

DOCTOR
MEDICAL
MEDICINE
NURSE
MALE NURSE
ICU
EMERGENCY ROOM

Química Inorgânica

Química Inorgânica

Hipassia Marcondes de Moura

© 2018 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 e de Educação Básica

Mário Ghio Júnior

Conselho Acadêmico

Ana Lucia Jankovic Barduchi

Camila Cardoso Rotella

Danielly Nunes Andrade Noé

Grasiele Aparecida Lourenço

Isabel Cristina Chagas Barbin

Lidiane Cristina Vivaldini Olo

Thatiane Cristina dos Santos de Carvalho Ribeiro

Revisão Técnica

Éder Cicero Adão Simêncio

Marcos Antonio Santana Andrade Junior

Editorial

Camila Cardoso Rotella (Diretora)

Lidiane Cristina Vivaldini Olo (Gerente)

Elmir Carvalho da Silva (Coordenador)

Leticia Bento Pieroni (Coordenadora)

Renata Jéssica Galdino (Coordenadora)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Moura, Hipassia Marcondes de
M929q Química inorgânica / Hipassia Marcondes de Moura. –
Londrina : Editora e Distribuidora Educacional S.A., 2018.
208 p.

ISBN 978-85-522-0694-1

1. Química. I. Moura, Hipassia Marcondes de. II. Título.

CDD 540

Thamiris Mantovani CRB-8/9491

2018
Editora e Distribuidora Educacional S.A.
Avenida Paris, 675 – Parque Residencial João Piza
CEP: 86041-100 – Londrina – PR
e-mail: editora.educacional@kroton.com.br
Homepage: <http://www.kroton.com.br/>

Sumário

Unidade 1 O hidrogênio, teorias ácido-base e transferência de elétrons	7
Seção 1.1 - O hidrogênio	9
Seção 1.2 - Muito além da teoria ácido-base de Arrhenius	23
Seção 1.3 - Reações de transferência de elétrons	38
Unidade 2 Metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição	55
Seção 2.1 - Metais alcalinos	57
Seção 2.2 - Metais alcalinos terrosos	71
Seção 2.3 - Metais de transição	85
Unidade 3 Os elementos do bloco p	101
Seção 3.1 - Os elementos do grupo 13	103
Seção 3.2 - Elementos dos grupos 14 e 15	119
Seção 3.3 - Elementos dos grupos 16 e 17	134
Unidade 4 Elementos do grupo 18, o bloco f e os compostos de coordenação	153
Seção 4.1 - Elementos do grupo 18	155
Seção 4.2 - Elementos do bloco f	171
Seção 4.3 - Compostos de coordenação	187

Palavras do autor

Bem-vindo ao mundo da química inorgânica, querido aluno!

Este mundo é localizado aqui mesmo neste planeta que habitamos, a Terra. Sua infinidade de elementos químicos que se combinam das mais diferentes formas para gerar os inúmeros materiais que estão presentes em nossa vida serão estudados aqui. A química inorgânica está presente desde o alimento servido à sua mesa até a informação que chega às suas mãos via internet.

Neste curso, você será estimulado a olhar ao seu redor com uma visão científica. Além de conhecer a fundo os elementos que constituem nosso planeta, você será capaz de compreender os conceitos fundamentais da química inorgânica por trás desses eventos. Ainda, você conseguirá estabelecer relações entre estruturas e propriedades de substâncias inorgânicas que são aplicadas na indústria, assim como aquelas que permeiam sua vida, como aqueles elementos presentes na tela do seu smartphone. Ao final do curso, esperamos que você tenha adquirido não somente conhecimento e habilidades científicas, mas também aprimore seu raciocínio lógico e crítico para a solução de problemas.

Durante nossa imersão no mundo da química inorgânica, desvendaremos a tabela periódica em todos os seus aspectos: desde a obtenção dos elementos que nela estão organizados até suas aplicações tecnológicas finais. Iniciaremos com o mais simples dos elementos, o hidrogênio, cuja extensão de sua química está longe de ser trivial. Na Unidade 1, abordaremos o hidrogênio, as teorias ácido-base e as reações de transferência de elétrons. Compreendido o princípio das reações redox, poderemos nos aprofundar no conhecimento dos metais da Unidade 2: os metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição. Na Unidade 3, veremos os elementos que são associados ao bloco p e por último, na Unidade 4, estudaremos os elementos do grupo 18, o bloco f e os compostos de coordenação. Ao chegarmos ao último tópico, esperamos que você se sinta capaz de conectar os conhecimentos adquiridos ao longo dessa viagem no mundo da química inorgânica.

O produto final dessa obra é o seu conhecimento em química inorgânica. Para que essa construção ocorra de maneira muito frutífera,

precisamos que você se permita envolver com os conceitos que permeiam o desenvolvimento de cada classe de material que nos cerca, por cada cor atrativa que chega aos nossos olhos, por cada novo aparelho eletrônico moderno e ultrafino que é lançado. Cada conceito demanda muita dedicação e curiosidade da sua parte para ser compreendido. Esse resultado só pode ser obtido com muito estudo autônomo e muita discussão em sala de aula com colegas e professores.

Você já se imaginou, por exemplo, inventor de novos dispositivos para produzir energia limpa e eficiente? Ou ainda, de dispositivos eletrônicos inteligentes? Os fundamentos científicos você encontrará aqui. Por isso, explore os materiais extras indicados e os professores.

O hidrogênio, teorias ácido-base e transferência de elétrons

Convite ao estudo

Você já deve ter percebido o custo de se manter um veículo quando o assunto é abastecê-lo. Como poderíamos contornar a oscilação de seu preço no mercado? Haveriam outras maneiras de movimentar seu carro sem usar gasolina ou etanol, por exemplo? Você encheu o tanque do seu veículo, desceu à praia para relaxar e se esticou na areia. Céu aberto e sol brilhando, você começa a se perguntar o que faz essa estrela brilhar tanto. Haveria alguma maneira de aproveitar ou mimetizar essa energia? Que elementos químicos você proporia? Que reações poderiam ser usadas como ferramenta para obter uma nova fonte energética? Essas questões norteiam os tópicos que estudaremos nesta seção.

O hidrogênio é apontado como o combustível do futuro, dada a produção de energia limpa e altamente energética. Algumas metodologias estão sendo desenvolvidas para sua obtenção, isto inclui eletrólise da água e reforma de hidrocarbonetos, por exemplo. Para entender esses processos, precisaremos de um bom embasamento sobre as características e propriedades do hidrogênio. Entender as funções ácido-base que este elemento se envolve, assim como as reações redox que participa fará com que você obtenha respostas interessantes sobre as indagações iniciais. Conhecer e compreender os conceitos fundamentais da química inorgânica envolvendo o hidrogênio aprimorará seu raciocínio crítico e sua performance na busca de solução de problemas.

Na verdade, não só você se pergunta sobre a infinitude do nosso universo e gostaria de encontrar novas fontes energéticas. Diversas comunidades científicas no mundo também estão preocupadas com este tópico. Pela primeira vez na história de

um país em desenvolvimento, foi lançado um projeto-piloto usando gás hidrogênio como combustível para a movimentação de automóveis. Inicialmente, 5% de H_2 serão misturados em Gás Natural Veicular (GNV) para uso em veículos de quatro rodas. A porcentagem de H_2 aumentará gradualmente para atingir o nível ótimo. Imagine que você trabalhe em um centro de pesquisas, desenvolvimento e regulamentação de energias renováveis.

Você é o cientista responsável pelo desenvolvimento de novas fontes energéticas e tem que mostrar à sua equipe a viabilidade do uso das fontes energéticas que propõe. Quais conceitos você deverá aplicar para explicar o funcionamento dos sistemas que propõe? Quais reações esse sistema passa para gerar energia? Quais os demais produtos dessas reações? Seriam produtos inofensivos ao meio ambiente? Caso esse sistema falhe, quais problemas poderiam acontecer? Seria possível expandir esse sistema para outros veículos?

Seção 1.1

O hidrogênio

Diálogo aberto

O hidrogênio foi o primeiro elemento criado no espaço após o Big Bang e é o primeiro elemento na Tabela Periódica na química moderna. Após sua descoberta no século XVIII como um gás inflamável, várias tecnologias importantes para a produção e uso de hidrogênio vêm sendo desenvolvidas. Você, aluno, talvez ainda não tivesse nascido, mas foi na década de 1960 que o hidrogênio começou a ganhar destaque devido ao desenvolvimento das viagens espaciais, que dependiam fortemente do hidrogênio como uma fonte de energia, e na década de 1970 como consequência da crise do preço da energia e do petróleo, quando a pesquisa começou pela busca de fontes de energia alternativas. Ainda, as questões em torno da sustentabilidade, da proteção climática e ambiental começaram a ter uma influência crescente na política de abastecimento de energia. Isso provocou um novo interesse no hidrogênio como uma opção de energia limpa e sustentável.

Por isso, nesta seção, aprenderemos aspectos fundamentais a respeito do hidrogênio. Nesta seção, você aprenderá sobre o hidrogênio, sua abundância, reatividade e propriedades, assim como sua aplicação tecnológica. Imagine que você, futuramente, trabalhe em um centro de pesquisa que produz gás hidrogênio a partir da água. Você gostaria de usar essa fonte de hidrogênio para movimentar os veículos no projeto que propõe e pode ser solicitado para mostrar para a equipe como faria esse processo. Como você produziria o gás hidrogênio? Como ocorreria o funcionamento do veículo? Quais reações estariam envolvidas? Nesta seção, você obterá as ferramentas para responder essas questões e muito mais. Além dos aspectos em torno da obtenção e propriedades do hidrogênio, veremos que o hidrogênio tem um conteúdo de energia muito alto, o que permite que esse gás desempenhe um papel de destaque como fonte de energia. Ainda, veremos como ele pode ser obtido a partir de matrizes limpas como a água e também como poderia ser armazenado usando hidretos.

1. O hidrogênio

O Hidrogênio (representado por H) é o elemento mais abundante no universo, cerca de 9 entre 10 átomos no universo são estimados de ser hidrogênio. Este elemento também é o terceiro elemento mais abundante na Terra, principalmente como componente da água, correspondendo ao terceiro mais abundante elemento depois de oxigênio e silício, e a ~15% de todos os átomos encontrados na Terra (CLEAVES II, 2011). Essa é uma das razões que esse elemento tem sido investigado como uma fonte de energia interessante. O hidrogênio possui a estrutura mais simples entre todos os elementos até hoje encontrados na natureza. Na forma atômica, ele consiste de um próton e um elétron. No entanto, na forma elementar, ele existe como uma molécula diatômica (H_2). Esse elemento forma mais moléculas do que qualquer outro elemento. Você sabia que a preocupação global relacionada à energia pode ser superada em grande parte pelo uso de hidrogênio como fonte de energia? De fato, Hidrogênio é de grande interesse e importância industrial, como veremos ao longo desta seção.

1.1 O hidrogênio na história

Esse elemento foi observado pela primeira vez em 1671 por Robert Boyle, durante um experimento com ferro e ácidos. No entanto, foi somente em 1766 que foi reconhecido como elemento pelo químico inglês Henry Cavendish, e recebeu o nome de hidrogênio pelo francês Antoine Lavoisier, que vem do grego "hydro" e "genesis" que significa 'aquele que forma água'.

1.2 O hidrogênio na Tabela Periódica

O hidrogênio é o primeiro elemento da Tabela Periódica. No entanto, sua posição na tabela foi discutida por muito tempo entre cientistas como você, aluno. Os elementos na Tabela Periódica estão organizados de acordo com suas configurações eletrônicas.

O hidrogênio possui configuração $1s^1$. Essa configuração eletrônica é semelhante às configurações eletrônicas de metais alcalinos (ns^1), que pertencem ao primeiro grupo da Tabela Periódica. Por outro lado, assim como os halogênios (Grupo 17 da Tabela Periódica cuja

configuração é ns^2np^5), a configuração eletrônica do hidrogênio é limitada a um elétron a menos que a do gás nobre hélio (He, $1s^2$). O hidrogênio, portanto, tem semelhança com metais alcalinos, que perdem um elétron para formar íons positivos, bem como com halogêneos, que ganham um elétron para formar íon negativo.

Como metais alcalinos, o hidrogênio forma óxidos, halogenetos e sulfetos. No entanto, ao contrário dos metais alcalinos, possui uma entalpia de ionização muito alta e não possui características metálicas em condições normais. De fato, em termos de energia de ionização (ΔH), o hidrogênio se assemelha mais a halogêneos, ΔH de Li é 520 kJ/mol, F é 1680 kJ/mol enquanto que o do H é 1312 kJ/mol. Como halogênios, ele forma uma molécula diatômica, combina elementos para formar hidretos e um grande número de compostos covalentes. A perda do elétron nos átomos de hidrogênio resulta no núcleo (H^+) de tamanho de $\sim 1,510$ pm. Isto é extremamente pequeno em comparação com os tamanhos atômicos e iônicos e outros elementos entre 50 e 200 pm. Como consequência, H^+ não existe livremente e está sempre associado a outros átomos ou moléculas. Agora, caro aluno, como alocar o hidrogênio na Tabela Periódica? Dado seu comportamento único, é bastante pertinente ser colocado separadamente na tabela periódica.

1.3. Os isótopos do hidrogênio

O hidrogênio possui três isótopos: prótio (1_1H), deutério (2_1H ou D) e trítio (3_1H ou T). Você imagina como esses isótopos diferem um do outro?

Esses isótopos diferem-se um do outro em relação ao número de nêutrons. O hidrogênio ordinário, o prótio, não tem os nêutrons, o deutério (também conhecido como hidrogênio pesado) tem um e o trítio possui dois nêutrons no núcleo. Você sabia que no ano de 1934, um cientista americano, Harold C. Urey, obteve o Prêmio Nobel pela descoberta do deutério e por conseguir isolar a água pesada (D_2O)?

A forma predominante desse elemento é 1_1H . O hidrogênio terrestre contém 0,0156% de deutério principalmente na forma de HD. A concentração de trítio é de cerca de um átomo por 1018 átomos de prótio. Destes isótopos, apenas o trítio é radioativo e

emite partículas β de baixa energia. Isso faz do trítio um excelente candidato para uso como combustível em reatores nucleares.

Uma vez que os isótopos têm a mesma configuração eletrônica, eles têm quase as mesmas propriedades químicas. A única diferença está em suas reações, principalmente devido à sua diferente entalpia de dissociação de ligação (Tabela 1). No entanto, nas propriedades físicas, estes isótopos diferem consideravelmente devido às suas grandes diferenças de massa.

Tabela 1.1 | Propriedades do H_2 , D_2 e T_2

Propriedade	1_1H	2_1H	3_1H
Abundância relativa (%)	99,985	0,016	10^{-18}
Massa atômica (g/mol)	1,008	2,014	3,016
Ponto de fusão (°C)	-259	-254	-252
Ponto de ebulição (°C)	-253	-249	-248
Densidade (g/L)	0,09	0,18	0,27
Entalpia de fusão (kJ/mol)	0,117	0,197	0,250
Entalpia de vaporização (kJ/mol)	0,904	1,24	1,39
Distância internuclear (pm)	74,14	74,14	-
Bond energy (kJ/mol)	435,9	443,4	446,9

Fonte: Springer (2017, p. 28).

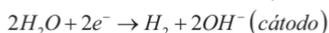
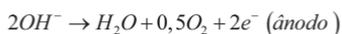
2. Ocorrência, extração e aplicação do hidrogênio

H_2 é a substância mais abundante do universo (70% da massa total do universo) e é o principal gás da atmosfera solar. Os planetas gigantes Júpiter e Saturno, por exemplo, são constituídos basicamente de hidrogênio. No entanto, devido à sua natureza leve, é muito menos abundante (0,15% em massa) na atmosfera terrestre. É claro que, na forma combinada, constitui 15,4% da crosta terrestre e dos oceanos. Na forma combinada, além da água, ocorre em tecidos vegetais e animais, carboidratos, proteínas, hidretos, incluindo hidrocarbonetos e muitos outros compostos.

O hidrogênio ocorre no universo de duas maneiras. Uma delas em estrelas como o nosso Sol. A maioria das estrelas usam hidrogênio como combustível para produção de energia através de um processo de fusão que você deve se lembrar de química

nuclear. Outra maneira, como ocorre na Terra, o hidrogênio pode ser encontrado primariamente na forma de água. Esta última forma torna o elemento viável de ser manufaturado.

Uma forma de produzir hidrogênio é através da eletrólise da água. Essa metodologia ainda não é a mais empregada devido à baixa eficiência energética obtida. Quando se precisa de uma fonte de hidrogênio puro, como na indústria alimentícia de margarinas, utiliza-se a técnica de hidrólise da água. Essas células eletrolíticas, em geral, são constituídas de dois eletrodos separados por uma membrana impermeável a gases e imersos em uma solução eletrolítica de hidróxido de potássio para aumentar a condutividade. A reação de eletrólise inicia-se ao aplicar um potencial elétrico. O oxigênio é gerado no ânodo (eletrodo positivo) e o hidrogênio no cátodo (eletrodo negativo):



Esse método de geração de hidrogênio aplicado em células a combustível não envolve a combustão de derivados fósseis para geração de energia. Pelo contrário, tem como subproduto a água, tornando essa tecnologia uma alternativa viável para geração de energia renovável. Muitos estudos têm sido desenvolvidos nesse campo, na tentativa de melhorar o desempenho dessa tecnologia assim como na criação de novos dispositivos e catalisadores para essa reação.

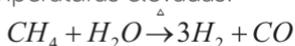


Pesquise mais

Você sabia que atualmente existe um sistema conhecido por *water-split*? Esse método é capaz de produzir hidrogênio a partir da água utilizando luz solar, mimetizando a fotossíntese. Acesse o link a seguir. Disponível em: <<https://www.nature.com/nmat/journal/v16/n6/full/nmat4876.html>>. Acesso em: 19 set. 2017.

Enquanto sistemas bastante eficientes para obtenção de H_2 a partir de água estão em desenvolvimento, a metodologia mais importante industrialmente para a produção de hidrogênio é através de processos petroquímicos. A reação de reforma de metano ou outras frações mais

leves do petróleo ocorre na presença de vapor de água. O hidrogênio produzido advém parcialmente do hidrocarboneto e parte da água, em temperaturas elevadas:



Cerca de 80% da produção de hidrogênio usado na indústria (como o craqueamento de hidrocarbonetos nas refinarias) é produzido por essa via petroquímica de reforma de metano.



Pesquise mais

Veja mais detalhes e aspectos fundamentais da aplicação da técnica de obtenção de hidrogênio como coproduto da indústria do petróleo: *Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação energética e custo de avaliação*. Flavio E. da Cruz, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da USP, 2010. Páginas 27-35. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3150/tde-17082010-123008/en.php>>. Acesso em: 9 out. 2017.

3. Propriedades e reatividade do hidrogênio (H₂)

O hidrogênio é obtido como um gás incolor e inodoro. Sua densidade é a menor comparada a de outros elementos da Tabela Periódica (Tabela 1.1), aproximadamente 14 vezes mais leve que o ar que respiramos, cuja densidade é de 1,29 g/L.

O hidrogênio passa de gás para líquido em temperaturas de -253 °C e de líquido para sólido próximo a -259 °C (Tabela 1.1). Esse sólido é pouco solúvel em água, álcool e poucos outros solventes. Você sabia que o hidrogênio pode ser metálico em altas pressões? Ele foi encontrado dessa forma em Júpiter!



Pesquise mais

As pesquisas com hidrogênio são tão importantes e atuais que recentemente a obtenção em laboratório do hidrogênio sólido foi divulgado. Isso pode vir a ser um grande marco no desenvolvimento de dispositivos e tanques para veículos movidos a hidrogênio.

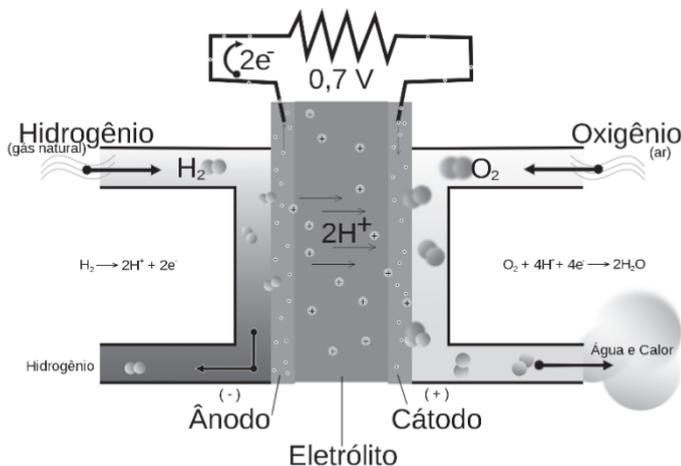
Saiba mais no site a seguir, disponível em: <<http://revistagalileu.globo.com/Ciencia/noticia/2017/01/cientistas-criam-hidrogenio-metalico-que-pode-revolucionar-tecnologia.html>>. Acesso em: 19 set. 2017.



Qual é a composição dos vários planetas que compõem nosso sistema solar? Seria possível vida em um planeta cuja atmosfera fosse abundante em gás hidrogênio? Como são descobertas as estrelas? Que elemento pode ser acompanhado para medir a idade de uma estrela?

O hidrogênio pode ser muito reativo em presença de oxigênio. O H_2 inflama em presença de ar ou oxigênio para produzir água como produto se a mistura dos gases sofrerem ignição por faísca ou chama. Essa reação é altamente energética (a variação da entalpia padrão de formação da água é de -244 kJ/mol). Se aproveitada adequadamente pode vir a ser empregada como combustível em nossos carros do futuro (Figura 1.1).

Figura 1.1 | Funcionamento de uma célula a combustível $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$



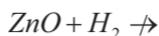
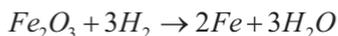
Fonte: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fuel_cell_PT.svg>. Acesso em: 28 ago. 2017.

O hidrogênio também se combina prontamente com outros não metais como enxofre, fósforo e os halogêneos. Podemos organizar a reatividade do H_2 em função da sua habilidade de deslocar óxidos metálicos (Figura 1.2), por exemplo:

1. Se H é mais reativo que um metal, ele desloca o oxigênio do óxido metálico, reduzindo o óxido metálico para o metal: hidrogênio (H_2) + óxido metálico \rightarrow metal + água.

2. Se o hidrogênio não puder remover o oxigênio do óxido metálico, H_2 é menos reativo que o metal.

Por exemplo, hidrogênio pode reduzir óxido de ferro II (Fe_2O_3) a ferro (Fe) e água, porém, H_2 não pode reagir com óxido de zinco (ZnO), formando Zn metálico e água.

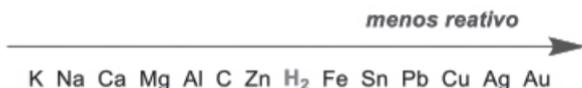


Assimile

Vamos fixar melhor a reatividade do H_2 frente a outros elementos? A Figura 1.2 a seguir, te ajudará a determinar a habilidade do H_2 em deslocar o metal da sua forma de óxido. Qual

reação deve ocorrer: H_2 e Na_2O ou H_2 e Ag_2O ?

Figura 1.2 | Escala de reatividade dos elementos durante a redução do óxido metálico por hidrogênio



Fonte: elaborada pelo autor.

O tamanho do raio de um átomo de hidrogênio é de 0,0371 nm, sendo o menor de todos os elementos até então descobertos. Por causa de seu tamanho pequeno, esses átomos podem ficar muito próximos um do outro, formando fortes ligações covalentes. Como resultado, a dissociação dessa ligação demanda muita energia (da ordem de 435 kJ/mol) e a temperatura ambiente tende a não ser reativa. No entanto, se uma pequena faísca for acesa, uma fração das moléculas de H_2 se dissociam, gerando calor. O calor gerado por essa dissociação é suficiente para desencadear o mesmo processo nas demais moléculas e dar início a um grande incêndio ou explosão.

4. Hidretos: definição e nomenclatura de hidretos

Hidretos possuem caráter nucleófilo, representado por H^- , podendo atuar como um agente redutor ou como uma base. Nas próximas unidades, discutiremos em detalhes esse caráter ácido-base

peculiar do H. Neste momento, nos atentaremos à habilidade que os compostos contendo hidrogênio ligado a metais têm em liberar H^- . A ligação nos compostos hidretos é bastante peculiar. Enquanto alguns hidretos atuam como bases ou agentes redutores, outros atuam como doares de hidrogênio e atuam como ácidos de Brønsted. Hidretos também podem ser utilizados para remover traços de água de solventes orgânicos e, recentemente, vêm sendo empregados na área de armazenamento de energia para armazenamento de H_2 em carros elétricos movidos a esse gás.

O hidrogênio, sob certas condições de reação, combina com quase todos os elementos, exceto gases nobres, para formar compostos binários, chamados hidretos. Se 'E' é o símbolo de um elemento, então o hidreto pode ser expresso como EH_n (por exemplo, MgH_2) ou E_mH_n (por exemplo, B_2H_6).

Os hidretos são classificados em três categorias:

1. Hidretos iônicos.
2. Hidretos covalentes ou moleculares.
3. Hidretos metálicos.

Os hidretos iônicos são compostos estequiométricos formados com a maioria dos elementos do bloco s que possuem caráter altamente eletropositivos. Os hidretos iônicos são cristalinos, não voláteis e não condutores no estado sólido. No entanto, quando fundidos conduzem eletricidade e em eletrólise liberam H_2 no ânodo. Hidretos iônicos reagem violentamente com água ,produzindo gás hidrogênio:



O hidrogênio forma compostos moleculares com a maioria dos elementos do bloco p, como veremos nas seções futuras. Os exemplos mais familiares são CH, NH, H, O e HF. Por conveniência, compostos hidrogenados de não metais também foram considerados como hidretos. Os hidretos moleculares são ainda classificados de acordo com o número relativo de elétrons e ligações em sua estrutura de Lewis, podendo ser deficiente ou rico em elétrons. Um hidreto deficiente em elétrons, como o nome sugere, possui poucos elétrons para escrever sua estrutura de Lewis convencional. Diborana (B_2H_6) é um exemplo. Na verdade, todos os elementos do Grupo 13 formarão compostos deficientes em elétrons. O que você esperaria de seu comportamento

então? Eles atuam como aceptores de elétrons, isto é, como ácidos de Lewis. Os hidretos ricos em elétrons, no entanto, se comportam como bases de Lewis, ou seja, doadores de elétrons. Veremos detalhes deste comportamento ácido-base de Lewis futuramente.

Para nomear os compostos de hidretos, você deve se atentar ao elemento a que o hidreto está ligado, por exemplo, um hidreto de boro (BH_3) é conhecido por borana.



Exemplificando

Como ficariam os nomes dos hidretos dos demais elementos?

Metais alcalinos e alcalinos terrosos: hidreto de (nome do metal)

Alumínio (AlH_3): alana

Tálio (TlH_3): talana

Você conseguiria imaginar mais alguns hidretos?

Os hidretos metálicos, por sua vez, são formados por muitos elementos do bloco d e f. No entanto, os metais dos grupos 7, 8 e 9 não formam hidretos, exceto quando na forma de ligas, que serão abordadas futuramente neste curso. Os hidretos metálicos conduzem calor e eletricidade, embora não tão eficientemente quanto os metais em si. Ao contrário dos hidretos iônicos, eles são quase sempre não estequiométricos, sendo deficientes em hidrogênio, como, $LaH_{2,87}$, $NiH_{0,6-0,7}$ e $ZrH_{1,3-1,75}$.

Estudos recentes mostram que a propriedade de absorção de hidrogênio em metais de transição é amplamente utilizada em reações catalíticas e de hidrogenação para a preparação de grande quantidade de compostos. Alguns dos metais (por exemplo, Pd e Pt) podem acomodar um volume muito grande de hidrogênio e, portanto, podem ser usados como meios de armazenamento desse gás. O paládio (Pd), por exemplo, pode absorver hidrogênio em 900 vezes seu volume e por isso é conhecido como "esponja de hidrogênio". Essa propriedade tem alto potencial de armazenamento de hidrogênio e fonte de energia.

Sem medo de errar

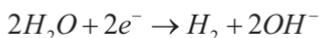
Reforçaremos nosso aprendizado e racionalizaremos uma solução inteligente e lógica para a situação-problema em que você está inserido. O centro de pesquisa em que você trabalha produz H_2 a partir da redução da água. Você gostaria de usar esse hidrogênio produzido para movimentar os veículos no projeto que propõe e deve mostrar para a equipe como faria esse processo. Como extrairia o hidrogênio? Como ocorreria o funcionamento do veículo? Quais reações estariam envolvidas?

Figura 1.3 | Veículo sendo abastecido com H_2



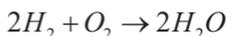
Fonte: <<http://static6.businessinsider.com/image/561191739dd7cc0f008bf2b5-1200/the-toyota-mirai-can-drive-for-312-miles-before-needing-a-refuel-and-reaches-a-top-speed-of-111-miles-per-hour.jpg>>. Acesso em: 19 set. 2017.

Agora que você possui uma boa bagagem de conhecimento a respeito do elemento hidrogênio, assim como de algumas de suas reações, você pode propor o uso de água para geração de hidrogênio através da seguinte reação:



Você agora é capaz de explicar o funcionamento do motor dos veículos com energia limpa através da reação entre hidrogênio e oxigênio. Se feita sob rigorosas condições de controle, é possível gerar energia elétrica e calor. O funcionamento do sistema veicular pode ser explicado do seguinte modo: se tivermos à disposição um metal, este pode ajudar a acelerar a reação desejada. Quando o gás hidrogênio atinge esse catalisador, ele é capaz de quebrar a molécula do gás H_2

em prótons, H^+ , e elétrons. O H^+ positivo é atraído para o terminal negativo. Os elétrons migram para o polo positivo. Essa migração leva à geração de energia elétrica que movimentaria o motor. No terminal negativo, os prótons e os elétrons se combinam com o oxigênio e formam água que sai na forma de vapor, além de liberação de energia.



Alguns cuidados devem ser tomados: o gás hidrogênio é inflamável e, por isso, deve ser acomodado em um tanque resistente.

Avançando na prática

Obtenção de metais puros e transporte de gases

Descrição da situação-problema

Imagine que você trabalhe em uma mineradora que tem obtido muitos óxidos de diferentes metais, entre eles, cobre, estanho, chumbo e zinco. Seria de grande valia obter produtos de maior valor comercial agregado do que simplesmente exportar esses óxidos. Qual estratégia de síntese você poderia sugerir? Quais metais puros seriam obtidos? Recentemente, uma carreta contendo uma substância química sofreu um acidente em uma estrada paulista e acabou ocasionando o ferimento de dezenas de pessoas que ali trafegavam. Imagine que esse caminhão fosse da sua empresa, transportando o gás que é utilizado para a obtenção dos metais puros, e atingisse um poste com fios da rede elétrica. A faísca elétrica gerada sobre o veículo o levou à explosão. Como você explicaria o fenômeno da explosão?

Resolução da situação-problema

Como você conhece a reatividade do hidrogênio frente a alguns metais, você poderia propor a purificação desses metais. Para obter o metal puro, pode-se passar gás hidrogênio sobre o óxido do metal de interesse, se o hidrogênio for mais reativo que o metal, o gás deslocará o oxigênio, e o metal é obtido na sua forma metálica pura. Dada a reatividade desses metais, pode-se obter cobre, chumbo e estanho por esse processo. O gás que o caminhão poderia estar transportando é

o hidrogênio. Dado o pequeno raio do átomo de hidrogênio, esses átomos podem ficar muito próximos um do outro, formando fortes ligações covalentes. Como resultado, a dissociação dessa ligação demanda muita energia (da ordem de 435 kJ/mol) e pode ser iniciada se uma faísca for acesa, uma fração das moléculas de H_2 se dissociam, gerando calor. O calor gerado por essa dissociação é suficiente para desencadear o mesmo processo nas demais moléculas e dar início a um grande incêndio ou explosão.

Faça valer a pena

1. Você sabia que a fusão nuclear é responsável pela produção de energia que faz as estrelas brilharem? A fusão nuclear usa alguns isótopos do hidrogênio como reagentes, liberando energia através da perda de massa quando dois núcleos colidem e sua fusão ocorre em altas temperaturas.

Qual o isótopo mais reativo do hidrogênio?

- a) Próton.
- b) Deutério.
- c) Trítio.
- d) Hidreto.
- e) Hidroxila.

2. “O uso do hidrogênio como combustível, provoca, em geral, pouquíssimos impactos ambientais, sendo justamente este o fator que tem promovido os estudos que objetivam uma presença mais significativa deste elemento no consumo de energia de inúmeros países”.

CAPAZ, R. S.; MARVULLE, V. **Arte da tecnologia do hidrogênio** - Review. [s.d.]. Disponível em: <<http://www.proceedings.scielo.br/pdf/agrener/n6v1/017.pdf>>. Acesso em: 30 ago. 2017.

Os autores incitam o uso de hidrogênio como combustível, pois esse gás:

- a) Ao passar por um processo eletroquímico pode gerar energia elétrica e elimina água como produto da reação.
- b) Pode ser obtido diretamente do sol, sendo essa metodologia a mais empregada atualmente.
- c) É um composto muito estável em condições de calor e chama.
- d) Não há outras aplicações tecnológicas para esse gás.
- e) Por ser o elemento mais pesado da Tabela Periódica, pode ser armazenado na forma de combustível sólido.

3. Um elemento mais reativo desloca um elemento menos reativo em uma reação de deslocamento. A obtenção do cobre é uma delas:



Esse processo gera cobre metálico, que pode ser aplicado, por exemplo, na fabricação de materiais elétricos e em ligas metálicas.

Qual alternativa apresenta outros metais que podem ser obtidos por esse método?

- a) Lítio, ouro e estanho.
- b) Magnésio, cálcio e chumbo.
- c) Prata, silício e sódio.
- d) Cálcio, ouro e estanho.
- e) Ouro, prata e ferro.

Seção 1.2

Muito além da teoria ácido-base de Arrhenius

Diálogo aberto

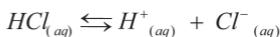
Você já parou para pensar que a ideia de que algumas substâncias são ácidas enquanto outras são bases é quase tão antiga como a química? Que os termos ácido e base ocorrem há muito tempo, ainda nos escritos dos alquimistas medievais? A palavra ácido é derivada do latim *acidus*, que significa azedo. As bases (ou *álcalis*) foram caracterizadas principalmente pela sua capacidade de neutralizar ácidos e formar sais. Apesar dessa natureza imprecisa, inicialmente, essas ideias serviram para correlacionar uma gama considerável de observações e desenvolver teorias que explicam o comportamento dos compostos ácido e básicos que veremos em detalhe nesta seção. Veremos nas páginas seguintes as diferentes teorias ácido-base, como a de Brønsted-Lowry e Lewis, as forças relativas de ácidos e bases, assim como conceitos de dureza e moleza destes compostos. Além do seu interesse teórico, ácidos e bases desempenham um papel importante na química industrial e na vida cotidiana. Por isso é muito importante entendermos as reações químicas que estes compostos participam e como estão presentes no nosso dia a dia. O ácido sulfúrico e o hidróxido de sódio estão entre os produtos fabricados em maiores quantidades pela indústria química e uma grande porcentagem de processos químicos envolvem ácidos ou bases como reagentes ou catalisadores. Quase todos os processos químicos biológicos estão intimamente ligados ao equilíbrio ácido-base na célula ou no organismo como um todo. Ainda, a acidez ou alcalinidade do solo e da água são de grande importância para as plantas ou animais que vivem neles. Tão importante quanto essas aplicações descritas, é entender a química por trás de alguns eventos dentro do seu local de trabalho, por exemplo, e colocar seu raciocínio crítico nesses acontecimentos. Você poderia imaginar que na agência de pesquisa e desenvolvimento em que trabalha, alguns testes vêm sendo feitos com veículos movidos a hidrogênio. Na última etapa, o teste consiste em circular com o veículo sendo dirigido por um humano. Por questões de adaptações, o veículo ainda mantém o sistema convencional de combustíveis fósseis.

Imagine que o sistema usando hidrogênio falhe ainda dentro da oficina fechada e o segundo sistema, que utiliza combustíveis convencionais, seja ativado. Os gases liberados do consumo dos combustíveis fósseis acabam sendo inalados pelo motorista que está preso dentro da garagem. Quais seriam as consequências fisiológicas no organismo humano? Ainda, no caso de ocorrer queima incompleta do combustível do veículo e gerar monóxido de carbono, este gás pode complexar-se com a hemoglobina do sangue do motorista? Quais conceitos de acidez e basicidade poderiam ser usados para explicar tais fenômenos?

Não pode faltar

1. Acidez e basicidade de Brønsted-Lowry e Lewis

A primeira definição química de ácidos e bases foi feita por Svante Arrhenius, como foi vista no curso de Química Geral. Lembre-se de que, segundo a definição de Arrhenius, um ácido é uma substância que produz íons H^+ quando é dissolvido em água e uma base é uma substância que produz íons OH^- quando dissolvida em água. Nesta teoria, um ácido ioniza na água como uma substância iônica e a constante de equilíbrio para a reação é chamada de constante de acidez; o mesmo vale para a base. Relembraremos o caso da ionização do ácido clorídrico ou do hidróxido de sódio em água no modelo de Arrhenius:

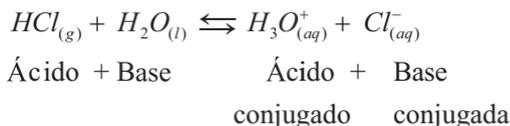


No entanto, a teoria ácido-base de Arrhenius é muito limitada, porque suas definições são restritas ao comportamento na água. Consequentemente, foram desenvolvidas definições mais amplas para essas classes de compostos muito importantes. Nesta seção, examinaremos as teorias de Brønsted-Lowry e Lewis de ácidos e bases. A primeira dessas expansões foi o modelo Brønsted-Lowry.

1.1 Acidez e basicidade de Brønsted-Lowry

No modelo Brønsted-Lowry, um ácido é caracterizado como um doador de prótons (H^+) e uma base como um aceitador de prótons. Se revisarmos as reações que examinamos anteriormente, o caso do

ácido clorídrico, por exemplo, em termos do modelo de ácido-base de Brønsted-Lowry, vemos que o HCl é o doador de prótons, ele distribui H^+ e a água é o aceitador de prótons. Neste esquema, HCl é o ácido e a água é a base:



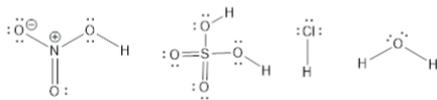
As espécies resultantes são chamadas de ácido conjugado (então H_3O^+ é o ácido conjugado de H_2O), e a base conjugada (Cl^- é a base conjugada de HCl). Isso ocorre porque H_3O^+ poderia (e geralmente faz) doar seu H^+ para outra molécula, na maioria das vezes outra molécula de água, enquanto Cl^- pode aceitar um H^+ .

Poderíamos prever se um composto seria um ácido, uma base, nenhum dos dois ou até mesmo os dois (anfiprótico)? Como já vimos, muitas propriedades dos materiais podem ser previstas considerando sua estrutura molecular. Consideraremos primeiro os ácidos fortes: ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou ácido bromídrico (HBr), por exemplo. Qual característica estrutural essas substâncias têm em comum? De suas fórmulas, é claro que todas elas contêm hidrogênio, mas existem muitos compostos que contêm hidrogênio que não são ácidos. Por exemplo, o metano (CH_4) e outros hidrocarbonetos não são ácidos; eles não doam prótons para outras moléculas. Quando os ácidos são escritos em sua forma normal, pode ser muito difícil ver quaisquer semelhanças, mas se extrairmos as estruturas, surgem algumas semelhanças. Uma característica comum de um ácido de Brønsted é que o próton que é doado está ligado a um átomo altamente eletronegativo, geralmente um oxigênio ou um halogênio (Cl, Br, I).



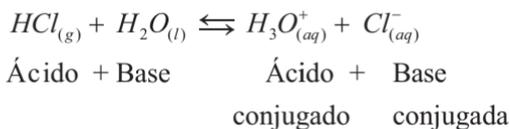
Refleta

Uma vez que você sabe o que procurar é bastante fácil detectar os potencialmente sítios ácidos em uma molécula. A seguir, você poderia identificar os hidrogênios "vulneráveis" de serem doados? Essa é uma habilidade útil que permite que você preveja propriedades de moléculas mais complexas.



Quais são exatamente os motivos pelos quais um hidrogênio covalentemente ligado a um oxigênio (ou um halogênio) é potencialmente ácido?

Consideraremos a ligação O-H, por exemplo. Com base no seu conhecimento sobre moléculas de água, prevemos que essa ligação será polarizada, com uma carga parcial positiva sobre o H e uma negativa parcial no O. Na água, o H também participa de uma ligação de hidrogênio (interação intermolecular) com o oxigênio de outra molécula de água. Acontece que não precisa muita energia para quebrar a ligação O-H original: o H^+ não apenas deixa o ácido, mas forma uma ligação com a molécula de base. De fato, as reações fortes entre ácido e base são tipicamente exotérmicas, o que significa que a nova ligação formada entre o próton (H^+) e a base é mais forte do que a ligação que foi quebrada para liberar o H^+ . Também devemos considerar o que acontece com o oxigênio que fica. Quando o hidrogênio ácido é transferido, ele deixa para trás os elétrons que estavam na ligação, dando ao outro átomo mais elétrons do que começou. As espécies deixadas para trás devem ser estáveis mesmo com os elétrons extras (a carga negativa). No exemplo a seguir, o íon cloreto $Cl^-_{(aq)}$ é liberado quando o próton é transferido e encontramos como um dos produtos da reação.



Assimile

Ácido de Brønsted: um próton ácido deve ser ligado a um átomo eletronegativo, que é oxigênio na maioria dos ácidos que contêm um átomo de oxigênio. Para que um composto do tipo HX seja ácido, ao se quebrar a ligação H-X, devem ser produzidos íons H^+ e X^- apenas se for uma ligação polar. Assim, um átomo de hidrogênio deve ser

covalentemente ligado a um átomo altamente eletronegativo para ser ácido. Fique atento, pois há um grande número de compostos com átomos de hidrogênio ligados covalentemente a átomos que não são muito eletronegativos, mas esses compostos não são ácidos de Brønsted. Por exemplo, as ligações C-H dos hidrocarbonetos não produzem H^+ quando se quebram, então o metano não pode ser um ácido de Brønsted.

Daremos uma olhada em um método igualmente simples para descobrir quais compostos são bases. As primeiras bases que a maioria das pessoas encontram são os hidróxidos metálicos, tais como NaOH, KOH, $MgOH_2$, etc. Quando esses compostos se dissolvem na água, há como produtos os íons metálicos e a base nestes compostos é o hidróxido (OH^-). Outra classe comum de bases são moléculas, como a amônia (NH_3), que contém nitrogênio. Há muitos tipos de tais "bases nitrogenadas", algumas das quais desempenham um papel crítico nos sistemas biológicos. Por exemplo, as "bases" em ácidos nucleicos (DNA e RNA) são básicas porque contêm nitrogênio.

Em outras palavras, uma base de Brønsted-Lowry é qualquer substância que pode aceitar um próton (H^+). A amônia (NH_3) pode receber um H^+ e se tornar o íon amônio NH_4^+ .



Então, qual seria o recurso estrutural comum nas bases? Se um ácido é a espécie com um próton para doar, então a base deve ser capaz de aceitar um próton. Isso significa que a base deve ter um lugar para o qual o próton se ligue, ou seja, deve conter um par de elétrons não ligados (isolados) para o próton se ligar. Em geral, o nitrogênio é um receptor de prótons melhor do que o oxigênio, isto é, é mais básico. A amônia (NH_3) é mais básica do que a água (H_2O), e os compostos orgânicos com nitrogênio são tipicamente mais básicos do que os compostos correspondentes contendo oxigênio estruturalmente análogo.

1.2 Acidez e basicidade de Lewis

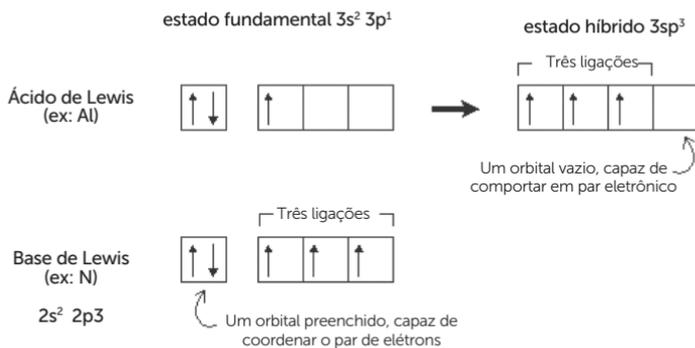
Os químicos usam o modelo de Brønsted-Lowry para qualquer reação em que um próton seja transferido de um átomo para outro. No entanto, existe um modelo ainda mais amplo de química ácido-base que pode ser usado para incorporar reações mesmo quando não há transferência de prótons. Em vez de ver a reação como uma

transferência de prótons, podemos olhar para ela a partir do ponto de vista do par de elétrons, que eventualmente se torna parte da nova ligação (Figura 1.4), ou seja, podemos considerar uma base de Lewis como aquela que faz a doação de um par de elétrons e ácido de Lewis aquele que o recebe para formar uma ligação.

Na Figura 1.4, usaremos o cloreto de alumínio ($AlCl_3$) como exemplo. A configuração eletrônica do alumínio, quando ligado a outros elementos, ainda apresenta um orbital vazio, capaz de aceitar um par de elétrons. Por isso é considerado um ácido de Lewis. Exemplos de ácidos de Lewis: $AlCl_3$, BF_3 , SiF_4 , I_2 etc.

No caso da amônia (NH_3), por exemplo, o nitrogênio apresenta um orbital totalmente preenchido com elétrons capaz de coordenar com um orbital vazio de outro elemento. Por isso é considerado uma base de Lewis. Exemplos de bases de Lewis: CO, NH_3 , OH^- , piridina, benzeno etc.

Figura 1.4 | Orbitais na teoria ácido-base de Lewis



Fonte: <http://www.oocities.org/vienna/choir/9201/teoria_acido_base.htm>. Acesso em: 27 set. 2017.



Assimile

- 1) Um ácido de Lewis é uma substância que tem um orbital vazio que pode usar para compartilhar um par solitário para formar uma ligação.
- 2) Uma base de Lewis é uma substância que tem um par solitário que pode compartilhar uma ligação covalente.

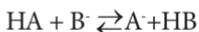


O monóxido de carbono (CO) pode formar complexos com metais, como $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$. O CO é geralmente considerado uma base de Lewis, pois o par de elétrons isolado no carbono é facilmente doado, por exemplo, formando complexos de metal de transição. Embora o oxigênio seja mais eletronegativo do que o carbono, o carbono é mais rico em densidade de elétrons na molécula de CO, pois basicamente tem uma carga negativa formal sobre si. Além disso, os produtos formados pela ligação do carbono aos ácidos de Lewis são muito mais favoráveis que os produtos que seriam formados por ligação ao átomo de oxigênio.



2. Forças relativas de ácidos e bases

A força de um ácido está relacionada à facilidade com que ele doa seu próton para tornar sua base conjugada, e a força de uma base está relacionada à sua capacidade de aceitar um próton para tornar seu ácido conjugado. Um ácido fraco ou base fraca não é completamente ionizado em solução aquosa. Recapitulando o que vimos em química analítica, considere a seguinte reação ácido-base:



Se A^- é uma base forte, então deve se ligar a um próton fortemente quando ele forma HA. Se o seu próton está fortemente ligado a A^- , então o HA deve ser um ácido fraco. O que você pode concluir, então, é que a força de uma base varia inversamente com a força do seu ácido conjugado, isto é, os ácidos fortes possuem bases conjugadas fracas e vice-versa.

Imaginaremos por outro lado. Se HA é o mais forte dos dois ácidos, então A^- deve ser o mais fraco das duas bases devido à relação inversa entre os ácidos-bases conjugados. Isso significa que o ácido mais forte está sempre no mesmo lado da equação química da base mais forte. Da mesma forma, o ácido e a base mais fracos também estão no mesmo lado da equação.

Se compararmos a tendência de basicidade para uma variedade de compostos simples em toda a Tabela Periódica, verificaremos que a basicidade diminui de $NH_3 > H_2O > HF$. Este efeito é paralelo ao aumento da eletronegatividade em todo o período. Compare também a força dos ácidos entre $HF < HCl < HBr < HI$ na Tabela

1.2. A capacidade de permitir que um par de elétrons se una com um próton depende de quão forte o par de elétrons seja mantido pelo átomo doador. No HF, o flúor é o átomo mais eletronegativo, por isso os elétrons são mantidos tão firmemente perto do núcleo do átomo que eles não estão disponíveis para se unir com um próton, logo, é um ácido mais fraco que os demais haletos.

Tabela 1.2 | Força de alguns compostos

Ácido fraco	Ácido	Fórmula	pKa	Base forte
	Amônia	NH_3	38	
	Hidrogênio	H_2	35	
	Acetileno	$HC \equiv CH$	25	
	Etanol	CH_3CH_2OH	15,9	
	Ácido sulfídrico	H_2S	7,04	
	Ácido carbônico	H_2CO_3	6,36	
	Ácido acético	CH_3CO_2H	4,76	
	Ácido fluorídrico	HF	3,45	
	Ácido fosfórico	H_3PO_4	2,1	
	Ion hidrônio	H_3O^+	0	
	Ácido sulfúrico	H_2SO_4	-5,2	
	Ácido clorídrico	HCl	-7	
	Ácido bromídrico	HBr	-8	
Ácido iodídrico	HI	-9		
Ácido forte				Base fraca

Fonte: adaptada de Shriver e Atkins (2014, p. 121).

Um ponto crucial sobre os ácidos e as bases de Lewis é que eles reagem para formar um aduto de Lewis, como veremos a seguir. Para comparar as forças relativas de diferentes bases de Lewis, você permitiria que elas reagissem com o mesmo ácido de Lewis, formando o aduto necessário e então, mediria a entalpia de formação do aduto. O aduto com a maior entalpia de formação conteria a base de Lewis mais forte. Outra forma de estimar a força de um ácido de Lewis seria por comparação em uma dada série de compostos de um mesmo elemento. Um exemplo são os haletos de silício. A tendência de acidez para esses compostos segue a ordem $SiF_4 > SiCl_4 > SiBr_4 > SiI_4$, esta tendência correlaciona-se com a diminuição do poder de retirada de elétrons do halogênio de F para I.

3. Dureza e moleza de ácidos e bases

O conceito de eletronegatividade que foi visto em química geral, é de suma importância para entendermos as teorias e as reações ácido-base desta unidade. O uso mais óbvio da tendência de eletronegatividade dos elementos da Tabela Periódica é prever a direção da polaridade elétrica de uma ligação covalente com caráter iônico.

Em 1963, Ralph G. Pearson utilizou os adjetivos duro e mole para descrever conjuntos de ácidos e bases de Lewis. Pearson separou os elementos químicos de acordo com as características doador/receptor de elétrons dos elementos. Os ácidos moles são definidos como receptores de pares de elétrons - ácidos de Lewis - nos quais o átomo receptor tem uma carga zero ou pouco positiva e um tamanho relativamente grande. Essas características dão origem à baixa eletronegatividade e à alta polarização de elétrons de valência, o que significa que ácidos moles são facilmente oxidados. Os ácidos duros têm as características opostas que resultam em baixa polarização de elétrons de valência, ou seja, são mais difíceis de serem oxidados. As bases moles são doadoras de pares de elétrons - bases de Lewis - em que o átomo doador, semelhante a um ácido mole, possui uma alta polarizabilidade. As bases duras têm um átomo doador com as características opostas à base mole.

a) Ácidos moles: relativamente grandes, cátions facilmente polarizáveis, geralmente possuem carga pequena (Tl^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+}).

b) Bases moles: são facilmente oxidáveis, altamente polarizáveis (I^- , S^{2-}).

c) Ácidos duros: pequenos raios iônicos, alta carga positiva, baixa eletronegatividade e baixa afinidade eletrônica (H^+ , cátions dos Grupos 1 e 2, B, Al).

d) Bases duras: pequenos raios, são bastante eletronegativos e de baixa polarização, difíceis de serem oxidados (F, O, N).

4. Reações químicas inorgânicas de ácido-base

Uma diferença importante entre os modelos ácido-base de Brønsted-Lowry e Arrhenius é que um ácido de Brønsted-Lowry deve sempre ter uma base para reagir. Um doador de prótons tem que ter um receptor para os prótons (uma base). Lembre-se de que a quebra de uma ligação sempre requer energia, enquanto a formação de ligações sempre libera energia. As reações ácido-base, no entanto, são tipicamente exotérmicas e a energia liberada está associada à interação entre o H^+ e a base, ou seja, o próton não deixa o ácido e depois se liga com a base, em vez disso, a ligação ácido-H começa a quebrar à medida que a ligação base-H começa a se formar:



Nesta representação, usamos uma linha pontilhada para mostrar a crescente atração entre a carga positiva parcial na molécula no H do ácido clorídrico (HCl) e a carga parcial negativa sobre o oxigênio da água. Essa interação resulta na desestabilização da ligação H-Cl. Como o Cl é mais eletronegativo do que o H, os elétrons da ligação H-Cl original permanecem com o Cl, que se torna Cl^- enquanto o H^+ forma uma nova ligação com uma molécula de água.

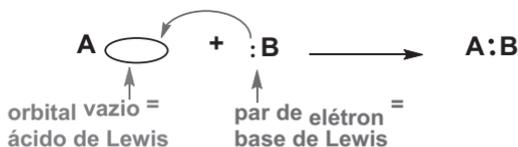
No caso da amônia em água, por exemplo, em vez de dizer que a água transfere um próton para a amônia, podemos ver este processo como a amônia doando um par de elétrons solitários para formar uma nova ligação com um próton de uma molécula de água, ou seja, uma reação ácido-base de Lewis converte um par solitário em uma base e um orbital vazio em um ácido em uma ligação covalente.



Uma reação ácido-base de Lewis é a conversão do par de elétrons isolado da base e o orbital vazio do ácido em uma ligação covalente entre o ácido e a base. Em outras palavras, o produto de uma reação

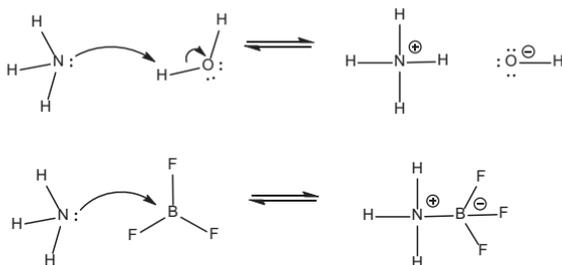
ácido-base de Lewis é uma ligação covalente entre o ácido e a base. Ambos os elétrons de ligação vêm da base, então é uma ligação covalente. Uma flecha curvada do par solitário para o átomo com o orbital vazio é usada para mostrar que o par solitário se tornará o par de ligação entre os dois átomos (Figura 1.5).

Figura 1.5 | Representação de uma reação ácido-base de Lewis



Fonte: elaborada pelo autor.

Um exemplo de reação ácido-base de Lewis é aquele entre o trifluoreto de boro (BF_3) e a amônia (NH_3). Neste caso, a base é a doadora de pares de elétrons e o ácido é o receptor de pares de elétrons. O par de elétrons solitário do NH_3 é doado para o boro, que tem um orbital vazio e, portanto, pode aceitar o par de elétrons, formando uma ligação entre o N e o B:

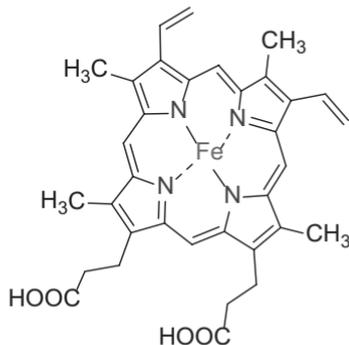


Apesar de não possuir H^+ para doar, BF_3 ainda é um ácido, um ácido de Lewis. Ácidos de Lewis, substâncias como BF_3 ou $AlCl_3$ (compostos de átomos do grupo III da Tabela Periódica), têm apenas 6 elétrons em seus orbitais de ligação e, portanto, possuem orbitais disponíveis (vazios), energeticamente acessíveis, disponíveis para aceitar um par de elétrons de uma base de Lewis (o doador de pares de elétrons).

Outros exemplos de ácidos de Lewis são os íons metálicos, como Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} etc. Todos esses elementos desempenham um papel crítico nos sistemas biológicos através do seu comportamento como ácidos de Lewis. Um exemplo importante é o grupo heme da hemoglobina. No centro desse grupo, há um átomo de ferro carregado

positivamente (Figura 1.6). Esses cátions têm orbitais vazios que podem interagir com os elétrons de pares isolados a partir de bases de Lewis e formam complexos ácido-base de Lewis. No caso da hemoglobina, as bases de Lewis importantes são o oxigênio (O_2), o gás carbônico (CO_2) e o monóxido de carbono (CO). É devido a essa interação que o oxigênio se distribui pelos pulmões e expulsa o gás carbônico do corpo. Neste ponto, isso pode parecer bastante abstrato e é preciso um pouco de prática para ganhar confiança em reconhecer reações ácido-base de Lewis, mas são extremamente importantes em sistemas biológicos e, obviamente, bioquímicos.

Figura 1.6 | Grupo heme da hemoglobina



Fonte: adaptada de: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Heme#/media/File:Heme.png>>. Acesso em: 14 set. 2017.



Pesquise mais

Para saber mais sobre ácidos e bases de Lewis e Brønsted-Lowry, veja o livro:

BROWN, T. L. et al. **Química**: a ciência central. 9. ed. São Paulo: Pearson, 2005.

Saiba mais sobre as diferentes teorias ácido-base propostas durante o século XX, acessando o link a seguir. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc09/historia.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2017.

Sem medo de errar

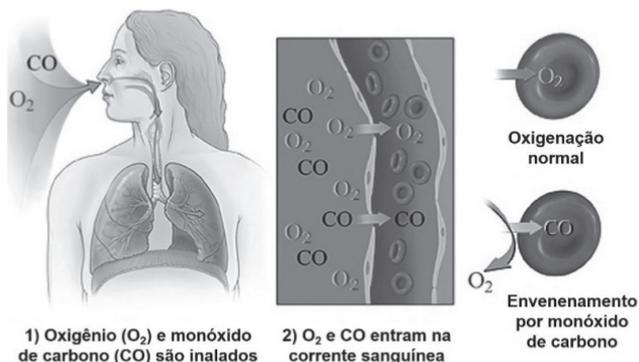
Na agência de pesquisa e desenvolvimento de energias limpas em que você trabalha, alguns testes vêm sendo feitos com veículos movidos

a hidrogênio. Na última etapa, o teste consiste em circular com o veículo sendo dirigido por um humano. Por questões de adaptações, o veículo ainda mantém o sistema convencional de combustíveis fósseis. Imagine que o sistema usando hidrogênio falhe ainda dentro da oficina fechada e o segundo sistema, que utiliza combustíveis convencionais, seja ativado. Os gases liberados do consumo dos combustíveis fósseis acabam sendo inalados pelo motorista que está preso dentro da garagem. Quais seriam as consequências fisiológicas no organismo humano? Ainda, no caso de ocorrer queima incompleta do combustível do veículo e gerar monóxido de carbono, este gás pode complexar-se com a hemoglobina do sangue do motorista? Quais conceitos de acidez e basicidade poderiam ser usados para explicar tais fenômenos?

O monóxido de carbono é um gás mortal que não pode ser visto ou cheirado. Esse perigo invisível é um potencial assassino e ao ser respirado, pode causar sérios danos no corpo. Ele faz isso deslocando o oxigênio no sangue de forma a destruir as células dos órgãos vitais do corpo humano. Quando é respirado, o monóxido de carbono interage com o Fe presente na hemoglobina nos glóbulos vermelhos e forma a carboxihemoglobina (COHb). A interação entre monóxido de carbono e hemoglobina é duzentas vezes maior do que o oxigênio e a hemoglobina. O monóxido de carbono é, portanto, capaz de deslocar com facilidade os níveis de oxigênio no sangue. Como consequência, resulta na falta de oxigênio em órgãos, como o cérebro, o coração e os pulmões, sofrendo danos graves ou mesmo permanentes.

Se olharmos para as teorias sobre ácidos e bases, veremos que as teorias se tornam cada vez mais complexas, ao mesmo tempo em que amplia a gama de reações que podem ser explicadas. Nem a teoria de Arrhenius nem a de Brønsted-Lowry podem explicar o funcionamento dos complexos de ferro com heme presente no sangue humano e o oxigênio transportado em nosso corpo. A hemoglobina é uma proteína complexa que contém um átomo de ferro central. O ferro está presente como Fe^{2+} . Este cátion é eletrofílico, um típico ácido de Lewis, apto a receber elétrons de uma molécula de oxigênio ou monóxido de carbono, que são ambas nucleofílicas, típicas bases de Lewis. É devido a estas interações ácido-base de Lewis (Figura 1.7) que muito mais oxigênio pode ser transportado na corrente sanguínea do que se o oxigênio estivesse simplesmente dissolvido no sangue.

Figura 1.7 | Esquemático de envenenamento por monóxido de carbono



Fonte: adaptada de: <<https://myhealth.alberta.ca/Health/Pages/conditions.aspx?hwid=hw193731>>. Acesso em: 2 out. 2017.

Faça valer a pena

1. Na natureza, os ácidos duros são encontrados associados a bases duras e os ácidos moles são encontrados associados a bases moles. Assim, os ácidos duros tendem a ocorrer como óxidos, silicatos, carbonatos e fluoretos, enquanto ácidos moles ocorrem como sulfetos, selenetos e teluretos, ou como elementos livres.

Em uma solução contendo Ca^{2+} , é esperado que ocorra uma reação química se adicionarmos qual dos compostos a seguir?

- a) Solução contendo I^- .
- b) Solução contendo CO_3^{2-} .
- c) Solução contendo Hg^{2+} .
- d) Solução contendo CN^- .
- e) CO.

2. “A substância porosa enche da língua.

Se constam esses sucos de elementos

Que as superfícies apresentam lisas,

Com suavidade afagam e consolam

Todo o recinto, que em macio orvalho

Banha a língua, que ali morada assenta.

Mas ao contrário, se ásperos se mostram,
O fino paladar punge e rasga,
Tanto mais quanto os bicos se aguçam".

Tito Lucrecio Caro. *A natureza das coisas*. Traduzido por Antonio José de Lima Leitão. Lisboa, 1853, p. 36.

Lucrecio, poeta e filósofo romano, que viveu no século I a.C., descreveu em uma de suas obras o caráter atomista e materialista das substâncias com muita sinestesia. Era comum determinar uma substância como ácida se esta tinha um sabor azedo e básica se adstringente. Atualmente, podemos usar teorias mais refinadas para explicar esses conceitos.

Considerando os conceitos ácido-base de Arrhenius, Brønsted-Lowry e Lewis, assinale a alternativa correta:

- a) Uma base de Lewis é uma espécie que aceita prótons.
- b) Ácidos e bases não podem ser íons, apenas substâncias moleculares.
- c) As reações ácido-base se restringem às soluções aquosas.
- d) O conceito de Lewis ampliou o escopo da teoria ácido-base para incluir reações que não envolvem H^+ .
- e) A teoria de Lewis classifica uma substância como um ácido se ele atua como um doador de pares de elétrons e como base se ele atua como um receptor de par de elétrons.

3. O conceito de acidez definido por Arrhenius é válido apenas quando o solvente da reação é a água. Brønsted, anos mais tarde, expandiu este conceito para outros solventes. Imagine uma solução hipotética contendo concentrações iguais de HA, A^- , HB e B^- misturadas. Após a reação, a solução resultante é composta exclusivamente de HA e B^- .

Quais são, respectivamente, o ácido forte, a base fraca, a base forte e o ácido fraco?

- a) A^- , HA, HB e B^- .
- b) HA, B^- , A^- e HB.
- c) B^- , A^- , HB e HA.
- d) HB, B^- , A^- e HA.
- e) HB, B^- , HA e A^- .

Seção 1.3

Reações de transferência de elétrons

Diálogo aberto

Acabamos de ver na seção anterior sobre a importância e as características dos ácidos. Um ácido muito importante para a indústria química é o ácido nítrico (HNO_3). Como ele é produzido? Atualmente, o ácido nítrico é quase exclusivamente produzido pela oxidação da amônia, utilizando o processo de Ostwald, desenvolvido pelo químico alemão Wilhelm Ostwald em 1902:



Essa reação envolve um processo diferente, que é a transferência de elétrons entre reagentes. Esse tipo de reação é conhecido por oxidação-redução (ou oxirredução ou redox). As reações de oxidação e redução são vitais para as reações bioquímicas e para os processos industriais. O sistema de transferência de elétrons em células e a oxidação da glicose no corpo humano são exemplos de reações de redox. As reações redox são usadas para reduzir minerais para obter metais, produzir células eletroquímicas, converter amônia em ácido nítrico para fertilizantes, por exemplo. Por isso, nesta seção veremos o que são e como acontecem as reações de transferência de elétrons, assim como aprenderemos a fazer o balanceamento e o cálculo estequiométrico das reações de oxidação-redução. Por fim, veremos o que leva essas reações a acontecerem, e a força motriz que movimenta os elétrons. Ao final desta seção, você deverá ser capaz de compreender o fenômeno, assim como identificar uma reação de transferências de elétrons, saberá também escrever suas equações balanceadas e entenderá a espontaneidade das reações redox. Com isso, poderá aplicar os conceitos nas mais diversas situações do dia a dia, dentro ou fora da indústria, por exemplo.

Atuando em um centro de pesquisa e desenvolvimento de energias limpas, por exemplo, imagine que o sistema de movimentação do veículo com H_2 tenha sido satisfatoriamente desenvolvido pela sua equipe e está em uso. Agora, sua equipe quer expandir para outros veículos. Vocês pensam alto e resolvem vender o sistema para uma agência de veículos espaciais. Para isso, deverá entender um dos sistemas

que já é utilizado nesses veículos. Alguns ônibus espaciais utilizam propulsores sólidos, que são constituídos essencialmente de alumínio e perclorato de amônio (NH_4ClO_4), além de outros componentes. A quantidade de energia liberada dessa reação faz os gases e os vapores expandirem, os quais impulsionam o veículo a uma altura superior a 500 km. Como poderia ser balanceada a reação da queima do combustível sólido ($NH_4ClO_{4(s)} + Al_{(s)} \rightarrow H_2O_{(v)} + Al_2O_{3(s)} + N_{2(g)} + Cl_{2(g)}$)? Que tipo de reação está envolvida? O que ocorre com o alumínio nessa reação? Quais os papéis do perclorato de amônio e do alumínio nessa reação? Outro combustível utilizado é a N,N-Dimetilhidrazina ($N_2H_2(CH_3)_2$) que reage espontaneamente com oxigênio, gerando gás carbônico, água e nitrogênio, conforme a reação não balanceada: $N_2H_2(CH_3)_{2(l)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_2 + H_2O_{(v)} + N_{2(g)}$

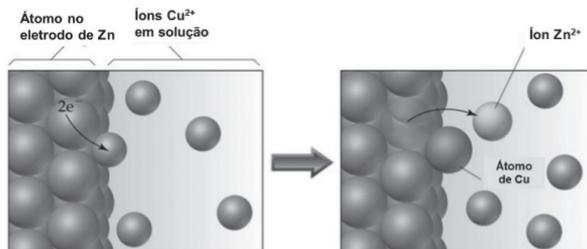
Quais são as espécies reduzidas e oxidadas nessa reação? Qual a quantidade de nitrogênio gerado pela N, N-Dimetilhidrazina? Qual dos combustíveis produz maior quantidade de gases?

Não pode faltar

1. Reações de transferência de elétrons - oxidação e redução

Reações redox são descritas em termos de transferência de elétrons. As reações eletroquímicas ocorrem como resultado da transferência de elétrons de uma espécie para outra. A Figura 1.7 ilustra como ocorre uma reação de oxirredução entre $Zn_{(s)}$ e $Cu_{(aq)}^{2+}$ do ponto de vista atômico: um íon $Cu_{(aq)}^{2+}$ em contato com a superfície de Zn metálico ganha dois elétrons deste metal. Assim, o $Cu_{(aq)}^{2+}$ é reduzido a $Cu_{(s)}$. Consequentemente, o $Zn_{(s)}$ é oxidado a $Zn_{(aq)}^{2+}$ devido à perda de dois elétrons.

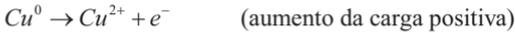
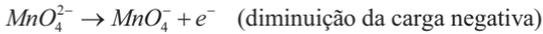
Figura 1.8 | Reação entre $Zn_{(s)}$ e $Cu_{(aq)}^{2+}$



Fonte: Brown (2005, p. 731).

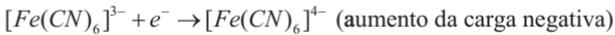
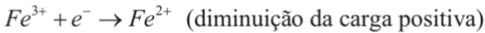
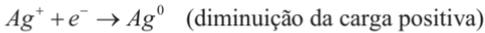
Vamos definir oxidação e redução em termos de elétrons?

Oxidação: é o processo no qual um átomo ou grupo de átomos em uma reação química perde um ou mais elétrons. A perda de elétrons resulta no aumento da carga positiva ou diminuição da carga negativa de uma espécie. Vejamos alguns exemplos:



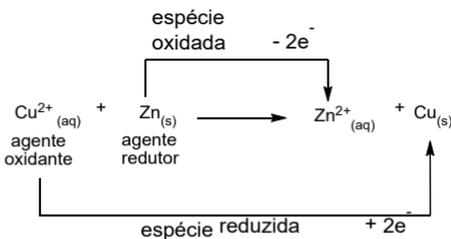
A espécie que sofre a perda de elétrons durante a reação é chamada de agente redutor (ou redutor). MnO_4^{2-} , Fe^{2+} e Cu são os agentes redutores no exemplo dado.

Redução: é o processo no qual um átomo ou grupo de átomos em uma reação química ganha um ou mais elétrons. O ganho de elétrons resulta na diminuição da carga positiva ou aumento da carga negativa de uma espécie. Vejamos alguns exemplos:



A espécie que recebe os elétrons durante a reação é chamada de agente oxidante (ou oxidante). Ag^+ , Fe^{3+} e $[Fe(CN)_6]^{3-}$ são os agentes oxidantes nos exemplos dados.

Vimos que a oxidação envolve a perda de elétrons e a redução o ganho de elétrons, isso significa que ao passo que uma substância perde elétrons, a outra deve recebê-los. Ambas as etapas de oxidação e redução ocorrem simultaneamente. De fato, durante a reação redox ocorre a transferência de elétrons do agente redutor para o agente oxidante da seguinte maneira:



Neste exemplo, o zinco metálico (Zn^0) perde dois elétrons e é oxidado a íons zinco (Zn^{2+}) enquanto que os íons cúpricos (Cu^{2+}) recebem esses elétrons e são reduzidos a cobre metálico (Cu^0). Portanto, os íons Cu^{2+} atuam como agentes oxidantes e Zn^0 atua como agente redutor. Em outras palavras, o agente oxidante se reduz enquanto o agente redutor se oxida durante as reações redox.

1.1 Número de oxidação

O número de oxidação (NOX) dá o grau de oxidação de um átomo em termos de contagem de elétrons. Quanto maior o NOX de um determinado átomo, maior é o seu grau de oxidação (IUPAC, 1990).

1. Átomos em sua forma elementar possuem NOX igual a zero: H_2 , O_2 , Cl_2 , O_3 , P_4 , S_8 , Na, Mg, Al etc.

2. Para íons compostos por apenas um átomo, o número de oxidação é igual à carga no íon. Nos seus compostos, todos os metais alcalinos têm o número de oxidação de +1 e todos os metais alcalino-terrosos têm um número de oxidação de +2. Os haletos possuem NOX igual a -1. O alumínio possui um número de oxidação de +3 em todos os seus compostos.

3. O número de oxidação do oxigênio na maioria dos compostos é -2. Exceto em peróxidos (por exemplo, H_2O_2 , Na_2O_2), onde o NOX do átomo de oxigênio é igual a -1, e em superóxidos (por exemplo, KO_2 , RbO_2), onde o NOX do átomo de oxigênio é igual a $-(1/2)$.

4. O Nox do hidrogênio é +1, exceto na forma de hidreto. Por exemplo, em LiH, NaH e CaH_2 CaH, seu número de oxidação é -1.

5. O cloro, o bromo e o iodo quando combinados com oxigênio, por exemplo em oxoácidos e oxiânions, possuem números positivos de oxidação (por exemplo, $HClO_3$).

6. A soma algébrica do número de oxidação de todos os átomos em um composto deve ser zero. Em íons poliatômicos, a soma algébrica de todos os números de oxidação dos átomos do íon deve ser igual à carga no íon.



Exemplificando

Que tal encontrarmos o NOX de alguns elementos em certos compostos? Analisaremos as seguintes moléculas: $Na_4P_2O_7$ e NH_4^+ .

Para fazer esta análise, aplicaremos as regras que acabamos de aprender para calcular o NOX dos elementos:

1. Cálculo do NOX do pirofosfato de sódio ($Na_4P_2O_7$):

O sódio pertence ao Grupo 1 dos metais alcalinos e, portanto, tem o número de oxidação de +1. O número de oxidação do oxigênio é -2. Montaremos então um esquema com essas informações. Não podemos esquecer de multiplicar o NOX pelo índice de cada elemento. Agora, precisamos determinar o NOX do fósforo:

$$\begin{array}{r}
 \begin{array}{c|c|c}
 +1 & x & -2 \\
 \hline
 Na_4 & P_2 & O_7 \\
 \hline
 4 \cdot (+1) & 2x & 7 \cdot (-2)
 \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{l}
 4 + 2x - 14 = 0 \\
 2x = +14 - 4 \\
 x = +5
 \end{array}
 \end{array}$$

2. Cálculo do NOX do íon amônio (NH_4^+):

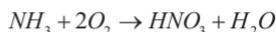
De acordo com as regras, o Nox do hidrogênio é +1, exceto na forma de hidreto. A soma do NOX de todos os átomos deve ser igual à carga do íon, que é +1:

$$\begin{array}{r}
 \begin{array}{c|c}
 x & +1 \\
 \hline
 N & H_4 \\
 \hline
 x & 4 \cdot (+1)
 \end{array} \Bigg]^{+1} \\
 \\
 \begin{array}{l}
 x + 4 = +1 \\
 x = +1 - 4 \\
 x = -3
 \end{array}
 \end{array}$$



Refleta

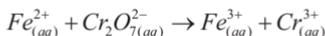
Quais seriam as espécies oxidadas e reduzidas na reação da síntese do ácido nítrico? Quem é o agente redutor e o agente oxidante nesta reação? Quantos elétrons estariam envolvidos? Considere a reação global:



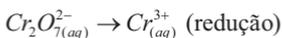
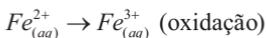
2. Balanceamento das reações de oxirredução

Nesta etapa, balancearemos as reações de oxirredução pelo método de balanceamento destas semirreações. Neste método, as duas semirreações são balanceadas separadamente e depois somadas para dar a reação total balanceada. Usaremos como exemplo a oxidação de íons Fe^{2+} em íons Fe^{3+} por íons dicromatos ($Cr_2O_7^{2-}$) em meio ácido, em que os íons $Cr_2O_7^{2-}$ são reduzidos a íons Cr^{3+} . As seguintes etapas estão envolvidas:

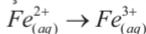
Passo 1: escrever a equação para a reação:



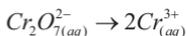
Passo 2: separar a reação em semirreações:



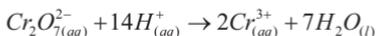
Passo 3: balanceie os átomos (exceto O e H) em cada meia reação individualmente. Aqui a semirreação de oxidação já está equilibrada em relação aos átomos de Fe.



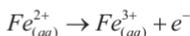
Para a semirreação de redução, multiplicamos o Cr^{3+} por 2 para equilibrar.



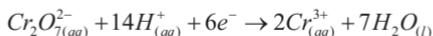
Passo 4: para as reações que ocorrem em meio ácido, adicione H_2O para equilibrar os átomos de O e H^+ para equilibrar os átomos de H. Assim, obtemos:



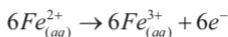
Passo 5: adicione elétrons a um lado da semirreação para equilibrar as cargas. Se necessário, fazer com que o número de elétrons seja igual nas duas meias reações, multiplicando uma ou ambas as meias reações por coeficientes apropriados. A semirreação de oxidação é reescrita para equilibrar a carga:



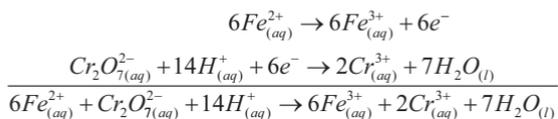
Agora, na semirreação de redução há doze cargas positivas no lado esquerdo e apenas seis cargas positivas no lado direito. Portanto, adicionamos seis elétrons no lado esquerdo:



Para igualar o número de elétrons nas duas semirreações, multiplicamos a semirreação de oxidação em 6 e obtemos:



Passo 6: somamos as duas semirreações para obter a reação global e cancelamos os elétrons de cada lado. Isso dá a equação:



Verifique se a equação contém o mesmo tipo e número de átomos e as mesmas cargas em ambos os lados da equação. Essa última verificação revela que a equação está totalmente balanceada em relação ao número de átomos e cargas.

Para uma reação em um meio básico, o balanceamento da reação difere no passo 4: a equação deve ser completada com OH^- e H_2O . As semirreações podem ser balanceadas como em meio ácido. Os íons H^+ , no entanto, podem ser neutralizados adicionando um número igual de íons OH^- em ambos os lados da semirreação e cancelando com as moléculas de H_2O resultantes.

3. Estequiometria das reações de oxirredução

Vimos, ao longo do curso de Química, que o cálculo estequiométrico é essencial para quantificar as reações químicas. A estequiometria das reações redox não difere das outras reações, uma vez que esteja devidamente balanceada. Por isso, é muito importante que você tenha domínio sobre o balanceamento das reações redox. Uma vez que aprendemos sobre as reações redox e como balanceá-las, tomaremos o exemplo do processo de Ostwald para a fabricação de ácido nítrico. A principal etapa envolve a oxidação de gás amoníaco por oxigênio

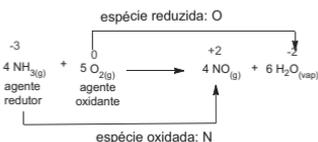
gasoso para dar óxido nítrico e água. Quanto de oxigênio e amônia estão envolvidos? Quanto de óxido nítrico e água são gerados?



Assimile

Nos processos industriais, é importante calcular corretamente a quantidade de produto gerado em uma reação, assim como saber a quantidade de reagente necessário para formar uma dada quantidade de produto. Qual seria, por exemplo, a massa máxima de óxido nítrico que é gerado na reação de oxidação de 1,0 kg de amônia?

Para respondermos a esta questão, primeiro devemos escrever a equação e identificar os agentes redutores e oxidantes. Em seguida, devemos escrever a equação balanceada como aprendemos nessa seção.



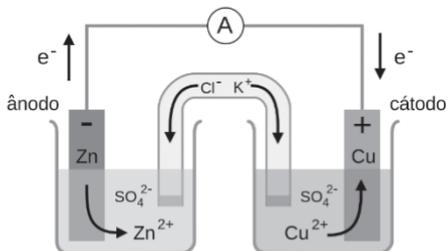
Vemos então que 4 mols de amônia levam à formação de 4 mols de óxido nítrico. Considerando a massa molar destes compostos ($\text{NH}_3 = 17,031 \text{ g/mol}$, $\text{NO} = 30,01 \text{ g/mol}$), temos então: 68,124 g de amônia que geram 120,04 g de NO. Isso implica 1,7 kg de NO produzido quando 1,0 kg de amônia é reagido.

4. Espontaneidade das reações de oxirredução

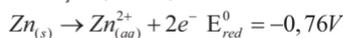
Ao longo do curso você aprenderá os aspectos termodinâmicos e quantitativos das reações redox. Nesta seção, buscaremos entender a química inorgânica por trás desse processo, assim como a força motriz que leva à ocorrência de tais reações. A energia liberada espontaneamente nas reações químicas de oxirredução pode ser utilizada para produzir trabalho elétrico ou energia elétrica. Muitos compostos, como metais, hidróxido de sódio, cloro, são obtidos por esses métodos eletroquímicos. Baterias e células combustíveis convertem energia química em energia elétrica e estão presentes no nosso cotidiano em vários instrumentos e aparelhos eletrônicos, por exemplo. Esse trabalho elétrico é efetuado pelo o que chamamos de célula galvânica (ou voltaica) (Figura 1.9), que consiste de um dispositivo onde ocorre a transferência de elétrons por um caminho externo em vez de diretamente entre os reagentes.

Figura 1.9 | Célula galvânica

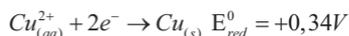
A oxidação ocorre no ânodo enquanto a redução no cátodo. Os elétrons fluem espontaneamente do ânodo negativo para o cátodo positivo. O circuito elétrico é fechado pela migração de íons da ponte salina para solução.



Oxidação (ânodo):



Redução (cátodo):



$$E_{cel}^0 = E_{red}^0 (\text{processo de redução}) - E_{red}^0 (\text{processo de oxidação})$$

$$E_{cel}^0 = +0,34 - (-0,76) = +1,10V$$

Fonte: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Esquema_Pila_Daniell.svg>. Acesso em: 28 set. 2017.



Pesquise mais

Aprenda mais sobre os processos envolvendo oxidação e redução:

O desenvolvimento das pilhas desde a invenção da pilha elétrica por Alessandro Volta, incluindo as controvérsias com Luigi Galvan. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a08.pdf>>. Acesso em: 13 out. 2017.

Por que os elétrons são transferidos espontaneamente de um elemento para outro? Qual seria a força motriz que leva o elétron a circular entre os reagentes? Essa força motriz é a medida da diferença de potencial necessária para reduzir íons em solução para o seu respectivo metal. Essa diferença de potencial pode ser escrita como força eletromotriz (fem) ou potencial da célula, denominada E_{cel} , medida em Volts (V). Toda reação espontânea possui um valor positivo de potencial de célula. O valor da fem depende das reações de oxidação e redução que ocorrem no ânodo e cátodo, respectivamente, e é a

diferença de potencial entre esses dois eletrodos. Existem potenciais-padrão para cada semirreação de redução denominados potencial-padrão de redução (E_{red}^0). Assim, o potencial da célula, E_{cel}^0 , pode ser calculado pela diferença do potencial-padrão de espécie que reduz e daquela que oxida:

$$E_{cel}^0 = E_{red}^0(\text{processo de redução}) - E_{red}^0(\text{processo de oxidação})$$

Veja o exemplo da pilha de cobre e zinco da Figura 1.9. Como se mede o potencial de uma semirreação? O potencial de semirreação não pode ser medido individualmente. Podemos, no entanto, medir a diferença de potencial entre duas semirreações. Para determinar o potencial de redução das semirreações, escolheu-se o hidrogênio (eletrodo-padrão de hidrogênio) como referência, representado por $Pt_{(s)} | H_{2(g)} | H_{(aq)}^+$, cuja E_{red}^0 foi arbitrariamente ajustado como zero. Assim, uma série de semi-reações podem ter seu E_{red}^0 calculado e algumas delas podem ser vistas na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 | Potenciais-padrão de redução a 25 °C

Potencial (V)	Semirreação de redução
+1,51	$MnO_{4(aq)}^- + 8H_{(aq)}^+ + 5e^- \rightarrow Mn_{(aq)}^{2+} + 4H_2O_{(l)}$
+0,34	$Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$
0	$2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$
-0,76	$Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$
-0,83	$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH_{(aq)}^-$
-1,66	$Al_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow Al_{(s)}$

Fonte: Brown et al. (2005, p. 734).

Para mais potenciais, consulte: BROWN, T. L. et al. **Química: a ciência central**. 9. ed. São Paulo: Pearson, 2005. p. 734.

Sem medo de errar

Atuando em um centro de pesquisa e desenvolvimento de energias limpas, por exemplo, imagine que o sistema de movimentação do veículo com H_2 tenha sido satisfatoriamente desenvolvido pela sua equipe e está em uso. Agora, sua equipe quer expandir para outros veículos. Vocês pensam alto e resolvem vender o sistema para uma agência de veículos espaciais. Para isso, deverá entender um dos sistemas que já é utilizado nestes veículos. Alguns ônibus espaciais utilizam propulsores sólidos, que são constituídos essencialmente de alumínio e perclorato de amônio (NH_4ClO_4), além de outros componentes. A quantidade de energia liberada dessa reação faz os gases e os vapores expandirem, os quais impulsionam o veículo a uma altura superior a 500 km, Figura 1.10. Como poderia ser balanceada a reação da queima do combustível sólido ($NH_4ClO_{4(s)} + Al_{(s)} \rightarrow H_2O_{(v)} + Al_2O_{3(s)} + N_{2(g)} + Cl_{2(g)}$)? Que tipo de reação está envolvida? O que ocorre com o alumínio nesta reação? Quais os papéis do perclorato de amônio e do alumínio nesta reação? Outro combustível utilizado é a dimetilhidrazina ($N_2H_2(CH_3)_2$), que reage espontaneamente com oxigênio, gerando gás carbônico, água e nitrogênio, conforme a reação não balanceada: $N_2H_2(CH_3)_2(l) + O_{2(g)} \rightarrow CO_2 + H_2O_{(v)} + N_{2(g)}$

Quem são as espécies reduzida e oxidada nesta reação? Qual a quantidade de nitrogênio gerado pela dimetilhidrazina? Qual dos combustíveis produz maior quantidade de gases?

Figura 1.10 | Lançamento da Voyager 1

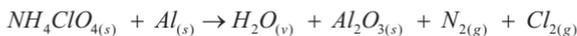


Fonte: <<https://www.nasa.gov/multimedia/imagegallery/iotd.html>>. Acesso em: 27 set. 2017.

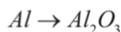
As reações dos propulsores sólidos são do tipo oxidação-redução. Observe as espécies que se reduzem e as que se oxidam e usando as regras de determinação de NOX, você é capaz de identificar o NOX das espécies envolvidas.

No caso da reação do perclorato de amônio e alumínio, você pode identificar que o nitrogênio tem NOX igual a -3, o cloro tem NOX igual a +7 e o alumínio tem NOX igual a 0 nos reagentes. Nos produtos, o NOX do nitrogênio passa a ser zero, assim como o do cloro e o alumínio é +3. Isso indica que o alumínio é oxidado e, portanto, o agente redutor. No caso do perclorato de amônio, podemos pensá-lo como formado pelos íons amônio (NH_4^+) e perclorato (ClO_4^-); o nitrogênio se oxidou e o cloro se reduziu. A reação química do propulsor sólido pode ser descrita em semirreações e utilizando as estratégias aprendidas nessa seção, balanceamos a reação da seguinte maneira:

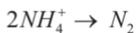
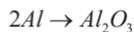
Passo 1: escrever a equação para a reação:



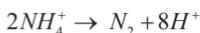
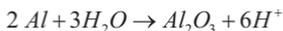
Passo 2: separar a reação em semirreações:



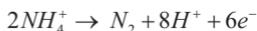
Passo 3: balancear os átomos (exceto O e H) em cada meia reação individualmente:



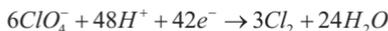
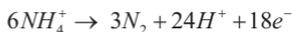
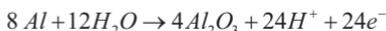
Passo 4: adicionaremos H_2O para equilibrar os átomos de O e H^+ para equilibrar os átomos de H. Assim, obtemos:



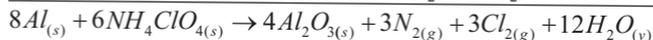
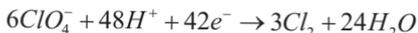
Passo 5: adicione elétrons a um lado da semirreação para equilibrar as cargas. Se necessário, fazer com que o número de elétrons seja igual nas duas meias reações, multiplicando uma ou ambas as meias reações por coeficientes apropriados. A semirreação de oxidação é reescrita para equilibrar a carga:



Para igualar o número de elétrons nas duas semirreações, multiplicamos a semirreação de oxidação por 4 e as do perclorato por 3 e obtemos:



Passo 6: somar as semirreações para obter a reação global:

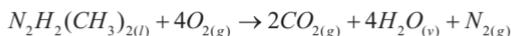


Assim, a equação da queima do combustível sólido fica:



Assim, para cada 6 mols de perclorato de amônio usado, 18 mols de gases (nitrogênio, cloro e vapor d'água) são gerados, ou seja, 1 mol de perclorato de amônio gera 3 mols de gases.

Vejamos o caso da dimetilhidrazina. Faça o mesmo procedimento de balanceamento das reações e obterá:



Nesta reação, os elementos que se oxidaram foram o nitrogênio (NOX indo de -3 para 0) e o carbono (NOX indo de -1 para +4) da

hidrazina e a espécie que reduziu foi o oxigênio (NOX indo de 0 para -2), portanto, o composto de hidrazina é o agente redutor e o oxigênio o agente oxidante. Nesta reação, 1 mol de dimetilhidrazina gera 7 mols de gases (gás carbônico, vapor d'água e nitrogênio).

Avançando na prática

Reações de oxidação e redução na indústria do Alumínio

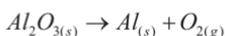
Descrição da situação-problema

Imagine que sua empresa atua na produção e manufatura de latas de alumínio e agora quer investir também na reciclagem de latas de alumínio. Você foi então selecionado para ser o coordenador de uma comissão de reciclagem de alumínio de uma empresa que produz latas para bebidas. Nesse novo processo, a empresa quer economizar energia e obter bons rendimentos na produção dessas latas. Além disso, essa ideia conta com um trabalho social: quando acontece o descarte pós-consumo, as latas são coletadas por catadores que as vendem para cooperativas, que então encaminham as latas usadas para grandes indústrias como a sua. O alumínio é, então, fundido a 700 °C e remodelado em chapas de alumínio, seguido da confecção de novas latas. Em princípio, todo material fundido rende a mesma quantidade de alumínio novo.

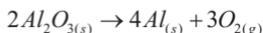
Frente a isso, sua empresa quer pedir um incentivo fiscal para o órgão municipal onde a empresa está instalada. Qual argumento químico você usaria com tais órgãos para descrever sobre a vantagem de usar a reciclagem de alumínio frente à atual metodologia de produção de alumínio, cuja fonte de alumínio advém da bauxita, Al_2O_3 ? Quais reações estão envolvidas nesses processos? O que acontece com o alumínio nessas reações?

Resolução da situação-problema

Para resolver essa situação, precisamos pensar na reação de obtenção do alumínio advindo da bauxita. Essa reação pode ser escrita como:



Nessa reação, o alumínio se reduz, passando de Al^{3+} para alumínio metálico. Enquanto isso, o oxigênio passa seu NOX de -2 para 0, ou seja, se oxidando. Se balancearmos a equação pelo método das semirreações, teremos ao final:



Analisando a reação, 2 mols de alumina produzem idealmente 4 mols de alumínio metálico. Considerando a massa molar desses compostos ($Al_2O_3 = 101,96$ g/mol; $Al = 26,98$ g/mol), isso quer dizer que são necessárias 204 g de alumina para gerar 108 g de alumínio metálico, ou seja, para produzir 1 kg de alumínio, por exemplo, precisasse do dobro da quantidade em massa de alumina. Ao passo que a reciclagem de 1 kg de latinhas de alumínio gera a mesma quantidade de alumínio. A reciclagem implica um ganho de produção muito grande, quase o dobro. Além disso, o gasto energético para se extrair a bauxita e dela o alumínio, é altíssimo, encarecendo a produção do alumínio. Se além de econômica e ambientalmente mais viáveis, o uso da reciclagem gerar empregos para a comunidade local, não há porque não ganhar esse incentivo fiscal.

Faça valer a pena

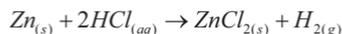
1. A eletricidade pode ser fornecida por uma pilha porque esta transforma energia elétrica em química através da transferência de elétrons pelo átomo metálico. Esse evento é uma reação de oxirredução, onde ocorre a transferência de elétrons ao se combinar os reagentes.

Qual das reações representa uma reação de oxirredução?

- a) $BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2HCl$
- b) $Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$
- c) $Mg(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2NaNO_3$
- d) $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$
- e) $H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$

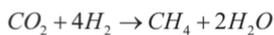
2. Uma das formas de corrosão eletroquímica é a dissolução de um metal em uma solução aquosa. Os átomos do metal se dissolvem como íons, na qual a mudança química está acompanhada de corrente elétrica. Um exemplo é uma placa de zinco imersa em uma solução de ácido clorídrico.

Identifique a afirmação correta com relação à seguinte reação:



- a) H_2 é a espécie oxidada.
- b) O íon H^+ está se oxidando.
- c) O zinco está atuando como um oxidante.
- d) O NOX do zinco passa de +2 para 0.
- e) O zinco está atuando como um redutor.

3. Dentro do organismo de ruminantes, como o boi, existem bactérias chamadas metanogênicas, que são capazes de produzir gás metano a partir do alimento ingerido pelo animal. A reação que ocorre dentro do organismo do boi é a seguinte:



O NOX do carbono no composto metano e gás carbônico, respectivamente, é:

- a) +4 e -2.
- b) +2 e +4.
- c) -4 e +4.
- d) +4 e +4.
- e) -4 e -4.

Referências

- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química**: questionando a vida moderna e o meio. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BROWN, T. L. et al. **Química**: a ciência central. 9. ed. São Paulo: Pearson, 2005.
- CLEAVES II, H. J. **Hydrogen**. Washington: Springer Berlin Heidelberg, 2011. 781 p. Disponível em: <https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-642-11274-4_750>. Acesso em: 25 set. 2017.
- COTTON, F. A. WILKINSON, G. **Química inorgânica**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1978.
- GROCHALA, W.; EDWARDS, P. P. Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 3, 2004, p. 1283-1316.
- IUPAC. **Glossary of atmospheric chemistry terms**. 1990. Disponível em: <<https://www.iupac.org/goldbook/O04365.pdf>>. Acesso em: 11 out. 2017.
- LEE, J. D. et al. **Química inorgânica**: não tão concisa. 5. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 2009.
- NODA, L. K. **Superácidos, uma breve revisão**. 1995. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol19No2_135_v19_n2_08.pdf>. Acesso em: 10 set. 2017.
- SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Inorganic chemistry**. 4 ed. São Paulo: Oxford, 2006.
- SILVA, E. P. **Introdução à economia de hidrogênio**. 1. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1991.

Metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição

Convite ao estudo

Você já notou como os metais estão presentes em grande parte do nosso cotidiano? Na primeira unidade vimos apenas alguns exemplos de pilhas em que eles estavam inseridos, mas, na verdade, os metais têm grande importância em nossas vidas. Estudos recentes mostram que o brasileiro consome, em média, o correspondente a 11,38 gramas de sal diariamente enquanto que, de acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), o consumo diário de sal não deve ultrapassar 5 gramas. Você já parou para pensar do que é constituído esse sal que tempera suas refeições? Como ele atua no corpo humano depois de ingerido?

Vamos sair da cozinha e pedalar pelo parque. Você já notou qual é o material da sua bicicleta? Do que seria feita aquela ponte que você cruzou? Na sociedade atual, os metais estão presentes em muitos lugares que nos passam despercebidos. O aço (uma liga contendo ferro e carbono), por exemplo, é usado para fazer pontes, edifícios e até obras de arte. Quase todos os grandes prédios têm esqueletos de aço. Os metais também são os componentes principais dos automóveis, devido à sua força, durabilidade e extrema resistência ao calor, ao fogo e ao impacto. Os metais são usados para fazer bicicletas, fios, refrigeradores e qualquer outra coisa que tenha peças metálicas. Qualquer coisa que precise de eletricidade tem componentes metálicos, porque os metais são bons condutores elétricos. As baterias e moedas são mais alguns exemplos de objetos que contêm metais. Repare ao seu redor nesse momento, o que mais contém metal próximo a você?

Os metais também são encontrados em nossos corpos. Você sabia que os humanos excretam cerca de 1 mg de ferro todos os dias e devem ter aproximadamente 3 gramas de ferro em seus

corpos? O ferro é encontrado principalmente na hemoglobina, que transporta oxigênio para o cérebro e os músculos. A deficiência de ferro, ou anemia, ocorre quando seu corpo não tem ferro suficiente e faz com que se torne cronicamente cansado. O excesso de ferro, em contrapartida pode acarretar em hemocromatose, em que o ferro se deposita nos tecidos, lesionando-os. Cobalto é outro metal que compõe a vitamina B12. Ainda, o transporte de moléculas em nossas células depende da chamada "bomba de sódio e potássio", é nela que são gerados os impulsos nervosos para o sistema nervoso do indivíduo.

Veja quantos são os lugares em que os metais estão presentes. Por isso, convido você a desvendar e compreender as principais características e reações dos metais presentes no nosso dia a dia. Como eles são produzidos ou extraídos? Eles têm características comuns? Para entender sobre os metais, vamos dividi-los com base em suas características comuns. Nesta unidade, vamos detalhar quem são os metais alcalinos, os alcalinos terrosos e os metais de transição. Abordaremos as características, o modo de obtenção dos metais e suas aplicações. Por exemplo, imagine que uma grande mineradora encontrou uma nova fonte de recursos minerais. Por meio de quais processos industriais os metais encontrados podem ser extraídos e beneficiados para, posteriormente, serem vendidos às indústrias, onde então serão manufaturados como produtos finais? Imagine que você faz parte do time da área comercial e solução de problemas dessa empresa. Quais indústrias seriam potenciais novos clientes? Quais seriam os destinos finais desses metais? Quais as reações que eles poderão sofrer e quais problemas que viriam à tona?

Seção 2.1

Metais alcalinos

Diálogo aberto

Você já notou que as baterias que alimentam seu celular e seu laptop podem ser recarregadas várias vezes? Quem sabe, em breve, essas baterias possam vir a alimentar seu carro? Mas o que são essas baterias e o que as torna muito melhores do que as pilhas alcalinas do dia a dia? O elemento que constitui esse tipo de bateria é o lítio, localizado no Grupo 1 da Tabela Periódica. Para entendermos o que é esse metal e como funciona numa bateria, por exemplo, vamos precisar conhecer um pouco da química por trás desse elemento e de outros que fazem parte desse grupo. Esses metais do Grupo 1, o lítio, o sódio, o potássio, o rubídio, o céscio e o frâncio, constituem os metais alcalinos. Quem são esses elementos e o que têm em comum? Por que é importante conhecer os elementos? Eles apresentam algum risco a nossa vida? Como podemos manipulá-los seguramente? Ao final da seção, você deverá responder a esses questionamentos e saberá identificar quais são os metais alcalinos ao seu redor, suas características e aplicações, assim como suas obtenções e reatividades.

Ainda, nesta seção, aplicaremos os conceitos aprendidos em questões práticas. Por exemplo, imagine que você foi contratado por uma grande mineradora. Seu desafio é conquistar como cliente uma fábrica de baterias que está à procura de uma nova fornecedora de metais. Que metais sua companhia mineradora poderia oferecer a ela? Quais as principais características e/ou propriedades dos metais que são utilizados na fabricação de baterias? Por meio de quais processos industriais os metais oferecidos podem ser extraídos e beneficiados? Quais metodologias serão empregadas para extração desses metais? Quais procedimentos sua equipe pode sugerir para a produção das baterias com os metais fornecidos por sua companhia mineradora? As respostas para esses questionamentos e outras ideias que surgirão estão esperando por nós nas próximas páginas.

Não pode faltar

1. Os metais alcalinos

Trata-se do grupo de elementos químicos que contém Lítio (Li), Sódio (Na), Potássio (K), Rubídio (Rb), Césio (Cs) e Frâncio (Fr), localizados no Grupo 1 da tabela periódica (Figura 2.1). Os metais alcalinos são assim chamados porque a reação com água forma álcalis, isto é, bases fortes capazes de neutralizar ácidos.

Figura 2.1 | Os metais alcalinos

Fonte: adaptado de: <www.rsc.org/periodic-table>. Acesso em: 8 out. 2017.

Esse grupo está no bloco s da tabela periódica de elementos e todos os elementos que o constituem têm seu elétron externo em um orbital s, ou seja, apresentam configuração eletrônica ns^1 . Observe a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 | Configuração eletrônica dos metais alcalinos

Elemento	Símbolo	Configuração eletrônica
Lítio	Li	$1s^2 2s^1$
Sódio	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Potássio	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Rubídio	Rb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$
Césio	Cs	$[Xe]6s^1$
Frâncio	Fr	$[Rn]7s^1$

Fonte: Lee et al. (2009, p. 139).

2. Ocorrência, extração e aplicação dos metais alcalinos

Os metais alcalinos, devido à sua alta reatividade, não ocorrem naturalmente, na forma pura, na natureza. Eles permanecem na superfície da Terra porque combinam-se facilmente com o oxigênio e, então, associam-se fortemente à sílica, formando minerais.

2.1 Lítio (Li)

O Lítio, do grego *lithos*, que significa rocha, foi identificado em 1817 por Johan August Arfwedson durante a análise do mineral castorita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$). Pode ser obtido a partir de minerais como o espodumênio ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$) e a lepidolita ($\text{K}(\text{LiAl})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$). O mineral é transformado em carbonato e hidróxido de lítio e, em seguida, convertido a cloreto de lítio (LiCl). Porém, são as salmouras minerais as principais responsáveis pela maior parte da produção de lítio, na forma de sais, como cloreto de lítio (LiCl). Por eletrólise, obtém-se o lítio metálico.

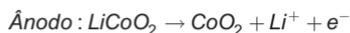
O lítio é um elemento macio e também o elemento sólido mais leve, comumente utilizado como hidreto. Por ser pequeno e leve, o lítio também é empregado na produção de ligas, como as de alumínio-magnésio-lítio (que são fortes e leves) e as ligas de alumínio-lítio que são usadas na construção de aeronaves, trens e bicicletas, por exemplo. O lítio tornou-se popular como um metal para baterias, pois o íon lítio (Li^+) é pequeno e apresenta alta mobilidade iônica se comparado aos demais íons de metais alcalinos. As baterias à base de lítio têm vidas muito longas (particularmente importante em dispositivos implantáveis, como marca-passos e desfibriladores) e são muito leves; ainda, elas são frequentemente usadas em dispositivos eletrônicos portáteis e computadores. Do ponto de vista biológico, os íons lítio proporcionam efeito antioxidante e protegem contra os sintomas causados pelo transtorno afetivo bipolar.



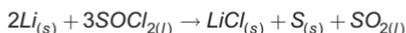
Exemplificando

Em uma bateria de íon lítio, este é o cátion que viaja do ânodo para o cátodo. O eletrólito é tipicamente uma combinação de sais de lítio, tais como hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6), tetrafluoroborato de lítio (LiBF_4) ou perclorato de lítio (LiClO_4) num solvente orgânico. O grafite (carbono) é mais comumente utilizado como ânodo e o óxido de lítio e cobalto

(LiCoO_2) é o material mais comum no cátodo. Os íons Li^+ são liberados do cátodo e fluem no eletrólito em direção ao ânodo. Para manter o balanço de cargas da reação de oxirredução, Co^{3+} é oxidado a Co^{4+} no cátodo. Os íons Li^+ são intercalados no grafite e retornam ao cátodo contendo LiCoO_2 à medida que a bateria é descarregada. Esse tipo de bateria pode ser recarregada.



Outras baterias utilizam lítio metálico e cloreto de tionila (SOCl_2) e não podem ser recarregadas:



2.2 Sódio (Na)

O sódio, do latim *natrium* (soda), foi obtido em 1807 por Humphry Davy, por meio da eletrólise da soda cáustica (NaOH). O sódio é o sétimo elemento mais abundante na crosta terrestre e sua principal forma de obtenção é pelo sal-gema, o cloreto de sódio (NaCl). O sódio é, de longe, o metal alcalino mais importante em termos de uso industrial. Ele é utilizado na redução de compostos orgânicos. Também na forma metálica, é usado como fluido de transferência de calor em alguns reatores nucleares. Também está presente nas lâmpadas de vapor de sódio utilizadas na iluminação pública. Outros compostos incluem o sal de cozinha (NaCl), o bicarbonato de sódio (NaHCO_3), o carbonato de sódio (Na_2CO_3), o salitre (NaNO_3) e a soda cáustica (NaOH), por exemplo. Esses sais de sódio são bastante higroscópicos, em especial o NaCl , sendo utilizados como agentes secantes ou desidratantes, para conservação de alimentos e até mesmo em processos de mumificação, empregados pelos antigos egípcios.

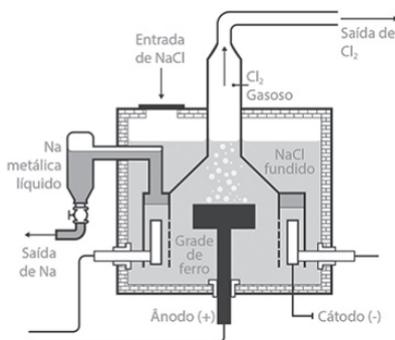


Assimile

A obtenção do sódio metálico pode ocorrer a partir de um processo chamado eletrólise do cloreto de sódio fundido usando uma célula de Downs (Figura 2.2). Quando uma corrente elétrica é passada através do cloreto de sódio fundido, o NaCl decompõe-se em Na^+ e Cl^- . Os

cátions migram para o cátodo enquanto os ânions, para o ânodo. O sódio fundido é coletado no compartimento do cátodo e o gás cloro é coletado no ânodo.

Figura 2.2 | Obtenção de sódio metálico e gás cloro



Fonte: <<https://goo.gl/fcEVoU>> Acesso em: 8 out. 2017.

2.3 Potássio (K)

Também descoberto por Humphry Davy, por meio da eletrólise do hidróxido de potássio (KOH). Como o sódio, o potássio ocorre mais comumente na forma de cloreto, cloreto de potássio (KCl). Está presente tanto na água do mar como na forma de mineral, conhecido como silvita, na crosta terrestre. Grande parte do potássio produzido industrialmente é destinado para o uso em fertilizantes. Outros compostos importantes de potássio incluem hidróxido de potássio (KOH), utilizado na fabricação de detergentes; clorato de potássio ($KClO_3$), utilizado para a produção de explosivos; e brometo de potássio (KBr) que encontra aplicações como janelas óticas utilizadas na espectroscopia de infravermelho, por exemplo. Assim como o sódio, o potássio é um nutriente vital para os organismos vivos. Sua obtenção é similar à obtenção do sódio, por eletrólise da base hidróxido de potássio. Outro modo de obtenção é por reação do cloreto de potássio com sódio metálico fundido: $Na_{(l)} + KCl_{(l)} \rightleftharpoons NaCl_{(l)} + K_{(g)}$

2.4 Rubídio (Rb)

Descoberto em 1861 por Robert Wilhelm Bunsen e Gustav Robert Kirchhoff, o Rubídio, além de não ser um elemento muito abundante

na crosta terrestre, é de difícil obtenção. Geralmente, é encontrado juntamente a outros minerais como a lepidolita. O metal pode ser obtido por meio da reação com cálcio: $2RbCl_{(l)} + Ca_{(l)} \rightarrow CaCl_{2(l)} + 2Rb_{(l)}$

A aplicação do rubídio não atinge grandes escalas. Geralmente, é empregado como um componente de fotocélulas, para remover vestígios de oxigênio de tubos de vácuo e para fazer alguns vidros especiais para fibra óptica.

2.5 Césio (Cs)

O césio foi, em princípio, descoberto por Gustav Kirchhoff e Robert Bunsen em 1860. Examinando a água mineral de determinada fonte, eles observaram que havia linhas espectrais desconhecidas e isso significava que um novo elemento estava presente. Eles produziram cerca de 7 gramas de cloreto de césio (CsCl) dessa fonte, mas não conseguiram produzir uma amostra do metal puro. O crédito por isso é de Carl Theodor Setterberg, que obteve o metal pela eletrólise do cianeto de césio fundido (CsCN). O césio pode ser obtido por meio do mineral polucita ($Cs_4Al_4Si_9O_{29}$) após tratamento com ácido sulfúrico.

O uso mais comum para compostos de césio é como um fluido de perfuração. Eles também são usados para fazer vidros ópticos especiais, em tubos de vácuo e em equipamentos de monitoramento de radiação. Um dos seus usos mais importantes é o relógio atômico, uma parte vital das redes de internet e celular, bem como dos satélites do Sistema de Posicionamento Global (GPS).



Pesquise mais

O relógio atômico de césio é preciso em 1 segundo a cada 3 bilhões de anos. Isso porque utiliza a frequência de ressonância de elétrons do átomo de césio, que é de 9.192.631.770 ciclos por segundo. Pesquise mais sobre os relógios de césio e entenda seu funcionamento, nos links a seguir:

Disponível em: <<http://www.cepa.if.usp.br/e-fisica/mecanica/pesquisahoje/cap3/defaultframebaixo.htm>>. Acesso em: 9 out. 2017.

Disponível em: <<https://mundoestranho.abril.com.br/ciencia/como-funciona-o-relogio-atomico/>>. Acesso em: 9 out. 2017.

2.6 Frâncio (Fr)

O Frâncio foi detectado em 1939, por Marguerite Perey, como um produto intermediário de curta duração no decaimento do elemento actínio (que veremos na Unidade 4). Por ser um elemento altamente radioativo e de curta duração (meia-vida máxima de cerca de 22 minutos), tem apenas valor científico. Esse elemento pode ser detectado, em pequenas quantidades, em minérios de urânio. Apesar da curta existência, é o átomo com o maior diâmetro.

3. Propriedades e reatividade dos metais alcalinos

Todos os metais alcalinos são metais prateados, macios e leves. Esses elementos têm baixa densidade, que aumenta do Li para o Cs. No entanto, o potássio é menos denso do que o sódio. Os pontos de fusão e de ebulição dos metais alcalinos são baixos, indicando uma ligação metálica fraca devido à presença de apenas um único elétron de valência neles. Os metais alcalinos e seus sais conferem cor característica diante de uma chama oxidante. Isso ocorre porque o calor da chama excita o elétron do orbital externo a um nível de energia mais elevado. Quando o elétron excitado volta ao estado fundamental, há emissão de radiação na região visível, conforme a Tabela 2.2.

Tabela 2.2 | Cor observada quando metais alcalinos estão diante de uma chama oxidante

Metal	Li	Na	K	Rb	Cs
Cor	Vermelho	Amarelo	Violeta	Vermelho	Azul

Fonte: adaptada de Lee et al. (2009, p. 145).

Os metais alcalinos podem, portanto, ser detectados por testes de chama e determinados por fotometria de chama ou espectroscopia de absorção atômica. A energia da luz absorvida pode ser suficiente para fazer um átomo desses elementos perder elétrons. Essa propriedade torna o cézio e o potássio, por exemplo, úteis como eletrodos em células fotoelétricas.

As propriedades químicas dos metais alcalinos são dependentes dos seus raios atômicos. Os metais alcalinos são altamente reativos devido a seu grande tamanho e baixa entalpia de ionização. A reatividade desses metais aumenta ao descer no grupo (do Li ao Fr). A Tabela 2.3 resume algumas das propriedades importantes dos metais alcalinos. Observe

o aumento do raio atômico do Li ao Cs e a respectiva diminuição da energia de ionização e ponto de fusão.

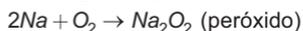
Tabela 2.3 | Propriedades dos metais alcalinos

	Li	Na	K	Rb	Cs
Raio metálico (pm)	152	186	231	244	262
Raio iônico (pm)	59	99	137	148	167
Energia de ionização (kJ/mol)	519	494	418	402	376
Potencial padrão E^0 (V)	-3,04	-2,71	-2,94	-2,92	-3,03
Densidade (g/cm ³)	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90
Ponto de fusão (°C)	180	98	64	39	29
$\Delta H_{\text{hidratação}}$ (kJ/mol)	-519	-406	-322	-301	-276

Fonte: Shriver et al. (2006, p. 281).

3.1 Reatividade em relação ao ar

Os metais alcalinos, quando expostos ao ar, formam óxidos em suas superfícies que, por sua vez, reagem com a umidade para formar hidróxidos. Eles queimam vigorosamente em presença de oxigênio, formando óxidos. O lítio forma monóxido, o sódio forma peróxidos e os outros metais formam superóxidos.



M= K, Rb, Cs

Em todos esses óxidos, o estado de oxidação do metal alcalino é +1. O lítio mostra um comportamento excepcional ao reagir diretamente com o nitrogênio do ar para formar o nitreto de lítio (Li_3N). Devido à sua alta reatividade em relação ao ar e à água, normalmente os metais alcalinos são mantidos em óleo de querosene.

3.2 Reatividade em relação à água

Os metais alcalinos reagem com água para formar hidróxido e gás hidrogênio:



(M = um metal alcalino)

Os metais do grupo alcalino reagem de forma explosiva com água e tendem a ser mais vigorosos do Li ao Fr.



Pesquise mais

Confira o que acontece quando sódio metálico reage com água, no link a seguir, disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=oEHb4PyZgJY>>. Acesso em: 10 out. 2017.

Atenção! Não tente reproduzir sem a supervisão de um professor e o uso dos devidos equipamentos de segurança!

3.3 Radioatividade dos metais alcalinos

Os elementos lítio, sódio, potássio e rubídio apresentam uma característica radioativa pouco significativa devido à presença de isótopos radioativos de longa duração. Porém, um elemento bastante particular que merece atenção é o Césio. Césio 137 é um elemento radioativo com uma meia-vida relativamente longa de 30,15 anos. Esse isótopo do Césio é um emissor de partículas beta e raios gama, altamente penetrantes. Muita atenção é dada ao Césio 137: ele é uma das principais fontes de contaminação radioativa após acidentes com reatores nucleares e equipamentos de radioterapia. Após os acidentes das usinas nucleares de Chernobyl e de Fukushima, por exemplo, grandes quantidades de césio foram liberadas para a atmosfera e o mar. No Brasil, comemora-se nesse ano, o trigésimo aniversário do acidente radiológico de Goiânia, que envolveu a contaminação de milhares de moradores por Césio 137.

4. Algumas reações dos metais alcalinos

4.1 Reação com hidrogênio

Os metais alcalinos reagem com hidrogênio a cerca de 400 °C (lítio reage a 800 °C, por exemplo) para formar hidretos. Todos os hidretos de metais alcalinos são sólidos iônicos com altos pontos de fusão.



4.2 Reação com halogêneos

Os metais alcalinos reagem prontamente e vigorosamente com halogêneos para formar haletos iônicos do tipo MX (M=metal e X=haleta).

4.3 Reação com amônia (NH_3)

Os metais alcalinos reagem com amônia líquida resultando soluções azul-escuras de natureza condutora. A cor característica vem do amideto formado (MNH_2).



4.4 Reação com carbono

Se reagidos com compostos de carbono, os metais alcalinos formam carbetos iônicos do tipo M_2C_2 (M=metal):



Refleta

Imagine que está ocorrendo um incêndio em um depósito de sódio metálico, por exemplo. Você poderia usar água ou nitrogênio para apagar o fogo? Por quê?

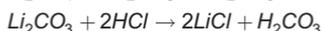
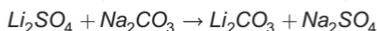
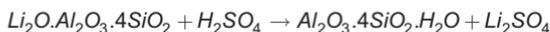
Sem medo de errar

A mineradora pela qual você foi contratado encontrou uma nova fonte de recursos ricos em minerais, contendo metais alcalinos, por exemplo. Ao mesmo tempo, uma fábrica de baterias está à procura de uma nova fornecedora de metais. Que metais sua companhia mineradora poderia oferecer à empresa de baterias? Quais as principais características e/ou propriedades dos metais que são utilizados na fabricação de baterias? Quais metodologias serão empregadas para extração desses metais? Quais procedimentos sua equipe pode sugerir para a produção das baterias com os metais fornecidos por sua companhia mineradora?

Para responder a essa pergunta, é importante lembrar que a bateria é um dispositivo que armazena energia elétrica e pode então fornecer essa energia por meio de uma reação eletroquímica controlada. Uma bateria geralmente é composta por uma série de células que produzem eletricidade. Cada célula tem três componentes essenciais: o ânodo, o cátodo e o eletrólito. Quando o ânodo e o cátodo são conectados por um condutor elétrico, como um fio, os elétrons fluem do ânodo para o cátodo, criando uma corrente elétrica, enquanto o eletrólito conduz os cátions formados.

O interessante para esses sistemas é utilizar um íon de um metal pequeno e de alta mobilidade em solução e que possa gerar dispositivos leves. O lítio é um metal interessante para essa aplicação. Como vimos, ele é um elemento macio e também o elemento sólido mais leve. Seu íon (Li^+) é pequeno e com elevada mobilidade comparada aos outros íons dos metais alcalinos. Assim, pode-se sugerir à empresa de baterias montar uma bateria de íon lítio. Nesse sistema, deve-se usar o íon lítio como o cátion que migra do ânodo para o cátodo e um eletrólito que seja combinação de sais de lítio.

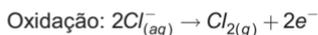
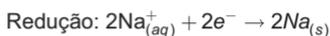
Os sais de lítio, como cloreto de lítio, podem ser obtidos de salmouras e até mesmo de minerais. Para fornecer o metal alcalino lítio para essa empresa de bateria, sua mineradora deverá extrair esse metal dos minerais encontrados nessa nova fonte. Sua companhia deve extrair os minerais ricos em lítio, como o espodumênio e lepidolita e convertê-los em sais de lítio. O mineral deve ser moído e tratado com ácido sulfúrico a uma temperatura entre 200 °C e 250 °C, formando o sulfato de lítio (Li_2SO_4), que então é tratado com carbonato de sódio (Na_2CO_3) para convertê-lo em carbonato de lítio (Li_2CO_3). Após tratamento com ácido clorídrico, pode-se então obter cloreto de lítio (LiCl).



Outra bateria que poderia ser imaginada é a bateria de íon potássio, análoga às baterias de íon lítio, porém usando íons potássio para transferência de carga, em vez de íons lítio. Comparado ao lítio, o potássio é mais simples e mais barato de se obter. A bateria de íons

potássio e a bateria de íon sódio são as principais candidatas para substituir as baterias de íon lítio, devido ao menor custo de obtenção desses metais.

Tanto o potássio como o sódio podem ser obtidos por meio da eletrólise de seu sal fundido. Se olharmos as raízes latinas da palavra "eletrólise", significa "quebrar" (lise) usando eletricidade (eletro). Vejamos as reações envolvidas no exemplo do sódio:



A empresa de baterias pode também produzir células de baterias de lítio e requerer lítio metálico. Para isso, o cloreto de lítio pode sofrer eletrólise, como mostrado anteriormente e o lítio metálico pode ser obtido.

Avançando na prática

Uso de sais de metais alcalinos na indústria alimentícia

Descrição da situação-problema

Imagine que uma nova indústria de alimentos perecíveis à base de carnes está iniciando suas atividades. Ela precisa de métodos químicos para conservação dos alimentos que serão produzidos e contratou você para pesquisar e desenvolver tais métodos. A empresa também se preocupa com a questão da segurança alimentar e com a saúde da população, portanto deve investir em métodos mais naturais e, claro, também visa o baixo custo. O que você, como pesquisador e bom conhecedor dos metais alcalinos, poderia sugerir a essa empresa alimentícia? Que compostos seriam interessantes para conservar os alimentos? Você saberia dizer o princípio que estaria envolvido? Como esse composto pode ser obtido? Quais outros métodos ou compostos poderiam ser utilizados para atender aos critérios da OMS para redução do teor de sódio dos alimentos, por exemplo?

Resolução da situação-problema

Você aprendeu, nesta seção, que os metais alcalinos formam sais com facilidade e que o sais de sódio são excelentes agentes desidratantes. Por isso, vários compostos contendo sódio podem ser sugeridos para aumentar a segurança e a vida útil dos alimentos, além de acrescentar sabor. Entre eles, estão o acetato de sódio, nitrato de sódio, nitrito de sódio, sulfato de sódio etc. O mais comum e barato é o cloreto de sódio.

O cloreto de sódio é eficaz como conservante, porque reduz a água dos alimentos, ou seja, diminui a quantidade de água disponível para o crescimento microbiano e reações químicas. Isso ocorre devido à capacidade dos íons sódio e do cloreto de se associarem com moléculas de água. A adição de sal aos alimentos também pode fazer com que as células microbianas sofram perda de água da célula e morte celular (esse processo se chama osmose).

Esse sal, o NaCl, pode ser obtido a partir do mineral sal-gema, encontrado em jazidas formadas em camadas subterrâneas terrestres ou pode ser obtido também pela evaporação da água do mar. Por ser bastante abundante e de fácil obtenção, o custo do cloreto de sódio é bem pequeno.

O consumo, em grandes quantidades, de sódio nos alimentos pode causar problemas de aumento da pressão arterial no corpo humano. É interessante fazer uso reduzido dos compostos contendo sódio em alimentos. Os compostos contendo potássio, tais como o cloreto de potássio, podem ser utilizados para substituir o sal e outros conservantes contendo sódio.

Faça valer a pena

1. Os metais alcalinos são prateados, macios e de baixo ponto de fusão. Eles são altamente reativos. Ainda, os seus óxidos e hidróxidos são solúveis em água, formando bases fortes. Muito além dessas características, uma particularidade desses metais é capaz de determinar sua "impressão digital".

Assinale a alternativa que contém a propriedade semelhante a todos os metais alcalinos que os colocam no mesmo grupo da Tabela Periódica.

a) Todos têm configuração eletrônica ns^1 , ou seja, têm um elétron no orbital

mais externo.

b) Todos os metais formam compostos covalentes ao reagir com halogêneos.

c) Todos metais alcalinos têm números atômicos semelhantes.

d) Todos os metais alcalinos são encontrados na natureza na forma metálica.

e) Todos possuem configuração eletrônica ns^2 quando ionizados.

2. Alguns meteoritos rochosos apresentam, em sua composição, elementos como potássio, rubídio e céσιο. Nas agências espaciais, utilizam-se algumas técnicas espectrofotométricas, como testes de chama e absorção atômica para identificar e determinar os compostos de uma amostra desconhecida. Identifique as cores esperadas ao analisar esse meteorito contendo, K, Rb e Cs, respectivamente:

a) Vermelho, azul e violeta.

b) Azul, amarelo e vermelho.

c) Violeta, vermelho e azul.

d) Violeta, amarelo e azul.

e) Verde, azul e vermelho.

3. As áreas de estocagem para produtos químicos sensíveis à água devem ser projetadas para evitar qualquer contato com água, e isto é feito da melhor forma mantendo todas as possíveis fontes de água fora da área.

Costalonga, A. G. C., Finazzi, G. A., Gonçalves, M. A. *Normas de Armazenamento de Produtos Químicos*, Unesp Araraquara, 2010. Disponível em: <www.unesp.br/pgri/pdf/iq2.pdf>. Acesso em: 10 out. 2017.

O sódio metálico é um exemplo desses compostos que devem ser corretamente armazenados protegidos da água.

Por que o sódio metálico deve ser armazenado sob óleo ou atmosfera inerte no laboratório?

a) Porque pode-se decompor em óxido de sódio e água.

b) O sódio metálico, ao reagir com o ar, forma cloreto de sódio, que é um sal muito higroscópico.

c) Para prevenir a dissolução do metal.

d) O sódio pode se polimerizar e a reação em cadeia é muito exotérmica.

e) A reação do sódio metálico com a água presente no ar libera uma grande quantidade de energia na forma de calor. Essa energia liberada é suficiente para iniciar uma segunda reação: a de combustão do gás hidrogênio produzido, capaz de gerar uma explosão.

Seção 2.2

Metais alcalinos terrosos

Diálogo aberto

Você já parou para pensar o que o gesso que enfaixa um braço quebrado, uma vela de ignição de um veículo com motor a combustão e uma folha verde de couve têm em comum? Parece não haver nenhuma correlação, não é mesmo? Mas os três exemplos contêm ao menos um elemento químico do grupo dos metais alcalinos terrosos: o gesso que enfaixa um membro fraturado é constituído de sulfato de cálcio, a vela de ignição do carro contém bário em um dos seus componentes e a folha de couve possui a clorofila, um grupo de pigmentos fotossintéticos que contêm magnésio. Mas o que esses elementos têm em comum? Quais as propriedades características que os fazem ser organizados num mesmo grupo?

Para entendermos o que são esses metais e como atuam nesses sistemas citados, por exemplo, vamos precisar conhecer um pouco da química por trás desses elementos. Os metais do Grupo 2, o berílio, o magnésio, o cálcio, o estrôncio, o bário e o rádio constituem os metais alcalinos terrosos. Por que é importante conhecer esses elementos? Onde são encontrados e como podemos extrai-los de fontes minerais e manipulá-los?

Ainda, nesta seção, aplicaremos os conceitos aprendidos em questões práticas, como, numa indústria de mineração. Imagine que a nova fonte de minérios da empresa mineradora em que trabalha se localiza em uma região com muitas rochas calcárias. Durante os processos de extração dos minérios, muita água é utilizada. Na empresa de mineração em que você atua, essa água é reutilizada. Porém, apareceram alguns problemas de entupimento no encanamento metálico pelo qual essa água de reuso percorre. O que poderia estar causando esse entupimento? O que você sugeriria à equipe de manutenção para solucionar o problema? Que compostos e reações estão envolvidos? Ao final da seção, você conseguirá refletir sobre esses questionamentos e saberá identificar quem são os metais

Tabela 2.4 | Configuração eletrônica dos metais alcalinos terrosos

Elemento	Símbolo	Configuração eletrônica
Berílio	Be	[He]2s ²
Magnésio	Mg	[Ne]3s ²
Cálcio	Ca	[Ar]4s ²
Estrôncio	Sr	[Kr]5s ²
Bário	Ba	[Xe]6s ²
Rádio	Ra	[Rn]7s ²

Fonte: Lee (2009, p. 163).

2. Ocorrência, extração e aplicação dos metais alcalinos terrosos

Como os metais alcalinos, os metais alcalinos terrosos são tão reativos que nunca são encontrados em forma elementar na natureza, sendo necessárias grandes quantidades de energia para isolá-los de seus minérios. Quatro dos seis elementos do grupo 2 (Mg, Ca, Sr e Ba) foram isolados, no início do século 19, por Humphry Davy, usando eletrólise assim como é utilizada para obter os metais alcalinos. Vamos conhecer um pouco de cada um desses elementos que compõem a família dos metais alcalinos terrosos?

2.1 Berílio (Be)

O metal alcalino terroso mais leve foi obtido em 1828 por Friedrich Wöhler na Alemanha, e simultaneamente por Antoine Bussy na França. O método utilizado por ambos foi a redução do cloreto de berílio pela reação com potássio: $BeCl_{2(s)} + 2K_{(s)} \xrightarrow{\Delta} Be_{(s)} + 2KCl_{(s)}$. Antes, em 1797, o Be foi descoberto, na forma de óxido e na esmeralda, pelo francês Louis Nicolas Vauquelin.

O berílio é um elemento relativamente raro. Os minerais contendo berílio industrialmente importantes são a bertrandita ($4BeO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$) e o mineral semiprecioso berilo ($Be_3Al_2(SiO_3)_6$). Eles são processados para compostos de berílio, como hidróxido de berílio ($Be(OH)_2$) ou óxido de berílio (BeO). A extração de berílio em minérios é complexa. O mineral é

tratado com hexafluorossilicato de sódio (Na_2SiF_6) a 700 °C para formar fluoreto de berílio que, por sua vez, é solúvel em água e o berílio pode ser precipitado como hidróxido ($\text{Be}(\text{OH})_2$) por ajuste do pH.

O berílio metálico pode ser obtido por eletrólise do cloreto de berílio: $\text{BeCl}_{2(l)} \xrightarrow{\text{eletrólise}} \text{Be}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)}$. Industrialmente falando, o berílio metálico é um metal especial e pertence, junto ao alumínio e ao magnésio, aos metais leves. É principalmente utilizado na fabricação de ligas cobre-berílio (0,5 a 2,5% de berílio). O metal berílio e suas ligas são empregados no setor aeroespacial devido à sua alta resistência e elasticidade.

2.2 Magnésio (Mg)

É o oitavo elemento mais abundante na Terra e o terceiro metal mais abundante na água do mar, na qual está presente como cloreto. Os minerais de magnésio industrialmente importantes são o carbonato de magnésio (MgCO_3 , a magnesita), carbonato de cálcio e magnésio ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, a dolomita), cloreto de magnésio (MgCl_2), sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e silicatos, como o asbesto (veremos detalhes na Unidade 3) ou olivina ($(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$).

O magnésio metálico é fabricado por eletrólise do cloreto de magnésio (de água do mar ou lagos salgados) ou por redução dos minérios, como a dolomita. A eletrólise de MgCl_2 fundido proporciona a formação de magnésio metálico: $\text{MgCl}_{2(l)} \xrightarrow{\text{eletrólise}} \text{Mg}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)}$. Outro método utilizado para produzir magnésio é não eletrônico e envolve o aquecimento do mineral dolomita e a reação com uma liga de ferrosilício: $2(\text{MgO} \cdot \text{CaO}) + \text{FeSi} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Mg} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Fe}$.

O magnésio elementar é o único metal alcalino terroso produzido em larga escala. A sua baixa densidade (1,74 g/cm³ em comparação com 7,87 g/cm³ do ferro, por exemplo) faz do magnésio metálico um componente importante das ligas de metais leves usadas em aeronaves e peças de motores de aeronaves e automóveis. A maioria do alumínio comercial contém aproximadamente 5% de magnésio para melhorar sua resistência à corrosão e suas propriedades mecânicas. Mais ainda, o magnésio é um elemento importante na vida vegetal e animal. As clorofilas presentes nas folhagens verdes são moléculas que contêm magnésio em sua composição.

2.3 Cálcio (Ca)

O quinto elemento mais abundante na crosta terrestre. Os minerais de cálcio mais importantes são o carbonato de cálcio (calcário, giz, mármore, calcita etc.), carbonato de cálcio e magnésio (dolomita), sulfato de cálcio (gesso, CaSO_4), fosfato de cálcio ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, apatita), fluoreto de cálcio (CaF_2) e silicatos de cálcio e alumínio (por exemplo, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, anortita). As reservas de calcário são quase ilimitadas, cerca de 7% da crosta da Terra é constituída por este mineral, que é o material de partida mais importante para a obtenção de cálcio e seus compostos.

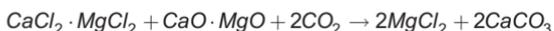


Assimile

A partir do aquecimento da dolomita, é possível gerar os óxidos de cálcio e magnésio: $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{MgO} \cdot \text{CaO} + 2\text{CO}_2$

Quando esses óxidos são tratados com ácido clorídrico, formam-se os sais de cálcio e magnésio: $\text{MgO} \cdot \text{CaO} + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Depois de tratada com mais dolomita calcinada (MgO e CaO), borbulha-se gás carbônico no meio reacional. Ao final, obtém-se, em solução, o cloreto de magnésio e precipita-se o carbonato de cálcio. Esse processo é conhecido por "Processo Dow":



O cálcio está presente em vários aspectos do nosso cotidiano: está no cimento e argamassa, na forma de hidróxido de cálcio (também conhecida por portlandita), ou em uma variedade de silicatos de cálcio, dentes e ossos, como hidroxifosfato de cálcio ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). O cálcio, juntamente ao magnésio, é um componente essencial dos ossos e cartilagens do corpo humano e do exoesqueleto dos crustáceos. O cálcio é essencial para a coagulação normal do sangue. Ainda, por meio do seu papel na ativação enzimática, ele estimula a contração muscular (isto é, promove o tônus muscular e o batimento cardíaco) e regula a transmissão de impulsos nervosos de uma célula para outra, além do seu papel sobre a absorção de nutrientes pela célula, como a vitamina B12.



O cimento é o principal material de construção. Trata-se de um produto obtido combinando um material rico em cal (CaO) com outros materiais, tais como argila, que contém sílica e óxidos de alumínio, ferro e magnésio. As matérias-primas para fabricação de cimento são calcário e argila. Quando aquecidos a 1.500 °C, formam o cimento. Quando se adiciona água ao cimento, reações de hidratação acontecem, formando compostos chamados hidratos: $2Ca_2SiO_4(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca_3Si_2O_7 \cdot H_2O(s) + Ca(OH)_2(aq)$. Esses hidratos formam uma pasta que une os agregados de areia e brita adicionados para formar o concreto.

2.4 Estrôncio (Sr)

Esse material ocorre principalmente na natureza nas formas de sulfato ($SrSO_4$, mineral celestina) e de carbonato ($SrCO_3$, mineral estroncionita). O estrôncio metálico, assim como o bário, pode ser produzidos pela redução de seus óxidos com alumínio: $6MO_{(s)} + 2Al_{(s)} \xrightarrow{\Delta} 3M_{(s)} + M_3Al_2O_6$ (M = Sr ou Ba).

O estrôncio metálico em si é de pouca importância industrial, sendo utilizado principalmente para melhorar as propriedades das ligas de alumínio. O carbonato de estrôncio é o composto de estrôncio mais importante. As aplicações mais significativas para o carbonato de estrôncio estão no preparo de ímãs permanentes, pirotecnia e pigmentos. O estrôncio já foi muito utilizado para fabricação de vidros de telas para televisores a cores de tubo. Esse metal não tem papel biológico importante, mas, quimicamente, se assemelha ao cálcio e o corpo humano faz um mau trabalho ao distinguir os dois. Portanto, é absorvido pelo corpo e armazenado no esqueleto em locais onde o cálcio deveria estar. Um isótopo radioativo do elemento Sr, estrôncio-85, é usado na detecção de câncer ósseo ao passo que o estrôncio-90 é um isótopo radioativo perigoso encontrado na detonação de algumas armas nucleares.

2.5 Bário (Ba)

A fonte de bário mais importante é o mineral barita ($BaSO_4$), cujos depósitos são encontrados em todo o mundo. O bário metálico é obtido da mesma forma que o estrôncio metálico.

Apenas uma pequena parte do bário extraído, menos de 5%, é

processada em produtos químicos de bário (carbonato de bário, sulfato de bário, sulfato de bário sintético, cloreto de bário, hidróxido de bário, etc). Mais de 90% é utilizado na extração de petróleo bruto e gás natural, como suspensões na lama de perfuração.

Os compostos de bário, especialmente o sulfato de bário, também encontram aplicações nas indústrias de tintas, vidros e de plásticos e borrachas. O nitrato de bário é bastante utilizado em fogos de artifício, garantindo a coloração verde na queima. Outro composto muito importante é o sulfato de bário, que é opaco para os raios X, e, por isso, é utilizado para o exame de raios X do trato gastrointestinal.

2.6 Rádio (Ra)

O elemento Rádio foi descoberto em 1898 por Pierre e Marie Curie, que trabalharam por anos com urânio e outros elementos radioativos. Marie Curie recebeu o Prêmio Nobel de Química, em 1911, por sua descoberta. Por causa da sua baixa abundância e alta radioatividade, o rádio tem poucas aplicações. O seu principal uso (geralmente na forma de cloreto de rádio) é na medicina, para produzir o gás radônio, usado no tratamento contra o câncer.



Pesquise mais

O sulfato de bário é utilizado como contraste nos exames de raio X. Entenda como funciona e o que a troca de um composto pode causar ao corpo humano, nos links disponíveis em: <<https://vestibular.uol.com.br/resumo-das-disciplinas/quimica/entenda-o-caso-da-intoxicacao-por-celobar.htm>>. Acesso em: 22 out. 2017;

<<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc24/eeq4.pdf>>. Acesso em: 22 out. 2017;

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000200048>. Acesso em: 22 out. 2017.

3. Propriedades e reatividade dos metais alcalinos terrosos

Os metais alcalinos terrosos, em geral, são brancos prateados, brilhantes e relativamente macios, porém, mais duros do que os metais alcalinos. Observe a Tabela 2.5 e veja como os pontos de fusão desses metais tendem a ser maiores que os dos metais alcalinos correspondentes, devido aos seus tamanhos menores. O caráter eletropositivo aumenta no grupo, indo do Be para o Ba. Na mesma ordem, a densidade dos metais alcalinos terrosos aumenta.

O cálcio, o estrôncio e o bário conferem cores vermelha, vermelha arroxeada e verde, respectivamente, à chama, quando utilizado em fogos de artifício, por exemplo. Em chama, os elétrons são excitados para níveis de energia mais elevados e, quando eles retornam ao estado fundamental, a energia é emitida sob a forma de luz visível. O teste de chama para Ca, Sr e Ba é útil na sua detecção em análise qualitativa e fotometria de chama. Os metais alcalinoterrosos, assim como os metais alcalinos que vimos na seção anterior, têm altas condutividades elétricas e térmicas, que são características típicas dos metais.

Tabela 2.5 | Propriedades dos metais alcalinos terrosos

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Raio metálico (pm)	112	160	197	215	217	220
Raio iônico (pm)	27	72	100	118	135	170
Energia de ionização (kJ/mol)	900	736	590	548	502	510
Potencial padrão E^0 (V)	-1,85	-2,38	-2,87	-2,89	-2,90	-2,92
Densidade (g/cm ³)	1,85	1,74	1,54	2,62	3,51	5,00
Ponto de fusão (°C)	1280	650	850	768	714	700
$\Delta H_{\text{hidratação}}$ (kJ/mol)	-2500	-1920	-1650	-1480	-1360	-.

Fonte: Shriver (2006, p. 296).

3.1 O caso especial do berílio

Os compostos do grupo dos metais alcalinos terrosos formam compostos iônicos. No entanto, o berílio é uma exceção a essa regra. Um dos fatos é que esse material é muito pequeno e tem carga elevada, por isso tende a formar compostos covalentes. Devido à elevada entalpia de ionização e tamanho pequeno, forma compostos que são, em grande parte, covalentes. Ainda, o óxido e o hidróxido de berílio, ao contrário dos hidróxidos de outros elementos do grupo, são de natureza anfotérica, ou seja, apresentam comportamento tanto ácido quanto básico. Outra característica do berílio é sua similaridade com o alumínio. A relação carga/raio iônico do Be^{2+} é quase a mesma que a do Al^{3+} . Assim como o alumínio, o berílio não é facilmente atacado por ácidos, devido à presença de uma película de óxido na superfície do metal. O hidróxido de berílio dissolve-se em excesso de base, formando o íon $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ assim como o hidróxido de alumínio forma o íon aluminato $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

4. Algumas reações dos metais alcalinos terrosos

Os metais alcalinos terrosos são menos reativos do que os metais alcalinos.

4.1 Reatividade em relação ao ar e à água

O berílio e o magnésio metálicos reagem com oxigênio e água, formando uma película de óxido na superfície. Ainda, a queima do berílio ou magnésio metálico, na presença de ar, resulta em BeO e Be_3N_2 e MgO e Mg_3N_2 , respectivamente. O cálcio, o estrôncio e o bário são prontamente atacados pelo ar para formar óxido e nitreto. Eles também reagem com a água vigorosamente para formar hidróxidos: $\text{MO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M(OH)}_2$ (M= Ca, Ba ou Sr).

A exposição do hidróxido de cálcio ao ar atmosférico, contendo gás carbônico, leva ao endurecimento da cal hidratada, devido à formação de carbonato de cálcio: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Um importante composto de cálcio é a cal, o óxido de cálcio, preparado pela decomposição do carbonato de cálcio: $\text{CaCO}_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$. O principal uso da cal virgem é a produção de cal hidratada, usada principalmente na construção civil. Nesse processo, forma-se hidróxido de cálcio: $\text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_{2(aq)}$. Outra reação importante é a de decomposição em bicarbonato de cálcio quando aquecido: $\text{Ca}_{(aq)}^{2+} + 2\text{HCO}_{3(aq)}^- \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(s)} + \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

O cálcio metálico é obtido pela eletrólise do cloreto de cálcio fundido ou, ainda, pode ser preparado pela redução térmica de óxido de cálcio com alumínio a 1.200 °C: $3\text{CaO}_{(l)} + 2\text{Al}_{(l)} \xrightarrow{\Delta} 3\text{Ca}_{(s)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$.

A presença de elevadas concentrações de íons magnésio e cálcio na água acarretam a conhecida "água dura". Esse fenômeno ocorre principalmente devido à dissolução de sulfatos de cálcio e magnésio ou de bicarbonato de cálcio ($\text{Ca(HCO}_3)_2$). Essa situação pode levar ao entupimento de canos, por exemplo, assim como impedir a formação de espuma, pois o íon do metal alcalino terroso reage com o ácido graxo do sabão, formando um composto insolúvel: $2(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_{(aq)}^{2-} + \text{Mg}_{(aq)}^{2+} \rightarrow \text{Mg}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_{2(s)}$.

4.2 Reatividade em relação aos halogênios:

Todos os metais alcalinos terrosos combinam com halogênios a temperaturas elevadas, formando os seus haletos iônicos: $\text{M} + \text{X}_2 \rightarrow \text{MX}_2$ (M= Mg, Ca, Sr, Ba e X= F, Cl, Br, I). O berílio é um caso particular: uma

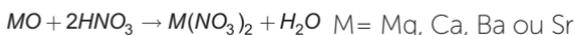
característica especial dos haletos de Be é que são ácidos de Lewis e formam adutos com doadores de par de elétrons.

4.3 Reatividade em relação ao hidrogênio:

Todos os elementos, exceto o berílio, combinam-se com hidrogênio, após aquecimento, para formar seus hidretos, MH: $M + H_2 \rightarrow MH_2$ (M= Mg, Ca, Ba ou Sr). No caso do berílio, este forma um hidreto covalente, preparado a partir da reação com compostos de alquilberílio, formando hidretos em cadeia com átomos de H em ponte.

4.4 Reação com ácidos:

As reações dos óxidos de metais alcalinos terrosos com ácidos levam à formação dos respectivos sal e água:



Refleta

O cálcio é essencial para a constituição de nossos ossos. A remoção ou a falta de cálcio pode levar à perda óssea e, muitas vezes, à osteoporose. A grande quantidade de ácido fosfórico (H_3PO_4) em refrigerantes tem sido associada à remoção de cálcio do corpo. Você conseguiria explicar como esse efeito acontece? Ou seja, qual a reação entre o ácido fosfórico e os íons Ca^{2+} presentes em nosso organismo?

Sem medo de errar

Imagine que a nova fonte de minérios da empresa mineradora em que você trabalha se localiza em uma região com muitas rochas calcárias. Durante os processos de extração dos minérios, muita água é utilizada. Na empresa de mineração que você atua, essa água é reutilizada. Porém, apareceram alguns problemas de entupimento no encanamento metálico pelo qual essa água de reuso percorre. O que poderia estar causando esse entupimento? O que você sugeriria à equipe de manutenção para solucionar o problema? Que compostos e reações estão envolvidos?

Por se tratar de uma região de rochas calcárias, significa que elevados teores de compostos de metais alcalinos terrosos estão presentes no

solo e acabam levados pela água. Aprendemos, nesta seção, algumas das reações de que esses metais alcalinos e seus íons podem participar. Com base nisso, vimos que a água dura contém grandes quantidades de minerais sob a forma de íons, especialmente os íons cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}). Vimos também as reações de que estes metais podem participar e como poderiam precipitar e causar problemas nos encanamentos em que a água circula.

Os íons mais comuns encontrados na água dura são Ca^{2+} e Mg^{2+} , embora o ferro, o alumínio e o manganês também possam ser encontrados em certas áreas como a da sua mineradora. As concentrações relativamente elevadas desses íons em água podem saturar a solução e, conseqüentemente, o equilíbrio desses solutos se desloca para a esquerda, favorecendo a precipitação de compostos insolúveis. Em outras palavras, os íons podem precipitar a solução. Esse deslocamento de minerais da solução é responsável pelo depósito branco visto na tubulação e torneiras de água, que é uma precipitação de carbonato de cálcio ou magnésio. A água dura também pode reagir com outras substâncias na solução, como sabão, e formar um precipitado.

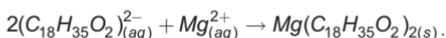
Na água dura, que consiste principalmente em íons de cálcio (Ca^{2+}) e bicarbonato (HCO_3^-), por exemplo, pode acontecer o seguinte fenômeno: o aquecimento faz com que o íon bicarbonato em água dura se decomponha em íons de carbonato (CO_3^{2-}), dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O):



A alta concentração de íons Ca^{2+} faz com que o equilíbrio desloque para a direita, causando a precipitação do carbonato de cálcio. Essa variação no equilíbrio é responsável pelos depósitos minerais de carbonato de cálcio que se acumulam dentro dos tubos de água, resultando em ineficiência e até mesmo explosão devido ao entupimento. O carbonato de cálcio (CaCO_3) não se dissolve em água, porém, pode ser decomposto com altas temperaturas:



Além disso, a reação desses cátions de metais alcalinos terrosos com possível sabão residual no encanamento pode formar um composto insolúvel entre o estearato, por exemplo, proveniente do sabão:

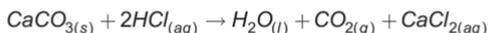


Para amenizar o problema, uma sugestão é evitar a acumulação de tais compostos insolúveis, que acabam comprometendo a tubulação. Uma opção é realizar um processo de troca iônica, substituindo os íons causadores da água dura, como Ca^{2+} e Mg^{2+} , por íons que formem compostos solúveis, como o Na^+ , passando a água dura por uma resina ou trocador iônico (como zeólitos, que veremos em detalhes na Unidade 3).

Outro processo é adicionar hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) à água dura. Esse composto eleva o pH da água e faz com que o cálcio e o magnésio precipitem em CaCO_3 e Mg(OH)_2 . Esses precipitados podem então ser facilmente filtrados devido às suas insolubilidades em água.

Após a precipitação e remoção dos íons, adiciona-se ácido para voltar o pH da água ao normal.

Outra estratégia para solucionar o problema é o uso de ácidos. Uma vez que o depósito de cálcio, por exemplo, está formado, uma variedade de ácidos pode ser usada para reagir com o carbonato de cálcio e produzir um sal de cálcio solúvel, juntamente ao gás carbônico e água formados:



Avançando na prática

Metais alcalinos terrosos na aviação

Descrição da situação-problema

Uma empresa fabricante de aviões comerciais e executivos está à procura de novos materiais para desenvolver aeronaves mais leves e resistentes. Tradicionalmente, utiliza-se alumínio, titânio ou aço. O aço é uma liga de ferro e carbono que geralmente é usado no trem de pouso, devido à sua força e dureza, bem como na superfície das aeronaves, devido à sua alta resistência ao calor. No entanto, o aço pode ser três vezes mais forte e pesado que o alumínio e acaba afetando o desempenho da aeronave. Diante desse problema, você, como responsável pela área de materiais dessa companhia de fabricação de aviões utilizaria que outro(s) material(is) para melhorar o desempenho e reduzir o custo da fabricação de aeronaves?

Resolução da situação-problema

Vimos, nesta unidade, as propriedades dos metais alcalinos terrosos. As ligas de magnésio são uma alternativa promissora para o alumínio, já atualmente usadas amplamente em interiores de aviões. As ligas de magnésio têm vantagens sobre o alumínio em termos de rigidez e densidade, e também apresentam excelente ductilidade. Essas qualidades são todas considerações significativas para o desenvolvimento de aeronaves resistentes e, ao mesmo tempo, leve e de alto desempenho.

As ligas de magnésio também são altamente moldáveis, tornando-as versáteis e razoáveis para serem implementadas em aviões modernos. Embora sejam mais caras que o alumínio, elas também são até 50% mais leves, o que significa que usar ligas de magnésio pode compensar os custos de combustível associados ao voo e ajudar a reduzir as emissões de carbono.

Faça valer a pena

1. Os metais alcalinos terrosos (Grupo 2) formam uma série bem-comportada de metais altamente reativos, mas menos reativos que os metais do Grupo 1, os metais alcalinos. Geralmente, são divalentes e formam compostos iônicos.

Os metais alcalinos terrosos compartilham muitas propriedades similares, incluindo:

a) São metais prateados brilhantes e não são encontrados nas suas formas elementares, mas sim na forma de óxidos em minerais. Apresentam dois elétrons de valência que facilmente são doados. Eles tendem a formar ligações iônicas, com exceção do berílio, que forma ligações covalentes.

b) São caracterizados por um elétron na última camada de valência e são encontrados na natureza associados a minerais. Eles tendem a formar ligações iônicas, com exceção do berílio, que forma ligações covalentes.

c) Todos têm configuração eletrônica ns^2 e todos os elementos tendem a formar ligações iônicas.

d) Rádío, bário e estrôncio são os elementos alcalinos terrosos mais abundantes e têm muitas aplicações industriais.

e) São metais opacos, cobertos por seus óxidos e são encontrados na forma de óxidos em minerais. Possuem três elétrons de valência e formam compostos iônicos prontamente.

2. O mármore tem sido o material preferido para a construção de edifícios e monumentos duráveis como o Parthenon na Grécia. O mármore consiste basicamente de carbonato de cálcio. Embora seja reconhecido como material altamente durável, edifícios e monumentos ao ar livre feitos de mármore estão sendo corroídos pela chuva ácida.

A alternativa que contém a reação balanceada da reação de decomposição do mármore em presença de ácido é:

- a) $\text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + \text{SO}_{4(aq)}^{2-} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- b) $2\text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + \text{SO}_{4(aq)}^{2-} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\text{CO}_{2(g)}$
- c) $5\text{CaCO}_{3(s)} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow 5\text{Ca}_{(aq)}^{2+} + 3\text{SO}_{4(aq)}^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 5\text{CO}_{2(g)}$
- d) $\text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + \text{SO}_{4(aq)}^{2-} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)}$
- e) $2\text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow 2\text{Ca}_{(aq)}^{2+} + \text{SO}_{4(aq)}^{2-} + \text{CO}_{2(g)}$

3. Recentemente, foi descoberta uma maciça esmeralda de 360 kg por mineiros dentro da Mina de Carnaíba no Brasil. (Fonte: <<https://www.forbes.com/sites/trevornace/2017/08/09/309-million-emerald-weighing-pounds-found-brazil/#6cea569a5601>>. Acesso em: 23 out. 2017)

Essa gema bastante valiosa é composta de um aluminossilicato de berílio ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$). O berílio tem características muito particulares e diferentes dos demais elementos do grupo dos metais alcalinos terrosos, podendo se assemelhar ao alumínio em determinados aspectos.

Sobre o Berílio, a alternativa correta que expressa uma característica deste metal é:

- a) O Berílio é encontrado na natureza na forma de cloreto de berílio (BeCl_2).
- b) Devido à baixa entalpia de ionização e ao tamanho pequeno, forma compostos que são, em grande parte, iônicos.
- c) O Berílio tem o maior raio iônico e também a maior energia de ionização dentre os elementos alcalinos terrosos.
- d) O óxido e hidróxido de berílio são óxidos ácidos.
- e) As propriedades anômalas do berílio são principalmente devido ao seu pequeno tamanho, alta eletronegatividade e alta energia de ionização em relação aos outros elementos do grupo.

Seção 2.3

Metais de transição

Diálogo aberto

Nesta seção, veremos o que é um metal de transição, em termos de sua estrutura eletrônica e suas características, incluindo seus estados de oxidação variável (número de oxidação), formação de íons coloridos e atividade catalítica. Os metais de transição fazem parte do maior grupo de elementos metálicos da Tabela Periódica, que contém 38 elementos.

Os metais e suas ligas são amplamente utilizados no nosso dia a dia e também para fazer máquinas, ferrovias, veículos, motores, pontes, edifícios, ferramentas, aeronaves, navios etc. Portanto, a produção de uma variedade de metais em grandes quantidades é necessária para o crescimento econômico de um país. Além de deter a maior jazida de nióbio do mundo, o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de minério de ferro e aço. Esses são apenas alguns exemplos das riquezas que podemos encontrar por aqui. Por isso, como futuro profissional, é muito importante conhecer suas propriedades físico-químicas, suas configurações eletrônicas, estabilidades relativas aos seus estados de oxidação e alguns usos fundamentais.

Imagine, por exemplo, que a empresa de mineração em que trabalha encontrou um novo cliente interessado nos metais produzidos. Essa empresa é uma montadora de veículos. Milhões de carros dessa montadora apresentaram problemas com a emissão de gases poluentes. Os carros, quando em circulação, chegavam a liberar para a atmosfera óxidos de nitrogênio em quantidades superiores a 40 vezes o permitido pela legislação do país. O que você, como bom conhecedor das propriedades dos metais que sua empresa pode fornecer, poderia sugerir para essa montadora de carros? Você pretende conquistá-la e, para isso, deverá demonstrar as reações entre os metais (que você sugeriu) e os gases poluentes emitidos pelos carros.

Esse é mais um dos momentos em nosso curso em que você poderá costurar mais um pedaço do conhecimento que vem trabalhando, formando uma grande teia. Você saberá relacionar os conceitos de

acidez e as reações de oxirredução trabalhados anteriormente.

Explore os tópicos abordados nesta seção e faça uso das indicações de links e livros nos quais os tópicos são abordados com mais detalhes. Explore e descubra a infinidade de aplicações tecnológicas que esses metais apresentam.

Não pode faltar

1. Os metais de transição

Metais de transição são elementos do bloco d. O termo metal de transição (ou elemento de transição) representa um elemento cujo átomo tem um orbital d incompleto, ou elementos que podem formar íons estáveis com orbitais d incompletos. Esses elementos estão localizados no bloco d da Tabela Periódica (Figura 2.4). Observe que os lantanídeos e actinídeos também estão localizados nesse bloco e podem ser chamados de "metais de transição interna". Os elementos, organizados no bloco f, serão estudados separadamente na Unidade 4.

Figura 2.4 | Os metais de transição na tabela periódica

Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6	Grupo 7	Grupo 8	Grupo 9	Grupo 10	Grupo 11	Grupo 12
Sc Escândio 21 44.956	Ti Titânio 22 47.867	V Vanádio 23 50.942	Cr Cromo 24 51.996	Mn Manganês 25 54.938	Fe Ferro 26 55.845	Co Cobalto 27 58.933	Ni Níquel 28 58.693	Cu Cobre 29 63.546	Zn Zinco 30 65.38
Y Ítrio 39 88.906	Zr Zircônio 40 91.224	Nb Níbio 41 92.906	Mo Molibdênio 42 95.95	Tc Técnicio 43 [98]	Ru Rutênio 44 101.07	Rh Ródio 45 102.906	Pd Paládio 46 106.42	Ag Prata 47 107.868	Cd Cádmio 48 112.414
La Lantânio 57 138.905	Hf Háfio 72 178.49	Ta Tântalo 73 180.948	W Tungstênio 74 183.84	Re Rênio 75 186.207	Os Ósmio 76 190.23	Ir Iródio 77 192.217	Pt Platina 78 195.084	Au Ouro 79 196.967	Hg Mercúrio 80 200.592
Ac Actínio 89 [227]	Rf Rutherfordório 104 [267]	Db Dúbnio 105 [268]	Sg Seabórgio 106 [269]	Bh Bóhrio 107 [270]	Hs Héssio 108 [269]	Mt Meitnério 109 [278]	Ds Darsmítádio 110 [281]	Rg Roentgênio 111 [280]	Cn Copernício 112 [285]

Fonte: adaptada de <www.rsc.org/periodic-table>. Acesso em: 29 nov. 2017.

Atenção

Nem todo elemento do bloco d é um metal de transição.

Por que nem todo elemento do bloco d é um elemento de transição? Vejamos os exemplos do Sc e Zn: escândio tem a estrutura eletrônica $[Ar]3d^14s^2$. Quando forma íons, ele perde os três elétrons externos e acaba com uma configuração eletrônica idêntica a do Argônio, ou seja, o íon Sc^{3+} não tem elétrons d, logo, não é considerado um metal de transição. O zinco tem a estrutura eletrônica $[Ar]3d^{10}4s^2$. Quando ele forma íons, sempre perde os dois elétrons 4s para dar um íon com a estrutura eletrônica $[Ar]3d^{10}$. O íon Zn^{2+} tem orbitais d completos e, portanto, não cumpre a definição.

Cada linha no bloco d representa uma série dos metais de transição. A primeira série de transição começa com o Titânio e termina em Cobre enquanto a segunda, terceira e quarta séries começam com Ítrio, Lantânio e Actínio e terminam em Prata, Ouro e no elemento Roentgênio (um elemento sintético), respectivamente. Essas séries também são conhecidas como séries 3d, 4d, 5d e 6d, respectivamente. De modo geral, a configuração eletrônica dos elementos de transição é do tipo $(n-1)d^{l-10}ns^{l-2}$. Veja a Tabela 2.4.

Tabela 2.4 | Configuração eletrônica dos metais de transição

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5s	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4d	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
6s	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2
5d	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10
	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn
7s	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2
6d	1	2	3	4	5	6	7	8	10	10

Fonte: elaborada pela autora.

2. Ocorrência, extração e aplicação dos metais de transição

A maioria dos metais ocorre na natureza na forma de óxidos, sulfetos e carbonatos, por exemplo. Metais como ouro, prata e mercúrio ocorrem de forma elementar na natureza. Por isso, nesta seção, estudaremos a recuperação dos metais de seus minérios por meio de alguns dos processos de extração.

O processo de extração dos metais de seus minérios e refinação é chamado metalurgia. A escolha do processo depende da natureza do minério e do tipo de metal. O teor de metal no minério pode variar dependendo da composição química do minério e das impurezas presentes. Algumas etapas comuns envolvidas na extração de metais de seus minérios são:

- Pulverização: o minério é geralmente obtido como grandes pedaços de rocha, que são esmagados em pedaços menores e pulverizadas (em pó) em um moinho de bolas.
- Concentração do minério: geralmente, os minérios são encontrados misturados com impurezas como areia, argila, pedras, etc. O processo de remoção dessas impurezas é chamado de concentração de minério. Alguns métodos importantes são: a separação por gravidade, a separação magnética, a separação por flotação ou o tratamento químico.
- Calcinação do minério: o minério concentrado é convertido em óxido metálico por calcinação como, na seguinte reação:
$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$$
- Redução de óxidos metálicos para metal livre: os óxidos metálicos são convertidos no estado metálico por redução.
- Purificação e refinação de metal: geralmente, utiliza-se o processo de eletrólise para obtenção dos metais puros.



Entre os processos para obtenção dos metais de transição puros, várias reações químicas estão envolvidas. A Tabela 2.5 exemplifica alguns dos minérios e suas reações de obtenção.

Tabela 2.5 | Obtenção de alguns metais

Metalo	Principal minério	Método de obtenção
Ti	Ilmenita ($FeTiO_3$)	$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + 2CO$ $TiCl_4 + 4Na \rightarrow Ti + 4NaCl$
Cr	Cromita ($Cr_2O_3 \cdot FeO$)	$FeCr_2O_4 + 4C \rightarrow Fe + 2Cr + 4CO$
Mo	Molibdenita (MoS_2)	$2MoS_2 + 7O_2 \rightarrow 2MoO_3 + 4SO_2$ $MoO_3 + 2Fe \rightarrow Mo + Fe_2O_3$
W	Scheelita ($CaWO_4$)	$CaWO_4 + 2HCl \rightarrow WO_3 + CaCl_2 + H_2O$ $2WO_3 + 6H_2 \rightarrow 2W + 6H_2O$
Mn	Pirolusita (MnO_2)	$MnO_2 + C \rightarrow Mn + CO_2$
Fe	Hematita (Fe_2O_3)	$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$
Ni	Pentlandita ($(Fe,Ni)_9S_8$)	$2NiS + 2O_2 \rightarrow 2Ni + 2SO_2$
Cu	Calcopirita ($CuFeS_2$), Calcosita (Cu_2S), Cuprita (Cu_2O)	$2CuFeS_2 + 2SiO_2 + 5O_2 \rightarrow 2Cu + 2FeSiO_3 + 4SO_2$

Fonte: Shriver et al. (2006).

Os metais de transição, assim como as suas ligas metálicas (produtos da indústria metalúrgica), têm aplicações diversas na indústria automotiva, construção civil, agricultura e até mesmo no corpo humano. Alguns exemplos de aplicações para esses metais são o uso do paládio na indústria automobilística, pois tem capacidade de absorver grandes quantidades de hidrogênio, o que o torna um bom catalisador para processos de combustão. Você já deve ter notado o uso da prata, assim como o ouro, em joias. No entanto, também pode-se usar a prata para revestir circuitos, baterias e como agente de controle de odor e bactérias em roupas. Cobre, níquel e zinco, por exemplo, estão presentes nas moedas, ao passo que compostos de cádmio e cobalto, são empregados em pigmentos de tintas e o cobre metálico é utilizado em fiações.



Pesquise mais

Entenda como os metais de transição podem estar presentes no corpo humano e seus papéis nos organismos vivos, acessando os links a seguir:
<<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/06/a04.pdf>>. Acesso em: 28 out. 2017.

<http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol36No9_1458_29-ED13220.pdf>. Acesso em: 28 out. 2017.

<<http://revistapesquisa.fapesp.br/2014/06/16/prata-contra-bacterias/>>. Acesso em: 28 out. 2017.



Refleta

Existem vários metais importantes ao metabolismo humano. Entre eles estão o ferro, zinco, cobre, estanho, vanádio, cromo, manganês, molibdênio, cobalto e níquel. Reflita sobre por que alguns metais considerados tóxicos em concentrações elevadas, como zinco, cobre, cromo e níquel, são essenciais ao corpo humano em baixas concentrações.

3. Propriedades dos metais de transição e suas reatividades

Algumas propriedades importantes dos elementos da primeira série do bloco d estão listadas na Tabela 2.6. Assim como os elementos do bloco s, os elementos do bloco d também são metais e apresentam características como bons condutores elétricos, por exemplo. Em geral, os metais de transição têm uma alta densidade e altos pontos de fusão e pontos de ebulição. Essas propriedades são devidas à ligação metálica por elétrons d deslocalizados.

Os metais da segunda e da terceira série são muito semelhantes em termos de propriedades (por exemplo, o Hf e o Zr são sempre encontrados juntos em minérios e são muito difíceis de separar).

Há uma série de propriedades compartilhadas pelos metais de transição que não são encontradas em outros elementos, incluindo a formação de compostos, cuja cor se deve às transições eletrônicas d-d, como veremos, em detalhes, na Unidade 4, a formação de muitos compostos paramagnéticos em razão da presença de elétrons desemparelhados e da propriedade de magnetismo.

Tabela 2.6 | Algumas propriedades dos metais de transição da primeira série de transição

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Raio metálico (Å)	1,44	1,32	1,22	1,17	1,22	1,17	1,16	1,15	1,17	1,25
Primeira Energia de ionização (kJ/mol)	631	658	650	653	717	759	758	737	745	906
Densidade (g/cm ³)	3,0	4,5	6,1	7,9	7,2	7,9	8,7	8,9	8,9	7,1
Ponto de fusão (°C)	1.541	1.660	1.917	1.857	1.244	1.537	1.494	1.455	1.084	420

Fonte: adaptada de Lee et al. (2009). Para mais detalhes dos demais elementos de transição, consulte a referência (páginas 342-435).

3.1 Magnetismo

As substâncias apresentam dois tipos de comportamento magnético: diamagnetismo ou paramagnetismo. As substâncias diamagnéticas são repelidas ou não são afetadas por um campo magnético aplicado, ao passo que as substâncias paramagnéticas são atraídas para o campo aplicado. Existe uma forte relação entre o comportamento magnético, a configuração eletrônica e o estado de oxidação. O paramagnetismo surge devido à presença de elétrons não emparelhados. Uma vez que os íons de metais de transição geralmente contêm elétrons não emparelhados, um grande número de íons de metais de transição exibe comportamento paramagnético.

3.2 Cores

A maioria dos compostos dos elementos do bloco d são coloridos. Essa propriedade dos elementos de transição contrasta com a dos elementos de blocos s e p, que geralmente produzem compostos brancos. Em compostos de metal de transição, a cor é geralmente associada às transições dos elétrons da subcamada $(n-1)d$ do metal de transição.

Quando a luz branca, que tem componentes coloridos, interage com uma substância, parte dela é absorvida pela substância. Por exemplo, se a porção vermelha da luz branca for absorvida por uma substância, essa se parecerá ciano (a cor complementar do vermelho). Isso é observado no caso da solução de sulfato de cobre. A cor dos íons metálicos de transição é atribuída a transições eletrônicas de um

nível de energia para outro na subcamada d. Nesses metais, a diferença de energia entre os vários orbitais d está na mesma ordem de grandeza que as energias da radiação da luz branca.

3.3 Ligas metálicas

Observe, na Tabela 2.7, que o tamanho atômico dos elementos da primeira série de transição é bastante próximo um do outro. Assim, em uma rede metálica, qualquer um desses elementos pode substituir facilmente outro elemento de tamanho similar, formando soluções sólidas e ligas metálicas. Os elementos de transição, portanto, formam várias ligas. Ferro, cromo, vanádio e manganês, por exemplo, são usados para produzir aço e aço inoxidável; o, cobre e zinco formam liga de latão; ao passo que cobre e estanho formam o bronze.

Nessas ligas, os metais de transição formam uma série de compostos intersticiais com átomos de tamanho pequeno, como hidrogênio, carbono e nitrogênio etc., que estão localizados nos espaços vazios das redes metálicas e firmemente ligados. Os produtos assim obtidos são rígidos e mais duros. Em tais compostos, a maleabilidade e a ductilidade podem diminuir significativamente, mas a tenacidade é consideravelmente melhorada.

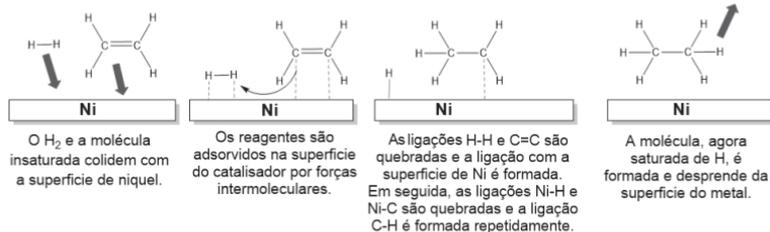


Assimile

Um dos papéis mais importantes dos metais de transição é o uso como catalisadores. Um catalisador é uma substância que fornece uma via de reação com uma energia de ativação inferior em comparação com a reação não catalisada. O catalisador retornará ao estado original ao final da reação, podendo ser recuperado e reutilizado. A reação ocorre na superfície do catalisador, que é o metal de transição (ou um dos seus compostos). Os reagentes são adsorvidos na superfície do catalisador, nos "sítios ativos", de forma a concentrar os reagentes um perto do outro e enfraquecer as ligações intramoleculares originais dentro das moléculas reagentes.

O níquel metálico, por exemplo, é utilizado na hidrogenação de óleos vegetais para fazer margarinas. Os óleos vegetais líquidos, que são insaturados, reagirão com hidrogênio na presença de um catalisador de níquel. Sem o metal, dificilmente essa reação acontece (Figura 2.5).

Figura 2.5 | Hidrogenação de uma ligação dupla com catalisador de níquel



Fonte: elaborada pela autora.

4. Valências variáveis dos diferentes estados de oxidação

Uma propriedade característica dos metais de transição é a sua capacidade de exibir uma variedade de estados de oxidação em seus compostos, permitindo obter uma grande variedade de compostos de metais de transição. Isso é devido ao fato de que, para formar uma ligação, além de elétrons da camada mais externa ns , esses elementos podem usar elétrons internos $(n-1)d$ devido a uma diferença muito pequena em suas energias. Assim, dependendo do número de elétrons nos orbitais d envolvidos na ligação, surgem diferentes estados de oxidação. Por exemplo, o cobre tem uma configuração eletrônica $3d^{10}4s^1$ e mostra o estado de oxidação de +1 além do estado de oxidação usual de +2. Os diferentes estados de oxidação dos elementos da primeira série de transição são apresentados na Tabela 2.7 logo a seguir.

Tabela 2.7 | Estados de oxidação dos metais da primeira série de transição

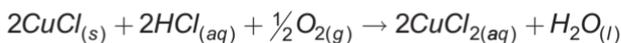
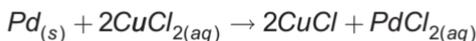
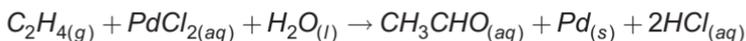
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3	+2	+2	+2	+2	+1	+1	+1	+1	+1
	+3	+3	+3	+3	+2	+2	+2	+2	+2
	+4	+4	+4	+4	+3	+3	+3		
		+5	+5	+6	+6	+4	+4		
			+6	+7					

Fonte: Lee et al. (2009, p. 329).

Você se lembra da teoria ácido-base de Lewis? Vamos dar uma olhada nos estados de oxidação da Tabela 2.7: exceto pelo escândio, o estado de oxidação mais comum dos elementos $3d$ é +2, que decorre da perda de dois elétrons do orbital $4s$. Isso significa que, após o escândio, os orbitais d se tornam mais estáveis do que os orbitais s . Os

compostos com estados de oxidação +2 e +3 desses elementos têm ligações iônicas enquanto as ligações são essencialmente covalentes em estados de oxidação mais elevados. Por exemplo, considerando o caráter ácido-base dos óxidos, pode-se inferir que o aumento no estado de oxidação leva a diminuir o caráter básico do óxido. Por exemplo, o MnO (estado de oxidação do metal= +2) é um óxido básico, ao passo que o Mn_2O_7 (estado de oxidação do metal= +7) é um óxido ácido. Uma vez que os metais de transição apresentam múltiplos estados de oxidação, seus compostos, nos estados de oxidação mais elevados, são agentes oxidantes fortes, pois tendem a aceitar elétrons.

Como vimos, os metais de transição e seus compostos são conhecidos também por suas atividades catalíticas. Essa pronunciada atividade catalítica dos metais de transição se deve a sua habilidade em adotar diferentes estados de oxidação e formar complexos. Alguns exemplos típicos são o óxido de vanádio (V_2O_5), na produção de ácido sulfúrico; o ferro, no processo de Haber de produção de amônia; o cloreto de paládio ($PdCl_2$) e um sal de cobre (II) para a produção de etanol a partir de etano e água (processo de Wacker). No processo Wacker, por exemplo, o eteno é convertido em etanal (acetaldeído) usando água. No processo, $PdCl_2$ é reduzido para Pd e o $CuCl_2$ serve para reoxidar o composto de paládio de volta para $PdCl_2$. O ar pode, então, oxidar o $CuCl$ resultante de volta a $CuCl_2$, completando o ciclo. Repare os estados de oxidação dos metais envolvidos. Você conseguiria calcular o NOX de cada um deles em cada reação? Como eles variam?



Sem medo de errar

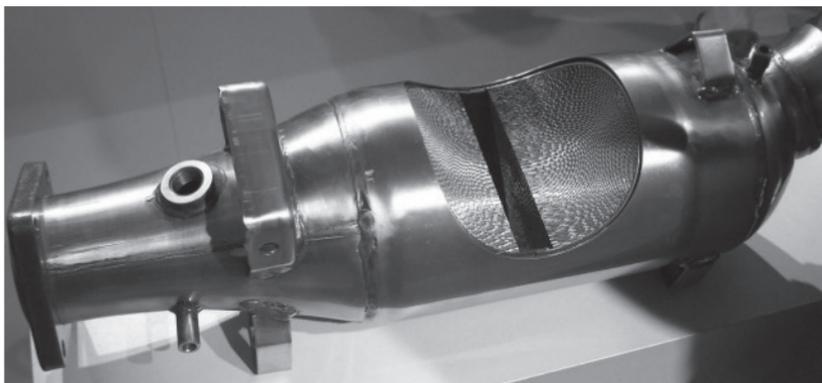
Imagine que a empresa de mineração em que trabalha encontrou um novo cliente interessado nos metais produzidos. Essa empresa é uma montadora de veículos. Milhões de carros dessa montadora apresentaram problemas com a emissão de gases poluentes. Os carros, quando em circulação, chegavam a liberar para a atmosfera

óxidos de nitrogênio em quantidades superiores a 40 vezes o permitido pela legislação do país. O que você, como bom conhecedor das propriedades dos metais que sua empresa pode fornecer, poderia sugerir para a montadora de carros? Você pretende conquistar o cliente e, para isso, deverá demonstrar as reações entre os metais (que você sugeriu) e os gases poluentes emitidos pelos carros.

Inicialmente você deverá identificar o causador do problema: os gases gerados na queima do combustível. Sabe-se que a queima de combustíveis fósseis gera gases tóxicos, como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Sem um processo para converter tais compostos, a qualidade do ar (especialmente nas grandes cidades) torna-se prejudicial para o ser humano. Você já é um bom conhecedor das reações de oxirredução e também dos metais de transição. Você viu que esses metais são excelentes catalisadores e poderiam, então, ser sugeridos como alternativa na conversão dos gases poluentes emitidos pelos veículos.

Você pode sugerir ao seu cliente um conversor catalítico: um dispositivo capaz de reduzir as emissões de um motor de combustão. Esse conversor catalítico pode ser colocado no sistema de escape dos gases tóxicos e funcionar como um local para a oxidação e redução desses gases gerados (CO, HC e NO_x) em substâncias menos perigosas, como dióxido de carbono (CO_2), vapor de água (H_2O) e gás nitrogênio (N_2).

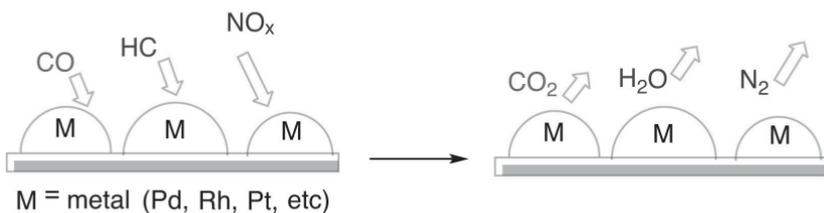
Figura 2.7 | Conversor catalítico de um automóvel



Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Conversor_catalitico#/media/File:Aufgeschnittener_Metall_Katalysator_f%C3%BCr_ein_Auto.jpg>. Acesso em: 30 out. 2017.

O conversor usa reações de oxidação e redução para converter os gases indesejados. Lembre-se de que você domina essas reações, certo? Os metais de transição são excelentes candidatos para essas reações, como vimos nesta seção. Alguns exemplos que podem ser sugeridos são o ouro, a platina, o ródio ou o paládio, que já são largamente empregados na indústria automobilística. Você pode mostrar ao cliente que a reação ocorre na superfície do catalisador, que é o metal de transição (Figura 2.6). Os gases tóxicos são adsorvidos na superfície do catalisador, nos sítios ativos, e convertidos em compostos menos tóxicos, desprendendo do catalisador, que é regenerado:

Figura 2.6 | Conversão de gases tóxicos por metais de transição



Fonte: elaborada pela autora.

Formalmente, essas reações podem ser escritas como:

Redução de óxidos de nitrogênio em nitrogênio elementar e oxigênio: $NO_x \xrightarrow{M} N_2 + O_2$

Oxidação de monóxido de carbono ao dióxido de carbono: $2CO + O_2 \xrightarrow{M} 2CO_2$

Oxidação de hidrocarbonetos em dióxido de carbono e água: $C_xH_{4x} + 2xO_2 \xrightarrow{M} xCO_2 + 2xH_2O$

Avançando na prática

Casa de moedas e os metais de transição

Descrição da situação-problema

Imagine que você foi contratado por uma casa de moedas para produzir novas moedas para um país. Que procedimentos são

esperados para obtenção de tais moedas? Que metais são usados? Que tipo de ligação química está presente? Quais metodologias serão empregadas? Quais as fontes dessas matérias-primas?

Resolução da situação-problema

Embora algumas moedas antigas fossem, às vezes, feitas de metais puros, como ouro e prata, hoje, todas as moedas destinadas à circulação são feitas a partir de ligas metálicas. Como um bom conhecedor dos metais de transição, você aprendeu que o tamanho atômico dos elementos da primeira série de transição é bastante próximo um do outro. Assim, em uma rede metálica, qualquer um desses elementos pode substituir facilmente outro de tamanho similar, formando ligas metálicas, como a liga de cobre e estanho que forma o bronze.

Existem inúmeras vantagens no uso de ligas, elas normalmente são mais duras, mais duráveis e mais resistentes à corrosão do que os metais puros por si só. Ouro puro e prata, por exemplo, são muito macios, e não suportariam o desgaste natural quando as moedas estão em circulação, além do elevado preço comercial. Outro exemplo de liga é a de cobre e níquel, que também pode ser empregada na fabricação de moedas. Outra forma de preparar moedas é usar o aço inoxidável (liga de carbono, ferro e níquel) ou revestir as moedas com cobre, para conferir coloração avermelhada ou adicionar estanho, para torná-las amarelas.

Para preparar tais moedas, a mistura metálica deve ser fundida em altas temperaturas (superiores a 1.000 °C) e colocada em moldes. Alguns banhos metálicos podem ser dados para conferir a cor avermelhada ou dourada às moedas. Tais metais podem ser obtidos de minerais encontrados na natureza, como a calcopirita (fonte de cobre), a pentlandita (fonte de níquel) e a hematita (fonte de ferro).

Faça valer a pena

1. Há uma grande variedade de pedras preciosas usadas em joias, cada uma com a sua cor característica. Curiosamente, muitos minerais são, na verdade, incolores em sua forma pura, e é a inclusão de impurezas em sua estrutura que leva à sua coloração. Alguns elementos não absorvem a luz visível – por exemplo, os compostos contendo metais do grupo 1 ou

2 da Tabela Periódica são geralmente incolores. No entanto, os metais de transição são capazes de absorver luz colorida.

Assinale a alternativa que apresenta um dos motivos por que os íons de metais de transição ou seus compostos são coloridos:

- a) A cor observada nos compostos dos elementos de transição, geralmente ocorre devido às transições eletrônicas nos orbitais ns .
- b) A cor dos íons metálicos de transição é atribuída a transições eletrônicas de um nível de energia para outro nos orbitais d . Nesses metais, a diferença de energia entre os vários orbitais d está na mesma ordem de grandeza que as energias da radiação da luz branca.
- c) A coloração depende do estado de oxidação do metal e somente metais com os orbitais d completamente preenchidos apresentam cor.
- d) Nos complexos dos metais de transição, os orbitais d têm a mesma energia.
- e) A coloração depende do estado de oxidação do metal e somente metais com os orbitais s completamente preenchidos e orbitais d vazios apresentam cor.

2. O quilate é uma medida de pureza do metal, é a razão entre a massa de ouro presente e a massa total da peça. O ouro puro tem 24 quilates. O ouro 18 quilates, utilizado em joias, contém 75% de ouro e o restante são metais adicionados, fundindo-se com o ouro, num processo chamado "quintagem", para garantir maior durabilidade e brilho à joia.

Quintagem também pode ser descrito como um processo de formação de ligas metálicas. Com relação às ligas metálicas, pode-se afirmar que:

- a) Ligas metálicas são materiais com propriedades metálicas que contêm um único elemento químico metálico.
- b) Liga metálica é uma mistura de metais em qualquer proporção.
- c) Para formar uma liga metálica, os metais devem ter tamanhos de raios atômicos bastante diferentes.
- d) Apesar de as ligas metálicas terem propriedades melhoradas em relação ao metal puro, elas elevam os custos de produção.
- e) Uma liga metálica é uma mistura sólida de dois ou mais elementos, e a totalidade dos átomos presentes é de elementos metálicos.

3. “O níquel é um dos metais que podem se beneficiar da revolução da energia verde. Baterias de níquel-manganês-cobalto devem se tornar o padrão industrial para veículos elétricos, à medida que permitem que os motoristas dirijam distâncias maiores com uma única carga. Dependendo dos processos químicos envolvidos, haverá necessidade de uma oferta de níquel adicional entre 300 mil a 900 mil toneladas por ano até 2025.”

Disponível em: <<https://www.portosenavios.com.br/noticias/geral/41001-vale-procura-socio-para-maior-mina-de-niquel-do-mundo>>. Acesso em: 31 out. 2017.

I) Os metais de transição são elementos cujo átomo possui um orbital d incompleto ou que podem formar íons estáveis com orbitais d incompletos.

II) Os metais de transição podem ser obtidos do refinamento de minerais como a pentlandita e a pirolusita, por exemplo.

III) O escândio (Sc) também é um exemplo de metal de transição.

IV) A maioria dos compostos dos elementos do bloco d são brancos e têm propriedades magnéticas.

V) Os metais de transição formam ligas metálicas como o latão ou bronze.

Assinale a alternativa que contém as afirmações corretas com relação aos metais de transição:

a) I, II e III.

b) I, III e IV.

c) I, II e V.

d) II, IV e V.

e) I, III e V.

Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO (ABIA). Cenário do consumo de sódio no Brasil. Disponível em: <<http://www.abia.org.br/sodio/pressrelease.asp>>. Acesso em: 9 out. 2017.

EMSLEY, J. **Moléculas em exposição**: o fantástico mundo das substâncias e dos materiais que fazem parte de nosso dia a dia. São Paulo: Edgar Blücher, 2001.

HANS-J., Q-S. **World of the elements, elements of the world**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

JONES, C. J. **A química dos elementos dos blocos d e f**. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002.

LEE, J. D. et al. **Química inorgânica – não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 2009.

ROJAS, C. A. **O cobre e sua obtenção**. Departamento de Engenharia Elétrica - Universidade Federal do Paraná. Disponível em: <<http://studylibpt.com/doc/3500205/o-cobre-e-sua-obten%C3%A7%C3%A3o---engenharia-eletrica>>. Acesso em: 29 out. 2017.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. Periodic table. Disponível em: <<http://www.rsc.org/periodic-table/element/37/rubidium>>. Acesso em: 29 out. 2017.

SHRIVER, D. et al. **Química inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Editora Bookman: 2006.

Os elementos do bloco p

Convite ao estudo

Caro aluno, a essa altura do nosso curso de Química Inorgânica já conhecemos muitos elementos especiais, como os metais. Vimos a todo tempo como eles podem estar associados a outros elementos da tabela periódica, e por isso chegou a hora de conhecer esses outros elementos: os elementos do bloco p.

Mas por que estudar esses elementos? Você encontrará a resposta ao seu redor: já reparou no vidro da janela da sua sala? E na esquadria da janela? Você saberia dizer do que são constituídos? E no seu prato de salada do almoço? Porque aquelas folhas são tão verdes e apetitosas? Você gostaria de entender e explicar quimicamente aquela manchete dos noticiários relatando um acidente com uma mineradora de bauxita? Em qualquer uma dessas respostas, elementos químicos do bloco p estão presentes, e é por isso que é tão valioso compreendermos suas principais características.

Para isso, veremos em detalhe os grupos 13 a 17 dos elementos no bloco p nesta unidade. Vamos entender como são obtidos e quais são as propriedades de tais elementos. Veremos também que a variação nas propriedades dos elementos do bloco p é fortemente relacionada à influência dos elétrons d e f, que tornam sua química interessante.

Iniciaremos pelos elementos do grupo 13, a fim de entendermos por que esse grupo é especial. Vamos mostrar quem são esses elementos, onde são encontrados, seus principais compostos e usos na indústria química e no dia a dia. O mesmo será abordado para os demais elementos dos

grupos 14, 15, 16 e 17. Vamos aprender vários conceitos da Química Inorgânica muito importantes para sua formação, entre eles o efeito do par inerte, blindagem, carga nuclear efetiva, hibridização do carbono, etc. Esperamos que você continue aplicando os conceitos aprendidos nas unidades anteriores e una-os aos novos conhecimentos desta Unidade 3 nas mais diversas situações práticas.

Imagine, por exemplo, que você faz parte de uma equipe de pesquisadores de uma empresa especializada em produção agrícola. Um caso relacionado à queda na produtividade de uma fazenda de produção agrícola chegou às suas mãos para ser resolvido. Sabemos que muitos dos alimentos que comemos diariamente advêm de plantas e grãos, que convertem nutrientes presentes no solo em compostos orgânicos como carboidratos, proteínas e vitaminas. Um grande problema, no entanto, é que a agricultura intensiva para a produção desses alimentos consome muitos nutrientes naturais presentes no solo. Como poderíamos contribuir para solucionar alguns problemas que agricultores enfrentam? Como explicar o que são e a importância dos elementos presentes no solo? Mais ainda, a demanda mundial por cada vez mais alimentos tem exigido o uso intenso de fertilizantes nos solos. Para entender a segurança do seu uso, precisamos conhecer a química dos compostos que o compõem e para isso contamos com você para explorar os conteúdos abordados no seu material didático.

Seção 3.1

Os elementos do grupo 13

Diálogo aberto

Nesta unidade, caro aluno, você entenderá algumas tendências gerais na química dos elementos do grupo 13 assim como suas anomalias. Você ainda dominará muitas informações a respeito da obtenção, da preparação, das propriedades e dos usos dos compostos dos elementos do grupo 13, por exemplo a bauxita e os compostos do tipo boranas.

Compreender e aplicar conceitos importantes em situações diversas será nosso pano de fundo. Atente para os itens *Exemplificando* e *Assimile* deste livro didático! Você verá como esses elementos e seus compostos são fundamentais no nosso dia a dia. O boro, por exemplo, é um elemento essencial para o desenvolvimento, o crescimento e a produção das plantas, assim como para o desenvolvimento de suas sementes. Embora a quantidade de boro nas plantas seja muito baixa, o crescimento das culturas é severamente afetado quando o solo é deficiente em boro. Você, como um dos pesquisadores de uma equipe de especialistas em solo, precisa estudar uma fazenda de produção agrícola. Como poderíamos explicar a importância do boro? Quais são as propriedades desse elemento que o tornam especial para a agricultura? Que compostos de boro podem ser utilizados?

Para respondermos esses questionamentos e outros, lançaremos mão dos conhecimentos adquiridos nesta seção sobre as características, ocorrência, extração e aplicações dos elementos do grupo 13, como boro, alumínio, gálio, etc. Como a presença de elétrons em camadas mais externas do núcleo podem ter tanta influência nas propriedades dos elementos e compostos? Como um elemento pode ser tão distinto dos demais, como é o caso do boro? Todas essas reflexões ficarão claras a partir da próxima página! Vamos lá e não se esqueça de explorar os recursos oferecidos pelo material didático e audiovisual e, claro, pelo professor.

Tabela 3.1 | Configuração eletrônica dos elementos do grupo 13

Elemento	Símbolo	Configuração eletrônica
Boro	B	$[He]2s^2 p^1$
Alumínio	Al	$[Ne]3s^2 3p^1$
Gálio	Ga	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^1$
Índio	In	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^1$
Tálio	Tl	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Nihônio	Nh	$[Rn]5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^1$

Fonte: Lee et al. (2009, p. 181).

3.2 Ocorrência, extração e aplicação dos metais do grupo 13

3.2.1 Boro (B)

O elemento boro foi obtido em 1808 por Humphry Davy ao utilizar a redução do ácido bórico (H_3BO_3) com potássio. O boro ocorre naturalmente como bórax ($Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$) e quernita ($Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$). Os óxidos impuros obtidos são então convertidos em ácido bórico (H_3BO_3) e em seguida em óxido de boro (B_2O_3). Para obter o boro puro é necessário reagir tribrometo de boro (BBr_3) com hidrogênio: $2BBr_{3(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2B_{(g)} + 6HBr_{(g)}$.

Os compostos de boro são amplamente utilizados na indústria de detergentes e têm uma ampla gama de usos industriais, tal como tampões para controle de pH. O perborato de sódio ($NaBO_3 \cdot nH_2O$) é usado em quantidades muito grandes na fabricação de água sanitária, detergentes e produtos desinfetantes. Os compostos de boro também são amplamente utilizados na metalurgia, como na fabricação de ligas de aço. O mais importante dos compostos de boro é o borato de sódio ($Na_2B_4O_7$), utilizado no preparo de vidros de borossilicato e fibras de vidro. A adição de borato de sódio ao vidro torna mais fácil o trabalho enquanto está fundido. Outro composto importante é o ácido bórico, que é amplamente utilizado no isolamento de celulose como

retardador de chama, como antisséptico e na indústria agrícola. O boro é um elemento essencial para o crescimento das plantas e é frequentemente usado em fertilizantes, contribuindo para o aumento dos níveis de B em água corrente em áreas agrícolas. Apesar de sua natureza essencial, B pode ser prejudicial a certas plantas, por exemplo laranjeiras.



Pesquise mais

Acesse o link a seguir para conhecer as funções do boro na produção de citros:

Funções do boro na produção de citros. Disponível em: <<http://www.yarabrazil.com.br/nutricao-plantas/culturas/citros/fatores-chaves/funcao-boro/>>. Acesso em: 25 jan. 2018.

3.2.2 Alumínio (Al)

O alumínio foi reconhecido de forma analítica como elemento por Hans Christian Oersted em 1825, mas foi isolado apenas em 1827 por Friedrich Wöhler. O alumínio é o metal mais abundante da litosfera, formando vários minerais, incluindo sillimanita (Al_2SiO_5), coríndon (mineral a base de Al_2O_3 , como safira e rubi) e caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$). É um dos principais constituintes em muitas formas de rocha minerais, como feldspato, mica, anfíbio, piroxeno e granada. O mineral mais importante do ponto de vista industrial e comercial é a bauxita, de ocorrência natural, composta principalmente de um ou mais hidróxidos e óxidos de alumínio.



Exemplificando

A bauxita é purificada pelo processo Bayer. Primeiro, o minério é misturado com uma solução concentrada a quente de hidróxido de sódio que dissolverá os óxidos de alumínio e silício, mas não outras impurezas, tais como óxidos de ferro, que permanecem insolúveis. Os materiais insolúveis são removidos por filtração. A solução que agora contém os óxidos de alumínio e silício é tratada com dióxido de carbono. O dióxido de carbono forma uma solução ácida fraca de ácido carbônico que neutraliza o hidróxido de sódio do primeiro tratamento. Essa neutralização precipita seletivamente o óxido de

alumínio, mas deixa os silicatos em solução. Novamente a filtração é usada para a separação. Em seguida, o óxido de alumínio purificado é aquecido para evaporar a água.

O alumínio na forma de metal é então obtido pela redução eletrolítica da alumina em um processo Hall-Héroult (Figura 3.2). O óxido de alumínio purificado é misturado com criolita (Na_3AlF_6) e aquecido a cerca de $950\text{ }^\circ\text{C}$ para derreter os sólidos. A mistura quente fundida passa pelo processo de eletrólise. Os íons de alumínio são reduzidos ao metal Al no cátodo. O material do ânodo é carbono na forma de grafite, que também é oxidado e deve ser substituído com bastante frequência.

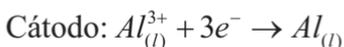
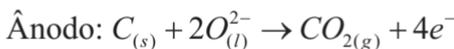
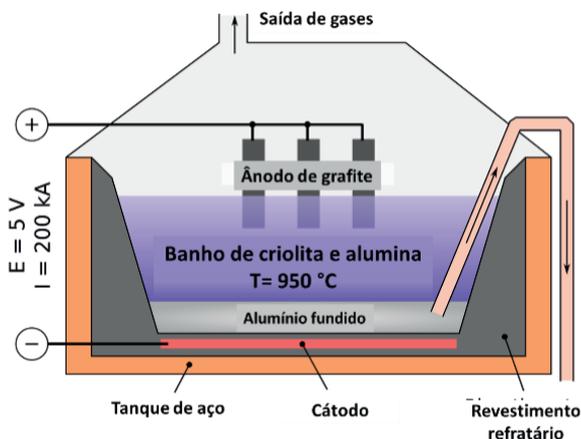


Figura 3.2 | Processo de Hall-Héroult



Fonte: adaptada de <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Processo_di_Hall-Héroult.svg>. Acesso em: 25 jan. 2018.

O alumínio puro é macio, leve e maleável, o que o torna um excelente material para a fabricação de aviões, de materiais da construção civil (janelas, esquadrias) e de utensílios como latas, papel alumínio e tubos. São cada vez mais encontrados em carros para minimizar o peso. A presença de íons de alumínio na corrente sanguínea tem sido relacionada a doenças neurodegenerativas, como o Alzheimer.



Mais de 75% de todas as folhas de alumínio produzidas são usadas para embalagens de alimentos, e uma grande parte disso acaba nos aterros sanitários, causando grande impacto ambiental. Se uma lata de alumínio pode ser reciclada, você também poderia reciclar o papel alumínio?

3.2.3 Gálio (Ga)

O elemento gálio foi descoberto em 1875 por Lecoq de Boisbaudran, apesar de ter sido previsto por Dmitri Ivanovich Mendeleev ao estruturar a tabela periódica como conhecemos hoje. Está presente em minerais raros como a galita ($CuGaS_2$). A principal forma de obtenção deste elemento é durante o processo Bayer de purificação do alumínio advinda da bauxita ou de minerais de zinco. Uma das aplicações do gálio é na forma de arsenieto de gálio ($GaAs$) na construção de circuitos e dispositivos eletrônicos como diodos de laser e LED e celulares solares de filmes finos.

3.2.4 Índio (In)

O elemento índio (do latim *indicum*) foi descoberto em 1863 por Reich e Richter. É um metal raro, geralmente encontrado em depósitos com zinco, e as refinarias que produzem este metal comum geralmente vendem índio também. O índio é produzido a partir da escória da produção de zinco (a matéria seca separada dos metais durante a fundição ou refinação de minério), usando um processo de lixiviação. O índio é lixiviado dessa escória usando HCl ou H_2SO_4 .

Devido ao seu baixo ponto de fusão ($\sim 157^\circ C$), o metal é usado principalmente em ligas para diminuir o ponto de fusão. O índio é altamente valioso na era da eletrônica, pois suas propriedades únicas são ideais para células solares, óptico-eletrônicos e equipamentos de micro-ondas. Um dos compostos como o óxido de estanho e índio é um semicondutor transparente com ampla aplicação em monitores, telas sensíveis ao toque, etc.

3.2.5 Tálio

William Crookes descobriu o elemento tálio em 1861. O tálio

é muito raro de ser encontrado, ocorrendo naturalmente como mineral lorandita ($TlAsS_2$). Geralmente é encontrado associado a outros minérios. O tálio, assim como o índio, é obtido como subproduto na produção de zinco.

Os vidros de silicato de tálio têm um alto índice de refração e são muito transparentes para a luz infravermelha, sendo portanto usados especialmente em detectores de infravermelhos. O elemento é altamente tóxico, pois os íons de tálio deslocam o potássio nas funções essenciais da vida (o sulfato de tálio foi considerado por muito tempo um bom veneno de rato).

3.2.6 Nihônio

Descoberto recentemente, em 2004, o elemento nihônio não pode ser encontrado naturalmente e até o momento não possui nenhum uso tecnológico.

3.3 Propriedades dos elementos do grupo 13

Ao deslocar-se no grupo do boro para o tálio, algumas exceções nas tendências podem ser vistas, tal como o raio atômico e a afinidade eletrônica (Tabela 3.2). Isso pode ser entendido a partir de uma análise da configuração eletrônica. A presença de elétrons d oferece uma blindagem menos eficiente da carga nuclear efetiva que os elétrons s e p. Isso faz com que elétrons externos fiquem mais firmemente ligados ao núcleo. A presença de elétrons f afeta ainda mais esse comportamento (o que chamamos de contração lanatídea, que será vista em detalhes na Unidade 4).



Assimile

Carga nuclear efetiva (Z_{ef}) refere-se à carga positiva sentida pelos elétrons mais externos (valência) de um átomo, levando em conta o número de elétrons de proteção que circundam o núcleo.

A fórmula para calcular a carga nuclear efetiva para um único elétron é $Z_{ef} = Z - S$, onde Z_{ef} é a carga nuclear efetiva, Z é o número de prótons do núcleo e S é a densidade de elétrons entre o núcleo e o elétron.



Entenda melhor blindagem, carga nuclear efetiva e regras de Slater no seguinte artigo:

DUARTE, Hélio Anderson. **Carga nuclear efetiva e sua consequência para a compreensão da estrutura eletrônica dos átomos.** Química nova na escola, n.17, maio 2003. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc17/a06.pdf>>. Acesso em: 25 jan. 2018.

Tabela 3.2 | Propriedades dos elementos do grupo 13

	B	Al	Ga	In	Tl
Raio metálico (pm)		143	141	166	171
Raio iônico M^{3+} (pm)	27	53	62	94	98
1ª energia de ionização (kJ/mol)	799	577	577	556	590
Potencial padrão E^0 (V) ($M^{3+} \rightarrow M$)	-0,89	-1,68	-0,53	-0,34	+1,26
Afinidade eletrônica (kJ/mol)	26,7	42,5	28,9	28,9	-
Densidade (g/cm^3)	2,46	2,70	5,90	7,3	11,85
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	2180	660	30	157	303

Fonte: Shriver et al. (2006, p. 310).

Devido ao tamanho pequeno do boro, sua entalpia de ionização é muito alta. Isso impede que ele forme íons $+3$ e força-o a formar apenas compostos covalentes. A partir do elemento Al, as entalpias de ionização diminuem consideravelmente e, portanto, são capazes de formar íons. Na verdade, o alumínio é um metal altamente eletropositivo.

Ao longo do grupo, os elementos do grupo 13 apresentam

estados de oxidação $+3$ ou $+1$. Os elementos Ga, In e Tl observam os estados de oxidação de $+1$ e $+3$. A estabilidade relativa do estado de oxidação $+1$ aumenta progressivamente para os elementos mais pesados: $Al < Ga < In$.

Em estado trivalente, o número de elétrons em torno do átomo central em uma molécula dos compostos desses elementos (por exemplo, boro em BF_3) será de apenas seis. Tais moléculas deficientes em elétrons tendem a aceitar um par de elétrons para alcançar uma configuração eletrônica estável e, assim, se comportam como ácidos de Lewis. A tendência a se comportar como ácido de Lewis diminui com o aumento do tamanho do átomo do B para o Tl.



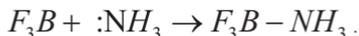
Assimile

Embora um estado de oxidação de $+3$ seja o mais comum para os elementos do grupo 13, tálio (Tl), por exemplo, forma compostos nos quais ele tem estado de oxidação $+1$. Isso acontece devido ao fenômeno chamado "efeito do par inerte". O efeito do par inerte ocorre devido à "grande energia necessária para remover elétrons ns^2 depois que o elétron np^1 foi removido" (SHRIVER et al., 2006, p. 310).

3.4 A química do boro

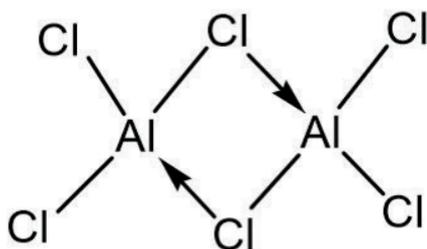
Certas tendências importantes podem ser observadas no comportamento químico dos elementos do grupo 13. Os tricloreto, brometo e iodeto de todos esses elementos de natureza covalente são hidrolisados em água, formando espécies tetraédricas $[M(OH)_4]^-$ e octaédricas $[M(OH)_6]^{3+}$, exceto o boro.

O trifluoreto de boro reage facilmente com bases de Lewis, tais como amônia (NH_3), para completar o octeto do boro:



É devido à ausência de orbitais d que a covalência máxima do boro é 4. Como os orbitais d estão disponíveis a partir do Al, a covalência máxima pode ser esperada além de 4. A maioria dos outros haletos metálicos (por exemplo $AlCl_3$) são dimerizados através de ponte de halogênio (Figura 3.3).

Figura 3.3 | Ponte de halogênio em $AlCl_3$



Fonte: adaptado de <https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_chloride#/media/File:Aluminium-trichloride-dimer-3D-balls.png>. Acesso em: 25 jan. 2018.

Muitos compostos de boro são deficientes em elétrons, o que explica por que o boro é um ácido de Lewis forte. O boro forma uma série de boro-hidretos: o mais importante é o tetraédrico $[BH_4]^-$, sendo os mais comuns os de lítio e de sódio. São preparados pela reação de hidretos metálicos com B_2H_6 em éter dietílico:



Tanto $LiBH_4$ como $NaBH_4$ são utilizados como agentes redutores na síntese orgânica. São importantes materiais de partida para a preparação de outros boro-hidretos metálicos.

O hidreto de boro mais simples conhecido é a diborana e é preparado por tratamento de trifluoreto de boro com hidreto de lítio e alumínio:



No laboratório, às vezes é obtido na oxidação de boro-hidreto de sódio com iodo:

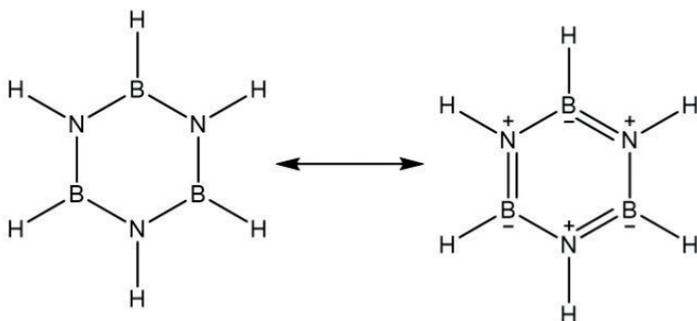


A diborana é um gás incolor e altamente tóxico que pega fogo espontaneamente após a exposição ao ar:



A reação de amônia com a diborana dá inicialmente $B_2H_6 \cdot 2NH_3$. Ao aquecer este composto, dá-se origem à borazina ($B_3N_3H_6$), conhecida como o "benzeno inorgânico", devido à sua estrutura de anel com grupos alternados de BH e NH com elétrons deslocalizados e de caráter aromático (Figura 3.4).

Figura 3.4 | Estrutura da borazina



Fonte: adaptado de <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:borazin_mesomers.svg>. Acesso em: 25 jan. 2018.

Sem medo de errar

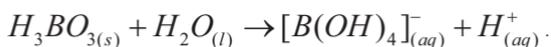
Muitos dos alimentos que comemos diariamente advêm de plantas e grãos, que convertem nutrientes presentes no solo em compostos orgânicos como carboidratos, proteínas e vitaminas. A agricultura intensiva, no entanto, consome muitos nutrientes naturais presentes no solo. Você, como um dos pesquisadores de uma equipe de especialistas em solo, precisa analisar uma fazenda de produção agrícola que enfrenta uma série de deficiências em nutrientes no solo de plantio, entre eles o boro. O boro é um elemento essencial para o desenvolvimento, o crescimento e a produção das plantas, assim como para o desenvolvimento de suas sementes. Embora a quantidade de boro nas plantas seja muito baixa, o crescimento das culturas é severamente afetado quando o solo é deficiente em boro. Como você explicaria a importância do boro? Quais são as propriedades desse elemento que o tornam especial para a agricultura? Que compostos de boro podem ser utilizados na agricultura?

O boro está envolvido direta ou indiretamente em vários processos fisiológicos e bioquímicos durante o crescimento da planta. A deficiência de boro causa redução no aumento de células nos tecidos em crescimento devido ao seu papel estrutural. Sua deficiência é responsável por criar esterilidade e induzir anormalidades florais. O boro é funcional no transporte de carboidratos e de açúcar, reforçado pela formação de complexos de borato-açúcar. Na beterraba, por

exemplo, o teor de sacarose das raízes de armazenamento diminuiu em condições deficientes em B.

O boro é vital para a fixação de N_2 no solo através de bactérias. A deficiência desses elementos pode causar declínio no alongamento da raiz e, particularmente, nos teores de nitrato de folhas, afetando as concentrações de outros micronutrientes, tais como como magnésio, cálcio, potássio ou fosfato. O boro regula a ingestão de água na célula das plantas, as plantas deficientes em B mostram porcentagem de umidade baixa, menor suculência e menor taxa de crescimento em comparação com plantas suficientes em boro.

O que faz do boro esse elemento especial? Você já conhece algumas de suas propriedades. O boro pertence ao grupo 13 da tabela periódica e possui propriedades intermediárias entre os metais e não metais. O boro é um átomo pequeno (27 pm), com três elétrons de valência, cuja configuração eletrônica é $[He]2s^2 p^1$. Devido ao tamanho pequeno do boro, sua entalpia de ionização é muito alta. Isso impede que ele forme íons +3 e força-o a formar apenas compostos covalentes. Comparado com outros elementos, a química de B nos solos é muito simples. O boro não sofre reações de oxidação-redução nos solos. Geralmente emprega-se o ácido bórico (H_3BO_3) para o desenvolvimento saudável dos cultivos por ser um ácido de Lewis. O ácido bórico é um ácido monobásico muito fraco que atua como um ácido de Lewis ao aceitar um íon hidroxila para formar o ânion borato, disponibilizando esse elemento para absorção da planta:



Os fatores que afetam a disponibilidade de B e a adsorção de B nos solos são o pH da solução, a umidade do solo e a temperatura. Existem dois tipos de fontes de boro: os compostos de boro refinados e completamente solúveis, que podem ser aplicados em solução ou como sólidos, e os minérios. Os minérios podem ser um pouco menos solúveis do que os produtos refinados devido à composição do minério e à quantidade de material insolúvel, que possuem propriedades químicas e físicas variáveis.

Alguns exemplos de produtos refinados são o pentaborato de sódio ($Na_2B_{10}O_{16} \cdot 10H_2O$), o bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) e ácido bórico (H_3BO_3). Muitos são os minérios triturados que podem ser utilizados, por exemplo: a quernita ($Na_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 3H_2O$), a colemanita ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) e a ulexita ($NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5H_2O$). Os

boratos de sódio como o bórax e o ácido bórico são facilmente dissolvidos nos solos e estão rapidamente disponíveis para a absorção da planta, mas, ao mesmo tempo, o elemento boro pode ser lixiviado do solo. Os dois minérios podem ser usados para aplicação no solo para proporcionar longa duração do B em uma cultura.

Avançando na prática

Elementos do grupo 13 em pedras preciosas

Descrição da situação-problema

Os rubis são formados por um mineral chamado coríndon. A cor vermelha é causada por traços de cromo. Esse mineral coríndon também forma a safira em muitas cores, que geralmente provêm de misturas de ferro, titânio e cromo. Atualmente, mais do que o uso como pedras preciosas, a safira, por exemplo, é utilizada como material para janelas de reatores de reações químicas devido à sua resistência a altas temperaturas e pressões. Dada a grande demanda do mercado, hoje em dia o rubi e a safira podem ser comercializados em sua forma sintética. Imagine que você trabalhe em uma indústria de produção de rubis e safiras sintéticas como o desenvolvedor desses materiais. Como você explicaria a origem do rubi e da safira naturais? Qual a composição química do mineral do qual tais gemas são extraídas? Como é a síntese em laboratório dessas gemas? Quais as propriedades do alumínio? É importante mostrar não apenas a pureza e os valores das gemas, mas demonstrar seu domínio sobre a química por trás desses materiais.

Resolução da situação-problema

Safiras e rubis são exemplos das gemas encontrados no mineral coríndon. Em gemologia, uma gema é um mineral que possui uma fórmula química definida e uma estrutura tridimensional característica. O coríndon é um mineral encontrado em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. É um óxido de alumínio cuja composição química é Al_2O_3 e possui uma estrutura de cristal hexagonal. Esse mineral é amplamente conhecido por sua dureza extrema e pelo fato de que às vezes é encontrado como belos cristais transparentes em muitas cores diferentes. A dureza extrema torna

o coríndon um excelente abrasivo e, quando essa dureza é encontrada em cristais bonitos, você tem o material perfeito para cortar pedras preciosas.

O coríndon natural e sintético é utilizado em uma grande variedade de aplicações industriais devido à sua dureza e estabilidade química. Eles são usados para fazer rolamentos industriais, janelas resistentes a riscos para instrumentos eletrônicos, placas de circuito e muitos outros produtos. O coríndon sintético é uma parte essencial na construção de muitos lasers, como o "laser de rubi".

A cor vermelha do rubi é devida aos íons Cr^{3+} como impureza na estrutura da alumina. Já a cor azul da safira é devida à presença de Fe^{2+} e Ti^{4+} em sua estrutura cristalina. Um método de obtenção dessas gemas em laboratório é pela combinação de óxidos ultrapuros. Para a síntese desses materiais, faz-se o aquecimento a cerca de 1300-1500 °C de uma mistura de óxidos de alumínio (Al_2O_3) com óxido de crômio (Cr_2O_3) para o rubi, enquanto que para a síntese de safiras utiliza-se os óxidos de titânio e de ferro em vez do de crômio. Por exemplo, a síntese do rubi pode ser descrita com a seguinte reação:

$$xAl_2O_3 + (1-x)Cr_2O_3 + 3MoO_3 \rightarrow Al_{2x}Cr_{2-2x}Mo_3O_{12}$$

O principal componente dessas gemas é o óxido de alumínio, que possui o elemento alumínio. O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre. É comumente utilizado em casa como folha de papel alumínio e também na construção para fazer ligas. Na sua forma mais pura, o metal é azulado e muito dúctil. Naturalmente, é encontrado em compostos químicos com outros elementos, como a bauxita. Não é facilmente removido de minérios naturais, porque deve primeiro ser reduzido. Para ver como a alumina, que é usada para produzir alumínio, é extraída da bauxita, lembre-se do processo Bayer sobre a refinação de alumínio. A configuração eletrônica para alumínio é $[Ne]3s^23p^1$. O alumínio possui três estados de oxidação. O mais comum é o +3, como pode ser encontrado no composto de óxido de alumínio, Al_2O_3 .

Faça valer a pena

1. O boro é bastante raro na crosta terrestre. O elemento puro é brilhante e preto. É muito duro e, na forma extremamente pura, é quase tão duro como o diamante, mas muito frágil para uso prático. Em altas temperaturas, é um bom condutor, mas a temperatura ambiente e abaixo é um isolante. Esse comportamento, bem como muitas de suas outras propriedades, o classificam como um semimetal.

Assinale a alternativa que contém outras propriedades do boro:

- a) Sua configuração eletrônica é $[Ne]2s^2p^1$.
- b) O boro é encontrado na natureza na forma de cloreto de boro (BCl_3).
- c) Muitos compostos de boro são deficientes em elétrons, o que significa que eles não possuem um octeto de elétrons ao redor do núcleo do átomo de boro. Essa deficiência é o que explica seu caráter de ácido de Lewis. Esses compostos podem ser os hidretos de boro ou boranos.
- d) O boro possui o maior raio covalente e também a maior energia de ionização entre os elementos do grupo 13.
- e) Devido à baixa entalpia de ionização e tamanho pequeno, forma compostos que são em grande parte iônicos.

2. “Talvez um dos atentados mais peculiares que foram planejados contra [Fidel Castro] tenha sido dirigido contra sua barba, ícone dos revolucionários e considerada um elemento importante de seu magnetismo. A CIA [Central Intelligence Agency] cogitou colocar sal de tálio em seus sapatos, de modo que, ao ser absorvido ou inalado, provocaria a queda do cabelo. Com o fim da barba, teria fim seu magnetismo.”

(Fonte: <<https://exame.abril.com.br/mundo/tentativas-de-assassinar-fidel-incluiram-charutos-e-caramujos/>>. Acesso em: 26 jan. 2018.

O trecho descreve um dos usos do elemento tálio. A alternativa correta em relação ao efeito do tálio no corpo humano é:

- a) O elemento tálio é altamente tóxico, pois devido aos íons tálio (Tl^+) e potássio (K^+) possuírem raios iônicos parecidos, o íon tálio desloca o potássio através das membranas celulares.
- b) Por ser um não metal, o tálio pode penetrar nas células do corpo humano facilmente.
- c) O íon Tl^{3+} compete com os íons ferro do sangue, levando à morte dessas células.
- d) Por possuírem quatro elétrons de valência, formam compostos iônicos que se dissolvem nos fluidos corporais.
- e) Devido a um raio iônico do Tl^+ ser maior que o do K^+ , nossos corpos aceitam rapidamente o íon, interrompendo processos importantes envolvendo K^+ e levando à morte.

3. O membro mais leve desse grupo na tabela periódica tem sido usado em medicina há séculos e serve a uma grande variedade de aplicações industriais. Afinal, o que um químico faria sem vidro de borossilicato? O próximo membro da família é usado para tudo, desde embalar barras de

chocolate até a construção de naves espaciais. Em seguida, dois elementos que são indispensáveis na eletrônica moderna – por exemplo, o InGaN é usado como camada emissora em diodos emissores de luz azul. No final vem o grande vilão do grupo e aquele já previsto por Mendeleiev.

A alternativa que contém o grupo correspondente e os seus respectivos elementos envolvidos no texto é:

- a) Grupo 12: alumínio, gálio, índio, tálio, chumbo e nihônio.
- b) Grupo 13: boro, alumínio, bário, titânio e tálio.
- c) Grupo 1: rubídio, alumínio, gálio, índio, nihônio e tálio.
- d) Grupo 3: boro, carbono, nitrogênio, alumínio e silício.
- e) Grupo 13: boro, alumínio, gálio, índio, tálio e nihônio.

Seção 3.2

Elementos dos grupos 14 e 15

Diálogo aberto

Caro aluno, esta seção sobre os elementos dos grupos 14 e 15 é crucial para o entendimento da vida. Você já parou para refletir sobre a composição química do ar que está respirando neste instante? E do que seu corpo é constituído? Falando de tecnologias, que compostos estão presentes nas memórias e baterias dos mais modernos dispositivos eletrônicos? Mais ainda, como foi preparada a gasolina que o veículo queimou para transportar todos esses itens até você? Tantas reflexões deram fome, não é? Uma pausa para uma maçã. A agricultura intensiva consumiu muitos dos nutrientes presentes no solo de onde essa fruta foi colhida. Todos esses temas envolvem a química dos elementos do grupo do carbono e do nitrogênio.

Imagine, por exemplo, que você faz parte de uma equipe de pesquisadores de uma empresa especialista em produção agrícola. Um caso relacionado a queda na produtividade de uma fazenda de produção agrícola chegou às suas mãos para ser resolvido. Ao chegar à fazenda, a primeira análise química revelou que o solo estava pobre em nitrogênio. De que maneira você deixaria os agricultores cientes do papel desse elemento no solo? De que maneira ele é fixado no solo? Que compostos você sugeriria que fossem adicionados ao solo? Além de nitrogênio, que outros elementos o solo contém? Quais são as propriedades desses elementos?

Para entender esses aspectos, abordaremos nesta seção quais são os elementos do grupo 14 e do grupo 15, assim como suas ocorrências, extrações e aplicações. Não deixaremos de lado as propriedades e a reatividade dos elementos e alguns compostos dos grupos 14 e 15.

Ao final da seção, você entenderá porque o carbono é a base da vida, a química dos aluminossilicatos presentes na crosta terrestre, assim como entenderá a importância dos compostos de nitrogênio e fosfatos no solo. É importante você ter em mente os aprendizados adquiridos nas seções anteriores e não hesitar em explorar seu material didático.

Não pode faltar

Nesta seção veremos mais alguns elementos do bloco p. Vimos anteriormente a família do boro e nesta seção aprofundaremos nosso conhecimento a respeito dos elementos dos grupos 14 e 15, também conhecidos como grupos do carbono e do nitrogênio, respectivamente (Figura 3.5).

Figura 3.5 | Elementos dos grupos 14 e 15 da tabela periódica

O diagrama mostra a tabela periódica completa com uma ampliação dos elementos dos grupos 14 e 15. A ampliação mostra os seguintes elementos:

C Carbono 6 12.011	N Nitrogênio 7 14.007
Si Silício 14 28.085	P Fósforo 15 30.974
Ge Germânio 32 72.630	As Arsênio 33 74.922
Sn Estanho 50 118.710	Sb Antimônio 51 121.760
Pb Chumbo 82 207.2	Bi Bismuto 83 208.980
Fl Flavório 114 (289)	Mc Moscóvia 115 (289)

Fonte: adaptado de <www.rsc.org/periodic-table>. Acesso em: 16 fev. 2018.

1. Os elementos do grupo 14: ocorrência, extração e aplicação

O carbono (C), o silício (Si), o germânio (Ge), o estanho (Sn) e o chumbo (Pb) são os membros do grupo 14. O carbono é o décimo sétimo elemento mais abundante em massa na crosta terrestre. É amplamente encontrado na natureza tanto na forma elementar como no estado combinado. No estado elementar está disponível como carvão, grafite e diamante. Quando combinado, pode ser encontrado em compostos como carbonatos metálicos, hidrocarbonetos e dióxido de carbono no ar. Sua combinação com outros elementos, como hidrogênio, oxigênio, cloro e enxofre, fornece uma surpreendente variedade de materiais, desde tecidos vivos até drogas e plásticos. O carbono natural contém dois isótopos estáveis: ^{12}C e ^{13}C . Há ainda um terceiro isótopo, o ^{14}C , um isótopo radioativo com tempo de meia vida de 5770 anos usado para datação.

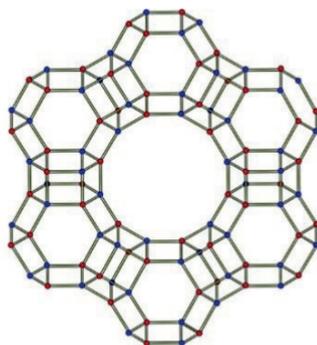
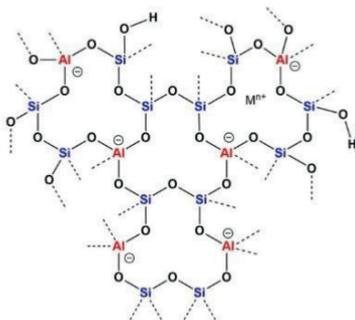
O silício é o segundo elemento (27,7% em massa) mais abundante na crosta terrestre e está presente na natureza sob a forma de sílica e silicatos. O silício é um componente muito importante da indústria de cerâmica, vidro e cimento. Também é o principal elemento na indústria de silicones. O germânio pode ser encontrado no mineral germanita ($Cu_{13}Fe_2Ge_2S_{16}$). A forma ultrapura de germânio e silício é usada para fazer transistores e dispositivos semicondutores.



Assimile

Os zeólitos são um grande grupo de aluminossilicatos com estruturas tridimensionais (Figura 3.6) que contêm cavidades que podem acomodar íons como sódio ou cálcio, por exemplo, moléculas de água e até mesmo moléculas orgânicas. Os íons e moléculas retidos no interior dessas cavidades podem ser removidos ou trocados sem destruir a estrutura de aluminossilicato. Por terem tamanhos de poros controláveis, podem selecionar as moléculas por seus tamanhos, por isso são conhecidos como peneiras moleculares em uma variedade de processos industriais.

Figura 3.6 | Representação da estrutura de um zeólito



Representação de uma rede de zeólito Exemplo de estrutura zeolítica (faujasita)

Fonte: adaptada de <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Zeolitewiki.png>>. Acesso em: 16 fev. 2018.

Os zeólitos sintéticos foram produzidos pela primeira vez na década de 1950. Hoje, mais de 100 zeólitos diferentes já foram relatados e a produção anual de zeólitos sintéticos ultrapassa as 12 mil toneladas. Os zeólitos contendo prótons ligados à estrutura dão origem a uma acidez muito alta e são utilizados como catalisadores em muitas reações orgânicas, incluindo o craqueamento do petróleo bruto, a isomerização e a síntese de combustível.

O estanho ocorre principalmente como cassiterita (SnO_2) e é muito utilizado em ligas metálicas com chumbo e aço. É comumente empregado em soldas e em revestimentos de outros metais para evitar suas corrosões. O chumbo é comumente extraído da galena (PbS). Conhecidos desde a antiguidade, os compostos de chumbo já foram muito utilizados em tintas e cosméticos. Como o chumbo é tóxico (ele se liga aos grupos SH das proteínas), suas aplicações foram significativamente reduzidas. Hoje, o chumbo pode ser encontrado principalmente nas baterias e nas ligas metálicas.

2. Propriedades e reatividade dos metais do grupo 14

As principais propriedades atômicas e físicas dos elementos do grupo 14 podem ser vistas na Tabela 3.3 a seguir.

Tabela 3.3 | Propriedades dos elementos do grupo 14

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Raio covalente (pm)	77	117	122	140	146
1ª energia de ionização (kJ/mol)	1086	786	760	707	715
Afinidade eletrônica (kJ/mol)	122	134	116	116	
Densidade (g / cm^3)	2.2 (grafite), 3.51 (diamante)	2.33	5.32	7.27 (branco)	11.30
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	3730 (10 atm)	1410	937	232	327
Eletronegatividade de Pauling	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8

Fonte: Shriver et al. (2006, p. 340).

A configuração eletrônica dos elementos do grupo 14 é **[gás nobre] ns^2np^2** . Observe na Tabela 3.3 que há um aumento considerável no raio covalente de C para Si, e depois de Si para Pb observa-se um pequeno aumento no raio. Isto é devido à presença de orbitais d e f completamente preenchidos em membros mais pesados.



O carbono é um elemento especial. Você notou que o carbono tem a configuração eletrônica de $1s^2 2s^2 2p^2$? Isso significa que o carbono tem 2 elétrons não emparelhados em seus orbitais p. Teoricamente, isso implicaria que o carbono só formaria duas ligações, mas isso definitivamente não acontece. Pense no caso do metano (CH_4): o carbono está envolvido em 4 ligações. A explicação para esse fenômeno é a hibridação. Entenda o que é a hibridação explorando as seguintes referências:

RAMOS, J. M. et al. O conceito de hibridização. **Química Nova na Escola**, n. 28, maio, 2008. Disponível em: <<http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc28/06-CCD-5906.pdf>>. Acesso em: 16 fev. 2018. <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc28/06-CCD-5906.pdf> Acessado em 21/11/2017.

BURSTEN, B. E. et al. **Química: a ciência central**. 9. ed. São Paulo: Pearson, 2005. p. 304-310.

Devido ao tamanho pequeno, os elementos do grupo 14 são ligeiramente mais eletronegativos do que os elementos do grupo 13. Todos os membros do grupo 14 são sólidos. Carbono e silício não são metais, enquanto que o estanho e o chumbo são metais com baixos pontos de fusão. Os pontos de fusão e os pontos de ebulição dos elementos do grupo 14 são muito superiores aos dos elementos correspondentes ao grupo 13.

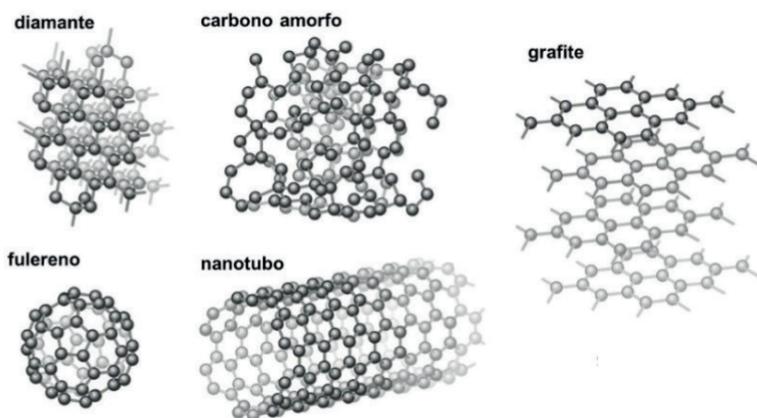
Os estados de oxidação comuns exibidos pelos elementos do grupo 14 são +4 e +2, e os compostos em estado de oxidação +4 são geralmente de natureza covalente. Todos os elementos do grupo 14, quando aquecidos em oxigênio, formam óxidos. Existem principalmente dois tipos de óxidos, isto é, monóxido e dióxido de fórmula MO e MO_2 , respectivamente.

Os óxidos em estados de oxidação superiores são geralmente mais ácidos do que aqueles em estados de oxidação mais baixos. Por exemplo, os dióxidos CO_2 , SiO_2 e GeO_2 são ácidos, enquanto SnO_2 e PbO_2 são de natureza anfotérica. Entre os monóxidos, o CO é neutro, o GeO é distintamente ácido, enquanto o SnO e o PbO são anfotéricos.



O carbono possui três principais alótropos: grafite, diamante e fulereno. Esses alótropos, apesar de serem constituídos de carbono exclusivamente, diferem muito em suas estruturas (observe a Figura 3.7). O grafite tem propriedades lubrificantes, pois é constituído por planos de anéis de seis membros que podem facilmente deslizar uns sobre os outros. No diamante – o alótropo mais estável em pressões extremas –, cada átomo de carbono está ligado a outros quatro em um arranjo tetraédrico, resultando na substância natural mais dura. Essa dureza, combinada com uma boa habilidade para dissipar o calor, faz dos diamantes excelentes materiais em brocas e outras peças de máquinas.

Figura 3.7 | Alótropos do carbono



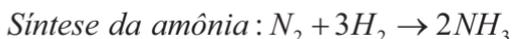
Fonte: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbon_allotropes.svg>. Acesso em: 16 fev. 2018.

3. Os elementos do grupo 15: ocorrência, extração e aplicação

O nitrogênio (N), o fósforo (P), o arsênio (As), o antimônio (Sb) e o bismuto (Bi) são os membros do grupo 15 (recorde-se da Figura 3.5).

Como os elementos do grupo 14, o membro mais leve do grupo 15, o nitrogênio, é encontrado na natureza na forma elementar, e os elementos mais pesados são isolados de seus minérios. O nitrogênio constitui cerca de 78% da composição atmosférica, sendo essa a principal fonte de obtenção do gás N_2 . Na superfície terrestre, o nitrogênio é encontrado na forma de nitrato de sódio ($NaNO_3$) e nitrato de potássio (KNO_3). O maior destino do nitrogênio produzido é para fornecer atmosfera inerte para processos ou

reações que são sensíveis ao oxigênio, como a produção de aço e produtos farmacêuticos, por exemplo, e sintetizar amônia (NH_3) pelo processo Haber, assim como ácido nítrico (HNO_3).



Refleta

Dentre os componentes presentes no ar atmosférico, o dióxido de carbono congela a $-79\text{ }^\circ\text{C}$, o oxigênio a $-183\text{ }^\circ\text{C}$ e o nitrogênio a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Como poderia ser feita, então, a separação do gás nitrogênio a partir do ar atmosférico?

O fósforo (P) pode ser encontrado na forma de sais como os fosfatos. A apatita ($Ca_3(PO_4)_2$) é uma importante fonte de fósforo. O fósforo é um elemento essencial para a vida tal como a conhecemos. Sem os fosfatos em moléculas biológicas como ATP, ADP e DNA, não estaríamos vivos. Os compostos de fósforo também podem ser encontrados nos minerais nos nossos ossos e dentes. É uma parte necessária da nossa dieta. Na verdade, nós a consumimos em quase todos os alimentos que comemos. O fósforo é bastante reativo. Essa qualidade do elemento torna um ingrediente ideal para os palitos de fósforos porque é tão inflamável. O fósforo é um elemento vital para plantas, e é por isso que colocamos fosfatos em nosso fertilizante para ajudá-los a maximizar seu crescimento. No entanto, quando os fertilizantes que contêm fósforo entram em contato com a água, ele produz um rápido crescimento de algas, levando a um processo de eutrofização de lagos e rios.



Pesquise mais

No processo de eutrofização de lagos e rios, o ecossistema tem um aumento de nutrientes, o que pode levar a efeitos ambientais negativos. Com o excesso de fósforo, as plantas crescem rapidamente, depois morrem, causando falta de oxigênio na água e uma redução geral da qualidade desta.

Entenda mais sobre o fenômeno nestas referências:

PANTANO, G. et al. **Sustentabilidade no uso do fósforo**: uma questão de segurança hídrica e alimentar. Química Nova, v. 39, n. 6, p. 732-740, 2016. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=6442>. Acesso em: 28 mar. 2018.

<<http://www.iqsc.usp.br/iqsc/servidores/docentes/pessoal/mrezende/arquivos/EDUC-AMB-Ciclos-Biogeoquimicos.pdf>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

O arsênio (As) é encontrado na crosta terrestre mais comumente na forma de **FeAsS**. O arsênio geralmente é muito tóxico, especialmente nos casos de compostos inorgânicos de arsênio, como tricloreto de arsênio ($AsCl_3$) e ácido arsenioso (H_3AsO_3). Alguns compostos de arsênio, como o arsenito de cobre ($Cu_3(AsO_4)_2$), um composto verde, eram usados como pigmento para colorir papel de parede e tintas. Isso causou muitos problemas de saúde. À medida que as bactérias se alimentavam do papel de parede e da tinta, era liberada trimetilarsina (C_3H_9As), que quando inalada causava o envenenamento por arsênio e, em alguns casos, a morte. O uso desse tipo de composto como pigmento verde foi substituído por carbonato de cobre até o final dos anos 1800. Pequenas quantidades de arsênio são usadas hoje na indústria de semicondutores para criar diodos emissores de luz (LEDs) e células solares de filmes finos. Uma vez que o arsênio é um semimetal, o arsênio na forma de arseneto de gálio (**GaAs**) é usado agora como semicondutor para transistores e outros dispositivos eletrônicos. Ele é usado para fazer LED, diodos emissores de luz e, em alguns casos, pode substituir o silício em circuitos integrados.

O antimônio (Sb) é geralmente encontrado na estibnita (Sb_2S_3), um mineral preto que já foi muito utilizado como cosmético (uma forma precoce das máscaras de cílios) desde os antigos egípcios. O mineral estibnita ainda hoje é usado como pigmento e em pirotecnia. Em combinação com óxidos de antimônio, também é usado como pigmento amarelo em vidros e porcelanas. O semimetal Sb, por ser duro e quebradiço, muitas vezes é ligado a outros metais para aumentar a dureza e pode ser encontrado em alguns dispositivos semicondutores.

O bismuto, o elemento natural não radioativo mais pesado, é um metal duro e quebradiço com um ponto de fusão excepcionalmente

baixo (271 °C). As ligas de bismuto com outros metais de baixo ponto de fusão, como estanho e chumbo, têm ainda menores pontos de fusão e são usadas em soldas elétricas, por exemplo. O metal Bi pode ser encontrado na natureza muitas vezes combinado com minérios de cobre ou chumbo, mas também pode ser extraído a partir do óxido de bismuto (Bi_2O_3). Os compostos de bismuto são utilizados em pigmentos para pintura e até mesmo como medicamento para dores estomacais como o salicilato de bismuto ($\text{C}_7\text{H}_5\text{BiO}_4$).

4. Propriedades e reatividade dos elementos do grupo 15

As principais propriedades atômicas e físicas dos elementos do grupo 15 podem ser encontradas na Tabela 3.4 a seguir.

Tabela 3.4 | Propriedades dos elementos do grupo 15

	N	P	As	Sb	Bi
Raio atômico (pm)	74	110	121	141	170
1ª energia de ionização (kJ/mol)	1400	1060	966	833	774
Afinidade eletrônica (kJ/mol)	-3	-70	78	103	91
Densidade (g / cm^3)	$1,25 \cdot 10^{-3}$	1,82	5,73	6,68	9,80
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	-210	44 (branco) 590 (vermelho)	613 (sublima)	630	271
Eletronegatividade de Pauling	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9

Fonte: Shriver et al. (2006, p. 370).

A configuração eletrônica dos elementos do grupo 15 é **[gás nobre] ns^2np^3** . No grupo 15 vemos grandes diferenças entre o elemento mais leve (N) e os demais elementos do mesmo grupo com relação ao tamanho, à energia de ionização, à afinidade eletrônica e à eletronegatividade (Tabela 3.4). O comportamento químico dos elementos pode ser resumido de forma bastante simples: o nitrogênio

e o fósforo se comportam quimicamente como não metais; arsênio e antimônio se comportam como semimetais; e o bismuto se comporta como um metal. Com suas configurações de elétrons de valência ns^2np^3 , todos os compostos perdem os três elétrons de valência np para formar o estado de oxidação +3 ou os três elétrons np e os dois ns , para dar o estado de oxidação +5, cuja estabilidade diminui do fósforo para bismuto.

Outro aspecto é que, como os compostos covalentes neutros dos elementos do grupo 15 trivalentes contêm um par de elétrons isolados no átomo central, eles tendem a se comportar como bases de Lewis. A molécula de N_2 é um composto muito particular devido à ligação tripla entre os dois núcleos. As ligações triplas são muito difíceis de quebrar, então eles mantêm suas camadas de valência completas em vez de reagir com outros compostos ou átomos.

O fósforo ocorre em pelo menos dez formas alotrópicas, sendo o mais comum (e reativo) o chamado fósforo branco (P_4), que parece um sólido ceroso ou plástico. É muito reativo e inflamará espontaneamente no ar. A outra forma comum de fósforo é o fósforo vermelho. O fósforo vermelho tem mais átomos ligados em sua rede do que o fósforo branco, o que o torna muito mais estável. Não é tão inflamável, mas com energia suficiente ainda reage com o ar e por isso é utilizado na superfície das caixinhas de fósforos que temos na cozinha.



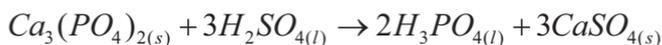
Exemplificando

Na agricultura, os elementos químicos são nutrientes para o solo. Tais nutrientes são divididos em: macronutrientes (C, H e O advindos da matéria orgânica, do CO_2 do ar e da água), nutrientes primários (N, P e K), nutrientes secundários (Ca e Mg) e micronutrientes (B, Cl, Co, Fe, Mn, Zn, Si). Você se recorda dos metais alcalinos e alcalinos terrosos que estudamos na Unidade 2? E dos metais de transição e dos compostos de boro? Todos eles são importantes para o desenvolvimento saudável das plantas. Porém, dois elementos fundamentais são o nitrogênio e o fósforo que vemos nesta seção.

Para fixar o nitrogênio no solo, usam-se compostos como nitratos, amônia e sais de amônia. As bactérias do solo também convertem compostos nitrogenados presentes no solo em nitratos, $NH_4^+ \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-$, ou através da fixação do nitrogênio

atmosférico, $1/2 N_{2(g)} + 1/2 H_2O_{(l)} + 5/2 O_{2(g)} \rightarrow HNO_{3(aq)}$.

A fonte de fósforo é geralmente a apatita ($Ca_3(PO_4)_2$). Esse mineral insolúvel é tratado com ácido sulfúrico para obter fertilizantes solúveis:



Geralmente, o ácido fosfórico formado é neutralizado com amônia e obtém-se o fosfato de amônia ($(NH_4)_3PO_4$), um fertilizante solúvel e rico em N e P.

Sem medo de errar

A agricultura intensiva consome muitos nutrientes presentes no solo. Frente a esse contexto, você faz parte de uma equipe de pesquisadores de uma empresa especialista em produção agrícola. Um caso relacionado a queda na produtividade de uma fazenda de produção agrícola chegou às suas mãos para ser resolvido. Ao chegar à fazenda, a primeira análise química do solo revelou que este estava pobre em nitrogênio. Como você explicaria aos agricultores sobre o papel desse elemento no solo? De que maneira ele é fixado no solo? Que compostos você sugeriria que fossem adicionados ao solo? Além de nitrogênio, que outros elementos o solo contém? Quais são as propriedades desses elementos?

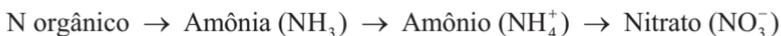
Se o solo tiver uma composição química inadequada para uma determinada espécie de planta, essa planta não se desenvolverá de maneira saudável naquele solo. Para evitar que isto seja um problema, as amostras de solo são muitas vezes analisadas para que os nutrientes possam ser adicionados antes que as sementes sejam plantadas. O solo é comumente analisado quanto aos nutrientes primários e secundários como potássio, magnésio, cálcio, nitrogênio e fósforo e também o pH. As plantas precisam mais do que apenas dióxido de carbono, água e luz solar para se manterem vivas. A composição das plantas não é muito diferente da dos animais e inclui quantidades significativas de nitrogênio e fósforo depois do carbono.

O nitrogênio é um componente dos aminoácidos, os blocos de construção das proteínas. As plantas precisam de nitrogênio principalmente para o desenvolvimento das folhas. As plantas só

podem usar nitrogênio na forma do íon de amônio. Os nitratos são convertidos em íons amônio por enzimas presentes na planta e, como essa enzima não pode funcionar sem molibdênio, a presença deste metal é essencial para que a planta receba nitrogênio de forma que possa usá-lo. As plantas absorvem seus nutrientes do solo através da água. Por isso, a adição de matéria orgânica rica em carbono e fertilizantes solúveis é importante nessas culturas agrícolas. O nitrogênio do ar atmosférico só consegue ser incorporado ao solo na presença de bactérias capazes de fixar tal gás na forma de compostos nitrogenados:



De outra maneira e para dar conta da elevada produção agrícola, esse elemento precisa ser repostado na forma de nitratos, amônia, sais de amônia ou compostos orgânicos nitrogenados, como aminas. No solo, esses compostos são transformados nos íons solúveis e carregados pela água para o interior das plantas:

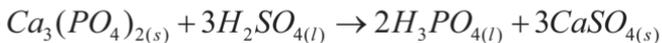


A amônia é obtida pelo processo Haber que estudamos na Unidade 1. Então, é convertida em uma forma mais útil como fertilizante: pode ser combinado com dióxido de carbono para formar ureia:



Outro nutriente primário fundamental é o fósforo. Esse elemento é essencial para reações enzimáticas que dependem da fosforilação para disponibilizar energia para reações bioquímicas.

No entanto, o fósforo não existe na sua forma elementar, sendo geralmente utilizados derivados de seus minerais como a apatita, que após reações com ácidos é capaz de formar fosfatos solúveis:



As plantas podem absorver fósforo na forma de PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} ou $H_2PO_4^-$, que podem ser provenientes não apenas dos fertilizantes industriais, mas também do estrume do gado.

Algumas características que esses elementos possuem: estes dois nutrientes primários, N e P, pertencem ao grupo 15 dos elementos da Tabela Periódica. Os elementos desse grupo possuem configuração eletrônica **[gás nobre] $ns^2 np^3$** , e o nitrogênio e o fósforo, em particular, se comportam quimicamente como não metais. O

nitrogênio é o único elemento encontrado na forma dinitrogênio (N_2) livremente na natureza. O fósforo apresenta diferentes alótropos como o carbono.

Avançando na prática

Formação de monóxidos e dióxidos a partir de espumas

Descrição da situação-problema

Espuma de poliuretano é uma classe de polímeros que contém ligações do tipo $NHCOO$ em sua cadeia carbônica. Imagine que você atua em uma empresa de materiais poliméricos como espumas de poliuretano para isolamento acústico. Você ficou responsável por identificar os produtos formados na possível queima do material. Quais são os possíveis produtos formados na queima do material do isolamento acústico? Esses produtos são prejudiciais à saúde?

Resolução da situação-problema

Quando materiais poliméricos como o poliuretano são aquecidos acima das temperaturas de processamento normais, os poliuretanos e outros polímeros podem quebrar suas cadeias poliméricas e produzir partículas, gases e vapores no ar, isto é, fumaça. Essa quebra é muitas vezes referida como degradação térmica. A degradação térmica pode ocorrer quando o material está queimando em chamas ou quando é exposto a temperaturas elevadas sem queimar. Todos os materiais combustíveis, naturais ou sintéticos, produzem fumaça quando queimados, e a fumaça contém substâncias químicas tóxicas. Uma vez que a espuma utilizada é constituída de carbono, nitrogênio e hidrogênio, a gama de produtos da combustão do poliuretano pode incluir dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, entre outros produtos de decomposição potencialmente perigosos.

Tanto o carbono como o nitrogênio, quando aquecidos em oxigênio, formam óxidos. Existem principalmente dois tipos de óxidos, isto é, monóxido e dióxido de fórmula MO e MO_2 , respectivamente. Durante a combustão da espuma, haverá formação de CO , CO_2 , NO_x e H_2O principalmente, que são responsáveis pela constituição da fumaça que, se inalada, pode acarretar intoxicação e até mesmo morte.

Faça valer a pena

1. O carbono pode ser encontrado na forma de diamante, grafite, fulereno, entre outros arranjos estruturais como nanotubos. O fósforo, por sua vez, pode ser encontrado em mais de dez formas possíveis, a depender do grau de polimerização de seus tetraedros, sendo o fósforo branco e o fósforo vermelho os mais comuns.

O enunciado descreve um comportamento comum aos dois elementos citados. Por que nome é conhecido esse comportamento?

- a) Simetria.
- b) Alotropia.
- c) Sinergia.
- d) Hibridização.
- e) Isótopos.

2. As seguintes afirmações são feitas a respeito das características dos elementos do grupo 15:

- I) A eletronegatividade (a capacidade que o átomo tem de atrair elétrons) diminui ao descer no grupo.
- II) A energia de ionização (a quantidade de energia necessária para remover um elétron do átomo em sua fase gasosa) aumenta ao descer no grupo.
- III) Os raios atômicos aumentam em tamanho ao descer no grupo.
- IV) O ponto de fusão (quantidade de energia necessária para quebrar ligações para mudar uma substância de fase sólida para uma substância em fase líquida) aumenta ao descer no grupo.

Assinale a alternativa que contém as afirmações verdadeiras:

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

3. Com relação aos compostos dos elementos do grupo 14, foram feitas as seguintes afirmações:

- I) O elemento C forma no máximo duas ligações quando em compostos orgânicos como o metano.
- II) Os zeólitos são aluminossilicatos com estruturas tridimensionais.
- III) Os zeólitos podem ser obtidos naturalmente ou sinteticamente. Uma das maiores aplicações dessas estruturas é na indústria de refino de petróleo.
- IV) O chumbo é comumente extraído da galena (PbS).
- V) Todos os óxidos dos elementos do grupo 14 com a fórmula MO são anfóteros.

Assinale a alternativa que contém as afirmações verdadeiras:

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

Seção 3.3

Elementos dos grupos 16 e 17

Diálogo aberto

Caro aluno, você sabia que a tela do seu smartphone, onde você pode conferir o conteúdo desse material didático, é constituída de diversos óxidos? Isso mesmo, os óxidos de índio e de estanho, por exemplo, são importantes materiais para a produção de filmes transparentes capazes de conduzir eletricidade e permitem a criação de telas do tipo 'touch screen'. Este mesmo elemento que compõe os óxidos, o oxigênio, também está presente no ar atmosférico e é vital para a existência de vida na Terra, sendo um dos exemplos dos calcogênios que estudaremos nesta seção.

Outro grupo de elementos que estudaremos nesta seção é o dos halogênios. Tão importante quanto o oxigênio para a vida na Terra é a água. No Brasil, desde 1975, a fluoretação da água de abastecimento público é obrigatória para a melhoria da saúde bucal da população. A concentração máxima permitida de flúor na água, nestes casos, é de 0,6-0,8 mg de flúor por cada litro de água.

Podemos imaginar que você, como um dos pesquisadores de uma equipe de especialistas em solo, precise estudar uma fazenda de produção agrícola cujo procedimento de rotina seja a adição de fertilizantes ao solo para aumentar a produtividade. Tais fertilizantes contêm uma quantidade significativa de hexafluorosilicato de sódio (Na_2SiF_6) em sua composição que pode ser lixiviado do solo durante uma chuva, por exemplo, indo parar nos reservatórios de água dessa mesma fazenda.

No entanto, os fertilizantes têm um papel importante ao ajudar no desenvolvimento e a aumentar a produtividade dos alimentos nessa fazenda. O excedente dos produtos que não são comercializados imediatamente após a colheita é armazenado em

refrigeradores antigos, cujo sistema de refrigeração conta com compostos do tipo clorofluorcarbono (CFCs).

Após visita de campo e estudando esse caso, você se deparou com dois problemas principais de ordem ambiental que precisam ser resolvidos. Um deles se refere aos compostos de flúor, que são levados pela água e que podem se acumular no corpo daqueles que consomem tal água. Outro problema é a presença de compostos do tipo CFC, que podem vaziar dos refrigeradores e atacar a camada de ozônio. Para ajudá-lo a resolver tais problemas, você terá que entender qual a consequência para a saúde da comunidade local que utiliza a água desse manancial. Qual é o efeito do flúor no corpo quando em quantidades corretas e quando em excesso? Quais são as características e as propriedades do fluoreto? Como você explicaria aos agricultores o problema relacionado ao uso dos refrigeradores antigos? Ou seja, qual é a reação química envolvida quando os compostos do tipo CFC atingem a camada de ozônio?

Questões como essas poderão ser respondidas ao mergulharmos no conteúdo desta seção. Identificaremos quais são os elementos dos grupos 16 e 17 da tabela periódica, que também são chamados de calcogênios e halogênios, respectivamente. Veremos também como esses elementos aparecem na natureza e nos materiais modernos. As propriedades físico-químicas e a reatividade de alguns compostos desses elementos também serão abordadas aqui. Você pode ir ainda mais longe e explorar as infinitas aplicações tecnológicas que esses elementos podem oferecer, dominando sua química. Explore os recursos do seu material didático. Você pode vir a ser o próximo cientista criador de células solares mais eficientes do que as desenvolvidas até agora ou de equipamentos tecnológicos de ponta. Bons estudos!

Não pode faltar

Caro aluno, nesta seção estudaremos os elementos dos grupos 16 e 17, também conhecidos como calcogênios e halogênios, respectivamente. Observe na Figura 3.8 onde esses grupos se localizam na tabela periódica.

Figura 3.8 | Elementos dos grupos 16 e 17 da tabela periódica

H																	He														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Mc	Lv	Ts	Og															
																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
																		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

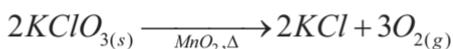
O	F
Oxigênio	Flúor
8 15,999	9 18,998
S	Cl
Enxofre	Cloro
16 32,06	17 35,45
Se	Br
Selênio	Bromo
34 78,971	35 79,904
Te	I
Telúrio	Iodo
52 127,60	53 126,904
Po	At
Polônio	Astato
84 [209]	85 [210]
Lv	Ts
Livermório	Tenesso
116 [293]	117 [294]

Fonte: adaptada de <www.rsc.org/periodic-table>. Acesso em: 19 fev. 2018.

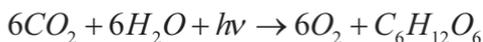
1. Os elementos do grupo 16: ocorrência, extração e aplicações

O oxigênio (O), o enxofre (S), o selênio (Se), o telúrio (Te), o polônio (Po) e o livermório (Lv) constituem o grupo 16 da tabela periódica. Esse grupo também é conhecido como o grupo dos calcogênios.

O oxigênio (O) forma compostos com todos os elementos, exceto os gases nobres mais leves. Pode ser encontrado em muitos minérios sob a forma de óxidos (O^{2-}), sulfatos (SO_4^{2-}), nitratos (NO_3^-), fosfatos (PO_4^{3-}), carbonatos (CO_3^{2-}), sílica e quartzo (SiO_2), por exemplo, como temos visto ao longo do nosso curso. O gás oxigênio (O_2) está presente na atmosfera do nosso planeta há cerca de 2,4 bilhões de anos. A reação de combustão em presença de oxigênio é a aplicação mais antiga de uma reação química por parte dos seres humanos (começando cerca de 600.000 anos). Pode ser obtido pela destilação fracionada do ar, assim como o nitrogênio. O oxigênio também pode ser obtido pela eletrólise da água, a decomposição de peróxidos ou superóxidos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos ou a decomposição térmica de sais inorgânicos, tais como clorato de potássio na presença de uma quantidade catalítica de óxido de manganês (MnO_2):



Outro processo que produz oxigênio é a fotossíntese, que é realizada por plantas e bactérias fotossintéticas por meio da seguinte reação:



Refleta

Como seria ficar aprisionado em um local sem oxigênio? Veja no link a seguir:

BATES, C. **A agonia de ficar dois dias preso em uma caverna submarina – sem oxigênio suficiente**. BBC Brasil, [S.l.], 18 jul. 2017. Disponível em: <<http://www.bbc.com/portuguese/geral-40629375>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

Outro composto de oxigênio é ozônio, O_3 . O ozônio é um poderoso agente oxidante e muitas vezes é usado para matar bactérias durante a purificação da água. Ao nível do mar, o ozônio na atmosfera é um poluente, produzido pela ação da luz solar sobre os óxidos de nitrogênio, provenientes, por exemplo, dos escapes dos veículos. Na estratosfera, a cerca de 10 a 50 km da superfície da Terra, o ozônio é produzido pela ação da luz solar sobre O_2 , que se separa em oxigênio atômico, O, e combina com outra molécula de O_2 para formar ozônio. Um dos compostos mais importantes de oxigênio é a água, H_2O , que compõe quase 75% da superfície da Terra.

O oxigênio é usado na soldagem para gerar o calor intenso necessário para cortar e soldar aço e outros metais de alto ponto de fusão. É usado em hospitais para fornecer oxigênio a pacientes com dificuldade em respirar. Também é usado em combustíveis de foguete: os motores principais de um ônibus espacial usam 385 mil litros de hidrogênio líquido e 544 mil litros de oxigênio líquido.

O enxofre (S) é frequentemente encontrado em depósitos cristalinos na forma de S_8 em áreas de intensa atividade vulcânica

ou em torno de fontes termais. Também está presente em muitos minérios, tais como estibnita (Sb_2S_3), galena (PbS), cinábrio (HgS), esfalerita (ZnS), pirita (FeS_2), gesso ($CaSO_4$), epsomita ($MgSO_4$), entre outros. Embora aplicado principalmente na produção de ácido sulfúrico, o enxofre também é usado para fabricar pólvora e como agente de reticulação da borracha (vulcanização), o que permite que a borracha mantenha sua forma sem perder sua flexibilidade. Muitos compostos contendo enxofre são irritantes: o sulfeto de hidrogênio (H_2S), por exemplo, é produzido durante a quebra de matéria orgânica por bactérias na ausência de oxigênio. Pode ser encontrado em pântanos e entre os gases vulcânicos e cheira a ovos podres.

O selênio (Se) é um não metal encontrado em várias formas alotrópicas. Os minérios de selênio são raros e geralmente são encontrados como seleneto (Se^{2-}) juntamente com sulfeto (S^{2-}) em minérios de cobre, chumbo, zinco e outros metais. O selênio conduz eletricidade muito melhor na presença de luz do que na escuridão. Por esse motivo, é usado em células fotoelétricas, células solares, fotocopiadoras e outros dispositivos sensíveis à luz. O selênio é essencial na dieta em pequenas quantidades, mas em excesso pode ser tóxico, causando dificuldade de respiração e odor corporal, como resultado da produção de dimetilselenídeo ($(CH_3)_2Se$).

O telúrio (Te) é um semimetal e tem um brilho característico, encontrado na crosta da Terra em uma concentração de 5 ppb, sendo o 74º elemento mais abundante. Encontra-se em minérios como a calaverita ($AuTe_2$), silvanita ($(Ag, Au)Te_2$) e telurita (TeO_2), embora geralmente seja obtido como subproduto do refinamento de cobre e chumbo. O telúrio é usado para fabricar ligas com aço inoxidável e cobre e às vezes para vulcanizar a borracha. Uma das aplicações mais importantes do Te é o seu uso em células solares na forma de $CdTe$, cuja eficiência pode chegar até 21%.

O elemento mais pesado do grupo 16, o polônio (Po), foi isolado após um esforço extraordinário de Marie Curie. Embora ela nunca tenha conseguido obter quantidades macroscópicas do elemento, ela demonstrou que a química do polônio exigia que ele fosse

atribuído ao grupo 16. Marie Curie recebeu um segundo Prêmio Nobel de Química em 1911 para a descoberta do rádio e do polônio.

Embora a descoberta do polônio tenha ocorrido quase simultaneamente à descoberta do rádio, o polônio é 5 mil vezes mais radioativo do que o rádio. Encontra-se naturalmente em minério de urânio em quantidades extremamente pequenas; uma tonelada de minério de urânio contém cerca de 100 microgramas (0.0001 g) de polônio. Para uso industrial (principalmente para dissipar a eletricidade estática), é produzido a partir da irradiação com nêutrons em bismuto (^{209}Bi) para produzir polônio (^{210}Po). Devido à radiação alfa intensa, uma amostra de um grama de ^{210}Po aquecerá espontaneamente até mais de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, gerando cerca de 140 Watts de potência e, por isso, é usado como uma fonte de calor para alimentar geradores termelétricos em usinas nucleares.

O livermório (Lv) não ocorre naturalmente. O isótopo mais estável tem uma meia-vida de cerca de 53 milissegundos. Atualmente, seu uso se limita às pesquisas.



Exemplificando

Um material onde podemos encontrar os elementos do grupo 16 é o vidro calcogeneto. Os vidros calcogenetos são geralmente menos robustos, materiais mais fracos do que os vidros de óxido. Porém, o principal interesse nos vidros calcogenetos reside na sua ampla gama de transparências, que podem se estender do infravermelho visível ao médio, em função da composição química do vidro.

Os vidros calcogenetos são um grupo de materiais vítreos inorgânicos que contêm um ou mais dos elementos do grupo 16: S, Se ou Te, mas não O, em conjunto com mais elementos eletropositivos, mais comumente As e Ge, mas também P, Sb, Bi, Si, Sn, Pb, B, Al, Ga, In, Tl, Ag, lantanídeos e Na. As composições típicas podem ser descritas como: As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 e GeSe_2 . Sabe onde você pode encontrar um exemplo desses materiais? Eles são usados como base para compor as mídias de CDs e DVDs (Figura 3.9). Esses vidros são semicondutores que permitem armazenar e transferir dados e informações eletrônicas. Fonte: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dvd_cd_disk.jpg>. Acesso em: 19 fev. 2018.

Figura 3.9 | Mídias de CDs e DVDs



Fonte: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dvd_cd_disk.jpg>. Acesso em: 19 fev. 2018.



Pesquise mais

Explore algumas aplicações dos vidros calcogenetos:

NALIN, M. et al. Materiais vítreos e luz: parte I. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 328-339, 2016. Disponível em: <<http://quimicanova.s bq.org.br/imagebank/pdf/v39n3a11.pdf>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

ALVES, O. L. **Modernas aplicações de vidros**. Disponível em:

<http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/pontos_vista/pontos_vista_divulgacao47-1_vidros.pdf>. Acesso em: 19 fev. 2018.

2. Propriedades e reatividade dos elementos do grupo 16

As principais propriedades atômicas e físicas dos elementos do grupo 16 podem ser vistas na Tabela 3.5 a seguir.

Tabela 3.5 | Propriedades dos elementos do grupo 16

	O	S	Se	Te	Po
Raio covalente (pm)	74	104	117	137	140
Raio iônico (pm)	140	184	198	221	
1ª energia de ionização (kJ/mol)	1310	1000	941	870	812
Ponto de fusão (°C)	-218	113	217	450	254

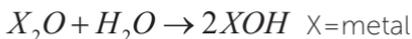
Afinidade eletrônica (kJ/mol)	141 -844*	200 -532*	195	190	183
Eletronegatividade de Pauling	3,5	2,5	2,4	2,1	2,0

*para o segundo elétron.

Fonte: Shriver et al. (2006, p. 399).

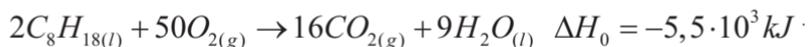
A configuração eletrônica do grupo 16 é do tipo ns^2np^4 [1]. Em reações com metais, eles tendem a adquirir dois elétrons para formar compostos no estado de oxidação -2 . Essa tendência é maior para o oxigênio, o elemento com a maior eletronegatividade (veja a Tabela 3.5). Os calcogênios mais pesados e menos eletronegativos podem perder quatro elétrons np ou quatro elétrons np e dois ns , para formar compostos nos estados de oxidação $+4$ e $+6$, respectivamente. Tal como acontece com os outros grupos, o membro mais leve do grupo, neste caso o oxigênio, difere muito dos outros em tamanho, energia de ionização, eletronegatividade e afinidade eletrônica, de modo que sua química é única. Além disso, como nos outros grupos, o segundo e o terceiro membros (no caso, enxofre e selênio) têm propriedades similares devido aos efeitos de blindagem dos elétrons. Somente o polônio é metálico, formando o íon Po^{2+} ou Po^{4+} em solução aquosa.

Entre as principais reações, podemos destacar a dos óxidos metálicos. A reação com água leva à formação de um hidróxido metálico:



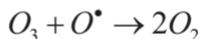
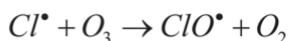
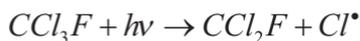
Os peróxidos são outros importantes compostos na forma de X_2O_2 . Ao reagir com água, a reação é exotérmica e prossegue da seguinte maneira: $X_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2XOH + H_2O_2$. Outra reação importante do peróxido de hidrogênio, muito utilizado para descoloração de cabelos, é a sua decomposição em água e oxigênio: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$.

A mais antiga das reações é a de combustão. Hoje em dia, dificilmente você sairá da garagem de sua casa sem que ela ocorra. A gasolina, por exemplo, a base de hidrocarbonetos, é capaz de queimar, e é o processo de oxidação dos hidrocarbonetos que o torna importante como combustível:





O ozônio absorve a luz ultravioleta de alta energia, decompondo-se em O_2 e O, que pode então reagir novamente e absorver outro fóton de luz de alta energia. Essa camada de ozônio forma um escudo que protege os organismos vivos na superfície da Terra da radiação de alta energia. A liberação de CFCs (clorofluorocarbonos) na atmosfera produz radicais de cloro que destroem a camada de ozônio. Por esta razão, nos últimos anos, essas substâncias vêm sendo eliminadas progressivamente. O radical cloro inicia a quebra do ozônio e combina com um oxigênio livre para criar duas moléculas de oxigênio. Após cada reação, o cloro começa o ciclo destrutivo novamente com outra molécula de ozônio. Um radical cloro pode assim destruir milhares de moléculas de ozônio. Como as moléculas de ozônio estão sendo quebradas, elas são incapazes de absorver qualquer luz ultravioleta, então experimentamos uma radiação UV mais intensa na superfície da Terra.



3. Os elementos do grupo 17: ocorrência, extração e aplicações

O flúor (F), o cloro (Cl), o bromo (Br), o iodo (I), o astato (At) e o tenessino (Ts) são os elementos que constituem o grupo 17, ou também o grupo dos halogênios.

Os elementos do grupo 17 não são encontrados naturalmente em suas formas elementares. Eles geralmente são encontrados em combinação com vários metais em minerais ou em combinação com outros não metais em compostos moleculares.

Na sua forma elementar, o flúor (F_2) é um gás amarelo, extremamente reativo e tóxico. Como elemento, é encontrado na água do mar a uma concentração de 1,3 ppm. Pode ser obtido de minérios como a fluorita (CaF_2), a criolita (Na_3AlF_6) e a fluorapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$). Na sua forma aniônica – fluoreto (F^-) –, é essencial na dieta, mas apenas em pequenas doses

(menor ou igual a 1 ppm). Ele fortalece os ossos e os dentes ao se incorporar nos cristais de hidroxiapatita – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – de ossos e do esmalte dos dentes, convertendo-se em uma fluorapatita mais dura e mais resistente a ácido. Por isso, o flúor é usado na pasta de dente e é frequentemente adicionado à água de consumo municipal para proteger a população contra a cárie dentária. O excesso de fluoreto no corpo humano, no entanto, pode causar danos no sistema renal.

O cloro (Cl) encontra-se na forma de ânions cloreto (Cl^-) nos minerais halita (NaCl), silvita (KCl), cloreto de prata (AgCl) e na água do mar. Industrialmente, o cloro (Cl_2) é produzido a partir da eletrólise do cloreto de sódio. O cloro é usado para desinfetar a água potável e as águas residuais e na fabricação de compostos orgânicos clorados (como o cloreto de vinila, utilizado na fabricação de plástico PVC).

O bromo (Br) é encontrado na forma de íons brometo (Br^-) no minério bromargirita (AgBr), na água do mar e em alguns depósitos naturais de sal e salmoura. O brometo é frequentemente incorporado em compostos orgânicos, muito úteis em muitas reações de síntese orgânica por meio das reações de bromação ou na forma de ácidos. Os hidrocarbonetos halogenados são compostos que contêm átomos de carbono aos quais o flúor e às vezes cloro também estão ligados. Esses compostos são usados em extintores de incêndio, pois não danificam equipamentos eletrônicos. O brometo de metila (CH_3Br) costumava ser usado como fumigante do solo para matar insetos e bactérias, mas seu uso está sendo eliminado devido à sua toxicidade.

O iodo forma bonitos cristais escuros, brilhantes e roxos à temperatura ambiente. Pode ser encontrado nos minerais iodargirita (AgI) e lautarita ($\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$), na água do mar e em alguns depósitos naturais de sal e salmoura. O iodo é muito menos reativo do que os outros halogênios e em baixas concentrações ele pode ser usado como agente antibacteriano. "Tintura de iodo" é uma solução de iodo elementar a 3% em uma mistura de etanol e água, comumente usada como desinfetante para limpeza de feridas. O iodo (na forma de iodeto, I^-) é essencial na dieta. Ele se acumula na glândula

tireoide, onde é incorporado em hormônios que ajudam a regular as funções metabólicas. A deficiência de iodo resulta em uma condição chamada bócio. O iodo é comumente adicionado ao sal (sal iodado) na forma de iodeto de potássio (KI), iodeto de sódio (NaI) e iodato de potássio (KIO_3). O iodo radioativo (^{131}I), com meia-vida de oito dias, é usado para diagnosticar problemas de tireoide. O iodeto de prata (AgI) é sensível à luz e é usado na fotografia.

O astato (At) é encontrado em vestígios de alguns minerais de urânio. Como todos os seus isótopos, tem meia-vida bastante baixa, logo não há muito desse elemento. Estima-se que haja menos de 30 gramas de astato na crosta terrestre.



Pesquise mais

Conheça a história da descoberta do astato e entenda melhor suas propriedades:

AFONSO, J. C. Astato. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 4, nov. 2011. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc33_4/252-EQ-5510.pdf>. Acesso em: 19 fev. 2018.

4. Propriedades físicas e reatividade dos elementos do grupo 17

As principais propriedades atômicas e físicas dos elementos do grupo 17 podem ser vistas na Tabela 3.6 a seguir.

Tabela 3.6 | Propriedades dos elementos do grupo 17

	F	Cl	Br	I	At
Raio covalente (pm)	72	99	114	133	140
Raio iônico (pm)	117	167	182	206	
1ª energia de ionização (kJ/mol)	1680	1250	1140	1008	
Ponto de fusão (°C)	-220	-101	-7,2	114	302
Afinidade eletrônica (kJ/mol)	334	355	325	295	270
Eletronegatividade de Pauling	4,0	3,0	2,8	2,5	2,2

Fonte: Shriver et al. (2006, p. 423).

Os elementos do grupo 17 possuem sete elétrons de valência em seus orbitais de maior energia (ns^2np^5). Esses elementos tendem a formar ânions de carga -1 , conhecidos como haletos: fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), brometo (Br^-) e iodeto (I^-). Em combinação com outros não metais, os halogêneos formam compostos covalentes; já com metais, formam sais.

Na sua forma elementar, os halogêneos formam moléculas diatômicas (X_2) conectadas por ligações simples. As únicas interações entre as moléculas diatômicas são as forças de London bastante fracas, mas à medida que o tamanho dos átomos aumenta, as forças de London se tornam mais fortes, aumentando seus pontos de fusão e ebulição. Observe a Tabela 3.6.

Os halogêneos são extremamente reativos (especialmente o flúor) e formam compostos com carbono facilmente. As moléculas orgânicas que contêm carbono são muitas vezes conhecidas como haletos de alquila e têm diferentes usos domésticos, como aqueles venenos para insetos que temos em casa, e industriais. Em combinação com o hidrogênio, os halogêneos formam os ácidos halogenados: ácido fluorídrico (HF), ácido clorídrico (HCl), ácido bromídrico (HBr) e ácido iodídrico (HI). O ácido fluorídrico é tóxico e corrói o vidro (deve ser armazenado em garrafas plásticas). Devido ao seu tamanho pequeno, ele penetra rapidamente na pele e causa dor intensa, iniciando reações com íons cálcio no corpo, gerando hipocalcemia.

Sem medo de errar

Podemos imaginar que você, como um dos pesquisadores de uma equipe de especialistas em solo, precise estudar uma fazenda de produção agrícola cujo procedimento de rotina seja a adição de fertilizantes ao solo para aumentar a produtividade. Tais fertilizantes contêm uma quantidade significativa de hexafluorosilicato de sódio (Na_2SiF_6) em sua composição que pode ser lixiviado do solo durante uma chuva, por exemplo, indo parar nos reservatórios de água dessa mesma fazenda.

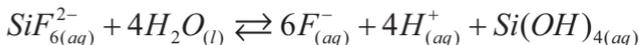
No entanto, os fertilizantes têm um papel importante de ajudar no desenvolvimento e de aumentar a produtividade dos

alimentos nessa fazenda. O excedente dos produtos que não são comercializados imediatamente após a colheita é armazenado em refrigeradores antigos, cujo sistema de refrigeração conta com compostos do tipo clorofluorcarbono (CFCs).

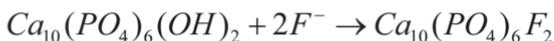
Após visita de campo e estudando esse caso, você se deparou com dois problemas principais de ordem ambiental que precisam ser resolvidos. Um deles diz respeito aos compostos de flúor, que são levados pela água e que podem se acumular no corpo daqueles que consomem tal água. Outro problema é a presença de compostos do tipo CFC, que podem vazar dos refrigeradores e atacar a camada de ozônio. Para ajudá-lo a resolver tais problemas, você terá que entender qual é a consequência para a saúde da comunidade local que utiliza a água desse manancial. Qual é o efeito do flúor no corpo quando em quantidades corretas e quando em excesso? Quais são as características e as propriedades do fluoreto? Como você explicaria aos agricultores o problema relacionado ao uso dos refrigeradores antigos? Ou seja, qual é a reação química envolvida quando os compostos do tipo CFC atingem a camada de ozônio?

O hexafluorosilicato de sódio (Na_2SiF_6), assim como o ácido hexafluorosilícico (H_2SiF_6), quando lixiviados pela chuva, podem gerar íons fluoreto e espécies de fluorossilicatos em soluções aquosas e acabar nos mananciais de água que abastecem a fazenda e a região.

Na água, a hidrólise do hexafluorosilicatos em fluoreto é rápida e há a liberação do íon fluoreto. Outros produtos da hidrólise do hexafluorosilicato, tais como $Si(OH)_4$, podem ser transformados em sílica coloidal (SiO_2). Em pequenas concentrações, o $Si(OH)_4$ presente naturalmente na água não é considerado um risco. Os fluorossilicatos na água são rapidamente hidrolisados para o flúor, conforme a seguinte equação:



O fluoreto é um importante elemento na dieta humana, mas apenas em pequenas doses (menor ou igual a 1 ppm). Ele fortalece os ossos e os dentes ao se incorporar nos cristais de hidroxiapatita de ossos e do esmalte dos dentes, convertendo-se em uma fluorapatita mais dura e mais resistente ao ácido gerado pela decomposição de açúcares e alimentos na boca.

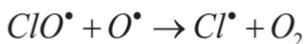
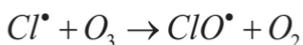
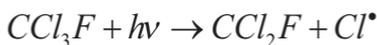


O que se esperaria, estando dentro do limite adequado, é uma melhoria na saúde bucal da população que consome tal água, tal como a diminuição da incidência de cáries.

No entanto, devido à grande quantidade de fertilizantes empregados nas fazendas agrícolas, certamente haverá um grande excesso de compostos do tipo hexafluorosilicato no solo que possivelmente será levado pelas águas das chuvas para o manancial que abastece o local. O excesso de fluoreto no corpo humano sobrecarrega o funcionamento dos rins, por exemplo.

O flúor (F) é o primeiro elemento do grupo 16 (halogênios) na tabela periódica. Seu número atômico é 9 e seu peso atômico é de 19, sendo um gás à temperatura ambiente. É o elemento mais eletronegativo do grupo e, portanto, é muito reativo. É um não metal e é um dos poucos elementos que podem formar moléculas diatômicas (F_2). Sua configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^5$ e possui cinco elétrons de valência. Geralmente, formará o ânion fluoreto (F^-), pois é extremamente eletronegativo e um agente oxidante forte. Pode ser encontrado na água do mar a uma concentração de 1,3 ppm ou através de minérios como a fluorita (CaF_2), a criolita (Na_3AlF_6) e a fluorapatita.

Persistindo no uso de refrigeradores antigos contendo CFC como gás refrigerante, essa fazenda está contribuindo substancialmente para o problema do buraco na camada de ozônio. A liberação de clorofluorocarbonos na atmosfera produz radicais de cloro que destroem a camada de ozônio. O cloro inicia a quebra do ozônio e combina com um oxigênio livre para criar duas moléculas de oxigênio. Após cada reação, o cloro começa o ciclo destrutivo novamente com outra molécula de ozônio. Um átomo de cloro pode assim destruir milhares de moléculas de ozônio.



Como as moléculas de ozônio estão sendo quebradas, elas são incapazes de absorver qualquer luz ultravioleta, então experimentamos uma radiação UV mais intensa na superfície da Terra.

Avançando na prática

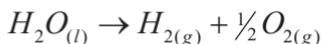
Geração de oxigênio em submarinos

Descrição da situação-problema

Submarinos são embarcações feitas para permanecer debaixo d'água por vários meses dependendo da atividade. Os submarinos são usados para uma variedade de fins militares, bélicos e também não militares, incluindo missões de salvamento, exploração em alto mar e exploração marinha. Uma das maiores preocupações das equipes de desenvolvimento desses veículos é a questão da respiração dos tripulantes, principalmente em caso de acidente e perda de comunicação com a base, pois o oxigênio para respiração pode chegar a níveis críticos para continuação da vida deles. Imagine que você seja um dos responsáveis pelo desenvolvimento de tecnologias da base responsável pelo submarino. Que sistema poderia ser desenvolvido para geração de oxigênio nesses ambientes adversos? Como você explicaria o funcionamento desse dispositivo? Quanto de oxigênio seria produzido por quilograma de água utilizada?

Resolução da situação-problema

Uma maneira de se produzir oxigênio é pela eletrólise da água. Esta seria uma excelente fonte de oxigênio no caso de o submarino estar submerso no mar. Seria interessante montar um sistema que permitisse a reação de quebra da molécula de água. Ao fornecer energia a partir de uma bateria, por exemplo, a água (H_2O) pode ser dissociada nas moléculas diatômicas de hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2):



A eletrólise de um mol de água produz um mol de gás hidrogênio e meio mol de gás oxigênio. Assim, 1 quilograma de H_2O , cuja massa molar é de 18 g/mol , representa 55,6 mols de H_2O .

Estequiometricamente, serão produzidos então 27,8 mols de gás O_2 (massa molar = 32 g/mol), ou seja, 890 g de gás O_2 .

Faça valer a pena

1. Por causa de seus cristais cúbicos brilhantes e dourados, o sulfeto de ferro ou pirita (FeS_2) às vezes é confundido com o ouro, dando origem ao seu nome de "ouro de tolo" (Figura 3.10). O ouro real (Au), no entanto, é muito mais denso do que FeS_2 , pois é macio e maleável, em vez de duro e quebradiço como a pirita. Uma maneira de distinguir entre a pirita e ouro puro é queimar a amostra. Quando ocorre a queima, uma reação de oxidação acontece.

Figura 3.10 | Pirita (ouro de tolo)



Fonte: <<https://www.flickr.com/photos/jsigeology/18995624978>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

Se a amostra de "ouro" fosse realmente a de tolo, o que aconteceria ao queimá-la? Assinale a alternativa que indica a reação correta e balanceada:

- a) $4FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe + S_8 + O_2$.
- b) $2FeS_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2$.
- c) $2FeS_2 + 5O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 5SO_2$.
- d) $FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O + S_2O$.
- e) $FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$.

2. Recentemente foi criado o que se acredita ser o semicondutor mais fino possível. "[...] Os pesquisadores demonstraram que duas folhas destes

novos materiais semicondutores podem ser conectadas atômicamente de forma perfeitamente coesa, [...] sem distorções ou descontinuidades, [...] ideais para fabricar componentes que sejam flexíveis e transparentes. [...] [Eles formam] uma classe de materiais conhecida como MX₂, onde M é um metal de transição (tungstênio ou molibdênio) e X é um calcogênio [...].”
Fonte: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=semicondutor-mais-fino-possivel#.WiHAqQqnHIU>. Acesso em: 19 fev. 2018.

Assinale a alternativa que descreve uma das características dos elementos calcogênios:

- a) O oxigênio, o enxofre e o selênio são metais, enquanto o telúrio é um semimetal e o polônio é um metal.
- b) O oxigênio, o enxofre e o selênio são não metais, enquanto o telúrio é um metal e o polônio é um semimetal.
- c) O oxigênio e o enxofre são não metais, enquanto o selênio e o telúrio são semimetals e o polônio é um metal.
- d) Todos os elementos do grupo 16 são não metais.
- e) O oxigênio, o enxofre e o selênio são não metais, enquanto o telúrio é um semimetal e o polônio é um metal.

3. “Durante uma atividade física, a necessidade de captar oxigênio e eliminar gás carbônico aumenta na razão direta da intensidade do exercício. Automaticamente, o mecanismo regulador ajusta a função respiratória e promove um aumento do fluxo de entrada e saída de ar pelas vias aéreas”. Esse processo de respiração pode ser considerado como uma combustão da glicose ($C_6H_{12}O_6$).

Fonte: <<http://globoesporte.globo.com/eu-atleta/saude/noticia/2013/03/respiracao-regula-o-mecanismo-do-corpo-e-melhora-o-desempenho.html>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

Para a respiração acontecer, um dos compostos dos elementos do grupo 16 participa da reação que pode ser balanceada como:

- a) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + energia$.
- b) $2C_6H_{12}O_6 + O_2 \rightarrow 3CO_2 + 2H_2O + energia$.
- c) $CO_2 + O_2 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + energia$.
- d) $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + energia$.
- e) $C_6H_{12}O_6 + 6N_2 \rightarrow 6CO_2 + 6N_2O + energia$.

Referências

AURELIANO, M. et al. Os semimetais na origem e evolução da vida. **Química nova**, v. 35, n. 5, p. 1062-1068, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n5/a36v35n5.pdf>> Acessado em 12/11/17>. Acesso em: 25 jan. 2018.

LEE, J. D. et al. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2009.

PERIODIC table. Disponível em: <<http://www.rsc.org/periodic-table/>>. Acesso em: 29 jan. 2018.

QUADBECK-SEEGER, H. J. **World of the elements**: elements of the world. [S.l.]: Wiley, 2007.

RIBEIRO, G. S.; PRADO, R. J. Crescimento de cristais de rubi e safira pelo método do fluxo. **Química nova**, São Paulo, v. 33, n. 5, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000500018>. Acesso em: 25 jan. 2018.

SHRIVER, D. et al. **Química inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

Elementos do grupo 18, o bloco f e os compostos de coordenação

Convite ao estudo

Bem-vindo à Unidade 4 de Química Inorgânica, caro aluno! Vamos conhecer alguns compostos bastante peculiares com uma química diferente dos elementos vistos até aqui. No entanto, são mais comuns e populares do que imaginamos. Estão presentes nas telas de televisores de plasma, em balões coloridos de festas infantis, em tintas que brilham no escuro e nos mais diversos pigmentos usados para colorir muitos materiais modernos. Além disso, estão envolvidos no preparo de semicondutores para computadores.

Podemos imaginar que você decidiu atuar em uma empresa no ramo de tintas e impermeabilizantes, por exemplo. Você e sua equipe estão se planejando e organizando quais produtos serão sintetizados e quais clientes atenderão, por exemplo. Isso implica a necessidade de discutir com sua equipe o melhor método de preparo de cada tipo de tinta, a durabilidade e a qualidade dela, assim como a melhor aplicação final do produto. É de fundamental importância entender a química dos componentes da tinta desenvolvida e saber quais compostos adicionar para garantir determinada propriedade, como a fosforescência, pigmentação e durabilidade.

Para ajudá-lo a solucionar tais problemas, vamos discutir nesta unidade sobre os elementos do Grupo 18 (ou gases nobres) e sobre os elementos do bloco f, como os lantanídeos e os actinídeos. Dentre as diversas aplicações dos elementos do bloco f, por exemplo, podemos analisar a crescente demanda energética mundial que exige fontes de energia altamente

eficientes, como a proveniente dos reatores nucleares, nos quais elementos actínídeos, como o urânio, estão presentes. Os óxidos dos metais do bloco f apresentam propriedades catalíticas interessantes para a geração de produtos da indústria química, por exemplo.

Veremos ao final da unidade por que alguns compostos inorgânicos e complexos são coloridos e, ao final do curso, saberemos explicar o fenômeno que dá cor aos compostos. Você saberá como os elementos do Grupo 18 e do bloco f são obtidos e conhecerá suas principais aplicações tecnológicas. Espera-se que você finalize este curso com muitas ferramentas para entender os materiais que fazem parte da indústria química e também do nosso cotidiano. Mãos à obra!

Seção 4.1

Elementos do grupo 18

Diálogo aberto

Você já notou que alguns pontos turísticos oferecem passeios de balão para que as pessoas vejam a beleza de um lugar lá do alto? Esse balão contém um gás nobre chamado hélio. Anteriormente, os balões continham hidrogênio, mas o hidrogênio é muito inflamável e perigoso (lembra-se do conteúdo da Unidade 1?). Em 1937, ocorreu a explosão do Hindenburg, o maior zepelim do mundo, em Nova York, causando a morte de dezenas de pessoas. Portanto, mudou-se o gás hidrogênio para o hélio, que é mais seguro. O hélio é seguro porque tem as propriedades dos gases nobres. Mas o que são gases nobres? Quem são esses elementos? Em quais outros locais e materiais podemos encontrar tais elementos? Este é o assunto desta seção: os gases nobres, ou os elementos do Grupo 18.

Os conceitos envolvidos nesta seção serão importantes para sua carreira profissional. Imagine que você e seus colegas de graduação resolveram abrir o próprio negócio após a formatura no ramo de tintas e impermeabilizantes. Um dos tipos de tinta fornecido pela sua empresa será aplicado em um ambiente externo, exposto ao Sol. Para estudar a durabilidade dessa tinta antes de ser comercializada, você precisará fazer uma simulação em laboratório. Para isso, você deverá expor uma superfície revestida com essa tinta à radiação ultravioleta. Essa simulação pode ser feita utilizando lâmpadas que emitem radiação nesse comprimento de onda, como as lâmpadas de xenônio, por exemplo. Quais as propriedades desse elemento? Como essas lâmpadas funcionam? Você sabia que a medida do metro já foi estimada em função do comprimento de onda da luz emitida pelo gás criptônio das lâmpadas?

Para ajudá-lo a compreender a importância desses elementos e a responder a esses questionamentos, abordaremos nesta seção as características e propriedades dos gases nobres. Também veremos como podem ser obtidos e quais outras aplicações esses elementos podem ter. Aprenderemos que os gases nobres, conhecidos por

serem inertes, possuem certa reatividade química sob dadas condições reacionais, formando compostos muito reativos. Os elementos do Grupo 18 vão muito além da sua inércia química. Você está preparado para entender essa particularidade da química inorgânica? Explore este material didático ao máximo!

Não pode faltar

1. Os elementos do Grupo 18

Os elementos do Grupo 18, também conhecidos como gases nobres (Figura 4.1), incluem o hélio (He), neônio (Ne), argônio (Ar), criptônio (Kr), xenônio (Xe), radônio (Rn) e o mais recente elemento descoberto: oganessônio (Og).

Figura 4.1 | O Grupo 18 na tabela periódica

H																	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og																												
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td>Pm</td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Tb</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> <td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

He	Helium	2	4.003
Ne	Neon	10	20.180
Ar	Argon	18	39.948
Kr	Krypton	36	83.798
Xe	Xenon	54	131.293
Rn	Radon	86	[222]
Og	Oganessônio	118	[294]

Fonte: adaptada de <www.rsc.org/periodic-table>. Acesso em: 13 abr. 2018.

O nome "gases nobres" vem do fato de que esses elementos são pouco reativos se comparados aos outros elementos. Eles são encontrados em quantidades traços na atmosfera terrestre (na verdade, 1% da atmosfera é argônio). Na sua forma elementar e à temperatura ambiente, os elementos do Grupo 18 são todos gases incandescentes, inodoros e monatômicos.

Os elementos do Grupo 18 possuem oito elétrons de valência em seus orbitais de maior energia (ns^2np^6 , Tabela 4.1), portanto, esses elementos têm pouca tendência para ganhar ou perder elétrons para formar íons ou compartilhar elétrons com outros elementos em ligações covalentes. Eles podem ser forçados a formar compostos com outros elementos, mas exigem condições especiais para fazê-lo, como veremos nesta seção.

Tabela 4.1 | Configuração eletrônica dos elementos do Grupo 18

Elemento	Símbolo	Configuração eletrônica
Hélio	He	$1s^2$
Neônio	Ne	$[He]2s^2 2p^6$
Argônio	Ar	$[Ne]3s^2 3p^6$
Criptônio	Kr	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6$
Xenônio	Xe	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^6$
Radônio	Rn	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$

Fonte: Lee (2009, p. 319).

2. Ocorrência e extração dos elementos do Grupo 18

2.1 Hélio (He)

O nome "hélio" é derivado do grego "helios", que significa "Sol". O hélio foi originalmente descoberto no Sol em 1868 por Pierre Janssen: a análise da luz emitida pelo astro durante um eclipse solar mostrou que havia linhas no espectro do Sol de um elemento até então desconhecido. Quando o hélio foi encontrado na Terra, no final da década de 1890 (em associação com minérios de urânio), verificou-se que tinha o mesmo espectro de emissão que o elemento anteriormente encontrado no Sol, indicando que era o mesmo elemento.

A concentração de hélio na atmosfera terrestre é de 5 ppm (em volume). O hélio é encontrado junto com alguns minerais radioativos que se deterioram pela emissão de partículas alfa,

porém, a concentração de hélio nesses minerais é muito baixa. A principal fonte de hélio é o gás natural, do qual é separado dos outros componentes por destilação fracionada.

O hélio é o segundo elemento mais abundante do Universo (23% em massa). O hidrogênio e o hélio juntos constituem 99% da matéria do Universo e são os principais elementos envolvidos na sua criação. A fusão de átomos de hidrogênio nas estrelas para produzir hélio gera enormes quantidades de energia, que, quando chega à Terra, é capturada pelas plantas na fotossíntese e conduz a maioria das reações químicas dos organismos vivos.

2.2 Neônio (Ne)

O Neônio foi descoberto em 1898 por Sir William Ramsay e Morris M. Travers, juntamente com o criptônio e o xenônio. O nome vem da palavra grega "neos", que significa "novo". O neônio é o quarto elemento mais abundante em todo o Universo, atrás do hidrogênio, do hélio e do oxigênio. No entanto, é considerado muito raro na Terra, pois pode ser encontrado na atmosfera a uma concentração de 18 ppm (em volume). O gás neônio que usamos comercialmente é extraído do ar por destilação fracionada.

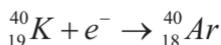
2.3 Argônio (Ar)

Embora o argônio represente quase 1% dos gases da atmosfera terrestre, ele só foi identificado em 1894 por John William Strutt e Sir William Ramsay. Na atmosfera, pode ser encontrado em uma concentração de 0,93% (em volume). O argônio comercial é extraído do ar por destilação fracionada.



Exemplificando

O argônio também pode ser produzido pela decomposição radioativa de potássio-40 (${}_{19}^{40}\text{K}$). O núcleo de potássio-40 sofre captura de elétrons para produzir o núcleo estável de argônio-40 (${}_{18}^{40}\text{Ar}$).



A proporção de ${}_{19}^{40}\text{K}$ para ${}_{18}^{40}\text{Ar}$ em algumas rochas e fósseis pode ser usada para determinar a idade do material, já que o tempo de meia-vida é de 1,3 bilhão de anos.

2.4 Criptônio (Kr)

O Criptônio (Kr) foi descoberto em 1898 por Sir William Ramsay e Morris Travers, em uma amostra de gás argônio extraído da atmosfera. O nome é derivado da palavra grega "kryptos", que significa "escondido". Tal como os outros gases nobres, o criptônio é isolado do ar por liquefação seguida de destilação fracionada.

2.5 Xenônio (Xe)

O Xenônio (Xe) também foi descoberto por Ramsay e Travers em 1898. O nome é derivado da palavra grega "xenos", que significa "estranho". Pode ser encontrado na atmosfera a uma concentração de 90 ppb (em volume). O xenônio usado comercialmente é extraído do ar liquefeito por destilação fracionada.

2.6 Radônio (Rn)

O radônio foi descoberto em 1900 por Friederich Ernst Dorn ao investigar o elemento rádio (Ra). O radônio pode ser obtido de diferentes fontes, incluindo fontes de urânio e rochas como granito e xisto. É produzido na decomposição radioativa do urânio e do tório, que em uma série de etapas se decompõem em rádio, que então emite partículas alfa para produzir radônio. Os isótopos mais comuns do radônio são ^{220}Rn e ^{222}Rn , que têm meias-vidas de 55,6 segundos e 3,82 dias, respectivamente.

2.7 Oganessônio (Og)

Reconhecido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) em 2015, o oganessônio (Og) é muito instável e radioativo, o que dificulta a caracterização experimental de suas propriedades e possíveis materiais.

3. Aplicação dos elementos do Grupo 18

3.1 Hélio (He)

O hélio liquefaz a $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$. A $-271\text{ }^{\circ}\text{C}$, torna-se um superfluido, no qual toda a viscosidade (resistência ao fluxo) é perdida. Alguns materiais tornam-se supercondutores quando imersos em hélio

líquido, ou seja, nesses materiais a resistência ao fluxo de elétrons é bastante reduzida.

Os ímãs supercondutores, por exemplo, são usados na tecnologia de imagem médica chamada de ressonância magnética, que permite a obtenção de imagens de tecidos e órgãos. A mesma tecnologia é usada por químicos para obter informações sobre as estruturas das moléculas (nessa aplicação, a técnica é chamada de Ressonância Magnética Nuclear – RMN).



Pesquise mais

Explore as propriedades de superfluido dos gases nobres e suas implicações tecnológicas em:

FRANCO, Deborah S. Os superfluidos. **Física e Cidadania**, UFJF, 4 ago. 2014. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/fisicaecidadania/2014/08/04/superfluidos/>>. Acesso em: 13 abr. 2018.

FERREIRA, Geraldo A. Luzes; MÓL, Gerson de Souza; SILVA, Roberto Ribeiro da. Criogenia e condutividade. **Química Nova na Escola**, n. 3, maio 1996. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc03/atual.pdf>>. Acesso em: 8 abr. 2018.

O hélio também é usado em balões dirigíveis do tipo zepelim, sendo que o fato de esse elemento ser mais leve do que o ar e não inflamável o torna muito mais seguro do que o hidrogênio.

Saiba que a inalação do gás hélio faz com que a voz se torne mais aguda, porque o hélio é menos denso do que o ar, alterando a frequência das ondas sonoras geradas na laringe.

Por fim, esse elemento é usado para diluir o oxigênio em cilindros de mergulhadores, uma vez que o hélio é menos solúvel na corrente sanguínea do que o nitrogênio, por exemplo, reduzindo o risco de o mergulhador sofrer narcose nitrogenada, também conhecida por embriaguez das profundezas.



Refleta

Você saberia explicar por que as bexigas infladas com ar dos nossos pulmões decantam quando soltas, enquanto os balões enchidos com hélio voam quando escapam de nossas mãos?

3.2 Neônio (Ne)

O neônio é usado principalmente em luzes de néon: ao passar eletricidade pelo gás Ne, ele emite uma intensa luz vermelha. Outros usos comerciais para o Ne estão em indicadores de alta tensão e tubos de TV. O neônio líquido pode ser usado quando há necessidade de resfriamento a temperaturas muito baixas ($-248\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-245\text{ }^{\circ}\text{C}$). O gás Ne também é utilizado na manufatura de semicondutores utilizados em computadores.



Assimile

O neônio é conhecido por seu uso em iluminação e sinais luminosos. As luzes de néon são feitas com tubos de vidro contendo gás Ne. À medida que a eletricidade passa por esses tubos, a descarga elétrica produz elétrons de alta energia que atingem os átomos de Ne, excitando-os para níveis de energias mais elevados. Quando esses níveis retornam ao seu estado de energia fundamental, fótons são emitidos.

Nem todas as lâmpadas ditas "néon" são feitas unicamente de Neônio. Tubos preenchidos exclusivamente com o Ne emitem a cor laranja-vermelha brilhante (Figura 4.2). As diferentes cores das luzes são feitas misturando outros gases nobres.

Figura 4.2 | Frasco de gás Ne ultrapuro



Fonte: <https://en.wikipedia.org/wiki/Noble_gas#/media/File:Neon-glow.jpg>. Acesso em: 09 dez. 2017.

3.3 Argônio (Ar)

O argônio possui um grande número de aplicações em eletrônica, iluminação, vidro e fabricação de metais. O argônio é aplicado no processo de produção dos cristais de Ge e Si, fornecendo uma atmosfera protetora para a síntese dos semicondutores de Ge e Si, aplicados em muitos instrumentos eletrônicos. O argônio também pode ser encontrado em lâmpadas fluorescentes e incandescentes azuis. Esse elemento é usado nessas lâmpadas porque é inerte para o metal quente do filamento da lâmpada; o filamento queimaria muito mais rápido no ar ou mesmo no nitrogênio. O argônio também é usado no refinamento de metais e em algumas embalagens de alimentos (a fim de proporcionar uma atmosfera inerte para reduzir a deterioração).

3.4 Criptônio (Kr)

Em lasers, o Kr funciona como um controle para um comprimento de onda desejado. Geralmente, é misturado com um halogênio (como o flúor) para produzir *excimers lasers*, usados em cirurgias oculares. Nas luzes de "néon", o Kr reage com outros gases para produzir uma luz amarela brilhante. Ainda, o criptônio é utilizado nas lâmpadas incandescentes regulares com filamento de tungstênio. Devido à sua eficiência superior para isolamento térmico, o Kr pode ser usado como preenchimento entre janelas para mais eficiência energética.

3.5 Xenônio (Xe)

As lâmpadas de xenônio brilham com uma luz azul e também emitem radiação ultravioleta de baixa frequência. As luzes de xenônio são usadas em camas de bronzamento, lâmpadas biocidas usadas na preparação de alimentos, faróis para carros e iluminação flash em câmeras, por exemplo.

3.6 Radônio (Rn)

Em radioterapia, o radônio tem sido utilizado principalmente para tratar câncer. Além disso, é utilizado em sismógrafos e como fonte de nêutrons.



Entenda o papel dos gases nobres nos cilindros de mergulho:

SILVA, Luciana Almeida; CARVALHO, Luiz Souza; LOPES, Wilson Araújo; PEREIRA, Pedro Afonso de Paula; ANDRADE, Jailson B. de. Solubilidade e reatividade de gases. **Quim. Nova**, v. 40, n. 7, p. 824-825, 2017. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/ED20160490.pdf>>. Acesso em: 13 abr. 2018.

4. Propriedades e reatividade dos elementos do Grupo 18

Algumas propriedades como massa atômica, ponto de ebulição e raios atômicos aumentam ao descer no Grupo 18 (Tabela 4.2). Os gases nobres possuem as maiores energias de ionização, o que justifica a baixa reatividade química desses elementos. Como os orbitais de valência dos gases nobres estão completos, eles são extremamente estáveis, tendendo a não formar ligações químicas e tendo uma pequena tendência a ganhar ou perder elétrons.

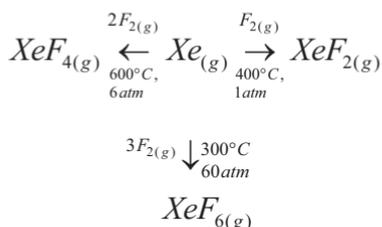
Sob condições normais de temperatura e pressão, todos os membros do Grupo 18 comportam-se de maneira semelhante. Todos são gases monoatômicos sob condições padrão. Os gases nobres são gases incolores, inodoros e raramente reativos que se liquefazem em temperaturas muito baixas.

Tabela 4.2 | Propriedades dos elementos do Grupo 18

Elemento	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Raio covalente (pm)	99	160	192	197	217	
1ª Energia de ionização (kJ/mol)	2370	2080	1520	1350	1170	1040
Afinidade eletrônica (kJ/mol)	-48,2	-115,8	-96,5	-96,5	-77,2	
Ponto de fusão (°C)	-270	-249	-189	-157	-112	-71
Ponto de fusão (°C)	-269	-246	-186	-152	-108	-62

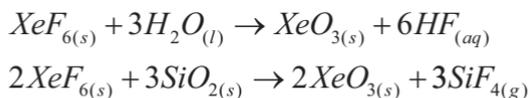
Fonte: Shriver et al. (2006, p. 448).

Apesar de os gases nobres normalmente não reagirem com outros elementos para formar compostos, existem algumas exceções. Os elementos mais pesados e de menor energia de ionização podem formar alguns compostos. O xenônio, por exemplo, pode formar compostos com fluoreto e óxido. Ao reagir com flúor, o xenônio forma compostos com números de oxidação +2 (XeF_2), +4 (XeF_4) e +6 (XeF_6). Esses compostos são sintetizados pela reação direta do gás nobre com o gás flúor em condições especiais de alta temperatura e pressão:



Os compostos de fluoreto de xenônio são potentes agentes de fluoração, capazes de introduzir o átomo de flúor em moléculas aromáticas.

Por sua vez, os compostos de oxigênio podem ser obtidos a partir da reação dos fluoretos e são fortes agentes oxidantes:



Apesar dos gases nobres não serem muito reativos, eles podem ser aprisionados em estruturas do tipo gaiola (ou clatratos). Clatratos são compostos que possuem uma estrutura cristalina, contendo cavidades, buracos ou canais, nos quais átomos ou moléculas com tamanhos apropriados são "aprisionados". O fulereno (C_{60}) é um exemplo de clatrato: ele tem um diâmetro interno de 7.1 Å, sendo grande o suficiente para aprisionar gases nobres como Ar, Kr e Xe. Tais gases podem ser introduzidos durante a síntese de fulerenos à alta temperatura e pressão. Outro exemplo são os hidratos de gases (ou clatratos de água). Nesse caso, Ar, Kr e Xe podem formar clatratos sob congelamento com água em elevadas pressões.

Um material inteligente desenvolvido recentemente é o Metal Organic Framework (MOF). Essa estrutura é composta de íons metálicos e ligantes orgânicos que se unem formando uma rede organizada e porosa bem definida, capaz de armazenar moléculas e gases de dimensões pequenas como o néônio. Para armazenar néônio nesse material, no entanto, são necessárias temperaturas baixas como -173°C e pressões da ordem de 100 bar. Estruturas como essa, capaz de capturar e armazenar seletivamente o Ne, poderiam reduzir o custo da fabricação de semicondutores de computadores.

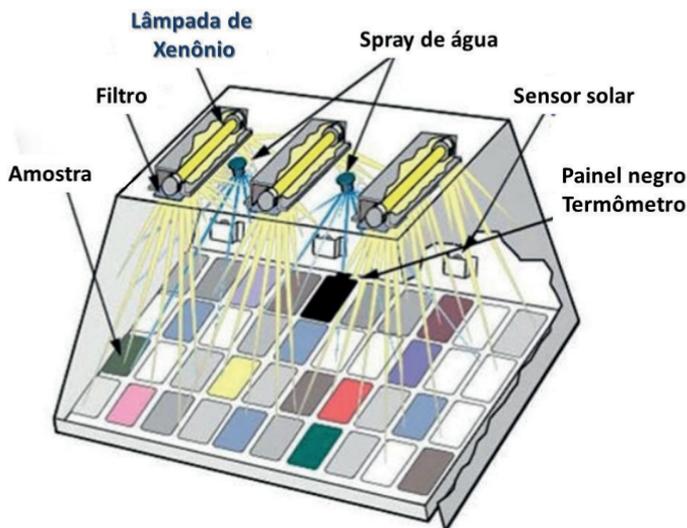
Sem medo de errar

Imagine que você e seus colegas de graduação resolveram abrir o próprio negócio após a formatura no ramo de tintas e impermeabilizantes. Um dos tipos de tinta fornecido pela sua empresa será aplicado em um ambiente externo, exposto ao Sol. Para estudar a durabilidade dessa tinta antes de ser comercializada, você precisará fazer uma simulação em laboratório. Para isso, você deverá expor uma superfície revestida com essa tinta à radiação ultravioleta que simule a exposição ao Sol. Essa simulação pode ser feita utilizando lâmpadas que emitem radiação nesse comprimento de onda, como as lâmpadas de xenônio, por exemplo. Quais as propriedades desse elemento? Como essas lâmpadas funcionam?

A resistência à luz é uma propriedade de um corante ou pigmento quando exposto à luz. Essa propriedade pode ser medida pelo grau de desbotamento da cor. A energia do fóton de radiação UV que não é absorvida pelo ozônio atmosférico excede a energia de dissociação da ligação carbono-carbono do corante, resultando na quebra da ligação e desbotamento da cor. Os corantes inorgânicos são um pouco mais resistentes à luz do que os corantes orgânicos.

Em vez de manter a amostra contendo o pigmento exposto ao Sol por dias, meses e até mesmo anos para averiguar a resistência à radiação solar, pode-se simular o efeito dentro de um laboratório de pesquisa, usando lâmpadas que emitem radiação na mesma região do espectro do Sol. Esse equipamento é um simulador solar como o da Figura 4.3.

Figura 4.3 | Esquema de um simulador solar contendo uma lâmpada de Xe



Fonte: adaptada de <http://pt.made-in-china.com/co_dgyuanyao/image_Programmable-Xenon-Lamp-Aging-Resistant-Test-Chamber_eeooinnug_vnkTINyaAPoH.html>. Acesso em: 13 abr. 2018.

Quando a fonte de alimentação da lâmpada está ligada, os átomos do gás se encontram sob força elétrica e se ionizam. Os íons carregados positivamente e os elétrons carregados negativamente formados correm em direções opostas ao longo do tubo: os elétrons aproximam-se do eletrodo positivo e os íons vão para o outro lado, formando uma corrente elétrica. Os íons e os eletrodos se chocam entre si e nos eletrodos, liberando energia como um flash de luz. Isso é um exemplo de uma descarga elétrica. Mais luz é produzida pelos próprios eletrodos, que se tornam incrivelmente quentes (mais de $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$), razão pela qual os eletrodos são geralmente feitos de tungstênio, o metal com o maior ponto de fusão (aproximadamente $3400\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Essa lâmpada é feita com tubos de vidro contendo um gás nobre como o xenônio (Xe). À medida que a eletricidade passa por esses tubos, a descarga elétrica produz elétrons de alta energia que atingem os átomos de Xe, excitando-os para níveis de energia mais elevados. Quando esses níveis retornam ao seu estado de energia fundamental, fótons de luz são emitidos. No caso do Xe, é produzida uma luz branca brilhante que imita a luz solar natural e a luz ultravioleta de baixa frequência. Lembre-se de que outros gases

nobres também podem sofrer o mesmo efeito, mas o Xe resulta na emissão da radiação UV, como é de interesse.

Como os orbitais de valência dos gases nobres estão completos, eles são extremamente estáveis, tendendo a não formar ligações químicas e tendo uma pequena tendência a ganhar ou perder elétrons. Sob condições padrão, o Xe é um gás monoatômico, incolor, inodoro e raramente reativo que se liquefaz em temperaturas muito baixas.

Esse elemento é notável por sua luminosidade brilhante em lâmpadas. O Xe é o primeiro elemento de gás nobre a ser sintetizado em um composto. O xenônio difere dos outros gases nobres por ser mais pesado e mais denso do que a maioria. Além disso, possui metade da energia de ionização ($Xe = 1170 \text{ kJ/mol}$) do He ou do Ne, por exemplo, e pode formar compostos com fluoreto e óxido. Ao reagir com flúor, o xenônio forma compostos com números de oxidação +2 (XeF_2), +4 (XeF_4) e +6 (XeF_6). Porém, essas reações só ocorrem em condições específicas de alta temperatura e pressão.

O xenônio usado comercialmente é extraído do ar liquefeito por destilação fracionada. Como é encontrado numa concentração de 90 ppb (em volume), seu preço é bastante elevado.

Avançando na prática

Gases nobres e armazenamento de vinhos

Descrição da situação-problema

Os vinhos são negativamente afetados pelo oxigênio durante o processo de envelhecimento, os brancos ainda mais durante a vinificação. O gás O_2 é mais solúvel em temperaturas mais baixas e pode reagir com os compostos do vinho, oxidando-os e fazendo com que a bebida perca seu sabor e características particulares. Imagine que você seja o responsável pela produção de vinhos em uma indústria de bebidas e precisa garantir a qualidade do vinho até a chegada à mesa do consumidor. Como a bebida poderia ser armazenada? Que composto pode ser envasado juntamente à bebida para protegê-la da oxidação? Quais as propriedades desse composto?

Resolução da situação-problema

Por ser um gás inerte, o argônio pode ser usado na indústria de alimentos e bebidas sem alterar o sabor do produto. Ele pode ser adicionado durante o envelhecimento e também no envase de vinho para deslocar o ar. Por ser mais denso do que o ar e pouco solúvel, protege o vinho da oxidação.

O argônio é um gás nobre como o hélio, neônio, criptônio, xenônio e radônio. O argônio não reagirá com qualquer outra substância, visto que os gases nobres não são reativos. Esses gases possuem as maiores energias de ionização ($A_r = 1520 \text{ kJ/mol}$), o que justifica a baixa reatividade química desses elementos. Como os orbitais de valência dos gases nobres estão completos ($A_r = [\text{Ne}]3s^23p^6$), eles são extremamente estáveis, tendendo a não formar ligações químicas.

O argônio representa apenas cerca de 0,9% da atmosfera. Comercialmente, é obtido como subproduto da destilação fracionada do ar. Por isso, seu custo é elevado comparado aos demais gases obtidos do ar.

Faça valer a pena

- 1.** São feitas as seguintes afirmações a respeito dos elementos do Grupo 18:
- I) O xenônio reage diretamente com o flúor, porque o flúor é um agente oxidante muito poderoso.
 - II) William Ramsay e Morris Travers descobriram os gases Ne, Xe e Kr.
 - III) O processo de decaimento radioativo é a deterioração de um átomo por meio da instabilidade dos isótopos. Esse efeito é característico do radônio.
 - IV) Possuem configuração eletrônica do tipo ns^2np^6 e altas energias de ionização.

Assinale a alternativa que corresponde às afirmações corretas:

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

2. Dada a natureza inerte do gás, o argônio (Ar) fornece uma atmosfera protetora para documentos antigos, de modo a evitar sua degradação durante a exibição e armazenamento em museus, por exemplo. O que explica a não reatividade desse elemento são as suas propriedades eletrônicas.

Assinale a alternativa que melhor descreve por que o Ar pode ser usado como gás inerte para proteger tais documentos:

- a) O Ar é muito barato e obtido em grandes quantidades por meio da destilação fracionada do ar.
- b) Sua configuração $[Ne]3s^23p^6$ e alta energia de ionização tornam o Ar muito estável e não reagente a outros compostos. Como sua densidade é maior que a do N_2 ou O_2 do ar, o Ar desloca o ar, protegendo o documento.
- c) Utiliza-se o Ar pois este é um gás nobre incolor, insípido e inodoro.
- d) Sua configuração $[He]3s^23p^6$ e baixa energia de ionização tornam o Ar muito estável e não reagente a outros compostos. Como sua densidade é menor que a do N_2 ou O_2 do ar, o Ar desloca o ar, protegendo o documento.
- e) A densidade do Ar é maior que a da água presente no ar. Então, o Ar fica aprisionado na água, formando um clatrato, protegendo o documento.

3.

“Cientistas do mundo todo estão preocupados com a crescente escassez do gás hélio (He). Embora o hélio seja o segundo elemento mais abundante no universo, ele compõe apenas 0,0018% da atmosfera terrestre e sua produção industrial é extremamente limitada e diretamente atrelada à extração do gás natural.”



Fonte: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=helio-gas-nobre-ameacado-de-extincao&id=010125080107>>. Acesso em: 13 abr. 2018.

Assinale a alternativa que contém outra fonte em que o gás hélio pode ser encontrado abundantemente:

- a) As fissões de átomos de hidrogênio nas estrelas produzem hélio e enormes quantidades de energia.
- b) As fusões de átomos de hidrogênio nas estrelas produzem hélio e enormes quantidades de energia.
- c) Minas de minérios de ouro.

- d) No ar atmosférico e também dissolvido na água do mar.
- e) As fusões de átomos de hélio nas estrelas espalham os átomos de He que chegam à Terra.

Seção 4.2

Elementos do bloco f

Diálogo aberto

Seja bem-vindo, caro aluno, ao mundo dos elementos do bloco f. Você já olhou para alguma tela hoje, seja de tv, do computador ou do seu smartphone, certo? E aquela festa legal de sábado à noite que você já está se preparando e comprou alguns itens para brilhar no escuro? E quando você esquece a panela no fogo e o alarme dispara? O que esses eventos têm em comum?

Essas situações parecem totalmente sem conexão do ponto de vista macroscópico. No entanto, veremos que no mundo nanoscópico esses eventos possuem alguns elementos químicos do bloco f. Por isso, vamos explorar os elementos conhecidos por lantanídeos e actinídeos e entender o que eles podem fazer por nós.

Imagine que você e seus colegas de graduação resolveram abrir o próprio negócio após a formatura e decidiram instalar uma empresa no ramo de tintas e impermeabilizantes. Então, um possível cliente deseja um pigmento com propriedades fotoluminescente. Estes pigmentos, quando aplicados em tintas para sinalização de rodovias, facilitariam a direção de um motorista, por exemplo. Ou ainda, tais pigmentos poderiam ser empregados em tintas de restauros de patrimônios históricos. Quais compostos podem ser adicionados e conferir fosforescência à tinta? Que elementos constituem tais compostos e como são obtidos? Quais as propriedades destes elementos? Como funciona o efeito da fosforescência? O que você pode oferecer para o cliente?

Nesta seção, você aprenderá de onde e como os elementos do bloco f são extraídos e obtidos. Ainda, compreenderá os fenômenos de fosforescência e fluorescência característicos dos elementos com muitos elétrons como o caso dos elementos do bloco f. Verá que a radioatividade de alguns desses elementos pode ser usada a favor da tecnologia e não apenas para fins de armas nucleares. Ao final, com as ferramentas que você irá adquirir nesta seção, você poderá desenvolver uma tinta adequada para aquele cliente. Você

perceberá que “terras raras” é apenas um nome para um grupo de elementos com infinitas propriedades e aplicações que de raras não tem nada. Mãos à obra e bons estudos!

Não pode faltar

Os elementos do Grupo f

Os elementos do Grupo f (Figura 4.4) são chamados assim porque têm orbitais f preenchidos. Também são chamados de elementos de “transição interna” ou “terras raras”. Esses elementos mostram propriedades únicas em comparação com outros elementos que veremos em detalhes. Os elementos do bloco f no primeiro período são chamados de lantanídeos, enquanto que os elementos do segundo período são chamados de actnídeos. Vamos discutir as propriedades dos lantanídeos e actnídeos?

Figura 4.4 | Os elementos do Grupo f na Tabela Periódica

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hf	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Lantânio	Céio	Praseodímio	Neodímio	Promécio	Samário	Európio	Gadólíno	Térbio	Disprósio	Hólmio	Érbio	Túlio	Íterbio	Lutécio
57 138,905	58 140,12	59 140,908	60 144,242	61 249	62 150,36	63 151,964	64 157,25	65 158,925	66 162,500	67 164,930	68 167,259	69 168,934	70 173,045	71 174,967
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Actínio	Tório	Protactínio	Urânio	Neptúrio	Plútonio	Amérvio	Curvívio	Bérvívio	Califórnio	Einsteinívio	Fermívio	Mendelevívio	Nobelívio	Laurécívio
89 227	90 232,038	91 231,036	92 238,029	93 237	94 244	95 243	96 247	97 247	98 251	99 252	100 257	101 258	102 259	103 262

Fonte: adaptada de <www.rsc.org/periodic-table>. Acesso em: 19 dez. 2017.

Os lantanídeos

Os lantanídeos consistem nos elementos do bloco f do sexto período na tabela periódica. Embora esses metais sejam considerados metais de transição, eles possuem propriedades que os diferenciam do resto dos elementos. Os lantanídeos compreendem os elementos Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadólíno (Gd), Térbio (Te), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Íterbio (Yb) e Lutécio (Lu).

Minérios contendo elementos lantanídeos foram descobertos

pela primeira vez em 1787, quando um mineral preto incomum foi encontrado em Ytterby, na Suécia. Os elementos deste mineral, hoje conhecido como gadolinita, foram posteriormente identificados por Johann Gadolin como os vários elementos lantanídeos que conhecemos hoje. Em 1803, Berzelius e Klaproth isolaram o primeiro composto de cério. Mais tarde, Moseley usou um espectro de raios-x dos elementos para provar que havia catorze elementos entre Lantânio e Háfnio.

Os lantanídeos têm semelhanças em sua configuração eletrônica, o que explica a maioria das semelhanças físicas. Esses elementos são diferentes dos principais elementos do grupo no fato de terem elétrons nos orbitais f. Após o lantânio, a energia das subcamadas 4f e 5d têm níveis de energia muito semelhantes. Isso significa que o elétron começa a preencher a subcamada 4f antes da 5d (observe o Quadro 4.3).

Quadro 4.1 | Propriedades dos elementos lantanídeos

Elemento	Símbolo	Configuração [Xe]	Raio iônico M^{3+} (pm)	E^0 $M^{3+} \rightarrow M$ (Volt)
Lantânio	La	$5d^1 6s^2$	116	-2,52
Cério	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	114	-2,48
Praseodímio	Pr	$4f^3 6s^2$	113	-2,46
Neodímio	Nd	$4f^4 6s^2$	111	-2,43
Promécio	Pm	$4f^5 6s^2$	109	-2,42
Samário	Sm	$4f^6 6s^2$	108	-2,41
Európio	Eu	$4f^7 6s^2$	107	-2,41
Gadolínio	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	105	-2,40

Térbio	Tb	$4f^9 6s^2$	104	-2,39
Disprósio	Dy	$4f^{10} 6s^2$	103	-2,35
Hólmio	Ho	$4f^{11} 6s^2$	102	-2,32
Érbio	Er	$4f^{12} 6s^2$	100	-2,30
Túlio	Tm	$4f^{13} 6s^2$	99	-2,28
Itérbio	Yb	$4f^{14} 6s^2$	99	-2,27
Lutécio	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	98	-2,26

Fonte: Shriver et al. (2006); Lee et al. (2009).

Ao se mover ao longo da série de lantanídeos do Ce para Lu, observa-se uma diminuição regular do tamanho do átomo com aumento no número atômico (Quadro 4.1). Esse efeito é devido à “Contração Lantanídica”, na qual os orbitais 5s e 5p penetram na subcamada 4f.



Assimile

Podemos pensar na “Contração Lantanídica” como o resultado de um fraco efeito de blindagem dos elétrons 4f. O efeito de blindagem é descrito como o fenômeno pelo qual os elétrons de camadas mais internas protegem os elétrons da camada externa da carga nuclear. Então, quando a blindagem não é eficiente, isso significa que o núcleo carregado positivamente tem uma maior atração pelos elétrons, diminuindo assim o raio atômico à medida que o número atômico aumenta. O orbital s tem a maior blindagem enquanto f tem a menor, seguindo a seguinte ordem: $s > p > d > f$.

A contração lantanídica pode ser vista comparando os elementos com elétrons f e aqueles sem elétrons f. Por exemplo, vamos pensar em Pd e Pt. Pd tem elétrons 4d, enquanto Pt possui elétrons 5d e 4f. Esses 2 elementos têm aproximadamente o mesmo raio atômico devido à contração lantanídica. Embora esperemos que Pt tenha um raio significativamente

maior, porque possui mais elétrons e prótons, isso não ocorre porque os elétrons 4f são fracos na blindagem. Quando a blindagem não é boa, haverá uma carga nuclear maior, puxando os elétrons para mais perto, resultando em um raio menor do que o esperado.

Todos os elementos desta série exibem um estado de oxidação de $+3$. Alguns desses elementos também exibem estados $+2$ e $+4$, mas esses estados não são tão estáveis quanto o estado $+3$. Por exemplo, o íon Ce^{4+} pode se converter facilmente em Ce^{3+} , o que torna o Ce^{4+} um agente oxidante muito forte.

Uma propriedade característica dos lantanídeos que afeta a forma como eles reagem com outros elementos é a basicidade de Lewis. Em outras palavras é a facilidade com que um átomo perderá elétrons. A basicidade diminui à medida que o número atômico aumenta. As diferenças de basicidade têm efeitos na solubilidade dos sais e na formação dos complexos.

Temos que destacar outra peculiaridade dos lantanídeos: alguns íons M^{3+} do grupo são coloridos e a cor depende da presença de elétrons f desemparelhados. Observe o Quadro 4.2.

Quadro 4.2 | Cor dos íons M^{3+} dos lantanídeos

Elétrons f	0	1	2	3	4	5	6	7
Cor	incolor	incolor	verde	lilás	rosa	amarelo	rosa	incolor
Elétrons f	14	13	12	11	10	9	8	

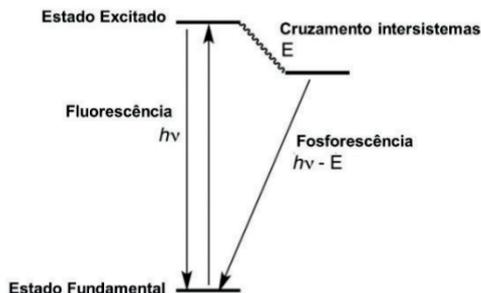
Fonte: Shriver et al. (2006, p. 600).



Exemplificando

Uma particularidade dos lantanídeos é que seus íons apresentam um efeito chamado luminescência (exceto La^{3+} e Lu^{3+}). Fluorescência e fosforescência são dois exemplos de luminescência. O que acontece em ambos os fenômenos é que uma molécula absorve um fóton e excita um elétron para um estado de maior energia (Figura 4.5).

Figura 4.5 | Diferença entre fluorescência e fosforescência



Fonte: adaptada de <<https://en.wikipedia.org/wiki/File:JablonskiSimple.png>>. Acesso em: 20 dez. 2017.

No entanto, a fluorescência difere da fosforescência na medida em que a transição eletrônica de energia que é responsável pela fluorescência não muda o spin dos elétrons, o que resulta em transições eletrônicas de curta duração (10^{-5} s) no estado excitado de fluorescência. Na fosforescência, há uma mudança de spin dos elétrons, o que resulta em maior duração do estado excitado (segundo a minutos). Devido a existência de muitos estados excitados, há um aumento dos cruzamentos intersistemas e ocupação de estados excitados em diferentes níveis de energia. Isso faz com que o tempo de vida de estado excitado dure mais tempo até retornar ao estado fundamental.

Em termos práticos, a fosforescência é um processo no qual a energia absorvida por uma substância é liberada lentamente sob a forma de luz. Ao contrário das reações relativamente rápidas na fluorescência, como as que ocorrem em lâmpadas fluorescentes, os materiais fosforescentes "armazenam" a energia absorvida por mais tempo, já que os processos necessários para reaparecerem energia ocorrem com menos frequência. Este é um dos fundamentos por trás dos materiais que brilham no escuro.

Os actnídeos

Os actnídeos consistem nos elementos do bloco f do sétimo período na tabela periódica e compreendem os elementos Actínio (Ac), Tório (Th), Protactínio (Pa), Urânio (U), Netúnio (Np), Plutônio (Pu), Americío (Am), Cúrio (Cm), Berquélío (Bk), Califórnio (Cf), Einstênio (Es), Férmio (Fm), Mendelévio (Md), Nobélio (No) e Laurêncio (Lr). Esses elementos têm uma grande diversidade em números de oxidação e todos são radioativos. O elemento mais

comum e conhecido é o urânio, que é usado como combustível nuclear quando é convertido em plutônio, através de uma reação nuclear. Os primeiros actínidos a serem descobertos foram urânio (em 1789) e tório (em 1829), mas a maioria dos actínidos são obtidos sinteticamente como veremos adiante.

Há alguma incerteza sobre a configuração eletrônica (Quadro 4,3) dos elementos Th, Pa, U e Np devido à entrada de elétrons nos orbitais 5f e 6d, que são quase iguais em termos de energia. Por exemplo, o Tório (Th) pode ter uma configuração <<Eqn032.eps>> $[Rn]5f^16d^17s^2$ ou $[Rn]6d^27s^2$. Nos actínios após Pu, o orbital 5f possui uma energia muito menor e estes orbitais são preenchidos.

Quadro 4.3 | Algumas propriedades dos elementos actínidos

Ele- mento	Sím- bolo	Confi- guração [Rn]	Raio iônico M^{3+} (pm)	Ele- mento	Sím- bolo	Confi- guração [Rn]	Raio iônico M^{3+} (pm)
Actínio	Ac	$6d^17s^2$	112	Cali- fórnio	Cf	$5f^{10}7s^2$	95
Tório	Th	$6d^27s^2$	108	Eins- tênio	Es	$5f^{11}7s^2$	-
Protac- tínio	Pa	$5f^26d^17s^2$	104	Fér- mio	Fm	$5f^{12}7s^2$	-
Urânio	U	$5f^36d^17s^2$	102,5	Me- dlévio	Md	$5f^{13}7s^2$	-
Netú- nio	Np	$5f^46d^17s^2$	101	Nobé- lio	No	$5f^{14}7s^2$	-
Plutô- nio	Pu	$5f^67s^2$	100	Lau- rêncio	Lw	$5f^{14}6d^17s^2$	-
Ame- rício	Am	$5f^77s^2$	97,5	Cali- fórnio	Cf	$5f^{10}7s^2$	95
Cúrio	Cm	$5f^76d^17s^2$	97	Eins- tênio	Es	$5f^{11}7s^2$	-
Ber- quêlio	Bk	$5f^97s^2$	96				

Fonte: Lee (2009, p. 448-452).

Ao contrário dos lantanídeos, os actinídeos mostram uma variedade de estados de oxidação. O Urânio (U), por exemplo, mostra todos os estados de oxidação de $+3$ a $+6$. Os elementos Np e Pu apresentam estados de oxidação entre $+3$ a $+7$. No entanto, os principais estados de oxidação dos actinídeos são $+3$ e $+4$.

O raio iônico dos actinídeos diminui regularmente ao longo da série (Tabela 4.5) devido ao fraco efeito de blindagem da carga nuclear pelos elétrons f . Os íons actinídeos geralmente são coloridos. A cor depende do número de elétrons $5f$: íons com configuração $5f^0$ e $5f^7$ são incolores.



Pesquise mais

Ficou curioso com algum aspecto em particular dos lantanídeos e actinídeos? Aprofunde seus conhecimentos sobre o histórico, a produção e perspectivas econômicas para os elementos "terras raras":

Disponível em:

<<http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/v37n4a29.pdf>>. Acesso em: 19 dez. 2017.

<<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=reservas-terras-raras-brasil#.WjvMo9-nHIX>>. Acesso em: 19 dez. 2017.

Sobre as propriedades eletrônicas de compostos actinídeos acesse:

<<https://portal.ifi.unicamp.br/a-instituicao/noticias/12-ifgw-em-destaque/851-trabalho-fruto-de-colaboracao-entre-lns-e-ifgw-desvendando-propriedades-eletronicas-de-compostos-actinideo>>. Acesso em: 19 dez. 2017.

Ocorrência, extração e aplicação dos elementos do grupo f . Lantanídeos

As principais fontes minerais contendo lantanídeos são a monazita ($(Ln,Th)PO_4$) que contém os lantanídeos mais leves como lantânio e cério e o mineral xenotima ($(Ln,Y)PO_4$) que contém os elementos mais pesados como Dy, Er, Tb e Yb.

Após extração dos minerais, a separação dos elementos lantanídeos

se dá por métodos baseados na solubilidade ou nas propriedades básicas de seus compostos, por exemplo. Entre os métodos está a precipitação, a cristalização fracionada, a formação de complexos, a extração por solvente e a cromatografia de troca iônica.



Pesquise mais

Explore as técnicas de separação dos elementos lantanídeos:

LEE et al. **Química inorgânica** - não tão concisa. 5. ed. 2009. p. 439-441.

As ligas dos metais puros dos lantanídeos podem ser muito úteis. Por exemplo, as ligas de cério podem ser utilizadas para aplicações metalúrgicas devido às suas fortes capacidades de redução. Os lantanídeos também podem ser usados para fins cerâmicos. Os óxidos de cério (Ce_2O_3 e CeO_2) encontram uso em pós de polimento de vidro, enquanto os óxidos de Nd e Pr são amplamente utilizados em corantes e na produção de filtros de luz. Além destas aplicações, alguns compostos de lantanídeos são usados como catalisadores como, por exemplo, o fosfato de cério empregado no craqueamento do petróleo como catalisador. Európio geralmente pode ser encontrados em notas de Euro e este elemento permite checar a veracidade da nota.

Os lantanídeos podem ser utilizados para fins nucleares também. Os hidretos de lantanídeos podem ser usados como transportadores de hidrogênio, por exemplo. Os metais são bons para serem usados como componentes estruturais em ligas metálicas de construção de reatores. Alguns elementos como Tm são usados como fontes portáteis de raios-x. Outros elementos, como o Eu, podem ser usados como fontes de radiação. O metal Gd tem uma capacidade muito grande para absorver nêutrons, tornando-o um excelente material para barras de controle em usinas nucleares. Além disso, os lantanídeos possuem propriedades supercondutoras que são muito importantes na aplicação de ímãs permanentes, o que tem permitido que elementos como o Praseodímio, por exemplo, ganhe destaque. Os ímãs permanentes mais comuns até o momento são os $SmCo_5$ e $Nd_2Fe_{14}B$.

Actnídeos

Excetuando Ac, Th, Pa e U, que ocorrem na natureza em minerais

de urânio, todos os actínídeos restantes são instáveis e obtidos artificialmente por transmutações nucleares. Os elementos actínídeos que se situam depois do urânio são chamados de elementos transurânio.

O principal minério de Urânio é o óxido de urânio uranita (U_3O_8). Os minerais monazita e euxenita também são fontes de urânio e tório. Ac e Pa são encontrados em pequenas porções na natureza, como produtos de decaimento de ^{235}U e ^{238}U .

Os actínídeos requerem manipulação especial, porque todos eles são radioativos e alguns instáveis. Essa característica torna os actínídeos aplicáveis tanto na usina nuclear como em armas nucleares e na geração de energia em termoelétricas. Plutônio e urânio são utilizados como combustíveis nucleares e em armas. O ^{238}Pu , em particular, é usado em fontes de calor para aplicações espaciais e geradores termoelétricos. O urânio é usado em reatores nucleares sob a forma de combustível. O ^{235}U é bombardeado com nêutrons e se transforma em ^{236}U , que se converte então em pedaços menores, gerando 2-3 nêutrons juntamente com energia. Esses nêutrons extras ajudam a criar uma reação em cadeia à medida que mais nêutrons entram em contato com urânio. Esta energia, se não controlada, eventualmente leva a uma explosão, que é a base da bomba atômica.



Refleta

Por que as reservas de urânio são cobiçadas pelo mercado bélico? Refleta quimicamente sobre o poder deste elemento quando utilizado para fins nucleares.



Exemplificando

O núcleo dos elementos actínídeos emite radioatividade na forma de partículas alfa, beta e gama. Um dos isótopos do Americio (^{241}Am), por exemplo, emite radiação alfa que pode ser usada para detectar sinais de fumaça. Imagine um detector de fumaça instalado em sua cozinha, por exemplo (Figura 4.6). A radiação alfa

emitida pelo ^{241}Am ioniza as partículas de ar dentro do detector de fumaça. Isso permite que uma pequena corrente elétrica flua no dispositivo eletrônico do detector. Se houver fogo, as partículas de fumaça que entram no detector são atingidas pela radiação alfa, reduzindo a ionização das partículas de ar e causando a queda da corrente. A queda na corrente é detectada e identificada como presença de fumaça, levando ao acionamento do alarme sonoro.

Figura 4.6 | Detector de fumaça e o actínideo Am



Fonte: adaptada de <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:InsideSmoke_Detector.jpg>. Acesso em: 20 dez. 2017.

Sem medo de errar

Você e seus colegas de graduação resolveram abrir o próprio negócio após a formatura. Vocês decidiram instalar uma empresa no ramo de tintas e impermeabilizantes. Imagine que um possível cliente deseja um pigmento com propriedade fotoluminescente. Estes pigmentos, quando aplicados em tintas para sinalização de rodovias, facilitariam a direção de um motorista, por exemplo. Ou ainda, poderiam ser aplicados em tintas utilizadas em restauros de patrimônios históricos. Assim, quais compostos poderiam ser adicionados e conferir fosforescência à tinta? Que elementos constituem tais compostos e como são obtidos? Quais as propriedades destes elementos? Como funciona o efeito da fosforescência?

Tintas e até mesmo materiais plásticos que brilham no escuro são resultados de um efeito chamado fosforescência. Este é um processo no qual um material absorve energia e depois o libera lentamente sob

a forma de luz visível e que pode durar minutos. Neste fenômeno, uma molécula absorve um fóton e excita um elétron para um estado de maior energia. Devido à existência de muitos estados excitados, há um aumento dos cruzamentos intersistemas e ocupação de estados excitados em diferentes níveis de energia (relembre da Figura 4.5). Isso faz com que o tempo de vida de estado excitado dure mais tempo e o material “brilha no escuro”.

A fosforescência é semelhante à fluorescência, em ambos os casos é um fenômeno que ocorre quando uma substância absorve a radiação de um certo comprimento de onda, ou grupo de comprimentos de onda, e re-emite fótons de um comprimento de onda diferente. A diferença está no tempo de emissão. Se a emissão parar depois que a fonte de excitação foi removida, tem-se a fluorescência. Se a emissão continua, então é chamada de fosforescência.

O efeito da fosforescência é muito interessante para sinalizar rodovias durante a noite não apenas pelo efeito na sinalização como também na economia de energia que pode haver. Se o cliente aplicar a tinta feita a partir desses pigmentos na rodovia, a sinalização na estrada brilhará durante muitas horas à noite. Tintas fosforescentes, uma vez que foram excitadas, permanecem luminosas depois de serem ativadas quando exposta à luz solar ou luz artificial (como de faróis de automóveis) na escuridão da noite. Após uma exposição inicial a uma fonte de luz, a luminescência pode ser renovada novamente expondo as tintas a uma luz novamente.

Para isso acontecer, a tinta a ser aplicada na sinalização deve conter, então, compostos de elementos que exibam fosforescência. Bons candidatos são os compostos contendo elementos do grupo dos lantanídeos como o Európio (Eu) ou Disprósio (Dy). Seus óxidos (Eu_2O_3 e Dy_2O_3), por exemplo, fosforescem por um longo período (várias horas). Outros elementos que podem estar presentes em tais tintas são compostos contendo La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb e Lu.

Esses elementos lantanídeos são muito particulares. Apesar de serem conhecidos por terras raras, sua abundância é bastante significativa. Tais elementos podem ser extraídos de minerais como a monazita que contém os lantanídeos mais leves como lantânio e cério e também do mineral xenotima, que contém os elementos mais pesados como Dy,

Er, Tb e Yb. Após extração, estes minérios passam por processos como a precipitação, a cristalização fracionada, a formação de complexos, a extração por solvente e a cromatografia de troca iônica para obter os elementos isolados para que possam então ser destinados às suas aplicações finais.

Esses elementos são diferentes dos principais elementos do grupo no fato de terem elétrons nos orbitais f. Após o lantânio, a energia das subcamadas 4f e 5d têm níveis de energia muito semelhantes. Isso significa que o elétron começa a preencher a subcamada 4f antes da 5d. A presença destes orbitais f trazem grandes consequências para este grupo. Ao se mover ao longo da série de lantanídeos do Ce para Lu, observa-se uma diminuição regular do tamanho do átomo com aumento no número atômico devido à "Contração Lantanídica", na qual os orbitais 5s e 5p penetram na subcamada 4f.

Todos os elementos lantanídeos exibem um estado de oxidação de **+3**. Alguns desses elementos também exibem estados **+2** e **+4**, mas esses estados não são tão estáveis quanto o estado **+3**. Uma propriedade característica dos lantanídeos é a facilidade com que um átomo perde elétrons: a basicidade diminui à medida que o número atômico aumenta, o que afeta a solubilidade dos sais e a formação dos complexos. Além disso, alguns íons M^{3+} do grupo são coloridos e a cor depende da presença de elétrons f desemparelhados.

Avançando na prática

Cédulas de dinheiro e elementos do grupo f

Descrição da situação-problema

Uma casa de moeda resolveu investir em um sistema de segurança adicional para as cédulas de dinheiro por ela produzidas. Para isso, você, como responsável da equipe de desenvolvimento do material que compõe a moeda, decidiu adicionar um composto à nota que, quando exposto à luz ultravioleta, fosse luminescente e então a veracidade da nota pode ser checada. Que composto foi escolhido? À que grupo esse composto pertence? Como funciona sua interação com a luz?

Resolução da situação-problema

Os compostos anti-falsificação que fluorescem quando colocados sob luz ultravioleta são um dispositivo de segurança. Isso pode ser feito impregnando a nota com compostos que aparecem de cor diferente sob luz ultravioleta.

As notas podem conter compostos de elementos do grupo dos lantanídeos para realizar isso, incluindo os compostos contendo Eu^{3+} . Esse íon, por exemplo, possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$, que sob a luz ultravioleta apresentará fluorescência. O európio é um membro do grupo dos lantanídeos da tabela periódica e muitos compostos de lantanídeos fluorescem quando são submetidos à luz ultravioleta. A luz UV excita os elétrons nos compostos para níveis de energia mais elevados (conhecido como um estado excitado). Ao perderem esse excesso de energia e voltarem ao estado fundamental de energia, o excesso de energia é liberado como luz visível, dando a aparência de fluorescência. O tempo de vida desse evento é muito curto, da ordem de segundos, e ao cessar a exposição à luz, a emissão também se encerra. Observe a Figura 4.7 a diferença de uma mesma cédula com e sem exposição à radiação UV.

Figura 4.7 | Cédula de euro sem e com iluminação UV



Fonte: adaptada de <<https://www.flickr.com/photos/remkovandokkum/103444167/>>. e <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:200euro-uv2.JPG>>. Acesso em: 20 dez. 2017.

Faça valer a pena

1. A respeito dos actínídeos são feitas as seguintes afirmações:

- I) Todos os elementos são radioativos.
- II) Todos os elementos são obtidos sinteticamente pela transmutação de outros.
- III) Plutônio e urânio são utilizados como combustíveis nucleares e em armas.
- IV) Os orbitais 5f são poucos blindados.

V) Nos actínideos mais pesados, os orbitais 5f tem uma energia consideravelmente menor que do 6d.

Assinale a alternativa que contém as afirmações verdadeiras:

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

2. O raio atômico dos elementos do sexto período da tabela periódica diminui do La^{3+} (116 ppm) para Lu^{3+} (96 ppm). Esse efeito pode ser explicado pela contração lantanídica que descreve a tendência do raio atômico que a série dos elementos do grupo dos lantanídeos exhibe.

Assinale a alternativa verdadeira a respeito da contração lantanídica:

- a) A contração lantanídica se refere à diminuição do tamanho atômico dos elementos em que os elétrons ocupam orbitais f. Uma vez que os orbitais f blindam pouco, o tamanho atômico diminuirá à medida que a carga nuclear aumenta.
- b) A contração lantanídica se refere ao aumento do tamanho atômico dos elementos em que os elétrons ocupam orbitais f. Uma vez que os orbitais f blindam pouco, o tamanho atômico diminuirá à medida que a carga nuclear aumenta.
- c) A contração lantanídica se refere à diminuição da energia de ionização dos elementos em que os elétrons ocupam orbitais f. Uma vez que os orbitais f blindam pouco, a energia diminuirá à medida que a carga nuclear aumenta.
- d) A contração lantanídica é causada pelo intenso efeito de blindagem dos elétrons 4f.
- e) A contração lantanídica é responsável pelo aumento do raio atômico na série (do La para o Lu).

3. Uma questão econômica brasileira está relacionada à valorização das reservas de terras-raras encontradas em Araxá (MG). A matéria-prima advém do minério contido nas áreas de monazita, associadas à obtenção do nióbio, cuja exploração é responsabilidade da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

Fonte: adaptado de <<https://goo.gl/xJu127>>. Acesso em: 21 dez. 2017.

Assinale a alternativa que contém os elementos terras raras presentes na monazita:

- a) Tório (Th), Laurêncio (Lr) e Tébrio (Tb).
- b) Tório (Th), Lantânio (La) e Cério (Ce).
- c) Samário (Sm).
- d) Bismuto (Bi), Tório (Th) e Selênio (Se).
- e) Selênio (Se), Urânio (U) e Cério (Ce).

Seção 4.3

Compostos de coordenação

Diálogo aberto

Caro aluno, nesta seção veremos como o mundo macroscópico pode ser muito colorido! Tudo por causa do movimento dos elétrons entre orbitais no mundo nano. Incrível, não é? Para entender algumas dessas cores, vamos investigar os complexos de coordenação. Estes compostos são importantes por algumas razões: você reparou que a maioria dos elementos da tabela periódica que estudamos neste curso são metais? E quase todos os metais formam complexos? Em segundo lugar, muitos catalisadores industriais são complexos metálicos e esses catalisadores são cada vez mais importantes para controlar a reatividade e a seletividade de um dado produto desejado. Por exemplo, uma mistura de um complexo de titânio e um composto organometálico de alumínio é o catalisador mais usado para produzir a maioria dos artigos de plástico do nosso dia-a-dia (entre eles estão o polietileno e o polipropileno). Outra razão é que os complexos metálicos são essenciais na bioquímica, como a hemoglobina que é um complexo de ferro que transporta oxigênio em nosso sangue; a clorofila presente nas plantas que contém um complexo de magnésio; e complexos de Fe, Zn e Cu que são componentes cruciais de certas enzimas, os catalisadores de todas as reações biológicas.

Veremos como e porque esses compostos são coloridos. Poderíamos aproveitar essa propriedade e encontrar uma aplicação tecnológica? Certamente que sim. Imagine que você e seus colegas de graduação resolveram abrir o próprio negócio após a formatura. Vocês decidiram instalar uma empresa no ramo de tintas e impermeabilizantes. Dentre todos os compostos que formam a tinta, um dos desafios da sua equipe é a escolha dos pigmentos. Você, como foi um excelente aluno no curso de química inorgânica, se propõe a cuidar deste tópico. Quais compostos poderiam ser sugeridos para conferir cores às tintas? Como você explicaria para

sua equipe porque esses compostos são coloridos?

Para encontrarmos as respostas para esses questionamentos, iremos mergulhar num mundo bem colorido, o dos complexos de coordenação. Veremos nesta seção quem são estes compostos, quais as suas propriedades, como dar nome aos seus compostos, veremos algumas aplicações e entenderemos uma teoria que explica o fenômeno de cor nestes compostos. Você ganhou muitas ferramentas até aqui, entendeu efeitos químicos e físicos, conheceu a Tabela Periódica de ponta-a-ponta, os elementos que constituem nosso mundo, suas propriedades e aplicações tecnológicas e biológicas algumas vezes. Vimos algumas teorias importantes para compreendermos alguns fenômenos químicos. Obviamente, a química inorgânica não acabará aqui. Muitas outras teorias e fenômenos existem para nos ajudar a entender nosso mundo. Então, aproveite as ferramentas de pesquisas e sugestões do seu material didático para ficar por dentro do que acontece no nosso mundo à nível nanoscópico.

Não pode faltar

Complexos de coordenação

Os compostos de coordenação são conhecidos e usados desde a antiguidade. Provavelmente o mais antigo exemplo é o pigmento "azul da Prússia" ($KFe_2(CN)_6$). Embora a composição química de tais compostos pudesse ser estabelecida por métodos analíticos, sua natureza química era intrigante e muito controversa especialmente no que tangia ao número de oxidação e de coordenação dos elementos nestes compostos. Até que no final da década de 1880 e início da década de 1890, Alfred Werner realizou uma série de experiências examinando as propriedades de várias séries de complexos de haletos metálicos com amônia como complexos metal-amina tais como $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Werner reconheceu a existência de várias formas de cloreto de cobalto-amônia. Estes compostos têm cores diferentes e outras características. Algumas das observações de Werner sobre esses compostos são mostrados na Tabela 4.6.

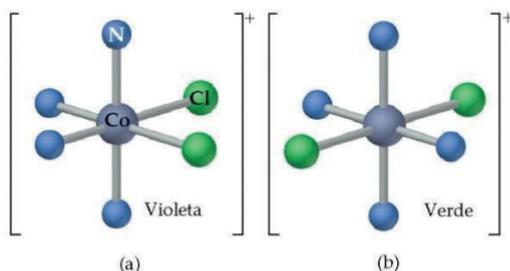
Tabela 4.6 | Propriedades de alguns complexos estudados por Werner

Sólido	Cor	Íons Cl^- livres	Fórmula do complexo
$CoCl_3 \cdot 6NH_3$	Laranja	3	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
$CoCl_3 \cdot 5NH_3$	Roxo	2	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	Verde	1	<i>trans</i> - $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	Violeta	1	<i>cis</i> - $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

Fonte: Bursten et al. (2005, p. 885).

A fórmula química possui três íons cloreto por mol de composto, mas o número de íons cloreto que precipitam com íons Ag^+ não é sempre três. A visão de Werner era que os seis ligantes tinham que ser arranjados nos vértices de um octaedro porque essa era a única estrutura consistente com a existência de dois arranjos dos ligantes. Então, para distinguir o cloreto ionizado (livre) do cloreto coordenado, Werner determinou a fórmula do complexo e explicou a estrutura dos complexos de cobalto. As estruturas dos complexos foram propostas com base em uma esfera de coordenação octaédrica (ou seja, de 6 ligantes). Os 6 ligantes podem ser moléculas de amônia ou íons cloreto. Foram propostas duas estruturas diferentes para o composto $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ (Figura 4.8). O composto *trans* possui dois íons cloreto em vértices opostos de um octaédrico, enquanto que os dois íons cloreto são adjacentes um ao outro no composto *cis*.

Figura 4.8 | As duas formas do íon $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$: *cis* e *trans*



Fonte: Bursten et al. (2005, p. 885).



Aprofunde-se na história do nascimento da química de coordenação:

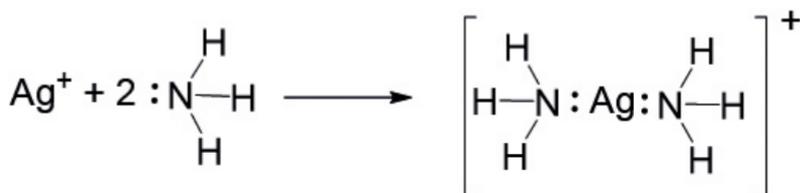
<<http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/v37n3a30.pdf>>.

Acesso em: 29 dez. 2017.

Propriedades dos compostos de coordenação

Podemos pensar um complexo de coordenação como o produto de uma reação ácido-base de Lewis em que moléculas ou ânions (chamados ligantes) se ligam a um átomo metálico central. Os ligantes são bases de Lewis que doam elétrons usados para formar a ligação com o átomo central. Os ligantes também são chamados de agentes complexantes. Os átomos (ou íons) metálicos são ácidos de Lewis - eles podem aceitar pares de elétrons de uma base de Lewis. Os ligantes possuem pelo menos um átomo dador com um par de elétrons utilizado para formar ligações covalentes com o átomo central. Observe a Figura 4.9.

Figura 4.9 | Formação da ligação metal-ligante

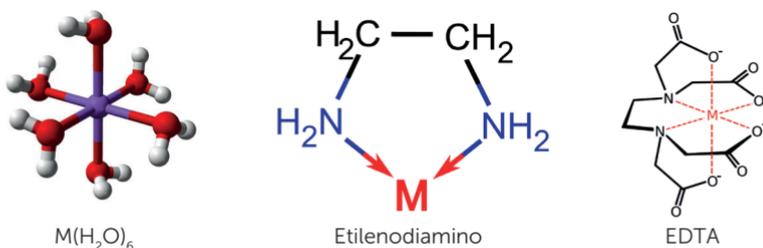


Fonte: Bursten et al. (2005, p. 886).

O termo ligante vem da palavra latina *ligare* (que significa ligar) e podem ser ânions ou moléculas neutras. Os ligantes podem ser ainda caracterizados como monodentado, bidentado, tridentado, etc. O termo "monodentado" é utilizado para aqueles ligantes que se ligam ao centro metálico através de apenas um átomo. Alguns exemplos de ligantes monodentados são: íons cloreto, água, íons hidróxido e amônia. Os ligantes "bidentados" têm dois átomos doadores que os permitem ligar-se a um átomo ou íon metálico central em dois pontos. Exemplos comuns de ligantes bidentados são a etilenodiamina (en) e o íon oxalato (ox). Os ligantes "polidentados" variam no número de átomos usados para se ligar a um átomo ou íon de metálico central como, por exemplo, éter coroa, porfirina ou hemoglobina. O íon etilenodiaminotetraacetato

(EDTA), um ligante hexadentado, é um exemplo de ligante polidentado que possui seis átomos doadores com pares de elétrons que podem ser usados para se ligar a um átomo ou íon de metal central. A Figura 4.10 ilustra um exemplo de cada tipo de ligante.

Figura 4.10 | Exemplos de ligantes mono-, bi- e poli-dentados. M representa um metal



Fonte: adaptada de: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Ligand#/media/File:Metal-EDTA.svg>>; <<https://en.wikipedia.org/wiki/Chelation#/media/File:Me-EN.svg>>; <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hexaquaasodium-3D-balls.png>>. Acesso em: 29 dez. 2017.



Assimile

O produto do processo em que um ligante polidentado se liga a um íon metálico, formando uma estrutura cíclica, é chamado de quelato e o ligante polidentado é referido como um agente quelante. Os ligantes quelantes têm alta afinidade para os íons metálicos em relação aos ligantes monodentados. Tanto a etilenodiamina quanto o íon etilenodiaminotetraacetato (EDTA) são exemplos de agentes quelantes. Os íons carbonato, oxalato e glicinato assim como 2,2-bipiridina e o ânion do aldeído salicílico também são exemplos de agentes quelantes. Quanto maior o número de ciclos formados, mais estável é o composto formado. Isto é, agentes quelantes com seis átomos doares, por exemplo o ferricromo presente em microorganismos, formam compostos mais estáveis do que ligantes com cinco grupos doares.

Esses quelatos tem importantes aplicações biológicas e tecnológicas. Compostos como o trifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$) são adicionados aos sabões em pó para "sequestrar" íons metálicos em água dura que interferem na formação de espumas; EDTA é adicionado a alguns alimentos industrializados para evitar que íons metálicos catalisem reações de decomposição do alimento. Antigamente, para revelar as fotografias em laboratórios se utilizava agentes reveladores como ferrocianeto de potássio ($K_3Fe(CN)_6$) e agentes quelantes como hidroquinona ou derivados para evitar a oxidação da foto. Biologicamente, musgos eliminam agentes quelantes para obter íons

metálicos dos lugares onde habitam; porfirina é outro exemplo de quelante extremamente importante para absorção de metais em nosso organismo.



Pesquise mais

Aprenda mais sobre o efeito quelato e suas aplicações:

<http://www.crq4.org.br/o_chumbo_e_a_saude_humana_agentes_para_desintoxica>. Acesso em: 21 jan. 2018.

Vimos na Unidade 1 como identificar o número de oxidação de um elemento. Não será diferente para os complexos de coordenação. Lembre-se sempre que a carga de um complexo é o somatório das cargas dos ligantes e do metal central.



Exemplificando

O sulfato de tetraminocobre (II) é um sal utilizado na coloração de tecidos e também como pesticida. Sabendo que esse sal tem a fórmula $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, vamos determinar o número de oxidação do metal central?

Sabemos que a carga do ânion sulfato (SO_4^{2-}) é -2 . Logo, o cátion complexo $[Cu(NH_3)_4]$ deve ter carga $+2$. Como a amônia (NH_3) é um ligante neutro, seu NOX=0, portanto, o íon cobre deve ter carga $+2$. Assim, temos:



$$1(+2) + 4(0) = +2$$



O número total de pontos de ligação ao elemento central é denominado número de coordenação. O número de coordenação de um complexo é influenciado pelos tamanhos relativos do íon metálico e dos ligantes e por fatores eletrônicos, tais como carga que depende da

configuração eletrônica do íon metálico. É um balanço: se pensarmos que quanto maior a carga no íon central, maior será a atração por ligantes negativamente carregados, porém, ao mesmo tempo, quanto maior a carga, menor será o íon. Este último então limita o número de grupos capazes de coordenar ao metal. É importante reconhecer que cada geometria tem um número de coordenação específico. A Tabela 4.7 nos dá uma ideia de como cada complexo possui um número de coordenação específico e a geometria possível.

Tabela 4.4 | Exemplos de número de coordenação e arranjos estruturais

Número de coordenação	Estrutura	Exemplo
2	Linear	ML_2 ; $[Au(CN)_2]^-$
3	Trigonal planar	ML_3 ; HgI_3^-
4	Tetraedro ou quadrado planar	ML_4 , $[ZnCl_4]^{2-}$, $[FeCl_4]^{2-}$, $[PtCl_2(NH_3)_2]$
5	Bipirâmide trigonal ou pirâmide de base quadrada	ML_5 ; $[Ni(CN)_5]^{3-}$
6	Octaedro	ML_6 ; $Co(NH_3)_6$, $[CoEDTA]^-$ $[Co(en)_3]^{3+}$

Fonte: elaborado pelo autor.



Pesquise mais

Outra propriedade importante dos complexos de coordenação é a isomeria. Entenda esta propriedade nas seguintes referências:

<<http://rvq.s bq.org.br/imagebank/pdf/v6n5a10.pdf>>. Acesso em: 29 dez. 2017. p. 1268-1280.

<<http://qnesc.s bq.org.br/online/cadernos/06/a05.pdf>>. Acesso em: 21 jan. 18.

Bursten et al. **Química**: a Ciência Central. 9. ed. Pearson, 2005. p. 896-899.

Nomenclatura de compostos de coordenação

Conhecer as regras da nomenclatura dos compostos de coordenação não só permite que você compreenda o que é o complexo, mas também permite que você dê nomes apropriados para eles. Para isso, algumas regras nos ajudam:

1) Os nomes dos complexos começam com os ligantes, os aniônicos primeiro, seguidos com ligantes neutros e, então, o metal. Se o complexo for negativo, o nome termina com "-ato". No final, um número romano representa o estado de oxidação do metal.

2) Os nomes dos ligantes aniônicos terminam em -o: fluoro (F^-), hidróxido (OH^-), oxo (O^{2-}), peroxo (O_2^{2-}), mercapto (HS^-), tio (S^{2-}), ciano (CN^-), nitro (NO_2^-), etc.3) Muitas vezes, vários grupos ligantes estão envolvidos em um complexo. Então, o número de moléculas de ligantes por complexo é indicado por um prefixo grego: mono-, di- (ou bis), tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona-, deca-, etc para 1, 2, 3, ..., 10, etc. Se os nomes dos ligantes já tiverem um desses prefixos, os nomes são colocados entre parênteses. Os prefixos para o número de ligantes tornam-se bis-, tris-, tetrakis-, pentakis- etc.

4) Para ligantes neutros, seus nomes não são alterados, exceto os seguintes: aqua (H_2O), amino (NH_3), carbonil (CO) e nitrosil (NO).5) Um ligante em ponte é indicado colocando um μ - antes de seu nome.

6) Quando pertinente, indicar a conformação *cis* ou *trans*.



Exemplificando

Use as regras e determine a nomenclatura dos seguintes complexos:
 $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$, $K[PtCl_3NH_3]$, $Co(en)_3Cl_3$ e $Ni(PF_3)_4$.
Lembre-se, etilenodiamino é abreviado como *en*.

$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$: cloreto de diclorotetraaquocromio (III)

$K[PtCl_3NH_3]$: triclorotriaminoplatinato (II) de potássio

$Co(en)_3Cl_3$: cloreto de tris(etilenodiamino)cobalto (III)

$Ni(PF_3)_4$: tetrakis-(trifluoreto de fósforo)níquel (0)

$(CO)_3Fe(CO)_3Fe(CO)_3$: tri- μ -carbonil-bis(tricarbonil)ferro(0).

Teoria do Campo Cristalino

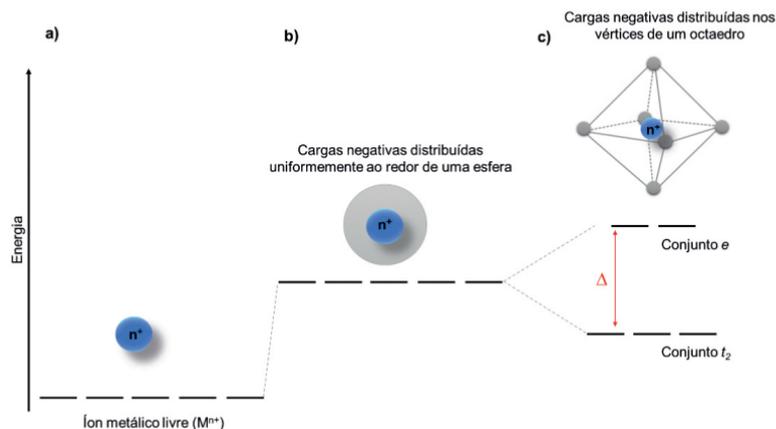
Uma das características mais marcantes dos complexos de coordenação de metais de transição é a ampla gama de cores que exibem. A teoria do campo de cristalino (TCC) é um modelo de ligação que explica muitas propriedades importantes dos complexos de metais de transição, incluindo suas cores, magnetismo, estruturas, estabilidade e reatividade.

O pressuposto principal da TCC é que as interações metal-ligantes são puramente de natureza eletrostática. A TCC se baseia na interação dos orbitais d com ligantes dispostos em torno de um íon metálico de transição. Vamos nos concentrar na aplicação da TCC para complexos octaédricos, que são, de longe, os mais comuns e os mais fáceis de visualizar. Outras estruturas como complexos planos quadrados podem ser tratadas como uma distorção do modelo octaédrico.

De acordo com a TCC, um complexo octaédrico se forma por causa da interação eletrostática de um íon metálico carregado positivamente com seus ligantes negativamente carregados. Além disso, os ligantes interagem uns com os outros eletrostaticamente. Sabemos do modelo de repulsão por pares de elétrons de valência (VSEPR) que a disposição de menor energia de seis cargas negativas idênticas é um octaedro, que minimiza as interações repulsivas entre os ligantes.

Começamos considerando como as energias dos orbitais d de um íon metálico de transição são afetadas por um arranjo octaédrico de seis cargas negativas. Para isso, assumimos que os cinco orbitais d são degenerados (ou seja, têm a mesma energia) (Figura 4.11a):

Figura 4.11 | Orbitais d na ausência e presença de ligantes

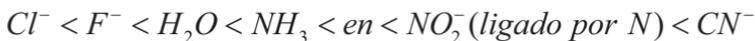


Fonte: elaborada pelo autor.

Se distribuirmos seis cargas negativas uniformemente sobre a superfície de uma esfera, os orbitais d permanecem degenerados, mas sua energia será maior devido a interações eletrostáticas repulsivas entre a carga negativa dos ligantes e os elétrons nos orbitais d (Figura 4.11b). A colocação das seis cargas negativas nos vértices de um octaedro não altera a energia média dos orbitais d, mas remove sua degeneração: os cinco orbitais se dividem em dois grupos (e e t_2) cujas energias dependem de suas orientações (Figura 4.11c). A diferença de energia dos dois níveis é denotada Δ e é característica do metal e dos ligantes.

Diferentes ligantes têm diferentes efeitos nas energias dos orbitais d do íon central. Alguns ligantes possuem fortes campos elétricos que causam grande desdobramento de energia quando os orbitais d se dividem em dois grupos. Observe a série espectroquímica:

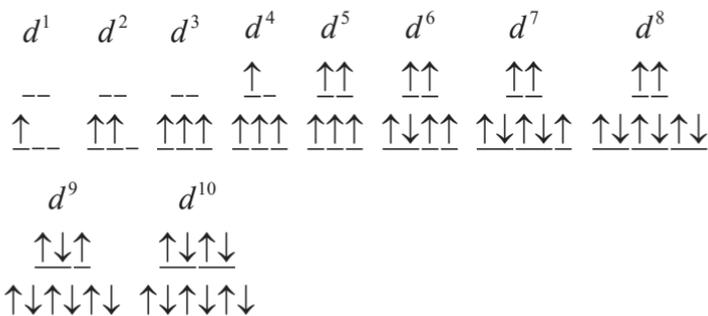
Aumento de $\Delta \rightarrow$



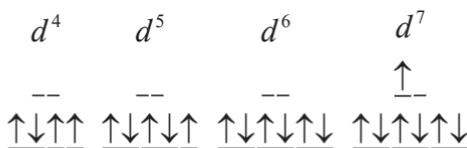
Se Δ é grande, é necessário muita energia para promover elétrons nos orbitais de alta energia; os elétrons irão, então, emparelhar nos orbitais de energia mais baixa, resultando em um complexo de spin baixo. No entanto, se Δ é pequeno, é preciso pouca energia para ocupar os orbitais superiores, os elétrons irão fazê-lo, resultando em um complexo de spin alto (Figura 4.12).

Figura 4.12 | Possíveis configurações eletrônicas para complexos octaédricos de metais de transição com orbitais d^n ($n = 1-10$)

Spin alto:



Spin baixo:



Fonte: adaptada de Lee et al. (2009, p. 108).

Um fóton igual à diferença de energia Δ pode ser absorvido, promovendo um elétron para o nível de energia mais alto. À medida que certos comprimentos de onda são absorvidos neste processo, observa-se a cor da solução do complexo de coordenação. Se os íons tiverem uma configuração de gás nobre e não tiverem elétrons desemparelhados, as soluções parecerão incolores ao nosso olho. A relação entre a diferença de energia Δ e o comprimento de onda (associado à cor) é descrita na equação $\Delta = \frac{hc}{\lambda}$, onde h e c são constantes, e λ é o comprimento de onda da luz absorvida. Se um complexo é conhecido por absorver fótons na faixa laranja (610 nm), pode-se concluir que a solução será azul; é o que chamamos de cor complementar.



Refleta

Quando vemos a cor branca, qual seria sua cor complementar? E no caso da cor preta?

Sem medo de errar

Ao atuar em uma empresa do ramo de tintas e impermeabilizantes você deve dominar alguns aspectos fundamentais envolvidos no preparo das tintas. Dentre todos os compostos que formam a tinta, um dos desafios da sua equipe é a escolha dos pigmentos. Você, como foi um excelente aluno no curso de química inorgânica, se propõe a cuidar deste tópico. Quais compostos poderiam ser sugeridos para conferir cores às tintas? Como você explicaria para sua equipe porque esses compostos são coloridos?

Geralmente, as tintas são compostas por uma base, um solvente e um pigmento. O pigmento pode ser orgânico ou inorgânico. Os pigmentos orgânicos são preferidos, pois tendem a ser mais brilhantes e quimicamente mais estáveis. No entanto, os pigmentos inorgânicos são mais baratos e são estáveis à luz. Tipicamente, os pigmentos inorgânicos são geralmente óxidos de metais de transição. Outros tipos de pigmentos podem ser compostos de coordenação a base de complexos de metais de transição.

As cores dos complexos metálicos de transição podem ser explicadas pela Teoria do Campo Cristalino (TCC). Os metais de transição têm seus elétrons de ligação em orbitais d . As energias dos orbitais d de um íon metálico de transição são afetadas pelo arranjo octaédrico de seis cargas negativas. Quando o íon metálico está livre, assumimos que os cinco orbitais d são degenerados (ou seja, têm a mesma energia) (Lembre-se da Figura 4.11a).

Ao colocarmos ligantes neste íon metálico, perturbamos a energia destes orbitais. Se distribuirmos seis cargas negativas uniformemente sobre a superfície de uma esfera, os orbitais d permanecem degenerados, mas sua energia será maior devido a interações eletrostáticas repulsivas entre a carga negativa dos ligantes e os elétrons nos orbitais d (lembre-se da Figura 4.11b). A colocação das seis cargas negativas nos vértices de um octaedro não altera a energia média dos orbitais d , mas remove sua degeneração: os cinco orbitais se dividem em dois grupos (e e t_2) cujas energias dependem de suas orientações (Lembre-se da Figura 4.11c). A diferença de energia dos dois níveis é denotada como Δ_e e é característica do metal e dos ligantes. A transição eletrônica entre estes dois níveis confere cor ao complexo. Diferentes ligantes têm diferentes efeitos nas energias dos orbitais d do íon central e, portanto, afetam a coloração do complexo. Os elétrons nestes orbitais podem

então absorver energia e se mover entre os dois níveis. A diferença de energia entre os níveis determina o comprimento de onda da luz absorvida.

Certos ligantes fazem com o desdobramento de energia entre os níveis dos orbitais sejam mais altos que outros ligantes. Os ligantes no início da série espectroquímica, ligantes de campo fraco, causam variação de Δ pequeno, ou seja, é preciso pouca energia para ocupar os orbitais superiores, resultando em um complexo de spin alto, de menor energia e maior comprimento de onda. A variação de energia Δ causado pelos ligantes do fim da série espectroquímica é grande, ou seja, é necessária muita energia para promover elétrons nos orbitais de alta energia. Os elétrons irão, então, emparelhar nos orbitais de energia mais baixa, resultando em um complexo de spin baixo. Então, é preciso muita energia para ocupar os orbitais superiores, resultando em um complexo de spin baixo, de maior energia e, portanto, menor comprimento de onda.

Devemos lembrar que a cor de um complexo está relacionada com o comprimento de onda que absorve. Este é inversamente proporcional a energia como pode ser visto na equação: $\Delta = \frac{hc}{\lambda}$. A cor que vemos depende da luz que incide sobre o composto em questão. A luz visível, por exemplo, possui o espectro eletromagnético composto de fótons de diferentes comprimentos de onda. Os fótons, únicos em exibir as propriedades de ambas as ondas e partículas, criam luz visível e cores em uma pequena porção do espectro eletromagnético. Esta parcela de luz visível tem comprimentos de onda, aproximadamente, na faixa de 400-700 nanômetros. Cada comprimento de onda específico corresponde a uma cor diferente.

Em geral, num complexo de coordenação cujo Δ entre os orbitais d seja alto, isso indica que os fótons de energia superior são absorvidos e a solução aparece mais à direita no espectro eletromagnético (mais próximo do roxo, menor comprimento de onda). Usar uma roda de cores pode ser útil para determinar a cor que uma solução irá aparecer com base em quais comprimentos de onda ela absorve (Quadro 4.4). Se um complexo absorve uma determinada cor, ele terá a aparência da cor complementar. Por exemplo, se um complexo é conhecido por absorver fótons na região da cor vermelha, pode-se concluir que a cor que veremos é a verde.

Cor	Comprimento de onda (nm)
Vermelho	625-740
Laranja	590-625
Amarelo	565-590
Verde	500-565
Azul	485-500
Violeta	380-440

Fonte: adaptado de <<https://goo.gl/AGgi2N>>. Acesso em: 29 dez. 2017.

Devido à presença de metais pesados tóxicos em alguns dos compostos inorgânicos utilizados como pigmentos, alguns deles têm uso limitado ou totalmente proibido: daí a utilidade de pigmentos orgânicos! Entre os pigmentos a base de complexos de coordenação estão, por exemplo, o azul da Prússia ($Fe_7(CN)_{18}$) e os pigmentos a base de quelatos como a ftalocianina de cobre II ($CuC_{32}H_{16}N_8$ $CuC_{32}H_{16}N_8$) e o pigmento verde também derivado da ftalocianina clorada ($CuC_{32}Cl_{16-n}H_nN_8$ ($n = 0 - 2$)). O princípio essencial para estes complexos terem cor é o metal possuir configuração d^n com n entre 1-9.

Avançando na prática

Quelatos e segurança

Descrição da situação-problema

A terapia de quelação é o uso de agentes quelantes para desintoxicar agentes venenosos como mercúrio, arsênico e chumbo, por exemplo, convertendo-os em uma forma quimicamente inerte que pode ser excretada sem mais interação com o corpo. Imagine que você atue na equipe de segurança do trabalho de uma empresa química. Um caso de intoxicação de um funcionário por metais como cádmio ou chumbo foi relatado. Qual o tratamento você sugeriria? O que é esse agente quelante? Como ele funciona?

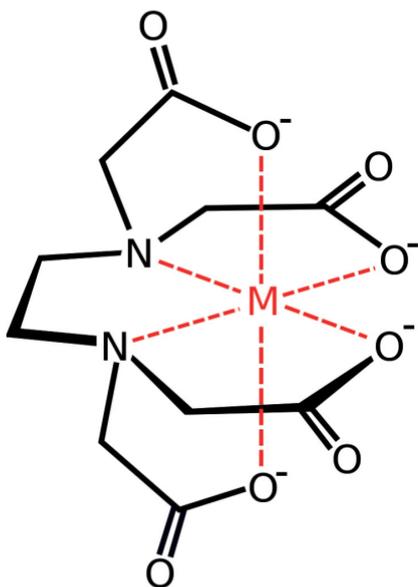
Resolução da situação-problema

A intoxicação por exposição ou ingestão acidental de metais

pesados como chumbo ou cádmio pode ser fatal. A maioria dos metais é capaz de formar ligações covalentes com carbono, resultando em compostos metalorgânicos, interferindo em várias funções de órgãos como o sistema nervoso central, fígado, rins, etc. A remoção desses metais pode ser feita pela ingestão de agentes quelantes.

Quelato, uma classe de compostos da química de coordenação, é um complexo de coordenação constituído por um átomo metálico central ligado a uma molécula grande, chamado ligante, em uma estrutura cíclica. Os agentes quelantes são compostos orgânicos capazes de se ligar a íons metálicos em dois ou mais grupos para formar o quelato através dos seus átomos de S, N ou O, por exemplo. Um exemplo de agente quelante que poderia ser empregado neste caso de intoxicação é o íon etilenodiaminotetraacetato (EDTA) que possui seis pontos de coordenação (Figura 4.14). A alta afinidade por metais, faz com que este agente quelante forme complexos estáveis com o metal causador da intoxicação. O complexo metálico resultante da ligação com o íon EDTA pode ser eliminado do corpo antes que o metal se ligue a algum composto do corpo humano.

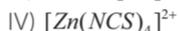
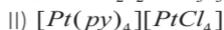
Figura 4.14 | Estrutura do agente quelante EDTA. M= metal



Fonte: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Metal-EDTA.svg>>. Acesso em: 29 dez. 2017.

Faça valer a pena

1. Os complexos de coordenação abaixo foram nomeados de acordo com as regras de nomenclatura. Correlacione os complexos (I-IV) com os seus respectivos nomes (1-4).



- 1) cloreto de aquacianobis(etilenodiamin)cobalto (III).
- 2) triamintrinitrocobalto (III).
- 3) íon tetra(tiocianato-N)zincato (II).
- 4) tetracloroplatinato (II) de tetrapiridinaplatina (II).

Assinale a alternativa que contém as associações corretas:

- a) I – 4; II – 3; III – 1; IV – 2.
- b) I – 2; II – 4; III – 1; IV – 3.
- c) I – 1; II – 4; III – 2; IV – 3.
- d) I – 1; II – 2; III – 3; IV – 4.
- e) I – 3; II – 1; III – 4; IV – 2.

2. As seguintes afirmações são feitas a respeito da Teoria do Campo Cristalino (TCC):

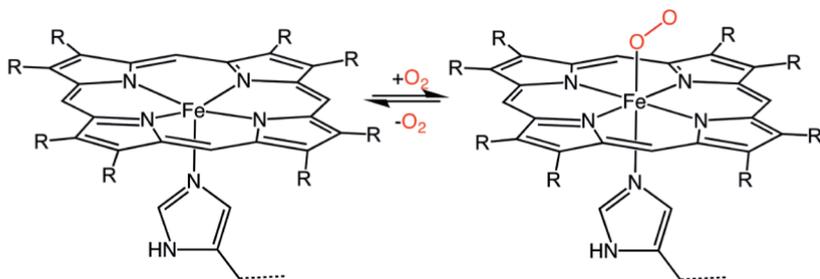
- I) A TCC é um modelo de ligação que explica muitas propriedades dos complexos de transição-metal, incluindo suas cores.
- II) A TCC descreve a quebra da degenerescência dos orbitais d em complexos metálicos de transição devido à presença de ligantes.
- III) Na TCC as interações metal-ligantes são puramente de natureza eletrostática entre o íon metálico positivo e os elétrons dos ligantes.
- IV) A TCC descreve a manutenção da degenerescência dos orbitais d em complexos metálicos de transição devido à presença de ligantes.
- V) Alguns ligantes possuem fortes campos elétricos que causam grande desdobramento de energia quando os orbitais d se dividem em dois grupos como o íon CN^- , por exemplo.

Assinale a alternativa que contém as afirmações corretas:

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

3. Um importante composto para o corpo humano é o grupo heme: um componente central da hemoglobina, que transporta oxigênio através do sangue dos pulmões para os tecidos (Figura 4.15). O grupo heme contém uma estrutura porfirina ligado a um íon de ferro (II). O ferro pode formar seis ligações. Quatro dessas estão ligados à porfirina. Uma das duas posições restantes de ferro pode conter uma molécula de oxigênio, que é onde o transporte de oxigênio ocorre através do sangue.

Figura 4.15 | Ligação do oxigênio a um grupo heme



Fonte: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Heme#/media/File:Mboxygenation.png>>. Acesso em: 30 dez. 2017.

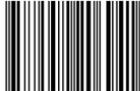
Assinale a alternativa que contém o tipo de composto que o grupo heme representa:

- a) Liga metálica.
- b) Óxido.
- c) Aglomerado.
- d) Peneira molecular.
- e) Quelato.

Referências

- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química** - questionando a vida moderna e o meio. 5. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2011.
- BROWN, T. L. et al. **Química: a ciência central**. 9. ed. Pearson, 2005.
- COTTON, F.A.; WILKINSON, G. **Química inorgânica**. 1 ed. LTC, 1978.
- FILHO, P. C. de S.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Quim. Nova**, v. 37, n. 4, 753-760, 2014. <<http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/v37n4a29.pdf>>. Acesso em: 19 dez. 2017.
- LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Blucher, 2009.
- QUADBECK-SEEGER, H.-J. **World of the elements, elements of the world**. Wiley: Weinheim, 2007.
- SHRIVER, D. et al. **Química inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2006.
- WOOD, P. A. et al. Capturing neon – the first experimental structure of neon trapped within a metal–organic environment. **Chem. Commun.** n. 65, 2016. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/cc/c6cc04808k#!divAbstract>>. Acesso em: 13 abr. 2018.

ISBN 978-85-522-0694-1



9 788552 206941 >