinética. Essa equação descreve o elétron em apenas uma dimensão. O acréscimo de dimensões aumenta a complexidade da equação. Em geral, a equação de Schrödinger é escrita da seguinte forma: $\hat{H}\psi = E\psi$, em que \hat{H} é denominado operador hamiltoniano e é composto por um operador tridimensional que pode operar em simetria esférica ou em coordenadas cartesianas.

Caro aluno, ao se deparar com equações matemáticas mais complexas é normal que você se assuste um pouco. No entanto, aqui você não precisa se preocupar com a resolução da equação de Schrödinger. O importante é que você consiga compreender que o movimento ondulatório de um elétron pode ser descrito por ela.

A função de onda contém toda a informação a respeito da partícula que ela descreve. Uma informação crucial é a localização da partícula, podendo ser obtida elevando-se a função de onda ao quadrado $|\psi|^2$. Essa interpretação foi sugerida por Max Born e é conhecida como a **interpretação de Born** para a função de onda. $|\psi|^2$ é denominada **densidade de probabilidade** e quando multiplicada pelo comprimento infinitesimal de uma dada região do espaço (dx) resulta na probabilidade de se encontrar a partícula nessa mesma região. A Figura 1.9 mostra uma representação da função de onda ψ e a sua densidade de probabilidade $|\psi|^2$. A intensidade da coloração representada na área da curva de densidade de probabilidade é proporcional à distribuição de probabilidade. O sinal de uma função de onda não tem significado físico nenhum. Embora na função de onda exista uma região positiva e outra negativa, ambas correspondem à distribuição de probabilidade de se encontrar a partícula.

Figura 1.9 | A função de onda ψ e a sua densidade de probabilidade $|\psi|^2$



Fonte: elaborada pelo autor.

Quando você se questionar sobre a importância da interpretação de Born, lembre-se de que, ao se estudar um átomo qualquer, é de extrema importância que se saiba a respeito do posicionamento de seus elétrons. É a densidade de probabilidade que vai permitir que você saiba a respeito da localização dos elétrons no átomo, dependendo da função de onda que descreva esta partícula.

Além da localização da partícula, existe outro parâmetro muito importante que a descreve. Trata-se do momento linear da partícula, que vai descrever o seu movimento na região de densidade de probabilidade. Um dos princípios da mecânica quântica é que se o momento linear da partícula estiver perfeitamente definido, a previsão sobre a localização dela é impossível. Em outras palavras, pode-se dizer que não é possível determinar com precisão o momento linear e a localização da partícula simultaneamente. Esse princípio é conhecido como **Princípio da Incerteza de Heisenberg** e pode ser representado pela equação $\Delta p \Delta q \geq \frac{1}{2} \hbar$, em que: Δp se refere à incerteza relacionada ao momento linear da partícula e Δq à incerteza relacionada à localização da partícula. De maneira complementar, você está correto em concluir que se a localização da partícula for perfeitamente conhecida, nada se conhecerá a respeito de seu momento linear.



Assimile

A energia de uma onda eletromagnética é descrita por: $E = h\nu$. A energia cinética, relacionada com o movimento das partículas, é dada por: $E_c = \frac{m_0 v^2}{2}$.

A condição energética para que o efeito fotoelétrico aconteça é descrita através da equação: $\frac{m_e v^2}{2} = h\nu - \Phi$. A energia da função de onda

ψ pode ser obtida independentemente do tempo pela equação:

$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi$, $|\psi|^2$ é conhecido como densidade de probabilidade.

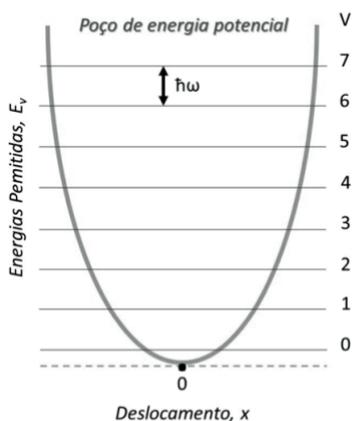
O Princípio da Incerteza de Heisenberg impossibilita que o momento linear e a localização de uma partícula sejam determinados simultaneamente e pode ser representado quantitativamente por: $\Delta p \Delta q \geq \frac{1}{2} \hbar$.

Você deve se lembrar que em Química Geral Experimental foi apresentado o modelo dos átomos, no qual os elétrons orbitavam o núcleo em órbitas distintas. Discutiremos a seguir essas órbitas e o que elas representam em termos de energia.

Níveis de energia

Caro aluno, vamos retomar aqui a equação de Schrödinger $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi$. Não é à toa que essa equação tem o termo $V(x)\psi$, que se refere à energia potencial do sistema. No caso de um átomo é essa energia potencial que vai limitar a região que um determinado elétron poderá circular, impedindo que deixe o átomo. Para deixar o átomo, esse elétron terá que receber uma energia capaz de superar o valor de $V(x)\psi$. Ainda tomando o átomo como exemplo, o elétron "preso" a ele realiza um movimento harmônico, sendo confinado por uma energia potencial parabólica $E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega$, na qual $\omega = \left(\frac{k_f}{m}\right)$, em que k_f é a constante de força. Em um oscilador harmônico quântico, as energias são quantizadas e, portanto, ν pode apresentar apenas valores inteiros $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$. Nesse caso, para o ponto 0 do oscilador harmônico, a energia será $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$, para o ponto 1, será $E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$, e assim por diante. Na Figura 1.10 você pode ver uma representação do poço de energia potencial para um oscilador harmônico, no qual a variação de energia entre cada nível do poço é sempre $\hbar\omega$.

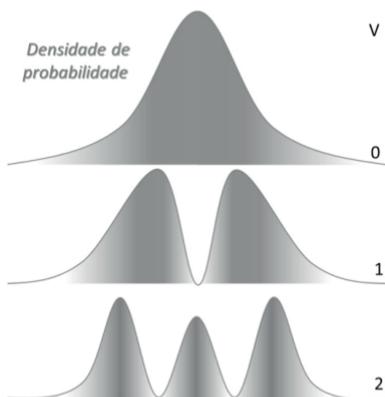
Figura 1.10 | Poço de energia potencial para um oscilador harmônico



Fonte: elaborada pelo autor.

Esses níveis energéticos encontrados para o oscilador harmônico são os mesmos níveis energéticos aos quais os elétrons são submetidos em um átomo. A densidade de probabilidade é diferente em cada um dos estados do oscilador e está representada na Figura 1.11 para os estados $V = 0, 1, 2$. Note que para o estado 0, a densidade de probabilidade está mais concentrada; para o estado 1, existe uma região central onde a densidade de probabilidade é nula; e, para o estado 2, existem duas regiões nulas. Esse comportamento segue para todos os demais estados do oscilador harmônico e, conseqüentemente, para o átomo.

Figura 1.11 | Densidades de probabilidade para os estados 0, 1 e 2 de um oscilador harmônico



Fonte: elaborada pelo autor.



Você sabia que uma das maiores aplicações da teoria demonstrada nesta seção é a construção de células fotovoltaicas? Essas células convertem luz em energia elétrica. Procure se informar mais a respeito das células fotovoltaicas. Uma sugestão de leitura é o artigo:

ROCHA FILHO, J. B.; SALAMI, M. A.; HILLEBRAND, V. Construção e caracterização de uma célula fotoelétrica para fins didáticos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, p. 555-561, 2006.

Sem medo de errar

Você recebeu um grande desafio do gerente de projetos da metalúrgica em que trabalha: desenvolver uma liga de latão com as melhores especificações possíveis e que apresente baixo custo de produção para viabilizar a sua comercialização. Enquanto trabalhava no controle de qualidade, já sabia que as ligas de latão são compostas de cobre e zinco, podendo conter entre 5 e 25% deste último metal, dependendo das propriedades desejadas. Para avaliar a viabilidade econômica na produção da liga, você deve entrar em contato com o setor financeiro da metalúrgica para se informar a respeito da cotação do cobre e do zinco no mercado. O financeiro informa-lhe que a tonelada de cobre está sendo comprada pelo dobro do valor da tonelada de zinco. Evidentemente, a composição do latão com 25% de zinco será a mais rentável para a metalúrgica, mas será que atende às especificações da indústria de células fotovoltaicas?

Para solucionar a questão, você foi verificar quais os princípios envolvidos no efeito fotovoltaico e se deparou com algo conhecido, o efeito fotoelétrico. As células fotovoltaicas são capazes de produzir energia elétrica a partir da luz. Para que isso aconteça, é necessário que a luz incidente na célula tenha energia suficiente para ejetar elétrons dela. Essa energia é definida por meio da seguinte equação:

$$\frac{m_e v^2}{2} = h\nu - \Phi$$

Em que o primeiro termo da equação está relacionado com a energia cinética com a qual o elétron será ejetado e o segundo termo contém a energia da luz incidida e a função trabalho do material utilizado na célula fotovoltaica. Com uma pesquisa rápida, você descobre que a função trabalho do cobre (Φ_{Cu}) tem o valor

de $7,52 \times 10^{-19}$ J e a função trabalho do zinco (Φ_{Zn}) tem o valor de $6,88 \times 10^{-19}$ J. O primeiro passo é saber se a faixa de energia da radiação eletromagnética que vai atingir a célula fotovoltaica é capaz de retirar elétrons tanto do cobre quanto do zinco. Portanto, calculando essa faixa de energia, você obtém:

$$E_{270nm} = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$
$$E_{270nm} = 6,63 \times 10^{-34} \left(\frac{300.000.000}{2,7 \times 10^{-7}} \right) = 7,37 \times 10^{-19} \text{ J}$$
$$E_{280nm} = 6,63 \times 10^{-34} \left(\frac{300.000.000}{2,8 \times 10^{-7}} \right) = 7,10 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Dessa forma, percebe que os fótons presentes na radiação eletromagnética que serão responsáveis pela retirada de elétrons da célula fotovoltaica terão energias entre $7,10 \times 10^{-19}$ J e $7,37 \times 10^{-19}$ J. Quando você compara esses valores de energia com a função trabalho dos metais, é possível perceber que Φ_{Cu} tem energia maior que a fornecida pela radiação eletromagnética, enquanto Φ_{Zn} tem energia menor. Para que os elétrons sejam retirados, é necessário que a energia fornecida pela luz ultravioleta supere a função trabalho e ainda sobre um pouco para ser convertida em energia cinética para o elétron. Para o zinco, essa condição é alcançada, mas, para o cobre, não. Isso significa que apenas os átomos de zinco vão contribuir para o efeito fotovoltaico. Em outras palavras, a liga com maior porcentagem de zinco será a mais eficiente e, concomitantemente, a mais barata. Seu projeto agradou tanto ao gerente de projetos da metalúrgica quanto à indústria de células fotovoltaicas. Um grande lote de latão contendo 25% de zinco foi encomendado e você recebeu a promoção de cargo prometida. Parabéns!

Avançando na prática

Segurança no trabalho

Descrição da situação-problema

Imagine que você está trabalhando como químico de materiais no setor de desenvolvimento de fotopolimerizadores utilizados nos consultórios odontológicos para catalisar a polimerização da resina composta utilizada para fazer as restaurações. Normalmente os fotopolimerizadores funcionam com uma lâmpada que gera uma luz azul de comprimento de onda entre 460 – 480 nm, e você desenvolveu uma placa de proteção de polietileno tereftalato (PET) âmbar que é 100% eficiente em absorver estes comprimentos de onda e garantir

a segurança do cirurgião dentista durante seu trabalho. Contudo, a empresa que fornece as lâmpadas ofereceu um desconto muito grande em lâmpadas que emitem ondas entre 400-420 nm e seu chefe vem te consultar para saber se ele pode substituir as lâmpadas anteriores sem ter que mudar mais nada no processo de fabricação dos fotopolimerizadores. Como você resolveria a questão? Quais parâmetros são importantes para se manter a segurança dos usuários do fotopolimerizador? Qual a diferença de energia envolvida entre a lâmpada utilizada e a proposta para substituí-la?

Resolução da situação-problema

Para responder ao seu chefe se ele pode substituir as lâmpadas de 460-480 nm por outras de 400-420 nm você deve utilizar um espectrofotômetro para avaliar se o PET âmbar que a empresa utiliza como barreira de proteção é capaz de absorver também a radiação gerada pela lâmpada nova. Um espectrofotômetro é um equipamento que mede quanto da luz de determinado comprimento de onda, gerado por lâmpadas internas do equipamento, é absorvida ou transmitida através de um material. Ao fazer o experimento, você observa que o PET âmbar absorve muito bem até 450 nm, mas abaixo disso o rendimento vai caindo, chegando a 50% em 400 nm. Isso significa que essa lâmpada não é segura se o material a ser utilizado como barreira de proteção for o PET âmbar. No relatório apresentado para seu chefe você trata o assunto em termos de energia do comprimento de onda médio emitido pelas lâmpadas, ou seja, 410 nm e 470 nm, sendo elas:

$$E_{410\text{nm}} = 6,63 \times 10^{-34} \left(\frac{300.000.000}{4,1 \times 10^{-7}} \right) = 4,85 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{470\text{nm}} = 6,63 \times 10^{-34} \left(\frac{300.000.000}{4,7 \times 10^{-7}} \right) = 4,23 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Essa diferença de energia é suficiente para que o PET âmbar perca 50% da eficiência na absorção da radiação e, conseqüentemente, na proteção dos usuários do fotopolimerizador. Portanto, você emite um parecer que não autoriza a troca das lâmpadas, mesmo elas sendo mais baratas.

Faça valer a pena

1. A função de onda contém toda a informação a respeito da partícula que ela descreve. Uma informação crucial é a localização da partícula, podendo ser obtida elevando-se a função de onda ao quadrado $|\Psi|^2$. Essa interpretação foi sugerida por Max Born e é conhecida como a interpretação de Born para a função de onda.

A partir da interpretação de Born é possível:

- Obter um gráfico da densidade, sendo importante o sinal da função de onda.
- Obter a densidade de probabilidade e saber a respeito da localização dos elétrons no átomo.
- Obter informações sobre a energia de um elétron.
- Estudar apenas o movimento ondulatório de um elétron.
- Resolver a equação de Schrödinger.

2. O físico austríaco Erwin Schrödinger propôs uma equação matemática que permite relacionar a energia do sistema com a função de onda Ψ . Essa é a equação de Schrödinger e a sua representação mais simples consiste em considerar o movimento da onda independentemente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi.$$

Sobre a equação de Schrödinger, a que se refere o termo $V(x)\Psi$ e qual sua importância?

- Energia cinética do sistema, que corresponde à barreira energética que deve ser superada para que um elétron deixe o átomo.
- Energia potencial do sistema, que corresponde à energia mínima que o elétron libera ao ser ejetado do átomo.
- Energia total do sistema, que corresponde à barreira energética que deve ser superada para que um elétron deixe o átomo.
- Energia cinética do sistema, que corresponde à energia mínima que o elétron libera ao ser ejetado do átomo.
- Energia potencial do sistema, que corresponde à barreira energética que deve ser superada para que um elétron deixe o átomo.

3. A mesma radiação eletromagnética apresenta-se, portanto, como onda e como partícula. A esse fenômeno dá-se o nome de dualidade onda-partícula. No entanto, não são somente as ondas que apresentam essa dualidade. O físico francês Louis de Broglie propôs que qualquer partícula apresenta um comprimento de onda associado a ela.

Sobre a teoria de "de Broglie" seguem as afirmações:

I- Utilizando a teoria de "de Broglie", uma bola arremessada, ao atingir uma velocidade de 10 m/s, tendo massa de 0,2 Kg, terá $\lambda = 3,313 \times 10^{-34} \text{ m}$, considerando $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ e $1 \text{ J} = 1 \text{ Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$.

II- Ao aumentarmos a velocidade da partícula, ela terá um comprimento de onda maior.

III- Para obter comprimentos de ondas do espectro eletromagnético ($10^3 < \lambda < 10^{-12}$), uma partícula deve possuir uma massa muito pequena.

Estão corretas:

- a) I, apenas.
- b) II, apenas.
- c) I e II, apenas.
- d) I e III, apenas.
- e) III, apenas.

Seção 1.3

Átomos quânticos

Diálogo aberto

Caro aluno, esta seção o ajudará a sedimentar o conhecimento de química quântica desenvolvido até o momento, fornecendo informações a respeito dos números quânticos que descrevem os elétrons, o que são orbitais, como eles se estruturam e quais suas energias e como os elétrons são distribuídos neles. Todos os parâmetros são fundamentais para diferenciar os elementos químicos entre si e seu conhecimento é fundamental para qualquer químico. Para que você compreenda melhor esses parâmetros, vamos retornar à empresa metalúrgica em que você trabalha e agora foi promovido a coordenador de desenvolvimento e produção. Nessa ocasião, a Agência Espacial Brasileira (AEB) entrou em contato com a metalúrgica e solicitou um especialista em ligas metálicas para participar de uma investigação sigilosa a respeito de um acidente ocorrido próximo a sua cidade. A investigação será conduzida por engenheiros da aeronáutica e o diretor da metalúrgica indicou você para participar da equipe, com base no seu desempenho e no seu crescimento dentro da empresa. Para a metalúrgica é de extremo interesse ter uma relação mais próxima com a Agência Especial, uma vez que o contrato com os fornecedores de ligas metálicas, uma empresa do exterior, está para vencer. O acidente ocorrido consiste em um objeto voador não identificado (OVNI) que caiu perto da sua cidade. A AEB solicitou a presença de um químico, pois moradores locais reportaram que o objeto emitia uma luz violeta enquanto estava caindo, o que gerou muito alvoroço na população. Além de analisar todo o material que compõe o OVNI em busca de possíveis ligas metálicas, a AEB solicitou uma explicação plausível e de fácil compreensão a respeito da luz violeta observada, a fim de acalmar a população e não tornar ainda mais alarmante o acidente. Evidentemente, você aceitou a indicação para participar da comissão que vai investigar o acidente e acompanhar os engenheiros da aeronáutica até o local, onde coletarão amostras do material para posterior análise no laboratório da metalúrgica. Como o conhecimento adquirido até agora pode ajudá-lo na resolução desse problema? Que conhecimento complementar é necessário para que

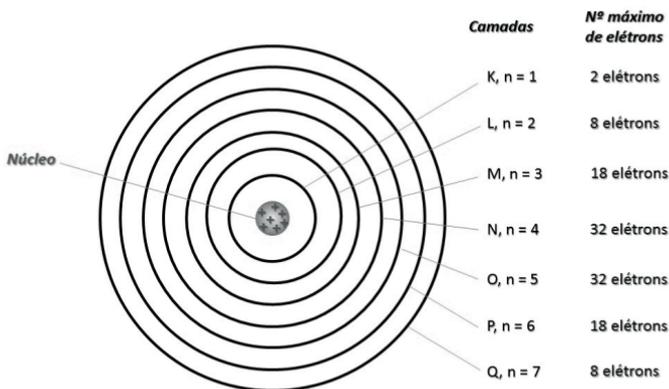
você seja capaz de provar para a sociedade que não há nada demais na iluminação violeta observada? Nesta seção, serão apresentados todos os conhecimentos necessários para que você resolva mais esse problema, contribuindo para que sua empresa consiga um importante contrato e para que você continue ascendendo em sua carreira. Aproveite!

Não pode faltar

Números quânticos e energia dos orbitais

Na Seção 1.2, você aprendeu que uma partícula submetida a um poço de energia potencial pode ser descrita como um oscilador harmônico, cujos níveis de energia são quantizados. Se você considerar um núcleo atômico como um gerador de energia potencial coulombiana, vai perceber que os níveis energéticos formados são concêntricos com o núcleo, de maneira que o de menor energia está mais próximo ao núcleo e, conseqüentemente, o de maior energia está mais distante. Essa descrição adequa-se perfeitamente à teoria de camadas para a eletrosfera de um átomo, cujos elétrons estão dispostos ao redor do núcleo e buscam ocupar primeiramente as camadas menos energéticas, ou seja, aquelas mais próximas do núcleo. Essas camadas são denominadas **número quântico principal** (n) e estão apresentadas de uma maneira simplista na Figura 1.12, acompanhadas com a quantidade máxima de elétrons que cada camada consegue comportar.

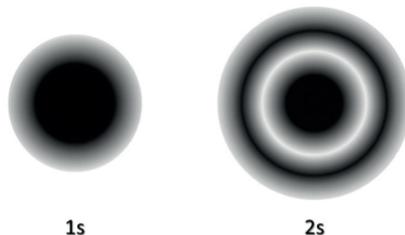
Figura 1.12 | Esquema demonstrativo para os números quânticos principais (n) e a capacidade de comportar elétrons em cada nível energético



Fonte: elaborada pelo autor.

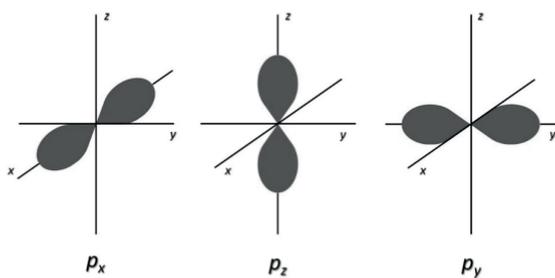
As energias permitidas para um elétron em função de n são dependentes do potencial coulombiano Z exercido pelo núcleo e são descritas como: $E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$. Aqui, μ é a massa reduzida do elétron e ϵ_0 é a permissividade no vácuo. Calma! Não precisa ficar preocupado. O importante aqui é notar que o número quântico principal n está no denominador, elevado ao quadrado e o termo todo da equação é negativo. Isso significa que quanto menor for o valor de n , menor será a energia daquele nível, pois o termo todo fica ainda mais negativo. No entanto, esse não é o único número quântico que descreve um elétron. Os elétrons não são descritos apenas como uma função de onda radial, uma vez que existe também uma componente função de onda angular que é decorrente do movimento dos elétrons. Nessa função de onda angular encontra-se o **número quântico de momento angular** ou **azimutal** (l). Esse número quântico promove uma divisão interna nas camadas citadas anteriormente, gerando subcamadas. Essas subcamadas são conhecidas como orbitais e correspondem às densidades de probabilidade tridimensionais de encontrar um elétron no entorno do núcleo atômico. Os valores do número quântico azimutal são $l=0,1,2,3,\dots$, correspondentes, respectivamente, aos orbitais s, p, d, f,\dots . O número de orbitais possíveis para cada valor de l em cada um dos níveis n é descrito por: $(2l+1)$. Portanto, para $l=0$, temos apenas um orbital por nível de energia, que é o orbital s . Por apresentar número quântico de momento angular igual a 0, os orbitais s têm simetria esférica, conforme apresentado na Figura 1.13. A região mais escura simboliza a densidade de probabilidade de se encontrar o elétron em cada um dos orbitais s , dependendo do nível n em que ele se encontra.

Figura 1.13 | Representação da secção transversal dos orbitais 1s e 2s, representando em sombreado as densidades de probabilidade



Já no caso dos orbitais p, cujo $l=1$, existem três orbitais para cada nível de energia, e assim por diante. Como o número quântico de momento angular é diferente de zero ($l=1$), a simetria desses orbitais não é esférica e, portanto, faz-se necessário mais um parâmetro para detalhar a orientação de cada um dos três orbitais p. Esse parâmetro é chamado de número quântico magnético (m_l). Os valores de m_l variam entre $-l$ a $+l$. Dessa forma, para todos os orbitais p, independentemente do valor de n , os valores para $m_l = -1, 0, 1$. No sistema cartesiano representamos os orbitais p_x , p_z e p_y sobre os eixos x, z e y, respectivamente, conforme apresentado na Figura 1.14.

Figura 1.14 | Representação gráfica dos orbitais p_x , p_z e p_y

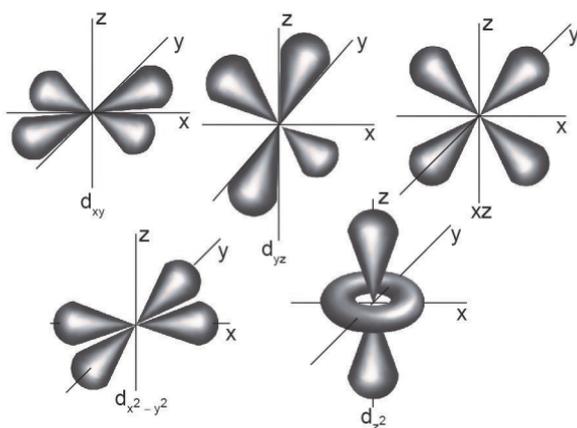


Fonte: elaborada pelo autor.

Conforme o valor de l aumenta, o número de orbitais também aumenta, assim como a complexidade das funções de onda que os descrevem. Dessa forma, a representação gráfica vai ficando mais difícil. Isso pode ser notado claramente nos orbitais d, com $l=2$, o que resulta em valores de $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$. Essas orientações correspondem aos orbitais $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , conforme representados na Figura 1.15. Consequentemente, os orbitais f têm número quântico de momento angular $l=3$, o que reflete em valores de números quânticos magnéticos $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$. Ou seja, existem sete orbitais f possíveis, com sete orientações diferentes. Cada orbital, seja ele s, p, d ou f, comporta no máximo dois elétrons. Portanto, podemos simbolizar um orbital s completo como s^2 , os três orbitais p completos como p^6 , os cinco orbitais d completos como d^{10} e os sete orbitais f completos como f^{14} . Com os números quânticos que você aprendeu até agora é possível diferenciar quaisquer elétrons num sistema, exceto aqueles elétrons que ocupam o mesmo orbital. Vamos imaginar os elétrons do átomo de hélio (He). O elemento

hélio possui dois elétrons que estão no orbital 1s. Logo, os números quânticos que descrevem esses elétrons são: $n = 1$, $l = 0$ e $m_l = 0$. Entretanto, nenhum elétron pode ser descrito exatamente igual ao outro em um átomo. Para diferenciá-los, apresentamos o **número quântico de spin** (m_s). O número quântico de spin está relacionado com a orientação de rotação dos elétrons e pode ser representado da seguinte forma: \uparrow (seta para cima) corresponde a $m_s = +\frac{1}{2}$ e \downarrow (seta para baixo) corresponde a $m_s = -\frac{1}{2}$. Por conseguinte, os elétrons do átomo de He podem ser representados como: $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$ e $m_s = +\frac{1}{2}$; $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$ e $m_s = -\frac{1}{2}$. Agora, você conhece os quatro números quânticos que descrevem um elétron em um átomo.

Figura 1.15 | Representação gráfica dos orbitais $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} .

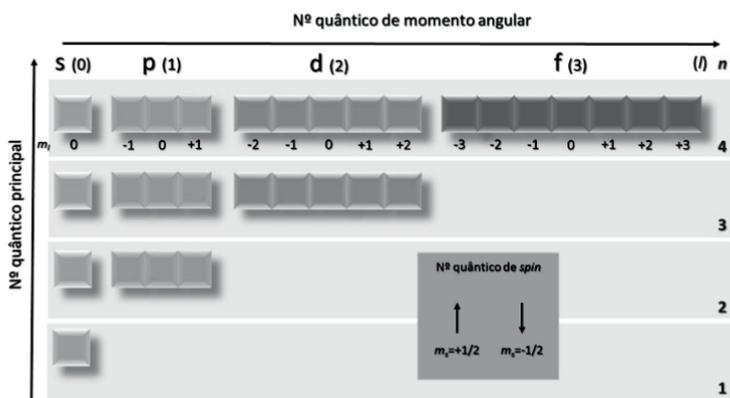


Fonte: <<https://goo.gl/1H8BNU>>. Acesso em: 28 jun. 2017.

É muito complicado ficar desenhando os orbitais todas as vezes em que nos referimos a eles, por isso podemos representá-los de uma maneira mais simples. Cada orbital, seja ele s , p , d ou f , pode ser representado como um pequeno quadrado, conforme a Figura 1.16. Nessa figura também estão apresentados os quatro números quânticos para que você consiga entender melhor como eles funcionam juntos. É importante discutirmos aqui a energia dos elétrons nesses níveis e subníveis. Como vimos anteriormente, as energias dos níveis n são quantizadas e aumentam com o aumento do valor de n . Da mesma forma, nos subníveis dentro de um mesmo nível n , quanto maior for o valor de l , maior é a energia do orbital, ou seja, se você considerar o nível $n = 4$ da Figura 1.16, o orbital 4s é o de menor energia,

seguido dos orbitais $4p$, depois os orbitais $4d$ e os mais energéticos $4f$. Contudo, os diferentes valores de m_l e m_s não conferem valores diferentes de energia entre orbitais com mesmo número quântico de momento angular, ou seja, os orbitais p_x , p_z e p_y têm a mesma energia e são chamados de orbitais degenerados. O mesmo ocorre com os orbitais d e f . Além disso, o número quântico de spin também não confere diferença de energia e podemos dizer, por exemplo, que os dois elétrons do átomo de He citado anteriormente, ainda que apresentem valores de m_s diferentes, têm a mesma energia.

Figura 1.16 | Esquema demonstrando todos os números quânticos dos orbitais dos primeiros quatro níveis de energia



Fonte: elaborada pelo autor.



Assimile

Você acabou de conhecer os quatro números quânticos, sendo eles:

- n - Número quântico principal.
- l - Número quântico de momento angular.
- m_l - Número quântico magnético.
- m_s - Número quântico de spin.

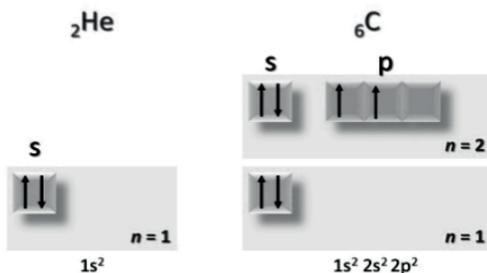
Cada elétron de um átomo é descrito por um conjunto desses quatro números quânticos e nenhum elétron possui esses quatro números idênticos. Pelo menos um deles tem que ser diferente. É importante lembrar também que os níveis de energia descritos com o número quântico principal possuem valores energéticos diferentes, aumentando conforme n fica maior. Dentro de um mesmo nível de energia, os subníveis têm a seguinte ordem de energia: $s < p < d < f$. Finalmente,

embora haja variação no valor de m_l , todos os orbitais p com o mesmo número quântico principal têm a mesma energia e são ditos degenerados. O mesmo serve para os orbitais d e f .

Distribuição eletrônica e hibridização dos orbitais

Agora que você já sabe a respeito dos quatro números quânticos, aprenderemos como os elétrons devem ser distribuídos em um átomo, respeitando as condições energéticas que cada um deles deve ter. A primeira consideração a ser observada é o **Princípio de exclusão de Pauli**, o qual nos diz que um orbital comporta no máximo dois elétrons e que, no caso de ser preenchido pelos dois elétrons, eles devem apresentar números quânticos de *spin* diferentes. Nesse caso, dizemos que os elétrons estão emparelhados, conforme pode ser visto para o átomo de He representado na Figura 1.17. Note que a distribuição dos elétrons do He, começa pelo menor nível de energia, $n = 1$. Portanto, se formos propor a distribuição eletrônica do átomo de He no estado fundamental, dizemos que ela é $1s^2$. A segunda consideração que você deve se atentar é a **Regra de multiplicidade máxima de Hund**, que nos diz que qualquer átomo no estado fundamental deve adotar uma configuração com o maior número de elétrons desemparelhados possível, mas ainda deve respeitar a ordem de energia. Um bom exemplo é a distribuição eletrônica do carbono (C). O carbono tem número atômico igual a 6 e, portanto, 6 elétrons. A distribuição deve ser iniciada pelo menor nível de energia, $n = 1$. Esse nível possui apenas um orbital s e comporta apenas 2 elétrons. Preenchido o primeiro nível de energia, você deve passar para o segundo, o qual possui os subníveis s e p . Primeiramente, deve ser preenchido o subnível de menor energia, o orbital s , respeitando o Princípio de Pauli. Em seguida, os dois elétrons restantes devem ser distribuídos no subnível p , respeitando a Regra de Hund, conforme a Figura 1.17. A distribuição do carbono no estado fundamental pode ser representada como: $1s^2 2s^2 2p^2$.

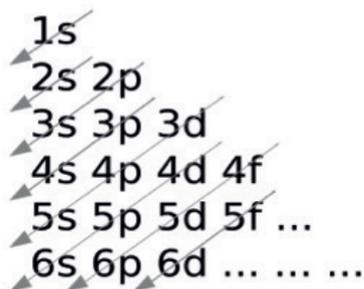
Figura 1.17 | Distribuição eletrônica para os átomos de He e C nos estados fundamentais



Fonte: elaborada pelo autor.

Contudo, a ordem dos subníveis de energia não é tão simples assim. Um exemplo é que o subnível $4s$ possui energia menor que o subnível $3d$. Para que não haja confusão, você pode contar com um diagrama que organiza os orbitais em ordem crescente de energia, indicando em qual ordem exata os subníveis devem ser preenchidos, conforme apresentado na Figura 1.18.

Figura 1.18 | Diagrama de distribuição eletrônica



Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Diagrama_de_Linus_Pauling#/media/File:Klechkovski_rule.svg>. Acesso em: 1 maio 2017.



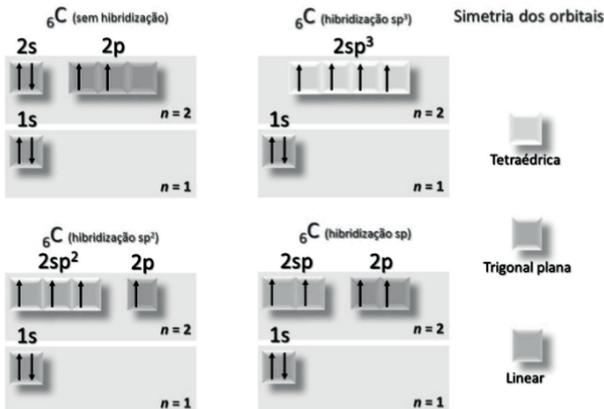
Refleta

O elemento químico fluor (F) possui número atômico $Z = 9$. Sua distribuição eletrônica é, portanto, $1s^2 2s^2 2p^5$, resultando em uma camada de valência com sete elétrons. Isso confere ao flúor a característica de se ionizar recebendo mais um elétron, transformando-se em um ânion. Em contrapartida, o elemento sódio (símbolo Na) possui número atômico $Z = 11$, com uma distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Nesse caso, a camada de valência possui apenas um elétron e confere ao elemento sódio a característica de se ionizar formando um cátion, perdendo o

elétron da última camada. Conhecendo a distribuição eletrônica de um átomo, podemos prever como ele irá se ionizar sem precisarmos saber de antemão em qual família da tabela periódica este elemento encontra-se.

Como vimos anteriormente, os orbitais têm simetria diferente. O orbital s , por exemplo, tem simetria esférica. Quando um átomo de hidrogênio vai se ligar com outro átomo de hidrogênio para formar uma molécula, segundo a teoria de ligação de valência, os orbitais s de cada átomo sobrepõem-se parcialmente, os elétrons se emparelham e formam a ligação química. Agora, considere o átomo de carbono citado anteriormente. A sua camada de valência contém um orbital s e três orbitais p , os quais se combinam formando orbitais híbridos. A hibridização dos orbitais é uma combinação linear das suas funções de onda, processo que deve gerar tantos orbitais híbridos quantos orbitais foram combinados. O carbono pode se hibridizar de três formas diferentes: combinando um orbital s com três orbitais p , gerando quatro orbitais sp^3 ; combinando um orbital s com dois orbitais p , gerando três orbitais sp^2 e mantendo um orbital p ; combinando um orbital s com um orbital p , gerando dois orbitais sp e mantendo dois orbitais p . Note que em todos os casos são obtidos quatro orbitais, mesmo número existente antes da hibridização, como na Figura 1.19. Cada forma de hibridização resultará em orbitais com simetrias diferentes, que estão diretamente ligadas com as geometrias das moléculas por eles formadas.

Figura 1.19 | Hibridização dos orbitais do átomo de carbono



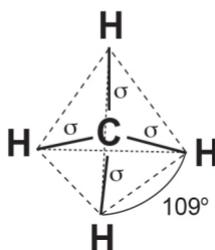
Fonte: elaborada pelo autor.



Exemplificando

O metano é um gás apolar de fórmula molecular CH_4 . Segundo a teoria de ligação de valência, os orbitais s dos hidrogênios se aproximam dos orbitais híbridos sp^3 do carbono e emparelham seus elétrons, formando as ligações. A molécula do gás metano apresenta geometria tetraédrica, da mesma maneira que os orbitais sp^3 usados para fazer as ligações com os átomos de hidrogênio, conforme mostrado na Figura 1.20.

Figura 1.20 | Estrutura da molécula de metano



Fonte: <<https://goo.gl/77k4tA>>. Acesso em: 2 maio 2017.



Pesquise mais

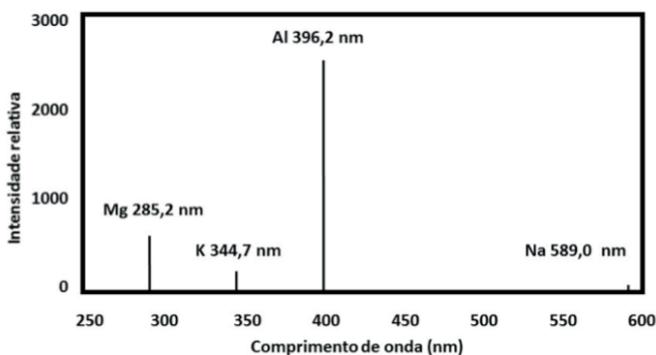
Os metais de transição constituem o bloco B da tabela periódica e são definidos pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) como elementos que possuem subnível d incompleto ou que podem gerar cátions nessa condição. Entre os elementos pertencentes aos metais de transição, existem alguns que não seguem exatamente o diagrama de distribuição de energia para a suas distribuições eletrônicas. Veja quais são esses elementos e as explicações para essas exceções. A TAL DA QUÍMICA. **Módulo 01 | Aula 17** - Estrutura Eletrônica/ Bônus (exceções à distribuição eletrônica). Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=5baqHHh5WGU>>. Acesso em: 22 maio 2017.

Sem medo de errar

É comum que empresas especializadas em algum ramo industrial sejam, eventualmente, contratadas para dar consultoria junto a outras empresas ou órgãos do governo. A metalúrgica na qual você é funcionário foi solicitada pela Agência Espacial Brasileira para avaliar o material de um OVNI que caiu próximo a sua cidade e o indicou para participar da investigação. Você coletou uma amostra que parecia ser uma liga metálica e levou ao laboratório da metalúrgica

para analisá-la. De posse de um equipamento de absorção e emissão atômica, que já tinha usado anteriormente, resolveu obter um espectro de emissão atômica para identificar quais metais poderiam estar presentes na suposta liga. Você identificou uma alta quantidade de alumínio (Al), uma quantidade significativa de magnésio (Mg), uma pequena quantidade de potássio (K) e uma quantidade ainda menor de sódio (Na), conforme apresentado na Figura 1.21. Embora a sua metalúrgica não trabalhe com nenhum desses metais, você realizou uma pesquisa detalhada para saber quais ligas metálicas poderiam ser produzidas por eles e qual a aplicabilidade dessas ligas. O que você encontrou, a princípio, foi uma liga composta por 90% de alumínio e 10% de magnésio, chamada magnálio, comumente utilizada em aeronaves e satélites devido à alta resistência e leveza.

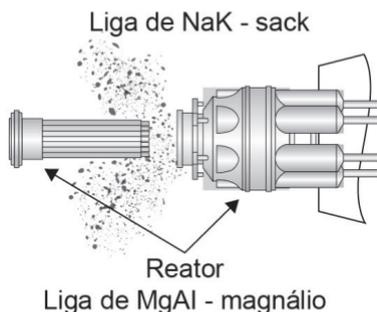
Figura 1.21 | Espectro de emissão atômica de uma amostra dos destroços de um OVNI



Fonte: elaborada pelo autor.

Você começa a consultar os satélites lançados na órbita terrestre e descobre o RORSAT (sigla em inglês para satélite de reconhecimento oceânico equipado com radar), um satélite soviético. Uma pesquisa mais aprofundada o levou ao reator do satélite, representado na Figura 1.22, que foi projetado para ser resfriado por uma liga de NaK, comumente chamada de sack (90% de potássio e 10% de sódio). Essa liga metálica é líquida e por apresentar excelente condução térmica é muito utilizada para refrigerar reatores.

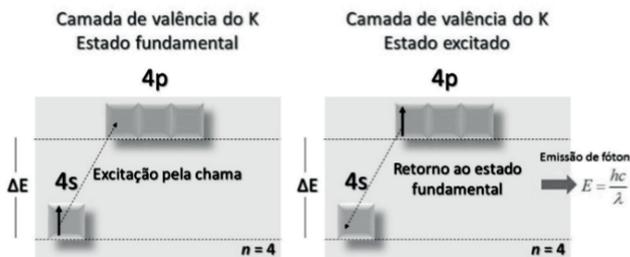
Figura 1.22 | Esboço do reator do satélite RORSAT



Fonte: adaptada de <http://techstory.blog.hu/2015/10/12/a_legenda_szovjet_muholdas_tengereszeti_megfigyelo_rendszer_2_resz>. Acesso em: 3 maio 2017.

Você rapidamente entendeu o que acabou assustando a população que viu a queda do satélite. Ao entrar na atmosfera, o atrito com as moléculas nele presentes aqueceu o satélite e, conseqüentemente, o reator se abriu deixando que a liga de NaK escapasse. Essa liga, no entanto, em contato com umidade, torna-se explosiva. Na presença de chamas, os átomos de sódio e potássio sofrem excitação eletrônica e, quando retornam ao estado fundamental, emitem radiação eletromagnética. Como o potássio era o componente majoritário da liga, a luz violeta emitida por ele sobressaiu-se. A explicação para esse fenômeno está representada na Figura 1.23, que mostra quais níveis e subníveis de energia do potássio estão envolvidos no processo.

Figura 1.23 | Absorção e emissão de energia por átomos de potássio



Fonte: elaborada pelo autor.

Você elaborou um laudo descrevendo quais metais foram encontrados na amostra recolhida e, provavelmente, quais ligas metálicas eles compunham. No laudo, você explica o fenômeno observado e propõe um experimento simples de teste de chama com metais, para que a AEB possa convencer a população de que foi apenas um satélite que orbitava a Terra que caiu próximo à sua cidade.

Explosão de cores

Descrição da situação-problema

Você está trabalhando como gerente em uma fábrica que produz fogos de artifícios. Devido ao perigo de explosão, a fábrica tem como conduta não armazenar grande quantidade de fogos, de maneira que eles são produzidos de acordo com as encomendas. Está chegando o Carnaval e a comunidade brasileira residente nos Estados Unidos quer fazer uma grande encomenda de fogos para comemorar a festa mais popular do Brasil, uma vez que nos Estados Unidos o Carnaval não é tão popular. No entanto, eles querem fazer um pedido especial. Eles gostariam que os fogos apresentassem cores específicas ao explodirem. As cores selecionadas são verde, amarelo, azul e branco, cores que representam a bandeira do Brasil. Nesse mesmo período, o analista responsável por formular os sais que serão utilizados em cada fogo de artifício estava de férias e a sua empresa não produzia fogos que resultassem nas cores solicitadas. Embora essa questão seja simples de se resolver com uma pesquisa a respeito dos sais que poderiam ser usados, você gostaria que testes fossem feitos para garantir as cores dos fogos solicitadas pela comunidade brasileira. O que você sugeriria para que os funcionários da linha de produção testassem as cores antes de iniciar a fabricação? Quais princípios químicos estão envolvidos na geração dessas luminosidades coloridas?

Resolução da situação-problema

Os fogos de artifícios são compostos por um agente explosivo, a pólvora (mistura de enxofre, carvão e nitrato de potássio – KNO_3) e um sal que será responsável pela coloração gerada depois da explosão. O princípio é simples: a explosão da pólvora fornece energia para a excitação dos elétrons do metal contido no sal, que passam do estado fundamental para o excitado e, quando estes retornam ao estado fundamental, emitem fótons com energia igual à absorvida. As cores observadas para esses fótons dependem da energia de excitação de cada metal. Você realiza uma pesquisa e decide comprar os seguintes sais: $NaNO_3$, Na_3AlF_6 , $NaCl$, $CuCl_2$, $Cu_3As_2O_3$, $Cu(C_2H_3O_2)_2$, $Ba(NO_3)_2$ e magnésio metálico. Para testar as cores resultantes de cada

sal, você sugere aos funcionários que façam um teste de chama, colocando um pouco de cada sal na chama e observando as cores geradas por eles. Ao fazer os testes, eles constatam que os sais de sódio (Na) resultam na cor amarela quando excitados na chama, os sais de cobre (Cu) resultam na cor azul, o sal de bário (Ba) produz uma cor verde e o magnésio metálico gera uma cor branca prateada. Com a confirmação das cores geradas, você já pode formular cada um dos fogos solicitados e conseguirá entregar a encomenda no prazo e com as cores corretas.

Faça valer a pena

1. Os elétrons não são descritos apenas como uma função de onda radial, uma vez que existe também uma componente função de onda angular que é decorrente do movimento dos elétrons. Nessa função de onda angular encontra-se o número quântico de momento angular ou azimutal (l). Esse número quântico promove uma divisão interna nas camadas citadas anteriormente, gerando subcamadas.

Sobre as subcamadas, a alternativa que contém a ordem correta de energia é:

- a) $s < p < d < f$. c) $f < p < d < s$. e) $s > p > d > f$.
b) $d < s < p < f$. d) $d > f > s > p$.

2. Para realizar a distribuição eletrônica de um átomo, devemos levar em consideração alguns pontos: o Princípio de exclusão de Pauli e a regra de multiplicidade de Hund, assim como as diferenças de energia entre os níveis e subníveis

A alternativa correta sobre a distribuição eletrônica do fósforo ($Z=15$) é:

- a) O orbital $2s$ possui 3 elétrons, já o p_x possui 2 elétrons.
b) Nenhum subnível possui mais que 2 elétrons.
c) Os orbitais $2p$ possuem 6 elétrons, já os 3 orbitais $3p$ possuem 3 elétrons (1 em p_x e 2 em p_y).
d) Os orbitais degenerados $2p$ possuem 3 elétrons, um em cada orbital.
e) Os orbitais $2p$ possuem 6 elétrons, já os 3 orbitais $3p$ possuem 3 elétrons (1 em cada orbital).

3. [...] a grande maioria dos livros atribui a C.W. Scheele (1742- 1786) e a J. Priestley (1733-1780) a 'descoberta' independente do oxigênio. Priestley, era um pastor anglicano e Scheele, um farmacêutico sueco; Priestley preparou O_2 aquecendo HgO , sobre Hg (mercúrio) líquido, confinados no interior de um cilindro de vidro invertido. O aquecimento foi efetuado fazendo-se uso de uma lente para focar os raios solares sobre o HgO no interior do cilindro, numa segunda-feira, 1º de agosto/1774, em Colne, Inglaterra. Na mesma

época, 1771-3, Scheele, em Upsala, preparou O_2 de várias formas, como por exemplo, aquecendo KNO_3 , ou $Mg(NO_3)_2$, ou HgO , ou uma mistura de H_3AsO_4 e MnO_2 . Apesar disto, foi Lavoisier quem percebeu que este gás que Scheele chamava de *ar vitriolo*, era de fato a substância simples de um elemento, e um elemento chave para o nosso atual conceito de combustão. Isto levou-o a derrubar toda a Teoria do Flogístico e a criar a química moderna." (PEIXOTO, E. M. A. Oxigênio. Química Nova na Escola, n 7, [s.p.] 1998. Disponível em <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc07/>. Acesso em 20 de jun de 2017).

Com 6 elétrons na camada de valência, o átomo de oxigênio, na molécula de água, realiza duas ligações σ O-H idênticas e possui dois pares de elétrons não ligantes. A geometria da molécula, incluindo os pares de elétrons, é tetraédrica. Ou seja, os 4 orbitais (que participam da ligação e que comportam os pares de elétrons) são de mesmo formato. Para assumir essa geometria, a camada de valência é composta por quais orbitais?

- a) 4 orbitais híbridos no nível 3, sendo todos sp^3 .
- b) 2 orbitais híbridos sp^2 e 2 orbitais p puros, todos no nível 2.
- c) 2 orbitais híbridos sp^2 e 2 orbitais p puros, todos no nível 1.
- d) 3 orbitais híbridos no nível 2, sendo todos sp^3 .
- e) 1 s e 3 orbitais p puros, todos no nível 1.

Referências

ALLEN, J. **Ultraviolet radiation**: how it affects life on Earth. 2001. Disponível em: <<http://earthobservatory.nasa.gov/Features/UVB/>>. Acesso em: 28 abr. 2017.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-química**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

KOTZ, J. C.; et al. **Química geral e reações químicas**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

ROCHA FILHO, J. B.; SALAMI, M. A.; HILLEBRAND, V. Construção e caracterização de uma célula fotoelétrica para fins didáticos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [s.l.] v. 28, n. 4, p. 555-561, 2006.

WELZ, B., SPELING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**, 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

Cinética química

Convite ao estudo

Desde o surgimento do universo cada evento que ocorre, em qualquer planeta, estrela, ou onde quer que seja, é governado por uma transformação da matéria através de uma reação química. Essas transformações químicas ocorrem das mais diversas maneiras possíveis, variando os seus componentes, a forma como se arranjam e o tempo que cada transformação exige para ser finalizada. No mundo moderno, o conhecimento a respeito dessas transformações nos permite criar novos produtos que facilitam a vida no nosso cotidiano, além de movimentar a economia agregando valor às matérias-primas. Uma das maneiras de se compreender melhor essas transformações químicas é via entendimento dos mecanismos a nível molecular, nos quais as moléculas se combinam para formar novas moléculas. Indiretamente, a velocidade na qual os produtos se formam e a dependência das concentrações dos reagentes nos fornecem informações a nível molecular a respeito das transformações. Visando explorar o mundo das transformações químicas, nós estudaremos nesta unidade a cinética química, ciência que aborda a dinâmica das moléculas no decorrer das transformações, as velocidades nas quais as reações químicas acontecem e os fatores que afetam essas velocidades. Iremos correlacionar as observações macroscópicas com os eventos microscópicos que ocorrem durante uma transformação química. Entenderemos a quais mecanismos as moléculas são submetidas para que consigamos um determinado produto de interesse. Para facilitar a visualização desse processo de aprendizagem, imaginaremos o cenário de uma indústria de bens de consumo que desenvolve produtos dos setores de *home care* e *personal care*. Os produtos da linha *home care* são, em geral, produtos de limpeza, detergentes, sabões, ceras, entre outros. A linha *personal care* consiste em produtos de

uso pessoal, como shampoos, condicionadores, sabonetes e cosméticos em geral. Nesse tipo de indústria, as transformações químicas estão ocorrendo a todo momento e é essencial que alguém que almeje trabalhar no setor tenha amplo conhecimento da dinâmica existente nas transformações químicas. Os desafios nesse ramo industrial são imensos e a variedade de produtos desenvolvidos faz com que todos os processos precisem ser muito bem planejados para não atrapalhar a linha de produção de nenhum outro produto. Nessa situação hipotética, você vai aprender a mensurar o tempo necessário para produzir algum dos produtos da empresa, permitindo que a planta de produção compartilhada possa ser utilizada para a produção de vários produtos. Você também vai aprender a respeito da dependência de fatores externos, tais como temperatura, pressão, agitação na linha de produção. E, finalmente, vai poder discutir a nível molecular como as reações ocorrem e porque os produtos de interesse precisam ser obtidos com todo rigor experimental.

Para que esses conhecimentos sejam construídos, abordaremos nesta primeira unidade os conceitos fundamentais relacionados à velocidade das reações químicas, os fatores que afetam essas velocidades e os mecanismos pelos quais as transformações químicas ocorrem.

Seção 2.1

Velocidade de reações químicas

Diálogo aberto

Caro aluno, imagine que você acabou de passar em um processo de *trainee* de uma indústria que produz bens de consumo, atuando nas linhas de *home care*, produzindo produtos de limpeza ou para a casa em geral e na linha *personal care*, que desenvolve diversos produtos de uso pessoal. Após passar pelas semanas de treinamento as quais os *treinees* são obrigados, tomando conhecimento da linha de produção, controle de qualidade, desenvolvimento de novos projetos, embalagens e marketing, você foi designado para trabalhar com uma equipe que está desenvolvendo uma nova fragrância para ser utilizada em sabonetes de glicerina destinados ao público infantil. O desenvolvimento do produto no qual você vai trabalhar tem uma tendência mais popular e para baixar o custo de produção foi sugerido que seja utilizada uma fragrância sintética. A indústria possui uma planta com vários reatores que operam em processos de bateladas, mas apenas um reator tem dimensionamento adequado para a produção de fragrâncias, de maneira que esse reator é compartilhado com todos os setores da empresa. A equipe de marketing da empresa fez uma pesquisa e descobriu que o aroma de pêssego seria bem aceito pelo mercado. O projeto então seria sintetizar o acetato de benzila, éster responsável pelo aroma de pêssego. A empresa optou por utilizar catálise enzimática em vez de catálise ácida, uma vez que os produtos serão utilizados por crianças. A estimativa de produção dos sabonetes de glicerina dessa linha é de uma tonelada/mês. A formulação deve conter 1% de aroma sintético de pêssego e você vai liderar a produção do acetato de benzila, que deve ser realizada uma vez ao mês para suprir a demanda dos sabonetes. Como é a primeira vez que esse aroma é produzido pela indústria, o gerente solicitou que você reserve o reator da planta de produção e faça os testes para a produção de quantidade suficiente de aroma para suprir a demanda mensal dos sabonetes. É solicitado que você monte um protocolo da síntese do acetato de benzila para que posteriormente se saiba quanto tempo será necessário reservar o reator, viabilizando assim a logística de produção e o compartilhamento do reator

com os diversos setores da empresa. Para controle da produção, a empresa disponibilizou um espectrômetro de massas que fica no laboratório de controle de qualidade e pode ser utilizado por você para acompanhar o curso da reação. Para resolver esse problema, é necessário que pesquise sobre o processo. Os reagentes envolvidos e a conversão média do processo são informações fundamentais.

Boa sorte!

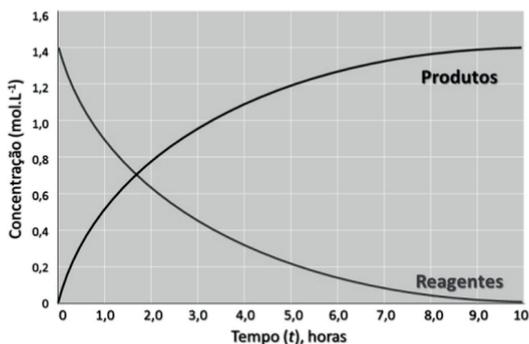
Não pode faltar

Cálculo de velocidade de reações

As reações químicas são transformações nas quais as substâncias denominadas reagentes são convertidas em outras substâncias, com propriedades distintas, denominadas produtos. O tempo de conversão de reagentes em produtos é diferente para cada reação e cada condição reacional distinta. É possível, portanto, determinar a taxa de consumo dos reagentes ou a taxa de obtenção dos produtos por unidade de tempo. Esse cálculo é análogo à taxa de variação de espaço percorrido por um carro em unidade de tempo, a qual denominamos velocidade média do carro. Da mesma maneira, é denominada velocidade da reação a taxa de consumo dos reagentes ou de obtenção de produto. O estudo da dinâmica das reações químicas envolvendo as velocidades das reações é denominado cinética química, que exploraremos durante toda esta unidade.

Imagine uma reação genérica descrita como $A + B \rightleftharpoons C + D$. Nesta equação, os reagentes A e B estão sendo utilizados para produzir os produtos C e D . Note que existem duas setas, de sentido contrário entre reagentes e produtos, simbolizando que as reações ocorrem em ambos os sentidos (reagentes formando produtos e produtos regenerando reagentes), até que as velocidades das reações direta e inversa se tornam iguais, condição em que se atinge o equilíbrio químico. No decorrer dessa reação, as concentrações dos reagentes A e B vão diminuindo no meio reacional, enquanto as concentrações dos produtos C e D vão aumentando, conforme representado na Figura 2.1.

Figura 2.1 | Consumo de reagentes e obtenção de produtos para reação genérica



Fonte: elaborada pelo autor.

A velocidade da reação pode ser calculada determinando-se a variação da concentração de uma espécie em um determinado espaço de tempo, conforme descrito na equação: $Velocidade = -\frac{\Delta[reagente]}{\Delta t} = \frac{\Delta[produto]}{\Delta t}$. Note que ao utilizar a concentração dos reagentes, é necessário colocar a sentença com sinal negativo, pois a variação dos reagentes sempre vai resultar em um valor negativo e a velocidade de uma reação precisa ser, necessariamente, positiva. Utilizaremos como exemplo a reação elementar $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$. Uma reação é dita elementar quando ocorre em uma única etapa, apresentando apenas um estado de transição e, consequentemente, uma energia de ativação. Para determinar a velocidade média dessa reação, basta avaliar a variação de um dos reagentes, por exemplo, em função do tempo que a reação levou para chegar ao equilíbrio. Portanto, o cálculo da velocidade média da reação será:

$$V_m = -\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = -\frac{(-1,4 \text{ mol} \cdot L^{-1})}{10 \text{ h}} = 0,14 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}.$$

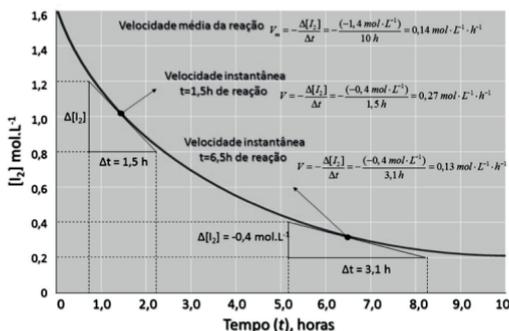
Contudo, o consumo de reagente não é linear, conforme a Figura 2.2, o que significa que a velocidade da reação varia com o tempo. Dessa forma, é possível determinar a velocidade instantânea em cada ponto da curva, tomando a velocidade como o coeficiente angular da reta que tangencia a curva. Decorridas 1,5 horas de reação, por exemplo, a velocidade instantânea é:

$$v = -\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = -\frac{(-0,4 \text{ mol} \cdot L^{-1})}{1,5 \text{ h}} = 0,27 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}.$$

Contudo, decorridas 6,5 horas de reação, a velocidade instantânea será:

$$v = -\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = -\frac{(-0,4 \text{ mol} \cdot L^{-1})}{3,1 \text{ h}} = 0,13 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}.$$

Figura 2.2 | Curva de consumo de I_2 na reação de síntese de ácido iodídrico



Fonte: elaborada pelo autor.

Contudo, a forma de se determinar a velocidade de reação tem que ser ajustada se formos usar a variação na concentração de produto. Isso porque o coeficiente estequiométrico do produto é diferente dos coeficientes estequiométricos dos reagentes. Considerando a reação $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ como o modelo genérico $aA + bB \rightarrow cC$, o cálculo de velocidade dever ser feito da seguinte forma: $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$. Note que no termo da equação relacionado com o produto C não consta o sinal negativo.



Pesquise mais

Na indústria química e de alimentos muitos processos ocorrem em fluxo contínuo. Nesse caso, o tempo da reação influencia a vazão (Q), portanto, é importante, além de conhecer o tempo da reação (τ), conhecer o volume do reator (V_{reator}). Você pode ver um estudo de uma aplicação desse assunto em:

LOURENÇO, C. M. **Desenvolvimento de processo contínuo de obtenção de frutose a partir de sacarose**. 2004. 106f. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2004.

Leis da velocidade

Como você viu anteriormente, a velocidade da reação apresenta uma dependência das concentrações de reagentes e produtos. A compreensão de como as concentrações dos reagentes afetam uma reação química é de extrema importância para a compreensão dos mecanismos pelos quais as reações se processam a nível molecular. A relação entre as concentrações dos reagentes e a velocidade

de reação é expressa por uma equação denominada **Equação da velocidade** ou **Leis da velocidade**. Essa teoria foi proposta pelos cientistas noruegueses Cato Maximilian Guldberg e Peter Waage e também pode ser conhecida como Lei de Guldberg-Waage. A teoria consiste no fato de que a velocidade de uma reação química elementar, à temperatura constante, é proporcional ao produto das concentrações dos reagentes elevada aos seus respectivos coeficientes estequiométricos. Retornaremos ao exemplo da reação $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$. A equação de velocidade pode ser descrita para esta reação da seguinte forma: $V = k[I_2][H_2]$, em que k é uma constante de proporcionalidade. Contudo, essa teoria só pode ser aplicada exatamente assim para reações elementares. Para as reações não elementares, as concentrações não são elevadas por seus coeficientes estequiométricos. Para tais reações, as potências são determinadas experimentalmente. Você pode definir então que a lei de velocidade para uma reação geral $aA + bB \rightarrow cC$ é: $V = k[A]^m[B]^n$, na qual as potências m e n são determinadas experimentalmente.



Assimile

Você aprendeu que para uma equação genérica $A + B \rightarrow C + D$, o cálculo da velocidade pode ser feito por meio da variação das concentrações dos reagentes ou dos produtos, $Velocidade = -\frac{\Delta[\text{reagente}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{produto}]}{\Delta t}$. Para o caso de uma equação balanceada, como $aA + bB \rightarrow cC$, é necessário normalizar as concentrações dos reagentes e produtos por seus coeficientes estequiométricos para que as velocidades calculadas por quaisquer deles sejam iguais: $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$. A Lei de velocidades para essa mesma equação geral é dada por $V = k[A]^m[B]^n$, na qual m e n são determinadas experimentalmente e só correspondem aos coeficientes estequiométricos em reações elementares.

A constante de proporcionalidade k

A constante de proporcionalidade k é conhecida como **constante de velocidade** e relaciona a velocidade de uma reação química com a concentração dos reagentes. Essa constante é dependente da temperatura e, portanto, para uma mesma reação apresentará valores diferentes quando variada a temperatura. Para a reação do hidrogênio molecular com iodo $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$, por exemplo, a velocidade inicial é 3877 vezes mais rápida a 508 °C quando comparada com o mesmo processo realizado a 302 °C. Isso nos indica que as constantes de

velocidades podem ter valores muito distintos, de reações que ocorrem tão rapidamente que parecem instantâneas a reações que podem durar muitas horas ou até mesmo dias.



Exemplificando

Veja o cálculo das velocidades de reação para $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$. Para essa reação, a constante de velocidade k vale $2,45 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para uma temperatura de 302°C e $0,95 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para uma temperatura de 508°C . Se você considerar um reator cuja concentração de H_2 e I_2 são ambas $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, é possível perceber como a constante de velocidade é dependente da temperatura e pode afetar a velocidade de uma reação.

$$V_{302^\circ\text{C}} = k[I_2][H_2] = (2,45 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})(0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})(0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$V_{302^\circ\text{C}} = 2,45 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_{508^\circ\text{C}} = k[I_2][H_2] = (0,95 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})(0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})(0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$V_{508^\circ\text{C}} = 9,50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

É a constante de velocidade que nos indica quanto tempo uma reação química vai demorar. Outro fator muito importante a respeito das constantes de velocidade é a unidade de medida. As constantes de velocidade não apresentam sempre a mesma unidade de medida. Ela vai depender da lei de velocidade para cada reação. Uma reação cuja lei de velocidade é $V = k[A]$ apresenta a constante de velocidade com unidade de medida $k = \text{s}^{-1}$ ou h^{-1} . Para uma reação cuja lei de velocidade é $V = k[A][B]$, $k = \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, já, para $V = k[A]^2[B]$, $k = \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, e assim por diante. Para o caso em que a velocidade de uma reação não dependa da concentração de nenhum reagente, a unidade de medida da constante de velocidade deve ser $k = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.



Pesquise mais

Conhecer bem a lei de velocidade de uma reação é fundamental para compreender a maneira como essa reação ocorre, assim como o tempo que vai ser necessário para realizar determinado processo químico. Reforce os seus conhecimentos a respeito das leis da velocidade assistindo a alguns vídeos disponíveis gratuitamente para você.

Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=alPonLY7vWU>>. Acesso em: 21 maio 2017.

Ordem da reação

Você já aprendeu o que é a lei da velocidade e como ela é descrita para os diversos tipos de reações. Consideremos como exemplo uma reação genérica já citada anteriormente, $aA + bB \rightarrow cC$, cuja lei de velocidade é $V = k[A]^m[B]^n$. As potências utilizadas em cada uma das concentrações dos reagentes representam a ordem da reação com relação àquele reagente. Nesse caso, temos que essa reação tem ordem m com relação ao reagente A e ordem n com relação ao reagente B . A ordem global da reação é a soma de todas as potências dos reagentes, que para essa reação genérica seria $m + n$. Retomemos o exemplo da reação do hidrogênio molecular e iodo, $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$. A lei de velocidade para essa reação já foi definida como sendo $V = k[I_2][H_2]$. Isso significa que essa reação é de primeira ordem com relação ao iodo e também de primeira ordem com relação ao hidrogênio molecular. A ordem global da reação, que corresponde à somatória das potências, é 2, ou seja, essa é uma reação de segunda ordem global. Para reações cujas velocidades são independentes das concentrações de quaisquer reagentes, a ordem de reação é zero, ou seja, a lei de velocidade para esses casos é $V = k[\text{reagente}]^0 = k$. No caso de reações não elementares, as ordens de reação são determinadas experimentalmente e não têm relação com os coeficientes estequiométricos da equação balanceada da reação.



Refleta

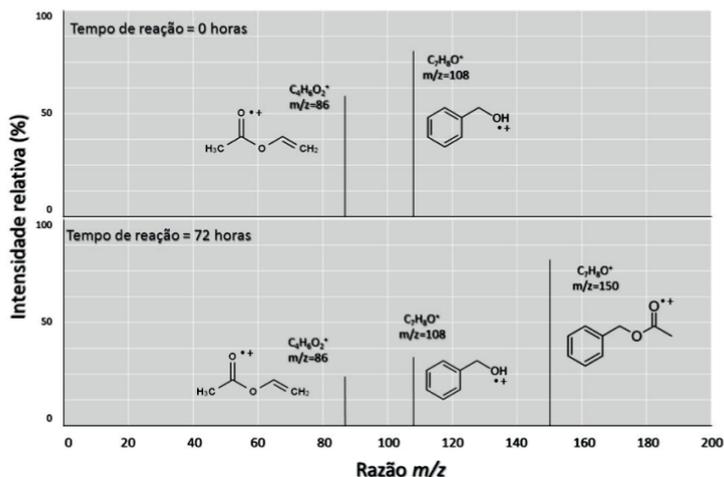
Imaginemos uma reação hipotética $aA + bB \rightarrow cC$. Você acha que é possível que uma reação desse tipo apresente uma velocidade de reação dependente da concentração de apenas um dos reagentes? Qual seria a ordem de uma reação desse tipo?

As reações de ordem zero são bastante raras e têm suas velocidades independentes das concentrações dos reagentes. Um exemplo de reação de ordem zero é a degradação do óxido nitroso em nitrogênio e oxigênio molecular, sob superfície de platina aquecida, conforme mostrado na reação: $2N_2O_{(g)} \rightarrow O_{2(g)} + N_{2(g)}$. Nesse caso, mesmo que a concentração do óxido nitroso seja aumentada, a velocidade da reação vai permanecer sempre a mesma. A explicação consiste no fato de que a platina, que age como catalisador, consegue adsorver uma quantidade constante de óxido nitroso. Quando aumentamos a concentração desse gás no meio reacional não mudamos a quantidade que ele adsorve na platina. Dessa forma, a velocidade da reação não é alterada.

Sem medo de errar

O primeiro passo é definir a quantidade de acetato de benzila que precisa ser produzida. Se a demanda mensal de sabonetes é de uma tonelada e o aroma é utilizado na quantidade de 1% (m/m), serão necessários 10 Kg acetato de benzila (fórmula molecular $C_9H_{10}O_2$, massa molar $150,18 \text{ g.mol}^{-1}$) por mês. A próxima etapa é verificar as condições experimentais mais adequadas para a síntese do éster com catálise enzimática. Realizando uma pesquisa, você descobriu que essa catálise pode ser feita com uma enzima chamada lipase, imobilizada em amido e PVA (álcool polivinílico). Esse é um processo barato e pode ser realizado em condições brandas (utilizando *n*-hexano como solvente e $35 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura reacional). Os reagentes utilizados são álcool benzílico (fórmula molecular C_7H_8O , massa molar $108,14 \text{ g.mol}^{-1}$) e acetato de vinila (fórmula molecular $C_4H_6O_2$, massa molar $86,09 \text{ g.mol}^{-1}$). Você descobriu que essa metodologia resultou em conversão de 60% dos reagentes em produtos. Logo, para obter 10 Kg ($66,59$ mols de produto), serão necessários 12 Kg de álcool benzílico ($110,98$ mols) e 9,55 Kg de acetato de vinila ($110,98$ mols), uma vez que a conversão da reação é de 60% (equação balanceada: $C_7H_8O + C_4H_6O_2 \rightarrow C_9H_{10}O_2$). Você, então, fez uma curva de calibração para a quantificação de álcool benzílico por espectrometria de massas e, após definida a curva, preparou as condições no reator colocando 100 litros de solvente, $1,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de cada reagente e quantidade catalítica de lipases comerciais já imobilizadas em filme de amido/PVA. A temperatura foi elevada a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e a primeira alíquota de reação foi retirada para análise no espectrômetro de massas. Foram retiradas alíquotas de quatro em quatro horas e analisadas, avaliando-se apenas o pico do íon molecular de cada componente do meio reacional. Como a empresa trabalha em três turnos, técnicos retiraram amostras para você nos períodos fora do seu expediente e fizeram os espectros nas condições que solicitou. A Figura 2.3 apresenta o espectro de massas nos tempos 0 hora e 72 horas.

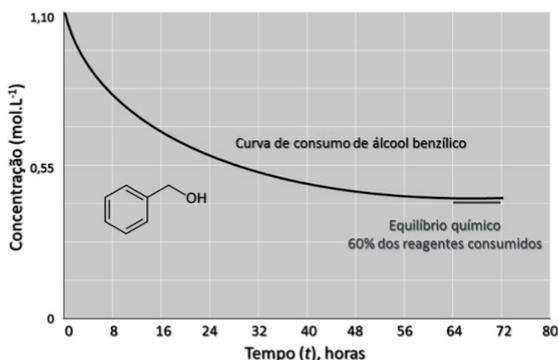
Figura 2.3 | Espectros de massas para acompanhamento da síntese de acetato de benzila



Fonte: elaborada pelo autor.

Com os dados obtidos a respeito da variação da concentração de álcool benzílico, você construiu uma curva de concentração desse reagente em função do tempo e pôde avaliar o perfil cinético da reação. Por meio da curva apresentada na Figura 2.4, foi possível perceber que a partir de 64 horas de reação o sistema encontra-se em estado de equilíbrio, alcançando os 60 % de conversão esperados. Nesse momento, a reação pode ser interrompida e as etapas de extração e purificação do acetato de benzila podem ser realizadas. Deixar a reação em curso por mais tempo não vai aumentar a quantidade de produto obtida. Ao elaborar o protocolo para a síntese do acetato de benzila, você estipulou que a reação deve permanecer em curso por 64 horas, nas condições experimentais especificadas por você. Dessa maneira, os usuários da planta de produção podem organizar-se melhor para fazer as reservas de utilização do reator compartilhado. Os processos de purificação não são realizados nesse reator e, portanto, apenas o tempo para a síntese precisa ser contabilizado para a reserva.

Figura 2.4 | Curva de consumo de reagente em função do tempo para a síntese do acetato de benzila



Fonte: elaborada pelo autor.

Avançando na prática

Adoçando a vida

Descrição da situação-problema

A indústria alimentícia é um excelente local de trabalho para um químico e o setor abrange cerca de 10% de todo o parque industrial. Um dos setores que mais tem crescido é a indústria especializada em produtos dietéticos. Imagine que você trabalha em uma indústria desse ramo, que agora quer começar a produzir frutose a partir da sacarose comercial. O processo de obtenção é realizado com base na hidrólise da sacarose catalisada por enzimas e posterior separação da glicose e da frutose. Contudo, a empresa em que você está trabalhando quer fazer o processo de obtenção em fluxo, passando uma solução de sacarose por uma coluna empacotada com resina, atuando como suporte para as enzimas, em um reator em formato de coluna que possui um volume de 80 dm^3 . Você é incumbido de determinar o fluxo que a solução de sacarose precisa passar pela coluna de maneira a obter o melhor rendimento reacional no menor tempo possível. Como o conhecimento adquirido nesta seção pode ajudá-lo a resolver o problema apresentado?

Resolução da situação-problema

A primeira etapa para solucionar um problema como esse é a escolha da enzima a ser utilizada. Você pesquisou e chegou à

resposta de que uma enzima chamada de inulinase, isolada da levedura *K. marxianus*, apresenta conversão de 86% da sacarose em frutose e glicose, quando usada em pH 6,0, a 50 °C e suportada em resina aniônica Q-Sepharose FF. Esse rendimento é satisfatório para a reação química em questão e o próximo passo é determinar quanto tempo demora para que a reação de hidrólise da sacarose chegue ao equilíbrio. Você, então, resolve fazer uma reação em escala menor para determinar o tempo que a reação demora para alcançar o equilíbrio químico com 86% de conversão de sacarose em frutose e glicose, mantendo a mesma concentração de enzima utilizada dentro do reator. Você obtém uma curva de concentração de sacarose em função do tempo e percebe que, decorridas oito horas de reação, os 86% de conversão são observados. Essa informação, juntamente com o volume total do reator, possibilita o cálculo da vazão necessária da solução de sacarose para a realização da hidrólise em fluxo, utilizando a equação: $\tau = \frac{V_{\text{reator}}}{Q}$, na qual n é o tempo de reação, V_{reator} é o volume do reator e Q é a vazão necessária para se obter a conversão de interesse. Nessas condições, você conclui que: $Q = \frac{V_{\text{reator}}}{\tau} = \frac{80 \text{ dm}^3}{8 \text{ h}} = 10 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Com um fluxo maior que esse, o rendimento da reação não será alcançado, no entanto, com um fluxo menor o rendimento será o mesmo e o tempo gasto no processo será maior, aumentando o custo do processo de produção.

Faça valer a pena

1. “Um objetivo importante no estudo da cinética de uma reação é determinar o seu mecanismo, isto é, como a reação ocorre no nível molecular. A maneira de começar é aprender, por exemplo, como as concentrações de reagentes afetam a velocidade” (KOTZ et al., 2014).

A equação da velocidade expressa a relação entre as concentrações. Para uma determinada reação genérica, a equação da velocidade é dada por $V = k[A][B]$. Analisando essa equação, podemos dizer que essa reação é de:

- Ordem zero com relação ao reagente A e ordem 1 com relação ao reagente B.
- Ordem global 1.
- Ordem global 0.
- Ordem 2 com relação a A e B.
- Ordem 1 com relação a A e 1 com relação a B.

2. A degradação de um composto de aplicação farmacológica é muito importante para auxiliar a determinação da validade do produto final. Um experimento mediu a concentração do fármaco ao longo do tempo, em solução aquosa e meio ácido. Partindo de uma concentração inicial de 3,45 mmol/L, após cada 1 min foram realizadas medidas de concentração, obtendo-se 2,4 mmol/L (1 min), 1,7 mmol/L (2 min), 1,2 mmol/L (3 min), 0,9 mmol/L (4 min) e 0,6 mmol/L (5 min).

Analisando os dados acima, qual a velocidade média entre 2 e 4 minutos?

- a) $0,75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
- b) $0,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
- c) $-0,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
- d) $-0,75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
- e) $0,55 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

3. A reação entre bromo etano e o íon hidróxido leva à formação de etanol:



Essa reação possui uma constante de velocidade de segunda ordem no valor de $8,5 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ na temperatura de 45 °C. Para 50 °C $k = 1,4 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Com base nos dados cinéticos apresentados, temos que:

I- Nessa reação, o aumento da temperatura ocasiona um aumento da velocidade da reação.

II- A temperaturas mais baixas, a constante k será maior.

III- A uma temperatura de 45°C, em concentração de 0,1 mol/L, a velocidade da reação será $V_{45^\circ\text{C}} = 8,50 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

A alternativa que contém TODAS as asserções corretas é:

- a) I.
- b) II.
- c) III.
- d) II e III.
- e) I e III.

Seção 2.2

Fatores que afetam a velocidade de reações

Diálogo aberto

O gerente do time *personal care* da empresa de bens de consumo na qual você ocupa o cargo de *trainee* ficou muito satisfeito com o seu trabalho referente à síntese do acetato de benzila, mas agora um novo desafio apareceu na empresa. Houve um incêndio na planta de produção de um dos fornecedores e o álcool estearílico está em falta no mercado. Esse álcool é utilizado em cremes, loções, máscaras capilares, entre outros, sendo compatível com todo o tipo de emulsionante e apresentando baixa irritabilidade, principalmente na pele. O álcool estearílico é o componente de quase todos os produtos da linha *personal care* e não há possibilidade de substituí-lo. O gerente do time já havia solicitado uma análise de possíveis matérias-primas encontradas no mercado e se deparou com o estearato de metila. Rapidamente, ele lhe propôs um desafio: obter o álcool estearílico a partir da hidrogenação do estearato de metila. A planta piloto é dotada de um reator do tipo autoclave, que pode ser utilizado para desenvolver o projeto. Os desafios aqui são grandes, pois esse tipo de reação é muito perigosa, uma vez que emprega altas pressões e costuma também ser muito demorada. Além disso, o fato de realizar as reações em altas pressões impede que as alíquotas sejam retiradas para o acompanhamento das reações e, por isso, vários testes deverão ser feitos em condições reacionais diferentes. A gerente lhe passou algumas informações adicionais a respeito das condições do reator. Ele opera em temperatura máxima de 200 °C e pressão de no máximo 750 psi (cada psi corresponde a uma libra-força aplicada a uma área de uma polegada quadrada). Embora essa unidade de medida não seja recomendada pelo Sistema Internacional, ainda é amplamente utilizada no setor industrial devido à influência americana. A conversão de psi para Pascal (Pa), unidade recomendada, ocorre pela relação $1 \text{ psi} \approx 6894,757 \text{ Pa}$. Seu desafio é, portanto, testar várias condições reacionais e descobrir qual delas proporcionará a obtenção de maior quantidade de álcool estearílico no menor tempo possível. Nesta seção você aprenderá como as condições reacionais afetam as velocidades de reação, como calcular

essas velocidades e os aspectos moleculares que ocorrem em um meio reacional. Tais conhecimentos lhe proporcionarão ferramentas para resolver desafios rotineiros em indústrias químicas.

Não pode faltar

Efeitos das condições reacionais na velocidade

Conforme visto na seção anterior, as velocidades das reações químicas variam com a concentração dos reagentes. Esse não é o único fator que influencia nas velocidades das reações. A temperatura na qual as reações ocorrem, a presença de catalisadores e a superfície de contato em reações realizadas em fase sólida também afetam as velocidades das reações, e nós veremos os motivos pelos quais isso acontece. Para que uma reação ocorra, é necessário que os reagentes envolvidos choquem-se. Qualquer condição que possa diminuir o número de choques vai, conseqüentemente, diminuir a velocidade com a qual determinada reação ocorre. Em contrapartida, qualquer condição que aumente o número de choques entre as moléculas resultará em um aumento na velocidade da reação. A contribuição da temperatura para o aumento da velocidade de uma reação é devido ao aumento da energia cinética das moléculas no meio reacional. Quando a temperatura de uma reação é maior, as moléculas possuem energia cinéticas maiores e, portanto, a quantidade de choques será maior, resultando em uma taxa de produtos por período de tempo mais alta que aquela ocorrida em temperaturas mais baixas. De maneira semelhante, a concentração dos reagentes influencia na velocidade das reações. Quanto mais concentrado estiver um determinado reagente, maior é a probabilidade de ele se chocar com outro reagente na solução e possibilitar a ocorrência da reação. No entanto, a dependência da velocidade da reação com a concentração dos reagentes dependerá da ordem da reação, que pode ser determinada experimentalmente. O aumento da superfície de contato em reações em fase sólida proporciona um aumento à velocidade da reação, seguindo a mesma explicação. Quanto menor for a partícula dos sólidos envolvidos na reação, maior será a superfície exposta desse sólido. Com uma maior exposição, o choque desse reagente sólido com outros reagentes é aumentado, resultando também em um aumento da velocidade da reação. Uma outra maneira de acelerar uma reação é utilizando um catalisador para diminuir a energia de ativação dos reagentes, proporcionando

que moléculas com menores energias sejam capazes de reagir. Todas essas condições serão retomadas com maior profundidade ainda nesta seção, quando abordarmos os aspectos microscópicos relacionados às velocidades de reações.

Determinação da equação de velocidade

A equação da velocidade, também conhecida como lei da velocidade, relaciona a concentração dos reagentes de uma reação com a velocidade com que ela ocorre. Essa dependência em função das concentrações dos reagentes está relacionada com a ordem de cada reação e pode ser determinada experimentalmente. A equação de velocidade pode ser determinada utilizando-se o método das velocidades iniciais, que consiste em utilizar a velocidade instantânea de uma reação que ocorre próxima ao tempo zero da reação ($t = 0$), de maneira que nem a presença dos produtos formados nem a variação na concentração dos reagentes interferirão na obtenção acurada da velocidade da reação. Suponhamos a reação genérica: $aA + bB \rightarrow cC + dD$. A equação de velocidade teórica para essa reação seria: $V = k[A]^m[B]^n$. Os valores de m e n determinarão a dependência da velocidade da reação com a variação da concentração dos reagentes, sendo que essas potências serão determinadas experimentalmente. Utilizaremos uma equação real para exemplificar e deixar o método mais claro. Abordaremos a hidrólise do acetato de metila ($CH_3CO_2CH_3$) com o hidróxido de sódio ($NaOH$), descrita pela reação: $CH_3CO_2CH_3(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3CO_2^-(aq) + CH_3OH(aq)$. Para essa reação, a equação de velocidade seria $V = k[CH_3CO_2CH_3]^m[OH^-]^n$. Sabendo de antemão que o valor da constante de velocidade para essa reação a 25 °C é $k = 0,14 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, podemos avaliar a variação da velocidade da reação segundo os valores do Quadro 2.1.

Quadro 2.1 | Velocidade de reação de hidrólise do acetato de metila em função das concentrações dos reagentes

Exp.	$[CH_3CO_2CH_3]$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$[OH^-]$ ($mol \cdot L^{-1}$)	Velocidade inicial da reação ($mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$)	Variações
1	0,10	0,10	0,0014	$[CH_3CO_2CH_3]$ constante
2	0,10	0,05	0,0007	
3	0,10	0,10	0,0014	$[OH^-]$ constante
4	0,05	0,10	0,0007	

Fonte: elaborado pelo autor.

Como é possível notar no Quadro 2.1, ao diminuirmos a concentração de OH^- pela metade e mantermos a mesma concentração de $CH_3CO_2CH_3$, a velocidade inicial da reação também se reduz pela metade. Isso indica que a variação da velocidade é linear em função da variação de concentração de OH^- . Em outras palavras, a potência n da equação de velocidade tem valor 1 e, portanto, essa reação é de primeira ordem com relação ao reagente OH^- . Isso também é observado quando a concentração de OH^- é mantida constante e a concentração de $CH_3CO_2CH_3$ é diminuída pela metade. Dessa forma, você pode constatar que a reação também é de primeira ordem com relação ao reagente $CH_3CO_2CH_3$ e, então, o valor da potência m também é 1. Consequentemente, a equação de velocidade para essa reação é $v = k[CH_3CO_2CH_3][OH^-]$, sendo que é descrita como uma reação de ordem 1 para cada um dos reagentes e de segunda ordem global. Com essa equação de velocidade é possível calcular a velocidade da reação para quaisquer concentrações de reagentes utilizados, desde que a reação continue sendo realizada a 25 °C. Caso a temperatura seja alterada, o valor da constante de velocidade k mudará, mas nem sempre as ordens de reações serão iguais para todos os reagentes de uma reação. Tomemos como exemplo a reação de síntese do óxido nitroso (NO_2) a partir de óxido nítrico (NO) e oxigênio molecular (O_2), descrita pela reação balanceada: $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$. A equação genérica de velocidade para essa reação é: $v = k[NO]^m[O_2]^n$, na qual a 25 °C a constante de velocidade é $k = 7,0 \times 10^3 L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$. As variações da velocidade de reação em função da concentração de cada reagente estão descritas no Quadro 2.2.

Quadro 2.2 | Velocidade de reação de síntese do óxido nitroso em função das concentrações dos reagentes

Exp.	[NO] (mol · L ⁻¹)	[O ₂] (mol · L ⁻¹)	Velocidade inicial da reação (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)	Variações
1	0,050	0,010	0,175	[NO] constante
2	0,050	0,050	0,875	
3	0,050	0,050	0,875	
4	0,010	0,050	0,035	[O ₂] constante

Fonte: elaborado pelo autor.

Mantendo-se a concentração de NO constante, ao aumentar a concentração de O_2 cinco vezes, a velocidade da reação passou de 0,175 para 0,875 $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$, o que confere um aumento de cinco

vezes, mostrando que $n = 1$ e a reação é de primeira ordem com relação a O_2 . Contudo, quando a concentração de O_2 é mantida constante e a concentração de NO é diminuída cinco vezes, observa-se uma diminuição de 25 vezes na velocidade da reação. Isso significa que a velocidade da reação varia com $[NO]^2$. Nesse caso, a reação é de segunda ordem com relação à concentração de NO e $m = 2$. A equação de velocidade para esta reação é, portanto, $v = k[NO]^2[O_2]$ e essa é uma reação de terceira ordem global. Coincidentemente, o valor de m e n são iguais aos coeficientes estequiométricos da reação balanceada. Isso significa que essa é uma reação elementar, mas nem sempre será desse modo.

Lei das velocidades integradas

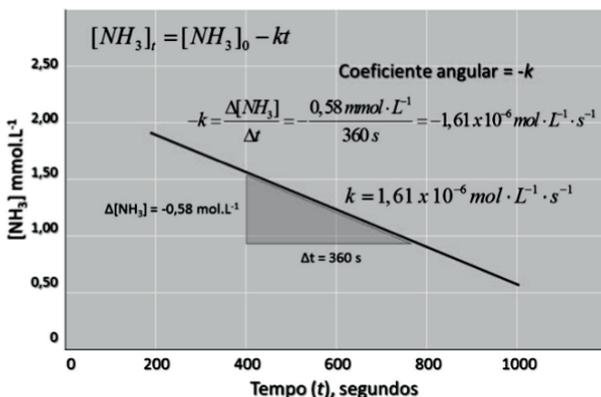
Até agora você aprendeu a determinar as equações de velocidade em função das concentrações dos reagentes, mas também é importante saber descrever matematicamente a variação das concentrações dos reagentes em função do tempo de reação. As equações matemáticas que descrevem a concentração dos reagentes em função do tempo são conhecidas como **lei das velocidades integradas** e são especialmente úteis para determinarmos a concentração de um reagente ou produto depois de um tempo estipulado de reação. As leis das velocidades integradas são dependentes das ordens de reação e possuem esse nome devido à utilização do cálculo integral na sua derivação. Veremos a seguir as leis de velocidades integradas para reações de ordem zero, primeira e segunda ordem.

Reações de ordem zero

As reações de ordem zero são caracterizadas por apresentarem velocidades de reação independentes das concentrações dos reagentes. A equação de velocidade para uma reação de ordem zero do tipo $A \rightarrow B + C$ é: $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^0$. Note que a concentração está elevada à potência zero, indicando que a velocidade não depende da concentração do reagente. A equação integrada de velocidade, nesse caso, será: $[A]_0 - [A]_t = kt$, na qual k é a constante de velocidade, t é o tempo, $[A]_0$ é a concentração do reagente no tempo $t = 0$ e $[A]_t$ é a concentração do reagente em um tempo t qualquer. Se rearranjarmos essa equação, podemos perceber que se trata de uma equação da

reta: $[A]_t = [A]_0 - kt$, na qual k é o coeficiente angular dessa reta. Para todas as reações de ordem zero, o gráfico de [reagente] versus tempo (t) será uma reta. Como exemplo, é possível observar decomposição da amônia (NH_3) em nitrogênio e hidrogênio moleculares (N_2 e H_2 , respectivamente), catalisada em uma superfície de platina. A platina consegue suportar na sua superfície uma quantidade limite de amônia, independentemente da concentração desse reagente. Por isso, essa decomposição é classificada como de ordem zero. A equação de decomposição balanceada é: $2NH_{3(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$. A equação de velocidade é $V = k[NH_3]^0 = k$ e a equação integrada de velocidade é $[NH_3]_t = [NH_3]_0 - kt$. A Figura 2.5 mostra uma representação do gráfico de $[NH_3]$ versus t .

Figura 2.5 | Concentração de amônia versus o tempo para a reação de decomposição da amônia na presença de platina



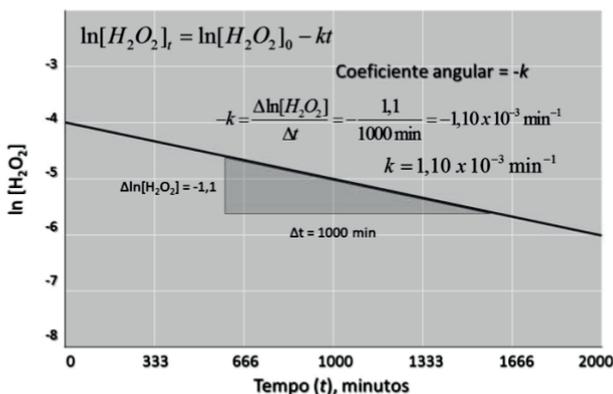
Fonte: elaborada pelo autor.

Reações de primeira ordem

As reações de primeira ordem são caracterizadas pela relação diretamente proporcional entre a velocidade de reação e a concentração de um dos reagentes. Conforme visto na Seção 2.1, o gráfico da [reagente] versus tempo não é uma reta, pois como a velocidade da reação depende da concentração de um reagente, quando este sofre variação, a velocidade da reação conseqüentemente também varia. Para uma reação genérica de primeira ordem descrita como $A \rightarrow B + C$, a equação de velocidade é: $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$. A equação integrada

de velocidade para essa situação é $\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -kt$, que rearranjada pode ser descrita como: $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$. Note que essa também é uma equação da reta que descreve o gráfico de $\ln[A]$ versus tempo. Um exemplo de equação de primeiro grau é a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em oxigênio molecular (O_2) e água (H_2O), conforme descrito pela reação balanceada $2H_2O_{2(aq)} \rightarrow O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$. A equação de velocidade é descrita como: $V = k[H_2O_2]$. Note que embora o coeficiente estequiométrico para o peróxido de hidrogênio na reação balanceada seja 2, a dependência da velocidade com a concentração deste reagente é linear, ou seja, a potência ao qual a sua concentração é elevada é 1, confirmando que se trata de uma reação de primeira ordem. A equação integrada de velocidade é descrita como $\ln\left(\frac{[H_2O_2]_t}{[H_2O_2]_0}\right) = -kt$, que rearranjada se apresenta na forma de $\ln[H_2O_2]_t = \ln[H_2O_2]_0 - kt$, equação da reta representada na Figura 2.6.

Figura 2.6 | Variação de $\ln[H_2O_2]$ versus tempo para a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio



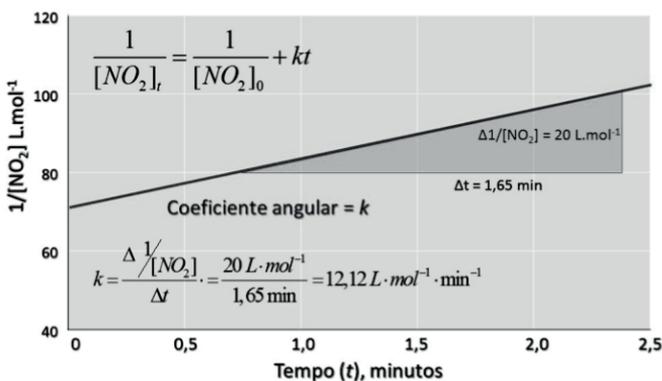
Fonte: elaborada pelo autor.

Reações de segunda ordem

As reações de segunda ordem se caracterizam pela dependência quadrática da velocidade com relação ao reagente, ou seja, a velocidade da reação varia com a concentração do reagente elevada ao quadrado. A reação genérica que pode representar uma reação de segundo grau é $A + A \rightarrow B + C$, na qual a equação de velocidade é descrita como sendo $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2$ e a equação integrada de velocidade

como $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$. Embora o gráfico de $[A]$ versus tempo não seja uma reta, a equação integrada da velocidade descreve uma reta de $1/[A]$ versus tempo, com k (constante de velocidade) sendo o coeficiente angular da reta. Como exemplo, podemos avaliar a decomposição do óxido nitroso (NO_2) em óxido nítrico (NO) e oxigênio molecular (O_2), descrita pela equação balanceada $2NO_{2(g)} \rightarrow 2NO_{(g)} + O_{2(g)}$, cuja equação de velocidade é $-\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = k[NO_2]^2$ e a equação integrada de velocidade é $\frac{1}{[NO_2]_t} = \frac{1}{[NO_2]_0} + kt$, representada pela reta na Figura 2.7.

Figura 2.7 | Variação de $1/[NO_2]$ versus tempo para a reação de decomposição do óxido nitroso



Fonte: elaborada pelo autor.



Assimile

As leis de velocidades integradas correlacionam a concentração de reagente de uma reação com o seu tempo e são diferentes para cada ordem de reação. São elas:

$[A]_t = [A]_0 - kt$, para uma reação de ordem zero;

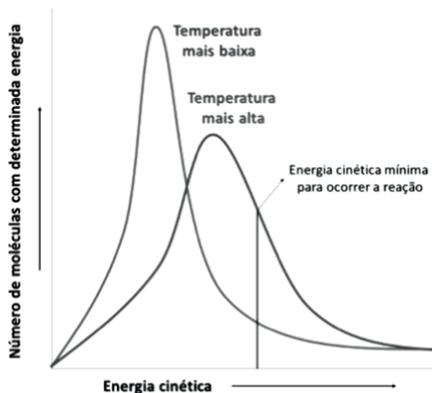
$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$, para uma reação de primeira ordem;

$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$, para uma reação de segunda ordem.

Aspectos moleculares das reações químicas

Até agora discutimos as variações das velocidades com que a matéria se transforma em diversos tipos de reação. Todos os processos de transformação da matéria são decorrentes de fenômenos que acontecem a nível molecular, os quais também influenciam as velocidades com que tais transformações ocorrem. Agora, discutiremos como cada condição reacional interfere no comportamento microscópico das reações e influência nas velocidades. Iniciaremos pela concentração dos reagentes. As reações químicas ocorrem quando um dos reagentes se encontra com outro. Retomemos o exemplo da síntese do óxido nítrico, segundo a reação balanceada $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$. Se as moléculas de óxido nítrico e oxigênio não estiverem próximas, a reação não ocorrerá. Tanto em meio gasoso quanto em solução, as moléculas estão em movimento, o que confere a elas a possibilidade de colidirem entre si. Quando as colisões são efetivas entre dois reagentes, a transformação química ocorrerá. Nesse contexto, quando aumentamos a concentração dos reagentes, consequentemente aumentamos a probabilidade de eles colidirem entre si, pois haverá mais moléculas em um mesmo espaço. Essa é conhecida como teoria das colisões e é um dos fenômenos microscópicos que explica a variação nas velocidades das reações químicas. A energia cinética das moléculas em uma solução ou no estado gasoso é descrita pela distribuição de Boltzmann de energia, na qual algumas moléculas têm baixa energia cinética, algumas têm alta energia cinética e a maioria das moléculas apresenta energia cinética intermediária. Ao aumentar a temperatura de uma reação, aumenta-se também a quantidade de moléculas com energia cinética mais alta, conforme pode ser visto na Figura 2.8. Para que a reação ocorra, é necessário que as moléculas atinjam um valor mínimo de energia cinética, também mostrado nessa figura. Esse valor mínimo de energia cinética é denominado energia de ativação (E_a). Quanto mais moléculas possuírem energia cinética igual ou superior à energia de ativação, mais rápida a reação ocorrerá. A Figura 2.9 mostra o progresso de uma reação exotérmica em termos das energias das moléculas envolvidas, evidenciando a energia de ativação.

Figura 2.8 | Distribuição de Boltzmann de energias hipotéticas para duas temperaturas diferentes



Fonte: elaborada pelo autor.

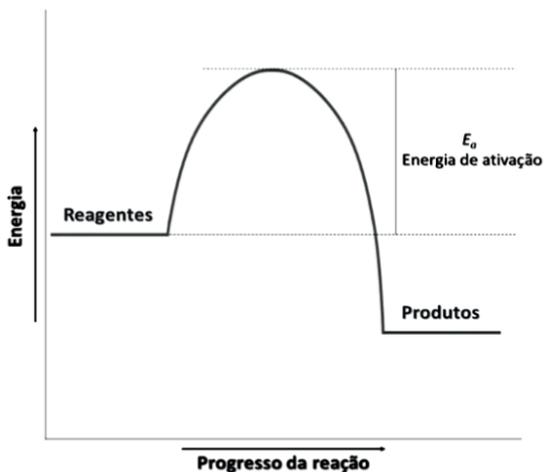


Pesquise mais

A compreensão da energia de ativação é muito importante para a cinética química. Veja com mais detalhes esse processo assistindo ao vídeo a seguir. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=s-p4tSTUVCY>>. Acesso em: 28 jun. 2017.

Vários exemplos como esse podem ser encontrados em livros e na web.

Figura 2.9 | Progresso da reação em termos de energia



Fonte: elaborada pelo autor.

O uso de catalisadores em reações não muda as energias dos reagentes ou produtos. Sua ação consiste em diminuir a energia de ativação do complexo ativado, fazendo com que mais moléculas possuam a energia mínima necessária para efetuarem a transformação química e, assim, acelerar a reação. A equação de Arrhenius relaciona a constante de velocidade k com a energia de ativação E_a , em função da temperatura da reação: $k = Ae^{-E_a/RT}$, na qual A é chamado de fator de frequência e está relacionado com a quantidade e eficiência das colisões, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases ($8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$) e T é a temperatura em Kelvin.



Refleta

Você aprendeu sobre a energia de ativação de uma reação que ocorre em uma única etapa. No caso de reações que acontecem em múltiplas etapas, apresentando diferentes valores de energias de ativação para cada uma das etapas, qual energia de ativação você acha que será a determinante para permitir que as reações ocorram em uma determinada temperatura?

Você pode determinar a energia de ativação de uma reação se tiver as constantes de velocidade em duas temperaturas diferentes (k_1 e k_2). Basta subtrair a equação de Arrhenius para k_1 da equação de Arrhenius para k_2 . Rearranjando a equação resultante, obteríamos: $\ln k_2 - \ln k_1 = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$. Após substituir os valores os valores de temperatura, constantes de velocidade e constante R, você calcula o valor da energia de ativação para a reação.



Exemplificando

Para a reação de decomposição $2AB_{(g)} \rightarrow A_{2(g)} + B_{2(g)}$ foram medidos dois valores de constante de equilíbrio em duas temperaturas diferentes. Sendo $k_1 = 2,25 \times 10^{-8} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$ (a 635 K) e $k_2 = 2,41 \times 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$ (a 700 K), podemos calcular a energia de ativação utilizando a equação. Realizando as substituições, teremos:

$$\ln \frac{2,41 \times 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}}{2,25 \times 10^{-8} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}} = \frac{E_a}{8,315 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left[\frac{1}{635 \text{ K}} - \frac{1}{700 \text{ K}} \right]$$

$$\ln 10,71 = \frac{E_a}{8,315 \times 10^{-3}} [1,46 \times 10^{-4}]$$

$$\ln 10,71 = 0,0176E_a$$

Logo, $E_a = 134,7 \text{ kJ} / \text{mol}$.

Sem medo de errar

Você foi designado para testar várias condições reacionais e descobrir qual delas proporcionará a obtenção de maior quantidade de álcool estearílico no menor tempo possível. O primeiro desafio a ser superado é a escolha do solvente em que se realizará a reação. Esse solvente precisa ser inerte na presença de hidrogênio molecular (H_2), estável até a temperatura de 200 °C e solubilizar adequadamente os reagentes. Você chegou à conclusão de que o heptano seria uma boa escolha para a realização da reação. Como reações de hidrogenação são normalmente lentas, você resolveu escolher um catalisador para testar e optou por um catalisador comercial à base de cobre (HiFuel R120). A reação de hidrogenação sem o catalisador é descrita da seguinte forma: $C_{19}H_{38}O_{2(sol)} + 2H_{2(g)} \rightarrow C_{18}H_{37}OH_{(sol)} + CH_3OH$. O procedimento experimental adotado por você consistiu na solubilização de 1 Kg de estearato de metila em 10 L de heptano, dentro do reator. Posteriormente, o reator foi fechado e purgado com argônio para a retirada de todo o gás não inerte. Em seguida, a temperatura foi elevada até o valor escolhido e, finalmente, o gás hidrogênio foi adicionado, controlando a pressão exercida por ele através de um manômetro contido no reator, semelhante ao da Figura 2.10. As condições experimentais testadas foram a utilização ou não do catalisador, em duas concentrações diferentes, variação da temperatura, tempo de reação e pressão de H_2 utilizada no reator, conforme mostrado no Quadro 2.3.

Figura 2.10 | Manômetro



Fonte: <[https://pt.wikipedia.org/wiki/Psi_\(unidade_de_medida\)](https://pt.wikipedia.org/wiki/Psi_(unidade_de_medida))>. Acesso em: 31 maio 2017.

Quadro 2.3 | Condições reacionais para a redução de estearato de metila a álcool estearílico

Experimento	Catalisador (% m/m)	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	Pressão (psi)
1	0	24	100	1000
2	0	24	200	1000
3	5	3	200	500
4	10	3	200	500
5	10	3	200	750
6	10	3	200	1000
7	10	9	200	750

Fonte: elaborado pelo autor.

Ao final de cada reação teste, a pressão foi diminuída e você coletou alíquotas para avaliar o andamento da reação utilizando o mesmo espectrômetro de massas que foi empregado para a avaliação da síntese do benzoato de etila. O Quadro 2.4 mostra os resultados em % de álcool estearílico obtido para cada condição reacional que você testou.

Quadro 2.4 | Conversão de estearato de metila em álcool estearílico

Experimento	Álcool estearílico (%)
1	0
2	0
3	20
4	38
5	52
6	52
7	83

Fonte: elaborado pelo autor.

A reação sem adição de catalisador não ocorreu em nenhuma temperatura testada, mesmo com um tempo muito maior de reação. Ficou claro para você que a energia de ativação dessa reação é alta e se faz necessário o uso de catalisador, uma vez que não é possível trabalhar em temperaturas ainda mais altas. Você notou também que o aumento da pressão aumentou a velocidade da reação, tendo como consequência uma maior conversão, conforme observado no experimento 5. Isso ocorre porque, com o aumento da pressão de

H_2 no meio, mais hidrogênio vai estar solúvel na solução. Contudo, quando a pressão é aumentada ainda mais, a velocidade da reação se mantém a mesma, conforme visto no experimento 6. Logo, você nota que se trata de uma reação de ordem zero, que é regida pela capacidade do catalisador de suportar o H_2 . Estipulando como pressão ideal para a realização da hidrogenação 750 psi, aumentou o tempo de reação e obteve uma conversão satisfatória para a reação. Você elaborou um protocolo de obtenção de álcool estearílico por meio da hidrogenação de estearato de metila e, agora, a sua empresa não sofrerá mais com as flutuações na disponibilidade da matéria-prima no mercado. Seus conhecimentos em cinética química foram fundamentais para conseguir desenvolver esse projeto e chegar a um resultado satisfatório para a empresa.

Avançando na prática

Desenvolvendo novos fármacos

Descrição da situação-problema

Imagine que você está trabalhando numa indústria que produz fármacos. Um dos fármacos produzidos pela sua empresa é a norfloxacin (NOR), um antibiótico da classe das fluoroquinolonas que é utilizado no tratamento de diversas infecções causadas por bactérias, tais como infecções do trato urinário, inflamação do estômago e do intestino, febre tifoide, entre outras. Vocês tomaram conhecimento de que as quinolonas podem ter suas atividades biológicas aumentadas quando complexadas com metais de transição, em especial observaram que a norfloxacin é mais potente contra algumas bactérias quando complexada com $Fe(III)$ ou $Zn(II)$. Outro metal que tem perspectivas de potencializar o efeito da norfloxacin é o ouro [$Au(III)$]. Seu desafio é, portanto, formular um protocolo para obtenção do complexo $Au(III)$ -NOR a partir de norfloxacin e ácido cloroáurico ($HAuCl_4$). Como informação adicional você sabe que o complexo $Au(III)$ -NOR apresenta coloração amarela, absorve luz na região de 570 nm e que os reagentes (norfloxacin — $C_{16}H_{18}N_3FO_3^-$ — e ácido cloroáurico — $HAuCl_4$) são consideravelmente solúveis em acetona.

Resolução da situação-problema

A formulação de um protocolo para obtenção de um composto químico deve ter como base as condições experimentais em que a reação foi conduzida e o rendimento dessa reação, ou seja, a concentração máxima de produto obtida em um determinado período de tempo. O desafio nesse ponto é realizar o monitoramento da reação para avaliar a variação na concentração do produto. Felizmente, o complexo $Au(III) - NOR$ de interesse absorve luz na região do espectro eletromagnético de 570 nm, permitindo que a reação possa ser monitorada avaliando-se essa absorção. Utilizando-se um padrão de complexo $Au(III) - NOR$ é possível fazer uma curva de calibração dispondo de medidas de absorvância de luz a 570 nm em espectrofotômetro de UV/Vis, curva essa a ser utilizada para posterior determinação da concentração do complexo sintetizado.

No primeiro teste você deve verificar na literatura quais as condições mais comumente empregadas em reações similares, ou exatamente no alvo do estudo. Já sabemos que como solvente que melhor solubiliza os reagentes, para estudo da reação de complexação, você pode colocar no reator da empresa acetona e adicionar os reagentes em uma concentração fixa. Por exemplo, uma concentração de $0,25 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, cada um deles. Ajustando a temperatura inicialmente para $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (condição também observada na literatura), você retira alíquotas a cada uma hora para medir a absorvância e determinar a concentração de complexo. Após 24 horas de reação você nota que a concentração de complexo não varia mais, alcançando 80% de rendimento. Como você sabe que a velocidade de uma reação depende da temperatura, é prudente que teste no mínimo mais duas possibilidades, uma maior e outra menor. Outro ponto importante é a concentração dos reagentes, você deve variar a concentração dos dois para que obtenha qual a melhor condição na temperatura ótima. Com esses dados você realiza o estudo cinético da reação e pode determinar em quais condições a reação ocorre mais rapidamente, elaborando assim o protocolo com todas as condições reacionais utilizadas. Esse protocolo será utilizado pela empresa como padrão para a obtenção do complexo $Au(III) - NOR$.

Faça valer a pena

1. “Desde meados do século XX, por razões econômicas e ambientais, diversos pesquisadores e algumas indústrias investem no desenvolvimento de tecnologias sintéticas que sejam ambientalmente favoráveis, gerando menos resíduos tóxicos e com economia de energia.” DIAS; FERREIRA, 2012 Uma alternativa para atingir os objetivos descritos no texto apresentado é a utilização de catalisadores. Em uma reação química, a função dos catalisadores é:

- Aumentar o número de choques efetivos entre as moléculas, aumentando a velocidade da reação.
- Aumentar a concentração dos reagentes, resultando em uma velocidade média maior.
- Diminuir a temperatura das moléculas, controlando as condições reacionais.
- Diminuir a concentração dos reagentes, resultando em condições mais controladas de reação.
- Aumentar a velocidade de reação, diminuindo a energia de ativação do processo.

2. Foram realizados estudos cinéticos para a reação a seguir



Foi observado que reagindo $1,02 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de CO e $0,7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ de NO_2 a velocidade da reação foi de $1,36 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot h$.

Um segundo experimento determinou que reagindo $1,02 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de CO e $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ de NO_2 a velocidade da reação foi de $2,72 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot h$. Mesma velocidade encontrada quando se reagiu $2,04 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de CO e $0,7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ de NO_2 .

Fonte: adaptado de Kotz (2014).

Com base nos experimentos descritos anteriormente, calcule a constante de velocidade k e assinale a alternativa correspondente ao seu valor.

- $k = 208 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot h^{-1}$.
- $k = 3,81 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot h^{-1}$.
- $k = 1,9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot h^{-1}$.
- $k = 1,33 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot h^{-1}$.
- $k = 1,94 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot h^{-1}$.

3. Para que uma reação química ocorra, as moléculas devem possuir um valor mínimo de energia cinética. Esse valor é denominado energia de ativação (E_a). Quanto mais moléculas possuírem energia cinética igual ou superior à energia de ativação, mais rápida a reação ocorrerá.

A reação $N_2O_{3(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)} + 1/2O_{2(g)}$ possui uma constante $k_1 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ a uma temperatura de 328 K. E uma constante $k_2 = 4,87 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ a 338 K. Qual a energia de ativação dessa reação?

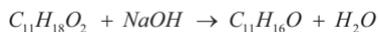
- a) $E_a = -109,13 \text{ kJ/mol}$.
- b) $E_a = 109,13 \text{ kJ/mol}$.
- c) $E_a = 109,13 \text{ kJ}$.
- d) $E_a = 10,913 \text{ kJ/mol}$.
- e) $E_a = -10,913 \text{ kJ/mol}$.

Seção 2.3

Mecanismos de reações químicas

Diálogo aberto

Um dos problemas recorrentes em uma indústria química é a falta de matérias-primas específicas devido a contratempos com os fornecedores. Dependendo da matéria-prima que esteja em falta, é fundamental encontrar uma alternativa que não cause muito impacto nos produtos, pois uma variação muito grande na apresentação de quaisquer características pode reduzir drasticamente as vendas. Imagine a situação hipotética na qual 40% dos produtos da linha *personal care* da indústria na qual você é *trainee* utilize como aromatizante a *cis* jasmona ($C_{11}H_{16}O$), composto obtido do óleo essencial das flores de jasmim. A Índia é a maior produtora mundial de óleo de jasmim, sendo que a sua empresa compra diretamente dos fornecedores desse país. Contudo, devido às monções exageradamente fortes do ano anterior, a produção de óleo de jasmim foi prejudicada e o produto está em falta no mercado. Como esse aromatizante é utilizado em uma porcentagem muito alta de produtos na sua empresa, é totalmente inviável substituí-lo. Adicionalmente, uma análise de mercado mostrou que essa é a fragrância preferida dos consumidores que compram os produtos da sua empresa. Vocês fizeram uma pesquisa de mercado e descobriram que o reagente para a síntese da *cis* jasmona ($C_{11}H_{18}O_2$) está disponível em abundância no mercado e pode ser transformado na fragrância por meio de uma única reação de condensação aldólica intramolecular, reagindo-se *cis* jasmona e hidróxido de sódio ($NaOH$), pela reação:



O seu gerente solicitou a você, que já tem experiência com síntese de fragrâncias, que lidere a equipe responsável por todos os testes e protocolos para a obtenção da *cis* jasmona. Um pedido especial do gestor foi que utilizasse a menor concentração possível de hidróxido de sódio, pois a *cis* jasmona produzida será empregada como fragrância em perfumes, cremes e sabonetes, sendo que todos devem ser neutros. O seu desafio aqui é propor uma bateria de testes de diferentes concentrações de hidróxido de sódio até que

se obtenha uma boa quantidade de *cis* jasmona. O conhecimento de mecanismos de reação e a relação que eles têm com as velocidades de reação irão auxiliá-lo no desenvolvimento desse projeto.

Nesta seção, você aprenderá sobre os mecanismos de reação e sua relação com as equações de velocidade. Serão abordadas também as etapas individuais, ou etapas elementares, de uma reação que se processa em mais de uma etapa e suas respectivas equações de velocidade.

Bons estudos!

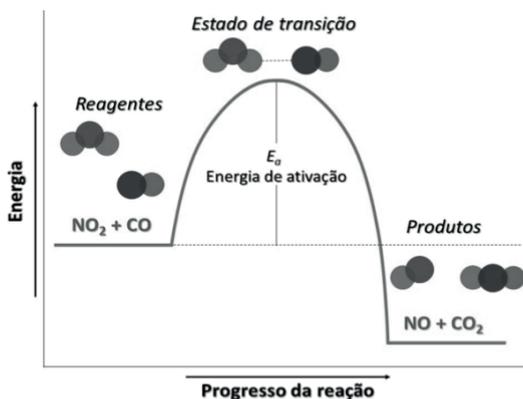
Não pode faltar

Introdução sobre mecanismos de reações

Estudar as velocidades das reações químicas não nos fornece apenas informações a respeito do tempo gasto para que uma transformação ocorra. As leis de velocidade trazem, implicitamente, informações relacionadas aos aspectos moleculares que culminam na quebra de ligações químicas e na formação de novas ligações. A maneira na qual as ligações são desfeitas e formadas é denominada **mecanismo de reações**. Você aprendeu até agora vários parâmetros a respeito da cinética das reações químicas, incluindo os aspectos moleculares que ocorrem nas soluções e nos gases, como é o caso da teoria das colisões. Contudo, ainda não discutimos como ocorre a quebra e a formação de novas ligações químicas no processo de transformação de reagentes em produtos. Algumas reações ocorrem em uma única etapa, sendo denominadas reações elementares, significando que ao mesmo tempo em que uma ligação química vai se rompendo no reagente, uma nova ligação que dará origem ao produto está se formando. Esse é o caso da reação entre o dióxido de nitrogênio e o monóxido de carbono, descrita como: $NO_{2(g)} + CO_{(g)} \rightarrow NO_{(g)} + CO_{2(g)}$. Nessa reação ocorre a transferência de um átomo de oxigênio do dióxido de nitrogênio para o monóxido de carbono. Do ponto de vista de mecanismo dessa reação, podemos entender que os reagentes possuem as suas energias intrínsecas. Quando se aproximam, com orientação adequada para que a reação ocorra, a energia de ambos aumenta até que eles cheguem a uma estrutura denominada estado de transição. No estado de transição, situação de maior energia entre as espécies, as ligações que se romperão estão parcialmente desfeitas, enquanto

as ligações novas estão parcialmente formadas. Para uma reação elementar existe apenas um estado de transição e a diferença de energia entre ele e os reagentes é denominada energia de ativação, conforme visualizado na Figura 2.11. Em outras palavras, essa é a energia mínima que os reagentes precisam adquirir para que se orientem e se aproximem, permitindo que as ligações se rompam e se formem, gerando os produtos.

Figura 2.11 | Diagrama de coordenadas de reação para uma reação elementar



Fonte: elaborada pelo autor.

No entanto, nem todas as reações ocorrem em uma única etapa. Algumas reações ocorrem com transformações sucessivas, formando um intermediário entre uma etapa e outra. Tomemos como exemplo a reação não elementar entre o bromo molecular e o monóxido de nitrogênio, descrita como: $\text{Br}_{2(g)} + \text{NO}_{(g)} \rightarrow 2\text{BrNO}_{(g)}$. Embora seja possível imaginar que essa reação ocorra em uma única etapa, isso não é verdadeiro. A reação apresentada trata-se de uma reação global, resultante da somatória de duas outras reações que ocorrem consecutivamente, sendo elas: Etapa 1 - $\text{Br}_{2(g)} + \text{NO}_{(g)} \rightarrow \text{Br}_2\text{NO}_{(g)}$ e Etapa 2 - $\text{Br}_2\text{NO}_{(g)} + \text{NO}_{(g)} \rightarrow 2\text{BrNO}_{(g)}$. Note que, embora a primeira etapa seja reversível, a segunda não é, o que confere à reação global o status de ser também irreversível. Nas reações que ocorrem em mais de uma etapa, os produtos das etapas iniciais são denominados intermediários, sendo esse o caso da espécie Br_2NO da reação em questão. Essa espécie é obtida como consequência da aproximação, com orientação e energias adequadas, dos reagentes bromo e monóxido de nitrogênio. O momento em que um dos átomos de bromo começa a formar uma ligação com o átomo de nitrogênio

também é chamado de estado de transição e a diferença de sua energia com as energias dos reagentes resulta na primeira energia de ativação dessa reação. Após formada a ligação química, é possível notar uma queda na energia do intermediário. Contudo, ao se aproximar de uma segunda molécula de monóxido de nitrogênio, a energia do sistema eleva-se novamente, gerando o segundo estado de transição, acompanhado da segunda energia de ativação. Concomitantemente à formação da segunda ligação $Br-N$, ocorre o rompimento da ligação $Br-Br$, dando origem aos produtos. A Figura 2.12 exemplifica como é o diagrama de coordenadas de reação para essa transformação química.

Figura 2.12 | Diagrama de coordenadas de reação para uma reação que ocorre em duas etapas



Fonte: elaborada pelo autor.

Isso também pode ser observado em todas as reações que ocorrem em mais de uma etapa. Para cada etapa existe um estado de transição com uma energia de ativação associada e que gerará um intermediário. É importante perceber que, embora existam várias energias de ativação, cada uma relacionada com a sua etapa, o curso da reação será governado pela energia de ativação de maior valor, sendo essa considerada a etapa mais lenta da reação. Em outras palavras, se um meio reacional possui energia suficiente para alcançar a maior energia de ativação, também apresentará energia suficiente para atingir todas as demais.



Algumas transformações químicas têm seus mecanismos muito bem conhecidos e acontecem diariamente no nosso cotidiano. É o caso da reação de Maillard, que ocorre durante o processo de cocção dos alimentos e é responsável pelo sabor. Assim como as demais reações, para que ela ocorra, atingir a energia do estado de transição é fundamental. Isso faz com que as reações tenham condições reacionais definidas. Leia mais sobre a reação de Maillard em: SHIBAO, J.; BASTOS, D. H. M. Produtos da reação de Maillard em alimentos: implicações para a saúde. **Rev. Nutr.**, v. 24, n. 6, p. 895-904, 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rn/v24n6/09v24n6.pdf>>. Acesso em: 22 jun. 2017.

Molecularidade de etapas elementares

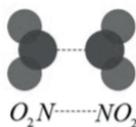
Cada etapa elementar de uma reação pode ser classificada em função do número de espécies químicas que participam da reação. Essas espécies químicas podem ser moléculas, íons, átomos livres ou radicais livres, e a soma de todas as espécies que participam como reagentes da reação é denominada molecularidade da etapa elementar. Quando uma etapa elementar é composta por apenas uma molécula como reagente, essa etapa é governada por uma reação unimolecular. Esse é o caso típico de reações de degradação, nas quais os reagentes se degradam sem a necessidade de outra espécie química para auxiliá-lo. Como exemplo, podemos considerar a degradação do tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4), descrita pela reação: $N_2O_{4(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$. Nessa degradação, que acontece em uma única etapa, ocorre a quebra da ligação $N-N$ do N_2O_4 , liberando duas moléculas de NO_2 . Apenas uma molécula de reagente está envolvida no processo, mostrando que a reação é unimolecular, conforme representado na Figura 2.13.

Figura 2.13 | Representação das espécies químicas (reagentes, estado de transição e produtos) para a degradação do tetróxido de dinitrogênio

Reagente



Estado de transição



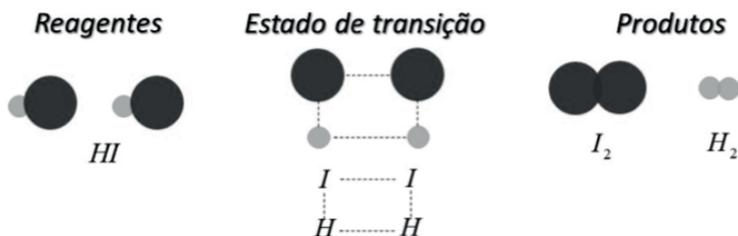
Produtos



Fonte: elaborada pelo autor.

Contudo, nem todas as reações de degradação e as reações elementares serão unimoleculares. O caso da reação de degradação do iodeto de hidrogênio (HI) representa bem as reações de degradação elementares que não são unimoleculares. A reação é descrita como: $2HI_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + I_{2(g)}$. Note que existem duas moléculas de reagentes na reação e ambas são fundamentais para que ocorra a degradação. Isso é explicado pelo fato de que o estado de transição é resultante da interação de duas moléculas do reagente, conforme apresentado na Figura 2.14. Dessa forma, uma única molécula de HI não é capaz de formar o estado de transição e, conseqüentemente, não se degrada. Para esse tipo de reação dá-se o nome de processo bimolecular, pois se faz necessário que duas moléculas de reagentes se choquem com orientação e energia adequadas para que a reação ocorra.

Figura 2.14 | Representação das espécies químicas (reagentes, estado de transição e produtos) para a degradação do iodeto de hidrogênio



Fonte: elaborada pelo autor.

Não apenas as reações elementares são classificadas em função de sua molecularidade. As etapas das reações não elementares também recebem esse tipo de classificação. Vejamos o exemplo da degradação do ozônio, cuja reação global é: $2O_{3(g)} \rightarrow 3O_{2(g)}$. Essa reação é composta por duas etapas, sendo a primeira delas unimolecular ($O_{3(g)} \rightarrow O_{2(g)} + O_{(g)}$) e a segunda etapa bimolecular ($O_{3(g)} + O_{(g)} \rightarrow 2O_{2(g)}$). Existem ainda as reações termoleculares, resultantes das colisões efetivas de três espécies reagentes ao mesmo tempo. Devido à probabilidade de três moléculas se chocarem com energia e orientação adequadas ser muito baixa, as reações termoleculares são bastante raras. A maioria das reações se divide entre unimoleculares e bimoleculares.



Você viu que as reações podem ser definidas de acordo com a sua molecularidade: unimolecular, bimolecular e termolecular, sendo a última mais rara devido à baixa probabilidade de choques efetivos ocorrerem nessa situação. Você acha provável que existam reações com molecularidades acima de termolecular? Tente pensar em uma justificativa plausível para a sua resposta.

Equações de velocidade para etapas elementares

Como você viu na seção anterior, as reações não elementares não podem ter as suas equações de velocidade previstas com base na estequiometria das reações. Somente as equações elementares apresentam essa possibilidade. Isso decorre da ordem das reações não elementares ser determinada experimentalmente, pois a dependência com relação à concentração dos reagentes é desconhecida. Contudo, quando analisamos as etapas elementares de qualquer reação podemos aplicar a regra de determinação da equação da velocidade com base na estequiometria da etapa em questão. Para facilitar a compreensão, retomaremos a reação não elementar de degradação do ozônio: $2O_{3(g)} \rightarrow 3O_{2(g)}$. Para essa reação global não é possível determinar a equação de velocidade com base na estequiometria, mas quando avaliamos as suas etapas elementares podemos concluir que, para a Etapa 1: $O_{3(g)} \rightarrow O_{2(g)} + O_{(g)}$, o processo é unimolecular. Dessa forma, a equação de velocidade pode ser descrita como $V = k[O_3]$, sendo essa etapa de primeira ordem com relação à concentração de $[O_3]$. Já para a Etapa 2, descrita pela reação $O_{3(g)} + O_{(g)} \rightarrow 2O_{2(g)}$, o processo é bimolecular. A equação de velocidade pode ser descrita como $V = k'[O_3][O]$, sendo essa etapa da reação de segunda ordem. É possível observar que a molecularidade de cada etapa elementar é igual à sua ordem. Contudo, é muito provável que cada etapa da reação ocorra com uma velocidade diferente, conforme comentado anteriormente, devido às energias de ativação diferenciadas. Consequentemente, os valores de k e k' serão distintos e terão também unidades diferentes, pois cada um está relacionado com uma reação de molecularidade diferente.



As molecularidades e as ordens de reações para etapas elementares são iguais e as suas equações de velocidades podem ser deduzidas a partir das estequiometrias das reações. Vamos recapitular!

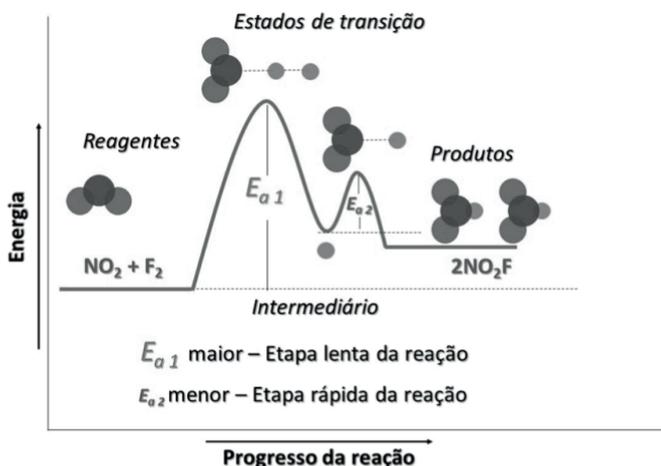
Etapa	Molecularidade	Equação de velocidade	Ordem
$A \rightarrow C$	unimolecular	$V = k[A]$	1ª
$A + B \rightarrow C$	bimolecular	$V = k[A][B]$	2ª
$A + A \rightarrow C$	bimolecular	$V = k[A]^2$	2ª
$2A + B \rightarrow C$	termolecular	$V = k[A]^2[B]$	3ª

Relação mecanismo de reações e equações de velocidade

Os mecanismos de reação ilustram os movimentos moleculares que ocorrem em uma reação e nos dão informações importantes a respeito de como a reação ocorre, quais parâmetros podem ser modificados para direcionarmos as reações para um sentido ou outro, e assim por diante. Contudo, os mecanismos de reação são propostos com base em conhecimentos químicos e observações indiretas, tais como a dependência da velocidade de uma reação em relação a um ou mais reagentes. Não existe uma maneira de observarmos o mecanismo de uma reação da mesma forma que vemos uma flor em uma foto ou uma ave se movendo em um vídeo. Precisamos inferir o mecanismo a partir de observações das velocidades de reação. Um exemplo plausível é a reação entre o dióxido de nitrogênio e o flúor molecular, descrita como: $2NO_{2(g)} + F_{2(g)} \rightarrow 2FNO_{2(g)}$. Se essa reação ocorresse em uma única etapa e, portanto, fosse elementar, a equação de velocidade para ela seria $V = k[NO_2]^2[F_2]$, respeitando os coeficientes estequiométricos. Contudo, o que se observa experimentalmente é que a equação de velocidade é $V = k[NO_2][F_2]$. Como a equação de velocidade não segue os coeficientes estequiométricos, a reação deve ocorrer em mais de uma etapa. Uma boa sugestão de como ocorre a reação é demonstrada na Figura 2.15, na qual duas etapas são propostas para a reação, estando os estados de transição e o intermediário também mostrados. Note que o primeiro estado de transição possui uma energia de ativação muito alta e, em decorrência disso, essa etapa é mais lenta. Conseqüentemente, a formação do segundo estado de transição tem energia de ativação menor e resulta

em uma etapa mais rápida. As velocidades das reações serão sempre dependentes da etapa mais lenta da reação.

Figura 2.15 | Diagrama de coordenadas de reação para uma reação que ocorre em duas etapas, demonstrando o mecanismo pelo qual pode acontecer



Fonte: elaborada pelo autor.



Exemplificando

Mais um exemplo de mecanismo de reação elucidado pela equação da velocidade refere-se à reação $\text{NO}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{NO}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$. A equação de velocidade determinada experimentalmente para essa reação é $V = k[\text{NO}_2]^2$, o que não condiz com uma reação elementar. Uma boa proposta de mecanismo que justifique a dependência da concentração de dióxido de nitrogênio é a seguinte:

1ª Etapa: $2\text{NO}_{2(g)} \rightarrow \text{NO}_{(g)} + \text{NO}_{3(g)}$, etapa lenta e determinante da velocidade da reação. Isso explicaria a dependência quadrática da velocidade com relação a $[\text{NO}_2]$.

2ª Etapa: $\text{NO}_{3(g)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{NO}_{2(g)} + \text{CO}_{2(g)}$.

Essa proposta de mecanismo justifica a equação de velocidade observada para a reação.

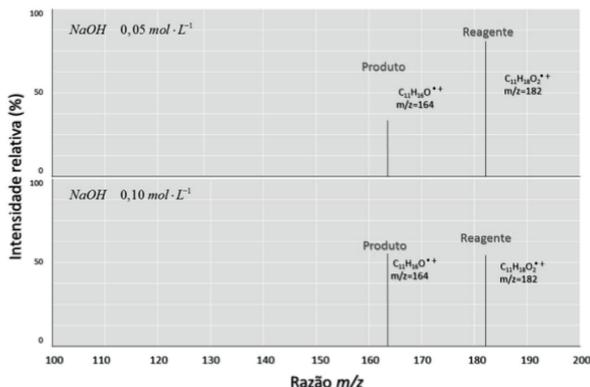


A etapa lenta de uma reação é fundamental para a determinação da equação da velocidade. Aprofunde-se mais nesse assunto e assista ao vídeo a seguir. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=IBE0VSt21jE&list=PLTtZUJqLYbCkG2iz5Tr4xnAB6bBCVS2fG&index=18&spreload=10>>. Acesso em: 22 jun. 2017.

Sem medo de errar

Você aceitou prontamente o desafio de fazer uma reação denominada condensação aldólica, com a finalidade de obter a *cis* jasmona sintética para ser utilizada como fragrância na linha *personal care* da empresa na qual atua como *trainee*. O gerente solicitou que utilizasse o mínimo possível de hidróxido de sódio na reação para que o produto sintético não apresentasse alcalinidade excessiva e pudesse ser empregado com a finalidade para a qual foi desenvolvido. Para o protocolo de obtenção da *cis* jasmona você manteve constante a concentração de reagente $C_{11}H_{18}O_2$ a $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e testou diferentes concentrações de hidróxido de sódio. A reação global é descrita como: $C_{11}H_{18}O_2 \rightarrow C_{11}H_{16}O + H_2O$. Como nas reações de condensação aldólica o hidróxido de sódio age como catalisador, ele não é citado na reação global. Você fez um teste para avaliar a reação na presença do catalisador, sendo que na primeira reação não colocou o hidróxido de sódio, na segunda reação usou $0,05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do hidróxido e na terceira reação testou a concentração de $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do hidróxido. As três reações foram deixadas em curso por uma hora e, em seguida, foram extraídas e analisadas por espectrometria de massas. Na primeira reação, com ausência total do catalisador, você não notou nenhuma formação do produto. A Figura 2.16 mostra os espectros de massas para as reações 2 e 3. Ficou evidente, analisando os espectros de massas, que a velocidade da reação em questão é dependente da concentração do hidróxido de sódio, ainda que este não esteja presente na reação global. Essa dependência indicou também que a reação não é elementar, abrindo a possibilidade de descrever o mecanismo de cada etapa da reação.

Figura 2.16 | Espectros de massas da reação de condensação aldólica para a obtenção da *cis* jasmona



Fonte: elaborada pelo autor.

Com as observações a respeito da quantidade de produto obtido em uma hora de reação, em conjunto com seu conhecimento químico, você propôs que a reação aconteça em quatro etapas subsequentes:

Etapa 1: Formação do enolato auxiliado pelo hidróxido de sódio.

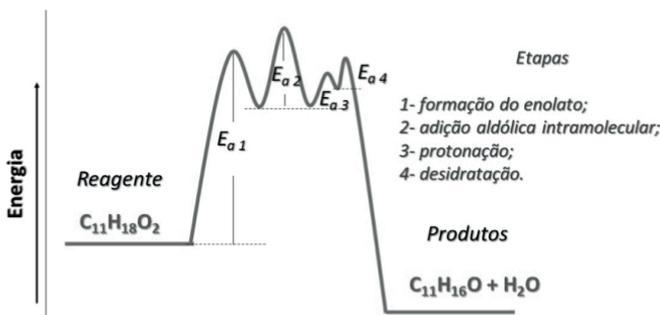
Etapa 2: Adição aldólica intramolecular.

Etapa 3: Protonação do alcóxido resultante.

Etapa 4: Desidratação para a formação da *cis* jasmona.

Você também percebeu que a etapa que determina a velocidade da reação é a formação do enolato pelo hidróxido de sódio. Então, escreveu o protocolo de obtenção da *cis* jasmona e junto dele colocou o diagrama de energia do processo da reação, apresentado na Figura 2.17.

Figura 2.17 | Diagrama de energia para o processo da reação de obtenção da *cis* jasmona



Fonte: elaborada pelo autor.

O sabor da química

Descrição da situação-problema

O universo só funciona como observamos devido às reações químicas que nele acontecem. Tudo em nosso cotidiano está relacionado com as transformações químicas, dos cheiros que sentimos às cores que vemos até os sabores que degustamos. Imagine que você trabalha em uma empresa que acabou de comprar uma indústria que produz batatas fritas. A empresa foi negociada por um preço muito abaixo do mercado, pois os produtos vendidos por ela não apresentavam boa aparência, bem como o sabor não era fenomenal. Você foi designado para estudar o processo de cocção das batatas e propor melhorias que agreguem valor ao produto e a empresa volte a dar lucros. Ao estudar o processo no qual as batatas eram produzidas, você se deparou com o seguinte procedimento: as batatas eram selecionadas, lavadas, descascadas e cortadas no formato de palitos. Em seguida, os palitos eram mergulhados em uma solução de xilose e deixados por 10 minutos. Posteriormente, os palitos passavam por uma esteira para secar e finalmente eram fritos a 160 °C, em grandes quantidades, de maneira que a temperatura do óleo caía para 140 °C assim que as batatas eram adicionadas. Quais mudanças você fará para melhorar a qualidade do produto? Por que o procedimento que a empresa está realizando não resulta em um produto de boa qualidade?

Resolução da situação-problema

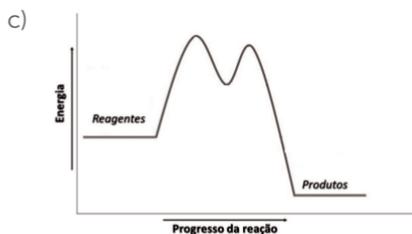
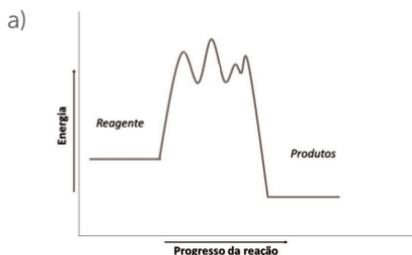
A primeira coisa que você notou é que as batatas não recebem um pré-tratamento adequado. Após a lavagem, a retirada das cascas e o corte em formato palito, as batatas precisam passar por um processo de branqueamento para que toda a atividade enzimática seja cessada. Esse processo consiste em deixar os palitos de batata em água fervente por dois minutos. Isso será suficiente para interromper todo o processo enzimático. A parte do banho de xilose você manteve, porque acredita ser importante para a obtenção de boa aparência e sabor, pois a xilose é uma pentose, ou seja, um açúcar redutor que pode reagir com os grupos amino dos aminoácidos em uma reação denominada reação de Maillard. Essa reação é responsável

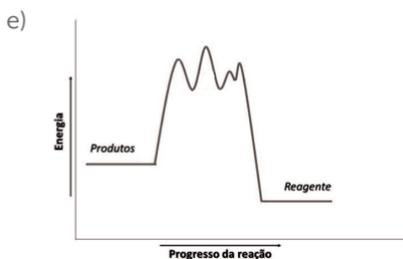
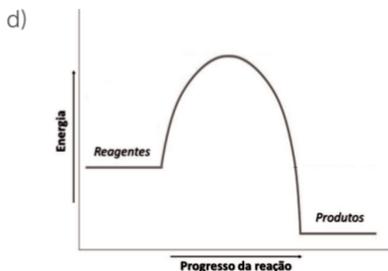
pela aparência mais escura dos pratos fritos e assados, além de ser o motivo pelo qual o sabor desses alimentos seja tão intensificado. É exatamente nesse processo que você determinou a falha na execução da cocção da batata. A reação de Maillard apresenta uma alta energia de ativação e a temperatura inicial do óleo usado para fritar as batatas não era suficiente para fornecer energia para as moléculas de aminoácidos e açúcares, permitindo que elas sofressem essa reação. Uma readequação da temperatura do óleo para 200 °C foi suficiente para que o produto obtido fosse mais crocante, apresentasse sabor mais intenso e uma coloração mais agradável.

Faça valer a pena

1. O diagrama de coordenadas de reação permite acompanharmos a variação energética de uma reação ao longo do tempo, mostrando a transformação de produtos em reagentes.

Assinale a alternativa a seguir que contém um diagrama de coordenadas característico de uma reação elementar.





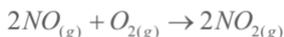
2. Você consegue determinar a equação de velocidade de uma reação elementar a partir de sua estequiometria. Para reações não elementares a equação de velocidade deve ser determinada experimentalmente, porém as equações de velocidade das etapas elementares podem ser determinadas com base na estequiometria da reação.

Considere as etapas reacionais abaixo e assinale a alternativa que apresenta a associação correta nas colunas a seguir:

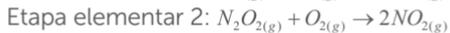
Etapa	Equação de velocidade
1) $A \rightarrow C$	i) $V = k[A]^2[B]$
2) $A + B \rightarrow C$	ii) $V = k[A]^2$
3) $A + A \rightarrow C$	iii) $V = k[A]$
4) $2A + B \rightarrow C$	iv) $V = k[A][B]$

- a) 1-iii, 2-iv, 3-ii, 4-i.
 b) 1-ii, 2-i, 3-iii, 4-iv.
 c) 1-iv, 2-i, 3-iii, 4-i.
 d) 1-i, 2-ii, 3-iii, 4-iv.
 e) 1-i, 2-iv, 3-i, 4-ii.

3. A formação de NO_2 a partir de NO e O_2 é descrita pela equação:



Ela pode ocorrer pelo mecanismo:



Considerando que a etapa 1 é rápida e a etapa 2 lenta, assinale a alternativa correta.

- a) A lei da velocidade deverá ser $V = k[\text{N}_2\text{O}_2]^2[\text{O}_2]$.
- b) A etapa rápida define a velocidade da reação.
- c) Não podemos obter a equação da velocidade, senão experimentalmente.
- d) A equação da velocidade deverá ser $V = k[\text{NO}]^2$.
- e) A etapa lenta determina a velocidade da reação.

Referências

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-química**. 9. ed. Oxford: LTC, 2010. v. 2.

GOUVEA, L. R. **Complexos metálicos de fluorquinolonas**: síntese, atividade biológica e estudos do mecanismo de ação. 2013. 128f. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2013.

KOTZ, J. C.; et al. **Química geral e reações químicas**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014. v. 2.

LOURENÇO, C. M. **Desenvolvimento de processo contínuo de obtenção de frutose a partir de sacarose**. 2004. 106f. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2004.

MACEDO, I. B. T. Produção de álcoois graxos superiores a partir da hidrogenação de ésteres metílicos utilizando catalisadores a base de cobre. **XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Campinas, 2015. Disponível em: <<https://megapaper.ir/search/view/proceedings-article/10.5151/chemeng-cobeqic2015-211-32833-250132>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

SHIBAO, J.; BASTOS, D. H. M. Produtos da reação de Maillard em alimentos: implicações para a saúde. **Rev. Nutr.**, v. 24, n. 6, p. 895-904, 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rn/v24n6/09v24n6.pdf>>. Acesso em: 22 jun. 2017.

Reações de transferência de elétrons

Convite ao estudo

Desde a pré-história, quando os homens deixaram de usar a pedra para fazer as ferramentas e passaram a trabalhar com os metais, esses materiais têm sido objeto de interesse e cada vez mais têm aumentado o seu valor agregado. Seguramente, a utilização de metais possibilitou que a humanidade sobrevivesse, crescesse e se desenvolvesse ao ponto em que chegamos hoje. Atualmente, os diferentes metais são amplamente empregados na confecção de dispositivos cuja tecnologia é totalmente ligada às propriedades dos materiais com os quais são fabricados. Grande parte dos metais utilizados hoje em dia não pode ser encontrada na natureza em sua forma metálica. Na verdade, são encontrados como minerais e precisam passar por uma transformação química para que possam ser utilizados como metais. Para conseguir realizar essas transformações, você precisa ter conhecimento sobre as reações de transferência de elétrons, comumente utilizadas na obtenção e manuseio de metais, e saber claramente em que condições pode empregar esse conhecimento para obter o melhor resultado.

Você, como responsável químico, foi contratado em uma indústria metalúrgica que transforma diversos minerais nos metais que os compõem, resultando em uma gama muito grande de materiais com diferentes propriedades para que possamos empregá-los a nosso favor. Para trabalhar nesse setor, você precisa saber empregar todo o conhecimento no entorno das reações de oxirredução, tais como montar uma célula eletrolítica que funcione adequadamente ou realizar uma eletrólise de um mineral e obter o metal de interesse. É necessário ter conhecimento sobre o potencial oxidativo dos metais para podermos empregá-los sabiamente, poupando os

custos e obtendo os melhores resultados possíveis. Existem muitos problemas encontrados nessa indústria metalúrgica e você irá auxiliar na solução com seu conhecimento químico, tais como a necessidade de proteção de metais contra a corrosão, contornado com a utilização de metais de sacrifício e a necessidade de construção de sistemas de fluxo de íons (as pontes salinas) que permitam que as células voltaicas funcionem, bem como a encontrar condições adequadas para a obtenção de um determinado metal por eletrólise.

Para que você esteja preparado para assumir um cargo em uma indústria metalúrgica, aprenderá, nesta unidade, as reações de transferência de elétrons, células voltaicas e eletrolíticas, comumente utilizadas em indústrias metalúrgicas, bem como resolver problemas, como a utilização de metais de sacrifício, a construção de células voltaicas e o processo de obtenção de metais a partir de minerais.

Bons estudos!

Seção 3.1

Introdução a reações de transferência de elétrons

Diálogo aberto

Prezado aluno, imagine que você é o mais novo funcionário de uma metalúrgica especializada na obtenção de estanho (*Sn*), ferro (*Fe*), cobre (*Cu*) e alumínio (*Al*). Além disso, essa metalúrgica é especializada em assessorar outras empresas com relação à corrosão e à oxidação de metais. Devido à sua experiência anterior na produção de ligas metálicas, vai assumir um cargo de supervisão do processo de produção, novos projetos e assessoria. Uma empresa petrolífera procurou a metalúrgica para solucionar um problema encontrado em uma de suas linhas de gás (gasoduto) que teve a sua atividade interrompida, causando muito prejuízo. Essa linha apresentou um pequeno vazamento de gás em uma determinada região, sendo necessária a interrupção do fluxo desse gás e que os dutos fossem desenterrados para verificar o que estava acontecendo. Nesse processo, foi descoberto que o aço dos dutos estava mais corroído nesta região, quando comparado ao dos dutos de outros lugares, sendo detectado que a corrosão ocorreu por causa da umidade da região e que, mesmo com o isolamento dos tubos, com o tempo, a corrosão se agravava. Devido às questões topográficas, não é viável para a empresa mudar a rota dos dutos, sendo que eles buscam por uma solução que retarde a corrosão e permita que o gasoduto volte a funcionar. Em uma análise prévia realizada por espectroscopia de emissão atômica, você observou a emissão relacionada com átomos de ferro (Fe), uma pequena quantidade de carbono (C) e uma quantidade de zinco (Zn). O presidente da metalúrgica solicitou que se proponha uma solução para o problema e você comentou sobre a utilização de metais de sacrifício, o que agradou ao seu chefe, levando-o a designá-lo como responsável por analisar a viabilidade de se implementar esse tipo de dispositivo anticorrosão nos dutos da empresa petrolífera. Como o metal de sacrifício poderia ajudar

a solucionar esse problema? O que é importante ser ponderado na escolha do metal adequado? Quais os conhecimentos necessários a respeito de reações com transferência de elétrons para que você consiga solucionar esse problema? Para resolvê-lo, é necessário saber alguns valores de potenciais de redução padrão, que você pode obter em Kotz et. al. (2014, p. 851).

Nesta seção, você aprenderá a química envolvida nos processos de redução e oxidação e conseguirá resolver problemas da indústria relacionados com as reações que se processam com movimento de elétrons.

Não pode faltar

Reações de oxirredução

Existem diversos tipos de reações químicas, cada uma delas com as suas peculiaridades. Um determinado grupo de reações químicas se caracteriza pela transferência de elétrons de uma espécie química para a outra. Essa transferência é simultânea e só ocorre quando um receptor e um doador de elétrons se encontram em situações que permitam o movimento desses. A espécie química que doa um ou mais elétrons é oxidada no processo e é denominada agente redutor (pelo fato de promover a redução de outra espécie). Concomitantemente, uma outra espécie no meio recebe o elétron que foi doado, sofrendo uma redução. A essa espécie dá-se o nome de agente oxidante (pois contribui para a oxidação da primeira espécie). Esses processos não ocorrem isoladamente e, portanto, são conhecidos como **reações de oxirredução**. Um dos processos mais conhecidos e facilmente observados nas nossas vidas é a oxidação do ferro. Qualquer objeto de ferro exposto por longo tempo à umidade e ao oxigênio acaba se oxidando, formando uma crosta avermelhada na sua superfície, conforme ilustrado na Figura 3.1. Esse processo enfraquece a estrutura do metal, sendo popularmente conhecido como ferrugem. O processo de oxidação do ferro é acompanhado do processo de redução do oxigênio molecular na presença de água, cumprindo o pré-requisito para que ocorram, concomitantemente, a oxidação e a redução.

Figura 3.1 | Trem de ferro abandonado ao relento, exposto à umidade e ao oxigênio por longo período de tempo. É possível notar a ferrugem na superfície do metal



Fonte: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Ferrugem#/media/File:Rust.rost.JPG>>. Acesso em: 17 jun. 2017.

Inicialmente, é produzido o hidróxido de ferro(II) [$Fe(OH)_2$], seguindo a reação global ou reação de oxirredução: $2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_2$. Na reação global não é possível verificar a quantidade de elétrons envolvida no processo. Contudo, essa reação é a somatória dos processos de oxidação do ferro e redução do oxigênio molecular, descritos pelo que denominamos **semirreações**: $Fe_{(s)} \rightarrow Fe_{(s)}^{2+} + 2e^-$ (oxidação do ferro) e $O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow 4OH^-_{(aq)}$ (redução do oxigênio). Note que, para as reações de oxirredução, as semirreações precisam ser balanceadas com relação às massas (quantidade de cada espécie química que vai interagir efetivamente durante a reação) e com relação às cargas (quantidade de elétrons envolvida no processo). O mesmo número de elétrons doado pelos átomos de ferro precisa ser recebido pelos átomos de oxigênio. Existem algumas estratégias para facilitar o balanceamento de uma reação de oxirredução, que serão apresentadas a seguir. A primeira coisa é constatar que determinada transformação química se trata de um processo que envolve transferência de elétrons e, portanto, é uma reação de oxirredução. Para ilustrar o balanceamento das reações de oxirredução, vamos imaginar uma solução de nitrato de prata ($AgNO_{3(aq)}$), na qual é inserida uma barra de cobre (Cu metálico). Depois de alguns dias, a solução se torna azulada devido à presença de íons cobre(II) e na superfície da barra de cobre é observada uma deposição de prata metálica (Ag). A reação global não balanceada

para o processo é: $AgNO_{3(aq)} + Cu_{(s)} \rightarrow Ag_{(s)} + CuNO_{3(aq)}$. Perceba que na reação global não aparecem os elétrons envolvidos. O primeiro passo é identificar as espécies que se oxidam e se reduzem e qual é a variação em seus números de oxidação. Para essa reação, temos que a prata contida no nitrato de prata tem seu número de oxidação mudado de +1 para 0. Isso significa que ela recebeu um elétron e, portanto, reduziu-se. Já o cobre apresentou a variação de número de oxidação de 0 para +2, perdendo dois elétrons e, conseqüentemente, oxidando-se. O segundo passo é a separação do processo nas semirreações correspondentes.

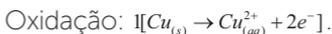


O terceiro passo é o balanceamento de massa e carga. Nesse caso, as semirreações já estão balanceadas quanto às massas e apenas as cargas serão ajustadas.

Redução: $Ag_{(aq)}^+ + 1e^- \rightarrow Ag_{(s)}$, pois os cátions Ag^+ recebem $1e^-$ para se reduzir.

Oxidação: $Cu_{(s)} \rightarrow Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^-$, pois o metal cobre libera $2e^-$ quando se oxida.

O quarto passo consiste em multiplicar as semirreações pelo número de elétrons da semirreação complementar.



O quinto passo é embasado na somatória das semirreações resultantes.



Agora, basta eliminar os termos que se repetem nos dois lados da reação.

Reação global: $2Ag_{(aq)}^+ + Cu_{(s)} \rightarrow 2Ag_{(s)} + Cu_{(aq)}^{2+}$, este é o motivo pelo qual os elétrons não aparecem nas reações globais.

Note que os ânions nitrato não participam do processo de oxirredução, agindo apenas como contra íons das formas oxidadas dos metais. Se você quiser, pode escrever a reação com as formas não dissociadas dos sais: $2AgNO_{3(aq)} + Cu_{(s)} \rightarrow 2Ag_{(s)} + Cu(NO_3)_{2(aq)}$.



Os processos de oxirredução acontecem com muita frequência no nosso cotidiano e muitas vezes passam despercebidos. Informe-se a respeito de situações do nosso cotidiano nas quais ocorrem reações com transferência de elétrons. Disponível em: <<http://alunosonline.uol.com.br/quimica/>>. Acesso em: 13 ago. 2017.

Condutividade em soluções e mobilidade iônica

Para que as reações com transferência de elétrons ocorram em solução, é necessário que as espécies carregadas eletricamente (íons) consigam se deslocar, permitindo que duas delas, uma que vai doar elétrons e se oxidar e outra que vai receber os elétrons e se reduzir, encontrem-se para promover a reação. O movimento dos íons pode ser observado através de medidas de **condutância** (G) da solução, cuja unidade no Sistema Internacional de Unidades é siemens (S), e a equação é: $G = \frac{kA}{l}$, na qual A é a área pela qual os íons podem se deslocar, l é a distância a ser percorrida por eles e k é a **condutividade**. A constante k é dependente da concentração dos íons na solução, de maneira que a **condutividade molar** é descrita por: $\Lambda_m = \frac{k}{c}$, na qual c é a molaridade do eletrólito em questão. Contudo, existem dois fatores que influenciam na condutividade molar, promovendo uma variação no seu valor esperado. Um fator é a força do eletrólito, ou seja, o quanto um eletrólito se ioniza em solução. Outro fator é a interação entre os íons, que promove um desvio no comportamento proporcional da condutividade com relação à concentração molar. Para corrigir esse desvio, é possível usar a **condutividade molar limite** (Λ_m^0), proposta pela **Lei de Kohlrausch**: $\Lambda_m = \Lambda_m^0 - Kc^{1/2}$, na qual K é dependente da estequiometria do eletrólito (fórmulas diferentes gerarão quantidades de íons diferentes, exemplo: XA , XA_2 , X_2A_3 etc.). Se considerarmos que a diluição das soluções é suficiente para manter os íons totalmente separados, sem interagirem entre si, podemos descrever a condutividade molar limite em função dos íons positivos (cátions) e negativos (ânions) gerados em solução, obtendo a seguinte equação: $\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$, na qual λ representa a condutividade molar limite específica para cada íon e ν é o número de cada espécie gerada no meio. Essa equação também é conhecida como **Lei da migração independente dos íons**. Como exemplo,

podemos considerar o ácido sulfúrico (H_2SO_4), que é um eletrólito forte e, conseqüentemente, vai se dissociar totalmente em solução aquosa. Sua equação de dissociação é $H_2SO_{4(aq)} \rightarrow 2H_{(aq)}^+ + SO_{4(aq)}^{2-}$, resultando em valores de $\nu_+ = 2$ e $\nu_- = 1$. Para realmente medirmos a **mobilidade iônica** no meio, precisamos considerar a carga de cada uma das espécies eletricamente carregadas, o tamanho da espécie, considerando a aproximação de que ela se comporte como uma esfera e a viscosidade do meio em questão. Dessa forma, a medida de mobilidade iônica pode ser descrita por meio da equação: $u = \frac{ze}{6\pi\eta r}$, na qual ze é a carga da espécie a ser avaliada, η é a viscosidade do meio e r é o raio da esfera que representa esta espécie química.

Potenciais eletroquímicos

Quando o tema trata de reações que envolvem transferência de elétrons, não podemos nos esquecer de uma coisa: o movimento de elétrons gera uma voltagem na solução, resultante da diferença de potencial relacionada com os pontos de onde o elétron parte e chega. Especificamente, para as reações que envolvem troca de elétrons, esse fenômeno é denominado **potencial eletroquímico** e nos dá informações relacionadas à ocorrência ou não da reação. Na próxima seção, veremos com detalhe uma célula voltaica (ou célula eletroquímica) que gera energia elétrica a partir da energia química. Isso ocorre por meio de reações de oxirredução dentro dessas células. A quantidade de energia elétrica produzida dependerá da força eletromotriz, ou seja, a força que proporciona que os elétrons se movam do ânodo (região onde ocorre a reação de oxidação e os elétrons são liberados) até o cátodo (região da célula que recebe os elétrons gerados no ânodo e permite que a reação de redução ocorra). A voltagem da corrente elétrica gerada depende, portanto, das voltagens das correntes geradas por cada umas das semirreações envolvidas. Contudo, como a oxidação só ocorre concomitantemente com a redução, e vice-versa, não há uma maneira de se realizar as semirreações separadamente e obter o valor de seu potencial individualmente. Em contrapartida, só é possível prevermos o potencial elétrico de uma reação de oxirredução se conhecermos os potenciais das semirreações envolvidas. Essa questão foi resolvida utilizando o hidrogênio molecular (H_2) como referência e atribuindo a ele o potencial igual a zero. Evidentemente, isso é uma convenção

que significa que qualquer potencial de oxidação ou de redução observado para uma semirreação é relativo ao hidrogênio. Ainda como convenção para que fosse completamente reproduzível, foram selecionadas algumas condições de medidas desses potenciais, denominadas condições padrão, sendo elas: os solutos em solução aquosa usados nas reações de oxirredução estão na concentração de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; no caso de reagentes gasosos, eles são utilizados na pressão de 1 atm ; todos os reagentes e produtos são utilizados no seu estado padrão. Seguidas todas essas condições, o potencial obtido para uma semirreação é denominado de potencial padrão (E^0) e é medido em voltz (V). Para compreendermos melhor, exemplificaremos com a reação entre zinco metálico ($\text{Zn}_{(s)} + 2\text{H}_{(aq)}^+ \rightarrow \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + \text{H}_{2(g)}$) em meio ácido: H^+ . Quando pedaços de zinco metálico são adicionados a uma solução ácida, imediatamente começam a surgir bolhas na solução. Essas bolhas são moléculas de hidrogênio que foram formadas devido à redução dos íons H^+ decorrente da oxidação do zinco, conforme observado na Figura 3.2.

Figura 3.2 | Bolhas de gás hidrogênio sendo formadas devido à reação de zinco metálico em meio ácido



Fonte: <<http://imagens.tabelaperiodica.org/wp-content/uploads/2013/07/acido-cloridrico-zinco.jpg>>. Acesso em: 22 jun. 2017.

Para essa reação, o potencial medido por um multímetro é $E^0 = +0,76 V$. Note que o potencial da reação é positivo. Qualquer reação que envolva transferência de elétrons cujo potencial for positivo se trata de uma reação espontânea. As semirreações de redução e oxidação são:

Redução: é o processo em que ocorre ganho de elétrons e, portanto, representa o cátodo.

$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$, cujo potencial padrão de redução é $E^0 = 0,00 V$, por convenção.

Oxidação: é o processo em que ocorre perda de elétrons e, portanto, representa o ânodo.

$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$, cujo potencial padrão de oxidação é $E^0 = +0,76 V$.



Assimile

O local onde ocorre a redução em uma célula voltaica é denominado cátodo e o local onde ocorre a oxidação é denominado ânodo.

As semirreações são reportadas sempre no sentido da redução e o que observamos para o zinco, aqui, é o potencial de oxidação. O potencial de redução tem o mesmo valor que o de oxidação, porém apresenta o sinal oposto. Para a oxidação do zinco, temos, portanto, que o seu potencial padrão de redução é de $E^0 = -0,76 V$, para a semirreação $Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$. O potencial da reação global pode ser calculado pela equação: $E^0_{reação} = E^0_{cátodo} - E^0_{ânodo}$. A Tabela 3.1 traz o potencial padrão de redução para as principais semirreações de redução.



Refleta

Você aprendeu que uma reação espontânea de oxirredução apresenta potencial padrão com o valor positivo. Como você faria para que uma reação, cujo potencial padrão é negativo, ocorresse? É possível que isso aconteça?

Tabela 3.1 | Potenciais de redução padrão em solução aquosa medidos a 25° C

Semirreações de redução	$E^0 (V)$
$F_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2F^-_{(aq)}$	+2,87
$H_2O_{2(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow 2H_2O_{(l)}$	+1,77
$PbO_{2(s)} + SO^+_{4(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$	+1,68
$MnO^-_{4(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$	+1,51
$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Au_{(s)}$	+1,50

$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl_{(aq)}^-$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} + 14H^+_{(aq)} + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)}$	+1,33
$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow 2H_2O_{(l)}$	+1,23
$Br_{2(l)} + 2e^- \rightarrow 2Br_{(aq)}^-$	+1,08
$NO_3^-_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e^- \rightarrow NO_{(g)} + 2H_2O_{(l)}$	+0,96
$OCl^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow Cl^-_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$	+0,89
$Hg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Hg_{(l)}$	+0,86
$Ag^+_{(aq)} + 1e^- \rightarrow Ag_{(s)}$	+0,80
$Hg^{2+}_{2(aq)} + 2e^- \rightarrow 2Hg_{(l)}$	+0,79
$Fe^{3+}_{(aq)} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$	+0,77
$I_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2I^-_{(aq)}$	+0,54
$O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow 4OH^-_{(aq)}$	+0,40
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+0,34
$Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}_{(aq)}$	+0,15
$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$	0,00
$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Sn_{(s)}$	-0,14
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Ni_{(s)}$	-0,25
$V^{3+}_{(aq)} + 1e^- \rightarrow V^{2+}_{(aq)}$	-0,26
$PbO_{4(s)} + 2e^- \rightarrow Pb_{(s)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$	-0,36
$Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cd_{(s)}$	-0,40
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Fe_{(s)}$	-0,44
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	-0,76
$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$	-0,83
$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Mg_{(s)}$	-1,66
$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Mg_{(s)}$	-2,37
$Na^+_{(aq)} + 1e^- \rightarrow Na_{(s)}$	-2,71
$K^+_{(aq)} + 1e^- \rightarrow K_{(s)}$	-2,93
$Li^+_{(aq)} + 1e^- \rightarrow Li_{(s)}$	-3,05

Fonte: adaptada de Kotz (2014, p. 851).



Exemplificando

Determine o potencial da reação: $2Ag_{(aq)}^+ + Cu_{(s)} \rightarrow 2Ag_{(s)} + Cu_{(aq)}^{2+}$.

Resolução:

Semirreação de redução da prata - $Ag_{(aq)}^+ + 1e^- \rightarrow Ag_{(s)}$, $E^0 = +0,80 V$.

Semirreação de redução do cobre - $Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$, $E^0 = +0,34 V$. Sabendo que $E_{reação}^0 = E_{cátodo}^0 - E_{ânodo}^0$, teremos $E_{reação}^0 = 0,80 - (+0,34) = 0,46 V$.

Note que o cobre se oxida e, mesmo a semirreação sendo $Cu_{(s)} \rightarrow Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ com $E_{oxidação}^0 = -0,34 V$, para calcularmos o potencial padrão da célula, usamos o potencial de redução do cobre.

Sem medo de errar

Você foi designado para supervisionar um estudo de caso de corrosão de tubos de aço em gasodutos de uma empresa petrolífera e auxiliar na solução do problema de corrosão para conter vazamentos nas linhas do gasoduto, permitindo que este voltasse a operar. A primeira atitude tomada foi visitar o local onde o vazamento foi identificado, acompanhar o processo de desenterramento dos dutos e verificar a corrosão. Neste processo, coletou amostras dos metais encontrados no local e levou para o laboratório para serem analisadas por um equipamento de absorção e emissão atômica, o qual você já tem conhecimento para operar. Os dutos apresentaram um estágio de corrosão avançado, da mesma maneira que o apresentado na Figura 3.3, e, embora pudessem ser reparados, a empresa petrolífera resolveu substituí-los por dutos novos, para que durassem mais tempo. No entanto, gostariam que um novo sistema de proteção à corrosão fosse instalado.

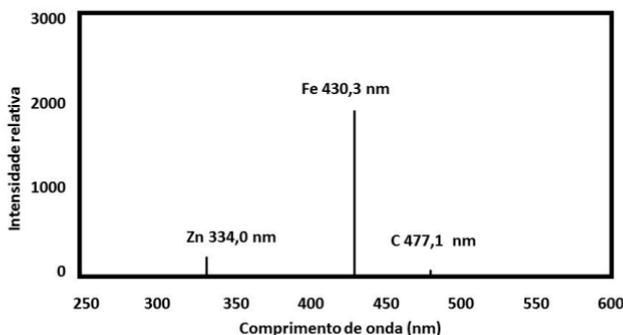
Figura 3.3 | Avaliação do estágio de corrosão de dutos em gasoduto



Fonte: <https://www.researchgate.net/profile/Jose_Oliveira76/publication/308992327/figure/fig21/AS:416025897127941@1476199711349/Figura-33-Inspecao-do-duto-varredura-da-parede-por-ultrassom-convencional-para.ppm>. Acesso em: 23 jun. 2017.

No espectro de emissão atômica, você observou a emissão relacionada com átomos de ferro (Fe), uma pequena quantidade de carbono (C) e uma quantidade de zinco (Zn). Com uma pesquisa da literatura, constatou que os dutos eram feitos de aço-carbono (uma liga de ferro com aproximadamente 2% de carbono, sendo uma das mais utilizadas nesse setor, devido à sua resistência à corrosão) e que o metal zinco foi utilizado como metal de sacrifício no decorrer da linha do gasoduto, com o intuito de atrair a corrosão para si e impedir a corrosão do aço-carbono. O espectro de emissão pode ser visto na Figura 3.4.

Figura 3.4 | Espectro de emissão de amostra de dutos de gasoduto de uma empresa petrolífera



Fonte: elaborada pelo autor.

Embora os dutos sejam feitos de aço-carbono e o zinco esteja sendo utilizado como metal de sacrifício, o ambiente excessivamente úmido acaba provocando a corrosão nos tubos. Você fez uma pesquisa na literatura e elaborou uma proposta de aplicação de metais de sacrifício mista, utilizando o magnésio (Mg) e o zinco (Zn) em conjunto. A sua decisão se baseou nos potenciais de redução padrão desses metais e do ferro. A semirreação de redução do ferro é $Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe_{(s)}$, $E^0 = -0,44 V$. O potencial de redução padrão negativo significa que o ferro se oxida com facilidade. Contudo, as semirreações do zinco $Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$, $E^0 = -0,76 V$ e do magnésio $Mg_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg_{(s)}$, $E^0 = -2,37 V$ mostram que esses metais se oxidam com maior facilidade, justificando a escolha destes metais de sacrifício. O magnésio, em especial, possui potencial de redução padrão muito menor, contribuindo consideravelmente para a proteção à corrosão

do aço-carbono. A empresa petrolífera ficou muito satisfeita com a proposta e concordou com a implantação de ambos os metais no decorrer da linha do gasoduto, que foi consertado e voltou a operar.

Avançando na prática

A química e o meio ambiente

Descrição da situação-problema

Muitos processos industriais acabam gerando uma gama de subprodutos que são tóxicos e precisam ser tratados para não contaminar o meio ambiente, causando doenças nas plantas, animais e na população humana. É o caso da geração de dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) no processo de curtimento do couro em curtumes, devido à utilização de sais de cromo. O dicromato é um agente oxidante forte e apresenta alta toxicidade para os humanos por causa do cromo (VI), sendo considerado alergênico, irritante ocular, do trato respiratório e cancerígeno. Imagine que você trabalha em um curtume que terceirizava o tratamento de resíduos, mas que, devido ao aumento na produção, resolveu agora tratar os próprios resíduos de cromo gerados, oxidando a cromo (III). Foi decidido que o agente redutor a ser utilizado será a argila. Embora esse agente redutor seja barato e facilmente descartado, ele sedimenta com facilidade, necessitando que o reator a ser utilizado contenha um eficiente sistema de agitação mecânica. Um reator revestido de vidro foi adquirido para este procedimento, porém seu agitador mecânico é feito de aço inoxidável, material facilmente oxidado pelo dicromato. Nesse cenário, logo teríamos a corrosão das pás do agitador. Para resolver esse problema, o que você sugere? Aponte os cuidados necessários no processo proposto.

Resolução da situação-problema

Uma das alternativas que você pode propor aos seus superiores é a proteção do agitador com revestimento catódico, uma vez que metais mais nobres são utilizados nesse processo, impedindo a corrosão do aço inoxidável. Quais cuidados você precisa tomar ao realizar o procedimento de revestimento catódico nas pás do agitador mecânico? Como você fará a escolha do metal para realizar esse procedimento?

A semirreação de redução do dicromato é: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $E^0 = +1,33\text{ V}$. Se você compará-la com a semirreação de oxidação do ferro $\text{Fe}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}_{(aq)}^{2+} + 2\text{e}^-$, $E^0_{\text{oxidação}} = +0,44\text{ V}$ vai notar que o processo de corrosão do ferro contido no aço inoxidável será altamente favorecido, corroborando a necessidade de proteção catódica do sistema de agitação mecânica. A escolha do metal adequado para o revestimento catódico deve ser minucioso, pois esse metal precisa apresentar potencial de redução maior que o encontrado para o dicromato. Em outras palavras, este metal não pode se oxidar na presença do dicromato. Este também é o motivo pelo qual tais metais são considerados nobres, pois não se oxidam com facilidade. Uma das opções encontradas por você foi fazer uma deposição de outro metálico sobre o aço inoxidável do agitador mecânico. A semirreação de redução do ouro é: $\text{Au}_{(aq)}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}_{(s)}$, $E^0 = +1,50\text{ V}$. Como o potencial de redução do ouro é maior que o potencial de redução do dicromato, ele pode ser utilizado como metal de revestimento catódico para o agitador magnético, protegendo-o contra a corrosão e permitindo que o reator adquirido possa ser utilizado no tratamento de resíduo de cromo(VI), obtendo sais de cromo(III), que atuam como fertilizantes em baixas concentrações e podem ser descartados no solo junto com a argila.

Faça valer a pena

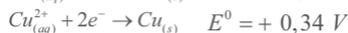
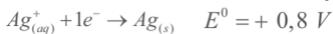
1. Existem diversos tipos de reações químicas, cada uma delas com as suas peculiaridades. Um determinado grupo de reações químicas se caracteriza pela transferência de elétrons de uma espécie química para a outra. Essa transferência é simultânea e só ocorre quando um receptor e um doador de elétrons se encontram em situações que permitam o movimento desses. Em reações de oxirredução, a espécie que doa elétrons é chamada _____, sofrendo uma reação de _____. Enquanto uma espécie que recebe elétrons é chamada _____, sofrendo uma reação de _____.

A alternativa que completa corretamente as lacunas é:

- Redução, agente redutor, oxidante, agente redutor.
- Agente oxidante, redução, agente redutor, oxidação.
- Agente oxidante, oxidação, agente redutor, redução.
- Agente redutor, redução, agente oxidante, oxidação.
- Agente redutor, oxidação, agente oxidante, redução.

2. Quando vamos representar os potenciais padrão de redução, devemos sempre escrever as semirreações começando pela sua forma oxidada mais elétrons produzindo sua forma reduzida. Sendo assim, a espécie do lado esquerdo da reação será reduzida, atuando como agente oxidante.

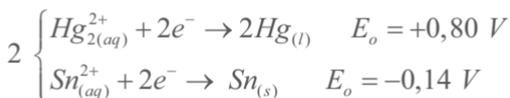
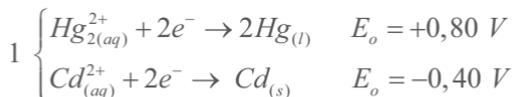
Com base no texto apresentado, analise as semirreações:



Assinale a alternativa que contém o melhor agente oxidante.

- a) Ag^+ .
- b) Ag .
- c) Cu^{2+} .
- d) V^{3+} .
- e) V^{2+} .

3. Sobre as reações a seguir:



I- A reação 1 é favorecida com relação a reação 2, pois o potencial padrão da célula será 1,2 V, maior que na reação 2 (0,94 V).

II- O potencial de oxidação do cádmio (Cd) é de +0,4 V.

III- Estanho (Sn) possui maior potencial de oxidação que o Cádmiio (Cd).

Assinale a alternativa que contém TODAS as assertivas corretas.

- a) I, II e III.
- b) II.
- c) I e III.
- d) I e II.
- e) II e III.

Seção 3.2

Células eletroquímicas

Diálogo aberto

Prezado aluno, no nosso cotidiano nos deparamos com diferentes materiais e nem sempre nos atentamos no processo necessário para obtê-los. Um bom exemplo disso são os metais, que são encontrados na natureza como minerais e precisam ser transformados quimicamente. Existem outros exemplos como os processos de galvanização e cromagem, que revestem metais menos nobres com uma fina camada de um metal mais nobre, visando melhorar algumas de suas propriedades. Para compreender melhor, imagine que um grande evento esportivo acontecerá no Brasil e a empresa metalúrgica na qual você trabalha assinou um contrato para fornecer 1200 medalhas para esse evento. Essas medalhas serão todas fabricadas com a mesma base e posteriormente serão diferenciadas como medalhas de ouro, prata e bronze. O contrato assinado solicita que as medalhas sejam baratas, mas que apresentem uma boa resistência à corrosão e oxidação. O seu chefe decidiu que as medalhas seriam feitas de ferro e você foi designado para coordenar a etapa de proteção contra a corrosão e oxidação. Depois de uma pesquisa, você decidiu fazer uma deposição eletrolítica de níquel sobre as medalhas de ferro para garantir a resistência à corrosão e à oxidação. A sua empresa não trabalha normalmente com o metal níquel, mas essa é uma boa opção para produzir um material resistente e barato. Para isso, foi desenvolvida uma célula voltaica com a finalidade de realizar a deposição de níquel sobre a superfície da medalha. A célula foi formada por um ânodo composto de um eletrodo de zinco (Zn) imerso em uma solução de sulfato de zinco ($ZnSO_{4(aq)}$), um cátodo composto pela própria medalha de ferro (Fe) imersa em uma solução de sulfato de níquel ($NiSO_{4(aq)}$). Os eletrodos foram conectados por um fio de platina e uma ponte salina composta por cloreto de amônio ($NH_4Cl_{(aq)}$), normalmente utilizada em pilhas e baterias, foi projetada para permitir a mobilidade dos íons e a estabilização das cargas. Uma grande quantidade de zinco foi comprada, por um preço muito abaixo do mercado, o que justifica a sua utilização no ânodo,

descartando a necessidade de utilizar energia elétrica externa na célula para realizar a reação, uma vez que a célula da maneira que foi montada realiza a reação espontaneamente. Contudo, foi observado que a reação iniciava-se normalmente, mas com o passar do tempo a deposição de níquel sobre a medalha de ferro ficava estacionada e começavam a aparecer bolhas de ar no cátodo. Imediatamente, a reação da célula foi interrompida, desconectando o fio de platina dos eletrodos. Você, na condição de responsável geral pelo processo, foi até o laboratório onde estava acontecendo a deposição de níquel e fez um estudo de caso para compreender o que poderia estar dando errado. Uma tabela de potenciais de redução padrão foi apresentada na Seção 3.1 e pode ser utilizado para que você compreenda o que está acontecendo na célula voltaica e possa resolver o problema.

O que está acontecendo de errado no processo? Como fazer com que a reação proposta ocorra normalmente e que as bolhas de ar parem de surgir no cátodo? Nesta seção, você vai aprender sobre células voltaicas e todos os seus componentes. Adicionados aos conhecimentos adquiridos na Seção 3.1 você será capaz de resolver esse problema.

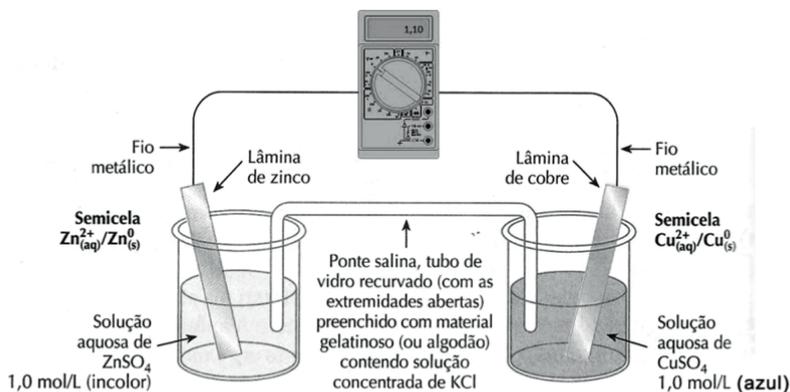
Não pode faltar

Células voltaicas ou eletroquímicas

As reações de oxirredução ocorrem com a transferência de elétrons e podem ser utilizadas para a geração de energia elétrica, aproveitando a energia química contida nos materiais. Para que essa energia possa ser utilizada, é necessário que o fluxo de elétrons gerado na semirreação de oxidação seja direcionado, por um circuito externo, para o local onde ocorrerá a semirreação de redução. Dessa forma, as semirreações precisam estar separadas fisicamente para que o fluxo de elétrons siga, obrigatoriamente, o sistema externo designado para isso. Esses esquemas que têm como objetivo a geração de energia elétrica a partir de reações de oxirredução são denominados **células voltaicas** ou **células eletroquímicas**. Existem alguns pré-requisitos que precisam ser cumpridos para que uma célula voltaica funcione adequadamente. Uma célula voltaica é composta por duas semicélulas (que também podem ser chamadas de semicela), um fio condutor e uma ponte salina. Cada semicélula é responsável por uma das semirreações, sendo composta por um eletrodo e uma solução aquosa contendo

o sal do metal que está sendo reduzido ou oxidado. Os eletrodos são conectados por um fio condutor que é externo às células e tem como finalidade transmitir os elétrons da semirreação de oxidação para a semirreação de redução. É de extrema importância que os contraíons das semicélulas sejam inertes e não reajam na presença dos demais componentes. A semicélula onde ocorre a oxidação é denominada **ânodo** e é simbolizada com um sinal negativo (-) devido à geração de elétrons nesta semirreação. Já a semicélula onde ocorre a redução é denominada **cátodo** e é simbolizada com um sinal positivo (+) devido ao consumo de elétrons durante a semirreação de redução. Portanto, o fluxo de elétrons em uma célula voltaica ocorre do ânodo para o cátodo. Finalmente, se faz-se necessária uma ponte salina que conecte as duas semicélulas. Nessa ponte, deve conter uma solução de um sal inerte que serve como equilíbrio de cargas para as semirreações. Essa necessidade é decorrente da reação de oxidação realizada no ânodo para gerar mais cátions na solução aquosa dessa semicélula, os quais precisam ser equilibrados eletricamente com ânions provenientes da ponte salina. Em contrapartida, a redução realizada no cátodo consome os cátions da solução desta semicélula, resultando em uma concentração de ânions que precisa ser equilibrada eletricamente. Esse equilíbrio acontece pela migração de ânions da ponte salina para essa semicélula. A compreensão ficará facilitada se você estudar uma célula voltaica com reações reais. Imagine a reação de oxirredução $Zn_{(s)} + Cu_{(aq)}^{2+} \rightarrow Cu_{(s)} + Zn_{(aq)}^{2+}$, que ocorre na célula eletroquímica representada na Figura 3.5.

Figura 3.5 | Célula voltaica com ânodo de zinco e cátodo de cobre



Fonte: adaptada de <<http://quimicasemsegredos.com/wp-content/uploads/2015/07/eletro6-1024x473.png>>. Acesso em: 12 jul. 2017.

O ânodo, responsável pela semirreação de oxidação, é o local onde ocorre a oxidação do zinco (Zn) e a geração de elétrons, segundo a semirreação $Zn_{(s)} \rightarrow Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^-$, $E_{\text{oxidação}}^0 = +0,76 V$. Assim que o zinco se oxida, os cátions de zinco ($Zn_{(aq)}^{2+}$) são liberados na solução e precisam ser equilibrados com cargas negativas. Essas cargas migram da ponte salina, ou seja, os íons cloreto migram para o ânodo e estabilizam os cátions zinco. Os elétrons gerados são levados do eletrodo do ânodo para o eletrodo do cátodo, onde ocorre a reação de redução dos cátions cobre ($Cu_{(aq)}^{2+}$), segundo a semirreação $Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$, $E^0 = +0,34 V$. Durante esse processo de redução, os cátions cobre são consumidos e os cátions potássio, provenientes da ponte salina, deslocam-se para o cátodo para equilibrar as cargas negativas dos ânions sulfato (SO_4^{2-}) presentes nesta semicélula. O potencial gerado pela célula é resultante da contribuição do potencial gerado no ânodo e do potencial gerado no cátodo, $E_{\text{célula}}^0 = +0,76 + 0,34 = +1,10 V$.



Assimile

O potencial de uma célula é calculado pela equação $E_{\text{célula}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ânodo}}^0$. Note que os potenciais envolvidos nessa equação são os potenciais de redução padrão. Caso utilizemos o potencial de oxidação no ânodo ($E_{\text{oxidação}}^0$), a equação que descreve o potencial da célula é $E_{\text{célula}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 + E_{\text{ânodo (oxidação)}}^0$. O resultado vai ser sempre igual, mas é preciso estar atento a qual potencial estamos referindo-nos.

Contudo, a célula voltaica apresentada na Figura 3.5 tem um inconveniente. O metal utilizado como eletrodo no ânodo é também um reagente que se oxidará. Isso resulta na corrosão do eletrodo, que passa a ter um tempo de vida bem curto. Uma alternativa é utilizar um eletrodo inerte no ânodo, como é o caso do eletrodo de platina (Pt). A platina possui um potencial de redução padrão muito alto, o que impede que ela oxide-se. Nesse caso, o gás hidrogênio é utilizado como agente redutor, segundo a equação $H_{2(g)} \rightarrow 2H_{(aq)}^+ + 2e^-$, $E_{\text{oxidação}}^0 = 0,00 V$. O gás hidrogênio é adsorvido na superfície do eletrodo de platina, onde ocorre a reação de oxidação. Contudo, o eletrodo não sofre corrosão e tem um tempo de vida muito maior. Existem algumas convenções para que possamos representar uma célula voltaica sem termos que descrevê-la textualmente ou desenhá-la. Por exemplo, a célula que representa a reação de oxirredução $Zn_{(s)} + Cu_{(aq)}^{2+} \rightarrow Cu_{(s)} + Zn_{(aq)}^{2+}$

é descrita como: $Zn_{(s)} | Zn_{(aq,1,0M)}^{2+} || Cu_{(aq,1,0M)}^{2+} | Cu_{(s)}$. Por convenção, o ânodo, local onde ocorre a oxidação, é sempre escrito à esquerda. A linha vertical simples (|) representa a interface entre o eletrodo e a solução e a linha vertical dupla (||) representa a ponte salina. Para o eletrodo de platina, cuja semirreação do cátodo é a redução de $Fe_{(aq)}^{3+}$ para $Fe_{(aq)}^{2+}$ ($Fe_{(aq)}^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe_{(aq)}^{2+}$), a célula é descrita como: $Pt | H_{2(g,P=1\text{ bar})} | H_{(aq,1,0M)}^+ || Fe_{(aq,1,0M)}^{3+}, Fe_{(aq,1,0M)}^{2+} | Pt$.

No entanto, a condição padrão das células voltaicas quase nunca é atendida. Por mais que uma célula seja construída nas especificações adequadas para as condições padrão, durante o decorrer da reação as concentrações dos sais nas semicélulas variam. A concentração de cátions na solução que compõe a semicélula do ânodo aumenta com o decorrer da reação, como consequência da reação de oxidação que ocorre nesta semicélula. Logo, a concentração padrão de sal de $1\text{ mol} \cdot L^{-1}$ inicialmente preparada vai mudando com o tempo. De maneira análoga, a concentração de sal na solução catódica vai se alterando, uma vez que os cátions são reduzidos. Como consequência, temos que o potencial da célula vai se alterando com o tempo em decorrência das variações das concentrações dos cátions envolvidos nas reações de oxirredução. Além das concentrações dos sais, a temperatura também afeta o potencial de uma célula voltaica e nem sempre é possível manter a temperatura constante a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Para solucionar esse problema, podemos contar com a **Equação de Nernst**, a qual corrige o potencial eletroquímico de uma célula com base nas concentrações dos sais envolvidos nas reações de oxirredução da célula e a temperatura: $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$, na qual R é a constante dos gases ($8,31\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin (K), F é a constante de Faraday ($9,65 \times 10^4\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), que corresponde à quantidade de carga elétrica carregada por um mol de elétrons, n o número de mols de elétrons transferidos entre os agentes redutores e oxidantes (equação balanceada) e o termo Q correlaciona as concentrações dos produtos e dos reagentes elevados aos seus coeficientes estequiométricos obtidos nas reações balanceadas. Para a célula de zinco e cobre, citada anteriormente, $Q = \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$. Nesse caso, cada concentração é elevada a 1, pois esse é o coeficiente estequiométrico na reação balanceada.



Exemplificando

Supondo uma célula voltaica construída da seguinte forma: $Fe_{(s)} | Fe_{(aq, 0,024M)}^{2+} || H_{(aq, 0,056M)}^+ | H_{2(g, P=1\text{ bar})} | Pt$. Calcule o potencial eletroquímico gerado por essa célula a 25 °C.

O primeiro passo é obter a reação global balanceada.

Ânodo, oxidação: $Fe_{(s)} \rightarrow Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^-$, $E_{\text{oxidação}}^0 = +0,44\text{ V}$.

Cátodo, redução: $2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$, $E^0 = 0,00\text{ V}$.

Reação global balanceada: $Fe_{(s)} + 2H_{(aq)}^+ \rightarrow H_{2(g)} + Fe_{(aq)}^{2+}$, $E_{\text{teórico}}^0 = +0,44\text{ V}$.

Cálculo do potencial eletroquímico corrigido:

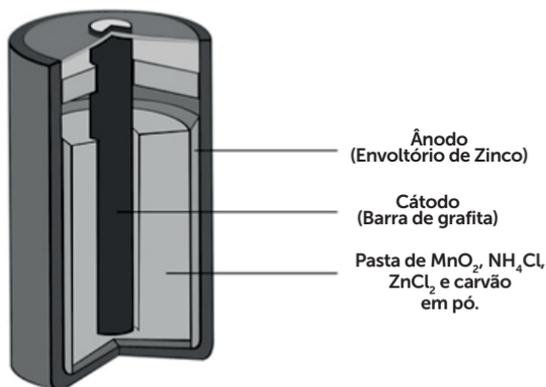
$$E = 0,44 - \left(8,31 \cdot 298 / 2 \cdot 9,65 \times 10^4 \right) \ln \frac{[0,024]}{[0,056]^2} = 0,44 - (0,013)2,035$$
$$E = 0,44 - 0,03 = 0,41\text{ V}$$

Pilhas e baterias

As células voltaicas discutidas até o momento são, comprovadamente, capazes de gerar corrente elétrica. Contudo, alguns fatores práticos fazem com que essas células não sejam aplicáveis em uma rotina de geração de energia elétrica devido a vários motivos. O primeiro deles é que essas células voltaicas não são compactas e de fácil manuseio, não são robustas, dificultando uma aplicação prática. Outro ponto negativo é que o potencial eletroquímico gerado não é constante, uma vez que as concentrações dos reagentes e produtos mudam, alterando o potencial gerado pela célula. Além disso, a taxa de produção de corrente elétrica é baixa, já que depende da mobilidade iônica que permite que os cátions em solução se aproximem dos eletrodos onde as reações ocorrem efetivamente. Quando a reação ocorre, a concentração de cátions no entorno do eletrodo do cátodo diminui rapidamente e a aproximação de novos cátions é lenta, levando a uma queda na voltagem gerada na célula. Adicionalmente, para gerar energia elétrica por um período longo de tempo, essas células eletroquímicas voltaicas precisariam ter uma grande quantidade de reagentes, pois a geração de corrente elétrica depende do consumo de reagentes. Ademais, os produtos das reações de oxirredução se misturam, impedindo que a célula seja reutilizada. Do ponto de vista comercial, é interessante que uma célula voltaica funcione por um longo período de tempo, produzindo uma corrente elétrica com voltagem constante e, se possível, que possa ser reutilizada. Para isso

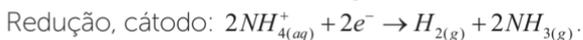
foram criadas as baterias, que podem ser classificadas como primárias ou secundárias. As baterias primárias têm como característica a utilização de reações de oxirredução para a geração de corrente elétrica, sendo também chamadas de pilhas secas. Essas pilhas não podem ser recarregadas e uma vez que os reagentes forem consumidos, elas precisam ser descartadas. A primeira pilha seca foi desenvolvida por George LeClanché e é conhecida como célula de LeClanché. Essa célula é a base das pilhas comuns atuais, construída de acordo com o esquema mostrado na Figura 3.6.

Figura 3.6 | Esquema representativo de uma pilha seca ou célula de Leclanché



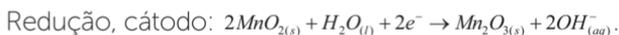
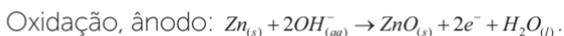
Fonte: <<http://s1.static.brasilecola.uol.com.br/img/2012/10/pilha-seca.jpg>>. Acesso em: 2 jul. 2017.

Embora chamada de pilha seca, o seu interior é preenchido por uma pasta para que possa haver a mobilidade iônica e a célula voltaica funcione perfeitamente. Essa pilha gera uma corrente elétrica de 1,5 V, e as semirreações envolvidas são:

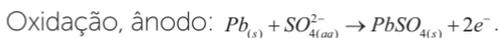


A geração de amônia e hidrogênio molecular gasosos na célula é um problema, pois ocasiona um aumento de pressão interna que pode culminar no rompimento da pilha. Para contornar isso, outros reagentes são colocados para que esses gases sejam eliminados. A amônia é eliminada por complexação com íons zinco, segundo a reação: $Zn_{(aq)}^{2+} + 2NH_{3(g)} + 2Cl_{(aq)}^{-} \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_{2(s)}$. Já o hidrogênio molecular sofre uma oxidação de acordo com a reação: $2MnO_{2(s)} + H_{2(g)} \rightarrow Mn_2O_{3(s)} + H_2O_{(l)}$. Com isso, o problema com os gases é eliminado e a pilha pode funcionar perfeitamente. A formação dos gases na célula de LeClanché e a necessidade de reações

adicionais para estabilizá-los faz com que esse tipo de pilha perca, parcialmente, a sua eficiência. Como método alternativo, possuímos hoje as pilhas alcalinas, que geram uma corrente com voltagem aproximada (1,54 V), mas que podem durar até 50% mais que as pilhas comuns, apenas pelo fato de não gerarem produtos gasosos nas reações de oxirredução que ocorrem no interior da pilha. Essa pilha é muito semelhante àquela demonstrada na Figura 3.6, exceto pela substituição do sal ácido cloreto de amônio (NH_4Cl) pelas bases $NaOH$ ou KOH . As reações nas pilhas alcalinas são:

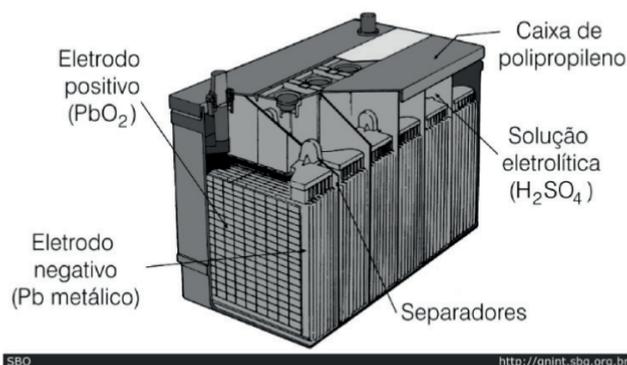


Embora essas pilhas consigam manter uma voltagem constante e forneçam a energia elétrica por um tempo relativamente satisfatório, o contratempo de não poderem ser recarregadas ainda existe. Além do ponto de vista econômico, as questões ambientais estão envolvidas, visto que, após utilizadas, essas pilhas precisam ser descartadas. Nem sempre os descartes são feitos adequadamente e quando esses materiais ficam expostos na natureza podem acabar liberando os metais contidos em seus interiores, os quais são tóxicos. Para contornar esses problemas, foram criadas as baterias secundárias, ou baterias recarregáveis. Essas baterias fornecem energia através de uma reação de oxirredução e podem ser recarregadas ao final, regenerando o seu estado original com a aplicação de uma corrente de sentido contrário ao gerado pela bateria. O exemplo mais acessível para que você compreenda essa bateria são as baterias automobilísticas. Essenciais para conseguirmos dar partida em um carro e manter algumas funções, tais como faróis, aparelhos de som, ar-condicionado, entre outros, as baterias do carro geram correntes elétricas em decorrência da oxidação do chumbo (Pb) presente no ânodo da célula voltaica e redução do óxido de chumbo (PbO_2) presente no seu cátodo, sendo as seguintes reações:



Essa reação só é possível pela presença de uma solução eletrolítica composta por ácido sulfúrico aquoso ($H_2SO_4(aq)$), na qual as células voltaica ficam imersas. Você pode ver uma representação de uma bateria automobilística na Figura 3.7, na qual as partes importantes da bateria são explicitadas.

Figura 3.7 | Esquema representativo de bateria de chumbo utilizada em automóveis



Fonte: <http://qnint.sbq.org.br/sbq_uploads/layers/imagem3063.png>. Acesso em: 3 jul. 2017.

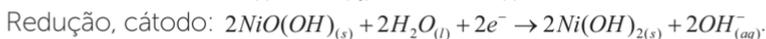
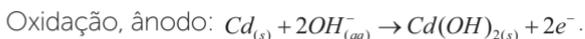


Pesquise mais

As baterias recarregáveis podem ser utilizadas para armazenar energia gerada de diversas formas. Quando recarregamos a bateria de um celular, utilizamos a própria energia elétrica para restaurar a bateria ao seu estado original. Contudo, podemos utilizar outros tipos de energia, tais como a energia solar, por exemplo. Para saber mais sobre esse assunto, assista ao vídeo disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=hcS9jnN-wV4>>. Acesso em: 12 jul. 2017.

Cada célula voltaica da bateria de chumbo consegue gerar energia elétrica com 2,04 V. Para que essa energia seja suficiente para conseguirmos dar partida em um carro, são necessários 12,0 V. A alternativa é colocar seis células voltaicas em série, totalizando os 12,0 V necessários. O grande trunfo dessa bateria que permite que ela possa ser restaurada ao seu estado original é que os produtos formados na reação de oxirredução são sólidos, aderem aos eletrodos e permitem que a reação reversa possa ser realizada. Quando o carro está em movimento, parte da energia mecânica proveniente do movimento do automóvel é utilizada para gerar uma corrente com a mesma voltagem das células de chumbo, que quando aplicada no sentido contrário regenera o chumbo no ânodo e o óxido de chumbo no cátodo, recarregando o potencial de geração de energia da bateria. Embora possa ser recarregada e utilizada por um grande tempo, essas baterias possuem vida útil, uma vez que com o passar do tempo o sulfato de chumbo gerado acaba se desgrudando dos eletrodos e a bateria passa a não se regenerar mais. Existem células

voltaicas recarregáveis compostas por outras reações de oxirredução, e a escolha de qual reação deverá ser utilizada depende da voltagem da corrente elétrica almejada e das características do produto. Um telefone sem fio, por exemplo, não poderia ser utilizado com uma bateria de chumbo, pois seria muito pesado e muito perigoso, uma vez que contém ácido em solução. Para esse tipo de equipamento eletrônico, existem outros tipos de baterias, como as baterias de níquel-cádmio, cujas semirreações podem ser descritas como:



Novamente, as baterias só podem ser recarregadas porque os produtos das semirreações de oxirredução são sólidos e se aderem nos eletrodos. Embora muito mais leves que a bateria de chumbo, as baterias de níquel-cádmio são muito caras e não podem ser descartadas na natureza devido à toxicidade do cádmio, representando uma forte ameaça ambiental.



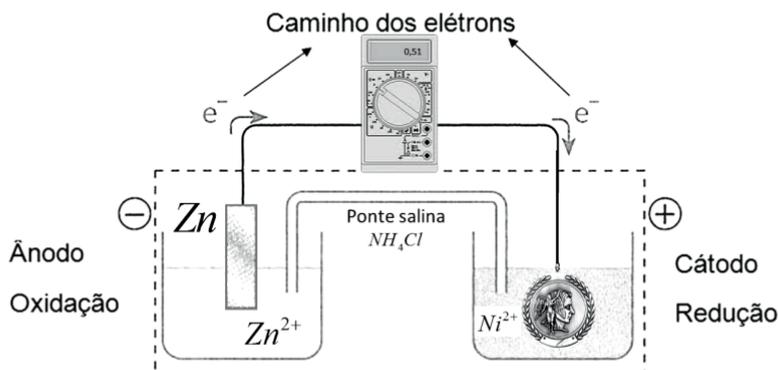
Reflita

Imagine a hipótese de um equipamento eletrônico funcionar com a voltagem de 6,0 V. Como você faria para construir uma bateria adequada para o seu funcionamento?

Sem medo de errar

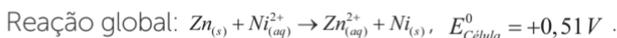
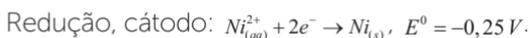
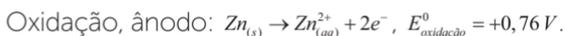
Sua primeira ação para solucionar o problema da célula voltaica usada para a deposição de níquel sobre a superfície de uma medalha de ferro fundido deve ser montar a célula desde o começo e verificar como ela está funcionando no início da reação. Você deve montar a semicélula do ânodo, a semicélula do cátodo conectando a medalha como eletrodo, a ponte salina e o fio de platina para o fluxo de elétrons. Nesse momento, pode acoplar um multímetro no fio de platina para medir o potencial gerado pela célula e confirmar que a reação estava acontecendo corretamente, em comparação com os potenciais padrão de redução dos metais envolvidos. A Figura 3.8 mostra a representação da célula voltaica montada, sendo que no início da reação o multímetro marcou um potencial de 0,51 V.

Figura 3.8 | Esquema representativo da célula voltaica de zinco e níquel usada para a deposição de níquel em medalhas de ferro fundido



Fonte: adaptada de <<https://profhenriquequimico.files.wordpress.com/2014/02/sem-tc3adtulo17.jpg>>. Acesso em: 5 jul. 2017.

Você pode utilizar as tabelas de potencial de redução padrão para confirmar os valores para as semirreações envolvidas:



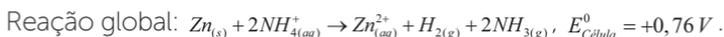
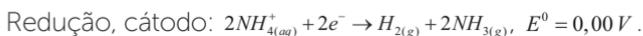
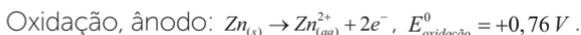
Portanto, o início da reação ocorre de maneira correta. Contudo, depois de um determinado tempo de reação a deposição de níquel sobre a medalha fica estacionada, as bolhas de ar começam a surgir no cátodo (em torno da medalha) e o multímetro acusava que a célula estava gerando um potencial de 0,76 V, conforme mostrado na Figura 3.9. Esse erro já foi observado anteriormente.

Figura 3.9 | Medida de potencial da célula de deposição de níquel após alguns minutos de reação



Fonte: adaptada de <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAzeMAH/multimetro>>. Acesso em: 5 jul. 2017.

Você deve consultar os potenciais padrão de redução tabelados para encontrar a quais semirreações esses valores são referentes. Você constatará que esse valor de potencial é referente às semirreações:



Os íons amônio ($NH_{4(aq)}^{+}$) são provenientes da ponte salina, uma vez que nenhuma das soluções do cátodo ou ânodo contém esse íon. Automaticamente, você entende o que está acontecendo. No início da reação os íons níquel, ao redor da medalha, reduzem-se e são depositados nela. Contudo, o consumo desses íons desloca o íon amônio da ponte salina para o cátodo. O que acontece é que o íon amônio nada mais é do que um ácido fraco, doador de íons H^{+} , cujo potencial de redução é maior do que o do níquel. Consequentemente, ocorre uma competição pela reação de redução. Você não se atentou a isso anteriormente e fez a escolha do eletrólito da ponte salina inadequadamente. Ao substituir o cloreto de amônio por cloreto de potássio (KCl), cujo potencial de redução é muito baixo, o problema da célula será solucionado e a reação ocorrerá da maneira esperada.

Avançando na prática

A pilha da vida

Descrição da situação-problema

A beleza de se ter conhecimento dos processos químicos está na aplicação deles para o benefício da sociedade, melhorando a qualidade de vida e, muitas vezes, até aumentando a expectativa dela. É o que aconteceu com o desenvolvimento dos marca-passos, equipamentos eletrônicos instalados no coração de pessoas doentes, que controlam o ritmo cardíaco e permitem que o paciente viva com uma melhor qualidade de vida e por mais tempo. Os marca-passos só são viáveis pelo desenvolvimento de baterias que fornecem voltagem constante e duram muito tempo, sem a necessidade de serem trocadas sempre. Imagine que você foi contratado por uma empresa que desenvolve baterias para marca-passos e o seu desafio é desenvolver uma bateria leve, duradoura e que forneça 7,2 V de potência durante oito a dez anos para viabilizar a implantação do marca-passo. O único pré-requisito é que essa bateria precisa ser

muito leve e, portanto, foi previamente decidido que teria que se trabalhar com o metal lítio. Na Seção 3.1 você encontrará uma tabela com os principais potenciais de redução padrões e poderá utilizar para decidir com qual material trabalhará no desenvolvimento da bateria. Boa sorte!

Resolução da situação-problema

A primeira coisa que você notou olhando as tabelas de potencial de redução padrão é que nenhuma célula construída fornecerá um potencial de 7,2 V com lítio. Logo, você vai ter que trabalhar com uma bateria que seja composta por mais de uma célula disposta em série, ou seja, células de 3,6 V, ou de 1,8 V. Ao consultar a tabela de potenciais de redução padrão, percebeu que nenhum material vai fornecer células de 1,8 V com lítio, mas que o iodo (I_2) pode ser usado na construção de uma célula de 3,6 V. As semirreações para a célula de lítio-iodo seriam:

Oxidação, ânodo: $2Li_{(s)} \rightarrow 2Li_{(aq)}^+ + 2e^-$, $E^0_{\text{oxidação}} = +3,05 V$.

Redução, cátodo: $I_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2I_{(aq)}^-$, $E^0 = +0,55 V$.

Reação global: $2Li_{(s)} + I_{2(s)} \rightarrow 2Li_{(s)}^+ + 2I_{(s)}^-$, $E^0_{\text{Célula}} = +3,6 V$.

Você também pesquisou e descobriu que a utilização de uma membrana de iodeto de lítio (LiI) pode separar o cátodo e o ânodo, funcionando como uma ponte salina.

Dessa maneira, ao construir essa célula de lítio-iodo você conseguiu um potencial de 3,6 V, que acoplado em série com uma outra célula idêntica fornecerá uma bateria leve, duradoura e que fornece 7,2 V de potencial elétrico.

Faça valer a pena

1. A condição padrão das células voltaicas quase nunca é atendida. Por mais que uma célula seja construída nas especificações adequadas para as condições padrão, durante o decorrer da reação algumas alterações afetam o funcionamento da célula.

De acordo com a equação de Nernst, as condições que são relevantes ao funcionamento da célula são:

- Tamanho da célula, temperatura e concentração do cátodo e ânodo.
- Quociente da reação, número de elétrons transferidos e apenas natureza do cátodo.

- c) Temperatura, número de elétrons transferidos, quociente da reação e apenas natureza do ânodo.
- d) Concentração do cátodo, temperatura, quociente da reação e número de mols de elétrons na reação do cátodo.
- e) Temperatura, número de mols elétrons envolvidos na equação e concentração do cátodo e do ânodo.

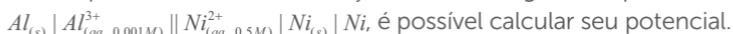
2. Supondo uma célula voltaica construída da seguinte forma:



Assinale a alternativa que contém a equação iônica global desta reação.

- a) $Al_{(s)} + 3Ni_{(aq)}^{+} \rightarrow 3Ni_{(s)} + Al_{(aq)}^{2+}$.
- b) $3Al_{(s)} + 2Ni_{(aq)}^{+} \rightarrow 3Ni_{(s)} + 2Al_{(aq)}^{2+}$.
- c) $2Al_{(s)} + 3Ni_{(aq)}^{+} \rightarrow 3Ni_{(s)} + 2Al_{(aq)}^{2+}$.
- d) $3Ni_{(s)} + 2Al_{(aq)}^{2+} \rightarrow 3Al_{(s)} + 2Ni_{(aq)}^{+}$.
- e) $Al_{(s)} + 2Ni_{(aq)}^{+} \rightarrow 2Ni_{(s)} + Al_{(aq)}^{2+}$.

3. Após termos a reação iônica global para a célula



é possível calcular seu potencial.

Assim, calcule o potencial eletroquímico gerado por esta célula a 25 °C (298 K).

Sabendo que $E^{\circ}_{\text{cátodo}} = -0,25 \text{ V}$ e $E^{\circ}_{\text{ânodo}} = -1,66 \text{ V}$.

- a) -1,46 V.
- b) 1,46 V.
- c) 1,41 V.
- d) 0,91 V.
- e) -1,41 V.

Seção 3.3

Eletrólise e as suas aplicações na indústria

Diálogo aberto

Prezado aluno, a obtenção de materiais é um grande nicho da indústria química e entre os diferentes materiais obtidos encontram-se os metais, cujas propriedades diferem-se muito e, conseqüentemente, a aplicabilidade, também. Você pode compreender melhor isso observando diferentes metais. Enquanto o cobre apresenta uma excelente condutividade térmica e é aplicado em sistemas de refrigeração de computadores, o estanho é muito resistente à corrosão e tem vasta aplicabilidade em soldas de componentes eletrônicos. Ambos são encontrados na natureza como minerais e suas obtenções têm processos diferentes. Imagine a situação em que você é funcionário de uma metalúrgica especializada na obtenção de estanho (*Sn*), ferro (*Fe*), cobre (*Cu*) e alumínio (*Al*). A sua atenção agora foi direcionada para o processo de obtenção de alumínio. O processo atual, utilizado pela sua empresa, consiste em duas etapas principais. Inicialmente, ocorre a purificação da alumina (Al_2O_3) proveniente da bauxita, mineral que contém de 35 a 55% de alumina em sua composição. A purificação é realizada com a dissolução do material em solução de hidróxido de sódio com posterior filtração, na qual um pó branco é obtido. A segunda etapa consiste em fundir a alumina obtida (cerca de 2000 °C são necessários para que a alumina seja fundida) e posterior redução dos cátions alumínio (Al^{3+}) para alumínio metálico (Al^0) através de eletrólise ígnea. Os produtos são alumínio metálico e gás oxigênio ($O_{2(g)}$), o qual reage com o eletrodo de carbono e gera o gás carbônico ($CO_{2(g)}$). A fusão do alumínio é um processo que exige um gasto enorme de energia e a direção da sua empresa está empenhada em encontrar uma maneira de reduzir esses gastos, sendo que você foi designado para comandar esse projeto. A alternativa sugerida pelos diretores é que seja adaptado um processo de eletrólise em solução aquosa aplicado diretamente no processo de purificação da alumina, eliminando uma etapa do processo total e reduzindo os gastos com energia necessários para realizar a fusão da alumina. Outra alternativa citada pela direção é a utilização de algum

aditivo ou a modificação no processo que reduza drasticamente o ponto de fusão da alumina, resultando na economia de energia almejada. Você está plenamente ciente de que os diretores da fábrica não possuem o conhecimento químico necessário e precisa mostrar a eles uma solução para o problema. Quais são os pré-requisitos para se realizar uma eletrólise em solução aquosa? Funcionaria no caso de obtenção de alumínio? Como um aditivo poderia solucionar o problema de gasto de energia com a fusão da alumina?

Para resolver esse problema, você precisará de todo o seu conhecimento sobre eletrólise ígnea e eletrólise em solução aquosa, os reagentes e produtos envolvidos e os fenômenos relacionados com a descarga dos cátions durante o processo de eletrólise. Boa sorte!

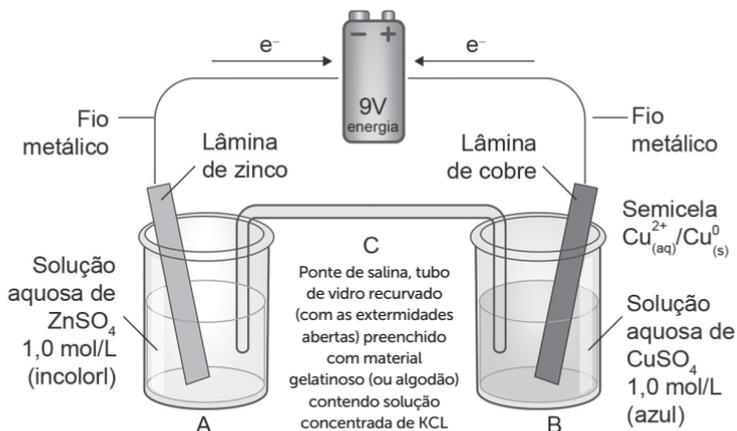
Não pode faltar

Produtos de eletrólise

Caro aluno, até o momento você aprendeu como se transforma a energia química em energia elétrica por meio de reações de oxirredução realizadas em células voltaicas. Note que todas as células voltaicas, cujas reações foram utilizadas, apresentam transformações químicas espontâneas, ou seja, basta conectar o sistema em que as reações se iniciam sem a necessidade de um estímulo externo. Isso se deve ao fato do potencial dessas células serem todos positivos, indicando que o material presente no ânodo tem o maior potencial de oxidação e o material presente no cátodo o maior potencial de redução. Consequentemente, o material na sua forma reduzida, presente no ânodo, oxida-se e o material em sua forma oxidada, presente no cátodo, reduz-se. Você já parou para pensar como inverter o funcionamento das células? Isso seria possível? Vamos pensar nessa questão utilizando a célula voltaica apresentada na Seção 3.2, descrita como: $Zn_{(s)} | Zn_{(aq, 1,0M)}^{2+} || Cu_{(aq, 1,0M)}^{2+} | Cu_{(s)}$, cujo potencial é de $E_{célula}^0 = +1,10 V$. Os produtos dessa célula são $Zn_{(aq)}^{2+}$ a partir da placa de zinco metálico no ânodo e $Cu_{(s)}$ a partir da solução de sulfato de cobre no cátodo. Nessa mesma célula, é possível produzir $Zn_{(s)}$ e $Cu_{(aq)}^{2+}$, ou seja, exatamente a reação inversa a que se observa espontaneamente. Para que isso ocorra, é necessário aplicar uma diferença de potencial superior àquela gerada pela célula e de sentido contrário. Essa diferença de potencial pode ser gerada por uma bateria, conforme mostrado na Figura 3.10. Como decorrência da utilização da bateria,

o fluxo de elétrons na célula se inverte e o ânodo passa a ser o polo positivo, enquanto o cátodo passa a ser o polo negativo. Esse processo é o inverso daquele que ocorre em uma célula voltaica e transforma energia elétrica em energia química. Ele recebe o nome de eletrólise, que significa quebra pela corrente elétrica.

Figura 3.10 | Eletrólise em uma célula de zinco e cobre



Fonte: adaptada de <<http://quimicasemsegredos.com/wp-content/uploads/2015/07/eletro6-1024x473.png>>. Acesso em: 9 jul. 2017.

Portanto, a eletrólise é a utilização da energia elétrica para gerar energia química. Os seus produtos são muito utilizados na nossa sociedade, uma vez que a maioria dos metais é obtida por eletrólise a partir de suas formas iônicas encontradas nos minerais.



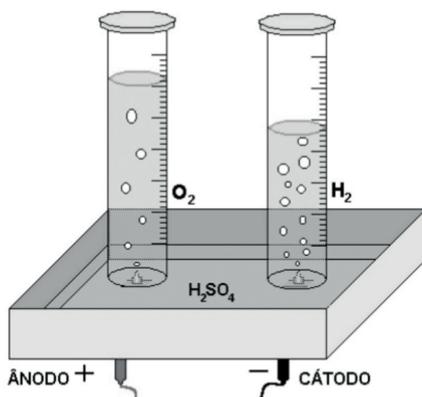
Assimile

Enquanto em uma célula voltaica o ânodo é o polo negativo, onde ocorre a semirreação de oxidação, e o cátodo é o polo positivo, onde ocorre a semirreação de redução, na eletrólise os polos se invertem, uma vez que a bateria gera propositalmente uma diferença de potencial contrária ao da célula voltaica.

Os produtos resultantes de uma eletrólise são os mais diversos possíveis. Além dos metais, muitos gases podem ser obtidos por eletrólise. O exemplo mais simples que você pode observar é a eletrólise da água, que resulta na produção dos gases hidrogênio ($H_{2(g)}$) e oxigênio ($O_{2(g)}$), como mostrado na Figura 3.11. Nessa

figura você pode verificar, inclusive, a estequiometria da reação indiretamente nos volumes dos gases gerados. Para a reação global $2H_2O_{(l)} \rightarrow 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$, o potencial dessa célula é $E^0 = -1,23 V$. Note que o potencial é negativo e por esse motivo a água não se decompõe espontaneamente. Contudo, essa decomposição pode ser realizada com a aplicação de um potencial elétrico maior que 1,23 V.

Figura 3.11 | Eletrólise de água



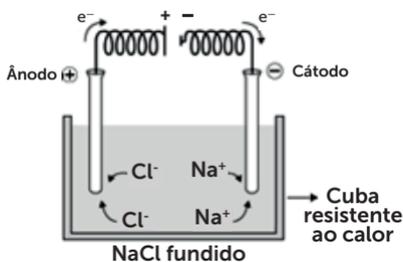
Fonte: <http://portal.dopprofessor.mec.gov.br/storage/discovirtual/aulas/1936/imagens/Aula_01_Abril09_01.jpg>. Acesso em: 11 jul. 2017.

Eletrólise de sais fundidos

Conforme você aprendeu anteriormente, a eletrólise é um processo muito utilizado para obter metais a partir da redução eletrolítica de seus cátions encontrados em minerais. Esses cátions também podem ser obtidos a partir de sais e existem diferentes formas de se realizar uma eletrólise a partir de um sal. Uma dessas formas é a eletrólise de sais fundidos, também conhecida como eletrólise ígnea. Algumas mudanças na célula eletrolítica são necessárias para realizar este tipo de eletrólise. A primeira delas se baseia no fato de que os sais se fundem a temperaturas muito altas e, portanto, a célula eletrolítica precisa ser resistente a altas temperaturas. Vamos tomar como exemplo a eletrólise ígnea do cloreto de sódio ($NaCl$), estando uma representação da célula eletrolítica aplicada nessa eletrólise mostrada na Figura 3.12. O cloreto de sódio se funde a temperaturas superiores a $800\text{ }^{\circ}C$, justificando a necessidade de uma cuba resistente ao calor. Além dessa cuba, note na Figura 3.12 a ausência da ponte salina. Para

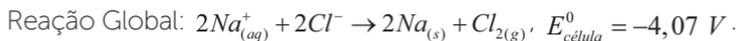
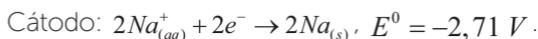
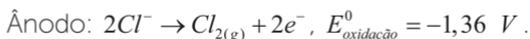
qualquer eletrólise, é necessário que ocorra a migração de íons para equilibrar as cargas. Contudo, no caso de eletrólise de sais fundidos os eletrodos do ânodo e do cátodo estão na mesma célula. Esse fator permite que os íons se desloquem para os eletrodos, segundo as suas respectivas mobilidades iônicas, de acordo com a diferença de potencial aplicada na célula.

Figura 3.12 | Célula eletrolítica para a eletrólise ígnea



Fonte: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/6/6c/Ele_ignea.png/220px-Ele_ignea.png>. Acesso em: 12 jul. 2017.

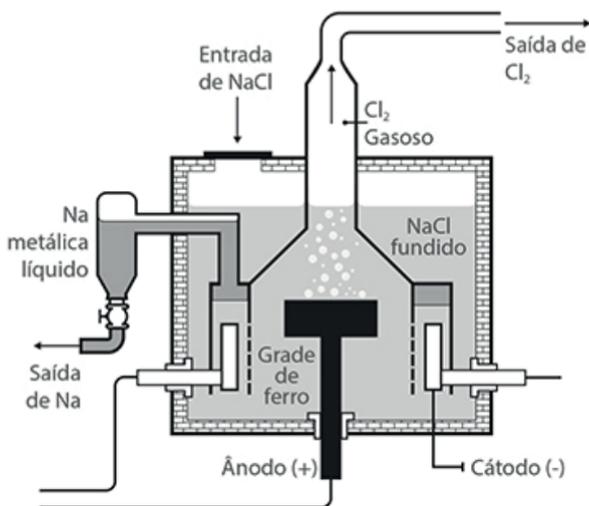
Portanto, o polo positivo gerado no ânodo atrairá os ânions cloreto (Cl^-) para esse eletrodo, enquanto o polo negativo gerado no cátodo atrairá os cátions sódio (Na^+). As semirreações de oxirredução presentes nessa eletrólise são:



Note que o potencial para essa célula é muito negativo, mostrando que essa reação não é espontânea e só ocorre com a aplicação de uma diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo. Os produtos dessa eletrólise são, portanto, sódio metálico e gás cloro. Essas representações de células eletrolíticas são fundamentais para a compreensão da eletrólise e de todos os fenômenos envolvidos em cada etapa. No entanto, é importante que você saiba que em uma indústria metalúrgica as células precisam ter um arranjo que viabilize a coleta dos produtos da eletrólise, a qual não é realizada em uma cuba aberta como mostra a Figura 3.12. A Figura 3.13 apresenta uma representação mais realista de uma célula eletrolítica utilizada para a eletrólise do cloreto de sódio fundido para a obtenção de sódio metálico. Embora o sódio metálico seja sólido na temperatura ambiente, acima dos 800 °C, utilizados para fundir o cloreto de

sódio, esse metal se encontra no estado líquido. Esse fator inclusive facilita a vazão do material, uma vez que ele é formado, viabilizando a logística do processo industrial. Alguns detalhes como a densidade dos materiais envolvidos são fundamentais para a construção de uma célula, tendo em vista o sistema coletor de sódio metálico que tem a sua abertura voltada para baixo. O sódio é menos denso que o cloreto de sódio fundido, de maneira que assim que é produzido se desloca para cima do líquido.

Figura 3.13 | Célula eletrolítica para a obtenção de sódio metálico e gás cloro a partir de cloreto de sódio



Fonte: <http://www.sistemanovi.com.br/basenovi/image/ConteudosDisciplinas/71/225/1835/301439/eletrolise.png?pfdrld_c=true>. Acesso em: 12 jul. 2017.



Refleta

Você acredita que todos os metais formados em uma eletrólise ígnea são menos densos do que os seus respectivos sais fundidos? O modelo de célula eletrolítica industrial usado para a eletrólise do cloreto de sódio serve para a obtenção de qualquer metal?

Eletrólise de soluções aquosas

O processo de eletrólise de sais também pode ser realizado em solução aquosa. Contudo, esse é um processo mais complicado, uma vez que mais íons estão presentes em solução, como pode ser visualizado na Figura 3.14. Você encontrará, por exemplo, os

íons provenientes da dissociação da água, segundo a equação: $2H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$. Se considerarmos uma solução de cloreto de sódio ($NaCl$) em água, as possíveis reações que podem ocorrer em uma célula eletrolítica seriam:

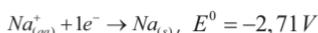
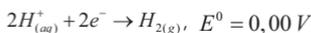
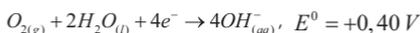
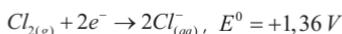
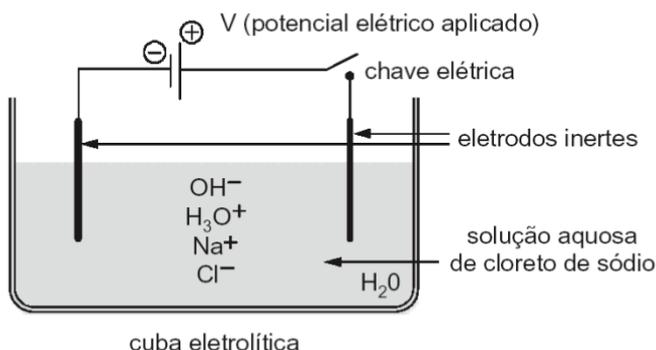


Figura 3.14 | Esquema de uma célula eletrolítica montada para a eletrólise do cloreto de sódio em solução aquosa



Fonte: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAf63gAF/banco-dados-qui-ii-eletr-lise>>. Acesso em: 14 jul. 2017.

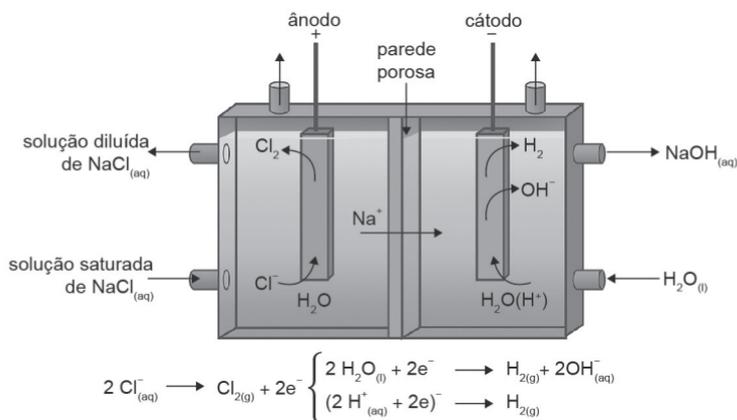
Com base nas possíveis equações, é necessário compreender qual espécie química será reduzida e qual será oxidada. Do ponto de vista químico, a viabilidade de ser oxidado e reduzido é baseada na reatividade dos íons. O sódio, por exemplo, por pertencer à família dos metais alcalinos apresenta uma alta reatividade e não pode ser descarregado no cátodo e ser reduzido em solução aquosa. No cátodo, portanto, a reação de redução que ocorre é a seguinte: $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$. Para a reação de oxidação que ocorre no ânodo, a análise é a mesma. O ânion que tem descarga mais fácil se descarrega, sendo oxidado. Entre a oxidrila (OH^-), também conhecida como hidroxila, e o cloreto (Cl^-), esse último tem descarga mais fácil e a reação que ocorrerá no ânodo será: $2Cl^-_{(aq)} \rightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$. Dessa forma, a célula eletrolítica apresenta uma reação global descrita da seguinte forma: $2Cl^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Cl_{2(g)} + H_{2(g)}$.



Existem tabelas que indicam a ordem crescente de facilidade dos cátions e ânions serem descarregados nos eletrodos de células eletrolíticas para serem reduzidos ou oxidados, respectivamente. Pesquise mais e fique por dentro desse assunto. Assista ao vídeo e aproveite as explicações. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=HqOrQYjz1Zc>>. Acesso em: 13 ago. 2017.

Da mesma maneira como comentado para a eletrólise de sais fundidos, industrialmente uma eletrólise em solução aquosa não ocorre em uma cuba aberta como esquematizado na Figura 3.14. A célula eletrolítica industrial necessita de uma membrana porosa que divide as duas semicélulas, permitindo a passagem de cátions, mas impedindo que os gases formados misturem-se. A célula ainda necessita de um sistema constante de alimentação com uma solução saturada de cloreto de sódio no ânodo e uma espécie de lavagem com água no cátodo para que a concentração de hidróxido de sódio seja diminuída. A Figura 3.15 mostra uma representação de uma célula eletrolítica industrial utilizada para a eletrólise de sais em solução aquosa.

Figura 3.15 | Célula eletrolítica industrial utilizada para a eletrólise em solução aquosa do cloreto de sódio



Fonte: <<http://cdn.portalsaofrancisco.com.br/wp-content/uploads/2016/05/eletrolise-4.png>>. Acesso em: 14 jul. 2017.



Exemplificando

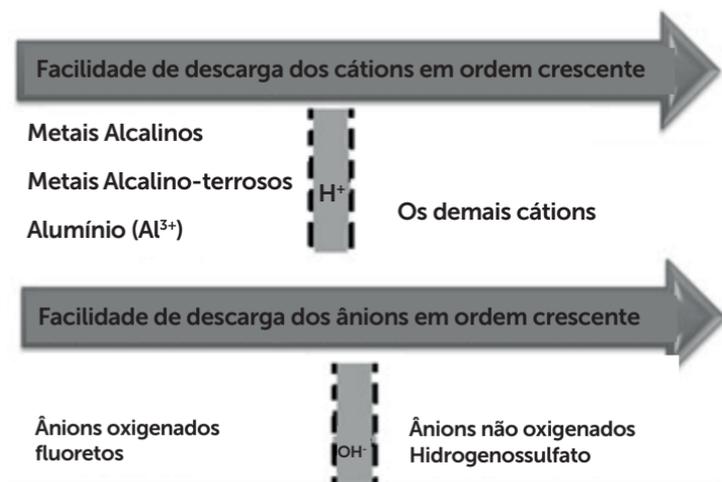
Um bom exemplo em solução aquosa é a eletrólise da própria água, cuja reação global é: $2H_2O_{(l)} \rightarrow 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$, $E^0_{célula} = -2,06 V$. Contudo, os haletos, como cloreto ($Cl^-_{(aq)}$), brometo ($Br^-_{(aq)}$) e iodeto ($I^-_{(aq)}$), oxidam-se com maior facilidade que a água e quando presentes na solução produzirão, respectivamente $Cl_{2(g)}$, $Br_{2(l)}$ e $I_{2(aq)}$, no lugar do oxigênio molecular ($O_{2(g)}$).

A eletrólise em solução aquosa é mais complexa de ser realizada devido às questões de envolvimento dos íons da água no processo. Contudo, a sua aplicação barateia o processo, uma vez que não é necessário manter a célula eletrolítica a altas temperaturas. Quando a eletrólise em solução não pode ser aplicada, existem alguns procedimentos que podem trazer economia para a empresa. Um exemplo é o Processo de Hall para a obtenção de alumínio por eletrólise ígnea, que consiste em misturar criolita (Na_3AlF_6) à alumina, reduzindo o ponto de fusão de $2000\text{ }^\circ\text{C}$ para cerca de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, resultando em uma enorme economia de energia.

Sem medo de errar

O seu novo desafio na metalúrgica em que trabalha é otimizar o processo de obtenção de alumínio para que haja economia de energia, principalmente no processo de fusão da alumina. A primeira sugestão da direção foi a realização de uma eletrólise em solução aquosa para a obtenção de alumínio. Essa sugestão foi automaticamente descartada por você, visto que os seus conhecimentos químicos são suficientes para saber que os cátions alumínio possuem uma baixa facilidade de descarga no cátodo quando na presença de prótons. Mesmo em uma solução alcalina de hidróxido de sódio, existe uma baixa concentração de prótons que interferirá no sistema. Além disso, devido à dificuldade de se descarregar os cátions, o rendimento da redução de alumínio seria baixíssimo e a economia de energia não superaria a perda na produção. Para apresentar os resultados para a direção, você montou uma apresentação em slides, estando um deles representado na Figura 3.16, o qual mostra as facilidades de descarga de íons em solução aquosa em ordem crescente.

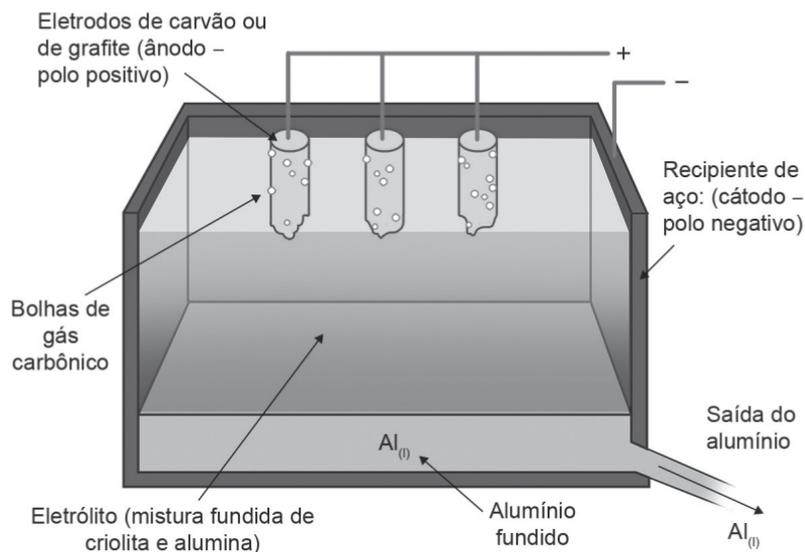
Figura 3.16 | Facilidades de descarga de íons em solução aquosa em ordem crescente



Fonte: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/upload/conteudo/images/facilidade-de-descarga-de-ions-em-eletrolise.jpg>>. Acesso em: 15 jul. 2017.

A segunda sugestão dada pela direção foi promover alguma modificação no processo de eletrólise ígnea ou fazer uso de algum aditivo que promova a redução na temperatura de fusão da alumina. Após uma pesquisa detalhada, você encontrou um processo denominado Processo de Hall, que consiste na adição de criolita (Na_3AlF_6) na alumina antes do processo de fusão. Esse mineral apresenta baixo ponto de fusão se comparado aos demais minerais (1000 °C). Quando misturado com a alumina, a criolita tem a propriedade de baixar o ponto de fusão da alumina para próximo do seu. Isso significa que a mistura possui um ponto de fusão próximo a 1000 °C, o que reduz pela metade a quantidade de energia empregada no processo de fusão da alumina, promovendo uma enorme economia de energia para a metalúrgica. A modificação no processo de eletrólise é simples e não requer investimento em termos de infraestrutura para a sua implementação. A Figura 3.17 mostra como é montada a célula eletrolítica industrial, já com o eletrólito composto pela mistura de alumina e criolita.

Figura 3.17 | Célula eletrolítica para a obtenção de alumínio



Fonte: adaptada de <<http://s5.static.brasilescila.uol.com.br/img/2013/08/eletrolise-do-aluminio.jpg>>. Acesso em: 18 jul. 2017.

Ao finalizar o projeto, você apresentou todos os resultados para a direção da metalúrgica, que aprovou por unanimidade o novo protocolo para a obtenção de alumínio.

Avançando na prática

Energia do futuro

Descrição da situação-problema

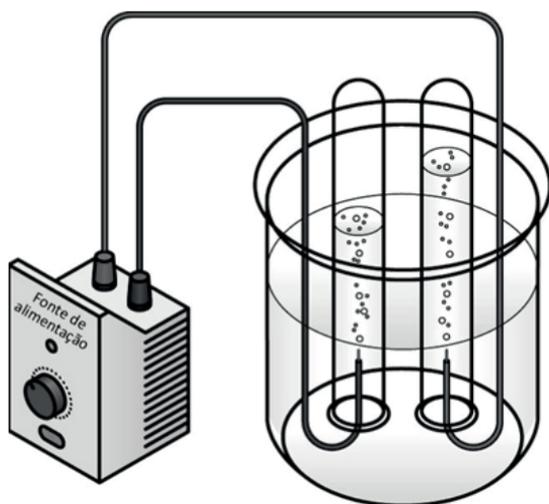
O crescimento da população mundial e o avanço dos meios de transporte nos trazem uma preocupação constante, que consiste na necessidade de desenvolver combustíveis menos agressivos e menos poluentes. Imagine que você trabalha em uma empresa especializada em energia que deseja desenvolver um combustível que apresente grau de poluição zero e cujo processo de desenvolvimento e produção resulte no mínimo impacto ambiental possível. Nenhum resíduo deve ser gerado no processo e o combustível precisa apresentar alta eficiência, sendo capaz de mover automóveis pesados. Por se tratar de uma empresa de energia, a energia elétrica proveniente de hidrelétrica é bastante abundante. Essa energia já foi sugerida como combustível para os automóveis, mas o mercado se mostrou mais

receptivo para um combustível que se assemelhasse mais aos que temos disponíveis atualmente. A melhor opção encontrada foi o gás hidrogênio. Qual a maneira mais ecologicamente correta que você poderia usar para a produção de gás hidrogênio nessa empresa?

Resolução da situação-problema

O gás hidrogênio é muito adequado para ser usado como combustível, uma vez que a sua combustão gera como produto a água. Ecologicamente, esse seria o combustível ideal. Ele pode ser produzido a partir da oxidação de alguns metais em água, mas como a ideia é não gerar resíduos, você descartou prontamente essa metodologia. Contudo, a eletrólise da água é uma excelente alternativa para a produção de gás hidrogênio. Utilizando apenas água como reagente e energia elétrica, a eletrólise da água produz os gases hidrogênio e oxigênio, segundo a reação global: $2H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(g)} + O_{2(g)}$. A Figura 3.18 apresenta um esquema bem simples de como a eletrólise pode ser montada e os gases recolhidos.

Figura 3.18 | Eletrólise da água



Fonte: <http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/upload/conteudo_legenda/23034be2f249902440805e6368d9eba1.jpg>. Acesso em: 19 jul. 2017.

Faça valer a pena

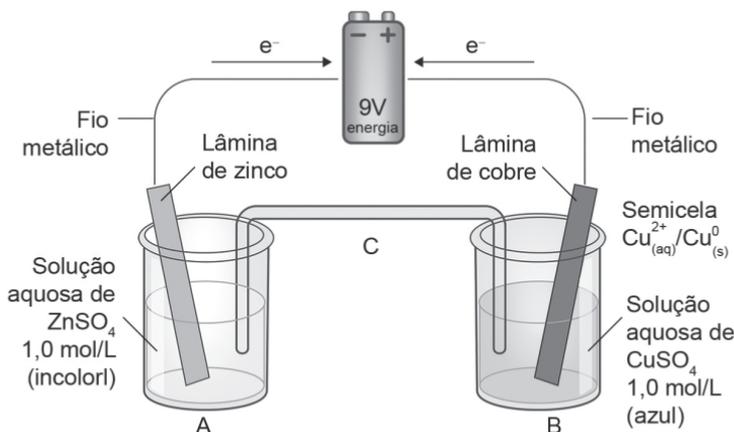
1. A eletrólise é a utilização da energia elétrica para gerar energia química. Os seus produtos são muito utilizados na nossa sociedade, uma vez que a maioria dos metais é obtida por eletrólise a partir de suas formas iônicas encontradas nos minerais.

Assinale a alternativa que contém corretamente um paralelo entre células voltaicas e eletrólise.

- a) Nos dois processos há emprego de energia para que a reação ocorra.
- b) Apenas células voltaicas tem reações de oxirredução.
- c) Os polos da célula voltaica estão invertidos na eletrólise.
- d) Ambos processos são espontâneos.
- e) Ambos processos apresentam potenciais padrão positivos.

2. Na Figura 3.19 temos descrito o processo de eletrólise em uma célula de zinco e cobre.

Figura 3.19 | Eletrólise em uma célula de zinco e cobre



Fonte: adaptada de <<http://quimicasemsegredos.com//wp-content/uploads/2015/07/eletro6-1024x473.png>>. Acesso em: 9 jul. 2017.

Com base na figura, assinale a alternativa que completa corretamente as lacunas da sentença a seguir:

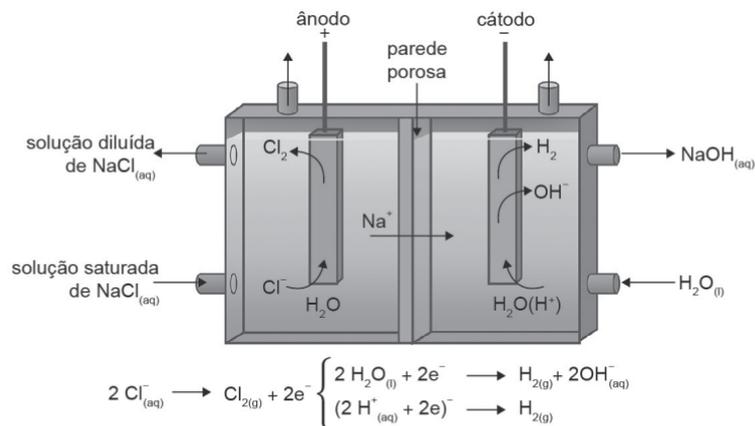
Em **A** temos _____, que é o _____. Já em **B** temos _____, que é o _____. Em **C** temos _____, contendo uma solução _____ de KCl.

- a) O cátodo, polo negativo, o ânodo, polo positivo, a ponte salina, concentrada.
- b) O cátodo, polo negativo, o ânodo, polo positivo, a ponte salina, diluída.
- c) O ânodo, polo positivo, o cátodo, polo negativo, a ponte salina, concentrada.

- d) O ânodo, polo positivo, o cátodo, polo negativo, a ponte salina, diluída.
 e) O cátodo, polo positivo, o ânodo, polo negativo, a ponte salina, pura.

3. A figura a seguir contempla uma célula eletrolítica industrial utilizada para a eletrólise em solução aquosa do cloreto de sódio.

Figura 3.20 | Célula eletrolítica industrial



Fonte: <<http://cdn.portalsaofrancisco.com.br/wp-content/uploads/2016/05/eletrolise-4.png>>. Acesso em: 14 jul. 2017.

Assinale a alternativa que contempla a função da parede porosa.

- Evitar que os cátions sódio ultrapassem.
- Evitar que os ânions cloreto se misturem com ânions hidroxila.
- Não misturar a solução saturada de NaCl e a solução diluída de NaCl.
- Diminuir os custos de produção.
- Não misturar os gases formados.

Referências

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-química**. vol. 2. 9. ed. Oxford: LTC, 2010.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; TOWNSEND, J. R.; TREICHEL, D.A. **Química geral e reações químicas**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014. v. 2.

OLIVEIRA, J. J. M. **Análise e reparo em dutos corroídos** – um estudo de caso para reparo por dupla calha. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - . Departamento de Engenharia de Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2016.

Química nuclear

Convite ao estudo

O Universo, da forma que o conhecemos, é constituído principalmente por matéria escura, matéria ordinária, radiação eletromagnética e antimatéria, além do tempo. As modificações que ocorrem no Universo, a todo momento, podem nos afetar direta ou indiretamente. Anteriormente, estudamos todas as modificações químicas que envolvem a variação na estrutura eletrônica da matéria, conforme visto na Unidade 1, quando foram abordados os aspectos quânticos da química geral, na Unidade 2, com os conhecimentos de cinética química e na Unidade 3, na qual foram discutidos temas sobre eletroquímica. Será que esse é o único tipo de modificação química que ocorre e pode nos afetar? Se ampliarmos os nossos horizontes, podemos concluir que isso não é verdade. A vida na Terra só é possível devido a uma série de ocorrências que na maioria das vezes ignoramos. A principal delas é a energia recebida através da radiação eletromagnética emitida pelo sol, a nossa estrela mais próxima. Quais processos ocorrem no sol para que a radiação eletromagnética possa ser emitida? Esses processos são modificações nas estruturas nucleares dos átomos que compõem as estrelas, sendo que essas modificações não ocorrem apenas fora do nosso planeta. Algumas reações nucleares acontecem naturalmente aqui, diariamente, mas não as observamos com clareza. As modificações nucleares são responsáveis por uma enorme geração de energia e variam desde a fissão e a fusão nuclear, as modificações mais energéticas, até os decaimentos radioativos que transformam determinados elementos químicos em outros, liberando diferentes tipos de radiação. Essas radiações, embora nocivas na maioria das vezes, podem ser aplicadas a nosso favor, como

ocorre na medicina nuclear, na utilização de isótopos radioativos para tratamentos médicos, nos estudos da idade de fósseis com base em tempos de meia-vida de decaimento radioativo, entre outros. A aplicabilidade desse conhecimento é enorme e faz parte da gama de assuntos que um químico deve conhecer.

Você foi contratado por uma empresa química especializada em radioisótopos que fornece diferentes materiais geradores de radiação para outras empresas produtoras de equipamentos utilizados em medicina nuclear, datação de objetos, geração de energia etc. Você, como químico responsável por esses processos, precisa conhecer muito bem como funcionam as reações nucleares e quais são os seus produtos para direcionar a aplicabilidade de cada isótopo adequadamente. Nessa empresa, seus desafios estão na manipulação adequada de isótopos para gerar determinada forma de radiação necessária para a realização de exames médicos; no controle da desintegração de isótopos e na energia associada a esse processo; assim como nas medidas de segurança necessárias para operar qualquer sistema que contenha isótopos radioativos. Para resolver esses desafios, você precisa entender de química nuclear. O que é a química nuclear? O que são isótopos? Como eles são formados? Essas são espécies estáveis? Como essas espécies liberam energia?

Para que você obtenha todo esse conhecimento, esta unidade trará na primeira seção temas como radioatividade natural, reações nucleares e decaimentos radioativos, séries de decaimento radioativo e estabilidade de núcleos. Na segunda seção, você aprenderá sobre velocidades no decaimento, reações nucleares artificiais, fissão e fusão nuclear. Para finalizar, na terceira seção serão abordados temas acerca de saúde e segurança ligados à radiação, medicina nuclear, métodos analíticos e ciência dos alimentos. Aproveite!

Seção 4.1

Princípios da química nuclear

Diálogo aberto

Caro aluno, você já deve ter se deparado com alguém que teve que fazer algum exame médico em clínicas denominadas Medicina Nuclear. Nessas clínicas, isótopos radioativos são usados para gerar determinados tipos de radiação que, por sua vez, são empregados na geração de imagens, permitindo que órgãos sejam observados sem a necessidade de uma cirurgia. Tópicos como radioatividade natural, reações nucleares e decaimentos radioativos, séries de decaimento radioativo e estabilidade de núcleos são conhecimentos necessários para empregar a química nuclear para essa finalidade.

Para aplicar esse conhecimento, consideraremos a situação em que você foi contratado por uma empresa de química nuclear que atua no ramo de isótopos radioativos naturais e sintéticos. As suas atribuições dentro da empresa são de assessorar as empresas parceiras, clientes atuais e em potencial nas escolhas de isótopos adequados para a finalidade proposta pela empresa, obtendo a radiação de interesse. O seu primeiro projeto veio de uma clínica de medicina nuclear especializada em exames de Tomografia de Emissão de Póstron (do inglês *Positron Emission Tomography* – PET). Essa tomografia consiste no decaimento radioativo de um determinado isótopo utilizado pelo paciente como contraste (os mais empregados são ^{18}F , ^{11}C , ^{40}K , entre outros), que emite uma partícula denominada póstron, que é semelhante a um elétron, porém com carga positiva. Essa partícula é emitida com alta energia e quando encontra um elétron interage automaticamente, ambos são desintegrados e dois fótons de radiação γ são gerados. Tais fótons têm uma energia muito alta, sendo capazes de atravessar os tecidos humanos e chegar até o detector do equipamento, que consegue gerar uma imagem do órgão que está sendo analisado com base nos raios γ que são emitidos. Essa clínica médica utiliza a fluorodesoxiglicose (18-FDG) como contraste, sendo que o isótopo ^{18}F é o responsável pela geração do póstron necessário para a obtenção da imagem. O questionamento da clínica se baseia no fato de que o tempo de meia-vida do ^{18}F é de 109,7 minutos. Como a

demanda por esse tipo de exame é muito grande, a clínica gostaria de trabalhar com um radioisótopo que possibilite que os exames sejam realizados com maior rapidez, tornando possível que mais pacientes sejam atendidos diariamente. Então, a sua função é propor a utilização de um radioisótopo que viabilize o aumento do número de pacientes atendidos diariamente pela clínica. É importante, portanto, que o isótopo escolhido possua tempo de meia-vida menor que o do ^{18}F , assim como o isótopo e o seu produto de reação não sejam tóxicos aos pacientes. Para resolver esse problema, você precisará contar com os seus conhecimentos a respeito de reações nucleares, além de realizar uma pesquisa aprofundada sobre os tempos de meia-vida dos isótopos sintéticos capazes de emitir pósitrons. Uma boa referência para pesquisa é o Instituto de Ciências Nucleares Aplicadas à Saúde, da Universidade de Coimbra (Disponível em: <https://www.uc.pt/icnas/quem_somos/organizacao/PET>. Acesso em: 20 out. 2017). Boa sorte!

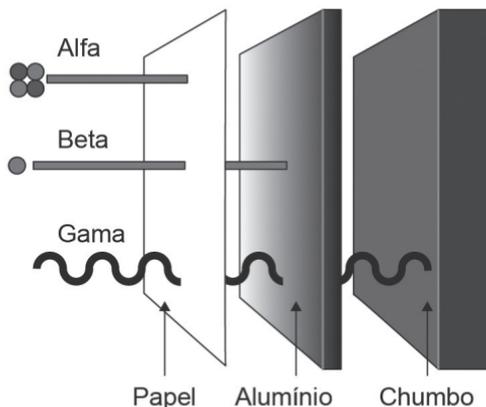
Não pode faltar

Radioatividade natural

Prezado aluno, todas as transformações químicas que você aprendeu até agora estão relacionadas com a estrutura eletrônica dos elementos químicos e moléculas. Contudo, existem transformações químicas que ocorrem devido às mudanças nos núcleos dos elementos. Essas reações são menos observadas em nosso cotidiano, mas correspondem a uma importante forma de obtenção de energia. A maioria dos elementos químicos tem seus núcleos muito estáveis, sofrendo as modificações em sua estrutura eletrônica, com a variação do número de oxidação como consequência, mas mantendo-se como mesmo elemento químico. As variações nos núcleos atômicos, no entanto, têm como consequência a transformação de um elemento químico em outro, na maioria dos casos. Essas transformações resultam, além de um novo elemento químico, em diferentes tipos de radiação. As primeiras formas de radiação observadas foram a **radiação α (alfa)** e a **radiação β (beta)**, identificadas por Ernest Rutherford enquanto estudava a energia radioativa dos elementos urânio (U) e tório (Th). Rutherford percebeu que a radiação α é rapidamente absorvida quando incidida em qualquer superfície, enquanto a radiação β tem a capacidade de penetrar mais profundamente nos objetos. Esses dois tipos de radiação foram

submetidos a medidas de razão massa/carga e descobriu-se que a radiação α possui quatro unidades de número de massa atômica e carga $2+$, correspondendo exatamente ao núcleo do átomo do hélio (He). Essa radiação pode, portanto, ser representada pelas seguintes formas: ${}^4_2\alpha$ ou 4_2He . Para a radiação β o valor encontrado para carga foi de $1-$ e para massa foi encontrado o mesmo valor atribuído ao elétron, que pode ser considerado nulo quando comparado com a massa das partículas α . A representação para essa forma de reação é: ${}^0_{-1}\beta$ ou ${}^0_{-1}e$. Fique atento para o fato de que, embora a radiação β seja composta por elétrons, eles não são emitidos da eletrosfera, são as partículas que se desvinculam do núcleo atômico, devido à transformação de um nêutron em um próton, liberando a partícula β e um antineutrino. Essas partículas apresentam alta energia cinética, sendo que as partículas α apresentam energias cinéticas maiores devido à massa muito maior que as partículas β . O cientista francês Paul Villard descobriu mais tarde a existência de uma terceira forma de radiação denominada radiação γ , a qual não possui massa ou carga, mas tem uma energia muito maior do que as radiações α e β . A sua existência foi atribuída à mudança de núcleos atômicos de um estado mais excitado para o estado fundamental ou no processo de desintegração de isótopos radioativos. A Figura 4.1 ilustra a capacidade de permeação das radiações α , β e γ frente a diferentes barreiras físicas, indicando a energia contida em cada uma das radiações.

Figura 4.1 | Capacidade de permeação das radiações α , β e γ indicando que a radiação α interage mais fortemente com a matéria, a radiação β é intermediária e a radiação γ penetra mais profundamente



Essas radiações são as consequências das transformações químicas que ocorrem dentro dos núcleos atômicos, e aprenderemos como essas transformações ocorrem e quais são os produtos de cada reação. As radiações apresentadas até o momento são aquelas observadas em isótopos radioativos naturais. Outras formas de radiação podem ser observadas em isótopos sintéticos e serão apresentadas futuramente.



Exemplificando

A energia de uma radiação γ pode ser calculada em função do comprimento de onda da radiação eletromagnética, da mesma maneira feita para a luz visível na Seção 1.2. Supondo um raio γ com comprimento de onda $\lambda = 2,0 \times 10^{-12} \text{ m}$, temos que a energia é dada por:

$$E_{\gamma} = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$E_{\gamma} = 6,63 \times 10^{-34} \left(\frac{300.000.000}{2,0 \times 10^{-12}} \right) = 9,95 \times 10^{-14} \text{ J}$$

Este valor de energia é aproximadamente 134.939 vezes maior do que a energia de um fóton de radiação ultravioleta de comprimento de onda de 270 nm.

Reações nucleares e decaimento radioativo

As emissões das radiações α e β a partir de um núcleo atômico modificam, necessariamente, o número atômico desse núcleo e no caso das partículas α o número de massa também. Conseqüentemente, ocorre a transformação de um elemento químico em outro e esse processo é denominado reações nucleares. Vamos Consideremos a reação na qual o urânio-238 (isótopo do elemento urânio que possui número de massa 238 - ${}^{238}_{92}\text{U}$) transforma-se no tório-234 (${}^{234}_{90}\text{Th}$). A reação é descrita da seguinte forma: ${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^4_2\alpha + {}^{234}_{90}\text{Th}$. Note que a somatória do número atômico do produto da reação (tório - ${}^{234}_{90}\text{Th}$) e o número de prótons contidos nos raios α (dois prótons) tem que ser igual ao número atômico do urânio (${}^{238}_{92}\text{U}$). De maneira análoga, o número de massa do reagente tem que corresponder à somatória do número de massas dos produtos. Dessa forma, podemos dizer que a reação está balanceada. É importante notar que a emissão de uma partícula α causa a diminuição do número de massa do átomo em quatro unidades e do número atômico em duas unidades. O elemento no produto é completamente diferente do elemento que iniciou a

reação como reagente. A partícula α eliminada carrega consigo um alto valor de energia e a sua emissão tem como objetivo tornar o átomo mais estável. Essa estabilidade pode não ser alcançada na primeira eliminação, sendo que emissões sucessivas de partículas α e β podem ocorrer. É exatamente esse o caso do isótopo tório-234 (${}_{90}^{234}\text{Th}$), que devido à falta de estabilidade acaba sofrendo uma emissão de partícula β e gerando o isótopo protactínio-234 (${}_{91}^{234}\text{Pa}$), segundo a reação: ${}_{90}^{234}\text{Th} \rightarrow {}_{-1}^0\beta + {}_{91}^{234}\text{Pa}$. Preste atenção que a emissão de uma partícula β não promove variação no número de massa, mas resulta no acréscimo de uma unidade no número atômico, transformando o elemento químico tório em protactínio. Aqui, o balanço de carga e massa também precisa ser respeitado. Embora não haja variação na massa, a somatória das cargas no lado dos produtos precisa ser igual à carga no reagente.



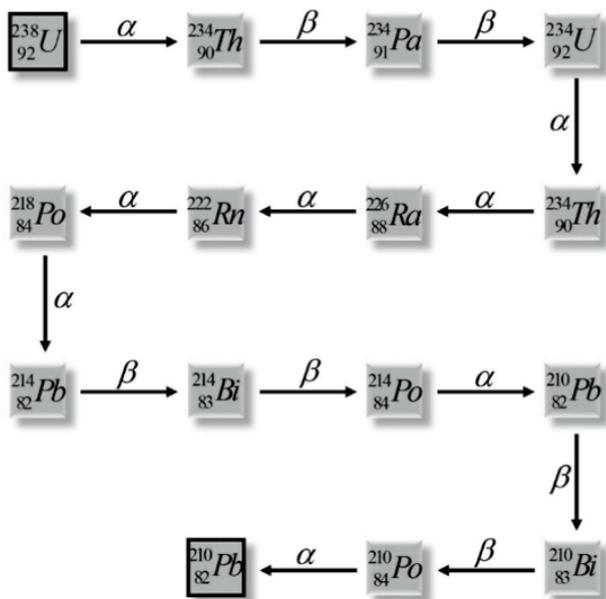
Reflita

Como um núcleo que é composto por prótons e nêutrons pode emitir um elétron? Como não ocorre uma variação do número de massa na emissão de partículas β , mas o número atômico aumenta em uma unidade, seria possível que um nêutron se transforme em um próton e elimine um elétron?

Essas reações nucleares também são denominadas decaimentos radioativos. No caso das duas reações apresentadas, o produto da primeira reação também era um elemento radioativo e, portanto, a reação prosseguiu. Essas reações em sequência continuam até que o elemento gerado seja totalmente estável e não possa mais sofrer decaimentos. Embora esses elementos químicos sejam instáveis, o tempo que demora para que metade de uma amostra sofra a reação, também conhecido como tempo de meia-vida, é diferente para cada uma das reações. Por exemplo, a primeira reação demonstrada aqui transforma urânio-238 em tório-234, tendo um tempo de meia-vida de 4,5 bilhões de anos, ou seja, se tivermos dez gramas de urânio-238, após 4,5 bilhões de anos teremos cinco gramas de urânio-238 e o restante terá sido transformado em tório-234. Contudo, o tempo de meia-vida do tório-234 é de 24,1 dias, ou seja, a reação que transforma tório-234 em protactínio-234 é infinitamente mais rápida que a reação que transforma urânio-238 em tório-234.

A série de reações que se inicia no primeiro elemento químico radioativo e chega até um elemento químico estável, incapaz de sofrer decaimento, é denominada série de decaimento radioativo. A Figura 4.2 ilustra a série de decaimento radioativo do urânio-238 até chumbo-206, mostrando todos os isótopos radioativos intermediários e qual partícula é emitida em cada reação.

Figura 4.2 | Série de decaimento radioativo do urânio-238



Fonte: elaborada pelo autor.

Na Figura 4.2 é possível contar quantas partículas α são emitidas por essa série e quantas partículas β são eliminadas. Contudo, não é necessário conhecer a série inteira para sabermos quantas partículas são emitidas. Basta conhecer o elemento químico iniciante e o elemento químico final. Nesse caso, a série se inicia com o urânio-238 e finaliza com o chumbo-206. A massa perdida corresponde apenas às partículas α , uma vez que as partículas β possuem massa desprezível. A diferença de número de massa entre o primeiro elemento e o último é de 32 unidades, correspondendo à eliminação de oito partículas α . Por outro lado, o urânio possui número atômico 92 e o chumbo 82, uma diferença de dez unidades. As oito partículas α eliminadas levam consigo 16 prótons. As seis unidades de carga necessárias para balancear a reação são resultantes da emissão de

seis partículas β . Para qualquer série de decaimento radioativo, o raciocínio para saber quantas partículas α e β foram emitidas é o mesmo. Em uma série de decaimento radioativo, o primeiro núcleo é denominado núcleo-pai e os demais são núcleos-filhos. O Quadro 4.1 mostra todos os elementos envolvidos nesta série e os tempos de meia-vida de suas reações.

Quadro 4.1 | Elementos radioativos da série de decaimento do urânio-238

Elemento original	Elemento transformado	Tempo de meia-vida	Emissão
Urânio-238	Tório-234	4,5 bilhões de anos	Uma partícula alfa
Tório-234	Protactínio-234	24,4 dias	Uma partícula beta e um raio gama
Protactínio-234	Tório-230	269 mil anos	Uma partícula beta e um raio gama
Tório-230	Rádio-226	83 mil anos	Uma partícula alfa e um raio gama
Rádio-226	Radônio-222	1590 anos	Uma partícula alfa e um raio gama
Radônio-222	Polônio-218	3,925 dias	Uma partícula alfa
Polônio-218	Chumbo-214	3,05 minutos	Uma partícula alfa
Chumbo-214	Bismuto-214	26,8 minutos	Uma partícula beta e um raio gama
Bismuto-214	Tálio-210 ou Polônio-214	19,7 minutos	Uma partícula alfa ou uma partícula beta e um raio gama
Polônio-214	Tálio-210	150 microssegundos	Uma partícula alfa
Tálio-210	Chumbo-210	1,36 minutos	Uma partícula beta
Chumbo-210	Bismuto-210	22 anos	Uma partícula beta e um raio gama
Bismuto-210	Polônio-210	5 dias	Uma partícula beta e um raio gama
Polônio-210	Chumbo-206	138 dias	Uma partícula alfa e um raio gama

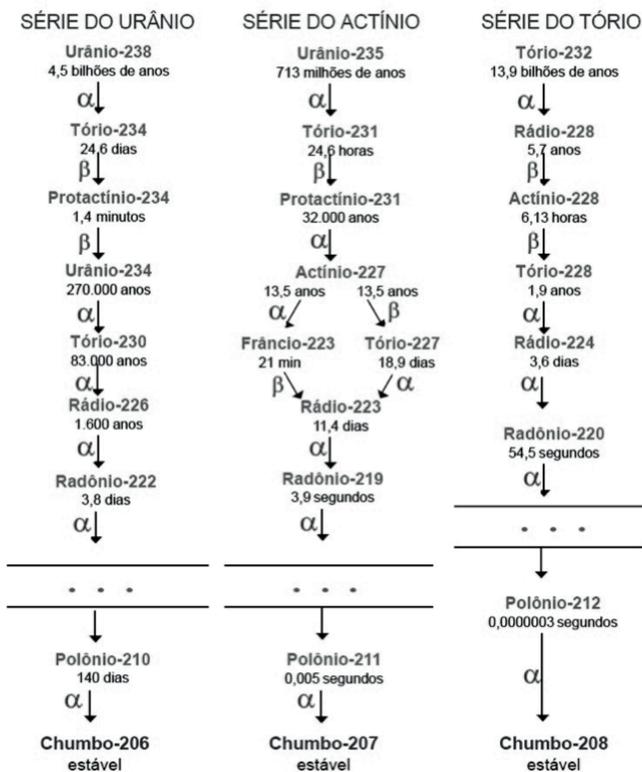
Fonte: adaptada de <http://3.bp.blogspot.com/_K5spnh4KzR8/TLcVzh-IDrI/AAAAAAAAAuQ/wHoca3bQmKc/s1600/xxxxx.jpg>. Acesso em: 29 jul. 2017.

Entretanto, a série do urânio-238 não é a única série de decaimento radioativo. Existem várias outras séries, porém de ocorrência natural constam três: série de decaimento do urânio-238, série de decaimento do urânio-235 ou do actínio e série do tório-232. A série do urânio-235 é também conhecida como série do actínio porque se acreditava que ela tinha início nesse elemento. A Figura 4.3 mostra uma comparação entre as três séries de decaimento radioativo naturais. Embora os elementos químicos se repitam em boa parte delas, note que eles

ocorrem como isótopos diferentes do mesmo elemento químico. O elemento tório, por exemplo, aparece nas três séries, mas na série do tório-232 ele aparece como dois isótopos (232 e 228), na série do actínio ele aparece como dois isótopos (231 e 227) e na série do urânio-238 como dois isótopos (234 e 230). Em nenhuma das três séries, o tório aparece como o mesmo isótopo.

Figura 4.3 | Séries radioativas naturais

SÉRIES RADIOATIVAS NATURAIS



Fonte: <<https://qualidadeonline.files.wordpress.com/2012/04/radioatividade2.jpg>>. Acesso em: 30 jul. 2017.

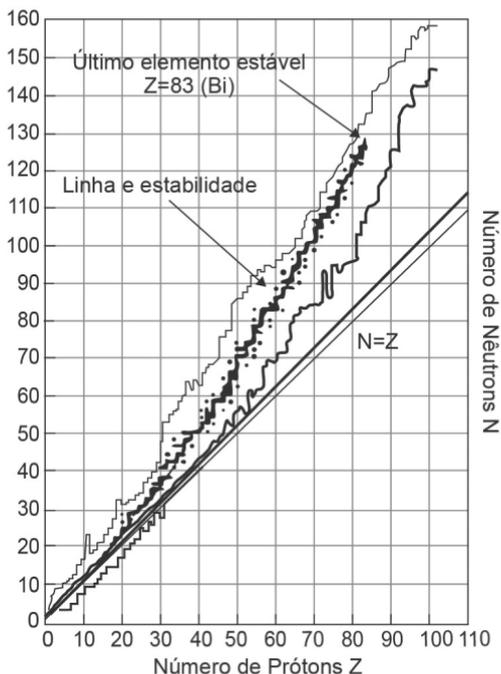
Pesquise mais

Os prótons e os nêutrons presentes nos núcleos atômicos são compostos por outras partículas, denominadas quarks. A estrutura desses quarks é que define qual carga o núcleo possuirá. Assista ao vídeo e informe-se mais sobre o assunto. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=bkaA24pdxp0&t=8s>>. Acesso em: 9 set. 2017.

Estabilidade dos núcleos

A maioria dos isótopos da tabela periódica é instável e em um determinado momento pode sofrer algum decaimento radioativo. No entanto, alguns tempos de meia-vida são tão longos que não consideramos esses isótopos nocivos à nossa saúde. A estabilidade de um isótopo está relacionada com a distribuição de nêutrons e prótons em seus núcleos. As cargas positivas dos prótons, por exemplo, causam repulsão dentro do núcleo, aumentando a instabilidade. Por esse motivo, apenas dois isótopos estáveis apresentam número de prótons maior do que o número de nêutrons, sendo eles o ${}^1_1\text{H}$ e o ${}^3_2\text{He}$. A Figura 4.4 mostra uma linha de estabilidade relacionada à razão nêutrons/prótons (N/Z). O último elemento que possui um isótopo estável é o bismuto. Na sequência, todos os isótopos da tabela periódica são radioativos.

Figura 4.4 | Linha de estabilidade dos isótopos com relação à razão nêutrons/prótons



Fonte: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/0a/Tabela_estabilidade.png/300px-Tabela_estabilidade.png>. Acesso em: 30 jul. 2017.

É possível perceber que os isótopos cuja razão N/Z é maior que um possuem uma tendência de sofrer emissão de radiação β . Em contrapartida, os isótopos cuja razão N/Z é menor que um apresentam dois comportamentos diferentes. Nesse grupo, os isótopos com número atômico até aproximadamente 40 possuem uma tendência de sofrer emissão de pósitron, enquanto aqueles isótopos com maior número atômico apresentam uma tendência de sofrer decaimento com emissão de partículas α . Os pósitrons são radiações semelhantes às partículas β , porém apresentando carga $1+$ e podendo ser representados como ${}^0_{+1}\beta$.



Assimile

Os isótopos radioativos sofrem diferentes tipos de decaimento, originando partículas ou fótons com diferentes energias. As principais formas de radiação são: ${}^0_{-1}\beta$, ${}^4_2\alpha$, γ , ${}^0_{+1}\beta$, sendo que a radiação γ é a única que não possui massa.

Sem medo de errar

Você foi designado pela sua empresa para prestar assistência a uma clínica de medicina nuclear especializada em exames PET/CT. A Figura 4.5 contém um equipamento de tomografia utilizado para realizar esse tipo de exame, em que os pacientes se deitam e são inseridos no equipamento que é dotado de detectores de raios γ , os quais são responsáveis pela geração da imagem.

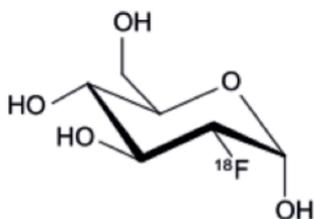
Figura 4.5 | Equipamento de tomografia para realização do exame PET/CT



Fonte: <<http://www.istockphoto.com/br/foto/animais-ct-scan-gm152944165-16073567>>. Acesso em: 27 set. 2017.

A clínica utiliza a 18-fluorodesoxiglicose (18-FDG) como contraste para a geração dos pósitrons. A sua estrutura química está representada na Figura 4.6. O isótopo ^{18}F é o responsável pela geração do pósitron, segundo a reação: $^{18}\text{F} \rightarrow ^0\beta + ^{18}\text{O}$.

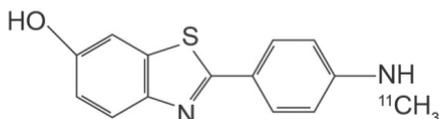
Figura 4.6 | Estrutura química da 18-fluorodesoxiglicose (18-FDG)



Fonte: elaborada pelo autor.

O questionamento da clínica com relação à utilização do 18-fluorodesoxiglicose (18-FDG) é o seu tempo de meia-vida de 109,7 minutos. Em suas pesquisas, você encontrou outras possibilidades de isótopos para serem utilizados no lugar do ^{18}F , sendo eles ^{11}C , ^{13}N e ^{15}O . Sua escolha para aplicação se baseia no tempo de meia-vida dos radioisótopos. Dois deles apresentam tempos de meia-vida muito rápidos, o que dificultaria a realização dos exames. O ^{13}N apresenta um tempo de meia vida de 9,965 minutos, enquanto o ^{15}O possui tempo de meia-vida de apenas 2,1 minutos. Contudo, o isótopo ^{11}C é ideal para a aplicação. Esse radioisótopo apresenta tempo de meia-vida de 20,34 minutos e permite que os exames sejam realizados com maior rapidez, permitindo que mais pacientes sejam atendidos diariamente. A reação nuclear que ocorre com esse isótopo é descrita como: $^{11}\text{C} \rightarrow ^0\beta + ^{11}\text{B}$. O Boro-11 (^{11}B) não é tóxico para o nosso organismo e, portanto, o carbono-11 pode ser utilizado para fins medicinais. A sua sugestão para a clínica foi a utilização do composto [N-Metil-11C]2-(4'-metilaminofenil)-6-hidroxibenzotiazol, que contém um carbono marcado (^{11}C) e cuja estrutura está representada na Figura 4.7.

Figura 4.7 | Estrutura química da [N-Metil- ^{11}C]2-(4'-metilaminofenil)-6-hidroxi-benzotiazol



Fonte: <https://www.uc.pt/icnas/quem_somos/organizacao/PET/pet_tipos_de_exames/exames_pet_pib/radiofarmaco_pib>. Acesso em: 1 ago. 2017.

A utilização do novo isótopo para a realização de exames de PET/CT foi bem aceita pela clínica, que agora consegue atender ao dobro de pacientes por dia. O seu conhecimento de química nuclear foi fundamental para auxiliar na resolução desse problema.

Avançando na prática

Escudo químico

Descrição da situação-problema

Caro aluno, imagine que você trabalha em uma empresa especializada no desenvolvimento de Equipamentos de Segurança Individual (EPIs) especiais para trabalhadores em situação de risco de radiação. A sua empresa foi contratada para produzir um avental para radiologistas que aplicam a braquiterapia, um tratamento com o elemento radioativo mais próximo dos tecidos a serem eliminados e em locais específicos do corpo humano. A fonte radioativa utilizada pela clínica são os isótopos de cério-137. A fonte radioativa é protegida em cápsula de platina e tem uma abertura para direcionar a radiação gerada apenas nos tecidos de interesse, protegendo os demais órgãos do organismo. Embora o foco de radiação seja direcionado, os radiologistas que operam esse sistema necessitam de um avental capaz de barrar a radiação. Para que você possa desenvolver esse avental, é necessário ter conhecimento de como ocorre a emissão de radiação a partir dessa fonte radioativa.

Resolução da situação-problema

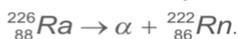
Você realizou várias pesquisas e descobriu que o decaimento do cério-137 (^{137}Cs) ocorre em duas etapas. A primeira delas emite uma partícula β segundo a reação nuclear: $^{137}\text{Cs} \rightarrow \beta + ^{137}\text{Ba}$, contudo, o bário (^{137}Ba) gerado na reação está em um alto nível de energia e precisa retornar ao estado fundamental de energia. Esse retorno ocorre

pela emissão de um raio γ segundo a reação: $^{137}\text{Ba} \rightarrow \gamma + ^{137}\text{Ba}$. Você tem conhecimento de que as partículas β possuem capacidade intermediária de penetração e uma simples placa de alumínio seria suficiente para barrar essa radiação, contudo, os raios γ possuem poder de penetração maior por serem de alta energia e necessitam de uma placa de chumbo para que sejam barrados. A sua sugestão, portanto, é desenvolver um avental, cuja parte frontal contenha uma placa de chumbo, e uma máscara, também contendo placa de chumbo, para que os órgãos dos radiologistas não fiquem expostos às radiações provenientes da fonte de céσιο-137.

Faça valer a pena

1. Analisando o processo de radiação, Rutherford e Soddy propuseram, em 1903, que ele era consequência de uma mudança de isótopo de um elemento em isótopo de outro. Esse processo, que ocorre de maneira natural, é chamado de reação nuclear.

Considere a reação a seguir:



Sobre essa reação, temos as asserções:

I- O isótopo do composto rádio absorve uma partícula α e forma o isótopo do átomo radônio.

II- A massa atômica do rádio é 226 uma.

III- A partícula α não possui massa.

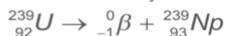
Estão corretas:

- a) I, apenas.
- b) II, apenas.
- c) III, apenas.
- d) I e II, apenas.
- e) I e III, apenas.

2.

O urânio é um energético milhões de vezes mais poderoso do que o petróleo. No Brasil, 99% de sua utilização é voltada para a geração de energia. O 1% restante é usado para medicina e agricultura. Ele também é um dos elementos que podem ser usados para a fabricação de armas nucleares -- mas o Brasil não o utiliza para esse fim (G1, 2010, [s.p.]).

Uma das reações nucleares conhecidas para o urânio é:



Sobre esse processo, é possível dizer que:

a) Os átomos urânio e netúnio representados na equação são isótopos.

- b) A partícula β possui carga zero.
- c) O número de massa do produto é maior que o do urânio.
- d) O número de massa não se altera.
- e) A partícula β possui massa negativa.

3. Uma sequência de reações nucleares é chamada de série de decaimento radioativo. Nessa série, isótopos radioativos decaem para outros isótopos radioativos de maneira natural, até formar um isótopo estável que encerra a série de decaimentos.

Uma parte da série de decaimento do urânio está representada a seguir.

- 1) ${}_{92}^{238}\text{U} \rightarrow \text{_____} + {}_{90}^{234}\text{Th}$
- 2) ${}_{90}^{234}\text{Th} \rightarrow \text{_____} + {}_{91}^{234}\text{Pa}$
- 3) ${}_{91}^{234}\text{Pa} \rightarrow \text{_____} + {}_{92}^{234}\text{U}$
- 4) ${}_{92}^{234}\text{U} \rightarrow \text{_____} + {}_{90}^{230}\text{Th}$

A alternativa que completa corretamente as lacunas é:

- a) 1- ${}_{-1}^0\beta$, 2- ${}_{-2}^4\alpha$, 3 - ${}_{-1}^0\beta$, 4- ${}_{-1}^0\beta$.
- b) 1- ${}_{-2}^4\alpha$, 2- ${}_{-2}^4\alpha$, 3 - ${}_{-1}^0\beta$, 4- ${}_{-1}^0\beta$.
- c) 1- ${}_{-1}^0\beta$, 2- ${}_{-1}^0\beta$, 3- ${}_{-2}^4\alpha$, 4- ${}_{-2}^4\alpha$.
- d) 1- ${}_{-1}^0\beta$, 2- ${}_{-2}^4\alpha$, 3- ${}_{-2}^4\alpha$, 4 - ${}_{-1}^0\beta$.
- e) 1- ${}_{-2}^4\alpha$, 2- ${}_{-1}^0\beta$, 3 - ${}_{-1}^0\beta$, 4- ${}_{-2}^4\alpha$.

Seção 4.2

Reações nucleares

Diálogo aberto

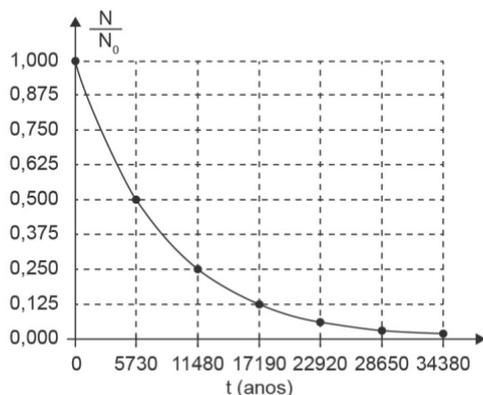
Caro aluno, você já se perguntou sobre a quantidade de energia elétrica necessária para alimentar o planeta diariamente? Como já deve ser de seu conhecimento, parte dessa energia é gerada em usinas nucleares a partir da fissão de alguns núcleos radioativos. Para trabalhar com os isótopos radioativos, é necessário ter conhecimento a respeito da cinética de suas reações nucleares, das reações responsáveis por gerar isótopos artificiais e dos processos de fissão e fusão nuclear. Para aplicar esse conhecimento, consideraremos a situação em que você foi contratado por uma empresa de química nuclear que atua no ramo de isótopos radioativos naturais e sintéticos. As suas atribuições dentro da empresa são de assessorar as empresas parceiras, clientes atuais e em potencial nas escolhas de isótopos adequados para a finalidade proposta pela empresa, obtendo a radiação de interesse. O seu desafio no momento vem de uma usina nuclear geradora de energia elétrica, que emprega o isótopo de urânio-235 (${}^{235}_{92}\text{U}$) para promover a sua fissão nuclear e gerar energia, contudo o fornecedor de urânio enriquecido (contendo de 3 a 5% do isótopo ${}^{235}_{92}\text{U}$) não possui quantidades adequadas para suprir as necessidades da usina nuclear. Você, como responsável técnico do setor de isótopos radioativos, precisa criar uma solução plausível para que a usina não diminua a quantidade de energia gerada. Adicionalmente, os diretores da usina anunciaram que compraram um carregamento muito grande de urânio não enriquecido que precisa ser empregado em algum processo. Você está encarregado de propor soluções para que o carregamento de urânio não enriquecido possa ser empregado na geração de energia elétrica, resolvendo assim o impasse que a usina nuclear vem sofrendo. Para resolver esse problema, você precisará contar com os seus conhecimentos a respeito de reações nucleares artificiais, além de realizar uma pesquisa aprofundada com relação ao processo de enriquecimento de urânio. Boa sorte!

Não pode faltar

Velocidade no decaimento — datação com carbono

Prezado aluno, na Unidade 2 você já aprendeu a respeito das velocidades das reações químicas. No caso das reações nucleares não é diferente, porém as reações nucleares apresentam uma variação da velocidade de decaimento radioativo diretamente proporcional à quantidade de reagente, o que indica que o processo segue as equações descritas para as reações químicas de primeira ordem. Contudo, em reações nucleares não se trabalha com a concentração de reagentes, mas sim com a atividade radioativa da amostra, que é proporcional ao número de átomos radioativos segundo a relação de proporcionalidade: $A \propto N$, na qual A é a atividade e N o número de átomos radioativos. Dessa forma, a variação da quantidade de átomos radioativos com relação ao tempo pode ser descrita pela equação: $\frac{\Delta N}{\Delta t} = -kN$, a qual dará origem à equação de velocidade integrada $\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt$. Nesse contexto, N_0 corresponde ao número de átomos radioativos inicial. Note que a equação é descrita em termos de consumo do reagente e, portanto, possui um sinal negativo antes da constante de velocidade k . Essa equação também pode ser escrita em termos da atividade da amostra, de maneira que a representação seria: $\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -kt$. O tempo necessário para que a quantidade de átomos radioativos seja reduzida pela metade é denominado tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) e tem uma relação com a constante de velocidade descrita pela equação: $t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$. O segundo tempo de meia-vida é descrito como sendo o tempo necessário para que reste apenas metade da metade, ou seja, um quarto do número de átomos radioativos. Assim, ocorre sucessivamente para o terceiro tempo de meia-vida, quarto tempo de meia-vida etc. Podemos ter como exemplo a curva de decaimento do isótopo radioativo carbono-14 (^{14}C), apresentada na Figura 4.8.

Figura 4.8 | Curva de decaimento do isótopo carbono-14 em função do tempo



Fonte: <http://1.bp.blogspot.com/_JJJ4o4Jcg48/TTWknEXrII/AAAAAAAAAY7M/4wjMI4qAm4M/s1600/graph2.jpg>. Acesso em: 7 ago. 2017.



Assimile

As reações de decaimento ocorrem com cinética de primeira ordem, de maneira que a velocidade integrada da reação é descrita pela equação $\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt$.

O gráfico apresentado na Figura 4.8 nos mostra que demoram 5730 anos para que uma determinada quantidade de carbono-14 ($^{14}_6\text{C}$) reduza a sua atividade radioativa pela metade, ou seja, para que a quantidade de átomos radioativos seja reduzida em 50%. Esse é o primeiro tempo de meia-vida do carbono-14. Podemos encontrar na mesma figura a segunda meia-vida (11480 anos), a terceira (17190 anos), e assim por diante. Essa informação é extremamente útil, principalmente pelo fato de que a tecnologia moderna nos permite observar a radiação gerada pelo decaimento radioativo do carbono-14. A reação nuclear de decaimento do carbono-14 tem como resultado a emissão de uma partícula β , descrita da seguinte forma: $^{14}_6\text{C} \rightarrow ^{14}_7\text{N} + ^0_{-1}\beta$. É possível utilizar a emissão de partículas β a partir do decaimento de carbono-14 para a datação radioativa de matéria orgânica fossilizada, por exemplo. Essa possibilidade se deve ao fato de que átomos de carbono-14 são formados na atmosfera devido à influência de raios cósmicos e depois são oxidados a CO_2 , o qual passa a compor a matéria orgânica em decorrência do

ciclo do carbono, tornando a quantidade de carbono-14 nos seres vivos com concentração igual à da atmosfera. Embora o isótopo ^{14}C ocorra em quantidades muito pequenas (1 por 10^{12} átomos de carbono), a tecnologia atual nos permite detectar 14 decaimentos por minuto em um grama de carbono proveniente de matéria orgânica. Considerando que a quantidade de carbono em determinado ser vivo pare de crescer quando ele morre, a percentagem de carbono-14 reduzirá com o passar dos anos em decorrência do decaimento radioativo. Contudo, como o tempo de meia-vida desse isótopo é longo (5730 anos para a primeira meia-vida), apenas fósseis antigos podem ser datados. Passados 5730 anos, um grama de carbono proveniente de matéria orgânica sofrerá sete decaimentos por minuto. Passados 11480 anos, sofrerá 3,5 decaimentos por minuto, e assim sucessivamente, conforme descrito na Figura 4.8. Qualquer material com menos de 100 anos não pode ter a sua idade identificada por datação por carbono-14.

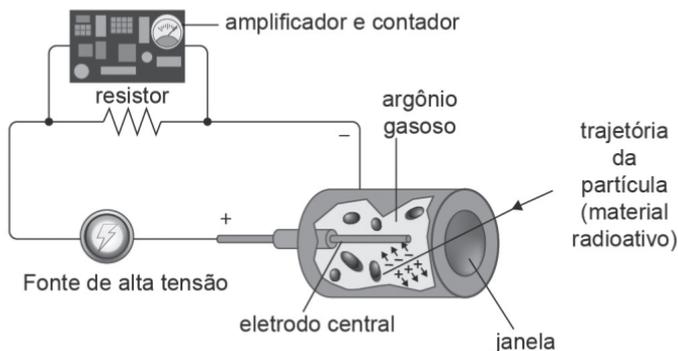


Pesquise mais

Compreender o ciclo do carbono é fundamental para que a datação por carbono-14 fique clara. Para se informar sobre esse ciclo, assista ao vídeo a seguir. Disponível em <<https://www.youtube.com/watch?v=lcxHQzJGI2U>>. Acesso em: 9 set. 2017.

A radiação β gerada pelo decaimento do carbono-14 é detectada por um equipamento fundamentado no contador de Geiger-Muller, que consiste em captar a radiação em um tubo com gás, o qual é ionizado e os íons gerados migram para um eletrodo onde é gerada uma corrente elétrica proporcional à quantidade de radiação captada, conforme apresentado na Figura 4.9. Esse contador também é capaz de detectar partículas α . Existem outros núcleos radioativos empregados na datação por radioisótopos, tais como o potássio-40 (^{40}K), o urânio-235 (^{235}U) e o urânio-238 (^{238}U).

Figura 4.9 | Esquema representativo de um contador de Geiger-Muller

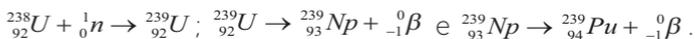


Fonte: <<http://alunosonline.uol.com.br/upload/conteudo/images/esquema-do-contador-geiger.jpg>>. Acesso em: 27 set. 2017.

Reações nucleares artificiais

Todos os processos químicos naturais tendem a seguir um caminho de estabilização energética. Esse é um dos motivos pelos quais a grande maioria dos isótopos observados no nosso planeta é estável. Alguns isótopos não estáveis, definidos anteriormente como isótopos radioativos, são encontrados naturalmente devido aos seus longos tempos de meia-vida, como é o caso dos isótopos de urânio radioativo (^{235}U e ^{238}U) e tório (^{232}Th). Boa parte de outros isótopos radioativos é decorrente dos decaimentos radioativos desses três isótopos pais e foram apresentados na Seção 4.1. Existem ainda alguns isótopos radioativos naturais que são formados por reações nucleares, como é o caso do carbono-14 (^{14}C), formado a partir de átomos de nitrogênio-14 (^{14}N) e da radiação cósmica proveniente do espaço. Contudo, a grande maioria dos isótopos radioativos conhecida atualmente é artificial, proveniente de reações realizadas em laboratórios. Essas reações muitas vezes são denominadas transmutações. A primeira transmutação reportada na literatura consiste na transformação de nitrogênio em oxigênio devido à colisão do primeiro elemento com partículas α , descrita pela reação: $^{14}_7\text{N} + ^4_2\alpha \rightarrow ^{17}_8\text{O} + ^1_1\text{p}$, a qual ocorreu com a liberação de um próton. Os avanços das descobertas com reações nucleares estavam limitados pela repulsão eletrostática entre as partículas α , carregadas positivamente, e os núcleos, que também possuem cargas positivas. O desenvolvimento de aceleradores de partículas que

produzem partículas com altas energias aumentou as possibilidades de colisão e o avanço nos estudos das reações nucleares. Outro fator importante foi a utilização de nêutrons como partículas para colisão, aproveitando-se de sua carga neutra para eliminar o problema de repulsão eletrostática. Justamente em decorrência da carga neutra do nêutron foi possível descobrir que mesmo nêutrons de baixa energia poderiam ser capturados por núcleos atômicos e gerar outros isótopos com um número de massa a mais que o átomo original, conforme observado para o isótopo fósforo-31 (^{31}P), segundo a reação: $^{31}_{15}\text{P} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{32}_{15}\text{P} + \gamma$. Alguns elementos químicos foram criados artificialmente a partir do isótopo do urânio-238 ($^{238}_{92}\text{U}$) e são denominados elementos transurânicos. Entre os produtos estão o netúnio-239 ($^{239}_{93}\text{Np}$) e o plutônio-239 ($^{239}_{94}\text{Pu}$), gerados a partir das sequências de reações:



Pesquise mais

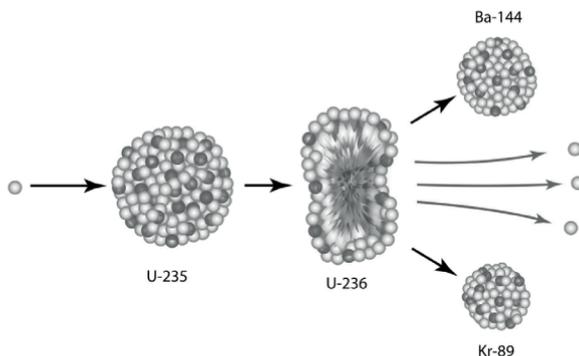
A pesquisa na área de energia nuclear é uma fronteira do desenvolvimento. O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) contribui para aumentar esse conhecimento na sociedade brasileira. Acesse o website do IPEN e informe-se mais sobre essas áreas de pesquisa. Disponível em: <https://www.ipen.br/portal_por/portal/produtos_home.php?secao_id=748>. Acesso em: 21 ago. 2017.

Fissão nuclear

A fissão nuclear, como o próprio nome diz, é a divisão de um átomo em outros dois, que ocorre pela instabilidade de um núcleo atômico após ser bombardeado por nêutrons. A energia contida nos núcleos atômicos é enorme e a fissão desse núcleo libera uma quantidade muito grande de energia. Uma das principais descobertas científicas do século XX foi a fissão do núcleo de urânio-235. Conforme visto na Seção 4.1, o urânio-235 é um isótopo radioativo conhecido como isótopo pai de uma série de decaimentos radioativos. Contudo, apresenta uma outra característica importante, ele é capaz de incorporar um nêutron em seu núcleo, segundo a reação: $^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{236}_{92}\text{U}$. O isótopo gerado urânio-236 ($^{236}_{92}\text{U}$) tem

um núcleo muito instável e se divide em outros dois elementos, liberando na divisão nêutrons que são iniciadores de um novo ciclo de fissão, proporcionando uma reação em cadeia. Uma enorme quantidade de energia é liberada pela reação, a qual é descrita como: ${}^{236}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{141}_{56}\text{Ba} + {}^{92}_{36}\text{Kr} + 3\,{}^1_0\text{n}$. A Figura 4.10 traz uma representação gráfica de como ocorre a fissão.

Figura 4.10 | Representação da fissão nuclear do urânio-235



Fonte: <https://futureoflife.org/wp-content/uploads/2016/01/fission_North_korea.jpg?x56934>. Acesso em: 27 set. 2017.

Os nêutrons gerados pelo processo de fissão nuclear possuem alta energia e podem ser reabsorvidos por outros átomos de urânio-235, de maneira que a reação de fissão ocorre em um processo denominado reação em cadeia. Essa reação em cadeia possui três etapas gerais. A primeira delas é denominada **iniciação** e consiste na absorção de um único nêutron por um único átomo de urânio-235, que se torna o isótopo instável urânio-236. A segunda etapa é conhecida como **propagação** e é responsável pelo aumento de átomos de urânio que sofrem fissão nuclear. Esse aumento se deve ao fato de que cada reação de fissão libera três nêutrons que iniciam três novas reações. No segundo ciclo de reações serão liberados nove nêutrons. No terceiro ciclo serão liberados 27 nêutrons, e assim por diante. A última etapa da reação de fissão nuclear é chamada de **terminação** e ocorre quando se esgotam os átomos de urânio-235 da amostra ou quando se possibilita que os nêutrons gerados escapem da amostra sem serem absorvidos por um núcleo de urânio-235. A energia gerada é tão grande que para ser aproveitada pelos seres humanos em usinas nucleares necessita ter as etapas de propagação e terminação controladas, limitando o

número de nêutrons que são gerados. Para que isso seja possível, placas de cádmio ($^{112}_{48}\text{Cd}$) são utilizadas em reatores nucleares com a finalidade de absorver os nêutrons gerados pela reação de fissão do urânio-235. Dessa maneira, a quantidade de barras de cádmio define o número de nêutrons que estará disponível para seguir a reação em cadeia e, conseqüentemente, a quantidade de energia que deverá ser produzida. Nem todos os núcleos são físeis, ou seja, apresentam a característica de se dividirem quando estão em uma situação de instabilidade. A maioria dos núcleos instáveis alcança a estabilidade por meio de decaimentos radioativos. Um outro isótopo radioativo que apresenta como característica a fissão nuclear é o plutônio-239 ($^{239}_{94}\text{Pu}$). Contudo, esse isótopo ocorre na natureza em quantidades muito pequenas e, para ser aplicado na obtenção de energia a partir da fissão de seu núcleo, é necessário sintetizá-lo em laboratório por meio da reação nuclear iniciada pelo isótopo mais abundante do urânio ($^{238}_{92}\text{U}$), conforme comentado anteriormente. Mesmo o urânio-235 não pode ser utilizado para a geração de energia na sua quantidade obtida naturalmente. As amostras de urânio contêm cerca de 0,72% de urânio-235, sendo esse isótopo o único físsil, portanto a amostra de urânio precisa ser enriquecida em termos de concentração de urânio-235 para ser utilizada como fonte de energia. A quantidade de urânio-235 precisa estar entre 3 e 5% para que a reação de fissão nuclear possa ocorrer. O urânio enriquecido em relação ao isótopo $^{235}_{92}\text{U}$ também é empregado na fabricação de bombas nucleares, embora a quantidade do isótopo físsil precise ser superior a 80%. Esse é um dos motivos pelos quais poucos países investem no desenvolvimento de tecnologia para o enriquecimento do urânio. Além da necessidade de alta tecnologia para a utilização das células nucleares compostas por urânio enriquecido, o emprego de energia nuclear tem uma outra preocupação, pois os isótopos gerados também são radioativos e necessitam ser mantidos fora de contato com os seres vivos, tornando-se uma grande preocupação ambiental.



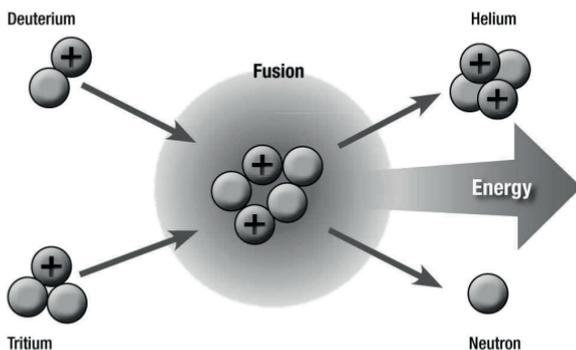
Pesquise mais

Você pode utilizar o simulador para aprender um pouco mais sobre reações nucleares. Mesmo em inglês, o uso do simulador é bastante intuitivo. Disponível em: <<https://phet.colorado.edu/en/simulation/legacy/nuclear-fission>>. Acesso em: 21 ago. 2017.

Fusão nuclear

Uma reação de fusão nuclear consiste na combinação de dois ou mais núcleos atômicos pequenos para formar um núcleo maior. A reação de fusão nuclear mais conhecida é a combinação de um núcleo de deutério (${}^2_1\text{H}$) com um núcleo de trítio (${}^3_1\text{H}$), ambos isótopos do hidrogênio (${}^1_1\text{H}$), para formar o núcleo de hélio (${}^4_2\text{He}$) e um nêutron, segundo a reação: ${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$. A Figura 4.11 mostra um esquema de como essa combinação acontece.

Figura 4.11 | Fusão nuclear do deutério e trítio



Fonte: <<https://www.extremetech.com/wp-content/uploads/2017/06/nuclear-fusion.jpg>>. Acesso em: 27 set. 2017.

A quantidade de energia gerada por essa reação é muito grande, sendo que é ela a responsável pela existência de vida na Terra. Isso porque é exatamente essa reação que ocorre no sol, sendo a responsável pela energia gerada por esse astro. Esse tipo de reação não ocorre espontaneamente em outros lugares porque necessita de altíssimas temperaturas. Nas condições presentes no sol, por exemplo, a matéria não se encontra na forma de átomos ou moléculas, mas sim na forma de plasma composto por núcleos e elétrons não ligados entre si. A obtenção de energia a partir da fusão nuclear ainda não é viável, pois as condições necessárias para que a reação ocorra são muito diferentes das que alcançamos normalmente. A temperatura necessária para a fusão do deutério e do trítio, por exemplo, é de 10^8 K ou superior.



Refleta

Se a reação que ocorre no sol é a fusão do deutério e do trítio, liberando núcleos de hélio, nêutrons e energia, quais tipos de radiações eletromagnéticas você espera que estejam contidos nessa energia? Essa quantidade de energia seria suficiente para destruir a vida na Terra se não houvesse algum tipo de proteção?



Exemplificando

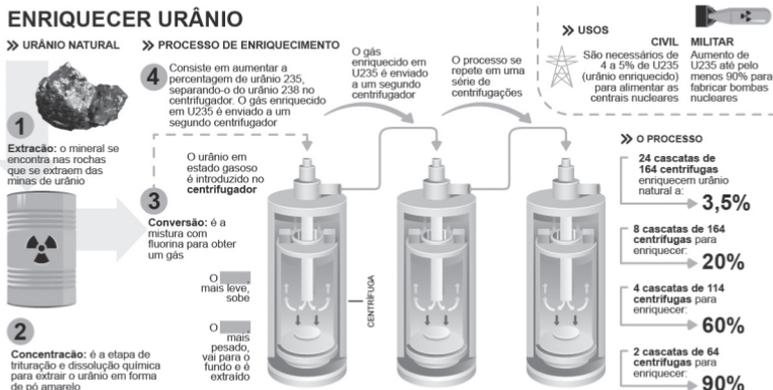
Considerando a reação de fissão do plutônio-239 (${}_{94}^{239}\text{Pu} + {}_0^1n \rightarrow {}_{54}^{143}\text{Xe} + {}_{38}^{90}\text{Sr} + 3{}_0^1n + 4{}_2^4\alpha$), quantas partículas alfa são liberadas após 10 ciclos de reações?

Como a reação ocorre em cadeia, a progressão geométrica para 10 ciclos é: 1, 3, 9, 27, 81, 243, 729, 2.187, 6.561, 19.683. Como em cada ciclo uma partícula alfa é liberada, o total liberado em 10 ciclos será a soma de toda a progressão geométrica, ou seja, 29.524 partículas.

Sem medo de errar

Você foi designado para elaborar um projeto de utilização de urânio não enriquecido por uma usina nuclear geradora de energia elétrica, contudo, o urânio não enriquecido contém 99,3% do isótopo urânio-238 (${}_{92}^{238}\text{U}$). Esse isótopo, por sua vez, não é físsil e não pode ser empregado diretamente para a geração de energia elétrica. A primeira alternativa é propor que a própria usina realize o processo de enriquecimento. No entanto, esse processo demanda um enorme investimento em termos de infraestrutura, pois uma grande quantidade de centrífugas especiais precisa ser comprada e instalada para que o processo de aumento de concentração do isótopo ${}_{92}^{235}\text{U}$ seja realizado. A Figura 4.12 traz várias informações muito úteis a respeito do processo de enriquecimento do urânio, bem como as concentrações necessárias para cada tipo de aplicação.

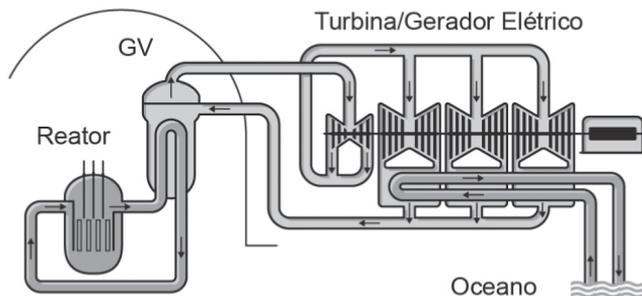
Figura 4.12 | Esquema de enriquecimento do urânio



Fonte: <http://4.bp.blogspot.com/-1OL-AAQjEY/UNYR2SgEDKI/AAAAAAAAAhuA/t08u6a5F6zo/s1600/foto_09032010200644.jpg>. Acesso em: 13 ago. 2017.

Essa proposta é rejeitada pela usina, uma vez que não existe o investimento financeiro necessário, tampouco o espaço físico adequado para a implementação de uma linha de enriquecimento de urânio. Você parte então para a elaboração de uma nova proposta. O seu ponto de partida se baseia no fato de que o urânio-238 não é um núcleo físsil, mas você precisa transformá-lo em um. A fissão nuclear é de extrema importância, pois a energia liberada é utilizada nos reatores nucleares, que promovem a evaporação da água em vapor de alta energia, o qual é utilizado para movimentar as várias turbinas onde a energia elétrica é gerada. Embora do ponto de vista radioativo o produto da fissão precise ser armazenado com muito cuidado para que não contamine o meio ambiente, esse tipo de usina libera na atmosfera apenas vapor de água, sendo considerada uma energia não poluente. A Figura 4.13 mostra a representação de uma usina nuclear.

Figura 4.13 | Reator nuclear, turbinas e a geração de energia em uma usina nuclear



Fonte: <<http://www.fem.unicamp.br/~em313/paginas/nuclear/nuclear.htm>>. Acesso em: 13 ago. 2017.

A maneira que você encontrou de transformar o urânio-238 em um núcleo físsil foi por meio de reações nucleares artificiais. Ao ser bombardeado por um nêutron, o isótopo de urânio-238 se transforma em urânio-239 (${}^{239}_{92}\text{U}$), que por decaimento beta é transformado em netúnio-239 (${}^{239}_{93}\text{Np}$), o qual sofre um segundo decaimento beta se transformando em plutônio-239 (${}^{239}_{94}\text{Pu}$), segundo as reações: ${}^{238}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{239}_{92}\text{U}$; ${}^{239}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{239}_{93}\text{Np} + {}^0_{-1}\beta$ e ${}^{239}_{93}\text{Np} \rightarrow {}^{239}_{94}\text{Pu} + {}^0_{-1}\beta$. O plutônio gerado, assim que bombardeado por um nêutron, vai se fissionar segundo a reação: ${}^{239}_{94}\text{Pu} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{143}_{54}\text{Xe} + {}^{90}_{38}\text{Sr} + 3{}^1_0\text{n} + 2{}^4_2\alpha$. Dessa forma, a grande quantidade de urânio comprada pela usina pode ser empregada para a geração de energia elétrica sem a necessidade de grandes investimentos em novas tecnologias e infraestrutura. A sua proposta foi muito bem aceita pela diretoria da usina e, mais uma vez, os seus conhecimentos químicos foram empregados na solução de um problema industrial.

Avançando na prática

Quantos anos isso tem?

Descrição da situação-problema

A curiosidade humana sempre nos leva a querer saber muitas coisas a respeito do nosso passado. Satisfatoriamente, a ciência nos ajuda a desvendar alguns enigmas a respeito de acontecimentos de passados muito distantes. Esse é o caso da datação por radioisótopos, que permite que saibamos a idade de múmias muito antigas, por exemplo. Imagine que você trabalhe como químico com especialidade em datação isotópica em um laboratório de química nuclear. Constantemente, a empresa recebe várias amostras de tecidos e fósseis para serem datados. Normalmente, são utilizados os decaimentos radioativos de carbono-14 para realizar as datações. Desta vez, a amostra recebida foi uma faca muito rudimentar, que foi encabada com um pedaço polido de rocha identificada previamente pelos geólogos como sendo uma rocha vulcânica. A amostra não contém matéria orgânica suficiente para ser datada utilizando o isótopo ${}^{14}\text{C}$. Como você fará para realizar a datação desse objeto?

Resolução da situação-problema

A utilização do isótopo carbono-14 (^{14}C) só é possível em fósseis e materiais preservados, que de alguma maneira ainda possuam uma pequena quantidade de matéria orgânica. Isso se deve ao fato de que o ^{14}C é incorporado nas amostras ainda em vida, através do ciclo do carbono. As amostras que não possuem matéria orgânica não são datadas por esse isótopo, contudo existem outros isótopos radioativos que podem ser empregados na datação radioativa. Entre os mais comuns estão o potássio-40 (^{40}K), o urânio-235 (^{235}U) e o urânio-238 (^{238}U). Por se tratar de uma lâmina com uma empunhadura feita de uma rocha vulcânica, a melhor opção a ser empregada para essa datação é o isótopo potássio-40 (^{40}K). Isso se deve ao fato de que as rochas vulcânicas possuem naturalmente o elemento potássio. Ao realizar a datação, você descobriu que a faca possui cerca de 5500 anos, sendo uma das primeiras armas de ferro a serem encontradas até o momento.

Faça valer a pena

1. A atividade de uma amostra (A) permite que saibamos sobre a velocidade de decaimento nuclear. Ela está relacionada ao número de desintegrações observadas em uma determinada unidade de tempo.

Sobre a atividade de uma amostra, podemos dizer que:

- a) Está relacionada com a natureza do átomo apenas.
- b) Compostos radioativos apresentam sempre atividade próximo a zero.
- c) É proporcional ao número de átomos radioativos presentes na amostra.
- d) Não está relacionada com a massa de amostra.
- e) Só é medida quando partículas alfa e beta são emitidas simultaneamente.

2. "A meia-vida de um elemento radioativo é o intervalo de tempo em que uma amostra deste elemento se reduz à metade. Este intervalo de tempo também é chamado de período de semidesintegração" (ALMEIDA, [s.d.], [s.p.]). Um determinado átomo possui uma atividade inicial (A_0) para partículas α de $3,5 \times 10^4$ desintegrações por minuto (dps). Após cinco dias sua atividade é de $1,8 \times 10^4$ dps. Assinale a alternativa que contém o tempo de meia-vida desse átomo.

- a) -0,132 dias.
- b) 5,25 dias.
- c) -5,25 dias.
- d) 0,132 dias.
- e) 3,3 dias.

3. “Diversos países e organizações condenaram o teste nuclear com uma bomba de hidrogênio realizado pela Coreia do Norte na madrugada deste domingo (3). Eles repudiaram a nova violação das múltiplas resoluções da ONU e exigiram o fim dos programas nuclear e balístico do país” (G1, 2017, [s.p.]).

Assinale a alternativa correta sobre bombas de hidrogênio.

- a) As bombas de hidrogênio funcionam pela fissão do deutério e do trítio.
- b) As bombas de hidrogênio funcionam com o processo de fissão nuclear.
- c) As bombas de hidrogênio consistem no decaimento radioativo do hidrogênio.
- d) Nas bombas de hidrogênio ocorre a fusão entre deutério e trítio.
- e) A energia de uma bomba de hidrogênio é menor que a de uma bomba de fissão nuclear.

Seção 4.3

Aplicações de química nuclear

Diálogo aberto

Caro aluno, você já deve ter se deparado, ainda que sem o seu conhecimento, com alguém que teve de fazer algum exame médico que utiliza energia proveniente de radiação emanada por decaimento de isótopos radioativos. Exames médicos, esterilização de alimentos e até a própria energia elétrica que pode ser gerada por meio de fissão nuclear são processos que estão envolvidos com a liberação de diferentes tipos de radiação. Trabalhar com esses isótopos radioativos requer domínio a respeito do tipo de radiação que surge, sobre como se manter seguro e como empregar essa radiação para uma aplicação adequada. Para aplicar esse conhecimento, consideraremos a situação em que você foi contratado por uma empresa de química nuclear que atua no ramo de isótopos radioativos naturais e sintéticos. As suas atribuições dentro da empresa são de assessorar as empresas parceiras, clientes atuais e em potencial nas escolhas de isótopos adequados para a finalidade proposta da empresa, obtendo a radiação de interesse. Em uma dessas empresas ocorreu um acidente no transporte de cápsulas contendo material radioativo, fabricado para aplicação em medicina nuclear. Você foi designado para avaliar e classificar a gravidade do acidente, determinando os níveis de radiação no local e os possíveis isótopos radioativos que poderiam estar livres no ambiente. O acidente ocorreu durante o transporte de um trem de cápsulas contendo, separadamente, cobalto-60 (^{60}Co) e césio-137 (^{137}Cs). Por algum motivo, o vagão contendo as cápsulas tombou e não se sabe se elas permaneceram fechadas ou se foram rompidas. Você deverá ir até o local do acidente, medir a quantidade de radioatividade no local e certificar a segurança dos trabalhadores para que a carga possa ser removida. Além disso, é de sua responsabilidade identificar, caso tenha ocorrido vazamento de material radioativo, qual dos isótopos está livre no ambiente, ou se ambos estão. Quais unidades de medida podem ser utilizadas para radiação? Em que nível a radiação é inofensiva para a saúde?

Para resolver esse problema, você precisará contar com os seus conhecimentos a respeito de segurança relacionada com radiação, níveis de radiação e os danos que são causados por ela, além de metodologias que já foram apresentadas na primeira unidade deste material para a identificação de metais. Boa sorte!

Não pode faltar

Saúde e segurança ligadas à radiação

A nossa vida se desenvolve em um mundo onde a radiação está diariamente presente. Dentro de uma ótica mais popular, é comum ouvirmos que as radiações presentes no nosso dia a dia são provenientes de aparelhos celulares, micro-ondas, televisores, entre outros eletrodomésticos. Na realidade, esses equipamentos eletrônicos contribuem para que haja formas de radiações manipuladas por nós, humanos, no nosso cotidiano. Entretanto, considerando o conhecimento que você adquiriu até esse momento, já é sabido que o universo é naturalmente repleto de diferentes formas de radiações. Do ponto de vista de segurança para a saúde de plantas, animais e seres humanos, é importante que você saiba a forma de radiação em questão e a quantidade dessa radiação que está sendo recebida pelos indivíduos em um determinado local. Existem diversas unidades de medidas utilizadas para classificar a radioatividade em níveis e doses. A medida do grau de radioatividade, por exemplo, está relacionada com a quantidade de decaimentos que ocorrem por segundo, mas não trazem informações a respeito da energia da radiação. Existem duas unidades de medidas utilizadas para aferir o grau de radioatividade, sendo elas o **curies** (Ci), utilizada apenas nos Estados Unidos, sendo que $1Ci$ corresponde a $3,7 \times 10^{10} dps$ (desintegrações por segundo) e o **becquerel** (Bq), medida adotada pelo Sistema Internacional de Unidades (SI), no qual $1Bq$ corresponde a $1dps$. Contudo, é necessário saber a quantidade de energia que um determinado tecido biológico é capaz de absorver para que se possa avaliar os possíveis danos causados. Para aferir a quantidade de energia absorvida por tecidos vivos, também existem duas unidades de medida. Uma delas é o **rad**, uma abreviatura derivada da expressão "dose de radiação absorvida" e escrita em inglês como *radiation absorbed dose*, correspondendo a $0,01 J \cdot kg^{-1}$ (joule) de energia absorvida por quilograma de tecido. Embora muito utilizada, essa unidade de

medida não é empregada pelo SI, sendo que o **gray** (Gy) é a unidade equivalente, em que $1Gy \cdot kg^{-1}$ corresponde a $1J$ por quilograma de tecido. Adicionalmente, é necessário que você considere que cada tipo de radiação interage de maneira diferente com a matéria e, portanto, causará danos diferentes aos tecidos. Um paralelo pode ser traçado considerando-se que as partículas α não são capazes de atravessar a camada externa da pele humana, enquanto as partículas γ atravessam com facilidade o corpo todo. Nesse contexto, as partículas γ causam mais danos. Contudo, se as partículas ionizantes forem geradas dentro do organismo, elas causarão entre 10 e 20 vezes mais danos que as partículas γ . Um fator de qualidade foi estipulado para definir a extensão dos danos causados pelas diferentes radiações, sendo que esse fator é 1 para as partículas β e γ , 5 para prótons e nêutrons de baixa energia e 20 para prótons, nêutrons e partículas α de alta energia. A unidade que quantifica esse dano biológico é a **rem**, uma abreviatura do termo "homem equivalente Röntgen", escrito em inglês *röntgen equivalent in man* e correspondente ao produto da quantidade de energia absorvida em rads e do fator de qualidade para a radiação em questão. As exposições à radiação normalmente são expressas em milirem (**mrem**), mas a unidade de medida do SI é o **sievert** (Sv), obtido pela multiplicação da dose em grays pelo fator de qualidade. A maior parte da radiação para a qual estamos expostos é natural, proveniente do espaço e de isótopos radioativos naturais, e não pode ser evitada. O restante da radiação que acomete nossas vidas é proveniente de reações nucleares artificiais, derivadas de testes de artefatos nucleares e de procedimentos médicos com radiação. A Tabela 4.1 apresenta a dose média de radioatividade de fundo, ou seja, a radioatividade sentida pelos habitantes individualmente, anual nos Estados Unidos, especificando as diferentes fontes da radiação.

Tabela 4.1 | Exposição anual à radiação de origem natural e artificial medida por indivíduo

	Milirem/ano	Porcentagem
<i>Fontes Naturais</i>		
Radiação cósmica	50,0	25,8
Planeta Terra	47,0	24,2
Materiais de construção	3,0	1,5
Inalado com o ar	5,0	2,6
Elementos encontrados naturalmente no tecido humano	21,0	10,8
Subtotal	126,0	64,9
<i>Fontes medicinais</i>		
Diagnósticos com raios X	50,0	25,8
Radioterapia	10,0	5,2
Diagnósticos internos	1,0	0,5
Subtotal	61,0	31,5
<i>Outras Fontes Artificiais</i>		
Setor de energia nuclear	0,85	0,4
Visores luminosos de relógios, tubos de televisão	2,0	1,0
Resíduos de testes nucleares	4,0	2,1
Subtotal	6,9	3,5
Total	193,9	99,9

Fonte: adaptado de Kotz et al. (2014, p. 1008).



Pesquise mais

A história da radiologia é composta por vários episódios. A descoberta dos raios X foi atribuída a Wilhelm Conrad Röntgen e os fatos que a cercam são muito interessantes. Assista ao vídeo sugerido e se informe sobre esse fator histórico da ciência. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=FWnSibyHVNo>>. Acesso em: 9 set. 2017.

Não é fácil mensurar os danos causados à saúde humana por uma dose de radiação. Os estudos realizados com sobreviventes dos ataques nucleares ocorridos no Japão, durante a Segunda Guerra Mundial, e com sobreviventes do acidente em Chernobyl, na Ucrânia, permitiram que os efeitos da radiação em humanos fossem avaliados,

classificando-os em função da dose de radiação recebida, conforme apresentado na Quadro 4.2.

Quadro 4.2 | Efeito de uma única dose de radiação em humanos

Dose (rem)	Efeito causado
0-20	Nenhum efeito observado
26-50	Pequena diminuição na contagem de células brancas
51-100	Diminuição significativa na contagem de células brancas, lesões
101-200	Perda de cabelo, náusea
201-500	Hemorragia, úlceras, morte em 50% da população
>500	Morte

Fonte: adaptado de Kotz et al. (2014, p. 1008).



Assimile

Existem diferentes unidades de medidas para radiação e cada uma delas mede um parâmetro relacionado com a radiação.

Grau de radioatividade: curies (*Ci*) ou **becquerel** (*Bq*).

Quantidade de energia absorvida por tecido: **rad** ou **gray** (*Gy*).

Quantificação do dano biológico: **rem** ou **sievert** (*Sv*).

Medicina nuclear

A medicina sofreu um avanço muito significativo nas últimas décadas, sendo que parte desse avanço se deve às técnicas de imagem que permitem que os tecidos mais internos do organismo sejam observados de uma maneira não invasiva. Antes disso, apenas uma intervenção cirúrgica poderia auxiliar na avaliação de tecidos e nem todos os órgãos do corpo podiam ser observados. Nesse contexto, a química nuclear proporciona a possibilidade de geração de imagens no interior de corpos e em diferentes tecidos, fazendo o uso de isótopos radioativos. Esses exames de imagem são realizados por equipamentos especialmente construídos e o processo é composto por:

- O tecido a ser observado precisa estar repleto de um determinado isótopo radioativo, de maneira que se faz necessária a administração de algum composto que contenha o isótopo de interesse.

- Um aparato que seja capaz de medir a radiação gerada pelo isótopo radioativo administrado.
- Um computador que coleta todas as informações obtidas pelo detector e transforma esses dados em imagens.

Os equipamentos utilizados para a realização dessas imagens contêm esses três componentes juntos e promovem um escaneamento dos pacientes de maneira a gerar a imagem de interesse, observando como está o tecido em questão. A Figura 4.14 traz uma fotografia de um equipamento utilizado para a geração de imagens de pacientes utilizando isótopos radioativos.

Figura 4.14 | Aparelho de SPECT/CT que obtém imagem tridimensional



Fonte: <<https://goo.gl/xQ19Ji>>. Acesso em: 27 set. 2017.

A escolha do isótopo radioativo a ser empregado depende de qual tecido do corpo se deseja observar. É importante que o tecido potencialmente doente absorva mais o radioisótopo do que o tecido saudável. Somente assim, ocorrerá uma geração de imagem contrastante, sendo possível que os tecidos sejam diferenciados. O Quadro 4.3 contém os isótopos radioativos mais comumente utilizados em exames de obtenção de imagens médicas, mostrando os seus tempos de meia-vida e os tecidos aos quais eles são geralmente administrados. O mais utilizado entre eles é o tecnécio-99m (^{99m}Tc), administrado em mais de 85% dos exames de obtenção de imagens médicas realizados. A letra m significa que o átomo está com o seu núcleo no estado excitado, sendo que ao retornar para o estado fundamental libera a radiação γ , a qual é detectada e é a responsável pela imagem gerada.

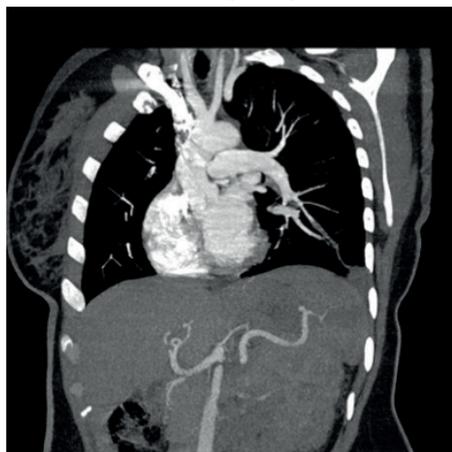
Tabela 4.3 | Isótopos radioativos utilizados em obtenção de imagens para diagnósticos médicos

Radioisótopo	Meia-vida (h)	Tecido observado
^{99m}Tc - tecnécio	6,0	Tireoide, cérebro, rins
^{201}Tl - tálio	73,0	Coração
^{123}I - iodo	13,2	Tireoide
^{67}Ga - gálio	78,2	Vários tumores e abscessos
^{18}F - flúor	1,8	Cérebro, locais de atividades metabólicas

Fonte: adaptado de Kotz et al. (2014, p. 1010).

Esses não são os únicos isótopos radioativos aplicados em exames de obtenção de imagem, pois o isótopo oxigênio-15 (^{15}O) é amplamente aplicado em exames de tomografia de emissão de pósitron (TEP). Esse isótopo percorre toda a corrente sanguínea e o cérebro, permitindo fazer um mapeamento das veias do organismo. Um exemplo disso é o exame realizado em pacientes com tromboembolia pulmonar, no qual são geradas imagens dos pulmões mostrando o seu fluxo sanguíneo. A Figura 4.15 exemplifica como esse tipo de imagem é e o que pode ser observado.

Figura 4.15 | Imagem de TEP mostrando o plano paracoronal de um pulmão humano



Fonte: <<http://bioimagem.blogspot.com.br/2010/05/tromboembolismo-pulmonar.html>>. Acesso em: 19 ago. 2017.



Pesquise mais

O exame de tomografia de emissão de pósitron (TEP) é um excelente exemplo de como isótopos radioativos podem ser empregados para a finalidade de gerar imagens de tecidos humanos *in vivo*. Assista ao vídeo sugerido e veja como esse exame é realizado e como funciona a vascularização dos pulmões. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=ZXcjaGORFHM>>. Acesso em: 9 set. 2017.

Não é somente para a realização de imagens diagnósticas que a radiação é utilizada na medicina, os raios γ também são aplicados em pacientes com câncer, na região onde se encontra o tumor, para destruir as células doentes. Contudo, esse tipo de radiação possui alta penetração e acaba causando danos ao tecido saudável nas imediações dos tumores. Para a geração dos raios γ é utilizada uma fonte de cobalto-60 (^{60}Co). Uma alternativa para reduzir o dano nos tecidos é utilizar o boro-10 (^{10}B) como captor de nêutrons dentro do próprio tumor. Ao capturar um nêutron, o isótopo se torna ^{11}B , que sofre fissão em átomos de lítio e partículas α . Embora essas partículas causem mais danos do que a radiação γ , a sua baixa penetração em tecidos permite que apenas os tecidos do tumor sejam afetados.



Refleta

Após todo o conhecimento adquirido a respeito de química nuclear, você acha plausível utilizar essa tecnologia para a obtenção de energia elétrica? Quais vantagens ou danos essa aplicação poderia causar? Quais medidas devem ser tomadas para que essa tecnologia seja amplamente utilizada?

Um outro avanço importante em química nuclear é o desenvolvimento de métodos analíticos que permitem estimar volumes líquidos sem ter que medi-los diretamente. Isso é uma boa explicação para realizar a estimativa do volume sanguíneo de um corpo humano, por exemplo. Essa metodologia analítica consiste em adicionar um isótopo radioativo no sangue e recolher uma alíquota de sangue após aguardar tempo suficiente para que o isótopo se espalhe pelo corpo. A medida da radioatividade da alíquota traz informação a respeito de quanto o isótopo foi diluído. Com cálculos simples de diluição, é possível chegar ao valor do volume de sangue no corpo.



Exemplificando

É possível determinar a quantidade de sangue em um humano adulto aplicando-se 1,00 mL de solução contendo $0,240 \mu\text{Ci}$ de trítio na corrente sanguínea. Após determinado tempo, para que o isótopo radioativo se dissipe pelo organismo, 1,00 mL de sangue é retirado e a medida do grau de radioatividade fornece o valor de $4,3 \times 10^{-5} \mu\text{Ci/mL}$. Aplicando uma equação simples de diluição e considerando o grau de radiação semelhante à concentração da amostra, temos: $C_1V_1 = C_2V_2$, que substituindo fica: $0,240 \cdot 1 = 4,3 \times 10^{-5} \cdot x$ e, portanto, o volume de sangue no corpo é de $x = 5,58 \text{ L}$.

Ciência dos alimentos

No mundo moderno possuímos diversas técnicas de preservação de alimentos, tais como a refrigeração, a pasteurização, os aditivos químicos e as embalagens que protegem os alimentos. No entanto, não são todos os lugares do mundo em que essas técnicas podem ser aplicadas para a conservação dos alimentos. Uma alternativa é utilizar uma dose muito pequena de radiação, como os raios γ , que inibem o crescimento de microrganismos tais como bactérias, fungos, entre outros. As fontes de radiação normalmente usadas são cobalto-60 (^{60}Co) e césio-137 (^{137}Cs). A incidência de radiação na faixa de 1 a 5 mega rad mata qualquer ser vivo e se o alimento estiver lacrado, ele vai estar adequado para o consumo indefinidamente. Embora ainda haja muita resistência da população frente a essa metodologia de esterilização dos alimentos, ela proporciona menos modificações nos alimentos do que outras formas de esterilização. Países como Canadá, México e boa parte dos países da Europa já utilizam esse tipo de irradiação em alimentos. Nos Estados Unidos esse procedimento é controlado pelo FDA (sigla para o termo em inglês "*Food and Drug Administration*"), sendo que a aprovação seguiu o histórico apresentado na Quadro 4.4.

Quadro 4.4 | Aprovação para a irradiação de alimentos nos Estados Unidos

1963	FDA* aprovou a irradiação para o controle de insetos em trigo e farinhas.
1964	FDA* aprovou a irradiação para inibir o brotamento em batatas brancas.
1985	FDA* aprovou a irradiação em doses específicas para o controle de infecção por <i>Trichinella spiralis</i> de carne do porco.
1986	FDA* aprovou a irradiação em doses específicas para retardar a maturação, inibir o crescimento e desinfetar alimentos, incluindo vegetais e especiarias.
1992	USDA** aprovou a irradiação de aves domésticas para controle de infecção por <i>Salmonella</i> e bactérias.
1997	FDA* permitiu o uso da radiação ionizante para tratar carnes refrigeradas, congeladas e outros derivados de carnes.

* Agência americana *Food and Drug Administration*.

** Departamento de agricultura americano *United States Department of Agriculture*.

Fonte: adaptado de Kotz et al. (2014, 1014).

Sem medo de errar

Na qualidade de assessor técnico especializado em isótopos radioativos, você foi designado para avaliar a gravidade de um acidente de trem que transportava cápsulas de cobalto-60 e céσιο-137 utilizadas para a realização de exames diagnósticos de imagem em medicina nuclear. Para acessar o local e medir a radiação, você necessita de vestimentas especiais que são capazes de protegê-lo com relação às possíveis radiações presentes. A primeira coisa a se atentar são as formas de radiação que podem ser encontradas no local. Para descobrir isso, você precisa se informar a respeito da forma de decaimento dos dois isótopos radioativos que estão em questão. A equação para o decaimento do cobalto-60 é descrita por: ${}^{60}_{27}\text{Co} \rightarrow {}^{60}_{28}\text{Ni} + {}^0_{-1}\beta + \gamma$, portanto as radiações envolvidas para este isótopo são ${}^0_{-1}\beta$ e γ . Para o isótopo céσιο-137, a reação de decaimento ocorre em duas etapas. A primeira delas, ${}^{137}_{55}\text{Cs} \rightarrow {}^{137}_{56}\text{Ba} + {}^0_{-1}\beta$, libera uma partícula ${}^0_{-1}\beta$, contudo, o produto da reação bário-137 está em estado excitado e sofre mais um decaimento, segundo a reação: ${}^{137}_{56}\text{Ba} \rightarrow {}^{137}_{56}\text{Ba} + \gamma$, resultando na eliminação de um raio γ . Você utilizou um medidor de radiação capaz de medir as duas formas de radiação encontradas, segundo o modelo apresentado na Figura 4.16 e obteve um resultado de 20 mrem/hr. Embora essa radiação não seja suficiente para causar dano a um ser humano instantaneamente, a exposição por muito tempo faria com que as pessoas presentes

começassem a sentir os efeitos da radiação. Portanto, o ambiente do acidente precisa ser isolado para garantir a segurança da população. O tempo estipulado de isolamento do local dependerá do tempo de meia-vida do isótopo radioativo envolvido.

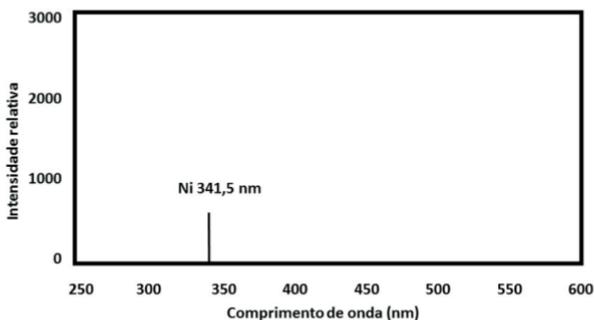
Figura 4.16 | Medidor de radiação ionizante



Fonte: <<http://www.omettoequipamentos.com.br/produtos/detalhes/id/332/produto/geiger-muller-multifuncao-se-international-digilert-200/>>. Acesso em: 23 ago. 2017.

O tempo de meia-vida do cobalto-60 é de aproximadamente cinco anos, o que significa que se apenas esse isótopo estiver presente 20 anos de isolamento do local reduzirá a quantidade de átomos radioativos para 6%, de maneira que o medidor de radiação marcaria um mrem/hr. Esse valor é considerado seguro e o local poderia ser reabilitado. Caso tenha ocorrido vazamento de césio-137, cuja meia-vida é de 30 anos, o isolamento do local para que se obtivesse o mesmo grau de radiação é de 120 anos. Para descobrir isso, você realizou um espectro de absorção atômica que identificou níquel na amostra, conforme mostrado na Figura 4.17.

Figura 4.17 | Espectro de absorção atômica de uma amostra coletada em um local de acidente nuclear



Fonte: elaborada pelo autor.

A presença de níquel e a ausência de bário mostram que apenas as cápsulas de cobalto-60 se romperam, liberando o isótopo radioativo para o meio. O máximo de material radioativo encontrado no local precisa ser removido, respeitando todos os protocolos de segurança. Em seguida, a área precisa ser isolada e você estipula que 20 anos de isolamento da área sejam suficientes para que os isótopos decaiam e a radiação diminua para níveis aceitáveis para a população.

Avançando na prática

Refeição espacial

Descrição da situação-problema

As viagens espaciais demandam um longo tempo fora do planeta Terra e, portanto, uma quantidade muito grande de alimento deve ser levada. Uma alternativa para a conservação desses alimentos é levá-los desidratados, para que não se deteriorem. Contudo, a saúde dos tripulantes fica muito debilitada, uma vez que esses alimentos não são palatáveis e o seu consumo acaba sendo baixo demais. Como alternativa, em uma das viagens os tripulantes levaram, além dos alimentos desidratados, um kit de alimentos pasteurizados e embalados com precisão para ver se a estabilidade se mantinha. Após um mês de viagem esses alimentos começaram a se deteriorar, mesmo sendo mantidos em uma câmara sem oxigênio. Você, como químico especialista em conservação de alimentos de uma empresa que fornece comida para a agência espacial, foi designado para resolver esse problema e propor alguma alternativa para que os tripulantes de naves espaciais tivessem alimentos de melhor qualidade e que durassem mais tempo.

Resolução da situação-problema

A pasteurização e a embalagem garantem uma melhor manutenção dos alimentos, somados ao fato de que esses alimentos são mantidos na ausência de oxigênio, pois a maioria dos microrganismos não consegue se desenvolver, isso aumenta a durabilidade dos alimentos. Contudo, alguns microrganismos anaeróbios podem sobreviver ao processo de pasteurização e se desenvolver nos alimentos, provocando a sua deterioração. Esse processo funciona muito bem, mas o seu prazo de validade não é condizente com as necessidades de tripulantes que passam meses ou até mais tempo no espaço.

Para solucionar isso, você propõe a esterilização dos alimentos por incidência de raios γ (uma radiação ionizante). Essa metodologia permite que absolutamente todos os seres vivos presentes nos alimentos sejam eliminados. Uma única dose de 500 rem é suficiente para que todos os microrganismos morram e nenhum resíduo de radiação fique no alimento. Após esterilizado, o alimento embalado durará muito mais tempo, e os tripulantes espaciais poderão se alimentar com maior qualidade.

Faça valer a pena

1. “A radioatividade tem larga aplicação em nossa sociedade; portanto, na medicina não poderia ser diferente. A forma de radiação mais conhecida em diagnósticos médicos é a radiografia dos ossos através do uso de raios X” (FOGAÇA, [s.d.], [s.p.]).

Os raios γ são aplicados:

- a) Somente em exames de imagem.
- b) Em pacientes terminais, devido a efeitos colaterais.
- c) No tratamento de hipotireoidismo.
- d) Em exames de imagem e em tratamento de radioterapia para o câncer.
- e) Para exames de imagem e no tratamento de hipotireoidismo.

2. Um outro avanço importante em química nuclear é o desenvolvimento de métodos analíticos que permitem estimar volumes líquidos sem ter que medi-los diretamente. Isso é uma boa explicação para realizar a estimativa do volume sanguíneo de um corpo humano, por exemplo. Essa metodologia analítica consiste em adicionar um isótopo radioativo no sangue e recolher uma alíquota de sangue após aguardar tempo suficiente para que o isótopo se espalhe pelo corpo.

Em um animal de pequeno porte foi adicionado 1,00 mL de solução contendo 0,02 μCi de trítio na corrente sanguínea. Após determinado tempo, para que o isótopo radioativo se dissipe pelo organismo, 1,00 mL de sangue foi retirado e a medida do grau de radioatividade fornece o valor de $1,3 \times 10^{-5} \mu Ci / mL$. Assinale a alternativa que traz o volume de sangue desse animal.

- a) 1540 L
- b) 10 L.
- c) 6,5 L.
- d) 0,064 L.
- e) 1,54 L.

3. Existem duas unidades de medidas utilizadas para aferir o grau de radioatividade, sendo elas o **curies** (*Ci*) e o **becquerel** (*Bq*).

Assinale a alternativa que contém corretamente a relação entre as unidades *Ci*, *Bq* e dps.

- a) $1 Ci = 10 \text{ dps}$, $1 Bq = 1 \text{ dps}$.
- b) $Ci = 3,7 \times 10^{10} \text{ dps}$, $1 Ci = 1 Bq$.
- c) $Bq = 3,7 \times 10^{10} Ci$, $1 Ci = 1 \text{ dps}$.
- d) $Ci = 3,7 \times 10^{10} Bq$, $1 Bq = 1 \text{ dps}$.
- e) $Bq = 3,7 \times 10^{10} \text{ dps} = 1 Ci$.

Referências

ALMEIDA, F. B. de. Meia-Vida. **Brasil Escola**. Disponível em: <<http://brasilecola.uol.com.br/fisica/meiavida.htm>>. Acesso em: 27 set. 2017.

FOGAÇA, J. R. V. **Aplicação da radioatividade na medicina**. Disponível em: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/aplicacao-radioatividade-na-medicina.htm>>. Acesso em: 27 set. 2017

G1. No Brasil, 99% do urânio é usado para gerar eletricidade; saiba mais. **G1**, 18 maio 2010. Disponível em: <<http://g1.globo.com/ciencia-e-saude/noticia/2010/05/no-brasil-99-do-uranio-eusado-para-gerar-eletricidade-saiba-mais.html>>. Acesso em: 27 set. 2017.

_____. **Comunidade internacional condena Coreia do Norte por teste com bomba de hidrogênio**. G1, 3 set. 2017. Disponível em: <<https://g1.globo.com/mundo/noticia/comunidade-internacional-condena-coreia-do-norte-por-teste-com-bomba-dehidrogenio.ghtml>>. Acesso em: 27 set. 2017.

KOTZ, J. C. et al. **Química geral e reações químicas**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014. 2 v..

ISBN 978-85-522-0278-3



9 788552 202783 >