

COLEÇÃO TEMAS DE FORMAÇÃO

Química

Tomo II

Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira
Klaus Schlünzen Junior
Elisa Tomoe Moriya Schlünzen
(Organizadores)

Acessibilidade: Audiodescrição

The background of the cover features a complex, abstract geometric pattern. It consists of numerous thin, intersecting lines in various shades of yellow and orange, creating a dense, web-like structure. Overlaid on this pattern is a large, stylized, dark orange shape that resembles a chemical structure or a molecular model, possibly representing a complex molecule like a protein or a large organic compound. The shape has several loops and protrusions, giving it a three-dimensional appearance.

Sumário

Tomo II

Parte V – Ligação Química

Apresentação	284
24. Evolução histórica do conceito de ligação química	286
25. A ligação química no contexto do átomo divisível	299
26. Ligação química: conceito e tipos	306
27. Ligação covalente em entidades isoladas	315
28. Obedecer, ou não, à Regra do Octeto?	338
Referências bibliográficas	353

Parte VI – Os tipos de ligações químicas do ponto de vista energético e estrutural

29. Aspectos básicos da descrição probabilística do átomo	355
30. Os tipos de ligações químicas do ponto de vista energético e estrutural	378
31. A descrição da ligação covalente pela Teoria da Ligação de Valência (TLV)	386
32. A descrição da ligação covalente em molécula isolada pela Teoria do Orbital Molecular (TOM)	416
33. Ligação metálica – aspectos estruturais e energéticos	447
34. Ligação iônica	467
35. Ligação intermolecular: descrição de alguns tipos (dispersão de London e ligação hidrogênio) e energética de algumas delas. O caso das propriedades da água	480
36. A ligação química em substâncias reais	497
Referências bibliográficas	509

Parte VII – Energia elétrica e reações químicas

Introdução	512
37. Reações de oxirredução (redox): a Química e a eletricidade	514
38. Células galvânicas (pilhas e baterias)	519
39. Espontaneidade de reações redox	530
40. Eletrólise	544
41. Corrosão	557
Lista de abreviações	568
Referências bibliográficas	570

Parte VIII – A Química da biosfera

Apresentação	573
Introdução	574
42. Atmosfera – Importância da qualidade do ar para a manutenção da vida no planeta	580
43. A hidrosfera – “Água”, que líquido é esse? Por que devemos cuidar dela?	599
44. Poluição das águas	617
45. A química da parte sólida da Terra	631
46. Poluentes do solo	656
47. A natureza como fonte de materiais	681
48. Relevância da Química para uma sociedade sustentável	687
Anexo 1: Qualidade das águas	702
Anexo 2: Mistura e solubilidade	711
Anexo 3: A química ácido-base em águas naturais	722
Anexo 4: Poluentes orgânicos recalcitrantes ou persistentes	725
Anexo 5: Química Verde: conceito e princípios fundantes	742
Referências bibliográficas	745

Glossário	752

Créditos das imagens	761

[Ir para o sumário](#)

[Vídeo com audiodescrição](#)

Parte V

Ligação Química

LUIZ ANTONIO ANDRADE DE OLIVEIRA

Livre-docente em Química. Professor adjunto do Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp – Araraquara.

CAMILA SILVEIRA DA SILVA

Doutora em Educação para a Ciência pela Faculdade de Ciências da Unesp – Bauru. Professora bolsista do Instituto de Química da Unesp – Araraquara.

OLGA MARIA MASCARENHAS DE FARIA OLIVEIRA

Livre-docente em Bioquímica. Professora adjunta do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química do Instituto de Química da Unesp – Araraquara.

Apresentação

A busca da compreensão da razão pela qual a matéria sofre transformações gerando nova matéria com propriedades diferentes das iniciais, e as explicações para essas transformações, têm ocupado a mente humana desde a Antiguidade. Só muito mais recentemente essas transformações foram interpretadas como decorrentes da quebra e formação de ligações químicas.

Atualmente, a [ref. 14] ligação química é interpretada como resultante da interação entre os elétrons das camadas de valência dos átomos que formam uma [ref. 30] substância. Esses elétrons são atraídos por todos os núcleos dos átomos que compõem a substância, e ao mesmo tempo interagem e se repelem entre si, tendo como resultado final uma diminuição de energia da substância formada em relação aos átomos iniciais isolados.

O comportamento dos elétrons ligados aos núcleos de cada um dos átomos isolados que formam uma substância, por sua vez, a rigor é descrito à luz dos conceitos da [ref. 26] Química Quântica. Deste modo, a descrição da ligação química requer, em algum grau, a utilização de conceitos associados à descrição probabilística do elétron, envolvendo termos como [ref. 20] orbital, densidade eletrônica, sobreposição de orbitais, ordem de ligação, dentre outros.

Segundo a definição recomendada pela [ref. 13] IUPAC, diz-se que há uma ligação química entre dois átomos ou grupos de átomos quando há forças atuando entre eles, de modo que leve à formação de um agregado com estabilidade suficiente que torne conveniente para o químico considerá-lo como uma

“espécie molecular” independente. Com base nessa definição, são quatro os tipos de interações existentes entre os átomos que formam uma substância química: **ligação iônica**, **ligação covalente**, **ligação metálica** e **interações intermoleculares**.

As três primeiras interações – ligação iônica, covalente e metálica – são fortes e constituem o que tradicionalmente é incluído nos livros didáticos como ligações químicas. O quarto tipo de interação – intermoleculares – normalmente é muito mais fraca que as três primeiras, e usualmente não é classificada nos textos didáticos tradicionais como ligações químicas. Embora mais fracas, as interações intermoleculares são muito importantes na compreensão das características físicas de uma substância, como, por exemplo, o ponto de fusão, densidade de suas fases, estrutura e estabilidade de proteínas e DNA.

Este importante aspecto da Química, a ligação química, que juntamente com a estrutura e reatividade das substâncias constitui a espinha dorsal do conhecimento químico atual, será o objeto das partes I e II deste livro.

Vídeo com audiodescrição

Capítulo 24

Evolução histórica do conceito de ligação química

As primeiras ideias das quais se tem registro sobre o que hoje conhecemos como [ref. 14] ligação química remontam a 410-450 antes de Cristo, estando associadas aos nomes de Demócrito e Leucipo. Seguindo a proposição do modelo do átomo indivisível proposto por Leucipo e Demócrito, este último propôs que os átomos eram dotados de “colchetes e ganchos”, através dos quais se uniam para formar sólidos. Posteriormente, antes da afirmação da Química como ciência exata, surgiram outras explicações não científicas para a formação da ligação química, como sendo decorrentes de “as partículas em repouso estarem coladas” e “as partículas serem mantidas juntas por movimentos conspiratórios”.

Durante quase dois mil anos, a ideia de átomo dos filósofos gregos, e suas ideias adjacentes sobre ligação química, foram abandonadas, sendo substituídas pelas ideias do modelo dos quatro elementos de Empédocles e Aristóteles e, posteriormente, pelas da Alquimia. No século dezessete, com o reaparecimento das ideias da teoria atômica da matéria, através dos trabalhos de René Descartes (filósofo e físico francês, 1596-1650), Pierre Gassendi (filósofo e cientista francês, 1592-1655) e Isaac Newton (físico e matemático inglês, 1643-1727), as ideias dos filósofos gregos para explicar como as partículas se uniam também foram retomadas. Descartes, por exemplo, adotou a ideia da interação dos átomos ocorrerem através de algo semelhante aos colchetes e ganchos dos gregos.

[Ir para o sumário](#)



Pierri Gassendi



Isaac Newton

Em 1661, Robert Boyle (filósofo e químico inglês, 1627-1691), em seu livro *O químico cético*, postulou que a matéria é constituída de “aglomerados de partículas”, e que as mudanças químicas resultam de rearranjos dos aglomerados. Em 1704, Newton postulou que as partículas se atraíam por alguma força, a qual “em contato próximo é extremamente forte, em pequenas distâncias realiza as operações químicas e em distâncias maiores das partículas não têm efeito sensível”.

[Ir para o sumário](#)



Robert Boyle

Em 1718, utilizando as ideias de Boyle, o químico e físico francês Etienne François Geoffroy (1672-1731) desenvolveu a Teoria da Afinidade Química, representada no quadro que se segue.

Em 1803, John Dalton (químico inglês, 1766-1844), após propor sua Teoria do Átomo Indivisível, também propôs incorretamente que os átomos simples se “enganchavam” para formar átomos compostos. Em 1808, Dalton resumiu suas ideias no quadro apresentado a seguir.

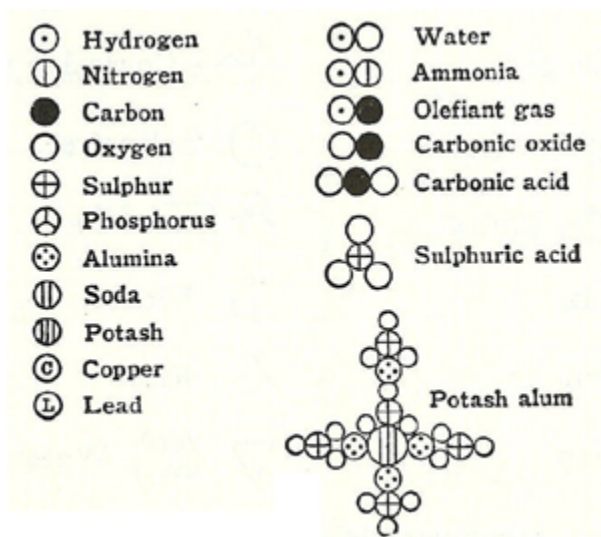


Tabela de representações de átomos de Dalton

O primeiro a ter ideia clara sobre a diferença entre átomo simples e molécula como conhecemos hoje foi o cientista italiano Lorenzo Romano Amedeo Avogadro (1776-1856), em 1811. No entanto, só em 1860, após a morte de Avogadro, sua ideia sobre molécula foi aceita pela comunidade química da época.

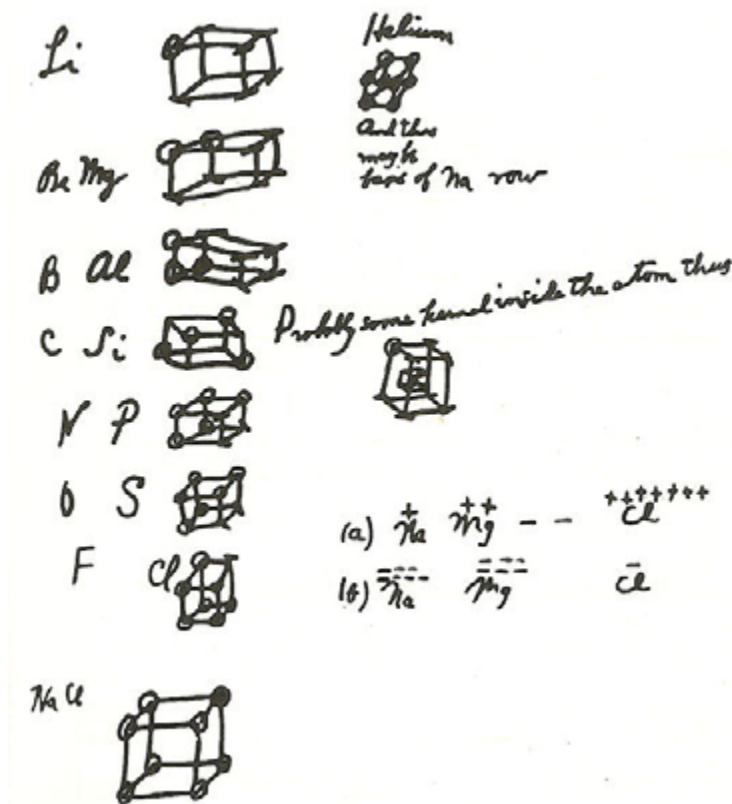


Amedeo Avogadro

Embora durante o século dezenove vários pesquisadores tenham contribuído para o desenvolvimento da ideia de ligação química, arbitrariamente selecionamos e destacamos apenas os trabalhos do químico inglês Edward Frankland (1825-1899) e do físico austríaco Ludwig Boltzmann (1844-1906). Em 1852, Frankland, a partir dos resultados de seus trabalhos, propôs o conceito de [ref. 31] valência, conceito que influenciou todo o desenvolvimento do conhecimento químico da época. Em 1898, aplicando o conceito de valência, Boltzmann explicou a formação da molécula de iodo (representado por I subscrito 2), e postulou que essa atração química deveria estar associada com uma região relativamente pequena da superfície de cada átomo, que ele chamou de “região sensível”. Nas palavras de Boltzmann, “Quando dois átomos estão situados de modo que

suas regiões sensíveis estão em contato, ou se sobrepõe parcialmente, haverá uma atração química entre eles. Dizemos então que eles estão quimicamente ligados um ao outro”. Embora rudimentar, esse quadro é surpreendente, pois envolve a primeira descrição detalhada da ligação química como resultante da sobreposição de orbitais atômicos, numa época em que ainda não se dispunha de um modelo para o átomo divisível. É importante lembrar que a descoberta do elétron como constituinte universal da matéria havia sido feita por J. J. Thomson em 1897, apenas um ano antes de Boltzmann publicar suas ideias!

Com o estabelecimento indiscutível da natureza elétrica e divisível do átomo, começou-se a atribuir a formação da ligação química ao compartilhamento de pares de elétrons entre os átomos que a formam, o que posteriormente seria conhecido como ligação covalente. Essas ideias foram inicialmente desenvolvidas pelo químico estadunidense Gilbert Lewis (1875-1946), no período compreendido aproximadamente entre 1902 e 1916. Inicialmente, com base na ideia da grande estabilidade associada a átomos com oito elétrons em suas últimas camadas atômicas, os gases nobres, propôs seu modelo de átomo cúbico, assim como os diagramas de pontos, que viriam a ser conhecidos posteriormente. Suas ideias, incluindo a interpretação da ligação química como decorrente do compartilhamento de pares de elétrons em número suficiente para satisfazer o octeto, foram explicitadas no seu trabalho clássico *The Atom and the Molecule* [O átomo e a molécula] (Lewis, 1916).

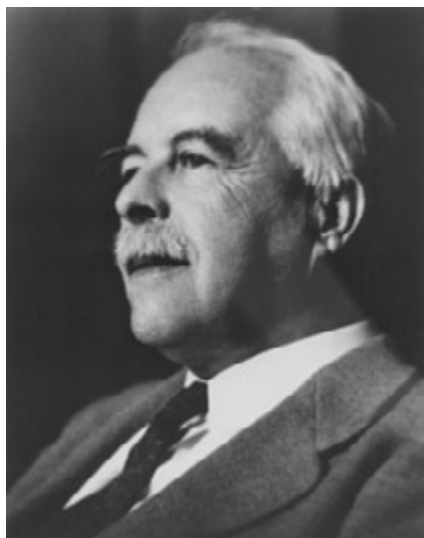


Representação cúbica de átomos por Lewis

As ideias de Lewis sobre a ligação química foram expandidas pelo físico e químico estadunidense Irving Langmuir (1881-1957), que culminaram nos estudos sobre a natureza da ligação química pelo químico estadunidense Linus Pauling (1901-1994). As ideias de Pauling sobre a ligação estão reunidas no seu livro clássico *The Nature of the Chemical Bond* [A natureza da ligação química] (1939), constituindo as bases da Teoria de Ligação de Valência (TLV). Na visão de Pauling, estão incluídas as ideias da ligação química decorrente da sobreposição de orbitais dos átomos que compõem a [ref. 16] molécula, a formação de [ref. 19] orbitais híbridos para explicar a geometria e número de ligações feitas

[Ir para o sumário](#)

por átomos como carbono e nitrogênio e a [ref. 29] ressonância para explicar a equivalência das ligações em estruturas como o benzeno.



Gilbert Newton Lewis



Irving Langmuir

Em 1900, o físico alemão Max Planck (1858-1947) postulou o conceito de [ref. 25] quantização da energia para descrever fenômeno relacionado com a emissão e absorção de energia por um corpo em função da temperatura. Posteriormente, o conceito de quantização dos níveis de energia foi incorporado na descrição do comportamento do elétron no átomo de hidrogênio, num modelo proposto pelo físico dinamarquês Niels Henrik David Bohr (1885-1962), em 1913.



Max Planck



Niels Henrik David Bohr

Como a formação das ligações químicas está associada à interação dos elétrons dos átomos que a formam, era inevitável que os conceitos e métodos da Física Quântica fossem utilizados em sua descrição. Isto foi feito com sucesso em 1927, pelos físicos alemães Fritz London (1900-1954) e Walter Heinrich Heitler (1904-1981), que aplicaram a [ref. 15] Mecânica Quântica para explicar a formação da ligação covalente na molécula de hidrogênio. Essa abordagem, que é a base do que hoje se conhece como Teoria da Ligação de Valência (TLV), marcou o nascimento da [ref. 26] Química Quântica.



Fritz London

Walter Heinrich Heitler

Em 1929, o químico inglês John Lennard-Jones (1894-1954) propôs descrever a formação dos orbitais moleculares que compõem uma molécula através da Combinação Linear dos Orbitais Atômicos (método Cloa). Sugeriu também métodos para derivar as estruturas eletrônicas de moléculas como Fúor (representado por F subscrito 2). e Oxigênio (representado por O subscrito 2). a partir de princípios quânticos básicos. Essas ideias constituem as bases do que hoje se conhece como Teoria do Orbital Molecular (TOM).



John Lennard-Jones

Esses métodos, e seus desdobramentos subsequentes, constituem a base dos cálculos iniciais feitos atualmente pela Química Quântica. No entanto, é bom destacar que nenhum dos métodos permite uma solução exata dos sistemas, devido à complexidade dos cálculos envolvidos. Mesmo com essa limitação, os cálculos aproximados podem ser desenvolvidos até um ponto em que há excelente concordância entre os resultados obtidos teoricamente e os valores experimentais de grandezas como, por exemplo, a energia de ligação da molécula. Essa concordância obtida entre resultados calculados e experimentais, ao longo dos anos convenceu a comunidade científica da validade da aplicação da Química Quântica na descrição da ligação. Atualmente, embora a realização de cálculos teóricos mais completos esteja restrita aos pesquisadores da área, todas as teorias que explicam a formação dos diferentes tipos de subs-

[Ir para o sumário](#)

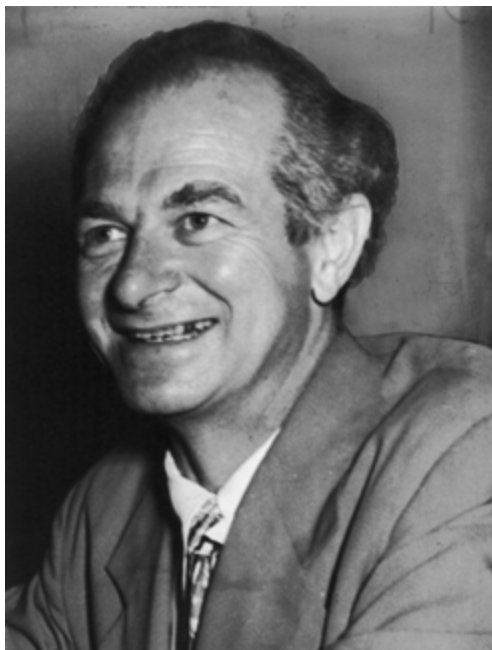
tâncias e ligações químicas levam em seu bojo as ideias da Química Quântica. Por essa razão, a compreensão dos princípios quânticos básicos, e os conceitos deles derivados – descrição probabilística da matéria, densidade eletrônica, orbital atômico, sobreposição de orbitais, combinação linear de orbitais atômicos, Teoria da Ligação de Valência, Teoria do Orbital Molecular – são essenciais à plena compreensão dos conhecimentos sobre ligação química na atualidade.

[Vídeo com audiodescrição](#)

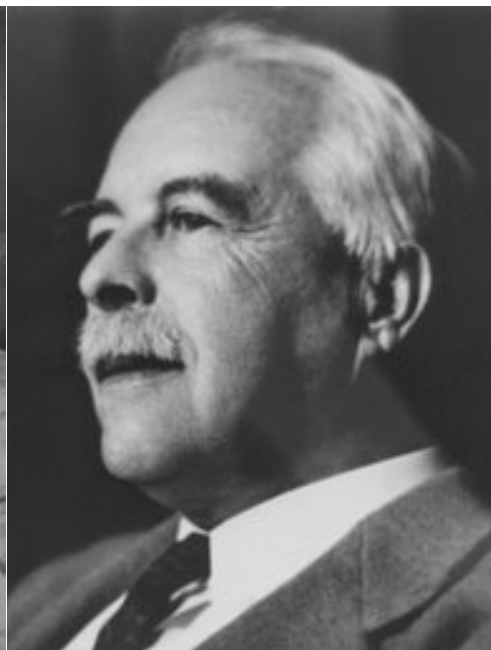
Capítulo 25

A ligação química no contexto do átomo divisível

Como já discutido anteriormente, os trabalhos do químico estadunidense Gilbert Lewis, seguidos dos desenvolvimentos dados por Irving Langmuir e Linus Pauling, resultaram nas bases dos conceitos iniciais para explicar a formação da ligação química. Esses conceitos iniciais estão relacionados às ideias de formação de ligação pelo compartilhamento de pares de elétrons, formando ligações covalentes, ou pela doação/recepção de elétrons, formando cátions e ânions, que interagindo eletrostaticamente formam a ligação iônica, ambas interpretadas à luz da Regra do Octeto. A Regra do Octeto, por sua vez, foi proposta em virtude da inércia química observada para os gases nobres (Desde a década de 1960 conhece-se compostos estáveis formados por gases nobres, como Tetrafluoreto de xenônio (representado por Xe F subscrito 4).), inércia esta associada às configurações eletrônicas de suas camadas de valência, contendo oito elétrons. Devido à sua importância histórica, e sua profunda influência sobre o ensino de Química até os dias de hoje, a Regra do Octeto será abordada no próximo tópico.



Linus Pauling



Gilbert Newton Lewis

25.1 Regra do Octeto: importância histórica e limites de sua utilização

Uma vez associada a estabilidade química dos gases nobres às suas configurações eletrônicas com oito elétrons na camada de valência (com exceção do hélio, que tem dois elétrons em sua camada de valência), foi natural propor-se que os átomos que não tinham essa configuração estável tenderiam a compartilhar, ou doar/receber elétrons, em número suficiente para adquirir essa estabilidade. Essas ideias foram muito úteis para racionalizar a formação de substâncias covalentes como Molécula de Cloro (representado por Cl subscrito 2) e Metano (representado por CH subscrito 4), ou de substâncias iônicas como Cloreto de Sódio (representado por NaCl).

Consideremos o caso da formação de uma substância covalente, por exemplo, o Molécula de Cloro (representado por Cl subscrito 2). O átomo de Cloro (representado por Cl), número atômico 17, tem sete elétrons em sua camada de valência, o que pode ser determinado tanto utilizando a posição do elemento na Tabela Periódica, como pela aplicação das regras de Pauling para a determinação das distribuições eletrônicas dos átomos,

Ir para o sumário

Descrição interpretativa: Dois elétrons na sub-camada s da camada 1, dois elétrons na sub-camada s da camada 2 e cinco elétrons na sub-camada p da camada 2. A camada de Valência é a camada 2, e portanto dois elétrons da sub-camada s, mais, cinco elétrons da sub-camada p igual a sete elétrons de valência. # Descrição literal: um s dois, dois s dois, dois p cinco. Como o átomo de cloro não tem seu octeto completo, essa configuração poderá ser atingida se compartilhar um par de elétrons com outro átomo de cloro, formando a molécula Molécula diatômica formada por um átomo de cloro ligado covalentemente a outro átomo de cloro. (representado por Cl traço Cl). Essa situação é representada a seguir, através dos diagramas de pontos propostos por Lewis, denominados Diagramas ou Fórmulas de Lewis, onde os elétrons são representados por pontos e, sempre que possível, aos pares.



Diagrama de Lewis do átomo de CL

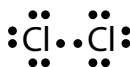
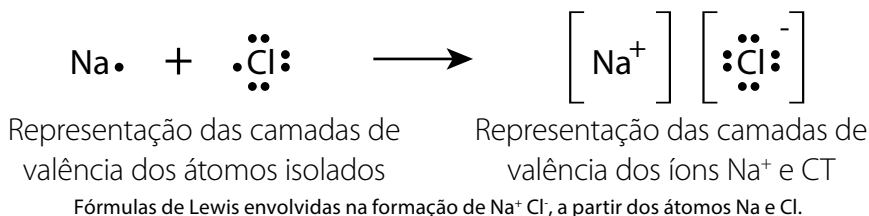


Diagrama de Lewis da molécula de Cl_2

Pelo diagrama pode-se ver que cada átomo de cloro completa seu octeto pelo compartilhamento de um par de elétrons, satisfazendo assim a Regra do Octeto, e formando uma molécula estável Molécula Cloro (representado por Cl subscrito 2).

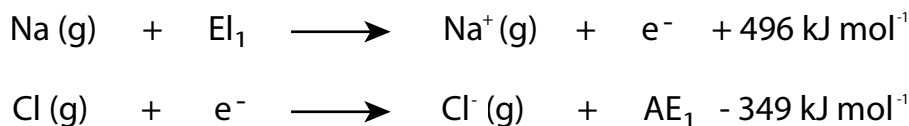
Consideremos agora o caso da formação do Cloreto de sódio (representado por NaCl) sólido, uma substância iônica, à luz da ideia da estabilidade associado ao octeto. Sódio, com número atômico 11, tem em sua camada de valência um elétron a mais que o gás nobre anterior, o neônio. Segundo previsto pela Regra do Octeto, o átomo de sódio pode atingir a configuração eletrônica “estável” do gás nobre anterior, perdendo um elétron da sua camada de valência, formando o cátion Sódio (representado por Na sobrescrito sinal de mais), configuração

Descrição interpretativa: Dois elétrons na sub-camada s da camada 1, dois elétrons na sub-camada s da camada 2 e seis elétrons na sub-camada p da camada 2. A camada de valência é a camada 2, e portanto dois elétrons da sub-camada s + seis elétrons da sub-camada p = oito elétrons de valência. # Descrição literal: um s dois, dois s dois, dois p seis. Cloro, com número atômico 17, tem sete elétrons na sua camada de valência, faltando um elétron para atingir a configuração “estável” do gás nobre próximo, o argônio. O átomo de cloro pode atingir essa configuração estável recebendo o elétron perdido pelo átomo de sódio, formando o ânion Cloreto (representado por Cl)., com a configuração “estável” da camada de valência do gás nobre argônio. O processo é representado no esquema que se segue, utilizando diagramas de pontos de Lewis.



Normalmente, a maioria dos livros didáticos conclui que, nestas circunstâncias, tanto o sódio como o cloro adquiriram “estabilidade associada ao octeto”, pois ao formar íons Na^+ e Cl^- , ambos ficam com oito elétrons em suas camadas de valência. Os íons Na^+ e Cl^- possuem cargas opostas, e como tal se atraem mutuamente por interação eletrostática. Essa atração mantém os íons formando a substância iônica estável cloreto de sódio, representado pela fórmula unitária NaCl .

Será que existe mesmo uma “estabilidade intrínseca” associada ao octeto? Examinemos do ponto de vista energético os processos de formação, no estado gasoso, dos íons Na^+ e Cl^- , a partir dos átomos neutros de Na e Cl , também no estado gasoso. A perda do elétron pelo átomo de sódio no estado gasoso envolve o fornecimento da energia igual à sua primeira energia de ionização. A incorporação do elétron na camada de valência do átomo de cloro no estado gasoso, formando o íon Cl^- gasoso, envolve a primeira energia de afinidade, em que o sinal negativo significa que essa energia é desprendida pelo sistema. O processo global e o balanço energético total são representados no esquema que se segue.



Balanço energético total dos processos = + 147 kJ mol⁻¹

Balanço energético da formação dos íons Na^+ e Cl^- no estado gasoso

Isto significa que para se formar um mol de cada um dos íons no estado gasoso é necessário fornecer 147 Quilojoule por mol (representado por kJ mol sobrescrito menos 1), não havendo, portanto, nenhuma “estabilidade intrínseca” associada à formação dos octetos! Então, porque Cloreto de Sódio (representado por NaCl) sólido é uma substância estável? A resposta está na energia desprendida no processo de interação de 1 mol de cada íon no estado gasoso, formando 1 mol do retículo tridimensional infinito de Cloreto de sódio sólido (representado por NaCl, abre parêntese, s, fecha parêntese), formado por íons de cargas opostas ocupando pontos adjacentes do retículo. A energia envolvida nesse processo, denominada **energia reticular**, é resultado da soma das atrações e repulsões eletrostáticas dos íons que formam o retículo, que resulta numa energia de estabilização global igual a Menos 770 Quilojoule por mol (representado por kJ mol sobrescrito menos 1), o que torna o processo global de formação de Cloreto de sódio sólido (representado por NaCl, abre parêntese, s, fecha parêntese), francamente favorecido. Esses processos são convenientemente estudados pelo uso de ciclos de Born-Haber, já vistos anteriormente e que serão utilizados em tópicos subsequentes.

Outro problema encontrado com a Regra do Octeto é que o número de exceções é grande, talvez maior do que os casos em que ela se aplica perfeitamente. Por exemplo, para os elementos do primeiro período da Tabela Periódica, Hidrogênio (representado por H) e Hélio (representado por He), a configuração estável na realidade envolve dois elétrons, e não oito!

Com relação aos elementos do segundo período da Tabela Periódica, indo de Lítio (representado por Li) a Flúor (representado por F), as substâncias formadas pelos seus elementos do segundo período são os que mais obedecem à Regra do Octeto. Mesmo assim, há exceções em que o octeto não é atingido e, independentemente disto, substâncias estáveis são formadas. É o caso da formação de Dicloreto de Berílio (representado por Cl₂ traço, Be, traço, Cl), com apenas 4 elétrons na camada de valência do Berílio (representado por Be), e do Trifluoreto de Boro (representado por BF₃ subscrito 3), onde há apenas 6 elétrons ao redor do átomo de boro central. Substâncias como o Dicloreto de Berílio (representado por BeCl₂ subscrito 2) e Trifluoreto de Boro (representado por BF₃ subscrito 3) são conhecidas como **hipovalentes**.

Já para os elementos do terceiro período da Tabela Periódica, indo de Sódio (representado por Na) a Cloreto (representado por Cl), há casos em que o mesmo elemento forma substância que obedece à Regra do Octeto e forma também substâncias cujo átomo central tem mais de 8 elétrons ao seu redor. Para esse último tipo de substância diz-se que seu átomo central é **hipervalente**, tendo ocorrido a **expansão**

do seu octeto. Substâncias em que ocorre expansão do octeto nesse período envolvem geralmente os elementos Fósforo (representado por P), S e Cl. Exemplos típicos são as substâncias Tricloreto de Fósforo. (representado por PCl₃ subscrito 3) e Pentacloreto de Fósforo (representado por PCl₅ subscrito 5) formadas entre os elementos Fósforo (representado por P) e Cloro (representado por Cl), com 5 e 7 elétrons na camada de valência, respectivamente. Os diagramas de Lewis para as duas substâncias, em que ambas têm o átomo de P como elemento central, são representadas a seguir.

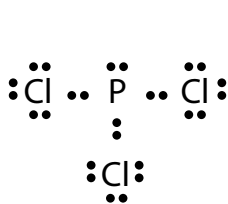


Diagrama de Lewis
da molécula de PCl₃

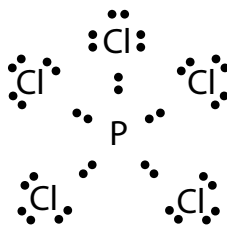


Diagrama de Lewis
da molécula de PCl₅

Estruturas de Lewis das moléculas PCl₃ e PCl₅

No caso da molécula Tricloreto de Fósforo (representado por PCl₃ subscrito 3), verifica-se que tanto o átomo de Fósforo (representado por P) central como os átomos de Cloro (representado por Cl) periféricos têm seus octetos completos, de acordo com a Regra do Octeto. Já a análise do diagrama de Lewis da molécula Pentacloreto de Fósforo (representado por PCl₅ subscrito 5) mostra claramente que os átomos de Cl periféricos têm seus octetos completos, enquanto que o átomo central de P tem 10 elétrons ao seu redor, não obedecendo à Regra do Octeto. O Pentacloreto de Fósforo (representado por PCl₅ subscrito 5) é um exemplo típico de substância hipervalente, na qual ocorre expansão do octeto do átomo de Fósforo (representado por P) central.

Outro problema associado à Regra do Octeto e à ideia de considerar a ligação covalente sempre como consequência da formação de pares de elétrons é explicar moléculas com número ímpar de elétrons na camada de valência, como, por exemplo, Óxido de Nitrogênio (representado por NO) e Dióxido de Nitrogênio (representado por NO₂ subscrito 2). Esse problema, que também é da Teoria de Ligação de Valência, que será vista oportunamente, só é resolvido por teorias como a Teoria do Orbital Molecular, também a ser abordada na próxima parte.

Outro problema mais sério relacionado com a Regra do Octeto está ligado ao modo pelo qual ela é introduzida no Ensino Médio, sendo normalmente apresentada, tanto nos livros didáticos como pela maior parte dos professores, como uma regra geral, com algumas poucas exceções. Esse modo de apresen-

tação do tópico leva o aluno a supor que essa regra é infalível, o que gera um [ref. 18] obstáculo epistemológico praticamente intransponível quando ele se depara com um grande número de substâncias estáveis que não obedecem à Regra do Octeto. Mesmo entre alunos ingressantes em cursos superiores da área de Química, encontra-se grande resistência em substituir a Regra do Octeto por tratamentos mais adequados a cada tipo de ligação.

Se há tantos problemas e exceções envolvidos na aplicação da Regra do Octeto, então se pode perguntar: por que ela ainda é ensinada? A primeira resposta é: pela sua importância histórica na formulação das primeiras ideias da formação da ligação química, como consequência das interações entre os elétrons da camada de valência que formam a substância. A segunda: por sua simplicidade e utilidade na previsão do tipo mais provável de interação química envolvida na formação de um grande número de substâncias covalentes e iônicas. A terceira: é que cálculos teóricos mostram que um número razoável de sistemas químicos que obedecem à Regra do Octeto têm energias de estabilização elevadas.

Entende-se perfeitamente que explicar de modo adequado o quadro mais geral da estabilidade das ligações químicas envolve conhecimentos cuja complexidade está além dos objetivos do Ensino Médio. Por isto, a Regra do Octeto é útil neste nível de ensino, desde que seja apresentada como uma ferramenta útil e simples para prever o tipo mais provável de ligação que ocorrerá em um grande número de interações entre átomos. No entanto, deve ficar claro que, exatamente por simplificar uma situação global complexa, não é infalível. Assim, ela funciona bem para justificar a formação de Molécula de Cloro (representado por Cl subscrito 2). por ligação covalente, e de Cloreto de Sódio (representado por NaCl). por ligação iônica, mas é incapaz de apresentar a formação da ligação química como consequência de um balanço favorável de energia que acompanha o processo de formação dessas ligações, e não à uma suposta “estabilidade intrínseca” simplesmente porque um dado átomo completou seu octeto por compartilhamento ou doação/recepção de elétrons. Para elementos do terceiro período e períodos subsequentes, são formadas tanto substâncias que obedecem à Regra do Octeto, como um grande número de substâncias que não a obedecem, e que não constituem apenas “algumas exceções”, como apresentado na maioria dos livros didáticos.

Vídeo com audiodescrição

Capítulo 26

Ligação química: conceito e tipos

Tendo como base a definição de ligação química adotada pela [ref. 13] Iupac, temos quatro tipos de ligações químicas, a saber: **ligação iônica**, **ligação covalente**, **ligação metálica** e **ligações (ou interações) intermoleculares**. Embora se saiba que as interações existentes em uma substância química real dificilmente se enquadram completamente em um desses tipos idealizados de ligação, iniciaremos nossas discussões considerando sistemas ideais. Posteriormente, serão introduzidas correções que admitam, por exemplo, a existência de algum grau de caráter iônico em uma ligação considerada inicialmente como puramente covalente, e vice-versa, e as consequências nas propriedades observadas para as substâncias reais.

Para iniciar nossas discussões, apresentaremos as características gerais dos quatro tipos de ligações químicas ideais no tocante à natureza das entidades responsáveis pela sua formação e à intensidade e direcionalidade das interações envolvidas na formação de cada tipo de ligação.

26.1. Características gerais das ligações químicas: ligação covalente

A ligação covalente é uma forma de ligação química caracterizada pelo compartilhamento de pares de elétrons entre os átomos que a formam. Como resultado do compartilhamento dos pares eletrônicos, a ligação é **direcional**, estando o par de elétrons localizado na região entre os átomos envolvidos. Como resultado do balanço entre as forças de atração (elétrons-núcleos) e as de

repulsão (elétron-elétron e núcleo-núcleo) resultam energias de estabilização elevadas para as interações entre os átomos unidos por esse tipo de ligação.

Há basicamente dois tipos de substâncias unidas por ligações covalentes: (1) moléculas isoladas e (2) estruturas macromoleculares.

As substâncias covalentes do tipo (1) podem existir como espécies isoladas, com composição e geometrias definidas. Como exemplo, pode-se citar as moléculas de Metano (representado por CH subscripto 4), Água (representado por H2O), Cloreto de hidrogênio (representado por HCl). As moléculas isoladas têm ligações internas fortes entre os átomos que a formam, como se pode ver pelo caso da molécula de Metano (representado por CH subscripto 4), cuja energia de ligação média (energia média necessária para quebrar uma ligação Carbono-Hidrogênio (representado por C traço H)) é igual a Quilojoule por mol! No entanto, as interações entre moléculas de Metano (representado por CH subscripto 4) adjacentes são fracas, da ordem de no máximo Quilojoule por mol, o que explica os baixos pontos de ebulição e fusão dessa substância (deve ficar claro que ao fundir ou vaporizar a substância Metano (representado por CH subscripto 4) são rompidas apenas as interações fracas entre moléculas adjacentes, e não as ligações covalentes internas fortes). Como consequência, essas substâncias ou são gasosas, como Cloreto de Hidrogênio (representado por HCl), Dióxido de Carbono (representado por CO subscripto 2), e Metano (representado por CH subscripto 4) ou são líquidos com baixos pontos de ebulição, como o éter e o etanol (Ponto de ebulição (representado por PE, sinal de igual, 35 graus Celsius e 78 graus Celsius), respectivamente), e de fusão, como o Iodo (representado por I subscripto 2), e Dióxido de Carbono (representado por CO subscripto 2) sólidos. As interações existentes entre moléculas isoladas em fase condensada (estado líquido ou sólido) serão estudadas futuramente, no item interações intermoleculares.

As substâncias covalentes do tipo (2) formam redes moleculares gigantes, podendo se apresentar como camadas (por exemplo, o grafite), ou retículos tridimensionais infinitos (por exemplo, diamante, silício metálico, dióxido de silício). Nesse tipo de substância não há moléculas individuais, e o cristal como um todo pode ser considerado como uma macromolécula, em que cada ponto da estrutura é ocupado por um átomo neutro. As fórmulas unitárias desse tipo de substância apenas indicam a relação entre os átomos componentes da estrutura, não existindo como unidade isolada. Um exemplo típico é o quartzo, que forma um retículo molecular gigante, tendo uma unidade Dióxido de Silício (representado por SiO subscripto 2) ligada por ligação covalente em cada ponto do retículo que, no entanto, não existe como unidade isolada. Em decorrência dos elétrons das camadas de valência dos átomos que formam o retículo serem utilizados na formação

do retículo gigante, essas substâncias são bons isolantes elétricos, uma vez que não há elétrons livres para conduzir a corrente elétrica. Mesmo quando fundidos, substâncias deste tipo continuam não conduzindo corrente elétrica, pois os retículos são formados por átomos neutros. O elevado número de ligações covalentes fortes entre as unidades que formam o retículo faz com que essas substâncias sejam duras e tenham elevados pontos de fusão. Uma exceção desse comportamento geral é o do grafite, decorrente de particularidades de sua estrutura, que será vista em tópico posterior.

Do que foi dito até o momento sobre ligações e substâncias do tipo covalente, é importante apontar que generalizações contidas em muitos livros didáticos sobre esses conteúdos apresentam muitos erros conceituais, especialmente no tocante às forças das ligações covalentes e às propriedades físicas dessas substâncias. Geralmente, a ligação covalente é classificada como fraca nesses textos, pelo fato de substâncias como

Metano (representado por CH subscrito 4), Iodo (representado por I subscrito 2) e Oxigênio (representado por O subscrito 2),

que podem se apresentar como entidades isoladas, terem baixos pontos de fusão e ebulição. É conveniente ressaltar de novo que quando essas substâncias passam do estado sólido para o líquido, o que está sendo rompido são as interações intermoleculares (entre moléculas diferentes) e não as interações intramoleculares (as ligações químicas covalentes internas, responsáveis pela grande estabilidade destas moléculas isoladas). Já no caso de retículos covalentes gigantes, como já citado no caso de diamante e outros, a mudança do estado sólido para o líquido no processo de fusão envolve a quebra de um número enorme de ligações covalentes fortes, o que torna o ponto de fusão de uma substância desse tipo extremamente elevado.

26.2. Características gerais das ligações químicas: ligação iônica

A ligação iônica é uma ligação química formada pela interação eletrostática entre íons de cargas opostas, que se alternam num retículo tridimensional infinito formando a estrutura cristalina do sólido. No modelo iônico ideal, as cargas ocupando os pontos do retículo seriam “pontos de cargas”, sem dimensões, o que não é exatamente o que ocorre em casos reais. Como resultado do fato da estrutura ser mantida por interações eletrostáticas, a ligação é **onidire-**

cional, isto é, a interação de um íon com outro depende apenas da distância entre eles, sendo igual em todas as posições à igual distância de um dado íon tomado como referência. A estrutura tridimensional que forma um composto desse tipo é estabilizada pelas interações totais de atração e repulsão entre os íons que se alternam na estrutura, o que resulta numa grande energia global de estabilização da estrutura conhecida como **energia reticular**. Esse assunto será tratado com maiores detalhes em outros tópicos deste livro. Em consequência da elevada energia de estabilização de um retículo de uma substância, sólidos desse tipo apresentam pontos de fusão elevados. Convém destacar que fundir um sólido iônico significa romper o retículo iônico, o que exige energias elevadas, explicando os elevados pontos de fusão encontrados para essas substâncias. Como exemplo típico de compostos que se aproximam da descrição do modelo de substâncias iônicas temos o Cloreto de sódio (representado por NaCl) e o Fluoreto de cálcio (representado por CaF₂ subscripto 2), cujos pontos de fusão são iguais à 801 Graus Celsius e 1418 Graus Celsius, respectivamente.

Examinemos com mais cuidado o conhecido sal de cozinha, de fórmula mínima Cloreto de Sódio (representado por NaCl). Como a substância na realidade é um retículo tridimensional infinito, sua fórmula mínima representa apenas a relação existente entre os dois tipos de íons presentes na estrutura, necessários para a preservação da eletro-neutralidade da substância, não existindo entidade isolada com essa composição.

No estado sólido, uma substância iônica tem condutividade elétrica baixa, sendo um isolante. Esse fato é interpretado como consequência dos íons estarem presos nos pontos do retículo, não sendo capazes de deslocarem e conduzirem a corrente elétrica. Quando fundida, passa a conduzir corrente elétrica, pois os íons que se acredita já existirem na estrutura são liberados, podendo atuar na condução da corrente elétrica através de um fenômeno conhecido como condução iônica. Nesse tipo de condução elétrica, os íons liberados na massa fundida se deslocam em direção aos polos de sinal opostos da fonte externa de corrente elétrica aplicada ao sistema.

26.3. Características gerais das ligações químicas: ligação metálica

A característica mais marcante dos metais é que são bons condutores elétricos, tanto no estado sólido como no líquido. Assim, é esperado que tais

substâncias tenham em sua estrutura “elétrons livres” que possam se movimentar quando ligados a uma fonte externa de energia elétrica. Acredita-se que a ligação metálica seja resultante da interação eletromagnética entre elétrons deslocalizados, denominados elétrons de condução, e um retículo tridimensional infinito formado pelos “caroços” dos átomos do metal (por “caroço”, compreende-se o núcleo do átomo + os elétrons da configuração fechada, isto é, todos os elétrons, exceto os da camada de valência do átomo). O “caroço” do átomo, tendo configuração eletrônica de camada fechada, tem a simetria de uma esfera. A estrutura metálica pode ser racionalizada então como decorrente do empacotamento de esferas semelhantes, de modo que a ocupação do espaço seja o mais eficiente possível. Os elétrons da camada de valência dos átomos que formam a estrutura metálica estão deslocalizados por todo o retículo, constituindo o que é denominado às vezes de “mar de elétrons”. Esse tipo de ligação é de natureza coletiva, e não existe uma entidade isolada característica de um metal.

Esse modelo, além de explicar a condutividade elétrica e térmica dos metais, na qual os elétrons são responsáveis pela condução da energia elétrica e térmica, respectivamente, explica também propriedades como: pontos de fusão e ebulição geralmente elevados, a maleabilidade, a ductilidade, o brilho metálico, dentre outras.

A maleabilidade (capacidade dos metais serem laminados por martelamento ou pressão, sem sofrerem ruptura) e a ductilidade (capacidade dos metais serem transformados em fios, sem ruptura) são propriedades facilmente explicadas considerando uma estrutura formada por empilhamento de um número muito grande de esferas idênticas. Nesse tipo de estrutura, em que as esferas formam planos de esferas iguais facilmente deslizáveis um sobre o outro, e uma nuvem eletrônica que rapidamente se adapta às modificações impostas ao metal, as propriedades de maleabilidade e ductilidade são facilmente explicadas. O brilho metálico, por sua vez, também pode ser explicado de maneira fácil através da interação da radiação luminosa com os elétrons deslocalizados da superfície metálica, envolvendo a absorção e reemissão da radiação incidente, o que resulta no brilho metálico prateado ou acinzentado, típicos de superfícies metálicas limpas. Quando parte da radiação incidente da região visível

do espectro eletromagnético é absorvida pelos elétrons da superfície, o metal pode apresentar cor, como é o caso do cobre e do ouro.

Quanto aos pontos de fusão e ebulição dos metais, de uma maneira geral são elevados, o que reflete a grande força de atração decorrente da interação entre os átomos nas estruturas metálicas. Exemplos típicos dessa generalização são os metais ferro e tungstênio, cujos pontos de fusão são iguais a 1538°C ^{Graus Celsius} e 3422°C , respectivamente. Já mercúrio, gálio e sódio, com pontos de fusão iguais a -39°C ^{Graus Celsius}, 30°C ^{Graus Celsius} e 98°C ^{Graus Celsius}, respectivamente, fogem da generalização. Na realidade, os pontos de fusão dos metais são dependentes do número de elétrons disponíveis em suas camadas de valência para a formação da nuvem eletrônica deslocalizada, e da eficiência do empacotamento dos átomos que formam a estrutura metálica. O que todos os metais têm em comum, independentemente dos seus pontos de fusão e ebulição se enquadrarem ou não na generalização, é o fato de serem bons condutores de eletricidade, tanto no estado sólido como no estado líquido.

Maiores detalhes sobre as estruturas metálicas e teoria da ligação metálica serão abordados em outro capítulo deste livro.

26.4. Características gerais das ligações químicas: ligações (ou interações) intermoleculares

É o tipo de interação que pode ser formada entre duas ou mais moléculas, íons ou átomos, que de outro modo não estariam associadas. São esses tipos de interações que são responsáveis pela manutenção de substâncias formadas por átomos ou moléculas isoladas em suas fases condensadas, no estado sólido ou líquido. Torna-se mais fácil visualizar esse tipo de ligação através de um exemplo concreto. Consideremos o iodo sólido, que é um sólido escuro, que sublima espontaneamente à temperatura e pressão ambientes. Quando aquecido, passa diretamente para o estado gasoso, que é constituído essencialmente por moléculas isoladas de iodo (representado por I subscrito 2), estabilizadas por interações covalentes iodo-iodo (representado por I traço de ligação I) fortes. Ao se resfriar o sistema, o iodo forma novamente o iodo sólido. Como esse sólido é estabilizado, já que cada átomo de iodo tem capacidade de compartilhar apenas um elétron com seu vizinho, formando um par de elétrons

que é responsável pela formação da ligação covalente forte existente em cada unidade iodo (representado por I subscrito 2)? O sólido formado é mantido por uma ligação intermolecular, conhecida como **força de dispersão de London**, a ligação intermolecular mais fraca existente. A explicação do surgimento dessa força adicional está relacionada com a natureza da nuvem eletrônica existente entre os átomos de I que formam a molécula iodo (representado por I subscrito 2). Se essa nuvem eletrônica fosse sempre estática, os centros de carga positivo e negativo estariam localizados sobre o ponto médio da ligação da molécula, e a molécula seria sempre apolar. Como a nuvem eletrônica está em constante movimento, estarão sempre ocorrendo situações em que a uniformidade da distribuição eletrônica ao redor dos átomos que formam a molécula será rompida, e os centros de carga positivos e negativos não mais coincidem – será gerado um **dipolo instantâneo** na molécula, no qual ocorrerá um desbalanço instantâneo na distribuição das cargas elétricas da molécula. Esse dipolo instantâneo induzirá uma assimetria na distribuição eletrônica de uma molécula vizinha, gerando um **dipolo induzido**. O dipolo instantâneo e o dipolo induzido poderão interagir através de forças fracas, que quando a temperatura é elevada são insuficientes para estabilizar a estrutura do sólido. Quando a temperatura diminui, a energia da agitação térmica média das moléculas diminui, e as forças intermoleculares podem levar à formação de fases condensadas, como líquidos ou sólidos. No caso particular do iodo sólido, as interações dipolo instantâneo-dipolo induzido levam à formação de um sólido com baixíssimo ponto de fusão e facilmente sublimável. Na formação do retículo do iodo (representado por I subscrito 2) sólido, cada um dos seus pontos será ocupado por uma molécula de iodo (representado por I subscrito 2).

É importante enfatizar novamente nesse caso particular que quando as moléculas de iodo (representado por I subscrito 2) passam para o estado gasoso são rompidas apenas as ligações intermoleculares fracas que mantém o sólido, e não ligações covalentes fortes iodo-iodo (representado por I traço de ligação I), responsáveis pela formação da molécula isolada estável iodo (representado por I subscrito 2).

Há outros tipos de ligações intermoleculares mais intensas que a do tipo discutido anteriormente, sendo uma das mais importantes a **ligação hidrogênio**. No caso específico da ligação hidrogênio, esse tipo de ligação desempenha importante papel em fenômenos relacionados com a vida, como o ponto

[Ir para o sumário](#)

de ebulição e densidade da água e manutenção de estruturas biológicas como proteínas e DNA! Estes e outros aspectos das ligações intermoleculares serão abordados em outro capítulo.

No quadro a seguir são apresentadas substâncias típicas formadas pelos diferentes tipos de ligações químicas, seus pontos de fusão, condutividade elétrica nos estados sólido e fundido, tipo de entidade presentes nos pontos reticulares dos sólidos e direcionalidade das interações.

Resumo de substâncias representativas de cada tipo de ligação e suas características e propriedades principais

Substância	Fórmula	Ponto de fusão (°C)	Conduz corrente elétrica no:		Entidade nos pontos do retículo do sólido	Tipo de ligação no estado sólido	Direcionalidade das interações*
			estado sólido	estado líquido			
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	-114	Não	Não	Molécula	Intermolecular	N. D.
Cloro	Cl ₂	-102	Não	Não	Molécula	Intermolecular	N. D.
Água	H ₂ O	0	Não	Não	Molécula	Intermolecular	N. D.
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	80	Não	Não	Molécula	Intermolecular	N. D.
Iodo	I ₂	114	Não	Não	Molécula	Intermolecular	N. D.
Fluoreto de lítio	LiF	858	Não	Sim	Íons	Iônica	Onidirecional
Cloreto de lítio	LiCl	610	Não	Sim	Íons	Iônica	Onidirecional
Brometo de potássio	KBr	734	Não	Sim	Íons	Iônica	Onidirecional
Cloreto de cálcio	CaCl ₂	775	Não	Sim	Íons	Iônica	Onidirecional
Cloreto de sódio	NaCl	801	Não	Sim	Íons	Iônica	Onidirecional
Sódio	Na	30	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Prata	Ag	962	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Ouro	Au	1.064	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Ferro	Fe	1.538	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Platina	Pt	1.768	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Tungstênio	W	3.422	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Diamante	C	>1700	Não	Não	Átomo	Rede covalente gigante	Direcional e localizada
Dióxido de silício	SiO ₂	1.650	Não	Não	Unidades de SiO ₄	Rede covalente gigante	Direcional e localizada

* N. D.: Não Direcional. Direcional: com direção fixa no espaço. Onidirecional: igual em todas as direções, dependendo apenas da distância que separa as entidades. Localizada: entre duas entidades adjacentes na estrutura. Deslocalizada: que pode se deslocar por toda a estrutura.

Fonte dos dados de ponto de fusão: Lide (2009).

Quadro elaborado pelos autores do texto.

Vídeo com audiodescrição

Capítulo 27

Ligação covalente em entidades isoladas

Vamos agora abordar algumas questões sobre ligação covalente em entidades isoladas.

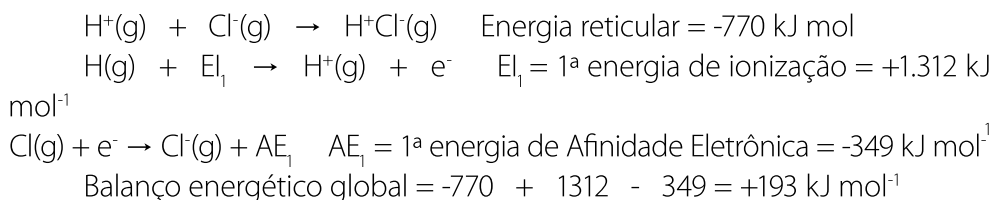
27.1 Ligação covalente *versus* iônica – o caso do Cloreto de Sódio (representado por NaCl) e do Cloreto de Hidrogênio (representado por HCl)

Quando a formação do sólido iônico Cloreto de Sódio sólido (representado por NaCl, subscrito abre parêntese, s, fecha parêntese) a partir de Cátion Sódio, no estado gasoso (representado por Na sobscrito mais, subscrito abre parêntese, g, fecha parêntese) e Ânion Cloreto no estado gasoso (representado por Cl subscrito menos, subscrito abre parêntese, g, fecha parêntese) foi discutida em termos energéticos no item 25.1, ficou evidente que a estabilidade da substância se deve principalmente à energia reticular resultante das interações eletrostáticas entre os íons de cargas opostas no retículo iônico. Para o caso específico do Cloreto de Sódio (representado por NaCl), sua energia reticular é igual a

Menos 770 Quilojoule por mol.

Suponhamos por um momento que, ao substituírmos o cátion Sódio por Hidrogênio (representado por Na sobscrito sinal de mais, por H sobscrito sinal de mais), seria formada a substância iônica Cloreto de hidrogênio (representado por HCl), no estado sólido. Se isto ocorrer, é razoável supor que a energia reticular do suposto sólido iônico Cloreto de hidrogênio (representado por HCl), que seria formado fosse aproximadamente igual à do Cloreto de Sódio (representado por NaCl), pois teríamos uma interação entre íons de cargas Mais 1 e menos 1 em ambos os retículos, com raios iônicos aproximadamente iguais. Como no caso do Cloreto de Sódio (representado por NaCl), vamos fazer o balanço energético para o suposto processo de formação do Cloreto de Hidrogênio sólido (representado por HC, subscrito abre parêntese, s, fecha parêntese), segundo a equação:

Balanco energético da formação do suposto composto iônico H^+Cl^-



Neste caso, apesar do valor grande da energia reticular que seria envolvida no suposto processo de formação do sólido iônico, a primeira energia de ionização de Átomo de Hidrogênio no estado gasoso (representado por H, sobrescrito abre parêntese, g, fecha parêntese) é tão elevada que o balanço energético é desfavorável à formação da substância Cloreto de Hidrogênio (representado por HCl), que seria estabilizada pelo retículo iônico formado por íons Hidrogênio e Cloreto (representado por H sobrescrito sinal mais e Cl sobrescrito sinal de menos). *A conclusão óbvia é que a formação de HCl não pode ser explicada em termos de interação iônica entre* Cátion Hidrogênio (representado por H sobrescrito sinal de mais) e Ânion Cloreto (representado por Cl sobrescrito sinal de menos).

Como então se justifica a estabilidade da substância Cloreto de Hidrogênio (representado por HCl)? A resposta é que a formação da substância ocorre pelo **compartilhamento de um par de elétrons** entre os átomos Hidrogênio e Cloro (representado por H e Cl), formando uma **ligação covalente**, segundo o esquema que se segue.

Camadas de valências dos átomos isolados



Compartilhamento de um par de elétrons, formando a molécula HCl



Diagramas de Lewis dos átomos H e Cl e da molécula HCl

Com a formação do par de elétrons, tanto Hidrogênio como Cloro (representado por H e Cl). atingem suas capacidades máximas de elétrons permitidas pelos períodos da Tabela Periódica em que se situam, 2 e 8, respectivamente. As razões para a estabilização da interação através do compartilhamento de um par de elétrons pelos átomos de Hidrogênio e Cloro (representado por H e Cl). serão discutidas no próximo capítulo (item 28.1), assim como a contribuição de componente iônica na ligação originalmente considerada como puramente covalente, em virtude dos diferentes valores das [\[ref. 4\]](#) eletronegatividades desses elementos.

27.2. Geometria de moléculas isoladas: Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (

Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (representado por TRPECV))

Uma vez que se sabe que uma substância é formada por ligações predominantemente covalentes, e que existe como entidade isolada, constituindo uma [\[ref. 16\]](#) molécula, é possível fazer previsões sobre a geometria ao redor do átomo central da molécula através da aplicação de um conjunto de regras empíricas simples. Esse conjunto de regras é conhecido pelo nome de **Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência** (Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (representado por TRPECV)). Embora não constituam uma teoria no verdadeiro sentido da palavra, essas regras permitem fazer previsões surpreendentes sobre a geometria aproximada de moléculas isoladas a partir de ideias intuitivas simples! A sequência se inicia com a montagem dos diagramas de pontos de Lewis para a molécula, e a aplicação da ideia intuitiva de que os pares de elétrons ao redor do átomo central da molécula, como centros de cargas negativas que são, tendem a se repelir e se orientar no espaço de modo a minimizar as repulsões eletrostáticas entre eles.

As regras para determinar a geometria de uma molécula pela Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (representado por TRPECV) envolvem as seguintes etapas, que ficam mais fáceis de serem compreendidas aplicando para um caso concreto, como, por exemplo, a molécula isolada Tricloreto de Fósforo (representado por PCl₃ subscrito 3). Este não é um dos casos mais simples, mas tem a vantagem de envolver a aplicação da maior parte das regras envolvidas no procedimento.

Montagem do diagrama de Lewis da molécula:

(1) Determine o número de elétrons na camada de valência de cada átomo que forma a molécula. Esse número pode ser determinado através da aplicação das regras para se obter as configurações eletrônicas dos átomos em seu estado fundamental, ou através de suas posições na Tabela Periódica. No caso em questão, cada átomo de Fósforo (representado por P) e Cloro (representado por Cl), ambos do terceiro período da Tabela Periódica, tem 5 e 7 elétrons em suas camadas de valência, respectivamente.

(2) Some os elétrons presentes contidos nas camadas de valência de todos os átomos que compõem a molécula. Para o Tricloreto de Fósforo (representado por PCI subscrito 3), teremos um total de 26 elétrons, 5 do único átomo de Fósforo (representado por P), e 21 dos 3 átomos de Cloro (representado por Cl). (3 vezes 7, igual a 21).

(3) Como não vamos nos restringir a aplicar as regras dadas somente às moléculas que obedecem à Regra do Octeto, usaremos a ideia de *capacidade máxima de elétrons que um elemento pode acomodar em sua camada de valência, em vez da Regra do Octeto*. Esse número é determinado pela relação empírica proposta por Niels Bohr, 2, abre parêntese, n, fecha parêntese, sobrescrito 2, em que n é o número do grupo da Tabela Periódica a que pertence um átomo. No caso específico dos átomos que formam a molécula Tricloreto de Fósforo (representado por PCI subscrito 3) temos:

- para Fósforo (representado por P) e Cloro (representado por Cl), n igual a 3. $\Rightarrow$ número máximo de elétrons que podem ser acomodados ao redor de cada átomo $\Rightarrow$ igual a 2, abre parêntese, 3, fecha parêntese, sobrescrito 2, igual a 18.

(4) Quando a molécula for formada por mais de um tipo de átomo, se houver um átomo que seja o único de sua espécie, ele será colocado no centro da estrutura. No caso presente, esse átomo é o de Fósforo (representado por P). Os átomos restantes serão colocados ao redor do átomo central.

Observação: como o átomo de Hidrogênio (representado por H) só pode formar um único par de elétrons e, portanto, só uma ligação, ele **jamaiz** poderá ocupar a posição central numa molécula em que ele apareça.

Para o caso do Tricloreto de Fósforo (representado por PCI subscrito 3), o resultado seria



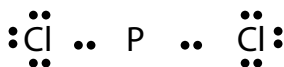
Primeira etapa da aplicação dos procedimentos da TRPECV para a molécula PCl_3 – Arranjo do átomo central P e os átomos periféricos Cl

(5) Distribua os elétrons das camadas de valências dos átomos aos pares, um entre cada par de átomos adjacentes. No caso do PCl_3 teríamos a seguinte situação:



Segunda etapa da aplicação dos procedimentos da TRPECV para a molécula PCl_3 – Atribuição de um par de elétrons entre cada par de átomos adjacentes P – Cl

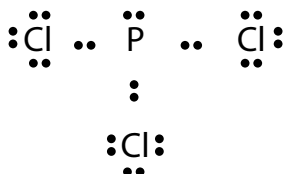
(6) Distribua os elétrons restantes, aos pares, ao redor de cada átomo periférico (no caso, os átomos de Cloro (representado por Cl).) até completar seus octetos. A situação para o Tricloreto de Fósforo (representado por PCl subscrito 3). é representada a seguir.



Terceira etapa da aplicação dos procedimentos da TRPECV para a molécula PCl_3 – Atribuição de pares de elétrons para cada átomo de Cl periférico, até completar seus octetos

(7) Some todos os elétrons colocados na estrutura. Caso ainda sobre elétrons do total existente nas camadas de valências dos átomos da molécula eles devem ser colocados aos pares ao redor do átomo central. Nesse estágio, no caso da molécula de Tricloreto de Fósforo (representado por PCl subscrito 3)., já foram utilizados 24 elétrons, sobrando ainda 2 não utilizados. Esses elétrons são colocados como um par, ao redor

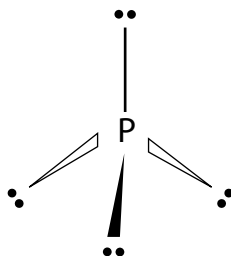
do átomo central de Fósforo (representado por P), resultando no diagrama de pontos de Lewis representado a seguir.



Quarta etapa da aplicação dos procedimentos da TRPECV para a molécula PCl_3 – Atribuição de par de elétrons ao átomo central P, caso a soma dos elétrons da etapa anterior tenha sido inferior ao número total de elétrons das camadas de valência dos átomos que formam a molécula

(8) Conte todos os pares de elétrons existentes ao redor do átomo de P central, tanto os que estão compartilhados entre dois átomos adjacentes, denominados **pares compartilhados**, como os eventualmente presentes ao redor do átomo central, não compartilhados com outros átomos, denominados **pares isolados**. O total obtido na soma é denominado de **número de pares de elétrons estericamente ativos (npea)**, significando o número total de pares eletrônicos ao redor do átomo central, que tenderão a adotar a geometria espacial que proporcione o maior afastamento possível entre os pares eletrônicos de modo a minimizar a repulsão entre eles.

No caso do Tricloreto de Fósforo (representado por PCl_3), há 3 pares eletrônicos compartilhados ao redor do átomo de Fósforo (representado por P), cada um correspondente a uma ligação covalente /, e 1 par isolado ao redor do átomo central de Fósforo (representado por P), com um Número de pares de elétrons estericamente ativos igual a 4 (representado pela sigla npea sinal de igual a 4). A geometria dos pares eletrônicos ao redor do átomo central que garante o máximo afastamento de 4 pares de elétrons é a de um **tetraedro**, com o átomo de fósforo em seu centro e os 4 pares eletrônicos ocupando os vértices de um tetraedro, representado a seguir.



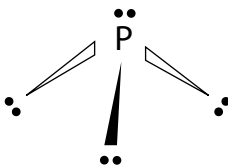
- Par eletrônico no plano da folha
- ▬ Par eletrônico saindo do plano da folha
- ▬ Par eletrônico atrás do plano da folha

Quinta etapa da aplicação dos procedimentos da TRPECV para a molécula PCl_3 – Determinação do número total de pares de elétrons estericamente ativos ao redor do átomo central P, e proposição da estrutura geométrica regular formada pelos pares eletrônicos ao redor do átomo central P

O tetraedro é um sólido geométrico altamente simétrico, com todas as faces e as arestas iguais, com ângulos Hidrogênio – Carbono – Hidrogênio (representado por H traço de ligação C traço de ligação H). também todos iguais, com valor de $109^\circ 28'$. Essa previsão, obtida pela aplicação de regras tão simples, é verificada para todos os compostos de carbono unidos por uma única ligação, constituindo o que se conhece como carbono tetraédrico.

(9) Determine a geometria molecular a partir da geometria dos pares de elétrons. Se todos os pares eletrônicos ao redor do átomo central forem compartilhados, a geometria molecular será a mesma que a dos pares eletrônicos. Caso haja a presença de pares isolados ao redor do átomo central, obviamente a geometria molecular será diferente da geometria dos pares de elétrons. No caso de PCl_3 , embora a geometria molecular seja derivada da geometria dos pares, deve ser analisado o número de pares de elétrons isolados presentes.

Apliquemos a regra 9 para a molécula Tricloreto de Fósforo (representado PCl_3 subscrito 3).. A geometria molecular resultante será a de uma pirâmide de base triangular (forma de pirâmide trigonal), com o átomo de Fósforo (representado por P). em um de seus vértices, o par isolado sobre o átomo central de Fósforo (representado por P). ocupando um dos vértices do tetraedro formados pelos pares eletrônicos, e os outros 3 vértices do tetraedro original ocupados por átomos de Cloro (representado por Cl).. A geometria resultante é mostrada a seguir. Para maior clareza, foram representados apenas os pares eletrônicos ao redor do átomo central de Fósforo (representado por P).



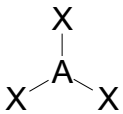
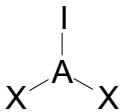
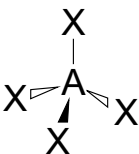
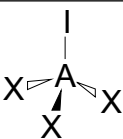
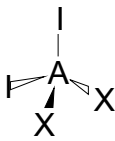
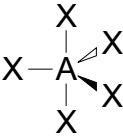
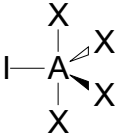
Geometria de pirâmide trigonal

Sexta etapa da aplicação dos procedimentos da TRPECV para a molécula PCl_3 – Proposição da estrutura molecular para a molécula de PCl_3 . No presente caso, a geometria molecular, embora derivada do tetraedro proposto para os pares eletrônicos ao redor do átomo central P, será de uma pirâmide trigonal, pois um dos pares eletrônicos é isolado

E quanto aos ângulos Cloro-Fósforo-Cloro (representado por Cl traço de ligação P traço de ligação Cl), sendo derivados do tetraedro, serão iguais a 109 graus e 28 minutos o valor previsto para o tetraedro regular, do qual a pirâmide trigonal é derivada? A resposta é **não**, pois a direção ocupada pelo par isolado é diferente das outras ocupadas pelos pares compartilhados. Como o par isolado se projeta mais no espaço que o par compartilhado, espera-se que o efeito de repulsão do isolado seja maior que o dos pares compartilhados. Se isto for verdade, essa maior repulsão deve forçar um maior afastamento dos pares compartilhados, fazendo com que sejam previstos valores **menores** que 109 graus e 28 minutos para os ângulos Cloro-Fósforo-Cloro (representado por Cl traço de ligação P traço de ligação Cl). Medidas experimentais no estado gasoso pelas técnicas adequadas indicam um valor de Cem graus para os ângulos Cl – P – Cl, em excelente concordância com as previsões qualitativas feitas pela Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (representado por TRPECV). Outra medida experimental que apoia fortemente a geometria prevista pela teoria é que a molécula Tricloreto de Fósforo (representado por PCl subscrito 3) apresenta polaridade, devido às diferenças de eletronegatividades entre Fósforo (representado por P) e Cloro (representado por Cl) e à geometria de pirâmide trigonal. Caso a molécula fosse triangular plana, geometria que muito frequentemente é erroneamente proposta pelos alunos, por ignorarem o efeito do par isolado, a molécula seria apolar, o que está em discordância com os resultados experimentais.

Com base na aplicação das regras da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (representado por TRPECV), foi montado quadro que se segue com as geometrias das moléculas de fórmula geral AX_nI_m , onde **A** é o átomo central da molécula, **X** representa um átomo ligados ao átomo central por pares de elétrons compartilhados, **n** sendo o seu número, **I** representa os pares isolados de elétrons, com **m** sendo seu número.

Geometrias moleculares possíveis para espécies com até seis pares de elétrons estericamente ativos ($npea$)(X + I, onde X representa os pares eletrônicos compartilhados e I os pares isolados) ao redor de um átomo central A

Tipo da molécula	Geometria dos pares eletrônicos	Ângulo X – A – X	Geometria molecular	Exemplo
AX_2	X – A – X	180°	Linear	$O = C = O$
AX_3		120°	Trigonal plana	$BF_3, COCl_2$
AX_2I		$<120^\circ$	Forma de V	SO_2, O_3
AX_4		$109^\circ 28'$	Tetraedro	CH_4, CH_3Cl
AX_3I		$<109^\circ 28'$	Pirâmide trigonal	NH_3, PCl_3
AX_2I_2		$<109^\circ 28'$	Forma de V	H_2O
AX_5		90° entre o eixo e o plano; 120° no plano	Bipirâmide trigonal (duas pirâmides triangulares opostas pelas bases)	PCl_5
AX_4I		No eixo $<180^\circ$; no plano $<120^\circ$	Forma de gangorra distorcida	SF_4

AX_3I_2		$<90^\circ$	Forma de T distorcido	ClF_3
AX_2I_3		180°	Linear	I_3^- , XeF_2
AX_6		90°	Octaedro (bipirâmide de base quadrada, opostas pelas bases)	SF_6
AX_5I		90°	Pirâmide de base quadrada	IF_5
AX_4I_2		90°	Quadrado planar	XeF_4

Fonte: Elaborado pelos autores.

Observação: as formas geométricas perfeitas, para as geometrias AX_2 , AX_3 , AX_4 , AX_5 , AX_6 , podem ser facilmente visualizadas utilizando-se balões de borracha cheios de ar, todos de mesmo tamanho. Para facilitar a tarefa, amarre os balões cheios usando os próprios bicos, formando pares. O procedimento está detalhado no box a seguir.

Como representar a geometria das moléculas usando os balões de festa

Luiz Antonio Andrade de Oliveira

Camila Silveira da Silva

Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira

Apresentamos a seguir um esquema passo a passo de como representar a geometria octaédrica utilizando balões de festa. O procedimento pode ser repetido para qualquer outra geometria, adequando apenas o número de balões.

- **Primeiro passo:** encha as bexigas. A quantidade de bexigas depende do tipo de geometria que você quer apresentar a seus alunos. Por exemplo, se for apresentar a geometria linear, duas bexigas são suficientes, se for apresentar a geometria trigonal, três bexigas devem ser utilizadas e assim por diante.
- **Segundo passo:** coloque uma bexiga de frente para a outra, conforme mostra a imagem.



- **Terceiro passo:** amarre um balão no outro.



- **Quarto passo:** repita o procedimento para mais dois pares de balões.



- **Quinto passo:** coloque um par de balões sobre o outro, de modo a formar uma cruz.



- **Sexto passo:** gire um par de bexigas até ele ficar bem preso sobre o outro par.



- **Sétimo passo:** repita o procedimento com mais dois pares de balões. O resultado deve ser como as imagens apresentadas a seguir.



[Ir para o sumário](#)



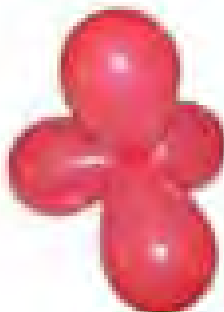
As geometrias mais comuns, e o efeito de um par de elétrons isolados usando o procedimento descrito, são mostrados nas imagens a seguir.



Geometria linear



Geometria trigonal plana



Geometria tetraédrica



Tetraedro com par isolado



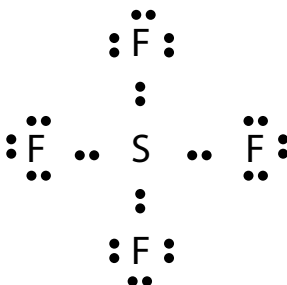
Bipirâmide trigonal

27.3. Outros exemplos de aplicação da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (representado por TRPECV).

Tomemos o caso da molécula Tetrafluoreto de Enxofre (representado por SF subscrito 4). Enxofre (representado por S). é um elemento do Terceiro período da Tabela Periódica, com 6 elétrons na camada de valência, e número máximo de elétrons que pode acomodar igual a 18, abre cochete , 2 sinal de vezes, abre parêntese, 3 fecha parêntese elevado a 2, sinal de igual a 18, fecha cochete . Flúor (representado por F). é um elemento do Segundo período, com 7 elétrons na camada de valência, e número máximo de elétrons que pode acomodar igual a 8 , abre cochetes , 2 sinal de vezes, abre parêntese, 2, fecha parêntese, sinal de igual a 8, fecha cochete .

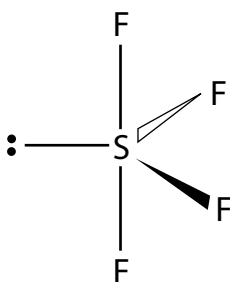
- Átomo central da molécula – S
- Nº total de elétrons nas camadas de valência dos átomos que formam a molécula Sinal de igual, 4 vezes 7, sinal de mais 1 vezes 6, sinal de igual 34 elétrons.

Indo diretamente até a etapa em que os elétrons foram colocados aos pares entre o átomo de Enxofre (representado por S). central e cada átomo de Flúor (representado por F). periférico, e a seguir adicionados pares de elétrons até completar os octetos de cada átomo de Flúor (representado por F)., obtemos a representação a seguir.

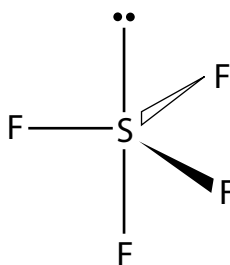
Aplicação dos procedimentos da TRPECV à molécula SF_4

Contando os elétrons, encontramos um total de 32 contabilizados até agora. Os dois elétrons faltantes devem ser então atribuídos ao átomo central de S, que fica assim com 4 pares compartilhados e um par isolado, num total de 5 pares de elétrons estericamente ativos, com fórmula geral A X₄ subscrito 4 l.. Como se vê, o átomo central de Enxofre (representado por S) tem 5 pares de elétrons e, portanto, um total de 10 elétrons. Este é um caso de uma **molécula hipervalente estável!**

Para uma molécula com um número total de 5 pares de elétrons ao redor do átomo central está prevista uma geometria de bipirâmide trigonal para a geometria dos pares. Como um par de elétrons é isolado, a geometria da molécula será derivada, mas não igual à dos pares eletrônicos. Neste caso são possíveis duas situações distintas, apresentadas a seguir. Por simplicidade, e uma vez que todos os átomos de Flúor (representado por F) periféricos tiveram seus octetos satisfeitos, estamos representando apenas os pares de elétrons estereoativos ao redor do átomo central nas fórmulas.



Geometria A



Geometria B

Possibilidades de colocação do par isolado presente na molécula SF_4

Na representação **A** o par eletrônico isolado está colocado no plano horizontal da molécula, enquanto que na **B** está colocado na posição axial (direção vertical, a 90° do plano horizontal). Qual das duas representações é a que melhor representa a geometria da molécula?

Para responder essa questão, é necessário tecer-se considerações sobre as intensidades das repulsões envolvendo pares isolados e compartilhados, e os ângulos entre eles. Como o efeito de repulsão dos pares isolados é maior que o dos compartilhados, é razoável propor que a intensidade de repulsão será: par isolado – par isolado Sinal de maior par isolado – par compartilhado Sinal de maior, sinal de maior par compartilhado – par compartilhado. Quanto ao ângulo entre os pares eletrônicos, com base em observações empíricas, a ordem esperada de repulsão deve ser: 90° Graus Sinal de maior, sinal de maior 120° Graus Sinal de maior 180° Graus.

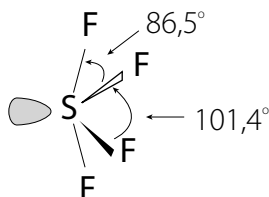
Apliquemos essas regras às representações **A** e **B**. Como só há um par isolado, só precisamos considerar as interações mais importantes, par isolado – par compartilhado. Logo, só precisamos considerar os ângulos entre os pares isolados e compartilhados, especialmente as interações a 90° Graus.

Para a representação **A**, temos o seguinte balanço: duas interações do par isolado situado no plano horizontal, com os dois pares compartilhados a 90° Graus nas posições axiais (perpendiculares ao plano horizontal). Para a representação **B**, onde o par isolado foi colocado numa das posições axiais, haverá 3 interações par isolado – par ligado a 90° Graus.

Logo, com base nas regras simples propostas, a geometria da molécula será dada pela representação **A**, com o par isolado no plano horizontal, e a molécula tendo a forma aproximada de uma gangorra.

E quanto aos ângulos Flúor-Enxofre-Flúor (representado por F traço de ligação S traço de ligação F). da molécula na geometria favorecida pela menor repulsão, o que podemos dizer? Se todos os pares fossem compartilhados, os ângulos previstos para o arranjo regular seriam de 120° para os pares situados no plano horizontal, e de 180° Graus entre os pares axiais. Com a presença do par isolado ocupando uma das posições do plano horizontal, o seu efeito de repulsão fará com que os ângulos finais sejam menores que os 120° Graus e 180° Graus previstos para a geometria perfeita. Valores medidos experimentalmente são aproximadamente iguais a 173° Graus e 101° Graus para os pares axiais e do plano horizontal, respectivamente. A geometria da molécula Tetrafluoreto de

Enxofre (representado por SF subscrito 4), com os valores dos ângulos determinados experimentalmente é esquematizada a seguir.



Geometria molecular e ângulos das ligações F – S – F

Como se vê, são surpreendentes as previsões feitas por uma abordagem tão simples como a Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (representado por TRPCEV), baseada apenas nos diagramas de Lewis das moléculas, e regras surgidas da ideia lógica de pares de elétrons tenderem a manter a máxima separação no espaço para minimizar as repulsões. No entanto, mais uma vez se faz a advertência de que um conjunto de regras simples como este é uma visão simplificada do problema das ligações. O surgimento de interações que se afastem das puramente covalentes – por exemplo, aumento do caráter iônico devido às diferenças de eletronegatividades dos átomos que interagem – pode introduzir outros fatores que não têm condições de serem levados em conta por uma abordagem tão simples. A TRPCEV, em conjunto com a Regra do Octeto, deve ser encarada como instrumento útil para fornecer uma visão inicial de um problema complexo representado pelas ligações químicas, e como tal não pode ser considerada de uma maneira dogmática como sendo infalível.

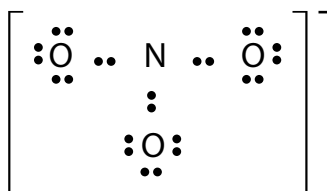
Tomemos como nosso último exemplo o íon molecular Nitrato (representado por NO subscrito 3, sobrescrito menos). (sim, íons moleculares também podem facilmente ser abordados pela TRPCEV!). Ambos os átomos formadores do íon molecular pertencem ao 2º período da Tabela Periódica, e cada um pode acomodar até 8 elétrons em sua camada de valência.

- Número de elétrons na camada de valência de Nitrogênio (representado por N) = 5.
- Número de elétrons na camada de valência de Oxigênio (representado por O) = 6.
- Contabilização do número total de elétrons disponíveis nas camadas de valência do íon Nitrato (representado por NO subscrito 3, sobrescrito menos):

$$1 \text{ N} = 1 \times 5 = 5$$

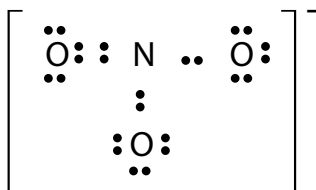
3 O (Oxigênio), igual a, 3 vezes 6, igual a 18.

- Carga negativa igual a mais 1 elétron.
- Número total de elétrons no íon Nitrato igual a 24 (representado por NO subscrito 3 elevado à sinal de menos, igual a 24).
- Montando a estrutura com o Nitrogênio (representado por N). como átomo central, e distribuindo os elétrons entre cada par de átomos e nos átomos periféricos, inicialmente obtemos o seguinte diagrama de Lewis.



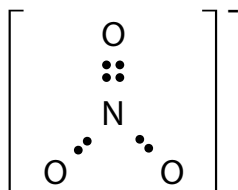
Atribuição inicial dos elétrons presentes nas camadas de valência dos átomos que formam o íon molecular NO_3^-

Contando os elétrons no diagrama, verifica-se que os átomos periféricos de O já atingiram sua capacidade máxima de acomodar elétrons (no caso, o octeto), e que os 24 elétrons já foram utilizados. A contagem dos elétrons ao redor do átomo central de Nitrogênio (representado por N). revela que há apenas 6 elétrons, não tendo sido satisfeita a capacidade máxima de acomodar elétrons de Nitrogênio (representado por N). Como fazer para que o átomo central de Nitrogênio (representado por N). também tenha seu octeto preenchido? A solução é propor a formação de uma ligação dupla entre um dos átomos de hidrogênio periférico e o átomo central de Nitrogênio (representado por N)., que deste modo ficaria também com sua capacidade máxima de acomodar elétrons satisfeita. Isto é representado no esquema a seguir.



Redistribuição dos pares de elétrons ao redor do átomo central de N, de modo que este tivesse também sua capacidade máxima de acomodar elétrons (8) completada

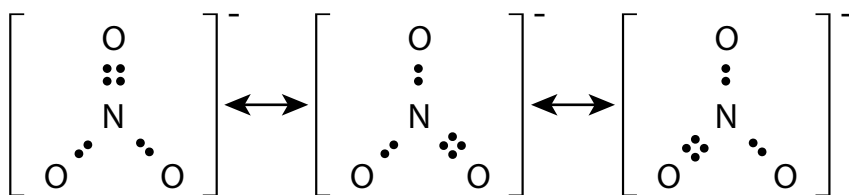
Nesse diagrama de Lewis, todos os átomos tiveram seus octetos satisfeitos! Agora resta a pergunta: qual é a geometria do íon molecular Nitrato (representado por NO₃⁻ e sobrescrito sinal de menos)? A resposta é dada facilmente pela Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (representado por TRPECV), considerando o número de pares de elétrons estericamente ativos ao redor do átomo central de Nitrogênio (representado por N). Relembrando, por estericamente ativos queremos dizer pares de elétrons que ocupam uma direção fixa do espaço. *Para esse efeito, uma ligação simples, dupla ou tripla, envolvendo os mesmos pares de átomos (no caso, Nitrogênio (representado por N) e Oxigênio (representado por O)), representa uma única direção do espaço, sendo todas elas contadas como contribuindo com um único par estereoativo.* Com isto, ao redor do átomo central de Nitrogênio (representado por N) temos 3 pares de elétrons estereoativos (1 relativo à dupla ligação, e dois relativos a duas ligações simples). Deste modo, o íon molecular se enquadra na classificação AX₃, com todos os pares eletrônicos compartilhados, e a geometria da molécula será a trigonal plana, com ângulos Oxigênio - Nitrogênio - Oxigênio (representado por O traço de ligação N traço de ligação O) todos iguais, e com valor de 120°, como mostrado a seguir, representando, por questão de simplicidade, apenas os pares de elétrons ao redor do átomo central de Nitrogênio (representado por N).



Representação simplificada dos pares de elétrons ao redor do átomo central de N, para a determinação do número de pares de elétrons estericamente ativos (npea)

A partir dessa representação da geometria da molécula, surge um problema: uma ligação dupla é mais forte do que uma ligação simples, de modo que se as ligações forem localizadas como representadas no esquema, a ligação dupla deveria ser mais curta que as ligações simples. No entanto, isto não é verificado experimentalmente por nenhuma das técnicas disponíveis que, ao contrário, mostram que as três ligações são iguais, todas tendo o mesmo comprimento de ligação! Para compensar essa inadequação decorrente de asso-

ciarmos as ligações com pares eletrônicos localizados entre os pares de átomos que as formam, é proposto o conceito de **ressonância**. Segundo esse conceito, a dupla ligação estaria deslocalizada pela molécula, sendo igualmente provável de ser formada entre cada um dos pares Nitrogênio-Oxigênio (representado por N traço de ligação O). que compõem a molécula. Como resultado, cada ligação teria Um terço de caráter de dupla, e a molécula seria formada pela contribuição de três formas de ressonância de igual importância, representadas no esquema a seguir.



Fórmulas de Lewis representando as três estruturas de ressonância mais prováveis existentes no íon molecular NO_3^-

Vídeo com audiodescrição

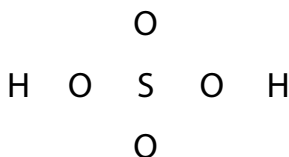
Capítulo 28

Obedecer, ou não, à Regra do Octeto?

Há casos em que é possível escrever várias fórmulas de Lewis, com todas elas obedecendo às regras discutidas até aqui. Dessas fórmulas, algumas obedecem à Regra do Octeto, e outras não. Propomos agora uma reflexão: dentre essas fórmulas de Lewis possíveis de serem escritas, a que obedece a Regra do Octeto será sempre a mais provável? Propomos abordar esse tópico através do exemplo que se segue.

28.1. O caso do Ácido Sulfúrico (representado por H subscripto 2 SO subscripto 4) e do ânion Sulfato (representado por SO subscripto 4, sobrescrito 2 menos).

Começemos com o Ácido Sulfúrico (representado por H subscripto 2, SO subscripto 4). Como há apenas um átomo de S, ele será o átomo central da molécula. A seguir, ligados diretamente ao átomo central irão os átomos de O (lembre-se que os átomos de H só podem compartilhar um par de elétrons cada um e, portanto, não poderiam estar nos lugares ocupados pelos átomos de O). O esquema inicial resultante, representado no plano por questão de facilidade, é dado no esquema a seguir.



Etapas iniciais da aplicação das regras da TRPECV para a espécie molecular H_2SO_4 .
Proposição da distribuição inicial dos átomos

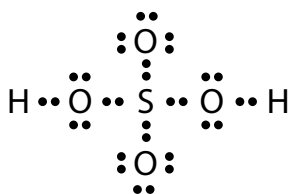
Ir para o sumário

Agora vamos fazer a contabilidade dos elétrons das camadas de valência (CV) dos átomos que formam a molécula:

Contabilização do número máximo de elétrons e do número de elétrons presentes nas camadas de valência dos átomos que formam a molécula H_2SO_4

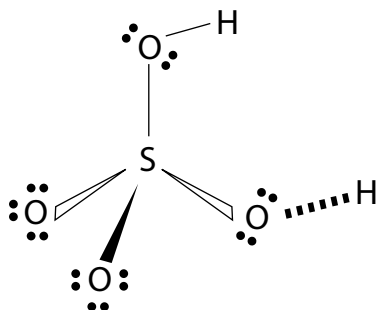
Átomo	Período (n)	Nº máximo de elétrons ($2n^2$)	Nº de elétrons na CV	Contribuição total do átomo
S	3	18	6	6
O	2	8	6	24
H	1	2	1	2
Número total de elétrons nas camadas de valência dos átomos				32

Distribuindo os 32 elétrons das camadas de valências de acordo com as regras discutidas anteriormente, chega-se facilmente ao diagrama de pontos representado a seguir.



Distribuição dos pares de elétrons das camadas de valência ao redor dos átomos que formam a molécula

Nesse diagrama de pontos, todos os átomos de Enxofre (representado por S) e Oxigênio (representado por O) têm seus octetos preenchidos, e cada um dos átomos de Hidrogênio (representado por H) periféricos atinge sua capacidade máxima de elétrons em sua camada de valência, ao compartilhar 2 elétrons com o átomo de O vizinho. A partir desse diagrama de Lewis, e do número de pares de elétrons estereoaativos ao redor do átomo central de O (igual a 4), todos compartilhados (a molécula é do tipo AX subscript 4), pode-se prever que a geometria dos pares eletrônicos e molecular será tetraédrica regular, com ângulos Oxigênio-Enxofre- Oxigênio (representado por O traço de ligação S traço de ligação O) iguais a 109 graus e 28 minutos. A geometria resultante é:



Geometria molecular proposta para a espécie H_2SO_4 , com base nos pares eletrônicos ao redor do átomo central S

Se considerarmos o ânion molecular Sulfato (representado por SO_4^{2-} , sobrescrito 2 menos), formado pela ionização das duas ligações Sulfato (representado por SO_4^{2-} , sobrescrito 2 menos) ao se dissolver ácido sulfúrico em água, o problema de escrever o diagrama de pontos é semelhante. A única diferença é que, no lugar das ligações Sulfato (representado por SO_4^{2-} , sobrescrito 2 menos) agora há uma carga negativa em cada átomo de Oxigênio (representado por O) da molécula original. Do ponto de vista do número total de elétrons presente nas camadas de valência dos átomos não há nenhuma mudança, pois os dois elétrons que eram provenientes dos átomos de Hidrogênio (representado por H) agora são procedentes das cargas do ânion, que equivale a dois elétrons a mais. Portanto, tanto a espécie neutra quanto a iônica terá a mesma geometria tetraédrica regular ao redor do átomo central de Enxofre (representado por S). Essas previsões são verificadas experimentalmente através dos métodos de estudos adequados a cada caso, tanto no tocante aos valores dos ângulos Oxigênio – Enxofre – Oxigênio (representado por O traço de ligação S traço de ligação O), quanto ao comprimento das distâncias Enxofre – Oxigênio (representado por S e O), todas iguais no ânion Sulfato (representado por SO_4^{2-} , sobrescrito 2 menos)!

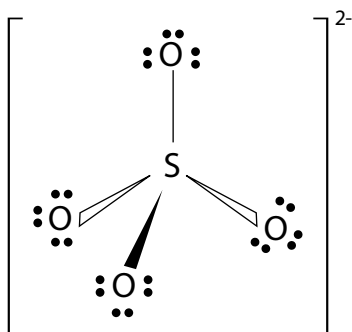
No entanto, apesar da Regra do Octeto para os átomos de Enxofre (representado por S) e Oxigênio (representado por O) estar sendo obedecida, e das previsões feitas com base na geometria determinada pela Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (representado por TRPECV), os diagramas de ponto encontrados em textos didáticos e científicos são ligeiramente diferentes do que o que montamos. Qual é razão para essa aparente divergência? O problema é que a geometria proposta deve estar de acordo também com outras propriedades dos átomos, tais como suas eletronegatividades, distribuições de cargas etc. Para levar em conta essas propriedades, um procedimento útil é o da determinação das **cargas formais** dos átomos que formam a molécula, ou

íon molecular, em estudo. A determinação de cargas formais envolve uma comparação entre os elétrons que cada átomo que forma a molécula tinha quando estava isolado em relação aos elétrons que possui ao seu redor após a formação da molécula.

As regras para a determinação das *cargas formais* são simples, sendo definidas e exemplificadas a seguir. Depois de formada a molécula, os pares de elétrons isolados ao redor de cada átomo são contados *integralmente* para o átomo, pois esses elétrons continuam a pertencer integralmente ao átomo, não tendo havido mudança em relação à situação em que o átomo tinha quando isolado. Já quanto aos pares de elétrons compartilhados, exatamente por serem compartilhados por dois átomos, é contado um elétron para cada átomo. Desas considerações surge a fórmula geral que permite calcular a **carga formal de um átomo na molécula** (CF), dada a seguir, que representa a **primeira regra do procedimento**.

CF = número de elétrons na camada de valência do átomo isolado -
número de elétrons em pares isolados ao redor do átomo na molécula
- $\frac{1}{2}$ número de elétrons em pares compartilhados ao redor do átomo na molécula.

Tomemos o caso da geometria proposta para o ânion molecular Sulfato (representado por abre colchete SO subscrito 4, fecha colchete, sobrescrito 2 menos), mostrada a seguir, para determinar as cargas formais dos átomos na molécula e apresentar as outras regras relativas à determinação das cargas formais durante o procedimento.



Geometria molecular proposta para a espécie molecular SO_4^{2-}

Ir para o sumário

- Carga formal do átomo de S nesse diagrama igual CF subscrito s, igual a 6, menos 0, menos 8 dividido por 2, igual a 6, menos 0, menos 4, igual a mais 2.
- Carga formal de cada átomo de O nesse diagrama, igual CF subscrito o, igual a 6, menos 6, menos 2 dividido por 2, igual a 6, menos 6, menos 1, igual a menos 1.

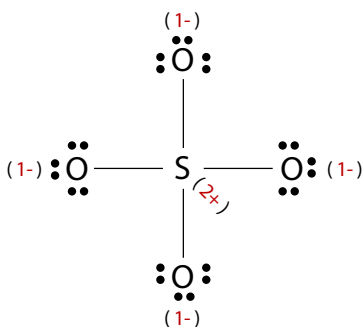
Primeiramente, nota-se que todos os átomos de O são equivalentes no diagrama, bastando um único cálculo de carga formal para esses átomos.

A **segunda regra** do procedimento é que a soma de todas as cargas formais dos átomos que compõe a molécula neutra, ou a espécie iônica molecular, deve ser igual a zero ou à carga do íon, respectivamente. Aplicando essa regra para o presente caso temos:

Somatória de todas as cargas formais dos átomos que compõem a espécie molecular = Somatória de todas as cargas formais dos átomos que compõem a espécie molecular (representado por Σ subscrito CF).

$$(\Sigma_{CF}) \text{ de } \text{SO}_4^{2-} = 1 \times (+2) + 4 \times (-1) = +2 - 4 = -2$$

As cargas formais calculadas estão resumidas no esquema genérico a seguir, no qual foi usada a forma plana e simplificada. As cargas formais calculadas estão representadas em vermelho, colocadas entre parênteses, próximas dos átomos a que estão associadas.



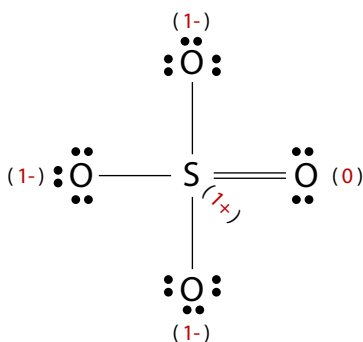
Distribuição das cargas formais dos átomos, calculadas com base na estrutura proposta em que todos os átomos têm seus octetos preenchidos

A aplicação da segunda regra é um meio seguro de testar se os cálculos efetuados estão corretos. No presente caso, verifica-se que a segunda regra é obedecida, pois a Somatória de todas as cargas formais dos átomos que compõem a espécie molecular, igual a menos 2 (representado por Σ subscrito CF, igual a menos 2), exatamente a carga do íon Sulfato (representado por SO subscrito 4 sobscrito 2 menos 0, menos 2).

A **terceira regra** relativa ao procedimento é a que diz que se várias distribuições eletrônicas forem possíveis para uma mesma espécie molecular, as que tiverem cargas formais de sinais opostos em átomos adjacentes são as mais prováveis. No caso de existirem cargas formais de apenas um sinal, as cargas devem estar localizadas em átomos não adjacentes. Essas regras só permitem propor distribuições eletrônicas que resultem na máxima atração e a mínima repulsão entre as cargas formais. A partir do esquema anterior, verifica-se que a terceira regra também é obedecida pela distribuição eletrônica proposta para o íon Sulfato (representado por SO subscrito 4 sobrescrito 2 menos0, .

A **quarta regra** do procedimento diz que, caso que seja possível propor distribuições eletrônicas diferentes da determinada inicialmente, que sem alterar o número total de elétrons da espécie molecular minimizem as cargas formais ao redor de cada átomo da espécie, a distribuição que resultar nas *menores cargas formais* para cada um dos átomos, será a mais provável.

Aplicando a quarta regra ao último esquema apresentado, verifica-se que é possível construir outra distribuição eletrônica através do deslocamento de um dos pares eletrônicos inicialmente localizados em qualquer um dos átomos de Oxigênio (representado por O), periféricos, para a região entre o átomo de Oxigênio (representado por O), e o átomo de Enxofre (representado por S), central. Dessa mudança resulta a formação de uma ligação A ligação dupla Enxofre - Oxigênio (representado por S, dois traços de ligação, O), nessa direção específica. Os valores das cargas formais recalculados para o átomo central Enxofre (representado por S), e o átomo de Oxigênio (representado por O), que forma dupla entre o Enxofre e o Oxigênio (representado por S, dois traços de ligação, O), são representados da seguinte maneira:



Recálculo das cargas formais para a espécie hipervalente, com 10 elétrons ao redor do átomo de S central

Como se vê facilmente pelo esquema, agora há dois átomos que sofreram modificações de suas distribuições eletrônicas, o átomo de Enxofre (representado por S), central e o átomo de Oxigênio (representado por O), ligado por dupla ligação ao átomo central de Enxofre (representado por S). As outras três ligações Enxofre-oxigênio permaneceram com as mesmas distribuições eletrônicas, e com as mesmas cargas formais que possuíam anteriormente.

Os cálculos das cargas formais dos átomos envolvidos na ligação Enxofre - Oxigênio (representadas por: 5 traço de ligação O), e o atendimento da segunda regra, são mostrados a seguir.

Carga formal do átomo de S central = CF_S

$$CF_S = 6 - 0 - \frac{1}{2}(2 \times 5) = 6 - 0 - 5 = +1$$

Carga formal do átomo de O ligado por dupla ao S = $CF_{O=}$

$$CF_{O=} = 6 - 4 - \frac{1}{2}(2 \times 2) = 6 - 4 - 2 = 0$$

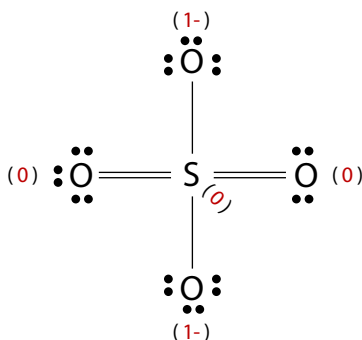
$$\Sigma_{CF} = 1 \times (+1) + 3 \times (-1) + 1 \times (0) = 1 + (-3) + 0 = -2$$

A terceira e quarta regras também são obedecidas, pois os 3 átomos de Oxigênio (representado por O), ligados ao átomo de Enxofre (representado por S), por ligações simples têm cargas formais de sinais diferentes, e a carga formal de Enxofre (representado por S), foi reduzida de uma unidade. É importante notar que agora o átomo de Enxofre (representado por S), central tem 10 elétrons em sua camada de valência, não mais obedecendo à Regra do Octeto, formando um **"composto hipervalente"**, através da expansão da camada de valência do átomo central de Enxofre (representado por S). Como o número máximo de elétrons que pode ser atingido pelo átomo central de Enxofre (representado por S), é 18, por ser um elemento do terceiro período, o Enxofre (representado por S), pode sofrer expansão de sua camada de valência sem maiores problemas. Caso um elemento do segundo período estivesse como átomo central de uma espécie análoga, tal expansão não seria

Ir para o sumário

possível, pois o número máximo de um elemento do segundo período é 8, suficiente para formar apenas 4 ligações.

Pode-se verificar facilmente que é possível abaixar ainda mais a carga formal positiva existente ao redor do átomo central de Enxofre (representado por S), pela repetição do procedimento anterior com mais um átomo de Oxigênio (representado por O), inicialmente ligado por ligação simples. O resultado é mostrado no esquema a seguir, junto com o recálculo da carga formal do átomo de Enxofre (representado por S) central.



Recálculo das cargas formais para a espécie hipervalente em que o átomo de S central tem 12 elétrons ao seu redor na espécie molecular SO_4^{2-}

Os cálculos relativos aos dois tipos de átomos de oxigênio presentes no diagrama são os mesmos do caso anterior. Por isso, apenas o recálculo da carga formal do átomo central de S é apresentado a seguir.

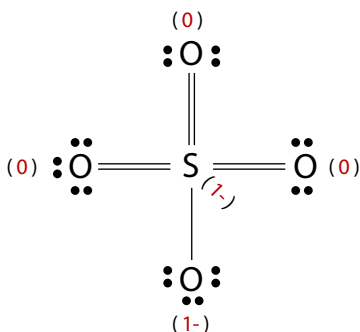
Carga formal do átomo de S central = CF_S

$$\text{CF}_\text{S} = 6 - 0 - \frac{1}{2}(2 \times 6) = 6 - 0 - 6 = 0$$

Pela análise dos resultados apresentados no diagrama que representa a situação, pode-se verificar facilmente que todas as regras referentes às cargas formais são obedecidas. Menos Somatória de todas as cargas formais que compõem a espécie molecular, igual a 2 menos (representado por 2 subscrito CF, igual a dois sinal de menos), as cargas formais de mesma carga estão localizadas em átomos não adjacentes e ocorreu diminuição da carga formal do átomo de Enxofre (representado por S) central e de mais um átomo de Oxigênio (representado por O), periférico. Mais uma vez, no entanto, pode-se verificar

que o átomo de Enxofre (representado por S) central passa a ter 12 elétrons em sua camada de valência, mas ainda dentro de sua capacidade máxima de acomodar elétrons (18 elétrons).

A pergunta que se faz agora é: o procedimento pode continuar ocorrendo até que todas as ligações entre o átomo central Enxofre (representado por S) e os átomos de Oxigênio (representado por O) periféricos sejam transformadas em duplas, ocasião em que o átomo central de Enxofre (representado por S) ficaria com 16 elétrons ao seu redor, número de elétrons mais próximo da configuração eletrônica do gás nobre seguinte, com 18 elétrons? A resposta é facilmente dada se repetirmos mais uma vez o procedimento anterior, chegando à distribuição eletrônica esquematizada a seguir.



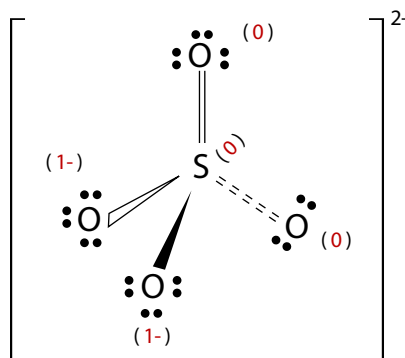
Recálculo das cargas formais para a espécie hipervalente em que o átomo de S central tem 14 elétrons ao seu redor na espécie molecular SO_4^{2-}

A análise dessa distribuição mostra que a segunda e a terceira regras são obedecidas, mas não a quarta, pois a carga formal de Enxofre (representado por S) passou de zero na estrutura anterior para -1 na atual. Logo, a distribuição eletrônica mais provável, de acordo com as regras simples de cargas formais, seria a anterior, onde a carga formal de Enxofre (representado por S) é igual a zero.

É importante destacar que a geometria obtida continua sendo de um tetraedro regular, pois embora haja duas ligações Duplas entre Enxofre e Oxigênio (representado por S dois traços de ligação O) e duas Ligações simples entre Enxofre e Oxigênio (representado por S traço de ligação O), do ponto de vista estérico, ligações duplas ou simples ocupam uma única direção do espaço, sendo equivalentes para a determinação da geometria. Aliás, baseado nisto, vale salientar que todas as

distribuições eletrônicas tratadas no exemplo levam sempre à proposição da mesma geometria, a de um tetraedro perfeito em todos os casos!

A geometria e distribuição eletrônica mais provável para o ânion molecular, assim como as cargas formais de seus átomos, estão representadas a seguir.

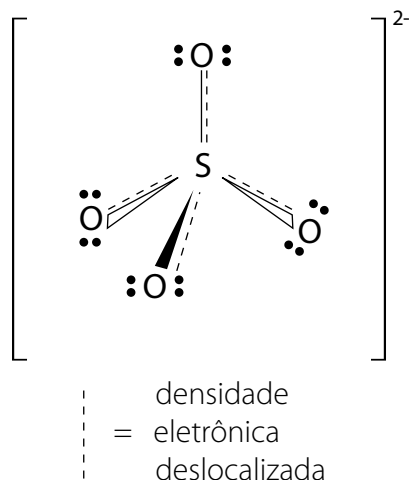


Geometria molecular e distribuição eletrônica mais provável para a espécie molecular SO_4^{2-}

A análise da distribuição eletrônica final proposta como a mais provável pela aplicação das regras de cargas formais também se mostra compatível com as eletronegatividades dos átomos que formam a molécula. Na escala de Pauling, os valores de Hidrogênio (representado por H), Oxigênio (representado por O), e são iguais a 2,20; 3,44 e 2,20, respectivamente. De acordo com esses valores, as cargas negativas do íon molecular devem estar localizadas sobre os átomos de Oxigênio (representado por O). Os valores de cargas formais calculados são compatíveis com essas informações, indicando que a distribuição eletrônica proposta é plausível.

Experimentalmente, sabe-se que as quatro ligações entre o átomo central de Enxofre (representado por S) e os átomos de Oxigênio (representado por O) periféricos são todas iguais, apresentando comprimentos iguais. Na distribuição eletrônica proposta, aparentemente haveria duas distâncias de ligação diferentes, pois duas ligações são representadas como ligações Simples Enxofre – Oxigênio (representado por S traço de ligação O) e duas como ligações duplas Entre Enxofre e Oxigênio (representado por S dois traços de ligação O). Como as ligações duplas são previstas serem mais fortes, elas deveriam ser mais curtas que as ligações simples. Na realidade, essa situação é decorrência da inadequação do modelo, que supõe que os pares de elétrons estão localizados entre átomos adjacentes específicos. Como a formação

das duas duplas ligações Entre Enxofre e Oxigênio (representado por 5 dois traços de ligação O). é provável de ocorrer com as mesmas chances entre qualquer dos quatro pares de átomos adjacentes, a situação é resolvida pela aplicação do conceito de **ressonância**, já introduzido anteriormente. Segundo esse conceito, a distribuição eletrônica do íon molecular Sulfato (representado por SO subscrito 4 sobrescrito 2 menos). seria a formada por todas as estruturas de ressonância possíveis, resultando numa situação em que as duas duplas ligações estariam igualmente distribuídas pelas quatro ligações Enxofre – Oxigênio (representado por 5 traço de ligação O), de modo que cada ligação tivesse uma [\[ref. 21\]](#) ordem de ligação total igual a uma ligação simples e Meia (representada por 1 dividido por 2) de ligação dupla (duas ligações distribuídas entre quatro pares de átomos), todas equivalentes. O resultado é mostrado a seguir.



Geometria molecular e estrutura eletrônica na espécie molecular SO_4^{2-} , levando em conta a deslocalização de dois pares eletrônicos entre as ligações S – O através da ressonância

Embora não se pretenda prolongar mais este assunto, as regras de cargas formais também podem ser aplicadas no estudo de casos em que várias sequências de átomos podem ser acomodadas para uma dada fórmula molecular. Por exemplo, a simples aplicação das regras ao ânion de carga -1, formado por 1N, 1C e 1S, permite propor a sequência de átomos mais plausível, NCS^- , que coincide com a determinada experimentalmente.

28.2. O caso em que não há átomo central na molécula

Este será o último caso abordado, devido à utilidade que pode assumir, por permitir uma primeira abordagem de moléculas orgânicas, sem envolver orbitais atômicos, utilizando apenas as regras da

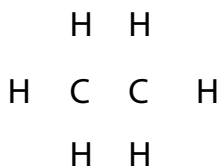
A Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (representado por

TRPECV).

Iniciemos com a molécula estável com composição C_2H_6 , o etano. Os átomos de H e C presentes na molécula apresentam 1 e 4 elétrons em suas camadas de valência, respectivamente. Um balanço do número total de elétrons presentes nas camadas de valência dos átomos que a compõe é igual a

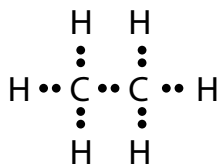
14 vezes, abre parêntese, 6 vezes 1, igual a 6 dos átomos de Hidrogênio (representados por H), e 2 vezes 4, igual a 8, dos átomos de Carbono (representados por C), fecha parêntese.

Como os átomos de H só podem ser periféricos, pois só são capazes de formar uma ligação cada, a única possibilidade que resta é os 2 átomos de C ocuparem a porção central da molécula, com os 6 átomos de H ao redor deles, 3 átomos de H por átomo de C .



Aplicação das regras da TRPECV à molécula C_2H_6 – Primeira etapa

Os 14 elétrons contabilizados formam 7 pares, que são distribuídos inicialmente de modo a haver um par de elétrons entre todos os átomos adjacentes. O esquema resultante é:



Aplicação das regras da TRPECV à molécula C_2H_6 – Segunda etapa

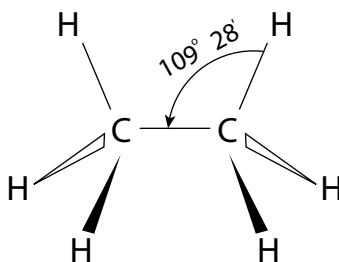
Ir para o sumário

Contando os elétrons nesse esquema, vê-se que todos os 14 elétrons presentes nas camadas de valência dos átomos foram utilizados. Contando-se os elétrons ao redor de cada um dos átomos que compõe a molécula, verifica-se que cada átomo de carbono, um elemento do segundo período, atingiu sua capacidade máxima de acomodar elétrons em sua camada de valência, que é igual a 8. Quanto aos átomos de Hidrogênio (representado por H), todos eles completaram suas capacidades de acomodar elétrons, que é igual a 2 para um elemento do primeiro período.

Agora, como a molécula não tem um átomo central, devemos considerar os pares de elétrons em torno de cada um dos átomos de carbono. A partir do diagrama é fácil ver que há 4 pares de elétrons compartilhados em torno de cada átomo de Carbono (representado por C). Assim, para cada átomo de Carbono (representado por C) está prevista uma geometria tetraédrica perfeita para os pares eletrônicos ao seu redor. Como não há par de elétrons isolados, a geometria molecular será a mesma da dos pares eletrônicos, apresentando cada átomo de Carbono (representado por C) a geometria tetraédrica ao seu redor, com ângulos Início da descrição: Um átomo de Carbono é colocado ao lado do outro, e os seis átomos de Hidrogênio ficam acima,

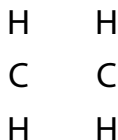
abaixo e ao lado dos átomos de Carbono. Fim da descrição.

iguais a $109^{\circ} 28'$. A geometria da molécula é apresentada a seguir.



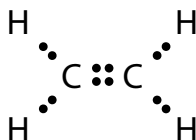
Aplicação das regras da TRPECV à molécula C_2H_6 – Geometria proposta

Consideremos agora a molécula estável de fórmula molecular C subscrito 2 H subscrito 4. Por razões idênticas às do caso anterior, a única distribuição possível dos átomos é a dada no esquema a seguir.



Aplicação das regras da TRPECV à molécula C_2H_4 – Primeira etapa

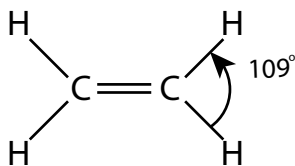
A contagem dos elétrons presentes nas camadas de valência dos 2 átomos de Carbono (representado por C) e 4 de Hidrogênio (representado por H) que compõe a molécula é igual a 12, pois há dois átomos de Hidrogênio (representado por H) a menos que no caso anterior. Ao se distribuir esses 12 elétrons, que formam 6 pares entre cada par de átomos adjacentes, verifica-se que há somente 5 pares distintos de átomos, sobrando 1 par de elétrons. O único meio de utilizá-lo é colocando-o entre os dois átomos de Carbono (representado por C), formando uma dupla ligação, já que cada átomo de Hidrogênio (representado por H) comporta apenas 1 par de elétrons. O esquema resultante é:



Aplicação das regras da TRPECV à molécula C_2H_4 – Segunda etapa

A análise dos pares de elétrons ao redor de cada átomo que compõe a molécula mostra que tantos os átomos de Hidrogênio (representado por H) quanto os de Carbono (representado por C) atingiram suas capacidades máximas de acomodar elétrons em suas camadas de valência. Agora, em torno de cada átomo de Carbono (representado por C) há três pares de elétrons estereootivos (uma ligação dupla e duas simples). Para um átomo com 3 pares de elétrons compartilhados ao seu redor, está prevista uma geometria trigonal plana regular, com ângulos Hidrogênio – Carbono – hidrogênio (representado por H traço de ligação C traço de ligação H) iguais a 120° . A representação da geometria da molécula no plano horizontal é mostrada a seguir.

[Ir para o sumário](#)



Aplicação das regras da TRPECV à molécula C₂H₄ – Geometria proposta

Como se vê, o emprego de uma abordagem inicial desse tipo para os compostos orgânicos permite introduzir as geometrias usuais desses compostos sem o emprego da hibridação de orbitais atômicos do átomo de carbono. Posteriormente, as mesmas geometrias podem ser discutidas com os alunos, introduzindo-se a abordagem em termos da hibridação dos orbitais do átomo de carbono, num desenvolvimento em espiral do currículo.

Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Bookman, 2001.

JAPIASSU, H.; MARCONDES, D. *Dicionário básico de Filosofia*. 3.ed. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2001.

KOTZ, J. C.; TREACHEL, P. M.; WEAVER, G. C. *Química geral e reações químicas*. v.1. São Paulo: Cengage Learning, 2010 (Trad. da 6. ed. estadunidense).

LEWIS, G. N. The Atom and the Molecule. *Journal of the American Chemical Society*, v.38, n.4, p.762-785, abr. 1916.

PAULING, L. *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press, 1939.

PERUZZO, T. M.; CANTO, E. *Química na abordagem do cotidiano*. v.1. 4.ed. São Paulo: Moderna, 2006.

MORTIMER, E. F.; MACHADO, A. H. *Química para o ensino médio*. São Paulo: Scipione, 2008. (Série Parâmetros).

QUÍMICA NOVA NA ESCOLA. São Paulo: Instituto de Química – USP, maio 2001. Cadernos temáticos n. 4. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/04/>>. Acesso em: 15 jan. 2011.

[Vídeo com audiodescrição](#)

Parte VI

Os tipos de ligações químicas do ponto de vista energético e estrutural

LUIZ ANTONIO ANDRADE DE OLIVEIRA

Livre-docente em Química. Professor adjunto do Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp – Araraquara

CAMILA SILVEIRA DA SILVA

Doutora em Educação para a Ciência pela Faculdade de Ciências da Unesp – Bauru. Professora bolsista do Instituto de Química da Unesp – Araraquara

OLGA MARIA MASCARENHAS DE FARIA OLIVEIRA

Livre-docente em Bioquímica. Professora adjunta do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química do Instituto de Química da Unesp – Araraquara

Vídeo com audiodescrição

Capítulo 29

Aspectos básicos da descrição probabilística do átomo

Antes de abordarmos as várias formas sob as quais a ligação química se apresenta, precisamos fazer uma rápida incursão pelo modelo de átomo adotado aproximadamente desde a década de 1920.

Após a proposição do modelo nuclear de átomo por Ernst Rutherford, em 1908, tendo um núcleo positivo pequeno (raio de $\sim 10^{-15}\text{m}$) e os elétrons localizados a uma distância grande (o raio médio do átomo é de $\sim 10^{-12}\text{m}$), um dos desafios para a [ref. 10] Física Clássica era o de explicar a estabilidade do átomo. Se houver a suposição de as partículas positivas estarem inicialmente paradas, a atração eletrostática entre as partículas de cargas opostas levará ao aniquilamento das mesmas, com a liberação de energia, e o átomo será instável. Para tentar evitar esse problema, foi proposto o Modelo Planetário do Átomo, por Jean Baptiste Perrin, (1870-1942, físico francês), semelhante ao que explica a estabilidade do sistema Sol-Terra. No modelo de Perrin, os prótons ocupariam uma posição central semelhante a do Sol, e os elétrons, como a Terra em torno do Sol, estariam descrevendo um movimento circular uniforme ao redor do núcleo. Novamente, esse sistema não é estável, como preconizado pelos princípios da Física clássica. Segunda a Eletrodinâmica, uma partícula acelerada num campo elétrico emite energia continuamente (lembre-se que um objeto descrevendo um movimento circular uniforme com raio fixo r e velocidade de módulo constante, como o suposto para o elétron negativo em torno do nú-

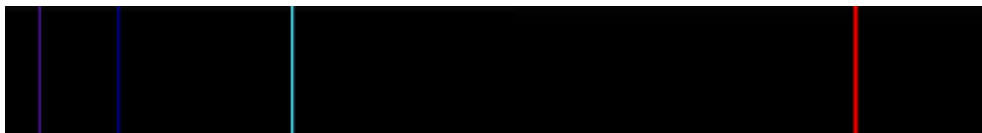
cleo positivo, está acelerado; embora o módulo da velocidade não mude, seu sentido e direção variam continuamente). Logo, assim que o elétron iniciasse um movimento circular uniforme ao redor do núcleo, com raio inicial r , ele estaria emitindo energia, e o raio da sua órbita diminuiria constantemente, até colidir com o núcleo, levando novamente à aniquilação do átomo. Isto é o que hoje se conhece como a [ref. 5] “espiral da morte do elétron”.

Para resolver essa incapacidade da Física clássica para descrever e explicar a estabilidade de sistemas subatômicos, como o elétron ligado ao núcleo do átomo, foi preciso ocorrer uma quebra dos [ref. 22] paradigmas reinantes na época. Os princípios da Física clássica que permitem descrever com sucesso o movimento dos planetas, os fenômenos elétricos, as radiações eletromagnéticas, dentre outros, não eram capazes de explicar a estabilidade do átomo! Na Física clássica, um dos paradigmas principais é o do contínuo associado à energia. Assim, todos os valores de energia são permitidos, e as variações de energia de um estado para outro são contínuas, passando por todos os valores intermediários possíveis.

Para resolver o problema da estabilidade do átomo, foi necessário incorporar o conceito de quantização, proposto inicialmente por Max Planck em 1900, no modelo que o descreve. Para explicar a estabilidade do átomo de hidrogênio (H), Niels Bohr propôs, em 1913, que os raios r das órbitas ocupadas pelos elétrons seriam quantizados. Essa quantização foi introduzida por Bohr através do momento angular L do elétron, com $L = m v r$, onde m e v são a massa e a velocidade do elétron, respectivamente, duas constantes. As órbitas de raios r permitidas seriam aquelas para as quais seus momentos angulares são dados pela relação $L = mvr = n \frac{h}{2\pi}$, onde: (i) $h/2\pi$ é o [ref. 25] *quantum*

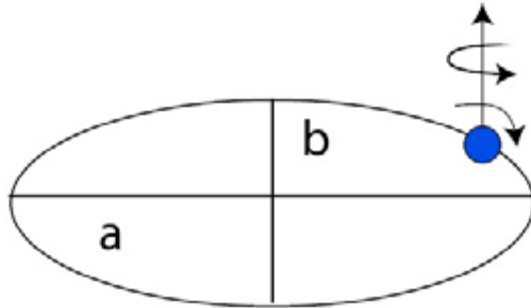
de energia, e h é a constante de ação de Planck, tendo valor igual a $6,6 \times 10^{-34}$ J.s. e; (ii) n é um número quântico, que só pode assumir valores inteiros e não nulo, $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$. Nas órbitas permitidas, o elétron não emitiria ou absorveria energia, o que explicaria a estabilidade do átomo. Para passar de uma órbita permitida para outra, estaria envolvida a emissão ou absorção de uma quantidade de energia, exatamente igual à diferença de energia entre as duas órbitas. Com esses postulados, além da estabilidade do átomo de H, Bohr foi capaz de

explicar o espectro de emissão do átomo de H, cuja principal característica é se apresentar na forma de raia discretas.



Apesar do sucesso do seu modelo atômico, ele apresentava várias inconsistências, tais como: (i) o átomo postulado é plano, num mundo que é nitidamente tridimensional e; (ii) principalmente, o fato da condição de quantização do raio das órbitas permitidas ter sido introduzida de modo inteiramente arbitrário (mas lógico, e que reproduzia os valores das grandezas físicas medidas experimentalmente!) por Bohr.

Por isto, seu modelo sofreu várias modificações, como a proposta pelo físico alemão Arnold Sommerfeld (1868-1951) de que o elétron se moveria em órbitas elípticas ao redor do núcleo, e a introdução dos conceitos de momentos magnéticos associados ao movimento do elétron em sua órbita e ao redor de seu próprio eixo.



Modelo atômico de Bohr - Sommerfeld

● elétron

a - semieixo maior da elipse

b - semieixo menor da elipse

Com esse quadro, e com a associação de um número quântico a cada uma das coordenadas do sistema [semieixo maior da elipse (a) e semieixo menor da elipse (b), momento magnético orbital e momento magnético de spin], chegou-se ao quadro clássico para a descrição do átomo em termos de quatro números quânticos: n , ℓ , m_ℓ e m_s . Os valores permitidos desses números quânticos e suas relações são mostrados no quadro a seguir.

Número Quântico	Nome do número quântico	Valores permitidos	Relação entre os números quânticos	Grandeza quantizada pelo número quântico
n	número quântico principal	$n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$	independente	energia da órbita = $-\text{constante}/n^2$
ℓ	número quântico secundário	$0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n-1)$	$\ell = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n-1)$	momento magnético orbital $L = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar$

m_ℓ		$m_\ell = +\ell, \dots, +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3, -4, \dots, -\ell$	$+\ell$ a $-\ell$, passando por zero, e com valores consecutivos diferindo de uma unidade	Projeção do momento magnético orbital L na direção z, Lz, com valores dados $m_\ell \hbar$
s	número quântico de spin	$1/2$	independente	momento magnético de spin S = $\sqrt{s(s+1)} \hbar$
m_s		$+1/2, -1/2$	de $+s$ a $-s$, com valores consecutivos diferindo pela unidade	Projeção do momento magnético de spin S na direção z, Sz, com valores dados por $m_s \hbar$

Esse quadro é o que se conhece como Física Quântica clássica, em que todas as equações clássicas para expressar as grandezas físicas são mantidas (velocidade, momento angular, forças elétrica e magnética etc.), com a única diferença que são introduzidas condições de quantização a cada grandeza física. No entanto, as condições de quantização são introduzidas de um modo inteiramente arbitrário, com base no ajuste empírico com os valores medidos experimentalmente. Apesar do seu relativo sucesso para explicar várias propriedades determinadas experimentalmente, o modelo era filosoficamente insatisfatório, justamente devido ao modo arbitrário que as condições de quantização foram introduzidas!

Duas descobertas mudaram o panorama do modelo atômico: (i) a [ref. 2] dualidade partícula-onda proposta em 1924 pelo físico francês Louis De Broglie (1892-1987), e verificado experimentalmente pelo famoso [ref. 9] experimento de Davisson e Germer em 1927 (Clinton Davisson, 1881-1958 e Lester Halbert Germer, 1896-1971, físicos estadunidenses) e; (ii) o [ref. 24] princípio da incerteza, proposto em 1927 pelo físico alemão Werner Karl Heisenberg (1901-1976).

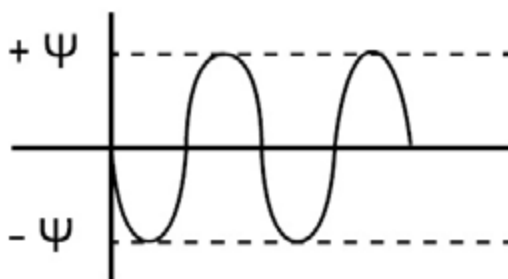
Em 1905, o físico alemão Albert Einstein (1879-1955), para explicar o [ref. 3] efeito fotoelétrico, postulou que a [ref. 27] radiação eletromagnética ("luz") é quantizada, sendo composto de um número inteiro de quanta de luz, denominado fóton. Essa descrição é conhecida como a "natureza corpuscular da luz". Por analogia, De Broglie propôs que partículas em movimento deveriam

também ter comportamento de onda associado. Os experimentos de Davisson e Germer, utilizando feixes de elétrons (partículas típicas) com energia conhecida, provaram que as ideias de De Broglie estavam corretas! Aliás, é importante destacar que a utilização do princípio da dualidade partícula-onda permitiu a construção dos atuais microscópios eletrônicos, que ao invés da luz visível utilizada nos microscópios óticos para a formação de imagens, utilizam feixes de elétrons como meio de visualização dos objetos. Como os comprimentos de onda associados ao feixe de elétrons podem ser modulados, e serem de comprimentos de onda muito menores que a da luz visível, um microscópio eletrônico permite a visualização de objetos inacessíveis ao microscópio comum, como por exemplo, um vírus.

O princípio da incerteza, postulado por Heisenberg, diz que a determinação de duas grandezas associadas, como, por exemplo, a posição e a velocidade de uma partícula, não podem ser determinadas simultaneamente com precisão absoluta. No nosso mundo macroscópico, envolvendo massas grandes e velocidades baixas, o princípio da incerteza não tem qualquer consequência prática. Assim, mesmo um satélite se deslocando a 36.000 km/h, devido à sua massa elevada e baixa velocidade, pode ter sua posição e velocidade determinadas simultaneamente com precisão absoluta, limitadas apenas pela precisão dos instrumentos utilizados para medi-las. Já no mundo submicroscópico (mundo dos átomos e moléculas), em função das pequenas massas envolvidas (um elétron tem massa de aproximadamente $9,1 \times 10^{-31}$ kg) e das altas velocidades (na faixa da velocidade da luz, 10^6 - 10^8 m/s, uma fração da velocidade da luz), a determinação simultânea das duas grandezas com precisão absoluta é impossível. Se a posição de um elétron for determinada com precisão absoluta num dado instante, nada se pode dizer sobre sua velocidade. Deste modo, na descrição dos elétrons ligados a um núcleo, formando um átomo, só podem ser descritos em termos de probabilidade (se uma medida for repetida um número muito grande de vezes, poderá ser determinada qual a probabilidade de encontrar o elétron em cada ponto do espaço).

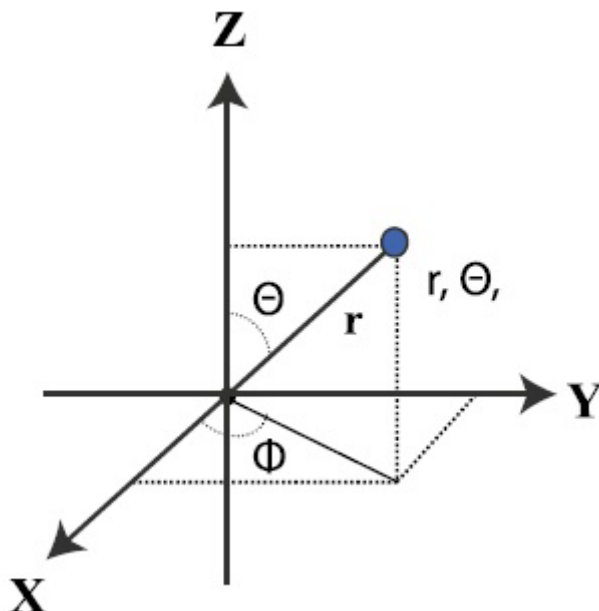
Tendo em vista o princípio da incerteza, e como o [ref. 1] comportamento ondulatório detectado para partículas pelos físicos estadunidenses Davisson e Germer tem um caráter probabilístico associado (lembre-se que um sistema

descrito por uma onda de amplitude máxima Ψ – ver esquema a seguir – pode se encontrar em qualquer ponto entre $+\Psi$ e $-\Psi$, com probabilidades diferentes de ser encontrado em cada um desses pontos), o elétron num átomo passou a ser descrito pela onda associada a ele em cada ponto do espaço, representada pela letra grega Ψ (psi), denominada “função de onda associada ao elétron”.



O significado físico atribuído a Ψ , por analogia com uma onda clássica, é que Ψ^2 é proporcional à probabilidade de se encontrar um elétron num dado ponto do espaço entre o núcleo do átomo e o infinito.

Agora, o elétron ligado ao núcleo num átomo de Hidrogênio é descrito em termos probabilísticos por uma onda associada Ψ , com Ψ^2 expressando a probabilidade de o elétron ser encontrado em cada ponto do espaço entre o núcleo do átomo e o infinito. Há mais de uma abordagem equivalente para resolver o sistema, mas iremos apenas mencionar de modo geral a solução em termos de equações diferenciais desenvolvidas pelo físico austríaco Erwin Schrödinger (1901-1976). O átomo de H é representado por um sistema de coordenadas tridimensional, esquematizado a seguir, com o núcleo do átomo ocupando o ponto central do sistema de coordenadas e o elétron num ponto geral do espaço, com coordenadas cartesianas (x, y, z) , ou coordenadas polares (r, θ, ϕ) .



A única suposição feita sobre a natureza do elétron ligado ao núcleo do átomo de H é ele ser descrito por um comportamento ondulatório, com onda associada Ψ dada pela equação de De Broglie. A partir dessa única suposição e das restrições puramente matemáticas referentes às funções matemáticas Ψ , que são solução do sistema, de modo a garantir que as soluções matemáticas tenham também significado físico – isto é, que sejam contínuas, finitas e unívocas (cada ponto do espaço tem um único valor) –, são obtidos os mesmos números quânticos e as mesmas equações que governam as grandezas físicas para o átomo de hidrogênio, já obtidas anteriormente pelo modelo quântico clássico.

Assim, no modelo que descreve os sistemas subatômicos em termos de probabilidades, descrições quânticas clássicas como o modelo planetário do elétron partícula descrevendo órbitas circulares fechadas ao redor do núcleo, órbitas planas, raios das órbitas etc., perdem completamente o significado. Agora o nosso átomo é um sistema tridimensional (como o mundo em que

vivemos!), no qual o elétron ligado ao núcleo é descrito em termos de probabilidades, e o antigo raio da órbita do elétron no átomo de Bohr agora representa a distância do núcleo onde é mais provável encontrar o elétron, quando um número grande de medidas é feito.

A esta altura, alguém poderia perguntar: se os resultados são os mesmos obtidos anteriormente, por que complicar a descrição do átomo – que anteriormente era feito através de um modelo mais palpável, que descrevia o elétron como uma partícula – e substituí-lo por um modelo mais abstrato e matematicamente mais complexo, que é o da descrição probabilística do elétron?

A resposta é óbvia: no modelo quântico clássico, todas as restrições quânticas são impostas *arbitrariamente*, para que haja concordância com os valores determinados experimentalmente para as grandezas físicas, enquanto que no modelo probabilístico a única suposição feita sobre o comportamento do elétron é que ele é descrito pela função de onda associada, Ψ . Na abordagem probabilística, os números quânticos surgem naturalmente das restrições matemáticas sobre cada coordenada – r , θ e ϕ –, dando origem aos números quânticos n , ℓ e m_ℓ , com os mesmos valores e relações entre si obtidos anteriormente na abordagem quântica clássica.

Se voltarmos à tabela fornecida anteriormente para os números quânticos determinados pelo modelo quântico clássico, veremos que há um quarto número quântico, o número quântico de spin, que não surge da descrição do átomo de H feita por Schrödinger. O quarto número quântico surgiu pela consideração de que, no seu movimento ao redor do núcleo o elétron tem velocidades variáveis, conforme está numa posição mais próxima ou mais afastada do núcleo. Segundo a Teoria da Relatividade de Einstein, a massa de uma partícula que se desloca com velocidades $\mathbf{v}$ da ordem de grandeza da velocidade da luz $\mathbf{c}$ ($c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), tem sua massa m_v diferente da que tem em repouso, m_0 . A relação é dada pela equação que se segue.

$$m_v = \frac{m_o}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

Desse modo, a massa variável do elétron passou a ser a quarta variável que, como as outras três, está associada a um número quântico, que controla os valores permitidos da grandeza física a ele associada. Essa abordagem foi desenvolvida pelo físico inglês Paul Adrian Dirac (1902-1984), que determinou uma propriedade fundamental do elétron, o seu *spin*. Segundo tal perspectiva, o spin do elétron tem o número quântico de spin, $s = \frac{1}{2}$, associado a ele. O número quântico s quantiza o momento magnético de spin, cuja equação obtida teoricamente por Dirac é exatamente igual à postulada arbitrariamente pela Teoria Quântica Clássica. Esse momento magnético pode assumir duas orientações possíveis, associadas aos números quânticos $m_s = +\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. Embora as relações numéricas e equações encontradas por Dirac para exprimir o spin sejam as mesmas estabelecidas arbitrariamente no modelo quântico clássico, o spin não tem o significado físico atribuído anteriormente no modelo do elétron como partícula (energia associada ao elétron no giro ao redor de seu próprio eixo)! Posteriormente, mostrou-se que o spin é uma propriedade física fundamental associada a todas as partículas do mundo submicroscópico.

Com isto, temos agora um modelo filosoficamente satisfatório, pois nenhuma relação foi estabelecida arbitrariamente e, ao mesmo tempo, cuja solução para o átomo de hidrogênio é matematicamente correta. Infelizmente, a extensão desse modelo aos átomos polieletrônicos não permite a obtenção de soluções exatas, pois a presença de mais de um elétron ao redor do núcleo do átomo dá origem a interações de repulsão elétron-elétron não existente no átomo de H, repulsões estas que impossibilitam a obtenção de soluções matematicamente exatas.

Apesar disto, há vários métodos aproximados de se determinar soluções aproximadas para os átomos polieletrônicos, que fornecem concordância muito boa entre as previsões teóricas e os valores medidos de grandezas físicas de átomos polieletrônicos. A abordagem desses métodos está para além dos

objetivos de um curso deste tipo, e será tratado apenas um dos modelos que é útil ao químico, que é a **abordagem orbital**. Primeiramente, vamos abordar o conceito de orbital, utilizando soluções exatas obtidas para o átomo de hidrogênio para exemplificar.

29.1. Conceito de orbital atômico para o átomo de hidrogênio

A resolução da equação de ondas associada ao elétron num átomo de hidrogênio embora não seja uma tarefa fácil, envolve técnicas matemáticas usuais, e vamos apenas analisar uma das soluções obtidas pelos matemáticos.

Quando $n = 1$, o único valor possível para ℓ e m_ℓ é igual a zero [ℓ varia de 0 até $(n - 1) = 1 - 1 = 0$; e m_ℓ de $+\ell$ a $-\ell = 0$]. A solução da equação de onda para esta solução particular para o átomo de H é dada pela equação que se segue.

Analisando a solução, fica evidente a vantagem de se usar coordenadas polares: é possível desmembrar a equação em duas partes independentes, uma dependente só de r , e outra só dependente de θ e ϕ , como se vê a seguir.

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$R(r)$ = parte radial da função de onda Ψ =
 $Y(\theta, \phi)$ = parte angular da função de onda Ψ

$$\text{Assim, } R(r) = e^{-\frac{r}{a_o}} \quad Y(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_o} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Analisando a parte angular da função de onda associada ao elétron, $Y(\theta, \phi)$, verifica-se facilmente que ela não depende de θ e ϕ , isto é, ela é uma *constante* para qualquer valor que θ e ϕ assumam. Consideremos um ângulo $\phi = \text{constante}$, que coloque o elétron no plano YZ (ver sistema de coordenada fornecido anteriormente). Se agora o ângulo θ for variado, de modo que o elétron descreva uma volta completa no plano YZ, como o valor de $Y(\theta, \phi)$ é constante, isto dará origem a um círculo no plano em questão, com raio igual

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_o} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Agora, se o ângulo ϕ , que se localiza no plano XY, for variado de modo a completar um giro de 360° , o círculo gerado anteriormente no plano YZ dará origem a uma esfera. Esta é a representação da parte angular da função de onda Ψ , e está associada ao número quântico $\ell = 0$, que é esquematizada a seguir.



Representação do diagrama de contorno do orbital 1s

Note que a equação de onda global tem também uma parte radial, que não estamos levando em consideração em nossa análise simplificada, de modo que a superfície gerada não é simplesmente uma casca esférica oca! No entanto, para a maior parte das abordagens teóricas de fenômenos associados à química, esses **diagramas de contorno**, e o conceito derivado de **orbital**, são suficientes.

Orbital atômico agora é definido como sendo a porção delimitada do espaço ao redor do núcleo do átomo, dentro da qual a probabilidade de encontrar o elétron é elevada (probabilidade $\geq 95\%$)! No caso específico que abordamos em que $\ell = 0$, denominamos a superfície de contorno que caracteriza esse orbital atômico de **orbital s**.

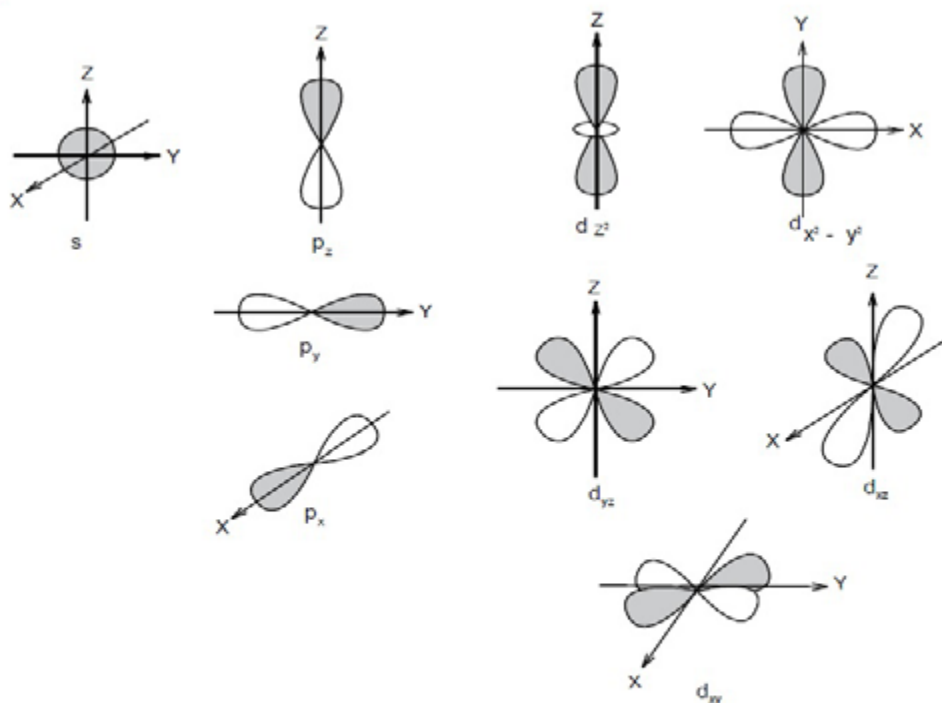
Estendendo o mesmo tipo de análise feito para funções de ondas de níveis superiores, embora as equações matemáticas que representam as partes angulares das funções sejam mais complexas que a tomada como exemplo, pode-se determinar com relativa facilidade as formas das superfícies de contorno geradas pelas funções angulares nos casos em que $\ell = 1, 2 \text{ e } 3$, que dão origem aos subníveis atômicos **p**, **d** e **f**, respectivamente. Para cada subnível caracterizado por um número quântico secundário ℓ pode haver uma, ou mais orientações possíveis, governadas pelos números quânticos magnéticos orbitais, m_ℓ , cujos valores podem variar de $[+\ell, +(\ell - 1), +(\ell - 2), \dots, 0, -1, -2, \dots, -\ell]$, num total de $(2\ell + 1)$ orientações possíveis. Essas orientações caracterizam exatamente os **orbitais atômicos** associados a cada tipo de subnível do átomo. Esses dados são resumidos no quadro a seguir.

Ir para o sumário

Nº quântico principal n	Nos quânticos secundários ℓ	Nos. quânticos magnéticos orbitais m_ℓ	Nº de orbitais associados $(2\ell + 1)$	Orbitais atômicos
1	0	0	1	1s
2	0	0	1	2s
	1	1, 0, -1	3	2p _{x'} , 2p _{y'} , 2p _z
3	0	0	1	3s
	1	1, 0, -1	3	3p _{x'} , 3p _{y'} , 3p _z
	2	2, 1, 0, -1, -2	5	3d _{z²} , 3d _{x²-y²} , 3d _{xy'} , 3d _{xz'} , 3d _{yz}
4	0	0	1	4s
	1	1, 0, -1	3	4p _{x'} , 4p _{y'} , 4p _z
	2	2, 1, 0, -1, -2	5	4d _{z²} , 4d _{x²-y²} , 4d _{xy'} , 4d _{xz'} , 4d _{yz}
	3	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7	4f _{z³} , 4f _{xz²} , 4f _{yz²} , 4f _{xyz'} , 4f _{z(x²-y²)'} , 4f _{x(x²-3y²)'} , 4f _{y(3x²-y²)'}

Para os números quânticos principais maiores que 4, poderiam, em princípio, existir outros subníveis, correspondentes a $\ell = 4, 5, \text{ e } 6$. No entanto, como veremos posteriormente para o caso dos átomos polieletrônicos, só são necessários os subníveis **s**, **p**, **d** e **f** para representar as configurações eletrônicas de todos os elementos naturais e artificiais conhecidos. Os formatos dos orbitais **s**, **p** e **d** são representados a seguir.

[Ir para o sumário](#)



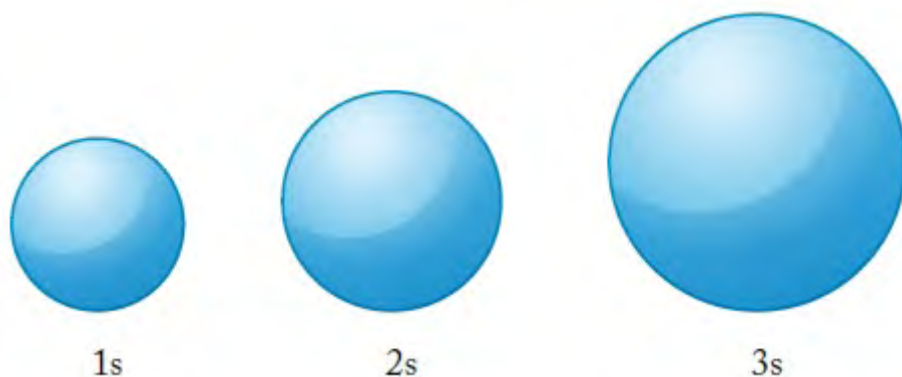
orbital s
 $\ell = 0$

orbital p
 $\ell = 1$

orbital d
 $\ell = 2$

Se analisarmos os diagramas de contorno de um mesmo tipo de orbital em diferentes níveis quânticos principais – por exemplo, os do tipo **ns** –, o que se pode notar é que todos os orbitais do tipo **s** têm o mesmo diagrama de contorno. Isto é explicado pelo fato de que as soluções das partes angulares dos orbitais **ns** são sempre iguais a uma constante, embora os valores das constantes para cada valor de **n** sejam diferentes. Os diagramas de contorno são função apenas do valor de ℓ , e independem do valor de **n**. Ao se ir de 1s para 2s, de 2s para 3s, e assim sucessivamente, observa-se que as superfícies externas são todas esféricas, diferindo apenas no tamanho, que cresce com o aumento do

número quântico principal n , pois a função radial associada varia com n , fazendo com que os diagramas de contorno esféricos tenham raios médios maiores, à medida que n cresce. Os orbitais do tipo ns são esquematizados a seguir, sem respeito às proporções.



No entanto, os interiores de cada uma dessas superfícies esféricas de contorno não são idênticos, pois as partes radiais das funções de onda variam com n . Detalhamentos maiores sobre esse assunto não fazem parte de nossos objetivos, uma vez que podemos discutir teoricamente a maior parte dos fenômenos químicos usando apenas o conceito de orbital e suas superfícies de contorno. Conclusões semelhantes são obtidas sobre os outros tipos de orbitais, np , nd e nf , isto é, os diagramas de contorno de cada um desses tipos de orbitais independem do valor de n .

Uma das dificuldades de se representar os formatos dos orbitais no plano é que eles são formas geométricas tridimensionais, que sofrem a limitação de terem de ser representados em apenas duas dimensões. É importante destacar que as cores empregadas nos lobos dos orbitais representam fases da onda associada ao elétron. Em alguns textos, ao invés de cores são empregados os sinais $+$ e $-$, simbolizando fases diferentes, que não devem ser associados a cargas elétricas; **a carga elétrica do elétron é sempre negativa!** Assim, os orbitais s têm apenas uma fase em toda a superfície esférica que o representa; os orbitais p têm um lobo do orbital com uma fase e o outro lobo com fase oposta; os or-

bitais **d** têm um grupo de dois lobos opostos com a mesma fase, por exemplo, **fase +**, e outro grupo de dois lobos opostos, alternado com o primeiro grupo, em que seus lobos têm agora sinais de **fase -**.

Os orbitais são as representações gráficas das componentes angulares das funções de onda do átomo monoelétrônico de hidrogênio, e nesse caso, como já dito anteriormente, são soluções exatas do sistema. O passo seguinte seria o de estender o tratamento teórico empregado ao átomo de hidrogênio para átomos polieletrônicos. No entanto, agora surge uma dificuldade que não existia no átomo de hidrogênio, em que a única interação existente é a atração eletrostática entre o núcleo positivo e o elétron negativo: já no átomo seguinte, o de hélio, com dois elétrons na camada de valência, além da atração entre cada elétron e o núcleo, surge agora a **repulsão intereletrônica** entre os dois elétrons! Essa complicação já é suficiente para tornar impossível obter soluções exatas para o sistema. Portanto, todos os resultados teóricos obtidos para átomos polieletrônicos são baseados nas soluções exatas das funções de onda do átomo de hidrogênio, nas quais se introduzem correções para levar em conta as repulsões elétron-elétron. Há vários métodos para fazer esses cálculos aproximados, todos fora do nosso alcance e objetivo, que nas últimas décadas têm se beneficiado enormemente do aumento da velocidade de processamento dos computadores. Embora todos os resultados obtidos para átomos polieletrônicos sejam aproximados, a excelente concordância entre previsões teóricas e medidas experimentais fez com que esses métodos sejam aceitos e intensamente utilizados pela comunidade científica. Pode-se dizer que a descrição probabilística da matéria é responsável por todo o entendimento que se tem atualmente sobre sistemas submicroscópicos envolvendo átomos e moléculas, sendo um dos grandes fatores do grande desenvolvimento científico que se iniciou na Física e na Química no século XX, a partir aproximadamente de 1930.

29.2. Configurações eletrônicas de átomos polieletrônicos

Como dito anteriormente, o tratamento teórico dos átomos polieletrônicos fornece resultados apenas aproximados. O tratamento teórico é baseado nas funções de ondas monoelétrônicas do átomo de H, sobre as quais se introduz correções para incluir as repulsões intereletrônicas existentes nos átomos polieletrônicos, mas inexistente no átomo de H.

Como consequência desse tratamento, há semelhanças e diferenças entre os resultados obtidos para o átomo de H e os átomos polieletrônicos, que são apontadas a seguir:

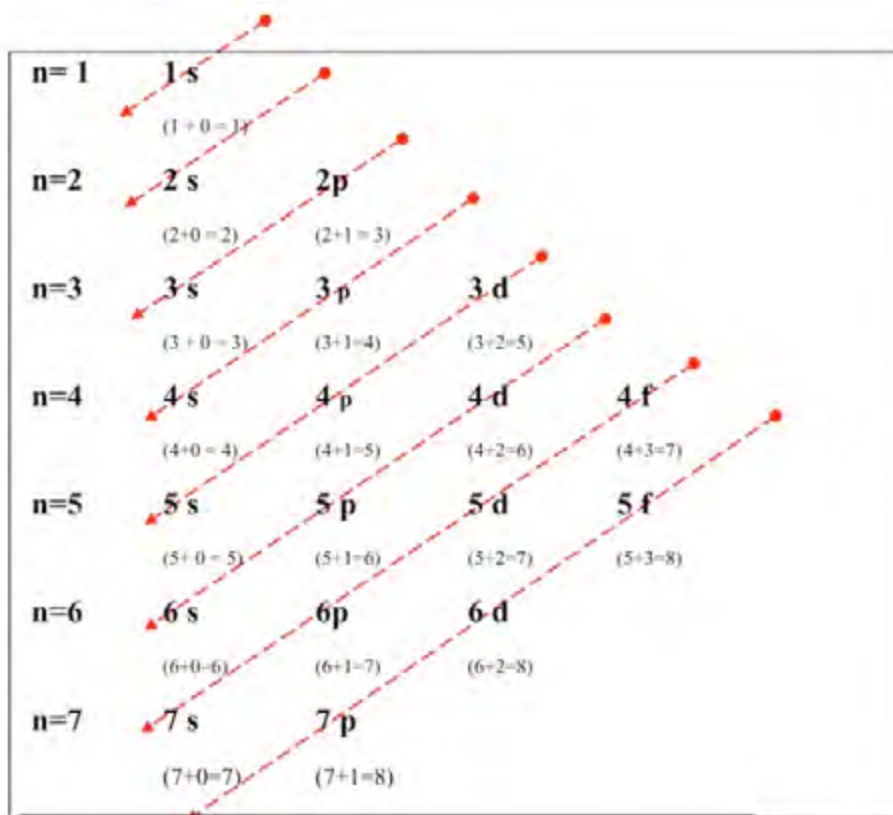
1. Os orbitais do átomo de H e dos átomos polieletrônicos têm os mesmos diagramas de contorno. A diferença é que para os átomos polieletrônicos, por eles terem carga nuclear maior que a do átomo de H, os seus orbitais atômicos estão mais próximos ao núcleo que no átomo de H.
2. As energias dos níveis energéticos, que no átomo de H é regida apenas pelo número quântico principal n , por meio da equação $E = -\text{constante}/n^2$, no caso dos átomos polieletrônicos segue aproximadamente a relação $(n + \ell)$.
3. Outra diferença refere-se à ordem de energia dos subníveis possíveis de existir em cada nível quântico principal n . Como consequência dos níveis energéticos do átomo de H dependerem apenas do valor de n , quando num nível quântico principal n houver a possibilidade de existir vários subníveis, todos os subníveis terão as mesmas energias (diz-se que os subníveis são **degenerados!**). Por exemplo, quando um elétron do átomo de H ocupa o nível $n = 4$ (obviamente este não é o nível fundamental de menor energia do átomo, e o elétron só poderá ocupar momentaneamente esse nível se for fornecida a energia necessária para promovê-lo do nível fundamental $n = 1$ para o nível excitado $n = 4$), estão disponíveis os subníveis **4s, 4p, 4d e 4f** para alojar o elétron promovido, correspondendo aos valores permitidos de $\ell = 0, 1, 2 \text{ e } 3$, respectivamente. Neste caso, é indiferente qual dos subníveis degenerados será ocupado pelo elétron promovido, pois todos terão a mesma energia principal.

Se estivermos tratando de um átomo polieletrônico em que um elétron ocupa o nível $n=4$, os subníveis **4s**, **4p**, **4d** e **4f**, disponíveis para alojar o elétron, não mais têm a mesma energia, pois a ordem de suas energias agora é dada pela relação $(n + \ell)$. Com isto, a ordem de energia dos subníveis do nível 4 é governada pelo valor de ℓ , sendo $4s < 4p < 4d < 4f$. Assim, neste caso, o elétron ocupará o subnível 4s, de menor energia.

Com base na relação $(n + \ell)$ é montado o que normalmente se apresenta como o **Diagrama de Pauling**, apresentado a seguir, utilizado para a determinação das configurações eletrônicas dos níveis fundamentais de energia de átomos polieletrônicos. Nesse diagrama estão colocados na horizontal os números quânticos principais n , com seus respectivos subníveis, destacado em negrito, e abaixo do símbolo de cada subnível está a soma $(n + \ell)$ para cada um deles. A ordem de energia dos subníveis segue a ordem crescente de $(n + \ell)$. Quando dois subníveis com diferentes números quânticos principais n têm a mesma soma para $(n + \ell)$, prevalece aquele subnível que tem o menor valor de n . É o que acontece, por exemplo, entre os subníveis **3p** e **4s**, ambos com $(n + \ell = 3 + 1 = 4; \text{ e } n + \ell = 4 + 0 = 4)$. Neste caso o subnível **3p** precede o **4s**, pelo fato de **3s** ter $n=3$, menor que $n=4$ em **4s**!

Um meio prático de aplicar o diagrama é seguir as linhas paralelas que cruzam diagonalmente a listagem dos subníveis, iniciando pelo ponto vermelho da seta antes de **1s**, e seguindo a direção da seta até sua ponta. Ao chegar na ponta da primeira seta, retorne à parte superior da seta paralela seguinte, marcado por novo ponto vermelho, e siga até sua ponta, listando os subníveis que estão sob a seta, e assim sucessivamente. Pode-se notar facilmente que a ordem de subníveis resultantes segue exatamente a ordem de $(n + \ell)$ crescente e da precedência do valor de n quando a soma é igual para diferentes subníveis. A ordem crescente de energia dos subníveis é:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$$



Para se atribuir elétrons a cada um dos orbitais permitidos em cada sub-nível, e assim obter as configurações eletrônicas dos estados fundamentais dos átomos, resta ainda a observação de outro princípio quântico, o Princípio de Exclusão de Pauli, postulado pelo físico austríaco Wolfgang Ernst Pauli (1900-1958). A discussão da origem desse princípio, um dos postulados fundamentais da teoria quântica da matéria, está fora do alcance e dos objetivos de nosso curso. Expresso da maneira mais simples possível, o Princípio de Exclusão de Pauli diz que um elétron num orbital atômico não pode ter os quatro números quânticos iguais. Consideremos, por exemplo, o subnível **1s**, que só comporta um orbital, o **1s**. Se colocarmos um elétron no orbital **1s**, ele terá os seguintes números quânticos: $n = 1$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$ e $m_s = +\frac{1}{2}$ (atribuído arbitrariamente).

te). Se um segundo elétron for adicionado ao orbital **1s**, a única maneira de obedecer ao Princípio da Exclusão de Pauli é ter o valor de $m_s = -\frac{1}{2}$! Supondo que fosse possível adicionar um terceiro elétron ao orbital, qualquer que fosse o valor de m_s que lhe fosse atribuído, haveria dois elétrons com o mesmo conjunto dos quatro números quânticos, violando assim o Princípio de Exclusão de Pauli. Logo, como consequência desse princípio, cada orbital atômico só pode acomodar 2 elétrons, um tendo $m_s = \frac{1}{2}$, e outro $m_s = -\frac{1}{2}$.

Conhecendo as relações entre cada tipo de subnível e os orbitais associados a cada um deles, podemos facilmente determinar a capacidade máxima de elétrons que podem ser acomodados em cada um deles. Os resultados estão expressos na tabela a seguir.

No. quântico secundário ℓ	Nº de orbitais associados $(2\ell + 1)$	Tipo de orbital atômico	Número máximo de elétrons no orbital
0	1	s	2
1	3	p	6
2	5	d	10
3	7	f	14

Agora já temos todas as informações para distribuímos os elétrons de um átomo nos orbitais, em ordem crescente de energia, determinando assim as configurações eletrônicas dos estados fundamentais de energia dos átomos. A sequência de preenchimento é a prevista pelo Diagrama de Pauli, resultando na seguinte sequência:



Analisando essa sequência de preenchimento de orbitais atômicos, podemos fazer algumas generalizações:

1. Os orbitais **nd** são preenchidos com um período de atraso, só após estar completo o orbital $(n + 1)s^2$. Por exemplo, na sequência de preenchimento

- dada acima se pode ver que, quando aparece pela primeira vez o orbital d em $n = 3$, ele só começa a ser preenchido após estar completo o orbital $4s^2$.
- Os orbitais nf são preenchidos com dois períodos de atraso, só após estar completo o orbital $(n + 2)s^2$. Isto pode ser verificado quando aparece pela primeira vez o orbital f ($\ell = 3$) quando $n = 4$. Pela sequência de preenchimento, $4f$ só começa a ser preenchido quando foi preenchido o orbital $6s^2$.

Apliquemos agora as regras para a determinação das configurações eletrônicas do estado fundamental de alguns átomos neutros. Começemos pelo átomo mais simples, o de hidrogênio, com um próton no núcleo e um elétron na eletrosfera. Para acomodar o único elétron do átomo de H , o orbital $1s$ é suficiente, e sua configuração eletrônica é representada como $1s^1$. Passando para o átomo seguinte, o ${}_2He$, com dois prótons no núcleo e dois elétrons na camada de valência, o orbital $1s$ ainda pode acomodar um segundo elétron, com spin oposto ao do primeiro adicionado, levando à configuração $1s^2$. Esse processo hipotético de construção de átomos a partir do átomo anterior, pela adição de um próton ao seu núcleo e um elétron à sua camada de valência, recebe o nome de “Aufbau” (construção, em alemão). A configuração eletrônica do novo átomo formado nesse processo é determinada pela aplicação das regras de preenchimento de orbitais.

Consideremos, a seguir, a adição de mais um próton ao núcleo de hélio, e um elétron à sua eletrosfera, formando o átomo de ${}_3Li$. Ao determinar a configuração eletrônica do novo átomo, não será possível acomodar o terceiro elétron no nível $n = 1$, pois ele só tem o orbital $1s$, que só comporta 2 elétrons. Logo, a configuração de ${}_3Li$ será $1s^2 2s^1$.

Passemos agora para a determinação da configuração eletrônica do gás nobre ${}_{10}Ne$. Aplicando as regras de preenchimento teremos a seguinte configuração eletrônica para seu estado fundamental de energia: $1s^2 2s^2 2p^6$.

O elemento seguinte, o sódio ${}_{11}Na$, terá a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Se compararmos a configuração do sódio com a de ${}_3Li$, veremos que ambos os elementos têm configuração eletrônica da camada de valência do tipo ns^1 , apresentando propriedades comuns (como a de reagir com a água, desprendendo hidrogênio e gerando o hidróxido correspondente). Os dois

elementos pertencem ao grupo dos metais alcalinos, caracterizados por terem configuração do tipo $(ns)^1$, o que lhes assegura propriedades químicas semelhantes.

Consideremos agora o elemento cálcio, de número atômico 20, ${}_{20}\text{Ca}$. Aplicando as regras de preenchimento de orbitais, podemos obter a configuração $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Em princípio, o nível 3 tem disponível os orbitais $3s$, $3p$ e $3d$ ($\ell = 0, 1$ e 2), e poderia acomodar até 18 elétrons. No entanto, segundo as regras de preenchimento, para que $3d$ comece a ser preenchido, o orbital $4s$ deve estar preenchido. Deste modo, embora o terceiro período pudesse em princípio acomodar 18 elétrons, ele só acomoda 8 elétrons, e a partir daí começa o preenchimento do 4º período. O orbital $3d$ só começará a ser preenchido no 4º período (1 período atrasado!), após ter sido preenchido $4s^2$. Isto ocorre com o elemento seguinte da Tabela Periódica, com número atômico 21, o escândio, ${}_{21}\text{Sc}$. Sua configuração eletrônica será $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$.

A Tabela Periódica montada inicialmente por Mendeleev, tendo a massa atômica como fator de periodicidade dos elementos e a reunião dos elementos em função de apresentarem propriedades químicas semelhantes, atualmente foi reinterpretada em termos da configuração eletrônica das camadas de valência dos elementos. A posição de um elemento em um grupo da Tabela Periódica está associada ao fato de apresentarem configurações eletrônicas do mesmo tipo. Alguns grupos de elementos e as configurações eletrônicas que os caracterizam são listados a seguir.

Número do grupo na Tabela Periódica; () – convenções antigas	Nome do grupo	Configuração eletrônica da camada de valência	Elementos
1 (I, IA)	metais alcalinos	ns^1	Li, Na, K, Rb e Cs
2 (II, IIA)	metais alcalinos terrosos	ns^2	Be, Mg, Ca, Sr, Ba
13 (III, IIIA)		$ns^2 np^1$	B, Al,
14 (IV, IVA)		$ns^2 np^2$	C, Si

Capítulo 30

Os tipos de ligações químicas do ponto de vista energético e estrutural

Introdução

Numa substância real geralmente há uma forma de ligação química predominante, como, por exemplo, a ligação covalente existente numa molécula isolada de Hidrogênio gasoso (representado por H subscrito 2), molécula formada por dois átomos de hidrogênio Hidrogênio (representado por H) idênticos. Quando em baixa pressão e temperatura elevada, cada molécula de Hidrogênio gasoso (representado por H subscrito 2) está praticamente isolada, não sofrendo interações significativas com as moléculas vizinhas, muito distantes umas das outras. Neste caso, a energia de estabilização da molécula isolada em relação aos seus átomos constituintes é essencialmente de origem covalente, proveniente das interações dos dois elétrons do par eletrônico com os núcleos atômicos da molécula.

Para a molécula isolada Cloreto de Hidrogênio (representado por H Cl) no estado gasoso, embora a energia de estabilização global da substância em relação aos seus átomos constituintes ainda seja de caráter predominantemente covalente, há uma contribuição significativa (cerca de 16% do total) devido às formas de caráter iônico

existentes na molécula e às diferenças de eletronegatividades existente entre os átomos de hidrogênio e cloro que formam a molécula.

A descrição dos tipos de ligações química a partir de um caso real, em que a energia de estabilização global geralmente envolve contribuições de diferentes tipos, é um assunto complexo. Caso fosse abordado um sistema real para introduzir o assunto, essa escolha o tornaria muito complicado para uma abordagem inicial. Assim, por motivos puramente didáticos vamos iniciar nossa descrição dos tipos de ligações químicas a partir de modelos ideais, cujas características gerais já foram descritas na parte I. Nesses sistemas ideais, as interações que estabilizam uma substância numa determinada condição são praticamente de um só tipo – ou covalente, ou iônica, ou metálica, ou intermolecular –, seguindo as características gerais já vistas anteriormente para cada uma delas.

30.1. Teorias da ligação covalente em moléculas isoladas: Teoria da Ligação de Valência (TLV) e Teoria do Orbital Molecular (TOM)

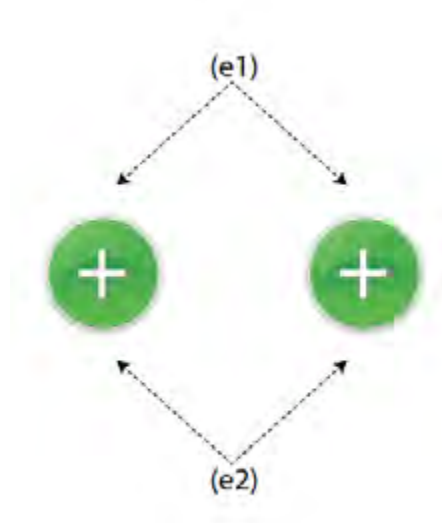
Como já visto anteriormente na parte II, as formas geométricas ao redor do átomo central de moléculas isoladas (ou ao redor de átomos de carbono em uma cadeia carbônica de um composto orgânico) podem ser previstas com relativa facilidade e razoável aproximação em relação aos dados obtidos experimentalmente, através da aplicação das regras da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons na Camada de Valência (TRPECV) às fórmulas de Lewis do compostos.

Resta, então, entender porque o compartilhamento de pares eletrônicos entre os átomos que formam a molécula leva à estabilização da molécula em relação aos átomos isolados que a formam. Como em todo processo espontâneo que ocorre na natureza, a formação da molécula estável deve ser acompanhada de um abaixamento de energia da molécula formada em relação aos seus átomos constituintes isolados.

Na tentativa de entender o que ocorre quando uma molécula é formada, consideremos a formação da molécula mais simples que existe, a molécula de Hidrogênio gasoso (representado por H subscrito 2), a partir de dois átomos de Hidrogênio (representado por H) isolados. Cada átomo de H tem um único próton no núcleo, e um único elétron em sua eletrosfera,

que em seu estado fundamental de energia está localizado num orbital atômico um s , de geometria esférica. Por simplicidade de representação, ao invés de usar uma esfera para representar os orbitais s , vamos utilizar a projeção de um corte da esfera ao longo de seu diâmetro no plano, o que resulta num círculo.

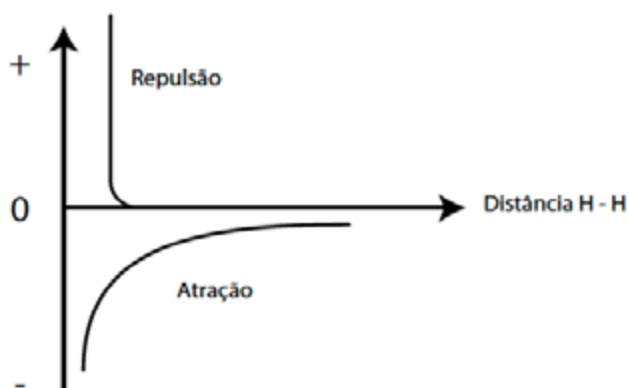
Consideremos que inicialmente os dois átomos de Hidrogênio (representado por H), designados arbitrariamente como 1 e 2, estão separados por uma distância infinita entre seus núcleos, de modo que o elétron do átomo 1 (e_1) só sofre atração do núcleo 1, e o elétron 2 (e_2) só é atraído pelo núcleo 2. A energia dessa situação de separação é tomada arbitrariamente como sendo o zero de energia. Agora, num processo mental, imaginemos que os dois núcleos se aproximam por uma distância menor que a inicial, de modo que cada elétron passe a sofrer a atração simultânea dos dois núcleos. Essa situação é esquematizada a seguir.



Atração simultânea dos elétrons pelos dois núcleos dos átomos de H na molécula H_2

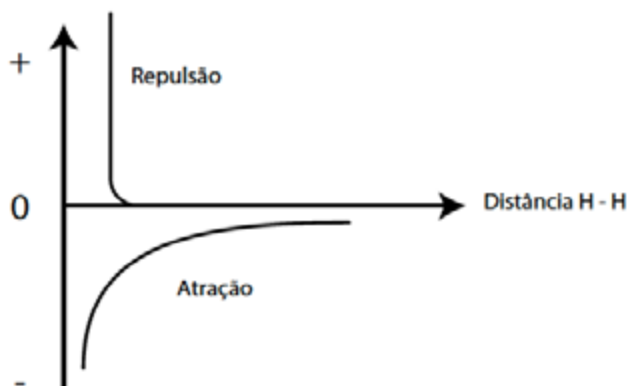
Como consequência da atração simultânea de cada elétron pelos dois núcleos, deve haver um abaixamento da energia potencial do sistema em relação ao zero arbitrário estabelecido para o sistema (separação infinita entre os núcleos dos átomos de Hidrogênio (representado por H)). Para a Química, na descrição de um sistema sob estudo, o que interessa é sua energia interna. Por convenção, sempre

que, como resultado de uma interação, a energia interna do sistema abaixa, desprendendo energia para o ambiente, a esta energia é atribuído sinal negativo. Se o processo hipotético for continuado, espera-se que haja um decréscimo contínuo da energia interna do sistema devido à interação entre os elétrons e os núcleos à medida que diminui a separação entre os núcleos dos átomos que formam a molécula de Hidrogênio gasoso (representado por H subscrito 2). Será que essa estabilização aumenta indefinidamente, à medida que a distância de separação entre os núcleos dos átomos de Hidrogênio (representado por H) diminui? Obviamente que não, pois os átomos de Hidrogênio (representado por H) ocupam volume no espaço, e quando as distâncias entre os núcleos se tornam pequenas, as interações de repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo começam a aumentar rapidamente. Pela convenção adotada, as interações de repulsão, por resultarem em aumento da energia interna do sistema, têm sinal positivo. Representando essas contribuições – atração elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo num gráfico de energia vs distância de separação entre os núcleos dos átomos de Hidrogênio (representado por H), temos a situação esquematizada a seguir.



Interações de atração e repulsão na molécula de H_2

Como resultado global das interações de atração e repulsão existentes na molécula de Hidrogênio (representado por H subscrito 2) obtém-se a curva de potencial esquematizada a seguir.



Curva representando a interação energética total na molécula H_2

Nessa curva de energia total nota-se que há um ponto de energia mínima, com valor de $-458,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a molécula H_2 , que é exatamente a distância entre os núcleos dos átomos de H em uma molécula de H_2 , a distância de ligação $H-H$, igual a $74,2 \text{ pm}$.

A curva resultante descreve a situação quando os dois orbitais $1s$ dos átomos de H se aproximam, com os elétrons tendo spins opostos, obedecendo assim ao Princípio de Exclusão de Pauli. Nessa situação, as densidades eletrônicas associadas aos dois átomos de H interagem e se somam, resultando no aumento da densidade eletrônica na região entre os seus núcleos. Esse reforço da densidade eletrônica na região internuclear corresponde exatamente à formação da ligação química, na qual a densidade eletrônica localizada nessa região é atraída simultaneamente pelos dois núcleos.

Há outra possibilidade de aproximação dos dois átomos de H , que é a dos elétrons terem os mesmos spins. Nessa situação, o Princípio de Exclusão de Pauli não é obedecido, não há aumento de densidade eletrônica na região entre os núcleos, e não há estabilização energética do sistema em relação aos átomos inicialmente isolados.

A descrição da formação da ligação química pelo recobrimento das densidades eletrônicas dos elétrons contidos nos orbitais das camadas de valência dos átomos que formam a molécula, geralmente é descrita por duas abordagens, que levam a resultados praticamente equivalentes em seus aspectos gerais: a Teoria da Ligação de Valência (TLV) e a Teoria do Orbital Molecular (TOM).

As duas teorias descrevem o processo que ocorre na formação da molécula a partir dos átomos isolados, com base em seus postulados básicos, alguns coincidentes e outros não, envolvendo aspectos qualitativos e quantitativos. Os aspectos qualitativos do processo envolvem tópicos como a determinação de quais são os orbitais atômicos das camadas de valência dos átomos que reúnem condições de interagirem dentro da geometria molecular, resultando em aumento da densidade eletrônica total na região compreendida entre os núcleos, estabilizando assim a molécula em relação aos seus átomos separados. Os aspectos quantitativos envolvem cálculos das densidades eletrônicas em cada ponto da molécula, da energia de ligação da molécula, de propriedades físico-químicas como energias de ionização, espectros de emissão e absorção, e a validação do modelo pela comparação entre as previsões teóricas e os dados experimentais medidos para cada grandeza.

Dos dois aspectos envolvidos na descrição das moléculas, devido à complexidade matemática existente na abordagem quantitativa, fora dos objetivos de nossa disciplina, abordaremos apenas os aspectos qualitativos do problema. Felizmente, a abordagem qualitativa, mesmo sendo mais simples, permite-nos ter uma visão surpreendente sobre a formação da ligação química, permitindo prever estabilidades, formas geométricas, propriedades magnéticas e elétricas, tendências e explicação de propriedades, dentre outros aspectos.

Na abordagem qualitativa que se segue sobre essas teorias de ligação e seus modelos, pretende-se mostrar os princípios gerais em que se baseiam cada uma delas, suas semelhanças e diferenças, suas aplicações e sua comparação entre as previsões teóricas e dados experimentais, suas vantagens e desvantagens, assim como os limites de suas aplicações.

30.2. Alguns comentários sobre modelos científicos e seus usos

Nessa altura, antes de começarmos a utilizar modelos científicos, é importante destacar que eles diferem fundamentalmente de modelos filosóficos, como os empregados pelos antigos filósofos gregos para explicar as propriedades da matéria e do cosmo, em vários aspectos. Um modelo filosófico é baseado apenas na lógica e na razão.

Um modelo científico só tem validade, e é aceito e utilizado pela comunidade científica, quando preenche uma série de requisitos, dentre os quais podemos citar: (1) capacidade de explicar os dados disponíveis na época em que foi proposto; (2) capacidade de prever dados novos, e explicar dados não previstos e não disponíveis na época de sua proposição; e, (3) principalmente, que suas previsões teóricas sejam comprovadas por medidas experimentais. Quando um modelo não consegue explicar observações novas que surgiram, inicialmente seus postulados básicos são revistos e adaptados. Se com essas modificações o modelo consegue se adaptar à nova realidade existente, ele continua a ser aceito e utilizado pela comunidade científica, constituindo o que na terminologia de Thomas Kuhn (2009) é denominado [ref. 22] paradigma. Caso haja uma incompatibilidade fundamental que não possa ser conciliada com os novos dados por pequenas revisões, o modelo é eventualmente abandonado por outro, ou, ao menos, são delimitados os limites de sua aplicação. Quando o modelo é abandonado por outro, baseado em postulados divergentes dos anteriores, temos o que Kuhn (2009) denominou de quebra de paradigma. Um exemplo típico de quebra de paradigma é o do início da [ref. 15] Física Quântica, no começo do século vinte, quando se verificou que o princípio da energia contínua da [ref. 10] Física Clássica não conseguia explicar fenômenos relacionados com o mundo submicroscópico dos átomos, sendo substituído pela energia quantizada e descontínua proposta por Planck para explicar propriedades do átomo. Após a proposição da Física Quântica, a Física Clássica foi abandonada? Neste caso, é óbvio que não! A Física Clássica continua prevendo com precisão o movimento de planetas e naves espaciais, descrevendo o movimento de mísseis e grãos de poeira, calculando a relação entre eletricidade e magnetismo, e outros conhecimentos científicos envolvidos no nosso cotidiano, todos relacionados

[Ir para o sumário](#)

com o mundo macroscópico. No entanto, sabe-se hoje que seus princípios falham na descrição do mundo atômico, tendo de ser substituído neste limite pelos princípios da Física Quântica.

Vídeo com audiodescrição

Capítulo 31

A descrição da ligação covalente pela Teoria da Ligação de Valência (TLV)

A Teoria da Ligação de Valência (Teoria da Ligação de Valência) explica a formação da ligação pelo aumento da densidade eletrônica na região entre os núcleos que compartilham, no mínimo, um par de elétrons. Por isto, ela se preocupa apenas com a situação em que o Princípio de Exclusão de Pauli é obedecido, com os elétrons das nuvens eletrônicas que interagem tendo spins opostos. Obviamente, a Teoria da Ligação de Valência também tem uma descrição matemática relacionada com o cálculo do recobrimento dos orbitais das camadas de valência dos átomos que formam a molécula e da energia de estabilização resultante dos processos. No entanto, como já dito anteriormente, serão abordados apenas seus aspectos qualitativos.

Resumindo, os princípios básicos da Teoria da Ligação de Valência são os seguintes:

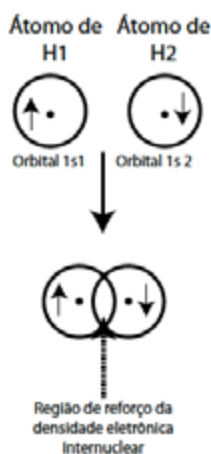
- 1) A formação da ligação covalente ocorre pela interação entre os orbitais atômicos das camadas de valência dos átomos que compõem a molécula, que apresentem energias próximas e condições de simetria adequadas para a interação.

2) A ligação química é associada à formação de pares de elétrons compartilhados entre átomos adjacentes que formam a molécula.

3) Os elétrons que compõem o par compartilhado entre átomos adjacentes obedecem ao Princípio de Exclusão de Pauli, isto é, estão emparelhados, tendo spins opostos.

4) A formação da ligação química ocorre como consequência do recobrimento dos orbitais atômicos das camadas de valências dos átomos que compõem a molécula, resultando em aumento da densidade eletrônica na região entre os núcleos.

Talvez seja mais fácil entender os princípios anteriores estudando a formação da molécula de Hidrogênio gasoso (representado por H subscrito 2), a partir da interpenetração dos orbitais esféricos **1s** de dois átomos de Hidrogênio (representado por H), cada orbital contendo um elétron. A situação é esquematizada a seguir, com os círculos representando os orbitais **1s** dos átomos de Hidrogênio (representado por H), os pontos centrais representando a posição dos núcleos dos átomos de Hidrogênio (representado por H), e as setas os spins de cada elétron.



Recobrimento dos orbitais **1s** dos átomos de H na região internuclear da molécula de H_2 , formando uma ligação sigma

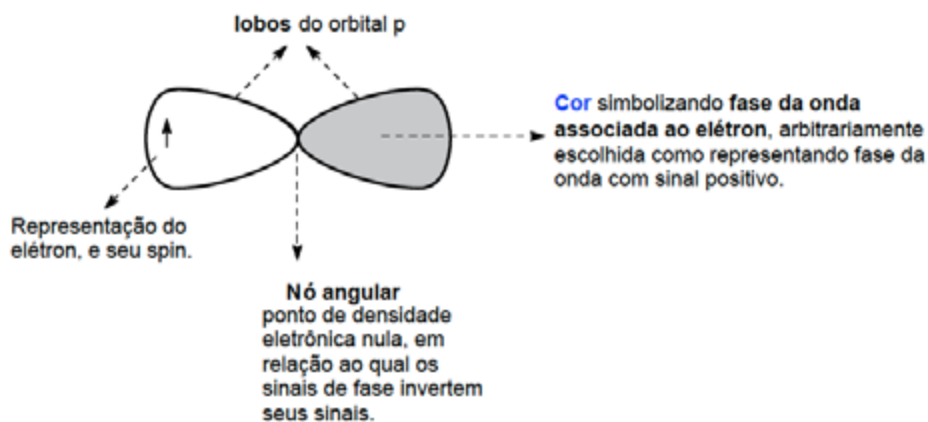
A molécula é estabilizada pelo reforço da densidade eletrônica na região internuclear, reforço este que ocorre devido à soma das densidades eletrônicas originais de cada átomo de Hidrogênio (representado por H), que agora fazem parte da molécula. Um conceito da Teoria da Ligação de Valência, derivado da associação da formação da ligação covalente a pares de elétrons, é o de [\[ref. 21\]](#) ordem de ligação. Para o caso da formação da molécula de Hidrogênio gasoso (representado por H subscrito 2), com um par de elétrons compartilhados, a ordem de ligação é igual a 1. Isto significa que ocorre a formação de uma ligação simples entre os átomos de Hidrogênio gasoso (representado por H subscrito 2). Com a formação da ligação por compartilhamento de par eletrônico pelos dois átomos de Hidrogênio (representado por H), cada um deles tem completada sua capacidade máxima de acomodar elétrons, igual a 2, abre parêntese, 2 vezes 1 elevado ao quadrado, igual a 2, previsto para um elemento do primeiro período, fecha parêntese.

Consideremos outro exemplo, agora envolvendo um elemento do segundo período da Tabela Periódica, o flúor, com número atômico 9, e a molécula diatômica estável Flúor (representado por F subscrito 2), que ele pode formar. Começamos com a determinação da configuração eletrônica do átomo de flúor. A partir das regras já conhecidas, sabemos que sua configuração eletrônica é um s dois, dois s dois, dois p cinco # (representado por, 1 s subscrito 2, 2 s subscrito 2, 2 p subscrito 5), que também pode ser representada pela notação Hélio, dois s dois, dois p cinco # (representado por, He fechado com um colchete, 2 s subscrito 2, 2 p subscrito 5), com o símbolo He fechado com um colchete representando a configuração de camada cheia do gás nobre anterior. O passo seguinte é encontrar, dentre os subníveis da camada de valência dos átomos, se há algum orbital que ainda não esteja preenchido e, portanto, disponível para formar uma ligação covalente por compartilhamento de elétron com outro átomo. A análise do caso do flúor, com configuração da camada de valência Dois s dois, dois p x dois, dois p y dois, e dois p z um

(representado por, 2 s subscrito 2, 2 p subscrito x e subscrito 2, 2 p subscrito y e subscrito 2, 2 p subscrito z e subscrito 1) mostra facilmente que apenas o seu orbital Dois p z # (representado por 2 p subscrito z) ainda não está completo, e pode formar ligação com outro átomo. (*Observação:* a escolha dos rótulos dos orbitais **p** preenchidos e vazios é totalmente arbitrária; normalmente se escolhe o orbital na direção z como sendo o semipreenchido, porque é usual considerar-se o eixo z como o de formação da ligação química numa molécula diatômica.)

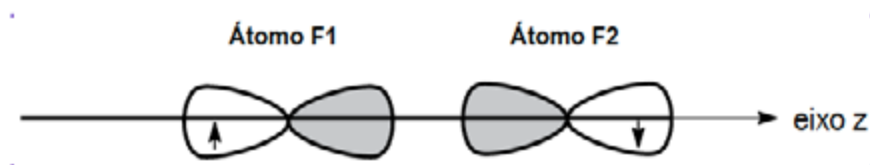
Antes de analisar o processo hipotético de formação da molécula Flúor (representado por, F subscrito 2), vamos recordar algumas características fundamentais de cada um dos três orbitais presentes num subnível **p**. Cumpre lembrar que os contornos dos orbitais **p**, assim como o de todos os outros orbitais, são na realidade superfícies

tridimensionais. Nos casos dos orbitais **p**, suas funções angulares são parecidas com a forma que se obtém unindo duas berinjelas pelos seus lados menores. Por facilidade de representação, as superfícies de rotação são representadas pelas projeções no plano do papel do corte realizado na direção do eixo z. Em relação aos orbitais **s**, as funções angulares dos orbitais **p** têm diferenças marcantes, apresentando em suas funções de onda um [ref. 17] nó angular (um plano nodal, para ser exato), não presente nos orbitais **s**. A presença de um plano nodal angular significa que as superfícies que representam a parte angular da função de onda têm sinais de fase opostos em relação a cada um dos lados do plano nodal. Nas representações empregadas, as fases diferentes são representadas por cores de preenchimentos diferentes. (*Lembre-se: os sinais empregados nos diagramas que representam os orbitais simbolizam apenas fases das ondas associadas ao elétron, e não cargas elétricas; a função de onda como um todo representa o elétron ligado ao núcleo, que *tem sempre carga elétrica negativa*.*) O nó angular encontra-se no ponto em que as duas superfícies se tocam, com densidade eletrônica nula, ponto em relação ao qual os sinais das fases de ondas se invertem. O núcleo de cada átomo de flúor está localizado exatamente sobre o nó angular. Essas características dos orbitais **p** e seus significados são detalhados no esquema que se segue.



Características de um orbital p. Representação no plano

A situação inicial do processo hipotético de formação da ligação covalente para formar a ligação F_2 (representado por F_2 traço F) pela interação dos orbitais p_z (representado por 2 p subscrito z) de cada átomo de flúor, adotando arbitrariamente o eixo z como sendo o de formação da ligação covalente, é esquematizada a seguir.



Orbitais p_z de flúor, antes de interagirem, para formar a molécula F_2

Consideremos a aproximação dos núcleos dos átomos de flúor (representado por F) na direção z, até que os lobos dos seus orbitais se interpenetrem. Como as funções de ondas associadas aos dois elétrons contidos nos dois orbitais têm o mesmo sinal de fase, ocorre aumento da densidade eletrônica na região dos núcleos, resultando na formação da ligação simples que estabiliza a molécula F_2 (representado por F subscrito 2). A situação está esquematizada a seguir, onde F_1 (representado por F subscrito 1) e F_2 (representado por F subscrito 2) simbolizam as posições dos núcleos dos átomos de flúor que formam a molécula F_2 (representado por F subscrito 2).



Formação de ligação simples entre dois átomos de flúor, pela interação de dois orbitais p_z

Analisando o esquema de orbitais resultantes, observamos que:

1) Com o compartilhamento de um par de elétrons pelos dois átomos de flúor (representado por F_2), cada átomo de flúor completa sua capacidade máxima de acomodar elétrons em sua camada de valência, igual a 8 ($2 \times 2^2 = 8$, máximo para um elemento do segundo período).

2) Há aumento da densidade eletrônica na região internuclear, devido à sobreposição e reforço das densidades eletrônicas dos orbitais dos átomos de Flúor (representado por F), à custa da diminuição da densidade eletrônica fora da região internuclear.

3) A molécula Flúor (representado por F subscrito 2) é estabilizada em relação aos átomos de Flúor (representado por F) isolados que a formam por uma ligação simples, tendo uma ordem de ligação igual a 1.

4) No diagrama resultante, que representa o orbital molecular formado no processo, a função de onda resultante tem simetria de rotação em torno do eixo z, o eixo de ligação. Isto significa que não ocorre alteração de forma e sinal da função ao se efetuar rotação por qualquer ângulo em torno do eixo z. Quando isto ocorre, diz-se que a ligação formada é do tipo *sigma*, representada pela letra grega correspondente, σ . Uma ligação simples é sempre do tipo sigma.

Vamos analisar agora outro caso, para apresentar outro aspecto da descrição da formação da ligação covalente pela abordagem da Teoria da Ligação de Valência, o da formação da molécula estável Nitrogênio gasoso (representado por N subscrito 2) a partir da interação entre os orbitais da camada de valência de dois átomos de nitrogênio, número atômico 7. Como já discutimos o processo com detalhes nos casos anteriores, vamos nos deter apenas no que houver de diferente no presente caso, e ir diretamente ao diagrama que representa a situação final.

Configuração eletrônica do átomo:

Átomo de hidrogênio tem número atômico sete. Sua configuração eletrônica é um s dois, dois s dois e dois p três. #representado por N subscrito 7 do lado esquerdo - 1 s subscrito

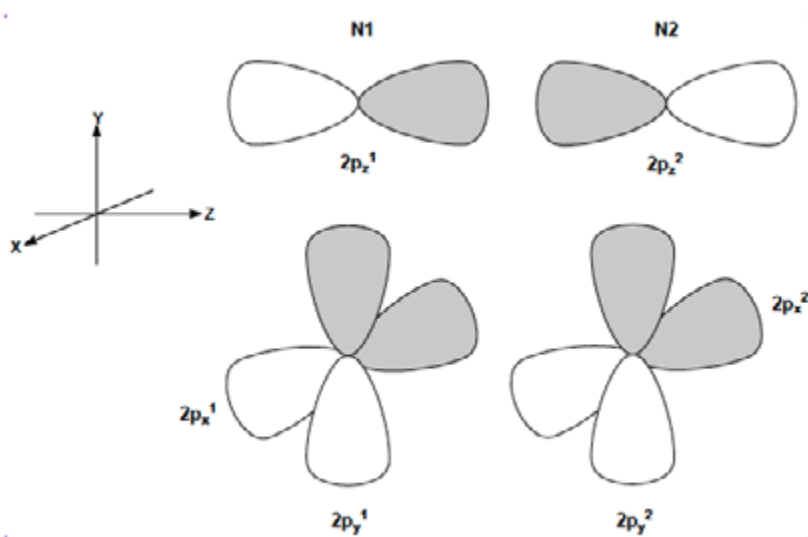
2 s subscrito 2, 2 p subscrito x e subscrito 1, 2 p subscrito y e subscrito 1, 2 p subscrito z e subscrito 1).

Configuração eletrônica da camada de valência: Dois s dois, dois px um, dois py um e dois pz um #representado por:

2 s subscrito 2, 2 p subscrito x e subscrito 1, 2 p subscrito y e subscrito 1, 2 p subscrito z e subscrito 1).

A diferença em relação ao caso da molécula Flúor (representado por F subscrito 2) é que nessa molécula cada átomo de Flúor (representado por F) possui apenas um orbital atômico semipreenchido em sua camada de valência. Com isso, só há condições de ocorrer a

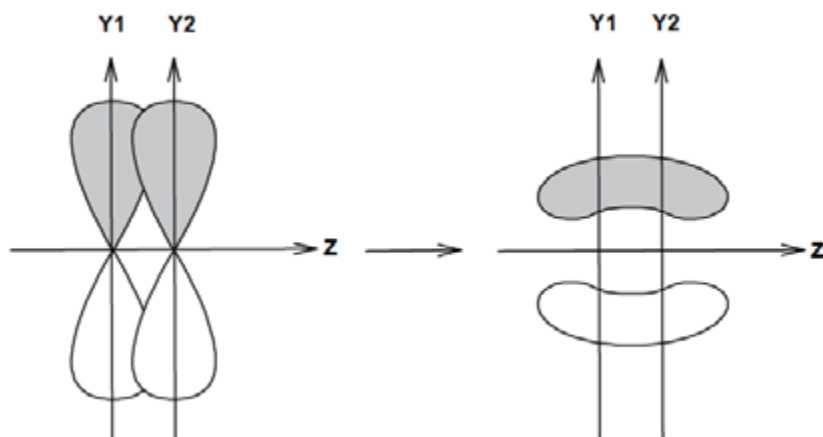
formação de uma única ligação química, por compartilhamento de um par eletrônico na direção que une os núcleos dos átomos, arbitrariamente convencionado como z . No presente caso, cada átomo de N, com 5 elétrons na camada de valência, pode formar três ligações a partir de seus orbitais **2p** semipreenchidos, completando assim a capacidade máxima de acomodar elétrons para um elemento do segundo período. A situação dos orbitais atômicos **2p** das camadas de valência dos átomos de nitrogênio, e o sistema de coordenada adotada para os orbitais atômicos que se combinarão para formar a molécula diatômica N_2 são apresentados no esquema a seguir. Para evitar dificuldades de visualização, os orbitais, todos pertencentes aos mesmos átomos de Nitrogênio (representado por N), foram separados em dois conjuntos, um na direção z , e o outro nas direções x e y .



Orientação dos orbitais atômicos dos átomos de N que formarão a molécula N_2

Adotada essa orientação, na direção z será formada uma ligação do tipo sigma, exatamente como no caso de Fluor (representado por F subscrito 2), razão pela qual não repetiremos o procedimento aqui. As diferenças no presente caso surgem nas direções x e y . Se considerarmos, por exemplo, a situação na direção y , os orbitais Dois py um e dois py dois # (representado por: 2 p subscrito y e sobrescrito 1 e 2 p subscrito y e sobrescrito 2) só podem interagir lateralmente, resul-

tando no aumento das densidades eletrônicas na região internuclear, conforme mostrado no esquema a seguir.



Interação lateral entre os orbitais p_y dos átomos de N, originando uma ligação do tipo π

Como se pode visualizar facilmente, se a combinação resultante for girada 180° em torno do eixo z , não há mais simetria de rotação em torno do eixo da ligação $r-r$, pois as fases das nuvens eletrônicas acima e abaixo do plano xz têm sinais opostos. Diz-se que o plano xz é um [ref. 23] plano nodal da combinação molecular resultante. Quando isto ocorre, diz-se que a ligação formada é do tipo **π** , representada pela letra grega correspondente, π . Como a interação entre os orbitais atômicos ocorre na direção y , mais especificamente no plano yz (o plano da folha), o orbital que resulta nessa combinação de orbitais atômicos é denominado π_y (representado por: π subscrito y).

A análise da interação que ocorre nas direções $X1$ e $X2$ mostra que uma situação semelhante ocorre também no plano xz , a direção perpendicular ao plano da página. A combinação resultante tem um lobo resultante com a fase da onda com um sinal na frente do plano do papel, e um lobo atrás do plano da folha, com o sinal de fase oposto em relação ao primeiro. Novamente, a combinação resultante é também do tipo **π** , e o orbital resultante é denominado π_x (representado por: π subscrito x).

Um balanço global das interações que ocorrem na formação da molécula de N_2 a partir da combinação dos orbitais semipreenchidos dos átomos de N que a formam, mostra a formação de três tipos de interações, uma σ e duas π , cada uma contendo um par de elétrons compartilhado. Uma das interações ocorre na direção z, a direção do eixo internuclear, sendo uma de natureza σ , e as outras duas no plano xz e yz, de natureza π , denominadas π_x e π_y , respectivamente. Deste modo, a formação da molécula de N_2 envolve a formação de três pares eletrônicos, resultando numa ordem de ligação igual a 3, uma **ligação covalente tripla**. A configuração eletrônica da molécula de N_2 pode também ser representada de forma mais simples, sem especificar a combinação dos orbitais que a originam, através do emprego da estrutura de Lewis correspondente.



Como dito anteriormente, a concordância das previsões feitas por uma teoria com os dados experimentais obtidos para os sistemas sob estudo é o critério empregado para testar a validade de uma teoria. Embora apenas do ponto de vista qualitativo, vamos testar se a descrição da formação de ligação em moléculas diatômicas discutidas até o momento pela abordagem da Teoria da Ligação de Valência para as moléculas de F_2 e N_2 estão de acordo com algum dado medido experimentalmente, por exemplo, suas distâncias de ligação. Pela descrição da Teoria da Ligação de Valência, as moléculas diatômicas F_2 e N_2 têm ordens de ligação iguais a 1 e 3, correspondendo a ligações simples e tripla, respectivamente. Desse modo, com base nesses resultados, espera-se que a ligação $N-N$ seja mais forte que a ligação $F-F$; com base nos resultados obtidos pela Teoria da Ligação de Valência, pode-se prever que a distância de ligação $N-N$ é menor que a $F-F$, uma vez que espera-se que uma ligação tripla seja mais forte que uma ligação simples. Uma consulta rápida às tabelas de distâncias de ligação medidas experimentalmente para as moléculas N_2 e F_2 , facilmente encontradas na li-

temperatura, mostra que essas distâncias são iguais a 110 e 142 pícometro (abre parêntese, 1 pm é igual a 1 pícometro, que é igual a 10 elevado a menos 12 metro, fecha parêntese), para Nitrogênio-Nitrogênio # (representado por: N, traço de ligação, N), respectivamente. Essa ordem é exatamente a prevista a partir dos resultados das ordens de ligação obtidos pela TLV! Embora num nível bastante qualitativo, essa concordância entre a teoria e a prática é uma evidência que dá suporte aos princípios empregados pela TLV na descrição da formação das duas moléculas abordadas, pelo menos com base nos dados considerados até o momento.

31.1. A descrição da formação da molécula de Metano # (representado por: C H subscrito 4) pela Teoria da Ligação de Valência

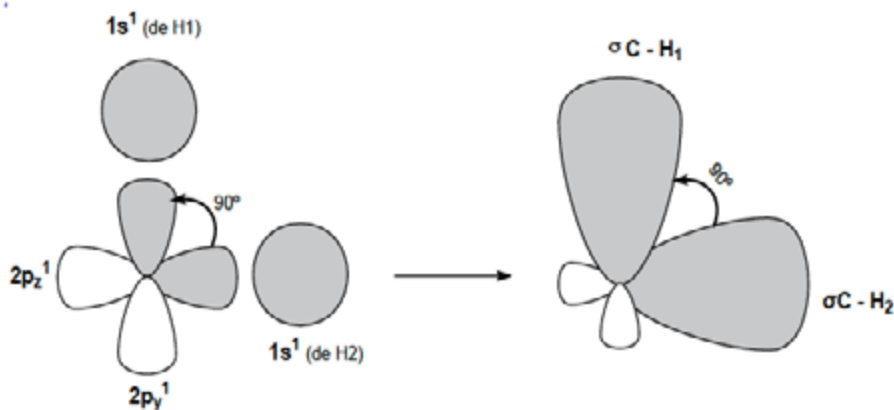
As estruturas eletrônicas das camadas de valência dos átomos de C e H que formam a molécula de Metano # (representado por: C H subscrito 4), são: átomo de Carbono número atômico 6 1s²2s², dois s dois, dois pz um e dois py um # (representado por: C

subscrito 6 do lado esquerdo, traço de ligação, 2 s subscrito 2, 2 p subscrito 2 e subscrito 1, 2 p subscrito 2 e subscrito 1) – e átomo de hidrogênio, número atômico 1 um s um, # (representado por: H subscrito 1 do lado esquerdo - 1 s subscrito 1)

Aplicando as regras simples da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons na Camada de Valência (Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons na Camada de Valência) à molécula Metano # (representado por: C H subscrito 4), pode-se facilmente determinar que a molécula, com um número total de 8 elétrons nas camadas de valência dos átomos que a formam, terá 4 quatro pares de elétrons compartilhados. A partir do número de pares de elétrons igual a 4, pode-se prever a geometria molecular de um tetraedro regular para a molécula Metano # (representado por: C H subscrito 4). Para essa geometria molecular está previsto que todas as distâncias de ligação Carbono-Hidrogênio # (representado por: C-H) são iguais, o mesmo devendo ocorrer com os ângulos Hidrogênio - Carbono-Hidrogênio, que devem apresentar o valor de 109 graus 28 minutos, esperado para um tetraedro regular. Essas previsões são totalmente comprovadas por medidas experimentais dessas grandezas.

Com base nessas informações, vamos agora aplicar os princípios da TLV empregados até agora para discutir a formação da molécula estável Metano # (representado por: C H subscrito 4), de geometria tetraédrica regular. Partindo da configuração eletrônica da camada de valência do átomo de carbono central em seu estado fundamental, Dois s dois, dois pz um e dois py um. # (representado por: 2 s subscrito 2, 2 p subscrito 2 e subscrito 1, 2 p subscrito 2 e subscrito 1), verifica-se facilmente que há apenas dois orbitais atômicos semipreenchidos, cujos lobos estão a 90 graus um do outro. Se a configuração da camada de valência do átomo de C central no seu estado fundamental de energia for utilizada para justificar a formação da

molécula entre e Carbono e Hidrogênio # (representados por: C e H), estaria prevista a formação de uma molécula com composição CH dois – onde C representa o átomo de carbono e H dois – dois átomos de hidrogênio, e ângulo Hidrogênio, Carbono, Hidrogênio igual a 90° Graus, como esquematizado a seguir.



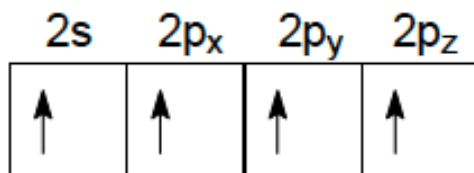
Esquema de interações que ocorreriam entre C e H, caso fosse utilizado o estado fundamental do átomo de C na formação das ligações]

Obviamente, essas previsões estão em total desacordo com os dados experimentais, e mesmo com previsões corretas feitas por abordagens mais simples, como a da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons na Camada de Valência! O que está ocorrendo? Esse é um exemplo típico de uma inadequação de um modelo simples e restritivo como a TLV para explicar uma situação que está longe de ser simples, que é o da formação da ligação química.

Para harmonizar suas previsões com os dados experimentais, a Teoria da Ligação de Valência postula que no caso do átomo de carbono envolvido na formação da molécula Metano # (representado por: C H subscrito 4), não é o seu estado fundamental da camada de valência que participa do processo, mas sim um “estado excitado virtual” (um estado que é postulado, mas que não pode ser isolado e estudado independentemente) de maior energia. A formação desse estado excitado envolve a promoção de um elétron originalmente presente no orbital **2s** para o orbital **2p** vazio. Esse estado tem a configuração Dois s um, dois px um, dois py um e dois pz um # (representado por: 2 s sobrescrito 1, 2 p subscrito x e sobrescrito 1, 2 p subscrito y e sobrescrito 1, 2 p subscrito z

Ir para o sumário

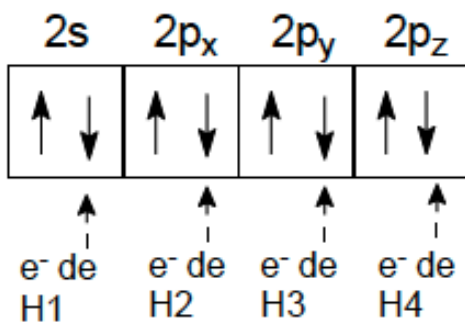
e sobrescrito 1), ou, pela representação alternativa na forma de “casinhas” representando os orbitais, mostrada a seguir.



**Camada de valência do
átomo de C central em CH₄**

Representação do suposto estado excitado do átomo de carbono, utilizado na formação de CH₄

Usando o estado excitado do átomo central de carbono, pode-se justificar a formação das 4 ligações Carbono-Hidrogênio #(representado por: C-H), pois agora cada átomo de Hidrogênio #(representado por H) pode emparelhar seus elétrons com os provenientes do átomo de Carbono #(representado por C), que semipreenchem os orbitais do estado excitado. A interação é esquematizada a seguir.



Representação da formação das ligações C – H em CH₄, através do compartilhamento de pares de elétrons entre C e H, utilizando o estado excitado de C

Se a suposição de que o estado excitado do átomo de carbono que atua na formação da molécula Metano #(representado por: C-H subscrito 4) é capaz de justificar a formação de 4 ligações Carbono-Hidrogênio #(representado por: C-H) não consegue explicar a equivalência dessas ligações,

e nem os ângulos de ligação Hidrogênio-Carbono-Hidrogênio # (representado por: H-C-H). A razão dessas discrepâncias são facilmente entendidas como decorrentes de se ter dois tipos de orbitais diferentes envolvidos no estado excitado virtual postulado: um orbital **s** de simetria esférica, e três orbitais **p**, cujos lobos formam ângulos de 90° entre eles.

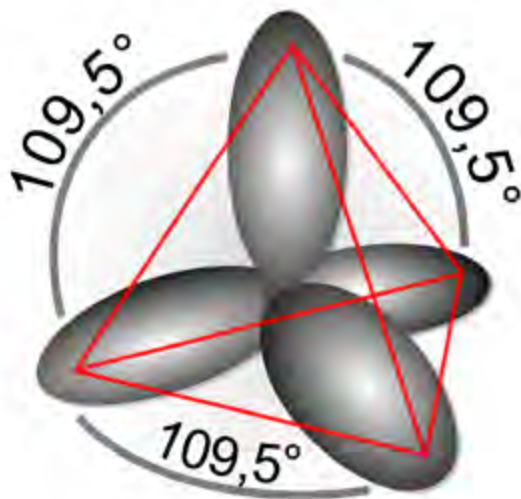
Para tornar todas as ligações equivalentes, a Teoria da Ligação de Valência postula que os orbitais do estado excitado virtual se misturam através de um processo denominado [ref. 12] hibridação de orbitais atômicos. A hibridação de orbitais atômicos é, na realidade, a combinação dos orbitais atômicos de um mesmo átomo, gerando igual número de orbitais híbridos. Os orbitais híbridos formados no processo de combinação são todos iguais, e cada um deles tem a mesma contribuição percentual dos orbitais atômicos cuja mistura o originou. Eles tendem a manter o máximo afastamento possível, de modo a minimizar as repulsões entre os pares de elétrons que os ocupam. Outra característica deles é que só podem formar ligações do tipo sigma, ao longo de cada direção do espaço ocupado pelos orbitais.

Uma pergunta que costuma aparecer a essa altura sobre o processo de hibridação é: se a formação do “estado excitado virtual” implica na promoção de um elétron, envolvendo gasto de energia, que vantagem há no processo de hibridação? A resposta é que com a hibridação do átomo de Carbono # (representado por C) central, ele pode formar quatro ligações Carbono-Hidrogênio # (representado por C-H), em vez de somente duas caso a interação ocorresse em sua camada de valência no estado fundamental. A formação das duas ligações Carbono-Hidrogênio # (representado por C-H) adicionais compensa plenamente, do ponto de vista energético, o eventual gasto inicial de energia para formar o “estado excitado virtual”.

Vamos ver o significado de cada um dos termos empregado até agora, usando o caso concreto da formação dos 4 orbitais híbridos obtidos pela mistura dos 4 orbitais atômicos do estado excitado do átomo de carbono na formação da molécula Metano # (representado por: C H subscript 4). Os 4 orbitais híbridos obtidos nessa mistura são representados pela sigla sp três # (representado por: s p sobrescrito 3), que significa que foram formados pela mistura de um orbital **s** e 3 orbitais **p**, todos do átomo de carbono central. Como foram misturados um total de 4 orbitais atômicos, diz-se que cada híbrido sp três # (representado por: s p sobrescrito 3) tem 25 Por cento de caráter **s** [1 orbital de um total de 4 orbitais misturados igual a três quartos vezes 100 igual a 75 por cento], e 75 Por cento de caráter **p** [3 orbitais de um total de

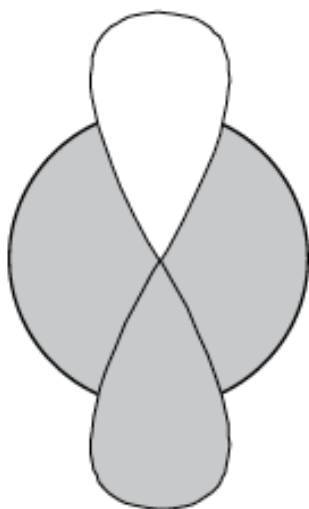
Ir para o sumário

4 orbitais misturados igual a três quartos vezes 100 igual a 75 por cento]. Os 4 orbitais híbridos equivalentes do tipo sp três # (representado por: s p sobrescrito 3), com os respectivos ângulos, são mostrados no esquema que se segue.



Orbitais híbridos sp^3 do átomo de carbono

Como o processo de combinação de 4 orbitais atômicos para formar os 4 orbitais híbridos sp três # (representado por: s p sobrescrito 3) é difícil de representar espacialmente, escolhemos utilizar o processo mais simples de mistura de apenas dois orbitais, um **s** e um **p**, para ilustrar o processo de formação de 2 orbitais híbridos do tipo **sp**. A situação escolhida é representada a seguir.



Representação da combinação de um orbital s e um orbital p do átomo de carbono

Consideremos a situação representada no esquema no tocante às fases das funções de onda que representam os orbitais atômicos que se combinam, ambos provenientes do mesmo átomo central. Devido às interações entre as fases das ondas associadas aos orbitais, ocorre reforço da densidade eletrônica em um dos lobos do orbital **p** e a diminuição do lobo oposto, como mostrado no esquema a seguir.



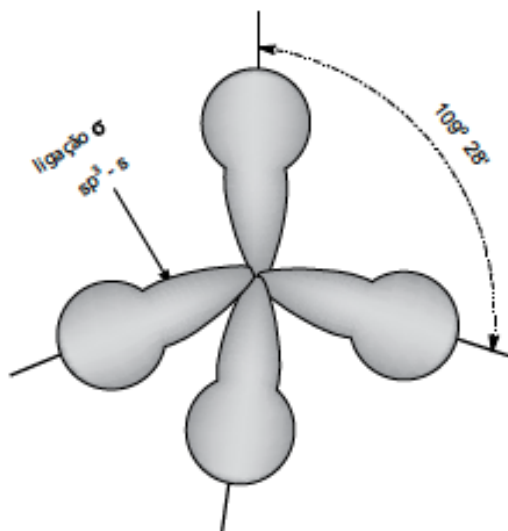
Considerando que as fases da função de onda **p** sejam mantidas, e a fase da função de onda **s** seja invertida, situação que tem a mesma probabilidade de ocorrer que a anterior, haverá a formação de um orbital híbrido exatamente idêntico ao anterior, só que com orientação oposta.

Como misturamos dois orbitais atômicos, são gerados dois orbitais híbridos idênticos, no caso denominados de orbitais híbridos **sp**, exatamente por estarem envolvidos um orbital **s** e um orbital **p** no processo de mistura. Como os orbitais híbridos **sp** formados se orientam no espaço? A resposta é: adotando a orientação linear, minimizando desse modo as repulsões intereletrônicas entre os elétrons que os ocuparão! Essa situação é representada no esquema a seguir. Devido às dificuldades de representação do lobo menor existente em cada orbital híbrido, que pode ser visualizado na situação I do esquema, geralmente eles são omitidos na representação gráfica, como mostrado na situação II.



Modos de representação dos dois orbitais híbridos **sp** de um átomo de carbono

Usando a representação espacial simplificada para a hibridação **sp** três # (representado por: s p sobrescrito 3) do átomo de Carbono # (representado por C) central, a formação das ligações do átomo central de Carbono # (representado por C) com os átomos de Hidrogênio # (representado por H) periféricos em Metano # (representado por: C H subscrito 4) é mostrada no esquema que se segue.

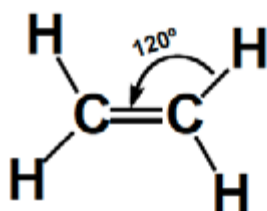
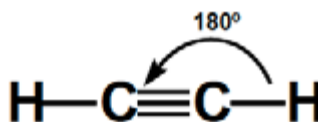


Representação da formação das ligações na molécula CH_4 , a partir das interações entre os orbitais híbridos sp^3 do átomo de carbono central e os orbitais s dos átomos de H periféricos

Embora agora a molécula não possua apenas um único eixo internuclear, como nos casos tratados anteriormente, cada ligação Carbono-Hidrogênio # (representado por: C-H) tem uma simetria do tipo sigma em relação à rotação em torno do eixo que une os núcleos de cada um desses pares de átomos. Assim, cada ligação Carbono-Hidrogênio # (representado por: C-H) é do tipo sigma sp três-s # (representado por: s p sobrescrito 3 traço de ligação s), formada pela interação de um orbital híbrido sp três # (representado por: s p sobrescrito 3) do átomo de carbono central e o orbital $1s$ de um dos átomos de H periféricos.

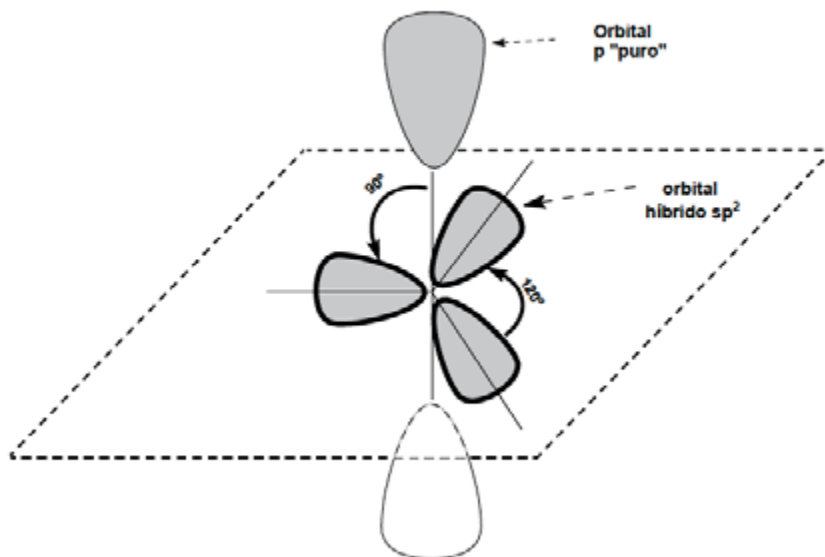
31.2. A descrição da formação das moléculas de Etino # (representado por: C sobrescrito 2, H sobrescrito 4) e Etino # (representado por: C sobrescrito 2, H sobrescrito 2) pela Teoria da Ligação de Valência

Os métodos experimentais de determinação de estruturas moleculares, ou a aplicação das regras simples da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons na Camada de Valência, indicam que as moléculas em questão têm as geometrias moleculares, as fórmulas de Lewis e os ângulos de ligação representados no esquema que se segue.

**Eteno****Etino**

Geometria e ligações nas moléculas de eteno e etino

Começamos pelo caso do eteno. Como já vimos anteriormente, ao redor de cada átomo de carbono há três direções de ligação equivalentes no plano, e que fazem ângulos Hidrogênio-Carbono-Hidrogênio #(representado por: H-C-H) todos iguais a 120° . Portanto, vê-se facilmente que não é possível explicar o número de ligações e a geometria da molécula com base na camada de valência do estado fundamental do átomo de carbono central. Para descrever adequadamente a geometria da molécula é necessária a utilização de três orbitais híbridos equivalentes, formados pela combinação de um orbital **s** e dois orbitais **p**, dando origem a três orbitais híbridos equivalentes denominados sp dois #(representado por: sp sobrescrito 2). Esses três orbitais híbridos se distribuem uniformemente no espaço, de modo a minimizar a repulsão intereletrônica quando ocupados. Para garantir isto, os orbitais híbridos se distribuem num plano, assumindo a geometria trigonal plana, formando ângulos adjacentes de 120° Grados. Resta agora um orbital **p** que não participa da hibridação, denominado orbital **p** puro, que se localiza no plano perpendicular ao ocupado pelos três orbitais híbridos equivalentes. É interessante destacar que, para garantir a equivalência dos três orbitais híbridos formados, a única possibilidade para a localização do “orbital **p** puro” é na direção perpendicular ao plano ocupado pelos híbridos. A situação do átomo de carbono com hibridação sp dois #(representado por: sp sobrescrito 2) é mostrada no esquema que se segue.

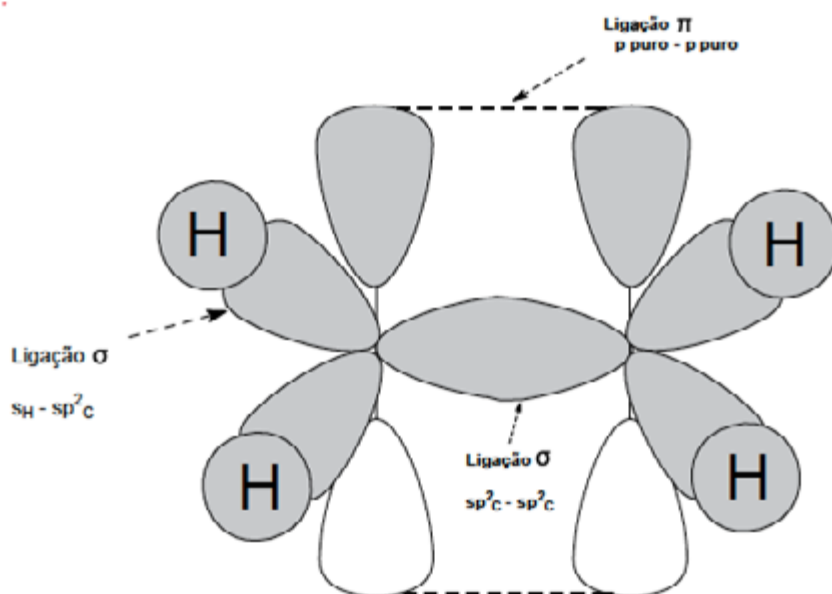


Representação espacial dos três orbitais híbridos sp^2 e um p "puro" de um átomo de carbono

Observações: Os 3 orbitais híbridos tiveram seu contornos reforçados, para destacá-los dos demais, e facilitar a visualização. Para mostrar a situação do orbital "**p puro**" em relação ao plano formado pelos orbitais híbridos sp dois # (representado por: sp sobrescrito 2), ele está representado deslocado em relação ao plano que contem os orbitais híbridos. Outro detalhe que merece destaque é que os lobos dos orbitais híbridos têm todos os mesmos sinais da fase associado ao elétron, o que é representado pelos preenchimentos de mesma cor. Em contraste, o orbital **p** puro tem duas fases diferentes em relação ao plano da molécula, característica típica de uma função **p**, o que é representado pelos preenchimentos diferentes dos seus lobos, acima e abaixo do referido plano.

Na formação da molécula de eteno, dois átomos de carbono no estado de hibridação sp dois # (representado por: sp sobrescrito 2) interagem frontalmente, formando uma ligação Sigma (sp dois-sp dois), # (representado por: sigma, abre parêntese, sp sobrescrito 2, traço de ligação, sp sobrescrito 2, fecha parêntese.) na direção da reta que une os núcleos dos átomos de C. Cada um dos dois orbitais híbridos p dois # (representado por: sp sobrescrito 2) restantes em cada átomo de carbono interage com um orbital **1s** de um átomo de Hidrogênio # (representado por: H), formando uma ligação Sigma, sp dois Carbono-s Hidrogênio # (representado por:

sigma, abre parêntese, sp sobrescrito 2, traço de ligação, s H, fecha parêntese.). Os dois orbitais **p puros**, perpendiculares ao plano ocupado pela molécula, interagem lateralmente, formando uma ligação do tipo π . A situação final das ligações na molécula Eteno # (representado por: C sobrescrito 2, H sobrescrito 4) é esquematizada a seguir.

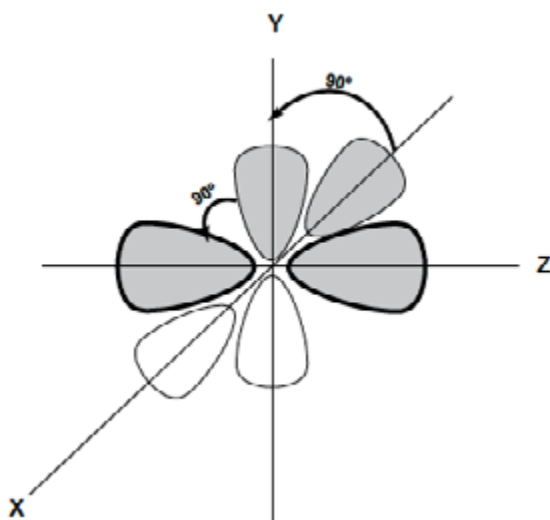


Esquema de ligações envolvidas na formação da molécula de eteno

No esquema resultante, vê-se que ocorre a formação de uma ligação dupla, constituída por uma ligação σ , localizada no mesmo plano que os orbitais híbridos dos dois átomos de carbono, e uma ligação π , perpendicular ao plano em que se localiza a molécula.

Vamos considerar agora o caso da descrição das ligações químicas existentes na molécula de etino (nome comum, acetileno), segundo o modelo da Teoria da Ligação de Valência. Em torno de cada átomo de carbono há duas direções equivalentes, uma correspondente à direção da ligação Carbono-Hidrogênio # (representado por: C-H), e uma referente à direção da ligação Carbono-Carbono # (representado por: C-C), formando um ângulo de 180° entre elas. Para explicar a formação das duas ligações equivalentes, a geometria e o ângulo formado, são necessários dois orbitais híbridos equivalentes ao redor de cada átomo.

mo de carbono da molécula. Para se obter a formação de dois orbitais híbridos equivalentes, é necessário combinar um orbital atômico **s** e um orbital atômico **p** de cada átomo de carbono, dando origem a dois orbitais híbridos rotulados como orbitais híbridos **sp**. Do mesmo modo e pelas mesmas razões já discutidas, os dois orbitais híbridos se distribuem no espaço de modo a minimizar as repulsões intereletrônicas, distribuindo-se ao longo de uma linha. Outra conclusão que se pode tirar da situação é que na formação dos orbitais híbridos **sp**, dois orbitais **p** do átomo permanecem como **p puros**, ambos perpendiculares ao eixo formado pelos orbitais híbridos, e perpendiculares entre si. A situação é esquematizada a seguir.

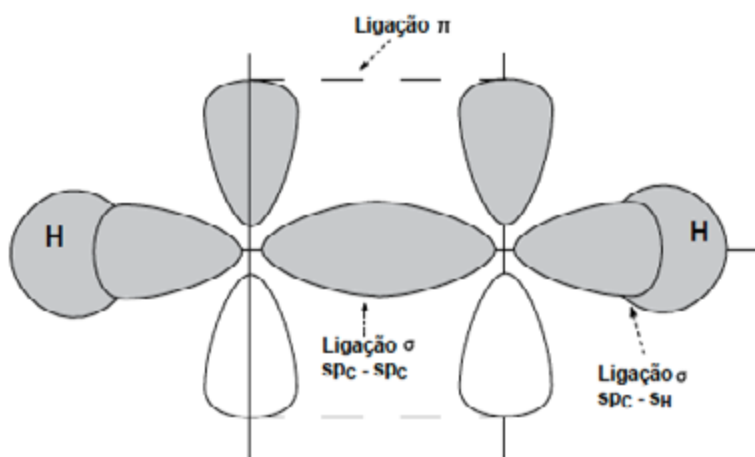


Esquema de um átomo de carbono no estado de hibridação **sp**, mostrando os dois orbitais híbridos **sp** e os dois orbitais **p** puros

Observação: Como no exemplo anterior, os contornos dos orbitais híbridos foram destacados em relação aos dos **p puros**, numa tentativa de facilitar a visualização espacial.

Quando os dois átomos de carbono em estado de hibridação **sp** se aproximam, ocorre a formação de uma ligação σ do tipo $\text{sp Carbono-sp Carbono}$ (representado por spc , traço de ligação, spc), ao longo do eixo que une os núcleos dos dois átomos, utilizando um orbital híbrido de cada átomo. Resta um orbital híbrido em cada átomo de carbono. Cada um deles interage com orbitais **s** de dois átomos de Hidrogênio (representado por H) periféri-

cos, formando duas ligações do tipo sp Carbono-sHidrogénio. Os dois orbitais **p** puros sobre cada átomo de Carbono interagem lateralmente aos pares, formando duas ligações do tipo p_i perpendiculares ao eixo internuclear, e perpendiculares entre si. A situação é esquematizada a seguir, representando-se apenas os orbitais **p** no plano da folha de papel, para evitar sobreposição e dificuldade de visualização. Na molécula real, ocorre interação semelhante à anterior no plano perpendicular à folha do papel, que não está representada aqui para maior clareza de visualização.



Esquema de ligações envolvidas na formação da molécula de etino

Observação: Há mais uma ligação do tipo p_i , perpendicular ao plano do papel, com um lobo de uma dada fase localizado na frente do plano, e o lobo de fase oposta atrás dele, não mostrada no esquema de ligações em

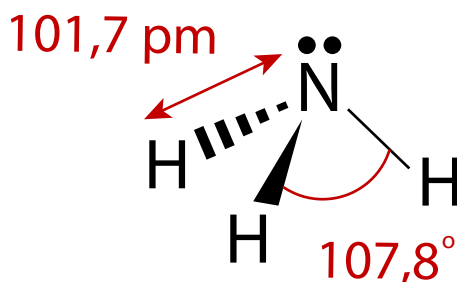
C subscrito 2, H subscrito 4).

31.3. A descrição da formação de moléculas inorgânicas pela Teoria da Ligação de Valência

Os formalismos da Teoria da Ligação de Valência podem também ser empregados para descrever a ligação química em espécies inorgânicas neutras como amônia, íons moleculares como Nitrato, compostos de coordenação como Hexaminocobalto dois etc. Como exemplo, consideraremos a descrição da formação das ligações químicas existentes na molécula de amônia, de fórmula

Amônia (representada por: NH_3).

Como previsto pela Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons na Camada de Valência, e confirmado por medidas experimentais, a geometria da molécula de Amônia NH_3 é de pirâmide triangular, com ângulos de $107,8^\circ$ e distância de ligação de $101,7 \text{ pm}$ de Nitrogênio-Hidrogênio, como representado a seguir.



Geometria e esquema de ligações envolvidas na formação da molécula de NH_3

Na estrutura da molécula pode-se verificar o efeito do par isolado sobre o átomo de nitrogênio, que faz com que os ângulos Hidrogênio-Nitrogênio-Hidrogênio da molécula sejam menores que o que seria esperado para um arranjo regular com quatro pares de elétrons estereoaativos, que teria ângulos iguais a $109,5^\circ$.

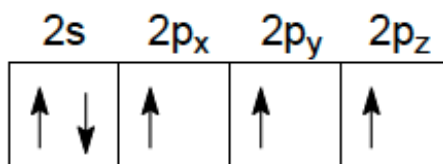
Agora vamos descrever a formação das ligações químicas na molécula de NH_3 pela abordagem da Teoria da Ligação de Valência.

Configuração eletrônica do átomo de Nitrogênio com número de massa sete central em seu estado fundamental: Hélio, dois s dois, dois px um e dois py um e dois pz um.

Configuração eletrônica de cada um dos átomos de Hidrogênio em seu estado fundamental: Um s um.

Como podemos verificar pela configuração eletrônica do átomo central de Nitrogênio # (representado por: N), há três orbitais **p** semipreenchidos, que por si já são suficientes para explicar a formação das três ligações Nitrogênio- Hidrogênio # (representadas por: N, traço de ligação, H) da molécula de amônia. No entanto, se forem utilizados os três orbitais **p** do estado fundamental da camada de valência do átomo de Nitrogênio # (representado por: N) para formar as três ligações Nitrogênio- Hidrogênio # (representadas por: N, traço de ligação, H), a geometria final obtida seria a de três ligações Nitrogênio- Hidrogênio # (representadas por: N, traço de ligação, H) formando ângulos Hidrogênio-Nitrogênio- Hidrogênio # (representadas por: H, traço de ligação, N, traço de ligação, H) iguais a 90° . Essa previsão seria consequência do fato dos orbitais **p** formarem ângulos de 90° entre eles. Esse resultado não está de acordo com a previsão da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons na Camada de Valência e as medidas experimentais!

Como resolver o problema? Para resolver o problema, mais uma vez a Teoria da Ligação de Valência utiliza o conceito de hibridização dos orbitais do átomo central, desta vez um átomo de nitrogênio, supondo que há formação do estado excitado virtual, representado a seguir.



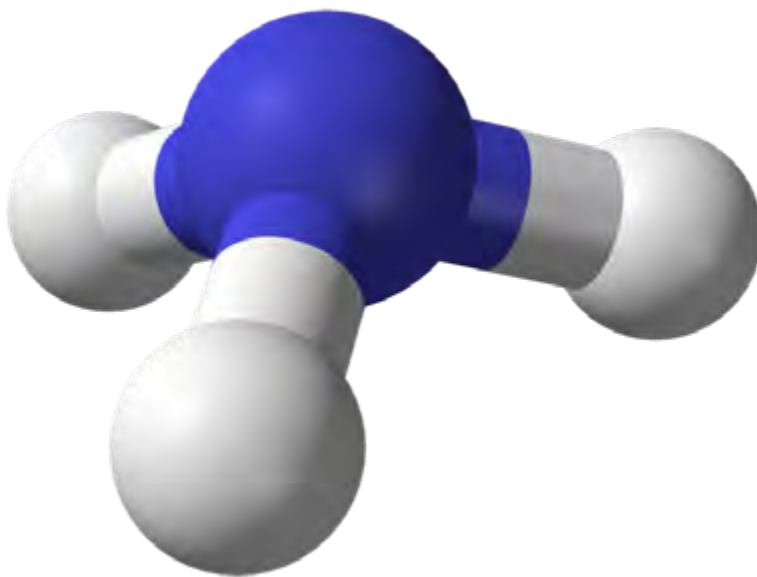
Configuração eletrônica do "estado excitado virtual" da camada de valência do átomo de N em NH_3

Estado excitado virtual do átomo central de N em NH_3

Supõe-se então que seja esse "estado excitado virtual" que forma as ligações da molécula, após a hibridização dos orbitais que o formam. Como anteriormente, para tornar os orbitais geometricamente equivalentes, eles são combinados, formando 4 orbitais híbridos sp três # (representado por: s p sobrescrito 3). A diferença no

presente caso é que um dos orbitais híbridos é ocupado por um par de elétrons do próprio átomo de Nitrogênio # (representado por: N) central. Com isto, embora a geometria dos pares de elétrons seja a de um tetraedro, a geometria molecular prevista para a molécula de amônia será inferior à geometria dos pares. Como uma das direções do tetraedro é ocupada por um par de elétrons isolados proveniente do átomo de Nitrogênio # (representado por: N), nessa direção é impossível ser formada uma ligação com um átomo de Hidrogênio # (representado por H).

Nessa direção da molécula está localizado o par de elétrons isolados da molécula. A geometria molecular prevista para a molécula é então a de uma pirâmide trigonal, com ângulo Hidrogênio-Nitrogênio-Hidrogênio menor que 109 graus e 28 minutos # (representadas por: H, traço de ligação, N, traço de ligação, H, sinal de menor, 109 sinal de grau, 28 sinal de minutos), em consequência do efeito de repulsão do par isolado sobre os pares compartilhados, como mostrado a seguir, usando um modelo de bolas.



Representação espacial da molécula de NH_3 . N = bola azul; H = bola branca

As hibridações abordadas até aqui envolveram apenas orbitais **s** e **p**, mas que são úteis e suficientes para o estudo de praticamente toda a Química Orgânica. Um número muito maior de hibridações surge no caso de átomos que

têm orbitais **d**, formando híbridos como sp^3 , capazes de formar 5 e 6 ligações, respectivamente. Esses orbitais híbridos são utilizados na discussão das ligações e geometrias que ocorrem em compostos inorgânicos. No entanto, por limitação de tempo e espaço, esse assunto não será abordado no presente livro!

31.4. Vantagens, desvantagens e limitações no uso da Teoria da Ligação de Valência na descrição da ligação química

A Teoria de Ligação de Valência tem como uma de suas grandes vantagens a sua relativa simplicidade. Ela associa a formação da ligação química à formação de par de elétrons compartilhado entre os átomos adjacentes que formam a molécula. A formação do par de elétrons é descrita pela Teoria de Ligação de Valência como consequência do recobrimento dos orbitais atômicos das camadas de valência dos átomos que formam a molécula. Usada em conjunto com a TRPECV – que não é parte integrante da Teoria de Ligação de Valência –, permite descrever as geometrias e ligações formadas pelas moléculas orgânicas e inorgânicas mais simples.

Como desvantagens da Teoria de Ligação de Valência podem-se listar suas limitações:

- 1) Para descrever a formação da molécula, ela se preocupa somente com a região internuclear dos pares de átomos que formam uma ligação. As outras regiões da molécula são consideradas essencialmente idênticas às dos átomos de origem, anteriormente à formação da ligação química.
- 2) Por se preocupar apenas em justificar a estabilidade do estado fundamental de uma molécula, ela é incapaz de descrever fenômenos associados com estados excitados (de energia maior que a do estado fundamental), não conseguindo explicar satisfatoriamente fenômenos como os espectros de absorção e emissão de energia eletrônica por uma molécula.
- 3) Por associar a formação da ligação à formação de pares de elétrons, ela tem grandes dificuldades em explicar convenientemente a estabilidade

e formação de moléculas com números ímpar de elétrons, como, por exemplo, Monóxido de Nitrogênio #representado por N O: Abra parêntese, 7 mais 8 igual a 15 elétrons no total, fecha parêntese e <http://www.youtube.com/watch?v=dNk86v5vwg> abre parêntese, sete mais duas vezes oito igual a 23 elétrons, fecha parêntese, ambas estáveis.

4) Como já vimos anteriormente, ela precisa utilizar conceitos como hibridação para explicar, por exemplo, o número de ligações e as geometrias formadas em moléculas que têm o átomo de carbono como o átomo central da molécula.

5) Para justificar a equivalência das ligações em espécies como Ozônio #representado por: O subscrito 3, Íon Nitrato #representado por: N O subscrito 3 e sobrescrito sinal de menos, Íon Sulfato #representado por: S O subscrito 4 e sobrescrito dois menos, e outras espécies, ela precisa apelar para o conceito de ressonância.

6) Ela prevê incorretamente que a molécula Oxigênio #representado por: O subscrito 2, com um número total de 16 elétrons, deveria apresentá-los todos emparelhados, e ser diamagnética (propriedade que apresenta uma substância que tem todos os seus elétrons emparelhados, de praticamente não interagir com um campo magnético externo aplicado). A molécula de Oxigênio #representado por: O subscrito 2 é paramagnética, isto é, ela é atraída pelos polos de um ímã, fenômeno que está associado com a presença de elétrons desemparelhados na molécula!

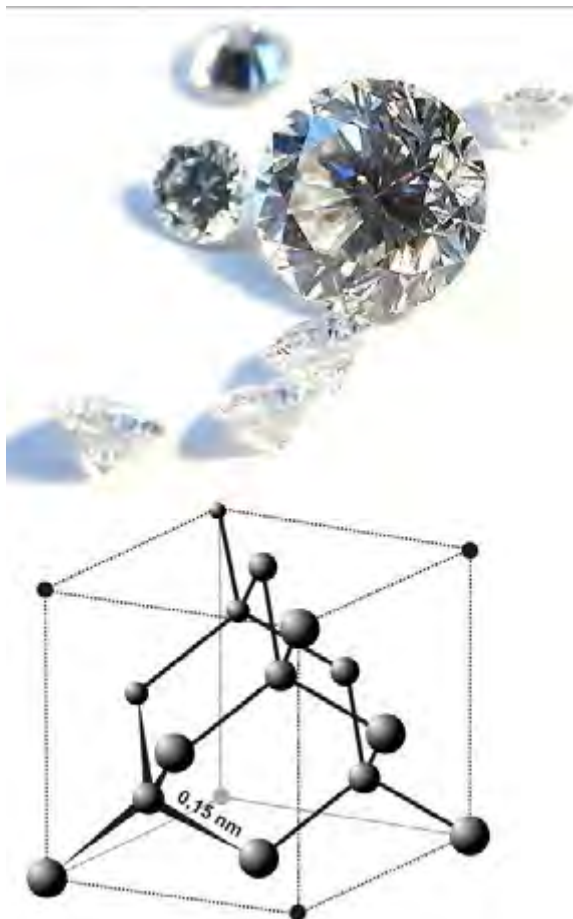
Por essas e outras razões, ela foi sendo gradativamente substituída por teorias de ligação mais completas, como, por exemplo, a Teoria do Orbital Molecular. Essa última será abordada em seus aspectos básicos em tópico a ser apresentado futuramente nesta parte.

Esse é um exemplo típico de que, quando se diz que uma teoria é substituída por outra mais completa, não significa obrigatoriamente que a teoria anterior deva ser completamente abandonada! Conhecendo-se os limites de sua utilização, a TLV é extremamente útil para estudar a maior parte das propriedades dos compostos orgânicos e das substâncias inorgânicas mais simples. Não é porque se dispõe de uma teoria mais completa, e geralmente de uso mais com-

plexo, como a Teoria do Orbital Molecular, que ela precise ser sempre utilizada. Nos casos mais simples e introdutórios da descrição da ligação química, em que não são necessários cálculos detalhados, trabalho com estados excitados etc., e dentro dos limites de sua utilização, a TLV é muito útil, exatamente pela sua simplicidade de uso.

31.5. Caso das substâncias ligadas por ligações covalentes em retículos tridimensionais infinitos: estruturas do diamante e silício metálico

Algumas substâncias como o diamante e o silício metálico, dentre outras, formam estruturas cristalinas que podem ser consideradas como autênticas “moléculas gigantes”, em que os átomos vizinhos são unidos por ligações covalentes fortes. Substâncias como o diamante, cuja estrutura cristalina é estabilizada por interações desse tipo, formam ligações denominadas **ligações covalentes estendidas**. Fica mais simples entender o que isto significa se considerarmos o exemplo da menor porção representativa da estrutura cristalina do diamante, denominada cela unitária, apresentada a seguir. Pela repetição da cela unitária nas três dimensões do espaço, pode-se representar o retículo tridimensional infinito do diamante.



Diamante e a representação de sua célula unitária

Em cada ponto da célula unitária está presente um átomo de carbono com hibridação sp^3 , apresentando geometria tetraédrica ao seu redor, com cada orbital híbrido contendo 1 elétron. Cada átomo de carbono forma 4 ligações covalentes com seus vizinhos na célula unitária, e assim sucessivamente. Na estrutura do diamante sólido, cada átomo de carbono tetraédrico está ligado covalentemente a quatro outros átomos de carbono tetraédrico vizinhos, através de ligações σ .

Devido ao caráter forte da ligação σ , e o enorme número de ligações presentes no retículo cristalino formado, o diamante é a substância que apresenta a maior dureza na natureza, apresentando também elevado ponto de fusão (na ausência de oxigênio, pois ao ser aquecido na presença deste, sofre combustão, formando dióxido de carbono). Essas propriedades – dureza e ponto de fusão elevado – são consequência da alta energia de estabilização associada ao retículo.

Além disso, como todos os quatro elétrons da camada de valência de cada átomo de carbono são totalmente empregados na formação de ligações com os átomos vizinhos, o diamante não tem elétrons livres em sua estrutura para conduzir corrente elétrica, sendo um isolante elétrico.

O diamante tem também uma grande inércia química, também uma decorrência da grande estabilização da estrutura pelas interações covalentes fortes nela existentes, englobando toda sua estrutura. A descrição mais detalhada da origem da estabilização energética decorrente da estrutura do diamante, e substâncias assemelhadas, que formam uma espécie de “molécula gigante” será abordada juntamente com a dos metais, que possuem estruturas tridimensionais semelhantes à do diamante.

A esta altura cabe aproveitar a oportunidade para tentar corrigir um engano frequente que aparece em grande número de livros didáticos. A maioria desses livros considera erroneamente que as interações covalentes são fracas, baseando-se em exemplos como o do iodo e naftaleno sólidos, que apresentem baixos pontos de fusão e ebulição. É preciso lembrar que, embora essas moléculas isoladas sejam realmente estabilizadas por ligações covalentes internas fortes, a estabilização da estrutura dos respectivos sólidos não envolve interações covalentes entre as entidades que a formam, mas sim forças fracas do tipo forças de dispersão de London. A fusão de sólidos desse tipo envolve a quebra dessas interações fracas (e não das ligações covalentes internas

do por: Iodo, traço de ligação, Iodo) e Carbono-Carbono (representado por C, traço de ligação, C), das moléculas de Iodo (representado por: Iodo, subscrito 2) e naftaleno, que são fortes, e permanecem intactas durante o processo de fusão!), o que faz com que suas temperaturas de fusão e de ebulição sejam baixas. As forças de dispersão de London serão abordadas mais adiante nesta parte do livro.

[Vídeo com audiodescrição](#)

Capítulo 32

A descrição da ligação covalente em molécula isolada pela Teoria do Orbital Molecular (TOM)

A Teoria do Orbital Molecular (TOM) descreve a formação das ligações covalente em moléculas a partir de vários princípios básicos, alguns coincidentes com os da Teoria da Ligação de Valência (TLV), e outros não. A Teoria do Orbital Molecular considera que os orbitais dos átomos que formam a molécula se combinam, gerando **orbitais moleculares (OM)**, e os elétrons provenientes dos átomos preenchem esses orbitais, em ordem crescente de energia. Os elétrons agora distribuídos nos OM pertencem à molécula, independentemente da sua origem. É importante destacar neste ponto que a descrição da formação da molécula pela Teoria do Orbital Molecular difere da descrição feita pela Teoria da Ligação de Valência em vários aspectos! Para explicar a formação da ligação química entre dois átomos da molécula, a Teoria da Ligação de Valência utiliza apenas os orbitais atômicos necessários para a formação do par compartilhado na região internuclear, considerando todos os demais orbitais dos átomos que formam a molécula como essencialmente idênticos aos dos átomos isolados de origem.

Outra diferença entre os métodos das duas teorias da ligação covalente é que a Teoria do Orbital Molecular parte da geometria da molécula, e combina os orbitais atômicos que dão origem à molécula segundo as orientações permitidas pela

geometria molecular. A geometria molecular, por sua vez, pode ser prevista pela aplicação dos princípios da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons na Camada de Valência), no caso de moléculas mais simples, ou exigir a determinação experimental das estruturas moleculares, para as moléculas mais complexas.

Há vários métodos de se fazer a combinação dos orbitais atômicos para obter os orbitais moleculares, mas o mais simples deles é o da **Combinação Linear de Orbitais Atômicos (Cloa)**, que utilizaremos em nossa abordagem qualitativa. A aplicação do método é relativamente simples quando descrevemos ligações em moléculas altamente simétricas e com poucos átomos, como, por exemplo, Moléculas de Hidrogênio, oxigênio e Nitrogênio gasosos (representado por H subscrito 2, O subscrito 2 e N subscrito 2). Essas moléculas diatômicas, formadas por dois átomos idênticos, são denominadas moléculas diatômicas homonucleares.

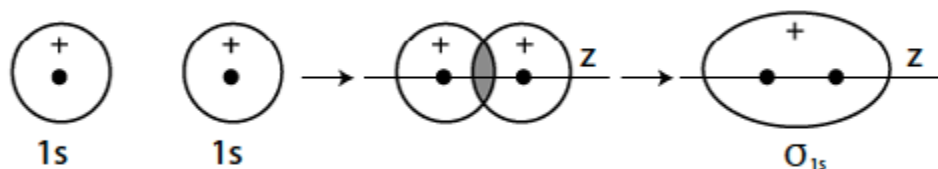
Vamos apresentar as ideias básicas da aplicação qualitativa dos princípios da Cloa no item seguinte, através de suas aplicações diretas na obtenção dos orbitais moleculares de moléculas diatômicas homonucleares.

32.1. A aplicação do método de combinação linear de orbitais atômicos para a obtenção dos orbitais moleculares de moléculas diatômicas homonucleares, constituídas por elementos do primeiro período da Tabela Periódica

Vamos começar considerando a construção dos orbitais moleculares de moléculas do tipo Diatômica, na qual um átomo A está ligado a outro átomo A # (representado por: A, traço de ligação, A), de geometria linear, onde A é um elemento do primeiro período (A pode ser H, ou He), pela combinação linear dos seus orbitais atômicos. Um elemento do primeiro período, com $n = 1$, só contém um orbital atômico **1s**, que possui simetria esférica.

Vamos fazer agora a combinação linear dos dois orbitais **1s** provenientes dos dois átomos A. O que significa fazer a combinação linear dos orbitais atômicos, no caso da molécula Diatômica, na qual um átomo A está ligado a outro átomo A # (representado por: A, traço de ligação, A), de geometria linear? Significa que os orbitais atômicos **1s** se aproximam segundo uma linha que une os núcleos dos átomos, de acordo com a geometria linear da molécula.

la, e as densidades eletrônicas associadas aos orbitais se sobrepõe e interagem. Cada função de onda ψ apresenta uma única fase, que pode ser negativa ou positiva, com igual probabilidade. Ao aproximarmos as duas funções de onda atômicas, podem ocorrer duas situações igualmente prováveis: (1) os dois orbitais atômicos têm funções de onda com as mesmas fases, ou (2) os dois orbitais atômicos têm funções de onda com fases opostas. As duas possibilidades de combinações lineares estão esquematizadas a seguir, representando as esferas associadas aos orbitais $1s$ por seus círculos de contorno, por maior facilidade de representação e visualização.



Combinação linear de dois orbitais $1s$, formando um orbital molecular ligante σ_{1s}

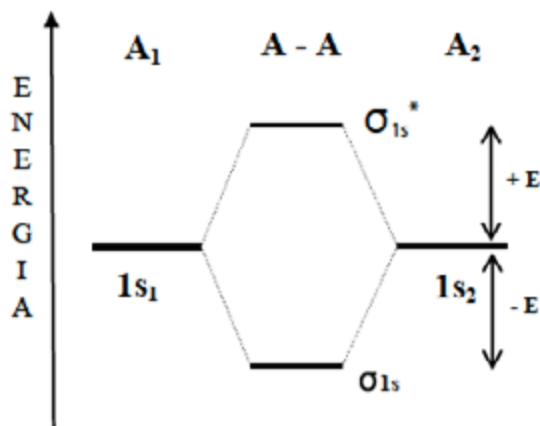
Nos orbitais atômicos e moleculares, os pontos representam as posições dos núcleos dos átomos, o sinal $+$ (ou $-$) as fases das ondas associadas aos elétrons, o eixo z representa o eixo internuclear que contém os núcleos dos átomos, e a região sombreada na distância média do segundo desenho do esquema representa o aumento da densidade eletrônica entre os núcleos, devido à interferência construtiva de duas ondas com o mesmo sinal de fase. O orbital molecular resultante, na realidade é uma superfície de revolução em torno do eixo z , sendo representado no esquema pelo corte que contém o eixo z . O orbital molecular resultante, denominado **orbital sigma ligante**, é representado pela sigla σ_{1s} (representado por sigma subscrito 1 s). Essa nomenclatura tem o seguinte significado:

Sigma – o orbital molecular formado tem simetria de rotação em torno do eixo z . Isto significa que, se o orbital for girado por um ângulo qualquer em torno do eixo z , ele terá a mesma forma espacial e sinal da fase de onda da situação inicial.

Sigma **ligante** – o orbital molecular resultante tem aumento da densidade eletrônica na região entre os núcleos dos átomos cujos orbitais atômicos deram origem ao orbital molecular. O reforço da densidade eletrônica na região internuclear corresponde à formação da ligação química, e leva à estabilização da molécula em relação aos átomos isolados, quando o orbital molecular é ocupado por elétrons.

Como combinamos dois orbitais atômicos, devemos obter o mesmo número de orbitais moleculares. Este é o outro princípio envolvido na obtenção de orbitais moleculares por meio de combinações lineares dos orbitais atômicos que formam a molécula: número de orbitais atômicos combinados = número de orbitais moleculares formados.

Para o caso presente, no qual estamos fazendo as combinações lineares de dois orbitais atômicos **1s**, a outra combinação que ocorre envolve a aproximação dos dois orbitais atômicos com sinais de fase opostos. Essa situação, que ocorre com a mesma probabilidade que a anterior, leva à diminuição da densidade eletrônica na região entre os núcleos dos átomos que se combinam, devido à interferência destrutiva entre as fases opostas das ondas que representam os orbitais. Com isto, na região internuclear, ao se ir do núcleo de um átomo de H para o do outro, haverá um ponto em que a densidade eletrônica se anulará, e a partir desse ponto o sinal da fase da onda associada ao elétron será invertido. Por esse ponto de densidade eletrônica nula passa um plano perpendicular ao eixo que une os núcleos, denominado **plano nodal**, representado no esquema a seguir pela sigla PN. O orbital molecular formado agora é diferente do anterior, pois tem um plano nodal que o orbital ligante σ_{1s} não apresenta. A situação envolvida na formação do orbital molecular antiligante do caso abordado é esquematizada a seguir.



Combinação linear de dois orbitais atômicos $1s$, formando um orbital molecular antiligante σ_{1s}^*

O orbital molecular cuja formação se abordou agora é denominado **orbital molecular antiligante**, e é representado pela sigla σ_{1s}^* (representado por: sigma subscrito 1 s e sobrescrito asterisco). Cada um dos símbolos dessa sigla tem o mesmo significado que anteriormente, mas agora aparece o símbolo $*$, que não existia anteriormente. Esse símbolo indica justamente que o orbital molecular formado é antiligante, e que ele apresenta energia maior que a dos orbitais atômicos a partir dos quais foi formado. A ocupação de um orbital antiligante por elétrons leva à diminuição da densidade eletrônica na região entre os núcleos que formam o orbital molecular, diminuindo a estabilização total da ligação resultante. Essa é uma diferença fundamental da Teoria do Orbital Molecular em relação à Teoria da Ligação de Valência! A Teoria da Ligação de Valência só considera as situações em que os orbitais se combinam para dar origem ao reforço da densidade eletrônica na região internuclear, isto é, só se preocupa em justificar a formação da ligação através da interação do tipo ligante. É fácil de notar que, ao fazer isto, a Teoria da Ligação de Valência obtém um número de orbitais moleculares menor que os dos orbitais atômicos de partida. Esta é a origem de uma das deficiências da Teoria da Ligação de Valência: a incapacidade de lidar com a interpretação de qualquer fenômeno que envolva estados de maior energia que o fundamental da molécula.

32.2. Diagrama de energia de orbitais moleculares para moléculas diatômicas homonucleares de primeiro período da Tabela Periódica

Da abordagem desenvolvida anteriormente, vimos como podemos obter, de uma maneira sistemática e simples, as combinações lineares de 2 orbitais atômicos de elementos do primeiro período da Tabela Periódica, dando origem a dois orbitais moleculares, σ_{1s} e σ_{1s}^* .

Ainda de modo qualitativo, o que se pode dizer sobre as energias desses orbitais moleculares, em relação aos orbitais atômicos que os formaram? De um modo intuitivo, é fácil concluir que o orbital σ_{1s} , quando ocupado por um ou mais elétrons, levará à **estabilização** da molécula em relação aos orbitais atômicos de origem, pois os elétrons nele colocados levam ao aumento da densidade eletrônica na região entre os núcleos, e à estabilização da ligação. Já no tocante ao orbital σ_{1s}^* , quando um ou mais elétrons forem nele colocados, é também intuitivo que isto levará à **desestabilização** do sistema em relação aos orbitais atômicos que o originaram. Isto ocorre pois a ocupação, total ou parcial, de um orbital antiligante por elétrons levará à diminuição da densidade eletrônica na região entre os núcleos, e à desestabilização da ligação em relação aos orbitais atômicos de origem.

A esta altura é importante destacar que esta é uma diferença fundamental entre a descrição da formação da ligação química pela TLV frente à da TOM. Na TLV, que considera apenas as interações que reforçam a densidade eletrônica na região entre os núcleos atômicos que formam a ligação, o efeito de pares de elétrons compartilhados resulta sempre em estabilização da ligação. No caso da TOM, que considera todas as combinações possíveis dos orbitais atômicos dos átomos que formam a molécula, um elétron colocado em um orbital molecular pode contribuir para a estabilização ou desestabilização da molécula em relação aos átomos de origem. Na descrição de uma molécula pela TOM, a molécula será estabilizada em relação aos átomos que a formam,

sempre que o número de elétrons ocupando orbitais moleculares ligantes for maior que o de elétrons ocupando orbitais moleculares antiligantes. Essa ideia é convenientemente traduzida pelo conceito de **ordem de ligação (OL)**. Com base na ideia originada na TLV, que associa a formação da ligação química à formação de pares de elétrons compartilhados, na TOM a ordem de uma ligação é definida como sendo dada pela relação:

$$\text{Ordem de Ligação (OL)} = \frac{n^{\circ} \text{ de elétrons em OM ligantes} - n^{\circ} \text{ de elétrons em OM antiligantes}}{2}$$

Sempre que a configuração eletrônica de uma molécula levar a um valor de Ordem de ligação maior que zero (representado por: O L sinal de maior 0), a molécula será estabilizada em relação aos átomos que a formam. É importante notar que a Teoria do Orbital Molecular não associa mais a formação da ligação química exclusivamente à formação de pares de elétrons, como faz a Teoria da Ligação de Valência. Veremos posteriormente que isto resolverá alguns dos problemas decorrentes da associação da formação de ligação química à ideia de formação de pares eletrônicos compartilhados. Um desses problemas é o de explicar a estabilidade de moléculas com números ímpares de elétrons.

Uma vez obtidos os orbitais moleculares a partir dos orbitais atômicos, torna-se necessário colocar os orbitais moleculares em ordem crescente de energia, para assim distribuir os elétrons da molécula, determinando a configuração eletrônica da molécula formada. A determinação das energias dos orbitais moleculares a partir das interações dos orbitais atômicos constitui uma parte importante da TOM que, por sua complexidade matemática e por fugir das finalidades do presente curso, não será abordada aqui. Vamos empregar ideias qualitativas para a determinação das energias relativas dos orbitais moleculares formados, e para a proposição dos diagramas qualitativos de energia dos orbitais moleculares de uma molécula.

Para o caso de moléculas do tipo Diatômica, na qual um átomo A está ligado a outro átomo A (representado por: A, traço de ligação, A) (com A = elemento do primeiro período da Tabela Periódica), esta é uma tarefa simples. Pelas razões já discutidas anteriormente, o orbital Sigma um s (representado por: sigma subscrito 1 s) terá sua energia abaixada por uma grandeza de módulo E em relação aos orbitais atômicos que o originaram, e o orbital Sigma um s asterisco (representado por: sigma subscrito 1 s e sobrescrito)

asterisco) terá sua energia aumentada pela mesma grandeza. A situação pode ser esquematizada através do diagrama de energia que se segue, onde o zero de energia é arbitrariamente escolhido como sendo o dos níveis de energia dos orbitais atômicos $1s$ dos dois átomos isolados A.

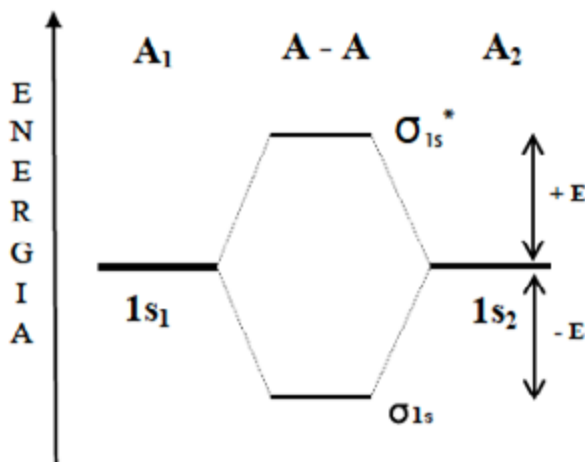


Diagrama de energia dos orbitais moleculares formados pela combinação linear de dois orbitais atômicos $1s$.

No diagrama de energia dos orbitais de uma molécula Diatômica, na qual um átomo A está ligado a outro

átomo A # (representado por: A, traço de ligação, A), pode-se notar as seguintes características:

- 1) No lado esquerdo há um eixo vertical de energias qualitativas.
- 2) Na linha superior do diagrama, os extremos rotulados A_1 e A_2 marcam as posições dos núcleos dos átomos isolados; verticalmente abaixo de cada um desses rótulos, estão traços horizontais grossos, identificados por $1s_1$ e $1s_2$, simbolizando as energias dos orbitais atômicos dos átomos isolados A_1 e A_2 , respectivamente.
- 3) Na linha superior do diagrama, parte média, sob o rótulo A traço A, está marcada a posição da molécula A traço A. Verticalmente abaixo desse ponto estão os traços horizontais representando os níveis de energia dos orbitais

moleculares σ_{1s} e σ_{1s}^* , equidistantes das posições dos orbitais atômicos isolados, por uma grandeza arbitrária de módulo E.

4) As linhas inclinadas tracejadas unem os orbitais atômicos que se combinam linearmente aos orbitais moleculares gerados no processo.

É importante destacar que esse diagrama qualitativo pode ser aplicado a todas as entidades moleculares possíveis de serem formadas pelos elementos do primeiro período da Tabela Periódica. Os elétrons da molécula são colocados nos orbitais moleculares na ordem crescente de energia, obedecendo regras de preenchimento semelhantes às utilizadas na determinação das configurações eletrônicas dos átomos isolados, ou seja, o Princípio de Exclusão de Pauli e a Regra de Máxima Multiplicidade de Hund.

Vamos iniciar com a molécula diatômica H_2 , com um número total de dois elétrons a serem distribuídos pelos orbitais moleculares do diagrama. De acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli, os dois elétrons ocuparão o orbital molecular σ_{1s} , tendo spins opostos. A configuração eletrônica da molécula H_2 será, então, σ_{1s}^2 .

sentado por: abre parêntese, sigma subscrito 1s, fecha parêntese, sobrescrito 2).

Quanto à sua ordem de ligação, como temos dois elétrons em orbital molecular ligantes, e nenhum elétron em orbital antiligante, ela será dada por:

$$OL = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

Como a OL da molécula é maior que zero, a previsão é de que a molécula deve ser estável. Realmente, a molécula H_2 é uma das moléculas mais estáveis que existe, estabilizada por uma energia de 432 kJ/mol em relação aos átomos isolados de H, e com uma distância de ligação igual a 74,2 picometro, o que é igual a 10 elevado a menos 12 metros. Obviamente, a aplicação que estamos fazendo da Teoria do Orbital Molecular envolve apenas seus aspectos

qualitativos, apesar de sua capacidade de ser utilizada em cálculos quantitativos. No tocante aos aspectos qualitativos, pode-se verificar que a Teoria do Orbital Molecular é bem-sucedida em explicar a estabilização da molécula de Hidrogênio (representado por H subscrito 2) em relação aos átomos isolados de H.

Vamos agora aplicar o diagrama ao outro elemento do primeiro período, o hélio, com dois elétrons em sua estrutura eletrônica, e estudar a possível formação da molécula diatômica de Hélio (representada pelo símbolo He subscrito 2). Agora temos 4 elétrons a serem distribuídos no diagrama de energia de orbitais moleculares obtido anteriormente. Se a molécula diatômica de Hélio (representada pelo símbolo He subscrito 2) for realmente formada, seus 4 elétrons deverão preencher totalmente os dois orbitais moleculares do diagrama, e terão a configuração eletrônica molecular Sigma um s doi e sigma um s asterisco dois (representados por: abre parêntese, sigma subscrito 1s, fecha parêntese, sobrescrito 2 e, abre parêntese, sigma subscrito 1 s sobrescrito asterisco, fecha parêntese, sobrescrito 2).

Calculando a Ordem de Ligação da suposta molécula He_2 , com dois elétrons em orbital molecular ligante e dois elétrons em orbital molecular antiligante, podemos concluir facilmente que a Ordem de Ligação é igual a zero. Nesse caso, a previsão é de que a molécula diatômica de Hélio (representada pelo símbolo He subscrito 2) não deve existir, pois não há nenhum ganho de energia no suposto processo de formação da molécula diatômica em relação aos átomos isolados. Confirmando a previsão da teoria, realmente nunca se observou experimentalmente a formação da molécula diatômica de Hélio (representada pelo símbolo He subscrito 2)!

Agora, vamos estender um pouco a aplicação do diagrama obtido para espécies moleculares carregadas, que poderiam ser formadas por elementos do primeiro período, como Cátion de Hidrogênio (representado por: H subscrito 2 e sobrescrito sinal de mais) e Cátion de Hidrogênio (representado por: H subscrito 2 e sobrescrito sinal de mais).

A espécie Cátion de Hidrogênio (representado por: H subscrito 2 e sobrescrito sinal de mais), com apenas um elétron, teria configuração eletrônica Sigma um s um (representado por: abre parêntese, sigma subscrito 1s, fecha parêntese, sobrescrito 1) e Ordem de Ligação igual a meio (representado por: O L sinal de igual 1 barra 2).

Segundo a TOM, essa espécie molecular seria estável, pois Ordem de Ligação maior que zero (representado por O L sinal de maior 0), mas com energia de ligação menor e distância de ligação Hidrogênio-Hidrogênio (representado por: H, traço de ligação, H) maior que a espécie neutra de Hidrogênio (representado por H subscrito 2), com Ordem de Ligação igual a um (representado por: O L sinal de igual 1). No caso da suposta espécie He_2^+ , a configuração eletrônica da molécula seria Sigma um s dois e sigma um s asterisco um (representados por: abre parêntese, sigma subscrito 1s, fecha parêntese, sobrescrito 2 e, abre parêntese, sigma subscrito 1 s sobrescrito asterisco, fecha parêntese, sobrescrito 1), também com Ordem de Ligação igual a meio (representado por: O L sinal de igual 1 barra 2).

Novamente, esse íon molecular deveria ser estável, com distância e energia de ligação semelhantes às da espécie Cátion de Hidrogênio (representado por: H subscrito 2 e sobrescrito sinal de mais), por terem os

mesmos valores de Ordem de Ligação. Os resultados de medidas experimentais das espécies estudadas até o momento são apresentados no quadro a seguir.

Configurações eletrônicas de espécies moleculares diatômicas formadas por elementos do primeiro período, e a relação entre suas ordens de ligação e suas propriedades

Espécie Molecular	Número de elétrons	Configuração eletrônica	Ordem de ligação	Comprimento de ligação (pm)
H_2^+	1	$(\sigma_{1s})^1$	$\frac{1}{2}$	106
H_2	2	$(\sigma_{1s})^2$	1	74
He_2^+	3	$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$	$\frac{1}{2}$	108
He_2	4	$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$	0	~ 6.000

Fonte dos dados sobre comprimentos de ligação: Lide (2009).

Embora Cátion de Hidrogênio # (representado por: H subscrito 2 e sobrescrito sinal de mais) e Cátion Hélio # (representado por: He subscrito 2 e sobrescrito sinal de mais) não sejam espécies químicas estáveis no sentido em que estamos acostumados – substâncias que podem ser isoladas e estocadas –, elas podem ser estudadas em descargas elétricas, e suas propriedades básicas determinadas por medidas espectroscópicas (geralmente pela emissão de radiação eletromagnética). Com base nos dados determinados para essas duas espécies moleculares carregadas, ambas tendo Ordem de Ligação igual a meio # (representado por: O L sinal de igual 1 barra 2), pode-se verificar a notável capacidade de previsão da Teoria do Orbital Molecular. Ambas as espécies têm distâncias de ligação aproximadamente iguais a 110 pícometros, muito maiores que a ligação Hidrogênio-Hidrogênio # (representado por: H, traço de ligação, H) na molécula neutra, cuja Ordem de Ligação igual a um # (representado por: O L sinal de igual 1).

32.3. Diagrama de energia de orbitais moleculares para moléculas diatômicas homonucleares formadas por elementos do segundo período da Tabela Periódica

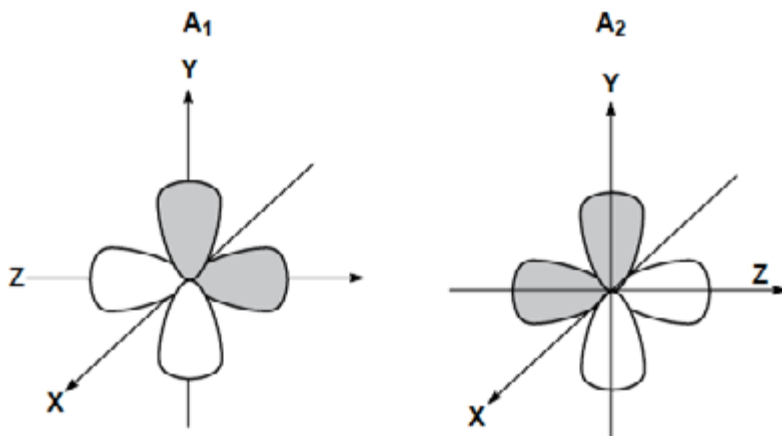
Uma vez tendo verificado a capacidade de previsão da Teoria do Orbital Molecular quando aplicada a espécies diatômicas homonucleares formadas por elementos do primeiro período, vamos estender o tratamento para moléculas semelhantes for-

madras por elementos do segundo período. Os elementos do segundo período, com $n = 2$, apresentam os subníveis **2s** e **2p** em suas camadas de valência, além do nível **1s** preenchido. Vamos considerar agora as combinações lineares que podem surgir pelas interações entre os orbitais de suas camadas de valência.

O caso dos orbitais moleculares obtidos pelas combinações lineares de dois orbitais **2s**, por ser exatamente igual ao já apresentado para elementos do primeiro período, não será abordado novamente. Dessa interação resultam os orbitais moleculares σ_{2s} e σ_{2s}^* (representado por: σ_{2s} e σ_{2s}^*).

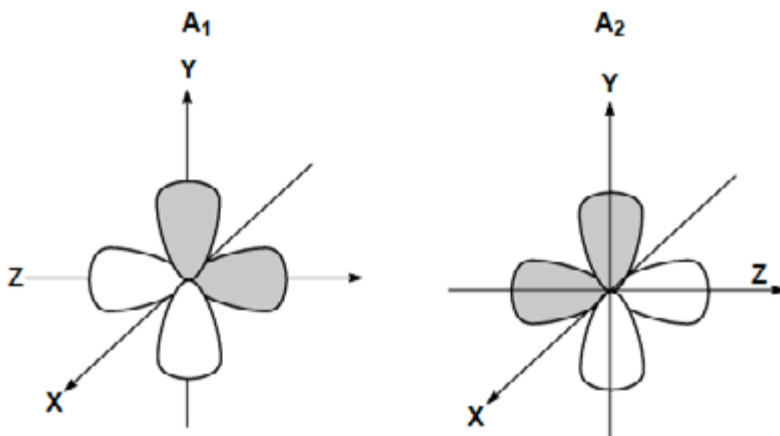
Resta agora verificar as combinações que podem ocorrer pelas interações dos conjuntos de orbitais p_x, p_y e p_z (representado por: p_x, p_y, p_z), provenientes de dois átomos iguais. No caso anterior das combinações de dois orbitais **s**, que possuem simetrias esféricas, não nos preocupamos em fixar um sistema de eixos coordenados para os orbitais atômicos de cada átomo que forma a molécula. Agora que vamos lidar com um número maior de orbitais atômicos, e com maiores possibilidades de orientações espaciais que no caso anterior, é conveniente começar o procedimento adotando-se um sistema adequado de coordenadas para os orbitais atômicos e a molécula. Essa providência simples organiza e facilita o trabalho.

Por convenção, vamos adotar a direção do eixo z como sendo a distância de aproximação dos átomos para a formação da primeira interação, que dá origem à ligação σ na molécula diatômica. Os outros eixos, x e y , estão a 90° um do outro e do eixo z , como representado no esquema a seguir, no qual são mostrados apenas os orbitais p_z e p_y (representado por: p_z e p_y) dos átomos A_1 e A_2 , nos quais as diferentes fases das funções de onda associadas são representadas por cores de preenchimentos diferentes dos lobos. Os dois orbitais p_x (representado por: p_x) perpendiculares ao plano yz , são omitidos no esquema, para facilitar a visualização.



Sistema de coordenadas adotado para a interação entre dois átomos do segundo período, dando origem à uma molécula diatômica homonuclear

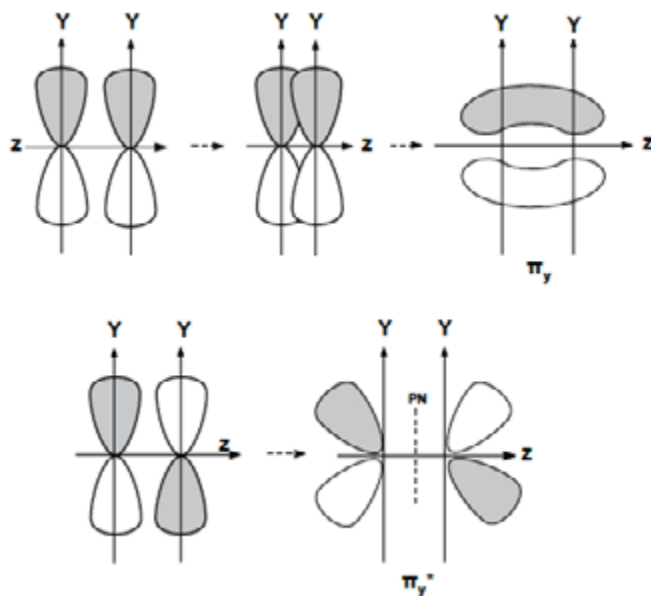
Pelos esquemas é fácil perceber que podemos abordar o problema das combinações lineares dos orbitais atômicos p , dividindo-os em três pares de orbitais, cada um dos pares tendo orbitais atômicos com a mesma orientação, e tratando cada tipo separadamente. O primeiro par de orbitais a se considerar é o dos dois orbitais p_z , cujos lobos se aproximam frontalmente na direção do eixo da molécula. No esquema que se segue, pode-se ver como são formadas as duas combinações lineares possíveis para os dois orbitais p_z , que geram os orbitais moleculares σ_z e σ_z^* (representado por: σ_z e σ_z^*).



Formação de orbitais moleculares do tipo sigma, ligante e antiligante, resultantes das combinações lineares de dois orbitais atômicos p_z

Pelos esquemas pode-se perceber que os dois orbitais moleculares formados pelas combinações lineares dos orbitais atômicos p_z , σ_z e σ_z^* (representado por: σ_z e σ_z^*), são de simetria σ , pois ambos apresentam simetria de rotação em relação ao eixo z. Comparando-se o orbital molecular σ_z^* com o orbital σ_z , verifica-se que o primeiro possui um plano nodal (PN) a mais que o último, perpendicular ao eixo da molécula.

Consideremos agora os orbitais moleculares resultantes das combinações lineares dos dois orbitais p_y . Pela orientação adotada, esses orbitais interagem lateralmente, formando dois orbitais moleculares de natureza π , π_y e π_y^* (representado por: π_y e π_y^*). Essas interações são mostradas no esquema a seguir.



Formação de orbitais moleculares do tipo pi, ligante e antiligante, pela interação entre dois orbitais atômicos p_y

Pelo esquema, pode-se verificar que, como anteriormente, além do PN xz (perpendicular ao plano do papel) que caracteriza todo orbital de natureza p_y , o orbital π_y^* possui um PN adicional em relação ao p_y , perpendicular ao eixo z da molécula.

As combinações lineares dos dois orbitais atômicos p_x , do mesmo modo que as dos orbitais p_y , dão origem a dois orbitais adicionais de simetria π_x e π_x^* . A única diferença é que agora os lobos dos dois novos orbitais moleculares de natureza π_x formados estão localizados perpendicularmente ao plano da folha de papel.

Terminada a tarefa de fazer todas as combinações lineares dos orbitais atômicos do nível n igual a dois, agora precisamos fazer um balanço de orbitais atômicos que interagiram e dos orbitais moleculares formados no processo. Cada átomo de um elemento do segundo período da Tabela Periódica possui 4 orbitais atômicos (Dois s, dois p_x , dois p_y e dois p_z), o que dá um total de oito orbitais atômicos combinados no processo. Os orbitais moleculares formados pela in-

teração dos orbitais dos dois átomos são: σ_{2s} , σ_{2s}^* , σ_z , σ_z^* , π_y , π_y^* , π_x e π_x^* (representados por: σ_{2s} , σ_{2s}^* e σ_z , σ_z^* , π_y , π_y^* e π_x , π_x^*), também em número de oito. Deste modo,

fez-se uma contabilidade dos orbitais moleculares formados, assegurando-se que o número de orbitais atômicos combinados foi preservado no processo.

Para propormos um diagrama de energia para os orbitais moleculares formados, há dois caminhos: ou se faz cálculos teóricos das energias de estabilização de cada orbital molecular formado em relação aos orbitais atômicos que o originaram, ou propomos alguma regra qualitativa lógica. Nossa abordagem, mantendo o procedimento adotado até agora, será qualitativa.

Podemos propor uma ordem relativa de estabilização dos orbitais moleculares formados, considerando a grandeza dos recobrimentos dos orbitais atômicos que se combinam para formarem os orbitais moleculares. Para um orbital molecular ligante, quanto maior o recobrimento das funções de onda, maior será a estabilização desse orbital molecular em relação aos orbitais atômicos que o formaram, e menor a energia do orbital molecular. Ao contrário, quando se trata de interações que levam à formação de um orbital molecular antiligante, quanto maior o recobrimento dos lobos dos orbitais atômicos de fases opostas mais desestabilizado será o orbital antiligante resultante em relação aos orbitais atômicos que o formaram. É também intuitivo e lógico esperar que os orbitais atômicos cujos lobos interajam frontalmente, dando origem a orbitais moleculares do tipo σ , sofram maior interação entre suas funções de onda eletrônicas do que os orbitais atômicos que interagem lateralmente, formando orbitais moleculares do tipo π . Assim, é intuitivo se esperar que uma interação σ leve a uma maior estabilização dos orbitais moleculares formados do que uma interação π .

Com base nessas ideias qualitativas, pode-se propor o diagrama de energia de orbitais moleculares que se segue, para uma molécula diatômica homonuclear formada por elementos do segundo período. Nesse diagrama foram omitidos os orbitais moleculares σ_{1s} e σ_{1s}^* (representados por: σ_{1s} e σ_{1s}^*), totalmente preenchidos, contendo 4 elétrons, que devem também serem contabilizados no balanço geral dos elétrons presentes na molécula.

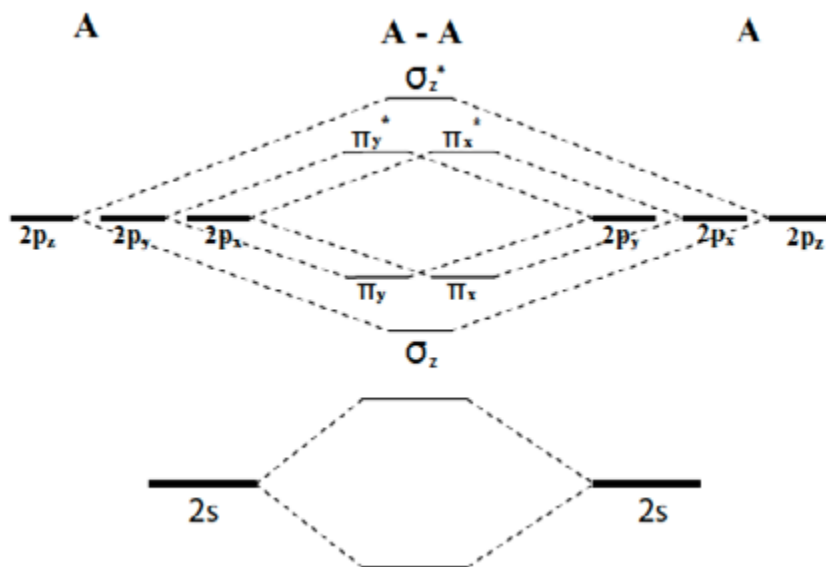


Diagrama de energia dos orbitais moleculares formados pelas combinações de orbitais de dois átomos do segundo período, ao formarem uma molécula diatômica homonuclear

Agora que dispomos do diagrama de energia dos orbitais moleculares para uma molécula diatômica do tipo Átomo A ligado a outro átomo A (representado por: A, traço de ligação, A) (em que A igual a elemento do segundo período da Tabela Periódica), podemos determinar as configurações eletrônicas das moléculas desse tipo, fazer previsões teóricas sobre suas propriedades e comparar com os dados experimentais, verificando assim a validade do modelo.

Começemos com a molécula diatômica que pode ser formada pelo primeiro elemento do segundo período, o lítio, com três elétrons em sua eletrosfera, configuração eletrônica Um s dois, dois s um (representado por: 1 s sobrescrito 2, 2 s sobrescrito 1). A molécula Li_2 terá um total de 6 elétrons, que devem ser distribuídos pelos orbitais moleculares formados nas combinações dos orbitais atômicos das primeiras e segundas camadas eletrônicas dos átomos de Li, identificadas pelos números quânticos principais n igual a 1 e n igual a 2, respectivamente. Com isto, 4 elétrons da molécula ocupam integralmente os orbitais moleculares Sigma um s, e Sigma um s asterisco (representado por: sigma subscrito 1 s e sigma subscrito 1 s sobrescrito asterisco), formados pelas interações entre os orbitais atômicos dos primeiros

períodos dos átomos, restando apenas dois elétrons para ocuparem os orbitais moleculares formados pela interação entre os orbitais atômicos dos segundos períodos. A configuração eletrônica da molécula é, então, $1s^2 2s^2 2p^2$. Uma representação alternativa para essa configuração eletrônica molecular, já que as primeiras camadas eletrônicas dos dois átomos de Li estão completas ($1s^2$), é $KK 2s^2 2p^2$, onde K representa a camada $1s$ dos átomos de Li.

por: $KK 2s^2 2p^2$, onde K representa a camada $1s$ dos átomos de Li.

Temos então 4 elétrons ocupando orbitais moleculares ligantes, contribuindo assim para a estabilização da molécula, e 2 elétrons ocupando orbitais antiligantes, que desestabilizam a ligação. Calculando a Ordem de Ligação para a molécula Li_2 , temos:

$$OL = \frac{4-2}{2} = \frac{2}{2} = 1$$

Esse resultado indica que a molécula Li_2 deve existir, ser estável e, como não tem nenhum elétron desemparelhado, ser diamagnética. Realmente ela existe, sendo detectada no estado gasoso, tendo uma energia de ligação de 105 kJ mol^{-1} , distância de ligação 267 pm , e é diamagnética. A perfeita concordância entre as medidas experimentais e as previsões qualitativas feitas pela Teoria do Orbital Molecular para a molécula mostram que a teoria é bem-sucedida.

Consideremos agora a molécula diatômica que seria formada pelo elemento berílio (Be), que tem 4 elétrons na camada de valência, um a mais que o Li . Para a formação da suposta molécula Be_2 , é necessário distribuir um total de 8 elétrons pelos seus orbitais moleculares. Obviamente, os 6 primeiros elétrons são distribuídos exatamente como no caso do Li_2 , restando apenas mais dois elétrons a serem acomodados no diagrama. A configuração eletrônica para a suposta molécula Be_2 seria então $KK 2s^2 2p^2$. Como a configuração $KK 2s^2 2p^2$ corresponde à uma camada cheia, ela tem números iguais de elétrons ligantes e antiligantes, e suas contribuições para a estabilidade total da molécula se anulam, ela não precisa ser levada em conta no cálculo da ordem de ligação da molécula. Assim, a Ordem de Ligação da suposta molécula Be_2 é:

²⁾ é igual a zero, e ela não será estável, não devendo existir. Essa previsão teórica é totalmente verificada na prática, não ocorrendo, como previsto, a formação da molécula Diatômica de Berílio Be_2 (representado por: Be_2).

Consideremos a próxima molécula diatômica que poderia ser formada, agora pelo elemento boro, com fórmula molecular Diatômica de Boro B_2 (representado por: B_2), e 10 elétrons a serem distribuídos pelos orbitais moleculares, segundo a ordem de energia crescente prevista pelo diagrama de energia. Sua configuração eletrônica molecular será KK Sigma dois s dois, sigma dois s asterisco dois e sigma z dois $\text{KK} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2$ (representado por: $\text{KK} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2$).

A molécula é prevista ser estável, com Ordem de ligação igual a um μ , e ser diamagnética, pois todos os seus elétrons estão emparelhados na configuração proposta. A molécula realmente existe no estado gasoso, é estável, tem energia de ligação igual a 296 Quilojoule por mol kJ mol^{-1} (representado por: kJ mol^{-1}) e distância de ligação Boro-Boro B-B (representado por: B-B , traço de ligação, B-B) de 159 picômetros pm . Pode-se verificar que,

até o momento, há concordância entre as previsões teóricas qualitativas e as medidas experimentais. No entanto, as medidas das propriedades magnéticas da molécula mostram que ela é **paramagnética** [isto é, quando submetida à ação de um campo magnético externo (um ímã), a molécula é atraída em direção ao campo], ao invés de diamagnética, como previsto. Por enquanto, vamos anotar, e deixar essa divergência em suspenso.

Examinemos agora a configuração da molécula Diatômica de Carbono C_2 (representado por: C_2), contendo um total de 12 elétrons para serem acomodados em seus orbitais moleculares. A configuração eletrônica da suposta molécula, segundo nosso diagrama qualitativo de energia dos orbitais moleculares, agora exigirá a colocação dos dois elétrons adicionais em relação ao caso anterior, que deverão ocupar orbitais moleculares do tipo π . Como há dois orbitais moleculares π de mesma energia (diz-se que esses orbitais são **degenerados**, significando exatamente que eles formam um conjunto de orbitais do mesmo tipo, com os dois orbitais π tendo energias iguais), os seus preenchimentos obedecem ao **Princípio de Máxima Multiplicidade de Hund**. Esse princípio diz que, enquanto existirem orbitais degenerados não ocupados, os elétrons são distribuídos em orbitais isolados, todos os elétrons tendo a mesma orientação dos seus spins, até que todos os orbitais do conjunto estejam semipreenchidos. Na prática, isto significa que a configuração eletrônica prevista para a molécula Diatômica de Carbono C_2 (representado por: C_2) será

KK Sigma dois s dois, sigma dois s asterisco dois, sigma z dois, pi x um e pi y um $\text{KK} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^1 \pi_y^1$ (representado por: $\text{KK} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^1 \pi_y^1$).

2 s, sobrescrito asterisco, fecha parêntese, sobrescrito 2, abre parêntese, sigma sobrescrito z, fecha parêntese, sobrescrito 2, Abre parêntese, pi sobrescrito x, fecha parêntese sobrescrito 1, e abra parêntese, pi sobrescrito y, fecha parêntese sobrescrito 1), . A partir do valor de $\text{Ordem de ligação igual a dois}$ obtido pela configuração eletrônica da molécula $\text{Diatômica de Carbono \#(representado por C sobrescrito 2)}$, pode-se prever que a molécula será estável, devendo apresentar distância de ligação menor que a da molécula $\text{Boro \#(representado por: B sobrescrito 2)}$ e energia de ligação praticamente igual ao dobro da desta molécula, que tem $\text{Ordem de ligação igual a um}$. Os valores determinados experimentalmente para a energia e distância de ligação na molécula estável $\text{de Carbono \#(representado por C sobrescrito 2)}$ são iguais a 594 $\text{Quilojoule por mol \#(representado por: KJ mol sobrescrito menos 1)}$ e 131 picometro , respectivamente. A comparação desses valores com os da molécula B_2 mostra que os dados experimentais estão inteiramente de acordo com as previsões feitas pelo $\text{Teoria do Orbital Molecular}$.

Vamos agora examinar as previsões que podem ser feitas sobre as propriedades magnéticas esperadas para a molécula $\text{Diatômica de Carbono \#(representado por C sobrescrito 2)}$. Pela configuração eletrônica proposta, deve haver dois elétrons desemparelhados nos orbitais $\text{Boro e Carbono \#(representado por B sobrescrito 2 e C sobrescrito 2)}$, e a molécula é prevista ser paramagnética, e deveria ser atraída por um campo magnético externo com uma força correspondente a dois elétrons. A determinação experimental das propriedades magnéticas da molécula mostra que ela é diamagnética, e não paramagnética como previsto pela $\text{Teoria do Orbital Molecular}$, com base no diagrama de energia qualitativo proposto.

As discrepâncias existentes no tocante às previsões e às propriedades magnéticas das moléculas $\text{Boro e Carbono \#(representado por B sobrescrito 2 e C sobrescrito 2)}$ são consequências dos aspectos puramente qualitativos empregados na proposição da ordem de energia crescente dos orbitais moleculares formados. Cálculos quantitativos mostram que a ordem correta dos orbitais moleculares não é a proposta no tocante aos orbitais $\text{Sigma z \#(representado por: sigma sobrescrito z)}$ e ao conjunto de orbitais degenerados $\text{pi x e pi y \#(representado por: pi sobrescrito x e pi sobrescrito y)}$, pelo menos para os elementos mais leves do segundo período, isto é, os elementos que se situam do lado esquerdo da Tabela Periódica. Para esses elementos, por razões que não cabe discutir aqui, a sequência correta de energia crescente dos moleculares é $\text{pi x e pi y menor que sigma z \#(representado por: abre parêntese, pi sobrescrito x e pi sobrescrito y, fecha parêntese, sigma sobrescrito z)}$, ocorrendo uma inversão nessa região do diagrama de energia. Com essa correção introduzida no modelo qualitativo, as configurações eletrônicas corretas de $\text{moléculas de Boro e Carbono \#(representado por B sobrescrito 2 e C sobrescrito 2)}$

2) serão $\text{KK Sigma dois s dois, sigma dois s asterisco dois, pi x um e pi y um \#(representado por: K K fecha colchete, abre parêntese, sigma sobrescrito 2s, fecha parêntese, sobrescrito 2, e abre parêntese, pi sobrescrito 2)}$

sigma subscrito 2 s, sobrescrito asterisco, fecha parêntese, sobrescrito 2, abre parêntese, pi subscrito x, fecha parêntese sobrescrito 1, e abra parêntese, pi subscrito y, fecha parêntese sobrescrito 1). ^e KK Sigma dois s dois, sigma dois s asterisco dois, pi x dois e pi y dois [#](representado por: K K fecha colchete, abre parêntese, sigma subscrito 2s, fecha parêntese, sobrescrito 2, e abre parêntese, sigma subscrito 2 s, sobrescrito

asterisco, fecha parêntese, sobrescrito 2, abre parêntese, pi subscrito x, fecha parêntese sobrescrito 2, e abra parêntese, pi subscrito y, fecha parêntese sobrescrito 2), respectivamente.

Agora, com base nessas configurações eletrônicas corrigidas, as moléculas ^{Boro}

e Carbono [#](representado por: B subscrito 2 e C subscrito 2) são previstas serem paramagnética e diamagnética, respectivamente, em perfeito acordo com os dados experimentais. Como essa correção só é importante para essas duas moléculas, por simplicidade, continuaremos a basear nossas discussões no diagrama de energia montado com base em critérios puramente qualitativos.

A próxima molécula que poderia ser formada é a de ^{Nitrogênio [#](representado por: N subscrito 2)}, com 14 elétrons, e configuração eletrônica ^{KK Sigma dois s dois, sigma dois s asterisco dois, sigma z dois, pi x dois e pi y dois [#](representado por: K K fecha colchete, abre parêntese, sigma subscrito 2s, fecha parêntese, sobrescrito 2, e abre parêntese, sigma subscrito 2 s, sobrescrito asterisco, fecha parêntese, sobrescrito 2, abre parêntese, sigma subscrito 2, fecha parêntese,}

sobrescrito 2, abre parêntese, pi subscrito x, fecha parêntese sobrescrito 2, e abra parêntese, pi subscrito y, fecha parêntese sobrescrito 2). [•] Para a determinação da ^{Ordem de Ligação} da molécula não precisamos considerar os elétrons presentes em ^{Sigma dois s dois, sigma dois}

s asterisco dois [#](representado por: abre parêntese, sigma subscrito 2s, fecha parêntese, sobrescrito 2, e abre parêntese, sigma subscrito 2 s, sobrescrito asterisco, fecha parêntese, sobrescrito 2), pois os elétrons ligantes e antiligantes estão presentes em igual número, e se anulam (o mesmo se aplica a todas configurações eletrônicas moleculares que formem um conjunto fechado de orbitais moleculares, isto é, com os orbitais ligantes e antiligantes correspondentes totalmente cheios). Assim, tendo ^{Ordem de Ligação igual a 3,} a molécula de ^{Nitrogênio (representado por: N subscrito 2)} deve ser estável, ter uma distância de ligação mais curta e uma energia de ligação maior que a da molécula ^{Carbono [#](representado por: C subscrito 2),} com

^{Ordem de Ligação igual a 2.} Além disto, a molécula é prevista ser diamagnética, por apresentar todos os elétrons emparelhados na configuração eletrônica molecular proposta. As determinações experimentais dessas grandezas para a molécula ^{Nitrogênio (representado por: N}

subscrito 2) são iguais a 942 ^{Quilojoule por mol [#](representado por: KJ mol sobrescrito menos 1)} e 110 ^{pícometro,} para a energia e distância de ligação, respectivamente, inteiramente de acordo com as previsões no tocante a essas duas grandezas. No que se refere às propriedades magnéticas, é determinado experimentalmente que a molécula é realmente diamagnética, como previsto.

Se compararmos as energias de ligação da molécula ^{Nitrogênio gasoso (representado por: N subscrito 2),} igual a 942 kJ mol⁻¹, com a da molécula B₂, igual a 296 ^{Quilojoule por mol [#](representado por: KJ mol sobrescrito menos 1),} podemos observar a total concordância desses valores com suas ordens de ligação. A energia de ligação ^{Nitrogênio-Nitrogênio [#](representado por: N, traço de ligação, N),} ^{Ordem de Ligação igual a 3,} é praticamente o triplo da energia da ligação ^{Boro-Boro [#](representado por: B, traço de ligação, B),} ^{Ordem de Ligação igual a 1!} As

ordens de ligação estão relacionadas com os números de ligações existentes entre os átomos que formam a molécula. Na molécula Nitrogênio (representado por N subscrito 2), com Ordem de Ligação igual a 3, há uma ligação tripla entre seus átomos, enquanto que na molécula Boro (representado por B subscrito 2), Ordem de Ligação igual a 1, há somente uma ligação simples. Nesses casos, há uma total concordância com o quadro apresentado pela Teoria da Ligação de Valência e a Teoria do Orbital Molecular, no tocante à relação entre Ordem de Ligação e tipo de ligação. Embora aplicando descrições baseados em princípios diferentes para a formação da molécula, as duas teorias levam a resultados idênticos nesses dois casos.

A diferença fundamental entre a Teoria da Ligação de Valência e a Teoria do Orbital Molecular é que a primeira se apegua à ideia de associar a ligação química sempre à formação de pares eletrônicos compartilhados, enquanto que a Teoria do Orbital Molecular só se preocupa em ter Ordem de Ligação maior que zero para justificar a formação de molécula estável, independentemente de Ordem de Ligação maior que zero ter valor inteiro ou fracionário. Esse aspecto será abordado em exemplos que se seguem.

A próxima molécula a ser descrita pela TOM é a de O_2 , com um total de 16 elétrons na camada de valência. A configuração eletrônica da molécula é facilmente determinada como sendo KK Sigma dois s dois, sigma dois s asterisco dois, sigma z dois, pi x dois, pi y dois, pi x asterisco um e pi y asterisco um (representado por: K K fecha colchete, abre parêntese, sigma subscrito 2s, fecha parêntese, sobrescrito 2, e abre parêntese, sigma subscrito 2 s, sobrescrito asterisco, fecha parêntese, sobrescrito 2, abre parêntese, sigma subscrito z, fecha parêntese, sobrescrito 2, abre parêntese, pi subscrito x, fecha parêntese sobrescrito 2, e abre parêntese, pi subscrito y, fecha parêntese sobrescrito 2, abre parêntese, pi subscrito x asterisco, fecha parêntese sobrescrito 1, e abre parêntese, pi subscrito y asterisco, fecha parêntese sobrescrito 1), devendo ser paramagnética, devido aos dois elétrons desemparelhados presentes nos orbitais moleculares degenerados pi x asterisco um e pi y asterisco um (representado por: pi subscrito x sobrescrito asterisco, fecha parêntese sobrescrito 1, e abre parêntese, pi subscrito y sobrescrito asterisco, fecha parêntese sobrescrito 1). Os dados experimentais para a energia e distância de ligação da molécula de O_2 são iguais a 494 Kilojoule por mol (representado por: KJ mol sobrescrito menos 1) e 121 pico metro, respectivamente. Esses valores estão inteiramente dentro das faixas esperadas para uma molécula com Ordem de Ligação igual a 2.

No tocante às propriedades magnéticas da molécula do Oxigênio (representado por O subscrito 2), experimentalmente verifica-se que ela é realmente paramagnética, como previsto pela Teoria do Orbital Molecular! Convém lembrar que, quando descrevemos a formação da molécula de Oxigênio (representado por O subscrito 2) pela Teoria da Ligação de Valência, a teoria se mostrou incapaz de explicar esse fato experimental, sendo este um dos principais argumentos contrários à sua validade. A explicação do paramagnetismo da molécula de Oxigênio (representado por O subscrito 2) foi o primeiro grande triunfo da Teoria do Orbital Molecular!

Veja um [vídeo](#) sobre a constatação prática do paramagnetismo da molécula de O_2 líquido.

A análise dos cátions e ânions que a molécula de O_2 pode formar – O^+ (representado por O^{2+}), abre parêntese, Ordem de Ligação igual a 2, fecha parêntese O_2^+ (representado por O^{2+} e sobrescrito sinal de mais) O_2^- (representado por O^{2-} e sobrescrito sinal de menos) O_2^{2-} (representado por O^{2-} e sobrescrito dois menos), respectivamente, O^+ (representado por O^{2+} e sobrescrito sinal de mais) O_2^- (representado por O^{2-} e sobrescrito sinal de menos) O_2^{2-} (representado por O^{2-} e sobrescrito dois menos) e O_2^- (representado por O^{2-} e sobrescrito sinal de menos) e O_2^{2-} (representado por O^{2-} e sobrescrito dois menos) – mostram características interessantes da Teoria do Orbital Molecular. Para esses íons moleculares, geralmente de vida curta, pode-se determinar experimentalmente pelo menos suas distâncias de ligação. Os valores para as distância de ligação O – O nessas espécies são iguais a 112 picometro, 128 picometro e 149 picometro, para O^+ (representado por O^{2+} e sobrescrito sinal de mais) O_2^+ (representado por O^{2+} e sobrescrito sinal de mais) O_2^- (representado por O^{2-} e sobrescrito sinal de menos) O_2^{2-} (representado por O^{2-} e sobrescrito dois menos) e O_2^- (representado por O^{2-} e sobrescrito sinal de menos) O_2^{2-} (representado por O^{2-} e sobrescrito dois menos), respectivamente. Esses dados mostram um aspecto da Teoria do Orbital Molecular, não existente na Teoria da Ligação de Valência, que é a possibilidade de existirem O_2^+ (representado por O^{2+} e sobrescrito sinal de mais) O_2^- (representado por O^{2-} e sobrescrito sinal de menos) O_2^{2-} (representado por O^{2-} e sobrescrito dois menos) fracionárias. A descrição de uma molécula pela Teoria do Orbital Molecular exige apenas que ela tenha Ordem de Ligação maior que zero.

Outro aspecto mostrado por esses dados é que quando um elétron é colocado num orbital molecular, ele pode tanto contribuir para a estabilização como para a desestabilização da molécula, dependendo do orbital molecular ocupado ser de natureza ligante ou antiligante. Isto fica claro se compararmos as distâncias de ligação O_2 (representado por O_2 , traço de ligação, O_2) na molécula de O_2 (representado por O_2) com a do O_2^+ (representado por O_2^+) e O_2^- (representado por O_2^-). As distâncias de ligação são iguais a 121 picometro e 112 picometro para Molécula de O_2 e O_2^+ (representados por: O_2 e O_2^+ , sobrescrito sinal de mais), respectivamente, inteiramente de acordo com o aumento de Ordem de Ligação ao se ir de Molécula de O_2 e O_2^+ (representados por: O_2 e O_2^+ , sobrescrito sinal de mais), e a maior estabilização da espécie O_2^- (representado por: O_2^- e sobrescrito sinal de menos) em relação à O_2 (representado por O_2) (cf. comentário sobre o significado dessa conclusão na observação no fim deste item). Esse aumento ocorre porque ao se ir de O_2 (representado por O_2) para O_2^- (representado por O_2^-) é retirado um elétron presente em orbital molecular antiligante da configuração eletrônica de O_2 (representado por O_2), e a ordem de ligação aumenta. Relações semelhantes, mas em sentido oposto, podem ser feitas para a série de ânions, em que os elétrons adicionados à estrutura eletrônica da molécula de O_2 (representado por O_2) envolverão sempre orbitais antiligantes, acarretando a diminuição das Ordem de Ligação nos ânions em relação à da molécula neutra.

Observação: é frequente neste tipo de discussão, relacionando ordem de ligação de Molécula de O_2 e O_2^+ (representado por: O_2 e O_2^+ , sobrescrito sinal de mais), surgir a pergunta: se a espécie O_2^- (representado por: O_2^- e sobrescrito sinal de menos) é mais estabilizada que a molécula neutra, por que o oxigênio não se apresenta na natureza na forma do seu cátion? Na análise desse problema, não podemos esquecer que O_2 (representado por O_2) é uma espécie neutra, estabilizada em relação aos átomos isolados que o formam, enquanto que O_2^- (representado por: O_2^- e sobrescrito sinal de menos) é uma espécie que, para ser formada a partir de O_2 (representado por O_2), exige a retirada de um dos seus elétrons, o que consome energia.

Essa energia pode vir de uma fonte física externa (luz, radiação etc.), que poderia formar a espécie isolada, de vida curta. Assim que for interrompido o fornecimento dessa energia externa extra, o cátion formado retornaria rapidamente à forma neutra, de menor energia. Outro meio seria através de um processo químico, em que outra espécie seja capaz de retirar e receber o elétron do Oxigênio # (representado por O subscrito 2), transformando-se num ânion, e formando Oxigênio # (representado por O subscrito 2 e sobrescrito sinal de mais).

Aí sim a espécie Oxigênio # (representado por O subscrito 2 e sobrescrito sinal de mais) poderia ser estabilizada pela interação eletrostática com o ânion no composto formado. Na ausência de um desses fatores, a molécula neutra e isolada de Oxigênio # (representado por O subscrito 2) é a espécie naturalmente estável, e não seu íon positivo!

O procedimento geral adotado pode ser estendido para a molécula Diatômica de flúor, onde dois átomos de flúor estão ligados # (representado por F subscrito 2), com um total de 18 elétrons a serem acomodados nos seus orbitais moleculares, gerando a configuração eletrônica KK Sigma dois s dois, sigma dois s asterisco dois, sigma 2s, pi x dois, pi y dois, pi x asterisco dois e pi y asterisco dois # (representado por: K K fecha colchete, abre parêntese, sigma subscrito 2s, fecha parêntese, sobrescrito 2, abre parêntese, sigma subscrito 2 s, sobrescrito asterisco, fecha parêntese, sobrescrito 2, abre parêntese, sigma subscrito z, fecha parêntese, sobrescrito 2, abre parêntese, pi subscrito x, fecha parêntese sobrescrito 2, e abre parêntese, pi subscrito y, fecha parêntese sobrescrito 2, abre parêntese, pi subscrito x sobrescrito asterisco, fecha parêntese sobrescrito 2, e abre parêntese, pi subscrito y sobrescrito asterisco, fecha parêntese sobrescrito 2). A molécula tem Ordem de Ligação igual a 1, deve ser estável e diamagnética. Experimentalmente verifica-se que a molécula realmente é estável, diamagnética, apresentando valores de energia e distância de ligação Fluor-Fluor # (representado por: F, traço de ligação, F) iguais a 158 Quilojoule por mol # (representado por: KJ mol sobrescrito menos 1) e 142 picômetros, respectivamente. As faixas desses valores estão inteiramente de acordo com a faixa esperada para uma molécula com Ordem de Ligação igual a 1.

A última molécula que poderia ser formada por elementos do segundo período da Tabela Periódica seria Ne_2 , com um total de 20 elétrons para serem acomodados nos orbitais moleculares disponíveis. Isto levaria à configuração eletrônica molecular KK Sigma dois s dois, sigma dois s asterisco dois, sigma 2s, pi x dois, pi y dois, pi x asterisco dois, pi y asterisco dois, e sigma z asterisco dois # (representado por: K K fecha colchete, abre parêntese, sigma subscrito 2s, fecha parêntese, sobrescrito 2, abre parêntese, sigma subscrito 2 s, sobrescrito asterisco, fecha parêntese, sobrescrito 2, abre parêntese, sigma subscrito z, fecha parêntese, sobrescrito 2, abre parêntese, pi subscrito x, fecha parêntese sobrescrito 2, e abre parêntese, pi subscrito y, fecha parêntese sobrescrito 2, abre parêntese, pi subscrito x sobrescrito asterisco, fecha parêntese sobrescrito 2, abre parêntese, pi subscrito y sobrescrito asterisco, fecha parêntese sobrescrito 2, e abre parêntese, sigma subscrito z, sobrescrito asterisco, fecha parêntese sobrescrito 2).

Desta suposta configuração resulta uma ordem de ligação igual a zero, levando a uma energia total de estabilização nula. Logo, a Teoria do Orbital Molecular prevê que essa molécula não deve ser formada! Realmente, isto é amplamente comprovado na prática, mostrando a consistência do quadro apresentado pela Teoria do Orbital Molecular para a descrição da formação das moléculas diatômicas homonucleares até aqui abordadas.

Os dados referentes às configurações eletrônicas dos estados fundamentais das moléculas do tipo Diatômica # (representado por: A subscrito 2, que quer dizer que dois átomos iguais estão ligados covalentemente), ordens de ligação calculadas a partir dessas configurações, comparação entre as previsões e resultados experimentais, são resumidos na tabela disponibilizada a seguir.

RESUMO DE DADOS SOBRE MOLÉCULAS DIATÔMICAS HOMONUCLEARES						
PREVISÕES				DADOS EXPERIMENTAIS		
Molécula	Configuração eletrônica da molécula	Elétrons desemparelhados	Ordem de Ligação	Energia de ligação (kJ mol ⁻¹)	Distância de ligação (pm)	Propriedades magnéticas
Li ₂	KK] (σ_{2s}) ²	0	1	105	267	D
Be ₂	KK] (σ_{2s}) ² (σ_{2s}^*) ²	0	0	*	*	*
B ₂	KK] (σ_{2s}) ² (σ_{2s}^*) ² (σ_z) ²	0	1	296	159	P
C ₂	KK] (σ_{2s}) ² (σ_{2s}^*) ² (σ_z) ² (π_x) ¹ (π_y) ¹	2	2	594	131	D
N ₂	KK] (σ_{2s}) ² (σ_{2s}^*) ² (σ_z) ² (π_x) ² (π_y) ²	0	3	942	110	D
O ₂	KK] (σ_{2s}) ² (σ_{2s}^*) ² (σ_z) ² (π_x) ² (π_y) ² (π_x^*) ¹ (π_y^*) ¹	2	2	494	121	P
O ₂ ⁺	KK] (σ_{2s}) ² (σ_{2s}^*) ² (σ_z) ² (π_x) ² (π_y) ² (π_x^*) ¹ (π_y^*) ⁰	1	5/2	*	112	P
O ₂ ⁻	KK] (σ_{2s}) ² (σ_{2s}^*) ² (σ_z) ² (π_x) ² (π_y) ² (π_x^*) ² (π_y^*) ¹	1	3/2	*	128	P
O ₂ ²⁻	KK] (σ_{2s}) ² (σ_{2s}^*) ² (σ_z) ² (π_x) ² (π_y) ² (π_x^*) ² (π_y^*) ²	0	1	*	149	D
F ₂	KK] (σ_{2s}) ² (σ_{2s}^*) ² (σ_z) ² (π_x) ² (π_y) ² (π_x^*) ² (π_y^*) ²	0	1	158	142	D
Ne ₂	KK] (σ_{2s}) ² (σ_{2s}^*) ² (σ_z) ² (π_x) ² (π_y) ² (π_x^*) ² (π_y^*) ² (σ_z^*) ²	0	0	*	*	*

Observação: As linhas da tabela assinaladas em vermelho indicam moléculas para as quais houve discrepância inicial entre as propriedades previstas a partir do diagrama qualitativo de energia de orbitais atômicos proposto, e as medidas experimentais.

*Dados não disponíveis.

Fonte: Dados das colunas “Energia de ligação” e “Distância de ligação” (Lide, 2009). Demais dados gerados pelos próprios autores.

32.4. A extensão do modelo para moléculas diatômicas heteronucleares formadas por elementos do segundo período da Tabela Periódica. O caso do Monóxido de Nitrogênio # (representado por NO) e a explicação da estabilidade de moléculas com número ímpar de elétrons

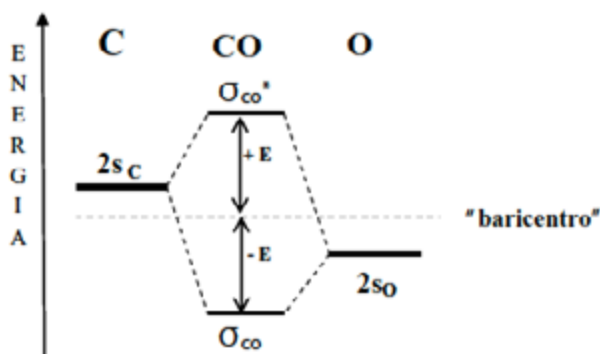
É possível estender os preceitos da abordagem qualitativa adotada para moléculas diatômicas homonucleares formadas por elementos do segundo período da Tabela Periódica para descrever as ligações em moléculas diatômicas heteronucleares formadas por esses mesmos elementos. Para isso são necessárias apenas algumas pequenas modificações no diagrama de energia qualitativo usado até agora! Com isto podemos descrever qualitativamente as configurações eletrônicas de moléculas como Monóxido de Carbono e Monóxido Nitrogênio # (representados por CO e NO), dentre outras.

Quais são as diferenças acarretadas ao diagrama montado para moléculas diatômicas homonucleares, pelo fato das espécies que se pretende estudar envolverem átomos de elementos diferentes? Embora esses elementos pertençam ao mesmo período, e apresentem orbitais atômicos identificados por rótulos semelhantes (Dois s, dois p x, dois p y, dois p z # (representado por: abre parêntese, 2 s, 2 p subscripto x, 2 p subscripto y, 2 p subscripto z)) em suas camadas de valência, devido às diferenças entre suas [\[ref. 4\]](#) eletronegatividades os orbitais de mesmo rótulo em elementos diferentes têm energias diferentes. De um modo simples, quanto maior a eletronegatividade de um elemento, maior será a atração do seu núcleo pelos elétrons ao seu redor, tanto os do próprio átomo como os compartilhados com outro átomo diferente na formação da molécula. Assim, um elétron que ocupe um orbital atômico de um elemento com eletronegatividade elevada sofrerá atração mais forte por parte do seu núcleo do que um elétron num orbital de mesmo rótulo presente num elemento menos eletronegativo. Como consequência, um elétron no orbital do átomo mais eletronegativo terá menor energia que o do orbital correspondente do elemento menos eletronegativo.

Por tudo que foi dito até aqui, ao combinarmos orbitais atômicos de elementos diferentes para formar os orbitais moleculares devemos levar em conta não só as condições de simetria (quando fizemos as orientações dos orbitais em sistemas de coordenadas, e verificamos quais orbitais atômicos podiam interagir dentro da geometria molecular, estávamos verificando, sem identificar como tal, o atendimento das condições de simetria para a ocorrência das com-

combinações lineares de orbitais atômicos), como também as diferenças entre as energias dos orbitais que interagem. A consequência desses fatores pode ser exemplificada para o caso da interação entre orbitais $2s$ de átomos de C e O , rotulados como $2s_{\text{C}}$ e $2s_{\text{O}}$, respectivamente. Como o átomo de O é mais eletronegativo que o de C , a ordem de energia dos orbitais correspondentes será $2s_{\text{O}} < 2s_{\text{C}}$. Do ponto de vista das condições de simetria para a interação de dois orbitais atômicos de tipo s , praticamente nada muda em relação ao caso das moléculas diatômicas homonucleares.

As diferenças ocorrerão apenas nas energias relativas dos orbitais moleculares formados nas combinações lineares. A situação é esquematizada de modo qualitativo na figura a seguir.



Formação de um diagrama de energia assimétrico, proveniente da interação de dois orbitais atômicos $2s$ de elementos com diferentes eletronegatividades

Pelo esquema qualitativo de formação dos orbitais σ_{CO} e σ_{CO}^* , a partir das combinações dos orbitais atômicos $2s_{\text{C}}$ e $2s_{\text{O}}$, há algumas diferenças em relação aos casos abordados anteriormente:

- 1) Embora os orbitais atômicos dos dois elementos tenham os mesmo rótulo $2s$, agora eles têm energias iniciais diferentes. Quando um elétron for colocado num orbital $2s$ de um átomo de O , mais eletronegativo, esse elétron será atraído mais fortemente pelo núcleo do átomo do que um elétron em orbital $2s$ do átomo de C . Por isto, o traço representando o orbital atômico $2s_{\text{O}}$ está colocado em nível mais baixo na escala de

energia arbitrária do que o traço que representa o nível de energia do orbital atômico

Dois s do carbono # (representado por: 2 s subscrito C),

2) Como consequência da diferença entre os níveis energéticos dos orbitais atômicos que se combinam, o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares resultantes é assimétrico, com a estabilização do orbital molecular Dois s do carbono # (representado por: 2 s subscrito C) e desestabilização do Sigma asterisco CO # (representado por: Sigma C O sobrescrito asterisco), ocorrendo em torno do “baricentro” dos níveis de energia dos orbitais atômicos que se combinam. Por “baricentro” entende-se o ponto de energia média entre os orbitais atômicos que se combinam.

3) Como consequência da assimetria do diagrama de energia, vê-se claramente que o orbital molecular ligante, Sigma CO # (representado por: sigma C O), tem características mais próximas às do átomo mais eletronegativo, o oxigênio, enquanto que o orbital antiligante, Sigma asterisco CO # (representado por: Sigma C O sobrescrito asterisco), tem características mais próximas às do orbital do átomo menos eletronegativo e mais energético, o carbono. Essa assimetria é um reflexo das diferenças entre as eletronegatividades dos átomos cujos orbitais se combinam para formar a molécula. Quando um elétron da molécula é colocado num orbital Sigma CO # (representado por: sigma C O) ele estará mais deslocado para o lado do átomo mais eletronegativo, refletindo exatamente as diferenças de eletronegatividade entre os átomos que compartilham o elétron. A estabilização de uma espécie desse tipo envolve, além da componente covalente normalmente esperada para uma molécula, uma componente iônica decorrente da diferença entre as eletronegatividades dos átomos que a formam. Uma molécula desse tipo é identificada como **covalente polar**.

Considerando que estamos adotando uma abordagem qualitativa na descrição das moléculas, e que as consequências da existência das assimetrias provocadas pelas diferenças de eletronegatividades não são grandes, podemos estender o uso do diagrama de orbitais moleculares montado anteriormente para as moléculas do tipo Monóxido de Carbono e Monóxido de Nitrogênio # (representados por: C O e N O) sem introduzir grandes erros na descrição.

Vamos aplicar inicialmente o procedimento para obter a configuração eletrônica da molécula de Monóxido de Carbono # (representado por: C O) com 14 elétrons a serem acomodados nos orbitais moleculares, e a partir daí fazer previsões sobre suas propriedades, comparando com os dados experimentais obtidos a seu respeito.

A configuração eletrônica da molécula Monóxido de Carbono # (representado por: C O) em seu estado fundamental é KK Sigma dois s dois, sigma dois s asterisco dois, sigma z dois, pi x quatro, pi y quatro # (representado por: KK fecha colchete, abre parêntese, sigma subscrito 2s, fecha parêntese, sobrescrito 2, abre

parêntese, sigma subscrito 2 s, sobrescrito asterisco, fecha parêntese, sobrescrito 2, abre parêntese, sigma subscrito z, fecha parêntese, sobrescrito 2, abre parêntese, pi subscrito x, pi subscrito y, fecha parêntese sobrescrito 4).

A partir dessa configuração eletrônica pode-se determinar que Ordem de Ligação CO igual a três # (representado por: OL

subscrito C O, igual a 3), uma descrição concordante com a ligação tripla da descrição feita da molécula pela Teoria da Ligação de Valência. Além disto, pode-se prever que ela seja diamagnética, o que é verificado experimentalmente.

Apliquemos agora essa abordagem simplificada da Teoria do Orbital Molecular para a molécula de Monóxido Nitrogênio N O , que tem 15 elétrons para serem acomodados no seu sistema de orbitais moleculares. Só lembrando, essa é uma das moléculas que desafiam a capacidade de explicação da Teoria da Ligação de Valência. Por associar a formação da ligação química à formação de pares eletrônicos entre átomos adjacentes, a Teoria da Ligação de Valência não consegue lidar satisfatoriamente com moléculas com número ímpar de elétrons, como é o caso do Monóxido Nitrogênio N O .

A configuração eletrônica para o estado fundamental da molécula de Monóxido Nitrogênio N O é $\text{KK Sigma dois s dois, sigma dois s asterisco dois, sigma z dois, pi x quatro, pi y quatro, e pi x asterisco um}$ (representado por: $\text{KK Sigma dois s dois, sigma dois s asterisco dois, sigma z dois, pi x quatro, pi y quatro, e pi x asterisco um}$), com Ordem de ligação é igual a 8 elétrons em Orbital Molecular ligantes menos 3 elétrons em Orbital Molecular antiligante dividido por 2, que é igual a cinco dividido por 2, que é igual a dois vírgula cinco. Ao contrário da Teoria da Ligação de Valência, a abordagem da Teoria do Orbital Molecular não enfrenta nenhum problema para abordar a formação da ligação química em Monóxido Nitrogênio N O , com número ímpar de elétrons, exatamente porque não associa a formação da ligação a pares de elétrons. Como Ordem de Ligação maior que zero, a molécula de Monóxido Nitrogênio N O deve existir, o que realmente é verificado na prática. Além disto, como a molécula tem um elétron desemparelhado em orbital molecular pi x (representado por: pi x) (por decisão arbitrária dos autores, podendo perfeitamente ser substituído pelo orbital pi y (representado por: pi y) na representação, já que eles são degenerados), ela é um **radical livre** (espécie química que tem elétron desemparelhado), devendo ser paramagnética. Além disto, é prevista ser altamente reativa, devido exatamente à existência do elétron desemparelhado em sua estrutura. Experimentalmente observa-se que realmente a molécula de Monóxido Nitrogênio N O tem propriedades coerentes com a de um radical livre, tanto do ponto de vista magnético como de reatividade química.

A título de informação complementar sobre o assunto, relacionado com o radical livre NO, na década de 1990 foi descoberta sua presença como produto normal do metabolismo humano. Posteriormente descobriu-se que o Monóxido Nitrogênio N O produzido tem várias funções fisiológicas, tais como: (1) controle da pressão sanguínea; (2) neurotransmissor em certos tipos de nervo, como, por exemplo, os envolvidos na ereção peniana e; (3) no sistema imunológico, como meio químico de eliminar invasores do corpo dos mamíferos, dentre eles, o homem. Os dois primeiros papéis desempenhados pelo Monóxido Nitrogênio N O são mais difíceis de serem explicados, e estão fora do alcance e objetivos do nosso curso. A função (3), no entanto, diretamente envolvida nos mecanismos de proteção do organismo por invasores, está diretamente relacionada com a reatividade química de Monóxido Nitrogênio N O , e radicais livres dele derivados, formados no interior de células do sistema imunológico. A elevada energia química e reatividade associada aos radicais livres faz com que estes sejam os meios utilizados pelo organismo para eliminar invasores. Devido às suas reatividades

elevadas, os radicais livres atacam e destroem as células invasoras, através de interações químicas com seus metabolismos, danos em membranas celulares, núcleos etc.

Nota 6

Os trabalhos relacionados com descoberta de uma molécula tão reativa e tão pouco provável de ser encontrada num organismo vivo, e o estudo de seus papéis fisiológicos, foram agraciados com o Prêmio Nobel de Medicina em 1998!

32.5. Vantagens e desvantagens da aplicação da Teoria do Orbital Molecular

Como se pode ver ao longo do desenvolvimento do material qualitativo sobre a Teoria do Orbital Molecular aplicada às moléculas diatômicas homo e heteronucleares formadas pelos elementos até o segundo período da Tabela Periódica, fica evidente a superioridade da Teoria do Orbital Molecular sobre a Teoria da Ligação de Valência.

No entanto, frisa-se aqui mais uma vez, que a superioridade da Teoria do Orbital Molecular não significa que se deva abandonar inteiramente a aplicação da Teoria da Ligação de Valência na discussão da formação da ligação covalente. Uma das razões para isso é que se a descrição qualitativa das moléculas até aqui estudadas pela Teoria do Orbital Molecular foi feita de modo relativamente simples, o problema já começa a se tornar mais complexo quando se necessita abordar aspectos quantitativos dessas mesmas moléculas.

Quando se passa das moléculas diatômicas lineares estudadas até aqui para moléculas poliatômicas (3, ou mais átomos), cresce muito o número de funções atômicas a serem combinadas para formar os orbitais moleculares. Além disto, geralmente as geometrias das moléculas poliatômicas também vão se tornando cada vez mais complexas e difíceis de serem visualizadas, exigindo o uso de ferramentas matemáticas especializadas. As dificuldades crescem rapidamente e, por isto, geralmente os cálculos mais complexos são feitos por pesquisadores especialistas na área. Mesmo os pesquisadores que utilizam diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares e cálculos de suas energias em seus trabalhos, mas que não são especialistas na área, geralmente são apenas usuários dos resultados obtidos pelos especialistas. Mesmo assim, para o usuário poder fazer o uso adequado dos resultados obtidos pelos especialistas ele deve dominar pelo menos a linguagem e os conceitos básicos fundamentais envolvidos no problema. É com intenção semelhante a esta aqui enunciada que se preparou o material anterior sobre os aspectos qualitativos da Teoria da Ligação de Valência e da Teoria do Orbital Molecular!

Quanto à decisão de qual das teorias se deve empregar para a descrição de um sistema químico, deve-se sempre levar em conta o nível em que se pretende descrevê-lo, ou melhor, qual nível é necessário para que tal descrição seja feita adequadamente, com o mínimo de complicação possível. Para a proposição da geometria provável de uma molécula, na maior parte das vezes basta a aplicação das ideias simples da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência, que antecede mesmo a Teoria da Ligação de Valência. Os estudos dos compostos orgânicos e suas reações mais comuns podem ser desenvolvidos apenas com base na Teoria da Ligação de Valência e suas ideias de hibridação de orbitais e ressonância. Já aspectos como interpretação de fenômenos envolvendo a interação de compostos orgânicos com a “luz” (reações fotoquímicas), cores de compostos diversos, emissão de luz por vagalume, explicação da ligação em radicais livres, dentre muitos outros, exigem obrigatoriamente a aplicação dos princípios da Teoria do Orbital Molecular e outras abordagens dela derivadas.

Para tomar essa decisão, o profissional da química deve conhecer os princípios básicos de cada abordagem, suas potencialidades e limitações, e assim escolher qual delas é mais adequada para cada caso.

É muito comum ouvir por parte de profissionais da área de Química que é impossível a utilização da Teoria do Orbital Molecular nesse nível de ensino. Deste modo, segundo alguns, não teria sentido o professor “perder tempo” estudando seus princípios básicos. No entanto, há muitos aspectos da química atual que não podem ser explicados sem a aplicação dessas ideias mais modernas sobre ligação química (ou menos antiga, uma vez que essas teorias já são aplicadas à ligação química desde a década de 1930).

Nota 7

Independentemente do fato se a realidade atual possibilita, ou não, a adoção dessas abordagens sobre a ligação química no Ensino Médio, a visão ampla e detalhada propiciada por elas ao professor, através do domínio dos seus princípios básicos e conhecimento de suas aplicações, vantagens e limitações, no nosso entender justifica plenamente o esforço envolvido nos estudos desses aspectos num livro como o nosso.

[Vídeo com audiodescrição](#)

Capítulo 33

Ligação metálica – aspectos estruturais e energéticos

Na parte I foram descritos aspectos gerais sobre as características de uma substância metálica – condutividade elétrica, maleabilidade, ductilidade, pontos de fusão – e algumas racionalizações dessas propriedades em termos de conceitos também genéricos, tais como “mar de elétrons” e elétrons deslocalizados, estruturas formadas por empacotamento de esferas, dentre outros. Agora é chegada a hora de detalhar essas generalizações em termos das entidades fundamentais que formam os metais – os átomos, seus orbitais e os elétrons que eles contêm – e como tudo isto interage para formar e estabilizar as estruturas dos metais em relação aos átomos isolados. Nossos próximos passos serão justamente o estudo do processo de formação das estruturas metálicas e as energias de estabilização envolvidas em suas formações.

Para abordar esses dois aspectos, tomemos como exemplo o lítio metálico, formado por interações entre um número muito grande de átomos neutros de lítio, que ocupam os pontos do retículo do metal. Cada átomo de lítio contém 3 prótons no núcleo de pequenas dimensões, e uma eletrosfera que contém 3 elétrons, 2 deles localizados na camada 1, e 1 na camada de valência do átomo. Como já visto anteriormente, a configuração eletrônica de Lítio # (representado por: Li)

pode ser representada como $\text{Simbolo He (Hélio) fechado em sua direita por um colchete, e em seguida dois s um,}$ onde $\text{Simbolo He (Hélio) fechado em sua direita por um colchete}$ significa exatamente a configuração eletrônica do gás nobre anterior, uma camada fechada, de simetria esférica. Para a descrição da estrutura e ligação química em metais é conveniente adotar uma convenção semelhante, que é separar cada átomo de lítio como consistindo de duas partes: (1) o “caroço” do átomo, formado pelos 3 prótons do seu núcleo e os dois elétrons da camada fechada de gás nobre, com o conjunto tendo simetria esférica e; (2) o elétron da sua camada de valência.

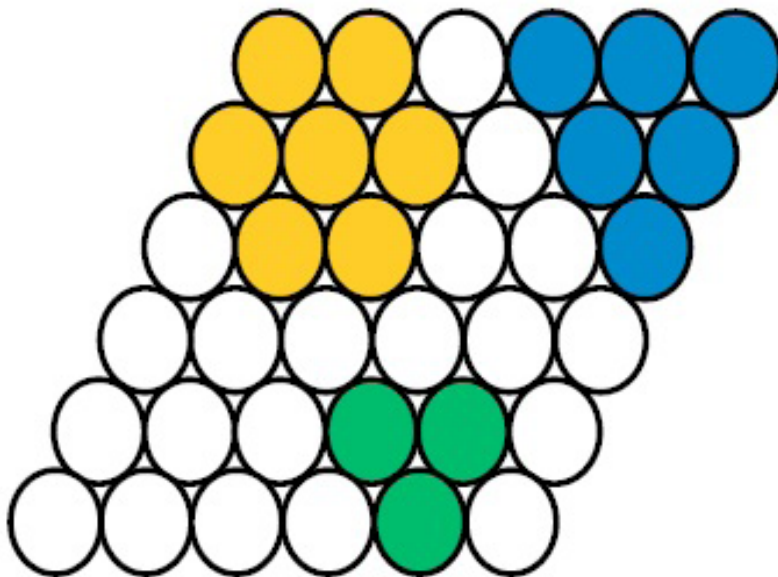
Deste modo, a formação da estrutura pode ser interpretada em termos do empacotamento de esferas de raios idênticos, representadas pelos “caroços” dos átomos, que se arranjam no espaço de modo a ocupá-lo da maneira mais eficiente possível. A formação do retículo pelo empacotamento das esferas é acompanhada pela interação dos orbitais das camadas de valência de todos os átomos que o formam, dando origem a uma espécie de “orbital molecular gigante”, que abrange toda a estrutura metálica, no qual são acomodados os elétrons originalmente contidos nas camadas de valência dos átomos.

Vamos abordar inicialmente a formação dos retículos metálicos tridimensionais por empilhamento de um número grande de esferas.

33.1. Estruturas metálicas como resultado de empacotamento denso de esferas

Vamos verificar inicialmente como esferas idênticas se acomodam num plano. Isto pode ser visualizado usando um número grande de bolas de isopor iguais, colocadas num recipiente grande, onde as esferas possam se deslocar, de modo a ocupar do modo mais eficiente possível o espaço no plano. Fazendo isto, verifica-se que a ocupação máxima do espaço pelas esferas num plano ocorrerá quando uma esfera for tocada por outras seis, e cada um dessas seis esferas tocar seus dois vizinhos próximos. Vamos representar o processo de máxima ocupação do espaço no plano através do esquema que se segue, representando parte de um arranjo que se propaga infinitamente no plano. Nesse esquema, por facilidade de representação, em vez de empregar esferas

em perspectiva, empregamos suas seções transversais, o círculo, que se obtém quando a esfera é cortada segundo um plano que contém o seu centro.



Empacotamento denso de esferas iguais num plano, representado através do corte das esferas (círculos)

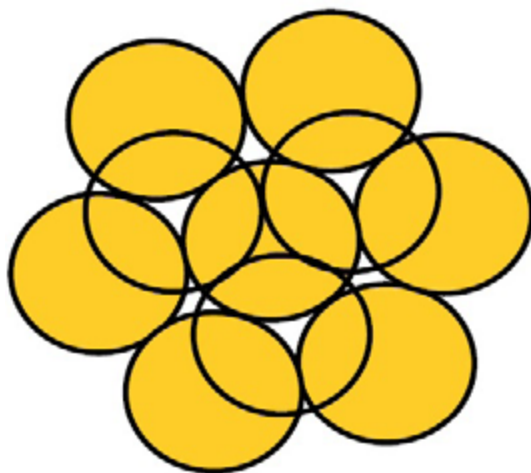
No esquema foram destacados, através de cores diferentes, alguns conjuntos de esferas de particular interesse na representação do arranjo de esferas no plano:

- 1) Em amarelo estão as esferas que usualmente são utilizadas para destacar a máxima ocupação de espaço no plano; uma esfera central tocada por outras seis periféricas, e cada esfera periférica tocando simultaneamente duas vizinhas, além da esfera central.
- 2) Conjunto de seis esferas, destacadas em azul, com arrumação diferente da anterior.
- 3) Conjunto de três esferas, destacadas em verde.

Pela repetição e arranjo adequado de qualquer uma dessas porções do retículo plano destacadas, pode-se montar o retículo infinito.

Se observarmos atentamente o arranjo com a máxima ocupação do espaço, nota-se facilmente que, mesmo assim, a ocupação do espaço não é total. Ao redor de cada esfera há um conjunto de seis vazios, denominados “interstícios”.

Agora, o que ocorre quando colocamos uma segunda camada de esferas sobre a primeira? Para que a ocupação de espaço no novo arranjo seja a máxima possível, a segunda camada de esferas deve ser adicionada sobre os interstícios existentes entre as esferas da primeira camada. Ao se colocar uma esfera sobre um interstício existente na primeira camada, nota-se que fica automaticamente bloqueada a possibilidade de se colocar outra esfera da segunda camada sobre o interstício adjacente ao que foi ocupado pela esfera anterior. É fácil concluir que só é possível colocar esferas na segunda camada sobre interstícios alternados da primeira camada. A situação é esquematizada a seguir, partindo do arranjo com uma esfera central cercada por seis esferas, escolhido como parte representativa da primeira camada. As esferas adicionadas sobre a primeira camada de esferas são representadas apenas pelas suas linhas de contorno, pretas e contínuas, sem preenchimento colorido.



Empacotamento denso de esferas contidas em dois planos

Como a sequência de esferas da segunda camada é deslocada em relação à da primeira camada, se a primeira camada for representada por A, a segunda camada será necessariamente diferente da primeira, podendo ser designada, por exemplo, pela letra B. Esse empacotamento denso de duas camadas é conhecido como empacotamento do tipo AB.

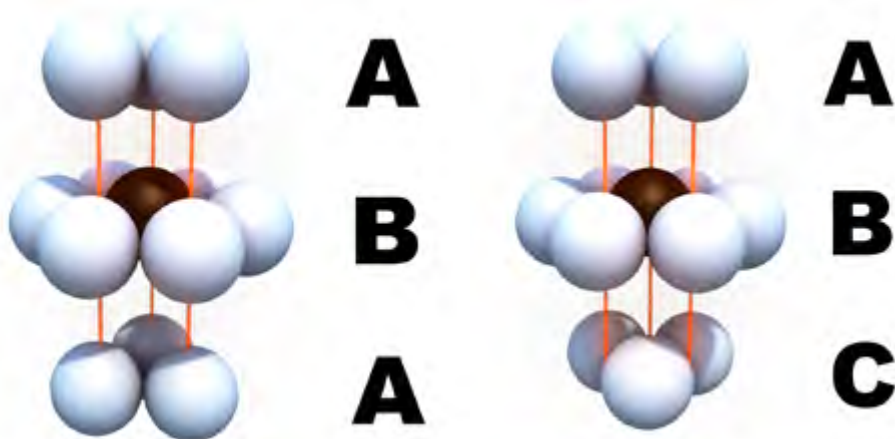
Uma situação interessante surge quando adicionamos uma terceira camada de esferas, de modo a ter também a máxima ocupação do espaço pela colocação da nova camada de esferas sobre os vazios da camada anterior. Agora podem surgir dois arranjos diferentes:

- 1) ABA, quando os centros das esferas da primeira e terceira camadas coincidem e;
- 2) ABC, quando os centros das esferas da primeira camada não coincidem com os centros das esferas da terceira camada.

O arranjo ABA leva a uma estrutura com simetria hexagonal (tem um eixo de simetria, em torno do qual quando se faz uma rotação de 60° leva-se a uma posição equivalente à inicial; só quando se efetua seis rotações de 60° ao redor do eixo o conjunto retorna à sua posição inicial). Essa estrutura, por ter ocupação máxima do espaço pelas camadas de esferas, e por apresentar o eixo de rotação descrito, é conhecida como **empacotamento denso hexagonal**.

O arranjo ABC leva a uma estrutura com simetria cúbica, formando um cubo de face centrada. Nessa estrutura, assim como na anterior, a ocupação do espaço pelas camadas de esferas é máxima, tendo simetria de um cubo. A estrutura resultante, por também apresentar a máxima ocupação do espaço, é denominada por **empacotamento cúbico denso**, ou [ref. 7] **empacotamento cúbico de face centrada**.

Os arranjos dos tipos ABA e ABC das esferas são representados a seguir.

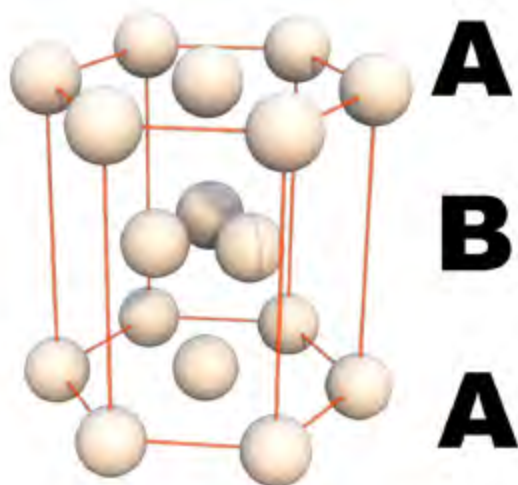


Empacotamentos densos de três planos de esferas, mostrando os dois empacotamentos possíveis

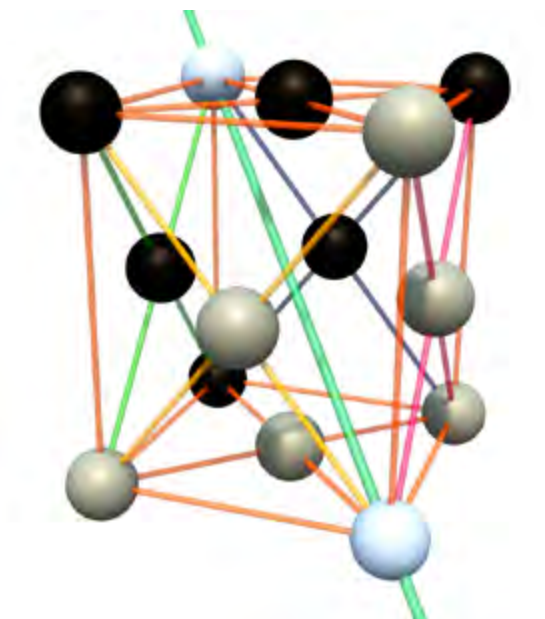
As figuras anteriores permitem verificar um aspecto importante em cada um dos dois empacotamentos densos de esferas possíveis: nos dois tipos de empacotamentos, cada esfera está rodeada por 12 esferas situadas a igual distância; diz-se que cada esfera tem um número de coordenação NC igual a 12.

Outro modo de representar a mesma situação, para tentar facilitar a visualização dos dois retículos, é apresentado a seguir.

Representação dos dois empacotamentos densos de esferas:



Empacotamento hexagonal denso



Empacotamento cúbico denso

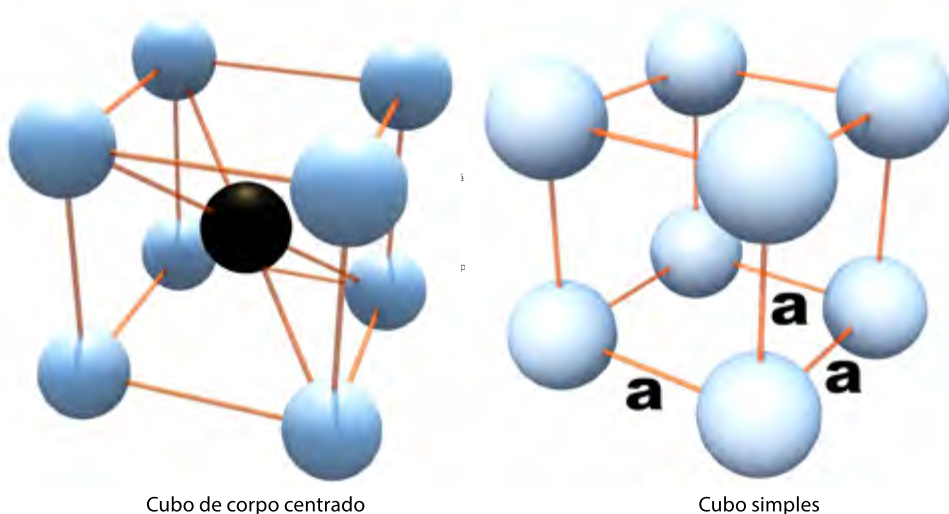
Nessas duas últimas representações, em vez de se utilizar integralmente as esferas dos empacotamentos, usa-se o recurso gráfico de reduzir os raios das mesmas, marcando apenas as posições ocupadas pelos seus centros na estrutura formada.

Observação: a visualização desses empacotamentos a partir dos empacotamentos de esferas não é trivial, especialmente o cubo de face centrada. O uso de estruturas montadas com bolas de isopor e palitos ajuda muito a visualização espacial desses empacotamentos.

Como nas duas estruturas que são obtidas por empacotamentos densos de esferas, a ocupação de espaço é máxima (74_{Por cento} do espaço), a maior parte dos metais adota preferencialmente uma dessas estruturas. Alguns metais podem mesmo apresentar as duas estruturas, que podem variar em função de fatores externos, como a pressão e temperatura.

Além das estruturas de empacotamento denso, alguns metais podem adotar duas estruturas que não são obtidas por empacotamento compacto de esferas. Essas estruturas são a do [ref. 6] cubo de corpo centrado e do [ref. 8] cubo simples, representados a seguir. A estrutura de cubo de corpo centrado, por ter porcentagem de ocupação do espaço próxima à das estruturas de empacotamento denso (68_{Por cento} do espaço), aparece com relativa frequência na estrutura de metais. Já para o cubo simples, em que a porcentagem de ocupação do espaço é muito menor (52_{Por cento} do espaço), só se conhece um metal que tem essa estrutura, o polônio.

Representação dos dois empacotamentos não densos de esferas, também encontradas em estruturas de metais:



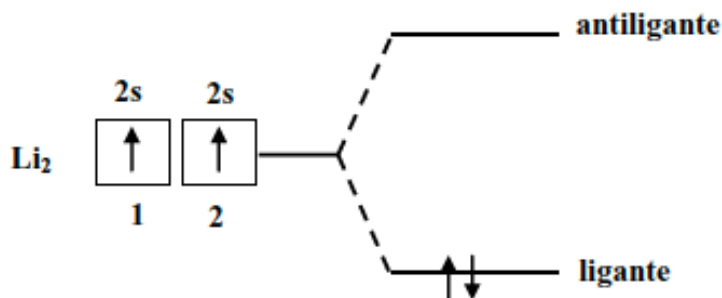
As propriedades físicas de ductilidade e maleabilidade observadas para os metais estão perfeitamente de acordo com o modelo de estruturas formadas por empilhamento de planos de esferas iguais, que podem deslizar facilmente um sobre o outro, sem que a estrutura se rompa.

A mesma estrutura explica a capacidade dos metais em formarem ligas. Um tipo de liga, mas não o único existente, é o que contém impurezas de menor tamanho que os raios das esferas que formam o retículo metálico. Essas impurezas podem se interpor entre os planos de esferas do metal, ocupando os interstícios da estrutura, formando o que se conhece como liga intersticial. A impureza atua como uma espécie de “cunha” entre os planos, dificultando o deslizamento de um plano sobre o outro, podendo conferir à liga propriedades mais interessantes que as do metal puro. Em exemplo típico é o do aço, uma liga de ferro e carbono. O ferro puro é relativamente mole. Quando na forma de liga intersticial contendo até 2_{Por cento} de carbono forma o aço, mais duro que o ferro e moldável à quente por compressão.

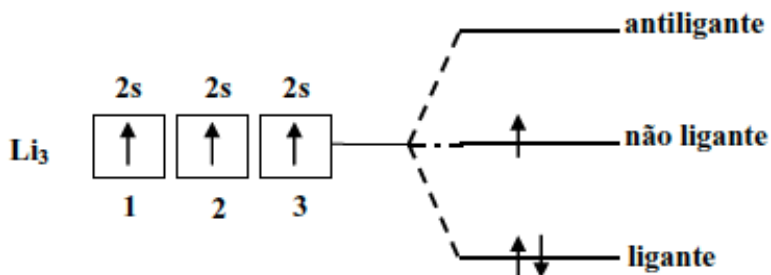
33.2. Teoria de Bandas como uma extensão da Teoria do Orbital-Molecular aplicada a retículos infinitos (discussão conjunta com retículos covalentes tridimensionais) – extensão para discussão de comportamento de isolantes e semicondutores

A formação da ligação metálica e a estabilização da estrutura por esse tipo de ligação podem ser entendidas como uma extensão da Teoria do Orbital Molecular (Teoria do Orbital Molecular), só que agora aplicada aos orbitais atômicos presentes num retículo tridimensional. O retículo tridimensional infinito em um metal, como visto anteriormente, é formado pelo empilhamento de esferas idênticas representadas pelos “caroços” dos átomos que formam a estrutura. Já os orbitais das camadas de valências dos átomos que ocupam os pontos do retículo metálico se combinam linearmente, formando um sistema de “orbitais moleculares gigantes” abrangendo toda a estrutura do metal. Nesse sistema de orbitais são colocados os elétrons que estavam originalmente nas camadas de valência dos átomos que formaram o retículo, os elétrons não estando associados a nenhum par de átomos adjacentes, mas sim deslocalizados por toda a estrutura do metal. Com isto, os elétrons podem se deslocar facilmente pela estrutura metálica quando o metal é ligado a uma fonte externa de energia elétrica, o que explica a condutividade elétrica presente em todos os metais, mesmo em fase sólida. Do mesmo modo, quando a estrutura inicial do metal é deformada para formar fios ou lâminas, os elétrons rapidamente se adaptam à nova situação, mantendo a estrutura metálica coesa.

Para ilustrar o processo de formação da ligação metálica, em vez de um retículo tridimensional infinito, por facilidade vamos considerar o processo de formação de uma linha de átomos de Li regularmente espaçados, que vai sendo formada pela adição gradativa de um átomo por vez. Cada átomo de Lítio # (representado por: Li) tem um elétron na camada de valência, em um orbital **2s**. Após cada adição hipotética de um átomo de Lítio # (representado por: Li) à linha anterior, verificaremos como os orbitais atômicos se combinam para gerar os orbitais moleculares correspondentes e iremos propor o diagrama de orbitais moleculares correspondentes. Esse processo imaginário é esquematizado a seguir, iniciando com a formação de Molécula diatômica de Lítio # (representado por: Li subscripto 2).



Adicionando mais um átomo de Lítio # (representado por: Li) à linha de átomos, formando a molécula Molécula triatômica de Lítio # (representado por: Li subscripto 3), temos o esquema que se segue.



Nesse caso, são combinados três orbitais $2s$, ocorrendo a formação de um orbital ligante, um orbital antiligante e um orbital não ligante.

Para a Molécula tetra-atômica de Lítio (representado por: Li subscrito 4) temos a situação esquematizada a seguir.

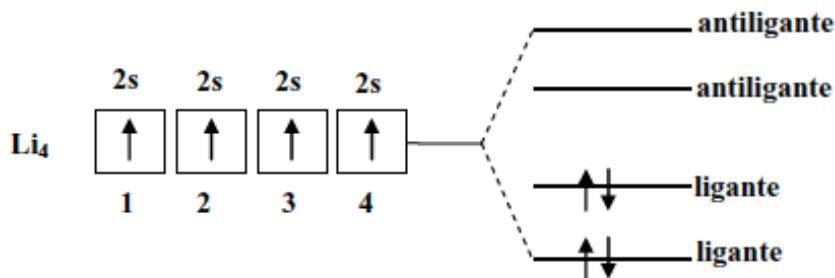


Diagrama de energia resultante da interação entre os orbitais atômicos de quatro átomos de Li dispostos em linha

Essa situação merece alguns comentários. Quase sempre surge a pergunta: por que os dois orbitais moleculares ligantes formados não têm as mesmas energias? Por que o mesmo não ocorre com os dois orbitais moleculares antiligantes? A resposta a essas questões é relativamente simples, se notarmos que a espécie Molécula tetra-atômica de Lítio (representado por: Li subscrito 4) não é simplesmente a soma de duas unidades

Molécula diatômica de Lítio (representado por: Li subscrito 2) separadas. Se isto ocorresse, o átomo 1 só interagiria com o 2, e vice-versa. O mesmo ocorreria em relação ao átomo 3, que só interagiria com o 4, e vice-versa. Realmente, se essa fosse a situação, os dois orbitais de cada tipo teriam as mesmas energias.

No entanto, não é isto o que ocorre, pois os átomos estão formando uma linha de átomos regularmente separados, na qual surgem possibilidades de interações adicionais. Quando os átomos fazem parte de um retículo linear, o átomo de Lítio (representado por: Li) 2 interage com os átomos 1 e 3, e o átomo 3 interage com os átomos 2 e 4, o que não acontece no caso anterior considerado. Já os átomos 1 e 4 continuam fazendo o mesmo número de interações que anteriormente. As possibilidades de interações adicionais fazem com que os orbitais moleculares de um mesmo tipo formado pelas interações tenham energias levemente diferentes.

Continuando com o processo imaginário até que tenhamos um número N de átomos de lítio formando o retículo linear, será formado um conjunto composto de orbitais moleculares de energias tão próximas uns dos outros que na prática diz-se que se formou uma **banda de energia**. Essa banda será formada pelos N orbitais moleculares obtidos no processo. Essa banda é denominada de **banda de valência**, pois é formada pela combinação dos orbitais atômicos das camadas de valências dos N átomos que formam o retículo.

Como cada orbital que forma a banda de valência pode comportar 2 elétrons, a banda de valência formada por N orbitais moleculares pode acomodar até $2N$ elétrons. Como cada átomo de lítio que formou a banda tem apenas 1 elétron cada, os N átomos que deram origem à banda têm apenas N elétrons. Logo, a banda de valência do Molécula de n átomos de Lítio $\#$ (representado por: $\text{Li}_{\text{subscrito } N}$) está apenas semipreenchida! Sendo este o caso, a aplicação de uma corrente elétrica de uma fonte externa simplesmente faz com que os elétrons que ocupam a metade inferior da banda sejam promovidos para a metade vazia, deixando um vazio no local que ocupavam anteriormente, e um elétron livre na metade vazia da banda. Isto provoca movimentação de cargas pelo metal, e explica porque o Molécula de n átomos de Lítio $\#$ (representado por: $\text{Li}_{\text{subscrito } N}$) é um condutor elétrico!

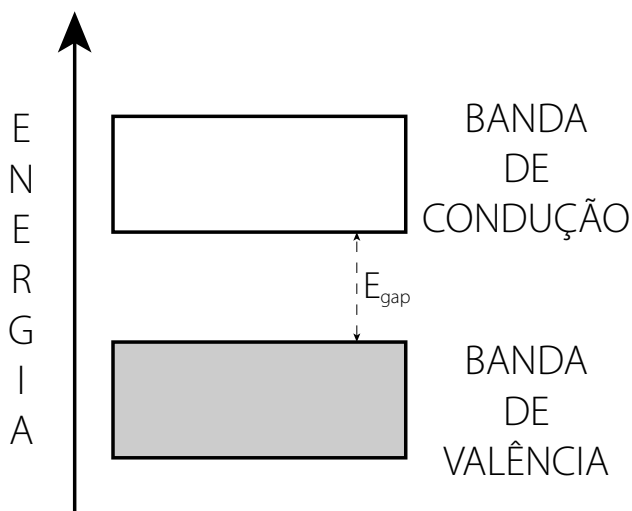
A ideia empregada no processo hipotético de formação de banda de energia a partir da linha de átomos de Li, estendida para uma estrutura metálica tridimensional, representa um dos modos de se encarar a formação de bandas de energia pela combinação de um número muito grande de orbitais atômicos dispostos com espaço regular no retículo. Essa abordagem constitui o que conhecemos por **Teoria de Bandas**.

Vamos agora considerar o metal cálcio, com 2 elétrons na camada de valência. Como no caso do lítio, o cálcio forma uma banda de valência de modo semelhante ao descrito para o lítio. Só que agora os N átomos de cálcio que dão origem à banda de valência, têm $2N$ elétrons, que preenchem totalmente sua banda de valência. Como se pode explicar a condutividade elétrica do metal cálcio, se sua banda de valência está totalmente preenchida? A resposta está no fato de que, ao se formarem bandas de energia num retículo tridimensional regular, não só os orbitais atômicos da camada de valência interagem entre si

e dão origem à banda da camada de valência, mas sim todos os orbitais dos átomos que formam o retículo tridimensional, ocupados ou não por elétrons.

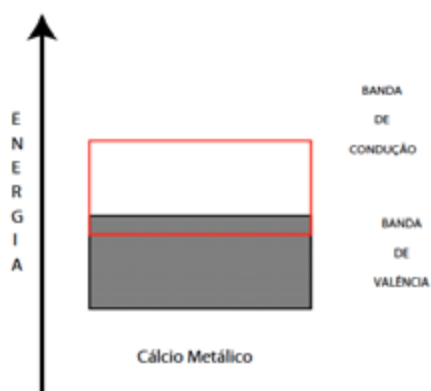
Das bandas formadas no processo, além da banda de valência, é de fundamental importância a primeira banda vazia de energia mais baixa, a chamada **banda de condução**. A separação energética entre a banda de valência preenchida de uma substância e sua banda de condução vazia é que determina as propriedades elétricas da substância. No caso do cálcio metálico, a banda de condução vazia está interpenetrada na sua banda de valência preenchida, com energia de separação zero. Deste modo, apesar do cálcio ter sua banda de valência totalmente preenchida, quando submetido à ação de uma fonte externa de energia elétrica os elétrons que ocupam essa banda passam facilmente para a sua banda de condução vazia e interpenetrada.

Há várias maneiras de se representar as bandas de energia das substâncias, mas vamos utilizar a mais simples delas, a representação das bandas por faixas, distribuídas em função de um eixo vertical de energia, e a situação da ocupação de cada banda por elétrons indicada por sombreamento da faixa, como mostrado a seguir.

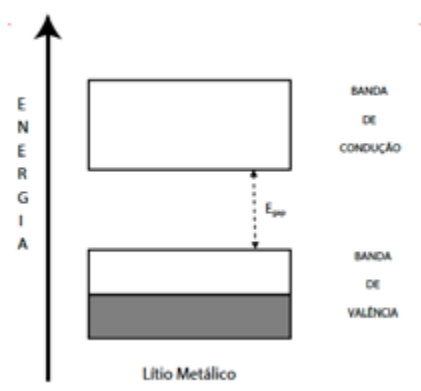


Representação da banda de valência ocupada (sombreamento proporcional à ocupação por elétrons) e da banda de condução vazia de um sólido

Nesse diagrama, o estado da ocupação da banda de valência por elétrons e a energia de separação das bandas de valência e de condução de uma substância, denominada E_{gap} # (representado por: E subscrito gap) (gap significa separação), é que determinam as suas propriedades elétricas. Para os casos de Lítio # (representado por: Li) e Cálcio # (representado por: Ca) metálicos, os diagramas que explicam suas condutividades elétricas são fornecidos a seguir.



Representação da banda de valência semipreenchida e da banda de condução vazia de um metal alcalino



Representação da banda de valência preenchida, interpenetrada pela banda de condução vazia, observada nos metais alcalinoterrosos

A Teoria de Bandas pode ser estendida para racionalizar as propriedades de substâncias como o diamante, o silício metálico, o dióxido de silício e o arsenieto de gálio, dentre outras. Tomando o caso do diamante como exemplo, que forma um retículo tridimensional infinito mantido por ligações covalentes estendidas, as bandas são formadas pela interação dos orbitais híbridos sp três #representado por: s p sobrescrito 3) dos átomos de Carbono #representado por C) que formam seu retículo. O diamante tem uma energia de separação entre as bandas de valência e de condução Energia de gap #representado por: E subscrito gap) tão elevada, que ele é um excelente isolante. Já o silício metálico, para o qual a Energia de gap #representado por: E subscrito gap) é bem menor, é um semicondutor.

Essas diferenças de propriedades em função do valor de Energia de gap #representado por: E subscrito gap) podem ser ilustradas pelos exemplos da tabela a seguir.

Relação entre o Energia de gap #representado por: E subscrito gap) e as propriedades elétricas de algumas substâncias

Sólido	E_{gap} (kJ mol ⁻¹)	Condutividade (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	Tipo de sólido
Diamante	580	10^{-14}	Isolante
Silício	105	$1,7 \times 10^{-5}$	Semicondutor
Germânio	68	2×10^{-2}	Semicondutor
Estanho (cinza)	~ 0	1	"Quase metal"
Prata	0	$6,3 \times 10^7$	Metal

Fonte: Lide (2009).

Como se pode ver pelos dados da tabela, um valor de Energia de gap #representado por: E subscrito gap) elevado implica que a condutividade elétrica da substância é muito baixa. Um exemplo típico desse caso é o do diamante. Tendo um Energia de gap igual a quilojoule por mol #representado por: E subscrito gap, sinal de igual, 580 KJ mol sobrescrito menos 1), uma energia da ordem de uma ligação covalente, o diamante tem uma condutividade elétrica muito baixa, sendo um isolante. No outro extremo está a prata metálica, com um Energia de gap igual a zero #representado por: E subscrito gap, igual a 0), e uma condutividade elevada, típica de um metal. Na região intermediária temos o si-

lício e o germânio, com Energia de gap #representado por: E subscrito gap entre 70 e 100, com condutividades elétricas intermediárias, e que são conhecidos como semicondutores.

Embora esses assuntos estejam fora dos objetivos do curso, além de explicar o comportamento da condutividade elétrica de isolantes e condutores, a Teoria de Bandas é um excelente instrumento para a interpretação de funcionamento de diodos, transistores, lasers de semicondutores, células fotogalvânicas etc., todos os dispositivos cujo funcionamento está baseado em semicondutores.

Após detalharmos os fundamentos básicos qualitativos que levam à Teoria de Bandas, que é a adotada atualmente para descrever a ligação química e as propriedades dos metais, é interessante analisarmos e correlacionarmos as propriedades observadas e as previsões da teoria. As propriedades como ductilidade, maleabilidade e capacidade dos metais formarem ligas já foram devidamente discutidas anteriormente, e interpretadas como decorrentes da formação da estrutura dos metais por empilhamento de esferas idênticas. Os aspectos relacionados com a condutividade elétrica dos metais foram convenientemente discutidos em termos da ocupação e características das bandas de valência e de condução dos metais. Resta agora as propriedades físicas dos metais, especialmente a dureza, os seus pontos de fusão e de ebulição. A tabela que se segue agrupa esses dados.

Pontos de Fusão e Ebulição e dureza de Metais				
Metal	Grupo	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Dureza (Escala de Mohs) ¹
Na	metais alcalinos	98	890	0,4
K		64	766	0,5
Rb		39	701	0,3
Cs		29	685	0,2
Mg	metais alcalino-terrosos	650	1120	2,0
Ca		838	1492	1,5
Sr		768	1370	1,5
Ba		714	1638	1,25
Al	13 (antigo IIIA)	660	2447	2-2,9
Ga		30	2237	1,5
Sc	metais de transição	1539	2480	ND
Ti		1668	3280	6,0
V		1900	3380	6,7
Cr		1875	2642	9,0
Mn		1245	2041	6,0
Fe		1537	2887	4-5
Co		1495	2887	5,0
Ni		1453	2837	4,0
Cu		1083	2582	2,5 - 3
Zn	metal de pós-transição	420	908	2,5

¹ Os valores fornecidos estão na escala de Mohs, na qual o talco tem dureza 1 e o diamante dureza 10.

Observação: Pode-se notar que os dados dos primeiros elementos de cada série, todos pertencentes ao segundo período da Tabela Periódica, foram omitidos. A razão para isto é que a camada preenchida anterior, com configuração $1s^2$, tem raio médio muito pequeno. Como consequência, os primeiros elementos de cada grupo a partir do segundo período sofrem mais fortemente os efeitos da carga positiva do núcleo, e têm propriedades e estruturas que os diferencia em relação aos outros elementos do grupo.

Fonte: Lide (2009).

É citado em alguns textos didáticos, como uma generalização, que uma das características dos metais é serem duros. Pelos valores listados podemos ver que, se essa generalização é verdadeira para a maior parte dos metais de transição, o mesmo não ocorre em relação aos metais alcalinos e alcalinoterrosos. Pelos valores referentes a esses últimos elementos, pode-se ver que eles são bastante moles! É bem conhecido o fato que metais alcalinos podem ser facilmente cortados com uma faca!

Por que há essas diferenças? Parece que a dureza do metal está relacionada com dois fatores: (1) o tipo de subnível da camada de valência do átomo que forma a estrutura do metal e; (2) com o número de elétrons presentes na camada de valência dos átomos que formam o retículo metálico, que contribuem para a ocupação da banda de valência e a estabilização do metal. Esses dois fatores, junto com a Teoria de Bandas, racionalizam facilmente as propriedades gerais dos metais referentes às suas durezas.

Apenas complementando as informações, o metal mais duro encontrado até hoje é o lutécio, símbolo Lu, um elemento do sexto período da Tabela Periódica, número atômico 71, (o valor numérico da dureza na escala de Mohs não foi encontrado na literatura), configuração eletrônica

Xenônio, quatro f quatorze, cinco d um e seis s dois # (representado por:

Xe fecha colchete, 4 f sobrescrito 14, 5 d sobrescrito 1, 6 s sobrescrito 2), e com grande número de orbitais e elétrons energeticamente muito próximos, que podem contribuir para a formação e ocupação da sua banda de valência.

Se compararmos os pontos de fusão e ebulição dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, notamos que os alcalinoterrosos apresentam valores maiores que os dos alcalinos. Como nos elementos de ambos os grupos suas bandas de valência são formadas pela combinação de subníveis **ns** (ⁿ igual número do período a que pertence o elemento), os dados sobre os pontos de fusão e ebulição desses metais mostram claramente o efeito do maior número de elétrons na banda de valência dos metais alcalinoterrosos sobre essas propriedades. Fundir um sólido metálico significa afastar os átomos que formam o retículo de suas posições de equilíbrio. Isto significa que, quanto maior a força da ligação metálica, mais difícil será efetuar essa separação, exigindo maior energia térmica e resultando em temperatura de fusão mais elevada. A mesma tendência vale para os pontos de ebulição.

Indo agora para os metais de transição, verifica-se que seus pontos de fusão e ebulição são bem mais altos que os dos elementos que têm suas bandas de valência formadas por orbitais **ns**. As temperaturas elevadas observadas para os metais de transição estão relacionadas com a configuração eletrônica da camada de valência envolvendo orbitais **d** semipreenchidos, e com o número de elétrons nela presente. A associação dos valores elevados dos pontos de fusão e ebulição com a presença de orbitais **d** semipreenchidos fica evidente quando se compara os dados de elementos que antecede e sucede os elementos da primeira série de transição (que se inicia com escândio, número atômico 21, e se encerra como o cobre, número atômico 29), o cálcio Número atômico igual a 20 $\#$ (representado por: Z, igual 20) e Zinco $\#$ (representado por: Zn) Zinco $\#$ (representado por: Zn), respectivamente. Os valores dos pontos de fusão de Cálcio $\#$ (representado por: Ca) e Escândio $\#$ (representado por: Sc), iguais a 838^{Graus Celsius} e 1539^{Graus Celsius}, respectivamente, mostram claramente a tendência discutida. A mesma tendência pode ser vista quando são comparados os ponto de fusão de Cobre $\#$ (representado por: Cu) e Zinco $\#$ (representado por: Zn), 1083^{Graus Celsius} e 420^{Graus Celsius}, respectivamente.

Quando se comparam os pontos de fusão e ebulição dentro da série dos metais de transição, pode-se verificar que a variação ao se ir de um elemento para o subsequente não é tão previsível. Isto se deve às características próprias dos orbitais **d** envolvidos na formação das bandas de valências dos metais de transição, um assunto que deixaremos para outro momento.

Dentro dos grupos dos metais alcalinos, ao se ir de Sódio $\#$ (representado por: Na) a Césio $\#$ (representado por: Cs) – pontos de fusão iguais a 98^{Graus Celsius} e 29^{Graus Celsius}, respectivamente –, verifica-se que os pontos de fusão vão diminuindo gradativamente à medida que se aumenta o número atômico dos elementos. A mesma tendência se observa quando se vai de Cálcio $\#$ (representado por: Ca) a Bário $\#$ (representado por: Ba) – pontos de fusão 838^{Graus Celsius} e 714^{Graus Celsius}, respectivamente –, série dos metais alcalinoterrosos. A justificativa para as tendências observadas nos dois casos é que à medida que se vai do elemento de um período para o subsequente, o raio médio do átomo aumenta. Assim, com o aumento da distância entre o núcleo e os elétrons da banda de valência, a atração núcleo-elétrons da banda de valência dos metais diminui conforme se caminha de Cálcio $\#$ (representado por: Ca) para Bário $\#$ (representado por: Ba), acarretando a diminuição dos pontos de fusão no mesmo sentido.

[Vídeo com audiodescrição](#)

Capítulo 34

Ligação iônica

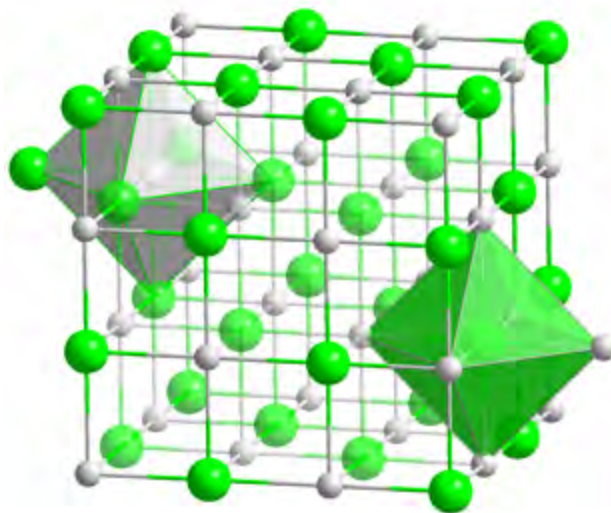
A ligação iônica, como já discutido em termos gerais na parte I, é formada pela interações entre íons de cargas opostas, dispostos num arranjo regular tridimensional, no qual cátions e ânions se alternam. As interações eletrostáticas de atração e repulsão entre os íons levam a uma estabilização global do arranjo tridimensional infinito dos íons em relação aos íons isolados, envolvendo a chamada **energia reticular**. O que não foi abordado até o momento é a compreensão de como o arranjo de íons alternados dá origem à estrutura tridimensional de sólidos iônicos. Essa é nossa próxima tarefa!

34.1. As estruturas de retículos iônicos como resultante de empacotamentos de esferas de cargas e raios diferentes

Começemos a discussão do problema das estruturas de sólidos iônicos considerando um exemplo concreto, que se aproxime ao máximo das características de um sólido iônico ideal – estrutura formada por cargas elétricas pontuais localizadas nos pontos reticulares da estrutura, e interações eletrostáticas iguais em todas as direções ao redor de cada íon do retículo, com suas inten-

sidades dependendo apenas da distância de separação entre os centros das cargas que interagem no retículo (interações onidirecionais). Talvez a substância iônica que mais se aproxime desse modelo seja o fluoreto de lítio (LiF), mas vamos utilizar o caso do Cloreto de Sódio Clorito de Sódio # (representado por: NaCl), o sal de cozinha, por estar muito próximo de nós no dia a dia, e por se aproximar bastante do modelo ideal de composto iônico.

Dados experimentais sobre o Cloreto de Sódio Clorito de Sódio # (representado por: NaCl) mostram que sua estrutura, denominada de estrutura de sal de rocha (nome sob o qual o sal é encontrado na forma cristalina em jazidas minerais), consiste num [\[ref. 7\]](#) cubo de face centrada, onde os íons de carga oposta se alternam e cada íon Sódio # (representado por: Na sobrescrito sinal de mais) está rodeado de 6 íons Clorito # (representado por: Cl sobrescrito sinal de menos) localizados todos a iguais distâncias de separação do íon central, nas direções dos vértices de um octaedro regular (diz-se que o íon Sódio # (representado por: Na sobrescrito sinal de mais) tem um número de coordenação NC igual a seis). Por outro lado, cada íon Clorito # (representado por: Cl sobrescrito sinal de menos) que compõem a estrutura está em arranjo semelhante, rodeado por seis íons Na^+ a igual distância de afastamento do íon Clorito # (representado por: Cl sobrescrito sinal de menos) central do arranjo (o Clorito # (representado por: Cl sobrescrito sinal de menos) também tem NC igual a seis na estrutura). A estrutura tridimensional resultante para o NaCl é mostrada na figura que se segue, na qual as bolas verdes, de raio maior, representam os ânions Clorito # (representado por: Cl sobrescrito sinal de menos), e as bolas cinzas, de menor raio, os cátions Sódio # (representado por: Na sobrescrito sinal de mais). Os octaedros em cinza e verde nas faces do cubo destacam, respectivamente, os octaedros formados por seis íons de cargas opostas à mesma distância, ao redor de um íon Sódio # (representado por: Na sobrescrito sinal de mais) e Clorito # (representado por: Cl sobrescrito sinal de menos), respectivamente.

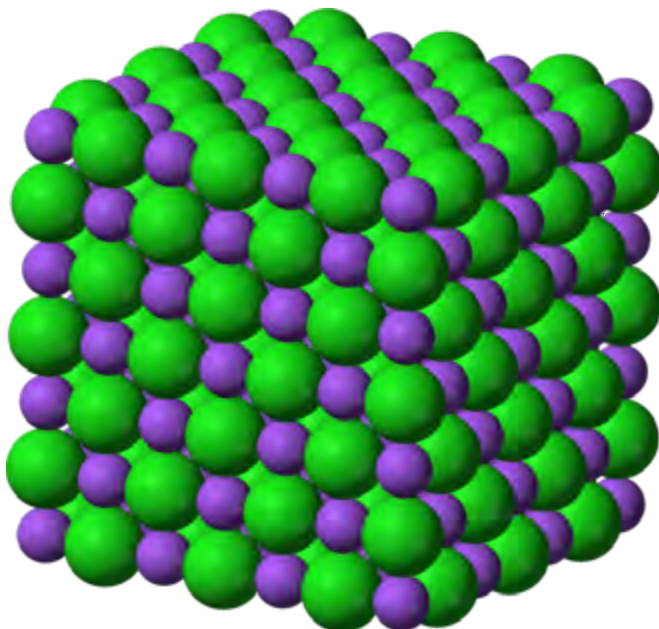


Representação da estrutura cristalina de NaCl, mostrando NC = 6 para o cátion e ânion

Para tentarmos entender como uma estrutura deste tipo é formada, vamos fazer algumas considerações sobre as entidades que a compõem, os íons Na^+ e Cl^- , ambos com configuração eletrônica de gás nobre, tendo camada eletrônica fechada, com simetria esférica. Dados facilmente encontrados em tabelas indicam que os raios dos íons Na^+ e Cl^- são iguais a 102 e 181 pm, respectivamente.

Podemos tentar agora utilizar uma extensão do modelo que descreve as estruturas dos metais em termos do empacotamento denso de esferas iguais para descrever as estruturas de compostos iônicos do tipo do NaCl. A diferença é que no caso do NaCl a estrutura envolve dois íons esféricos de cargas e raios diferentes, que devem se alternar para formar a estrutura do sólido. Podemos dividir o problema, e a tentativa de sua resolução, considerando um processo hipotético que envolve a aproximação dos íons de carga opostas para formar a estrutura do sólido iônico, em duas partes. Na primeira parte podemos supor que os íons de maior raio, no caso os ânions Cl^- , formem um retículo básico pelo empacotamento denso de ânions. Já sabemos, a partir dos estudos das estruturas de metais, que mesmo em estru-

turas formadas por empacotamento denso de esferas há vazios na estrutura, os interstícios. Na segunda parte do processo hipotético, os íons menores, no caso os cátions Na^+ , ocupariam o tipo de interstício condizente com seu Número de Coordenação (NC) igual a seis, com 6 ânions a igual distância do cátion Sódio # (representado por: Na sobrescrito sinal de mais) na estrutura do composto iônico. A situação resultante é esquematizada a seguir.



Representação do retículo de NaCl através do empacotamento de esferas de cargas e raios diferentes. Esferas verdes – ânions Cl^- . Esferas azuis – cátions Na^+ .

O que regula o número de íons de uma determinada carga em torno de um íon central de carga oposta, através de interações puramente iônicas, é a relação entre os raios dos íons. É mais ou menos intuitiva a ideia de que, se o íon central de tal arranjo de cargas for grande, ele poderá acomodar um número maior de íons de cargas opostas ao seu redor do que um íon central pequeno. Pode-se calcular para os diferentes números de coordenação NC (número de íons de mesma carga elétrica, que estão situados a iguais distâncias de um íon central com carga oposta), através de cálculos geométricos simples (mas de qualquer modo fora de nossos objetivos aqui), usando apenas conceitos de

Ir para o sumário

Geometria Espacial e a aplicação do Teorema de Pitágoras. Essas relações entre o raio do íon maior e o raio do íon menor, e as faixas em que um determinado Número de Coordenação (NC) pode existir, são mostradas na tabela que se segue.

Previsão dos números de coordenação e geometrias ao redor de um átomo central num sólido iônico, através da relação entre raio do íon menor/raio do íon maior

Número de Coordenação (NC)	Geometria	Raio menor/Raio maior
2	Linear	$<0,155$
3	Triangular plana	$0,155 \rightarrow 0,225$
4	Tetraédrica	$0,225 \rightarrow 0,414$
6	Octaédrica	$0,414 \rightarrow 0,732$
8	Cúbica de corpo centrado	$0,732 \rightarrow 0,999$
12	Dodecaédrica	$<1,000$

Como exemplo de aplicação dessas relações, vamos utilizar os dados que dispomos sobre os raios iônicos de Sódio # (representado por: Na sobrescrito sinal de mais) e Cloreto # (representado por: Cl sobrescrito sinal de menos), iguais a 102 e 181 Pícometro, respectivamente. A relação Raio do íon menor, dividido, pelo raio do íon maior Igual a 102 dividido por 181, igual a 0,564, está compreendida na faixa 0,414 a 0,732. Para essa faixa está prevista um NC igual a seis. Como a relação estequiométrica que existe entre os íons Sódio # (representado por: Na sobrescrito sinal de mais) e Cloreto # (representado por: Cl sobrescrito sinal de menos) é Um para um, ambos os íons devem ter Número de Coordenação (NC) igual a seis. Assim, podemos prever que o Cloreto de Sódio # (representado por: NaCl) formará uma estrutura em que ambos os íons terão Número de Coordenação (NC) igual a seis, e estarão presentes na relação Um para um, exatamente a estrutura determinada experimentalmente.

Esse tipo de cálculo permite racionalizar as estruturas dos compostos iônicos mais conhecidos em termos de empacotamento de esferas de raios e cargas diferentes. Infelizmente, a extensão do assunto não é compatível com nossos propósitos aqui. Os interessados podem obter mais exemplos de aplicações dessa abordagem para outros retículos usuais em compostos iônicos em Kotz; Treachel; Weaver (2010).

34.2. A energética da ligação iônica – cálculo teórico da energia reticular. Comparação entre dados calculados e medidos num ciclo de Born-Haber

Agora, dispondo de um modelo para a estrutura de um sólido iônico, podemos nos preocupar com a origem da energia que estabiliza um retículo iônico e, caso possível, calculá-la teoricamente.

Anteriormente, já havia sido discutido que a suposta estabilidade de íons como Na^+ e Cl^- , pelo simples fato de envolverem íons que obedecem a regra do octeto não justificam energeticamente a formação do sólido iônico NaCl . A seguir discutiu-se o fato de que a energia de estabilização que acompanha a formação de 1 mol de NaCl sólido em relação aos seus íons constituintes no estado gasoso, denominada **energia reticular** (representada usualmente por U), é um fator decisivo para que o processo global de formação de NaCl sólido através da reação

Descrição interpretativa: 1 mol de Sódio metálico sólido, mais meio mol de Cloro gasoso, produzindo Cloreto de Sódio sólido. Descrição Literal: Na, abre parêntese, s, fecha parêntese, mais, 1 barra 2 Cl subscrito 2. Sete para direita.

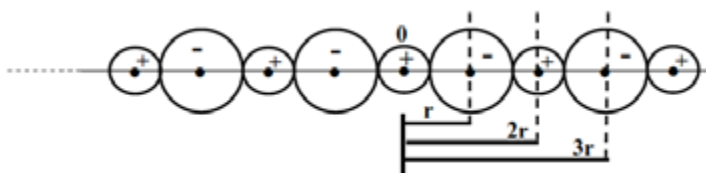
Na Cl, abre parêntese, s, fecha parêntese. Fim da descrição. seja espontâneo.

Posteriormente foi mostrado como, a partir de um ciclo de Born-Haber montado para a reação de formação de 1 mol de NaCl sólido a partir das substâncias Na sólido e Cl_2 gasoso em seus estados padrões, e dispondo-se dos valores de todas as energias envolvidas nas etapas elementares em que se pode dividir o processo, exceto a energia reticular U , pode-se obter o valor de U . O valor da energia reticular obtido a partir do ciclo de Born-Haber para um sólido iônico é tomado como o valor experimental de sua energia reticular, representado pelo símbolo $U_{\text{experimental}}$. É importante salientar que a obtenção dessa grandeza por método realmente experimental é praticamente impossível fisicamente, uma vez que o processo envolveria a manipulação de um mol de cada um dos íons no estado gasoso, formados e mantidos isoladamente! Além de propiciar uma visão detalhada sobre as energias envolvidas num processo, essa aplicação é uma das grandes utilidades dos ciclos de Born-Haber: permitir a determinação de grandezas que de outro modo seriam experimentalmente inacessíveis!

Agora, vamos nos dedicar a calcular a energia reticular teoricamente, $U_{\text{calculado}}$, para posteriormente compará-los com os valores obtidos a partir dos ciclos de Born-Haber correspondentes, $U_{\text{experimental}}$.

Ir para o sumário

Para calcular a energia reticular precisamos levar em conta todas as interações eletrostáticas de atração e repulsão que surgem numa estrutura tridimensional de um sólido iônico, em que íons de carga oposta se alternam na estrutura. Isto pode ser feito a partir dos dados de uma estrutura tridimensional real, como a do Cloreto de Sódio (representado por: NaCl). No entanto, como essa abordagem exige uma visão espacial da localização e distâncias entre os íons dentro da estrutura, optamos por utilizar uma simplificação que leva essencialmente aos mesmos resultados do ponto de vista qualitativo. A simplificação é supor que, em vez de uma estrutura tridimensional, formamos uma linha reta de íons de cargas opostas alternados, com seus núcleos alinhados sobre uma reta. Começemos o processo hipotético colocando um íon central de uma dada carga, por exemplo, Cátion Sódio (representado por: Na sobrescrito sinal de mais), com seu núcleo localizado sobre o ponto **O**, o ponto de origem do retículo linear a ser formado. Agora adicionemos dois íons de cargas opostas simultaneamente, de modo que seus núcleos fiquem sobre a reta e em posições opostas em relação ao íon central, e cada um deles tocando um lado do íon central, com os centros das esferas de cargas opostas separados por uma distância r do ponto **O**. Na etapa seguinte, adicionemos mais duas esferas de cargas opostas às das anteriores, com cada uma tocando a de carga oposta colocada anteriormente, com os centros das esferas adicionadas nessa etapa separadas de uma distância $2r$ do ponto **O**. O processo é continuado indefinidamente, de modo a resultar numa linha infinita de íons alternados. A cada etapa do processo podemos calcular as novas interações eletrostáticas que surgem a partir da situação anterior e, somando as contribuições que surgem em cada etapa do processo, obter a variação total de energia eletrostática que acompanha a formação de 1 mol dessa linha de íons de cargas opostas e alternados na estrutura. A situação é esquematizada a seguir.



Interações entre o íon central Na^+ e os íons de cargas opostas que se alternam formando um retículo linear hipotético

O cátion Sódio # (representado por: Na sobrescrito sinal de mais) marcado com **0** é o ponto de partida escolhido arbitrariamente para o início da montagem da linha de íons, e para a contabilização das interações eletrostáticas existentes. A distância entre os núcleos dos íons de carga opostas adjacentes é sempre igual a **r**. Como o ponto de partida de contagem das distâncias é o núcleo do íon de Na⁺ central, a medida que se afasta do ponto central, as distâncias entre os núcleos de íons subsequentes sempre aumentam por **r**. Sabemos que as energias de interação eletrostática entre íons genéricos de cargas Z_1 e Z_2 é dada pela expressão advinda da eletrostática:

$$E = \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Em que

E: é a energia de interação eletrostática entre os íons de carga Z_1 e Z_2 . E pode ter sinal negativo ou positivo, dependendo dos sinais das cargas serem opostos ou iguais. No caso de cargas de sinais opostos, a atração eletrostática estabiliza o sistema e pela convenção termodinâmica que utilizamos terá sinal negativo. Se os sinais forem iguais, a interação será de repulsão, e o sinal será positivo.

e: é a carga do elétron, que no Sistema Internacional de unidades (SI) tem valor igual a menos 1,602 vezes 10 elevado a menos 19. coulombs.

ϵ_0 : é a permissividade do vácuo, que no SI tem valor igual a 8,854 vezes 10 elevado a menos 12

Coulombs ao quadrado por metros quadrado vezes Newtons # (representado por: C sobrescrito 2, vezes m sobrescrito menos 2, vezes N sobrescrito menos 1).

r: é a distância entre os núcleos dos íons que interagem, expressa na unidade SI de comprimento, o metro.

Agora precisamos calcular as energias de atração e repulsão que vão surgindo sobre o íon arbitrariamente escolhido como origem à medida que nossa linha hipotética de íons é formada. Quando se adiciona os dois primeiros ânions ao lado do cátion de partida temos as seguintes interações eletrostáticas:

- duas interações de atração entre o íon central de carga positiva, e cada um dos íons negativos adjacentes, cada um deles afastado a uma distância r do ponto zero, resultando em

$$E^1_{\text{atração}} = - 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Continuando com o nosso processo hipotético de construção de um retículo iônico em forma de uma linha reta, adicionamos agora dois cátions, cujos centros estão a uma distância $2r$ do átomo central. Esses dois íons interagem com o átomo central através de duas interações de repulsão, resultando em

$$E^2_{\text{repulsão}} = + 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 (2r)}$$

Na terceira sequência de adição de íons à linha anterior, agora são adicionados dois ânions à sequência anterior, cujos centros estão a uma distância $3r$ do átomo central. A interação entre esses ânions e o átomo central agora é de atração, e a energia da interação é dada por

$$E^3_{\text{atração}} = + 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 (3r)}$$

Esse processo pode continuar indefinidamente, mas podemos notar que há um padrão de repetição, e é interessante fazermos um balanço de todas as interações sobre o átomo central que surgiram até o presente momento, calculando a energia total da interação.

$$E_{\text{total}} = 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 (2r)} - 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 (3r)} = -2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots \right)$$

$$E_{\text{total}} = -2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots \right)$$

O termo 2 que aparece na expressão decorre do próprio “retículo iônico” linear que adotamos para exemplificar o problema, pois na construção do mesmo os íons são adicionados aos pares à sequência anterior do retículo.

Se o processo fosse continuado indefinidamente, o termo inicial, envolvendo várias constantes e a variável r , não sofreria nenhuma modificação. O que se modificaria seria a sequência de números representada entre parênteses, em que os termos decrescentes têm sinais positivos e negativos que se alternam, constituindo o que os matemáticos denominam de *série*. A soma dos termos da série converge para um limite, que no caso os matemáticos nos dizem ser igual a 0,693. Esse limite representa uma contribuição da estrutura para a energia total de estabilização eletrostática do retículo, e é denominada **constante de Madelung**, representada usualmente por M .

Assim, para o exemplo simplificado que escolhemos para o estudo da estabilização de retículos iônicos pelas interações eletrostáticas entre os íons que o formam, a equação resultante será

$$E_{\text{total}} = -2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r} M$$

Estendendo esse tipo de raciocínio para retículos iônicos tridimensionais, a expressão será semelhante à obtida para nosso retículo iônico linear infinito, sendo dada pela expressão geral a seguir.

$$E_{\text{total}} = - \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0 r} M$$

Como nosso retículo real é formado por um número muito grande de íons, é conveniente expressar o resultado em termos de um mol do retículo iônico formado, bastando para isto multiplicar o resultado obtido para um íon pela constante de Avogadro, N igual a 6,02 vezes 10 elevado a 23, resultando na fórmula

$$E_{\text{total}} = - \frac{|Z_1 Z_2| e^2 N}{4\pi\epsilon_0 r} M$$

Para retículos tridimensionais encontrados regularmente em sólidos iônicos, o valor da constante de Madelung tem valor ao redor de 1,6. Para o caso particular de um retículo como o do Cloreto de Sódio # (representado por: NaCl), M igual a 1,7476. O que isto significa?

Analisemos primeiro o significado dos termos da equação obtida. O termo Início da descrição: Descrição Interpretativa: menos o módulo da multiplicação das cargas dos íons, vezes a carga do elétron ao quadrado, vezes a constante de Avogadro. Dividido por quatro pi, multiplicado pela permissividade do vácuo

pele raio. Descrição Literal: menos, barra Z1 vezes Z2, barra, vezes e elevado a dois, vezes N, dividido por 4 pi, vezes e subscrito 0, vezes r. Fim da descrição.

- $\frac{|Z_1 Z_2| e^2 N}{4\pi\epsilon_0 r}$ por exemplo, representa a energia de interação eletrostática de

atração existente entre um mol de dois íons de cargas opostas, Z_1 e Z_2 , separados por uma distância r . Logo, a constante de Madelung igual a 1,7476 obtida para a estrutura do Cloreto de Sódio # (representado por: NaCl) significa que a existência da estrutura tridimensional, e não um mol de pares de íons isolados, implica num aumento de aproximadamente 75 Por cento no valor da energia de estabilização eletrostática total em relação aos pares isolados.

Agora, se examinarmos com atenção a equação obtida, pode-se verificar facilmente que a interação resultante é sempre negativa, isto é, ela sempre estabiliza o sistema, havendo uma atração total resultante. Se o retículo fosse formado realmente por pontos de cargas, sem dimensões, as cargas nele presentes se

atrairiam com força crescente à medida que a atração as aproximasse (pode-se ver pela equação que a energia da interação aumenta à medida que diminui a distância entre os íons). Se a atração fosse o único tipo de interação existente no sistema, as cargas se aniquilariam, e o retículo não seria estável! Obviamente os íons reais não são pontos de carga, e à medida que a distância entre os centros de cargas diminui surgem forças de repulsão de curta distância, que aumentam rapidamente conforme a distância diminui. A estabilidade global de um composto iônico é então um balanço entre essas duas contribuições, e a estrutura final formada pelo sistema é um compromisso entre a máxima atração e a mínima repulsão possíveis. O problema da inclusão da correção do modelo pela introdução das repulsões de curta distância não é conceitualmente difícil, mas está também fora de nossos objetivos aqui. Aos interessados recomenda-se consulta o [caderno temático 4 da revista Química Nova na Escola](#).

Para testar nosso modelo de cálculo de energias reticulares por expressões do tipo que foram aqui discutidos, precisamos comparar os valores calculados com os obtidos em ciclos de Born-Haber para a formação de Cloreto de Sódio (representado por: NaCl). O valor obtido para a energia reticular através da equação teórica, sem a correção pelo termo de repulsão e com essa correção, são iguais a menos 863 e menos 755 quilojoule por mol KJ mol^{-1} , respectivamente. O valor obtido pelo ciclo de Born-Haber correspondente, $U_{\text{experimental}} = -787 \text{ kJ mol}^{-1}$, isto dá um desvio de mais 10 por cento para o valor calculado sem correção pela repulsão, e de menos 4 por cento para o valor calculado com a referida correção. A concordância entre os dados calculados e os "experimentais" pode ser considerada excelente!

Para possibilitar uma visão mais ampla dos resultados calculados e experimentais obtidos para um número maior de exemplos, são fornecidos os dados da tabela a seguir.

Comparação entre os valores de energias reticulares experimentais (obtidos num ciclo de Born- Haber) e os calculados teoricamente

Fórmula	Energia reticular experimental ($U_{\text{Born-Haber}}$), kJ mol^{-1}	Energia reticular calculada, com correção de repulsão ($U_{\text{calculado}}$), kJ mol^{-1}
LiF	1034	1028
LiCl	840	811
LiBr	781	766
LiI	718	708
CsF	744	723
CsCl	630	623
CsBr	612	600
CsI	584	568

Fonte: Lide (2009).

[Ir para o sumário](#)[Vídeo com audiodescrição](#)

Capítulo 35

Ligação intermolecular: descrição de alguns tipos (dispersão de London e ligação hidrogênio) e energética de algumas delas.
O caso das propriedades da água

Dentre as interações que existem entre espécies químicas, as mais fracas são as interações atrativas que ocorrem entre átomos de gases nobres e entre moléculas de camada fechada. Esse tipo de interação, designadas genericamente como **forças de van der Waals**, é a mais fraca dentre as responsáveis pela formação de um sólido, aparecendo nos gases nobres, no iodo sólido, nas parafinas e em substância polares, como a água e o clorofórmio. O nome dessas interações foi dado em homenagem ao cientista holandês que as estudou, Johannes Diderik van der Waals (1837-1923).



Johannes Diderik van der Waals

Até recentemente, essas interações fracas não eram consideradas junto com as outras interações químicas mais intensas, consideradas “verdadeiras ligações químicas”, sendo tratadas separadamente, sob a denominação interações, ou forças, intermoleculares. Atualmente, pela definição adotada pela [ref. 13] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), sempre que haja qualquer interação entre átomos ou grupo de átomos que leve à formação de uma entidade molecular independente, considera-se que existe uma ligação química entre esses átomos ou grupos. Foi com base nessa definição que se elaborou o presente material.

As interações de van der Waals, um termo genérico, costumam ser definidas como englobando os seguintes tipos de interações:

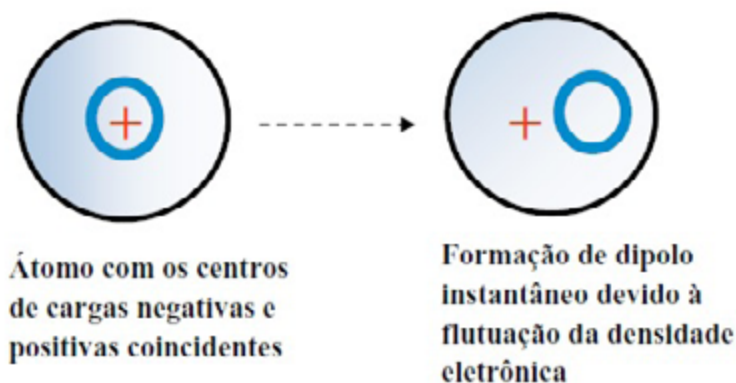
- Dipolo instantâneo–dipolo induzido, também conhecidas como **forças de dispersão de London**.
- Interações dipolo permanente–dipolo permanente.
- Interação íon–dipolo permanente.
- Interação de dipolo induzido com um íon, ou uma molécula polar.
- Ligações hidrogênio.

Para saber o que são, e como são formadas as ligações intermoleculares, é mais fácil utilizar exemplos do que fornecer definições. Vamos começar com as forças de dispersão de London, que são responsáveis pela formação de sólidos ou líquidos de gases nobres. Tomemos como exemplo o caso do neônio, cujo ponto de fusão é igual a aproximadamente menos 248 Graus Celsius. Qual é a origem da pequena interação entre os átomos de neônio, que é capaz de estabilizar um sólido por formação de um retículo ordenado, mesmo que numa temperatura extremamente baixa? A razão da pergunta se torna clara quando consideramos as particularidades dos átomos de gases nobres, e do neônio em particular. Esses átomos têm camadas eletrônicas fechadas e nuvens de densidade eletrônica com simetria esférica ao redor do núcleo. Normalmente um átomo desse tipo se apresenta como entidade isolada, com nenhuma ou baixíssima tendência a interagir com um átomo vizinho, nas condições de temperatura e pressão ambientes. Como um átomo desse tipo pode interagir com outro, se eles são neutros e têm distribuição homogênea de suas cargas elétricas, de modo que, na média, os centros de cargas positivas e negativas estão localizados sobre o núcleo do átomo?

A resposta para essas questões está relacionada com a natureza probabilística associada à descrição da nuvem eletrônica dos átomos. Na média, a probabilidade máxima de encontrar o centro da densidade eletrônica está localizada sobre o núcleo do átomo, coincidindo com o seu centro de carga positiva. No entanto, a natureza probabilística associada à densidade eletrônica possibilita que uma deformação instantânea da nuvem eletrônica resulte, num dado instante, no deslocamento dos centros de cargas, de modo a não mais coincidirem sobre o núcleo fazendo com que o átomo forme um **dipolo instantâneo**. Esse dipolo pode provocar um deslocamento dos centros de cargas de um átomo vizinho, gerando um **dipolo induzido** sobre ele. Ocorre então uma interação fraca entre os dois átomos vizinhos, do tipo **dipolo instantâneo–dipolo induzido**. Se os átomos estiverem em temperatura suficientemente baixa, de modo que a energia térmica dos átomos seja pequena, e em pressão suficientemente alta para que haja um número elevado de átomos na unidade de volume, as interações dipolo instantâneo–dipolo induzido podem se tornar suficientemente fortes para dar origem ao retículo

de neônio sólido. Isto só ocorre para o neônio quando sua temperatura é de menos 248 Graus Celsius, o que dá uma ideia de como interações desse tipo são fracas! Como os átomos de neônio têm simetria esférica, as estruturas de seus sólidos seguem o modelo das estruturas de empacotamento de esferas idênticas, geralmente a cúbica de face centrada.

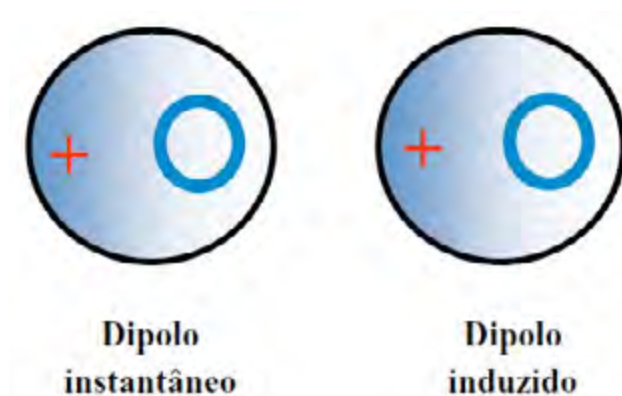
O esquema do que ocorre em nível submicroscópico na formação desse tipo de interação é representado a seguir, dividido em duas partes. Nas duas partes representou-se a forma esférica da simetria esférica da camada fechada do gás nobre com a esfera de raio maior. No interior da esfera representou-se com um “anel azul” a densidade eletrônica média do átomo, inicialmente centrada no núcleo. O sinal de Mais em vermelho representa a localização do centro das cargas positivas do átomo. A primeira parte do processo, apresentada a seguir, representa inicialmente a posição coincidente dos centros de carga positivo e negativo, seguido do deslocamento do centro de carga negativa em relação ao centro positivo, pela flutuação instantânea da densidade eletrônica do átomo, formando um dipolo instantâneo.



Representação da formação de um dipolo instantâneo num átomo de gás nobre, em decorrência da flutuação da distribuição da nuvem eletrônica

Na segunda etapa da representação do processo idealizado, o dipolo instantâneo formado se aproxima de um átomo vizinho inicialmente com seus centros de carga coincidentes no núcleo, que devido à presença do dipolo instantâneo forma um dipolo induzido, ocorrendo deslocamento dos seus centros

de carga em direção oposta ao do dipolo instantâneo. A seguir, os dois dipolos interagem através de uma interação do tipo dipolo instantâneo–dipolo induzido.



Representação de um processo de formação de um dipolo induzido num átomo de gás nobre vizinho a um dipolo instantâneo formado anteriormente

No quadro a seguir são apresentados os pontos de fusão e ebulição dos gases nobres.

Pontos de fusão e ebulição dos gases nobres

Elemento	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
He	-272	-269
Ne	-248	-246
Ar	-189	-186
Kr	-157	-151
Xe	-111	-107
Ra	-71	-62

Fonte: Lide (2009).

Uma inspeção rápida das baixas temperaturas em que eles se apresentam no estado sólido, e as estreitas faixas compreendidas entre suas fusões e ebulições, dá uma boa ideia das baixas intensidades das interações que estabilizam esses sólidos e líquidos. Sabe-se que a estabilização advinda das forças de dispersão para esses casos são menores que 1

Quilojoule por mol (representado por: kJ mol sobrescrito menos 1), inteiramente

coerente com as interações dipolo instantâneo–dipolo induzido envolvidas nesses processos.

Nota-se também que os pontos de fusão e ebulição dos gases nobres aumentam à medida que se desce no grupo, variando continuamente de menos 272 para Hélio #(representado por: He) até - menos 71Graus Celsius para Radônio #(representado por: Ra). Esse aumento também está coerente com o modelo proposto para essas interações. À medida que se desce dentro do grupo o raio médio dos átomos aumenta, e torna-se mais fácil deformar as nuvens eletrônicas dos átomos devido às flutuações instantâneas das densidades de suas nuvens eletrônicas. Com isto os centros de carga são mais facilmente afastados, as intensidades dos dipolos instantâneos e dos dipolos induzidos aumentam, e as interações dipolo instantâneo–dipolo induzido também se tornam mais intensas, resultando num aumento das temperaturas de fusão e ebulição com o aumento do tamanho do átomo.

As interações responsáveis pelas interações entre moléculas de camada fechada em seus estados sólidos, como, por exemplo, as moléculas diatômicas Fúor, Cloro, Bromo e Iodo #(representados por F subscrito 2, Cl subscrito 2, Bromo subscrito 2, e I subscrito 2), são também interações do tipo van der Waals. Os pontos de fusão e ebulição das moléculas diatômicas formadas pelos halogênios estão listados no quadro que se segue.

Pontos de fusão e ebulição de moléculas diatômicas formadas por halogênios

Molécula	Ponto de fusão (° C)	Ponto de ebulição (°C)
F2	-219	-188
Cl2	-101	-34
Br2	-7	59
I2	114	184

Fonte: Lide (2009).

Uma comparação das faixas de temperaturas observadas para o processo de fusão e ebulição dessas moléculas com as dos gases nobres mostra que elas apresentam temperaturas bem mais elevadas. Como no caso das moléculas, os dipolos instantâneos e dipolos induzidos se originam da deformação de nuvens eletrônicas moleculares, muito maiores e mais facilmente deformáveis que as de um átomo pequeno e isolado de gás nobre. Espera-se então que as interações resultantes entre moléculas vizinhas sejam muito mais intensas que as

que atuam entre átomos de gás nobre. Com isto, as interações molécula–molécula são mais difíceis de serem rompidas, o que resulta em pontos de fusão e ebulição maiores que os dos gases nobres.

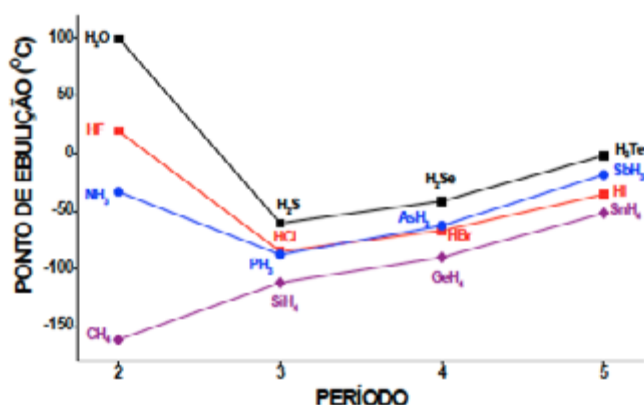
35.1. Ligação hidrogênio

Devido à importância que tem, principalmente por seu envolvimento nas propriedades da água e de substâncias de grande importância biológica, a seguir daremos atenção especial às ligações hidrogênio. Os outros tipos de interação serão apenas listados numa tabela final geral, onde são comparadas as energias e entidades formadoras dos diferentes tipos de interações químicas.

A rigor, a ligação hidrogênio é simplesmente um tipo de interação dipolo permanente–dipolo permanente, só que mais intensa que o usual. Uma ligação hidrogênio é definida como sendo a ligação que existe quando um átomo de hidrogênio está ligado a dois ou mais átomos. Como um átomo de hidrogênio só tem um orbital 1s de baixa energia para interagir via ligação covalente, a ligação hidrogênio não pode ser associada com uma ligação covalente comum. A rigor, a descrição da formação da ligação hidrogênio só pode ser feita pela aplicação dos princípios da Teoria do Orbital Molecular ao sistema.

O efeito da existência de ligações hidrogênio pode ser visualizado macroscopicamente, através da variação dos pontos de fusão e de ebulição ao longo das séries de hidretos formados pelos elementos dos grupos do carbono, do nitrogênio, do oxigênio e do flúor, cujos primeiros membros são Metano, Amônia, Água e Fluoreto

de Hidrogênio # (representados por: C H subscrito 4, N H subscrito 3, H₂O e H F), respectivamente. Os dados referentes aos pontos de ebulição dessas moléculas são apresentados no gráfico que se segue.



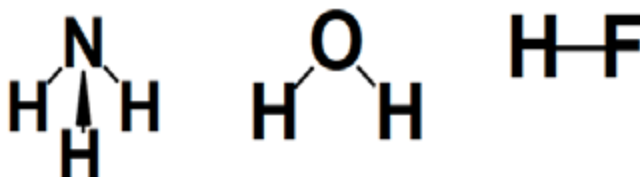
Variação dos pontos de ebulição dentro de séries homólogas de hidretos.
 Fonte: Dados extraídos de Lide (2009). Gráfico produzido pelos autores

Para as séries que se iniciam com Amônia, Fluoreto de Hidrogênio e Água # (representados por: N H subscrito 3, H F, e H2O), ao se ir do primeiro para o segundo membro de cada série, observa-se uma quebra nos gráficos resultantes, devido aos primeiros membros de cada série apresentarem pontos de ebulição acentuadamente maiores que os dos membros subsequentes. A partir daí, em todos os casos, os pontos de ebulição dos hidretos subsequentes aumentam sistematicamente, de uma maneira praticamente linear.

O que diferencia o comportamento dos primeiros hidretos de cada grupo, Água, Fluoreto de Hidrogênio e Amônia # (representados por: H2O, H F, e N H subscrito 3), do comportamento dos seus membros subsequentes, no tocante aos seus pontos de ebulição? Os pontos de ebulição mais elevados observados para o primeiro hidreto de cada tipo significa que, para eles, as interações molécula–molécula são mais intensas que nos subsequentes. Esse comportamento é atribuído à formação de ligações hidrogênio entre as moléculas! Por que isto ocorre, e por que as interações via ligações hidrogênio só são significativas para o primeiro hidreto de cada tipo?

Vamos iniciar considerando a geometria dos hidretos Água, Fluoreto de Hidrogênio e Amônia # (representados

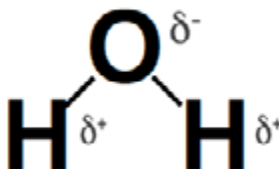
por: H2O, H F, e N H subscrito 3). Aplicando nossos conhecimentos anteriores da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons na Camada de Valência (Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons na Camada de Valência), pode-se determinar facilmente suas formas geométricas, fornecidas a seguir.

Geometrias das moléculas de NH_3 , H_2O e HF

Uma característica comum a esses três hidretos são as grandes diferenças existentes entre as eletronegatividades do átomo de Hidrogênio # (representado por H) e o átomo central de cada hidreto (eletronegatividades iguais a 3,98; 3,44 e 3,04, para Flúor, Oxigênio e Nitrogênio # (representados por: F, O, e N), respectivamente, na escala de Pauling). Devido às diferenças de eletronegatividades existentes entre os átomos centrais do hidretos e o átomo de Hidrogênio # (representado por H), cada uma das suas ligações é bastante polar. A polaridade de cada ligação, aliada às geometrias moleculares, faz com que todas as moléculas desses hidretos sejam polares.

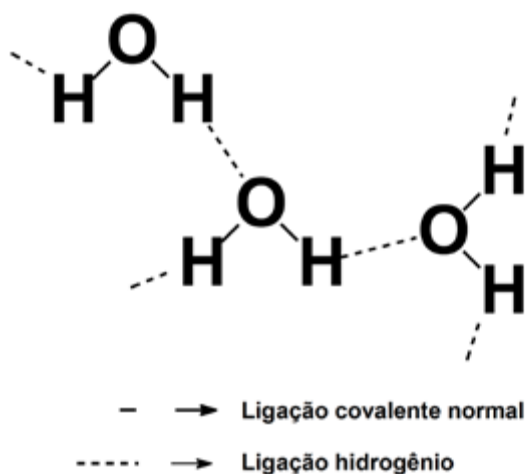
Tomemos como exemplo a molécula Água # (representado por H_2O). Como o átomo central de Oxigênio # (representado por O) é mais eletronegativo que o de Hidrogênio # (representado por H), a densidade eletrônica da ligação O – H estará mais deslocada para o lado do átomo de Oxigênio # (representado por O), gerando uma carga parcial negativa sobre ele. A densidade de carga negativa parcial sobre o átomo de Oxigênio # (representado por O) é representadas por Delta mais # (representado por Delta, sobrescrito sinal de mais) na estrutura; a carga parcial positiva sobre o átomo de H é representada por Delta

mais # (representado por Delta, sobrescrito sinal de mais).



Distribuição de cargas parciais na molécula de água, geradas pelas diferenças de eletronegatividades entre os átomos de O e H]

Uma vez que cada molécula tem centros de cargas parciais delta de sinais opostos, elas se orientaram no espaço, formando ligações hidrogênio, segundo arranjos tridimensionais ordenados. A situação para a água no estado líquido é esquematizada a seguir.

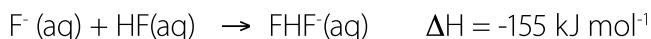


Esquema de ligações de hidrogênio na água líquida, devido à polaridade da molécula

As ligações hidrogênio, embora mais longas e menos intensas que as ligações covalentes normais, representam uma estabilização adicional de 25 Quilojoule por mol (representado por: KJ mol sobrescrito menos 1) para a estabilização total da substância água. Essa energia extra de estabilização altera profundamente as propriedades físicas da água!

Fenômenos semelhantes ocorrem para os outros hidretos abordados anteriormente, Amônia e Fluoreto de Hidrogênio (representados por: N H subscrito 3 e H F). Ambos são polares, e também são estabilizados por ligações hidrogênio, formando interações tridimensionais semelhantes às formadas na água.

O caso do Fluoreto de Hidrogênio (representado por: H F) é único, pois a ligação hidrogênio é tão intensa, que ela apresenta uma entalpia próxima à de uma ligação covalente normal. Praticamente ocorre a formação de uma nova espécie, Difluoreto de Hidrogênio (representado por: F H F sobrescrito sinal de menos), como representada pela equação:



Por que, em cada uma das séries de hidretos, os hidretos subsequentes não são tão estabilizados por ligações hidrogênio como os primeiros membros de cada série? A resposta está nas diferenças entre os valores das eletronegatividades dos elementos centrais de cada hidreto e os átomos de Hidrogênio # (representado por H) periféricos, que são máximas para os primeiros elementos das séries, e depois diminui para os elementos subsequentes. Com isto, as maiores polaridades das ligações ocorrem para os primeiros membros das séries, Fluoreto de Hidrogênio, Água e Amônia # (representados por: H F, H₂O, e N H subscrito 3). Podemos exemplificar com os casos de Água # (representado por H₂O) e Sulfeto de Hidrogênio # (representado por: H subscrito 2, S), onde as eletronegatividades de Oxigênio # (representado por O) e Enxofre # (representado por S) são iguais a 3,44 e 2,58, respectivamente, na escala de Pauling. Em consequência da diminuição da eletronegatividade do elemento central, no caso do Sulfeto de Hidrogênio # (representado por: H subscrito 2, S) os dipolos formados não são tão intensos quanto em Água # (representado por H₂O), e as interações entre as moléculas de Sulfeto de Hidrogênio # (representado por: H subscrito 2, S) passam a ser dominadas pelas interações de van der Waals, muito mais fracas. Como consequência, o ponto de ebulição da substância Sulfeto de Hidrogênio # (representado por: H subscrito 2, S) é muito mais baixo que o de Água # (representado por H₂O). Para o Sulfeto de Hidrogênio # (representado por: H subscrito 2, S) e membros seguintes da série, as interações aumentam com a facilidade de deformação das nuvens eletrônicas das moléculas, o que aumenta com o crescimento do raio do átomo central. Isto explica o crescimento praticamente linear dos pontos de ebulição observado a partir do segundo membro de cada série de hidretos consideradas.

Analisando o gráfico de pontos de ebulição para a série que se inicia com Metano # (representado por: C H subscrito 4), pode-se notar que na série Metano, Tetrahidreto de Hidrogênio, Tetrahidreto de Germânio e Tetrahidreto de Estanho # (representados respectivamente por: C H subscrito 4, Si H subscrito 4, Ge H subscrito 4, Sn H subscrito 4), os pontos de ebulição aumentam de maneira aproximadamente linear ao se ir de Metano # (representado por: C H subscrito 4) para Tetrahidreto de Estanho # (representado por: Sn H subscrito 4). A quebra da sequência dos pontos de ebulição ao se ir do primeiro para o segundo membro de cada uma das séries já descritas não é observada para o presente caso! A explicação desse comportamento envolve dois aspectos. O primeiro é que todos os elementos centrais dos compostos dessa série têm eletronegatividades baixas, ao redor de 2 na escala de Pauling, o que resulta em baixa polaridade da ligação do átomo central com cada átomo de Hidrogênio # (re-

periférico. O segundo aspecto é que, embora cada ligação isolada dos hidretos possa até apresentar caráter fracamente polar, a geometria tetraédrica apresentada por todos os hidretos faz com que a polaridade global se anule, e a molécula como um todo seja apolar. Esses dois fatores juntos faz com que não haja possibilidade de formação de ligação hidrogênio entre suas moléculas! As interações entre as moléculas dos hidretos dessa série ocorrem através de interações fracas de van der Waals, resultando em temperaturas de ebulição baixas. Com o aumento da massa e do tamanho dos hidretos, torna-se mais fácil deformar as nuvens eletrônicas das moléculas. Isto faz com que se observe o aumento praticamente linear dos pontos de ebulição com o aumento do tamanho e da massa molar desses hidretos.

35.2. A importância da ligação hidrogênio em água

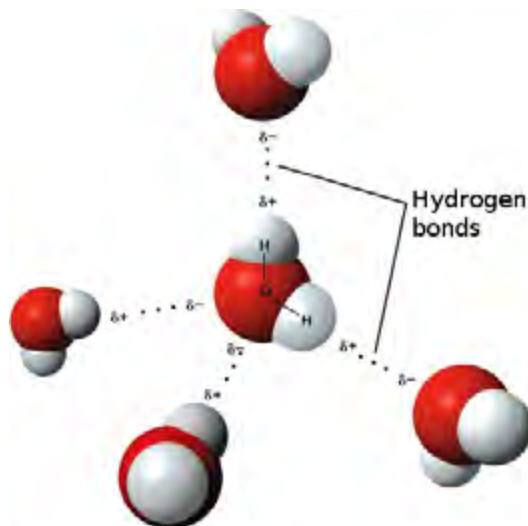
As ligações hidrogênio exercem enorme influência na determinação das propriedades da substância água, influenciando em seus pontos de fusão e ebulição e fazendo com que o gelo apresente densidade menor do que a água líquida em temperaturas ao redor do seu ponto de fusão. A água líquida tem sua densidade máxima a 4°C , sendo que ao congelar o gelo tem densidade igual a $0,916 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ a 0°C , enquanto que a água nessa mesma temperatura apresenta densidade igual a $0,998 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Com isso o gelo flutua sobre a água líquida!

O fato de o gelo ter menor densidade que a água líquida faz com que ele flutue sobre a água. Esse fenômeno é de fundamental importância para a preservação da vida em países frios durante o inverno. Se o gelo tivesse o comportamento normalmente observado para a maioria das substâncias, para as quais os sólidos têm densidades maiores do que as dos seus respectivos líquidos, o congelamento da água de rios, lagos e mares no inverno ocorreria desde a superfície até o fundo da massa de água. Caso isso acontecesse, toda a vida presente na água seria destruída! Ao contrário, as propriedades únicas da água fazem com que o gelo flutue sobre a água líquida, e forme uma camada protetora de gelo sobre sua superfície. Essa camada superficial evita também a

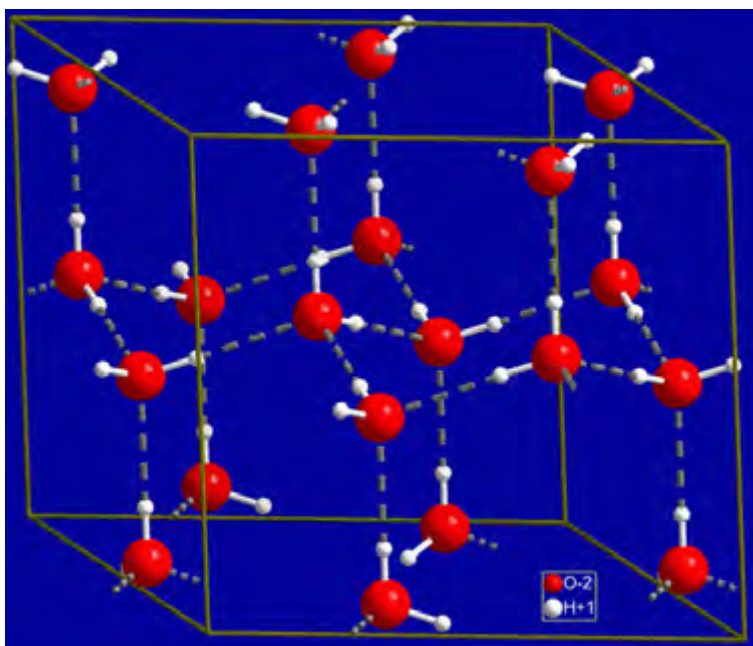
perda de calor pela água líquida abaixo de sua superfície para o ambiente, mantendo a temperatura da água dentro de limites adequados para a manutenção da vida!

Além disto, como a água compõe praticamente 70^{por cento} da massa dos organismos dos animais e seres humanos, ela é essencial para a manutenção da vida como a conhecemos. Como os processos metabólicos vitais ocorrem praticamente numa solução aquosa no interior do organismo, suas propriedades influíram até na adaptação dos seres vivos durante a evolução, ao longo da qual desenvolveram estruturas celulares capazes de garantir a coexistência de moléculas orgânicas apolares, ou pouco polares – como, por exemplo, lipídios, proteínas, ácidos nucleicos –, com o meio essencialmente aquoso e polar!

Vamos começar analisando o que ocorre na estrutura submicroscópica da água quando ela passa para o estado sólido, que faz com que o volume de uma massa de água aumente em relação ao líquido, diminuindo sua densidade. Já vimos que uma molécula polar de água no estado líquido forma ligação hidrogênio com suas vizinhas, de uma maneira mais ou menos ordenada no líquido. Quando se começa a formar os cristais de gelo, a estrutura das ligações hidrogênio se torna bastante ordenada, ocorrendo a formação de um tetraedro ao redor de cada átomo de Oxigênio # (representado por O), constituído por duas ligações covalentes normais, e duas ligações hidrogênio. Como consequência da formação desse arranjo ordenado, ocorre a formação de uma estrutura menos compacta no sólido, fazendo o volume da massa de gelo aumentar em relação ao da água. Com isto, a densidade do gelo diminui! Figuras representando o arranjo das moléculas de água formando o tetraedro de ligações e a estrutura do gelo são apresentadas a seguir.



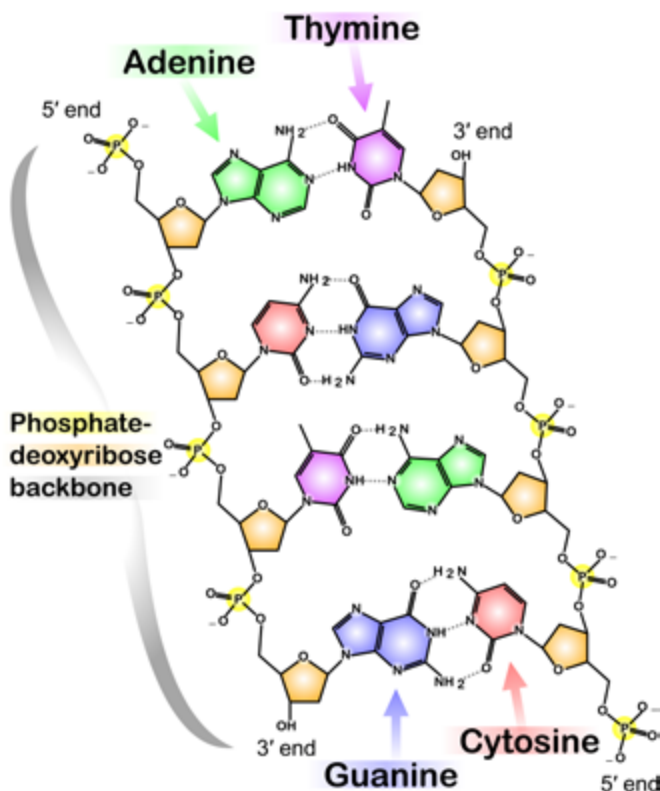
Representação do tetraedro de ligações hidrogênio formado ao redor de cada molécula de água, ao ocorrer a formação do gelo a 0°C



Representação das interações por ligações hidrogênio das moléculas de água contidas na célula unitária do gelo

Além de a ligação hidrogênio atuar sobre os organismos vivos em decorrência da influência que ela exerce sobre as propriedades da água, ela também está envolvida diretamente na própria estabilização de moléculas biológicas essenciais para a vida. Como exemplos, podem ser citados a estabilização de estruturas de proteínas e do DNA, esta última relacionada à transmissão dos caracteres hereditários das espécies.

Vamos analisar o papel da ligação hidrogênio no caso da molécula do DNA (ácido desoxirribonucleico). Um pedaço da estrutura de dupla hélice do DNA, destacando as ligações hidrogênio entre as bases complementares adenina-timina e citosina-guanina é mostrado a seguir.



Representação das ligações hidrogênio existentes entre as bases nucleicas que formam a dupla hélice existente na molécula de DNA

[Ir para o sumário](#)

A molécula do DNA humano, por exemplo, contém cerca de 3 bilhões de pares de bases nucleicas! A estrutura e estabilidade dessa molécula gigante estão diretamente ligadas ao enorme número de ligações hidrogênio que ocorrem nessa estrutura. Apesar das ligações hidrogênio terem intensidades que variam entre fraca e média quando existentes em pequena extensão numa molécula pequena, quando estão presentes em estruturas moleculares enormes como DNA, proteínas, etc., assumem um papel de fundamental importância para a estabilização dessas moléculas gigantes, tanto estruturalmente como energeticamente!

Tipos de interações químicas, faixas das energias de interação, tipos de estruturas, unidades formadoras das estruturais e exemplos de substâncias de cada tipo

Tipo de interação	Energia de interação (kJ/mol)	Unidade estrutural/Tipo de estrutura	Exemplos
dipolo instantâneo-dipolo induzido	$\sim 0,1 - 5$	Moléculas/Molecular	H ₂ (PE 20 K) CH ₄ (PE 112 K) CF ₄ (PE 112 K) CCl ₄ (PE 350 K) n-C ₂₈ H ₅₈ (PE 336 K)
Dipolo-dipolo induzido	$\sim 0,1 - 5$	Moléculas/Molecular	Xe(H ₂ O) _n
Íon-dipolo induzido		Íon e molécula/Molecular	Íons numa matriz molecular
Dipolo-dipolo	5 – 20	Moléculas/Molecular	NF ₃ – NF ₃ (PE 144K) BrF – BrF (PE 293 K)
Íon-Dipolo	67	Íon e molécula/Molecular	K(H ₂ O) ₆ ⁺
Ligação hidrogênio	4 – 50 (em moléculas neutras)	Moléculas/Molecular	(H ₂ O) _x , (HF) _x , álcoois, aminas
Ligação iônica	400 – 500 (para íons de carga +1 e -1)	Cátions e ânions/Retículo infinito	NaCl, Na ₂ O
Ligação covalente isolada	Variável, na faixa 10 ² – 10 ³	Átomos/Molécula isolada	H ₂ (Energia de Ligação = 432 kJ/mol) F ₂ (Energia de Ligação = 156 kJ/mol) Li ₂ (Energia de Ligação = 100 kJ/mol)
Ligação covalente estendida	Variável, na faixa de 10 ² a 10 ³	Átomos/Molécula gigante	Diamante Silício
Ligação metálica	Variável, na faixa de 10 ²	Átomos metálicos/Retículo infinito	Entalpia de sublimação Ti (473 kJ/mol), Li (161 kJ/mol)

Fonte: Lide (2009).

Capítulo 36

A ligação química em substâncias reais

O desenvolvimento de todos os conteúdos sobre a ligação química abordados nas partes I e II foi baseado em modelos ideais para as ligações, supondo que a estabilização de uma dada substância se deve exclusivamente a um único tipo de ligação existente entre as entidades que a formam. A principal razão para o emprego dessa estratégia foi o de evitar complicar desnecessariamente a abordagem inicial do assunto, por si já razoavelmente complexo. Assim, as ligações do tipo forte (covalente, iônica e metálica) foram consideradas seguindo os modelos ideais de cada uma delas, caracterizadas por:

- 1) ligações covalentes entre átomos adjacentes, formadas pelo compartilhamento de elétrons, com densidade eletrônica uniformemente distribuída entre os átomos envolvidos em cada ligação;
- 2) ligações iônicas formadas por interações puramente eletrostáticas entre íons adjacentes de cargas elétricas opostas presentes num retículo tridimensional infinito, no qual os íons seriam pontos de cargas (sem dimensão), e as forças de interação eletrostática iguais em todas as direções

(onidirecionais), dependendo apenas da distância que separa os pontos de cargas da estrutura e;

(3) ligações metálicas, onde os pontos do retículo são ocupados por átomos neutros, cujos “caroços” (núcleo + elétrons das camadas internas preenchidas, com configuração do gás nobre da camada anterior) formam a estrutura do metal, e cujos elétrons das camadas de valência são totalmente livres e compartilhados por todos os átomos que formam o retículo do metal.

No tocante às ligações intermoleculares, que além de muito mais fracas se originam das interações entre diferentes tipos de unidades estáveis – átomos isolados, moléculas isoladas e íons – não há um padrão definido capaz de abranger todas as suas características gerais, como foi feita para as substâncias envolvendo ligações fortes.

No mundo real, vários efeitos tornam a situação da ligação química mais complexa e mais rica do que ocorreria se apenas os tipos idealizados de ligação contribuíssem para a estabilidade de uma substância. Dentre esses efeitos pode-se citar o fato que: (i) íons têm volume diferente de zero; (ii) um par de elétrons compartilhado entre dois átomos que formam uma ligação pode não estar uniformemente distribuído entre eles e; (iii) os núcleos dos diferentes átomos que formam uma ligação têm diferentes poderes de atração pelos elétrons que o rodeiam na estrutura da substância.

Embora geralmente uma substância química apresente um tipo de ligação predominante, pode haver também contribuição de outros tipos de ligações menos importantes, cujas energias de estabilização se somam para a estabilização total da substância, influenciando em suas propriedades.

Os casos de ligações químicas fortes mais facilmente abordados são os de: (i) substâncias covalentes em que há contribuição de formas iônicas para a estabilidade total; (ii) substâncias iônicas em que há contribuição de algum grau de covalência para sua estabilidade total e; (iii) substâncias metálicas que adquirem algum caráter de covalência, por localização parcial de elétrons entre

átomos adjacentes, elétrons que inicialmente supunha-se estarem totalmente deslocalizados pela estrutura metálica.

A seguir, vamos abordar simplificadaamente alguns desses casos, assim como discutir em linhas gerais a influência do surgimento de ligações químicas intermediárias sobre as propriedades físicas de compostos de uma série homóloga.

36.1. Caráter iônico em substâncias covalentes: eletronegatividade e polaridade

Um dos meios que possibilita prever com alguma aproximação se a interação entre os átomos de dois elementos ocorrerá por ligação predominantemente iônica ou covalente, ou se será covalente polar, envolve o uso dos valores das [ref. 4] eletronegatividades (representadas pela letra grega χ) dos elementos em questão. Se dois átomos que formam uma ligação por compartilhamento de par de elétrons têm eletronegatividades diferentes, o de maior eletronegatividade ficará com uma parcela significativa do par eletrônico deslocado para o seu lado, criando uma carga parcial negativa ao seu redor, representada por δ^- . Por outro lado, o átomo de menor eletronegatividade adquire carga parcial positiva ao seu redor, representada por δ^+ , como consequência da diminuição da densidade eletrônica inicial ao seu redor. Empiricamente se verificou que quando a diferença entre os valores das eletronegatividades dos átomos, expressos na escala de Pauling, for menor que 2, a ligação resultante normalmente será covalente polar. Quando a diferença das eletronegatividades for maior que 2, o deslocamento de densidade eletrônica ao redor dos átomos será tão grande, que a interação provavelmente assumirá caráter iônico.

Utilizando a escala de eletronegatividade de Pauling, vamos analisar inicialmente a formação de NaCl a partir dessas regras empíricas.

$$\chi_{\text{Na}} = 0,93 \quad \chi_{\text{Cl}} = 3,2 \Rightarrow |\Delta\chi| = |3,2 - 0,93| = 2,27 \Rightarrow$$

De acordo com essas regras, a ligação química existente na substância NaCl provavelmente será iônica!

Essa previsão é realmente verificada experimentalmente, com a substância NaCl se apresentando como um sólido iônico formado por um retículo tridimensional infinito, cujos pontos reticulares são ocupados por íons Na^+ e Cl^- alternados. Em decorrência do tipo de interação ser forte, NaCl tem ponto de fusão ao redor de 800°C .

Agora vamos analisar o caso da substância HCl à luz dessas regras empíricas:

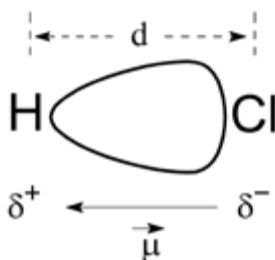
$$\chi_{\text{H}} = 2,2 \quad \chi_{\text{Cl}} = 3,2 \Rightarrow |\Delta\chi| = |2,2 - 3,2| = 1,0 \Rightarrow$$

A ligação em HCl é prevista ser covalente, com caráter polar parcial, como realmente se verifica experimentalmente! O HCl é uma substância gasosa à temperatura e pressão ambientes, formada por unidades isoladas, cujas interações com as vizinhas ocorrem por interações intermoleculares fracas, do tipo dipolo permanente-dipolo permanente.

Como em toda regra empírica, a previsão do caráter da ligação que será formada em uma interação química é apenas uma generalização útil, mas que não pode ser considerada como absoluta, mesmo porque não existe uma linha divisória clara entre ligação iônica e covalente.

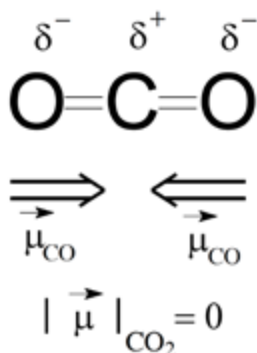
Do ponto de vista da distribuição do par eletrônico localizado entre os átomos de H e Cl, ele estará deslocado para o lado do átomo mais eletronegativo, o Cl, que adquire assim uma carga negativa parcial δ^- ($0 > \delta^- > -1$). Por outro lado, o átomo de H, por ter diminuída a densidade eletrônica ao seu redor, adquire uma carga positiva parcial δ^+ ($0 < \delta^+ < +1$). Como os centros de cargas estão separados por uma distância d (distância que separa os centros de carga dos íons), a molécula será polar. A polaridade de uma molécula é medida pelo seu momento de dipolo elétrico, uma grandeza vetorial representada pelo símbolo $\vec{\mu}$ que, por convenção, é representado por um vetor orientado do centro de carga negativa para o de carga positiva (na convenção mais antiga, o sentido adotado era oposto ao atual). O módulo de $\vec{\mu}$ é dado pela expressão $|\vec{\mu}| = |\delta| d$.

A situação relacionada com a distribuição desigual da densidade eletrônica no eixo compreendido entre os átomos de H e Cl na molécula HCl, a representação em corte da nuvem eletrônica compartilhada pelos dois átomos e das grandezas físicas associadas são mostradas no esquema que se segue.



Representação em corte da nuvem eletrônica da molécula de HCl, com as cargas parciais formadas devido à diferença das eletronegatividades de H e Cl

A polaridade de uma molécula é uma propriedade importante, que por vezes influi fortemente em suas propriedades. Pelo que foi visto no exemplo anterior, sempre que uma ligação envolver dois átomos diferentes, que necessariamente têm eletronegatividades diferentes, a ligação resultante será polar. No entanto, nem sempre uma molécula que possui ligações polares tem um momento de dipolo elétrico total resultante, μ_r , diferente de zero. A outra condição a ser considerada para que a molécula seja polar é sua geometria. Esse assunto é mais facilmente abordado usando o exemplo da molécula linear CO_2 , que tem duas ligações duplas $\text{C}=\text{O}$. Como as eletronegatividades de C e O são iguais a 2,6 e 3,4, respectivamente, cada ligação será polar, com os átomos de O sendo os centros de cargas parciais negativas δ^- e o átomo de carbono o centro de carga parcial positiva δ^+ . Os vetores $\vec{\mu}$ associados a cada ligação $\text{C}=\text{O}$ da molécula são representados no esquema que se segue.



Distribuição dos centros de carga e dipolos elétricos das ligações C – O na molécula de CO_2

Cada ligação polar CO dá origem a um vetor de momento de dipolo, cada um deles com sentido oposto ao do outro, resultando num momento de dipolo total nulo para a molécula. Embora cada ligação CO da molécula seja polar, sua geometria faz com que a molécula como um todo seja apolar!

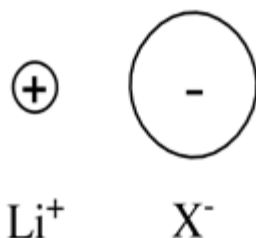
36.2. Caráter covalente em ligações iônicas

Para ilustrar o caso do aparecimento gradativo de caráter covalente em ligações primordialmente iônicas, vamos considerar a série de haletos de Li^+ : LiF , LiCl , LiBr e LiI e seus pontos de fusão, iguais a 870, 613, 546 e 446°C, respectivamente. Uma pergunta que surge de imediato é: por que o pontos de fusão diminuam ao se ir de LiF para LiI , se é suposto que em todos esses compostos estão envolvidos, em princípio, em interações puramente eletrostáticas entre o cátion Li^+ e os ânions $\text{X}^- = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- e I^- ?

Se nesses compostos a interação eletrostática realmente ocorresse entre pontos de cargas positivos e negativos, que não ocupam lugar no espaço, não se esperaria a variação observada. No entanto, é óbvio que cátions e ânions não são pontos de cargas elétricas, mas ocupam lugar no espaço, isto é, têm dimensões finitas e diferentes de zero!

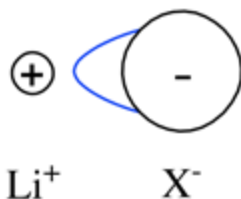
Consideremos agora que cátions e ânions ocupam volume no espaço, e que um cátion geralmente tem raio menor que um ânion formado por elementos próximos na tabela periódica, podemos representar a interação puramente

eletrostática inicialmente suposta predominante entre duas esferas rígidas de cargas opostas que compõem o retículo do sólido iônico de $\text{Li}^+ \text{X}^-$, com os centros de cargas localizados nos centros das esferas, como mostrado no esquema que se segue.



Representação da posição média dos centros de carga de Li^+ e Cl^- , coincidentes com as posições dos núcleos

Como o raio de Li^+ (90 pm) é pequeno (compare com os raios de F^- , Cl^- , Br^- , I^- , iguais a 119, 167, 182 e 206 pm, respectivamente), sua densidade de carga por unidade de área, representada pela relação carga/raio, é elevada. Em razão dessa densidade de carga elevada, o cátion Li^+ tem elevada capacidade de polarizar um ânion grande que lhe seja vizinho, em que polarizar significa deslocar a densidade da nuvem eletrônica do ânion vizinho na estrutura cristalina em direção do cátion. Como consequência da polarização da nuvem eletrônica do ânion X^- pelo cátion Li^+ , agora há uma concentração de densidade eletrônica na direção do eixo $\text{Li}^+ - \text{X}^-$, que não existiria se as esferas de cargas fossem rígidas! Essa localização de densidade eletrônica entre dois íons vizinhos, que inicialmente supõe-se interagirem unicamente através de atração eletrostática não direcional (onidirecional), significa conferir algum grau de covalência à ligação inicialmente suposta ser puramente iônica. Essa situação é representada no esquema que se segue, onde em preto se representa a situação original, na qual a interação é considerada inicialmente ser de natureza inteiramente eletrostática entre esferas rígidas de carga, e em azul é representada a polarização provocada pelo cátion sobre a nuvem eletrônica do ânion.



Representação do efeito de polarização da nuvem eletrônica de X^- pelo cátion Li^+

Obviamente, espera-se que o efeito de polarização da nuvem eletrônica do ânion pelo cátion seja tanto maior quanto maior for o raio da nuvem eletrônica do ânion, pois à medida que o tamanho da nuvem eletrônica do ânion aumenta, ela se torna mais facilmente deformável pelo cátion. Assim, espera-se que o caráter covalente da ligação $\text{Li} - \text{X}$ cresça ao se ir de F^- para I^- (raios iguais a 119 e 206 pm, respectivamente). O aumento do caráter covalente da interação $\text{Li}^+ \text{X}^-$, significa que se fortalece a interação entre íons adjacentes no retículo tridimensional às custas do enfraquecimento das interações do retículo como um todo. Com tal enfraquecimento, torna-se mais fácil romper as interações existentes no retículo como um todo, o que resulta na diminuição do ponto de fusão dos sólidos ao se ir de LiF para LiI , como observado experimentalmente.

36.3. Caráter covalente em ligações inicialmente metálicas

Um dos exemplos mais característicos desse comportamento é observado no elemento estanho. Além de ser usado em soldas até hoje, antigamente era também utilizado na fabricação de tubos de órgãos de igrejas e botões de uniformes militares.

À temperatura ambiente ao redor de 20°C e um pouco mais elevada, o estanho tem propriedades tipicamente metálicas, sendo maleável, dúctil e um bom condutor térmico e elétrico, com um ponto de fusão de 232°C . Essa forma de estanho é conhecida como estanho β .

Em temperaturas abaixo de $13,2^\circ\text{C}$ o estanho se apresenta na forma de um pó cinzento, que não conduz corrente elétrica. Essa forma é conhecida como estanho α .

O que faz com que substâncias formadas pelo mesmo elemento apresentem propriedades tão diferentes? A resposta está nos tipos de ligações e estruturas existentes nas duas formas apresentadas pelo elemento em suas substâncias. Os dados experimentais sobre a forma β do estanho indicam que ela tem uma estrutura metálica cúbica, o que explica suas propriedades de maleabilidade, ductilidade e condutividade elétrica e térmica elevada.

Por outro lado, os dados experimentais sobre a forma α do estanho, que se forma em temperaturas abaixo de $13,2^{\circ}\text{C}$, mostram que ela apresenta uma estrutura covalente estendida semelhante à do diamante, com um átomo de estanho se ligando covalentemente e tetraedricamente a quatro outros átomos vizinhos na estrutura. Nessa estrutura, os quatro elétrons da camada de valência do estanho são utilizados para formar ligações com os átomos vizinhos, não sobrando elétrons para conduzir corrente elétrica. Por isso, nessa estrutura o estanho não é condutor de eletricidade. Em decorrência da mudança de estrutura, o estanho perde também a propriedade da ductilidade e maleabilidade, típica dos metais.

Sobre as mudanças de fases observadas para o estanho em função da temperatura e as diferenças de propriedades associadas, há diversos registros. Um deles, a assim denominada “peste do estanho”, foi observado ao longo da Idade Média, quando tubos de órgãos de igrejas construídos com estanho se deterioravam em invernos muito longos e rigorosos! O processo se inicia lentamente, mas uma vez iniciado a transformação se acelera.

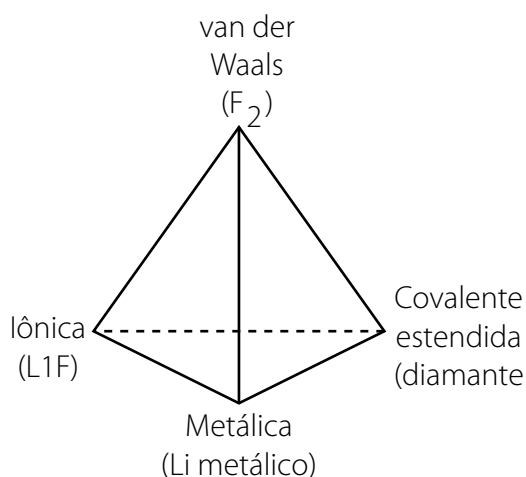
O outro registro, sem comprovação histórica, foi a de que a derrota de Napoleão na Rússia teria sido em parte acarretada pelo fato dos uniformes dos soldados terem botões de estanho. Segundo esses registros, devido às baixas temperaturas reinantes na Rússia, o estanho presente nos botões teria mudado da estrutura metálica (forma β) para a forma covalente (forma α), fazendo com que os botões dos uniformes dos soldados se pulverizassem, expondo-os ao intenso frio reinante. Tal assunto é abordado no livro de divulgação científica traduzido como *Os botões de Napoleão: as 17 moléculas que mudaram a história*, de autoria de Penny Le Couteur e Jay Burreson (2006). Recomenda-se a leitura aos interessados.

Há outros tipos de ligações intermediárias que não serão aqui abordadas, por limitações de espaço e tempo.

36.4. Considerações finais sobre tipos de ligações químicas em fase sólida

Os tipos de ligações químicas existentes em fase sólida são convenientemente representados pelo Tetraedro de Ligações, proposto por Michael Laing (1993).

O Tetraedro de Ligações, no qual em cada vértice é colocado um tipo de ligação idealizada e a substância que mais aproxima dessa descrição, é apresentado a seguir.



Tetraedros de Ligações Químicas existentes em substâncias no estado sólido.
Fonte: Elaborado pelos autores com base no texto de Laing (1993)

Nas arestas do tetraedro são colocadas as substâncias em que atuam dois tipos de ligação, sendo as porcentagens de contribuição de cada tipo de ligação para a estabilidade total da substância representadas pela localização em que cada substância é colocada ao longo da aresta.

Nos textos anteriores foram abordados alguns dos casos possíveis de substâncias estabilizadas por ligações intermediárias, a saber: metálica – covalente estendida (caso do estanho); van der Waals – iônica (caso de HCl); iônica – van der Waals (caso dos haletos de lítio). Outras situações são possíveis, inclusive casos em que há contribuições de até três tipos de ligações envolvidas na estabilização de uma dada substância. Nesse caso, um sistema desse tipo seria representado por um ponto localizado na face do tetraedro formada pelos três vértices significando os tipos de ligações extremas envolvidas.

O cálculo das contribuições de cada tipo de ligação para a estabilidade de uma dada substância não é um assunto trivial, e às vezes até impossível de ser realizado na prática. De qualquer modo, a maior utilidade do Tetraedro de Ligações é apresentar um quadro qualitativo geral sobre o assunto, cujo principal mérito é resolver a ambiguidade existente no caso de espécies químicas formadas por interações covalentes, diferenciando claramente as que existem como entidades isoladas estáveis, como o I_2 e CH_4 , das que formam retículos covalentes estendidos, como o caso do diamante.

Uma consideração final sobre o assunto é a de que atualmente há uma tendência crescente de se descrever as propriedades das substâncias sólidas em termos do tipo de estrutura formada em cada caso, e não do tipo de ligação existente entre as unidades que as formam.

Como exemplo dessa descrição das propriedades em termos da estrutura, pode-se citar o caso das substâncias MgO, diamante e tungstênio metálico, cujos pontos de fusão são iguais a 2802°C, 3547°C e 3407°C, respectivamente. Quanto ao tipo de ligação existente entre as entidades que formam cada uma dessas substâncias, MgO tem sua estrutura formada por ligação iônica, diamante por ligação covalente estendida e tungstênio por ligação metálica.

O que essas três substâncias têm em comum é que todas apresentam estruturas tridimensionais infinitas, e é essa estrutura que enormemente as estabiliza, embora as entidades que ocupam os pontos dos retículos sejam diferentes em cada caso, como especificado a seguir:

a) na substância MgO os pontos reticulares são ocupados alternadamente por íons Mg^{2+} e O^{2-} , e a estrutura é estabilizada por interações eletrostáticas;

b) na substância diamante os pontos reticulares são ocupados por átomos de carbono tetraédrico, hibridação sp^3 , sendo cada átomo de carbono ligado covalentemente a quatro outros átomos vizinhos na estrutura e;

c) na substância tungstênio metálico os pontos reticulares são ocupados por átomos de tungstênio, com seus “caroços” formando um retículo por empacotamento de esferas iguais, e os elétrons de suas camadas de valência formando uma nuvem eletrônica deslocalizada, compartilhada por todos os átomos que formam o retículo.

Assim, os altos pontos de fusão dessas substâncias estão associados às estruturas tridimensionais infinitas formadas por todas elas, e não especificamente aos tipos de ligações químicas existentes entre as unidades que as formam.

Os interessados podem encontrar material sobre o assunto em Jensen (1998).

Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Bookman, 2001.

JENSEN, W. B. Logic, History, and the Chemistry Textbook. *Journal of Chemical Education*, v.75, n.7, p.817-828, 1998.

KOTZ, J. C.; TREACHEL, P. M.; WEAVER, G. C. *Química Geral e reações químicas*. v.1. São Paulo: Cengage Learning, 2010. (Trad. da 6.ed. estadunidense).

KUHN, T. S. *A estrutura das revoluções científicas*. 7.ed. São Paulo: Perspectiva, 2002.

LAING, M. A Tetrahedron of Bonding. *Education in Chemistry*, v.30, p.160-163, 1993.

LE COUTEUR, P.; BURRESSON, J. *Os botões de Napoleão: as 17 moléculas que mudaram a história*. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2006.

LIDE, D. R. (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics*. 89.ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.

LOPES, A. R. C.; MORTIMER, E. F.; ROCHA-FILHO, R. C. (Orgs.). *Cadernos temáticos de Química nova na escola*. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2001. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/04/>>. Acesso em: 18 abr. 2011.

MORTIMER, E. F.; HORTA MACHADO, A. H. *Química para o ensino médio*. São Paulo: Scipicione, 2008.

PERUZZO, T. M.; CANTO, E. *Química na abordagem do cotidiano*. v.1. 4. ed. São Paulo: Moderna, 2006.

QUEIROZ, S. L.; BATISTA, A. A. Funções biológicas do óxido nítrico. *Química Nova*, São Paulo, v.22, n.4, p.584-590, 1999. Disponível em: <[http://quimica-nova.sbq.org.br/qn/qnol/1999/vol22n4/v22_n4_%20\(16\).pdf](http://quimica-nova.sbq.org.br/qn/qnol/1999/vol22n4/v22_n4_%20(16).pdf)>. Acesso em: 15 abr. 2011.

TOMA, H. E. Ligação química: abordagem clássica ou quântica. *Química Nova Na Escola*, São Paulo, n.6, p.8-12, nov. 1997. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc06/conceito.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2011.

[Ir para o sumário](#)

[Vídeo com audiodescrição](#)

Parte VII

Energia elétrica e reações químicas

MAURICIO CESAR PALMIERI

Doutor em Biotecnologia. Orientador educacional *on-line* da Fundação para o Desenvolvimento da Unesp, São Paulo

ANA MARIA PIRES

Doutora em Química. Professora assistente doutora do Departamento de Física, Química e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Unesp, Presidente Prudente

SILVANIA LANFREDI

Doutora em Química. Professora assistente doutora do Departamento de Física, Química e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Unesp, Presidente Prudente

Introdução

Quando falamos sobre reações de oxirredução, estamos considerando uma classe muito importante de reações químicas com aplicações em diversas áreas, como a alimentícia, galvanoplastia, medicina, além de constituírem atualmente uma importante fonte de energia na forma de pilhas e baterias. São reações em que estão envolvidas transferências de elétrons entre espécies químicas. As espécies que perdem elétrons sofrem reações de oxidação enquanto que as espécies que ganham elétrons sofrem reações de redução. Nesses processos, as reações de oxidação e redução ocorrem simultaneamente e por isso são chamadas de oxirredução.

Quando uma reação de oxirredução ocorre espontaneamente, a energia liberada é utilizada para executar trabalho elétrico. As células voltaicas ou galvânicas são tipos de aparelhos ou dispositivos onde esse trabalho elétrico é produzido espontaneamente a partir da transferência de elétrons através de um circuito externo. Neste caso, os elétrons fluem do anodo para o catodo, conseqüentemente, o anodo é negativo e o catodo é positivo. Os elétrons não conseguem fluir através da solução, eles têm que ser transportados por um fio externo.

A força eletromotriz ou potencial da pilha de uma célula voltaica depende das chamadas semicélulas, ou seja, das reações do catodo e do anodo envolvidos no processo. Se todas as combinações possíveis de catodo/anodo fossem feitas, os potenciais-padrão da célula poderiam ser tabelados. No entanto,

é mais conveniente que se atribua um potencial-padrão para cada semicélula individual, que pode ser utilizado posteriormente para a determinação do potencial de redução da célula.

Uma das aplicações das reações eletroquímicas que tem atualmente uma importância significativa para a nossa sociedade é a geração de energia elétrica por meio de pilhas e baterias. Apesar de utilizarmos os termos pilhas e baterias indistintamente no dia a dia, podemos definir uma pilha como um dispositivo constituído unicamente de dois eletrodos e um eletrólito, organizados de forma a produzir energia elétrica.

Outro processo que envolve reações de transferência de elétrons é a eletrólise. Trata-se de um processo eletroquímico não espontâneo, ou seja, a presença de corrente elétrica fará com que ocorra as reações químicas de oxirredução nos eletrodos. Durante o processo de eletrólise, os íons irão migrar para os eletrodos onde participarão das reações redox. As reações não espontâneas necessitam de uma corrente externa para fazer com que a elas ocorram. Na célula eletrolítica os elétrons são forçados a fluir do anodo para o catodo.

Além das pilhas, baterias e da eletrólise, outro processo que está associado a reações de oxirredução é a corrosão. O estudo desse processo é importante do ponto de vista industrial e ambiental, uma vez que afeta a durabilidade das estruturas e peças metálicas (ou não), construções e monumentos, entre outros.

[Vídeo com audiodescrição](#)

Capítulo 37

Reações de oxirredução (redox): a Química e a eletricidade

Quando falamos sobre reações de oxirredução estamos considerando uma classe muito importante de reações químicas com aplicações em diversas áreas. Podemos encontrar exemplos de reações de oxirredução na metalurgia (reações de corrosão e de eletrodeposição), na Bioquímica (processos de degradação de nutrientes para geração de energia no metabolismo de organismos quimiolitotróficos), na aplicação de pilhas, baterias, e outras fontes de energia, em reações de combustão, escurecimento de alguns alimentos (banana, batata) e muitos outros exemplos do nosso cotidiano.

Em termos gerais, essas reações de oxirredução envolvem a transferência de elétrons entre espécies químicas. Dessa forma, podemos ter reações químicas espontâneas que produzem eletricidade e o uso de eletricidade para forçar reações químicas não espontâneas a acontecerem.

Essas reações são estudadas pelo ramo da química chamado de Eletroquímica.

37.1. Reações de oxirredução são uma combinação de uma reação de oxidação e uma reação de redução

No sentido químico original, uma oxidação se referia a uma reação com o oxigênio em que este é incorporado à espécie química. Um exemplo desse conceito que foi observado empiricamente são os processos de corrosão, em que a oxidação de um metal, como o ferro, produz o seu óxido.

Por outro lado, uma redução originalmente era considerada uma reação de extração de um metal a partir do seu óxido pela reação com hidrogênio, carvão ou monóxido de carbono. Atualmente, o conceito de reação de oxirredução é muito mais abrangente e não está relacionado com a presença do oxigênio na reação, mas sim com a transferência de elétrons que ocorre entre as espécies envolvidas.

Como já dito anteriormente, uma reação de oxirredução é constituída de uma reação de oxidação e de uma reação de redução que ocorrem simultaneamente.

Dessa forma, em uma reação de oxidação, ocorre a *perda de elétrons* pela espécie reagente produzindo uma espécie química *oxidada*, enquanto que uma reação de redução ocorre o *ganho de elétrons* pela espécie reagente produzindo uma espécie química *reduzida*.

Em íons monoatômicos pode ser fácil definir se a reação ocorre com ganho ou perda de elétrons com base na mudança da sua carga, porém, para compostos poliatômicos essa análise pode não ser tão simples.

Para isso foi convencionado a utilização do que se chama **número de oxidação (nox)**. A variação do número de oxidação auxilia na determinação da transferência de elétrons entre as espécies de uma reação. Não se deve confundir, porém, com outro termo que é muito comum chamado de *estado de oxidação*.

O número de oxidação (nox) se refere a um número fixado de acordo com determinadas regras convencionadas (que serão citadas a seguir).

O estado de oxidação é a condição real de uma espécie com um dado número de oxidação.

Com exceção dos íons monoatômicos, o número de oxidação não reflete uma condição química real, pois supõe que os átomos em uma molécula poliatômica são íons, entretanto, este é um conceito muito útil na determinação da transferência de elétrons entre espécies.

As regras para determinação do número de oxidação de uma espécie são:

1) Cada átomo em um elemento não combinado ou substância simples apresenta número de oxidação zero. Ex.: Início da descrição: Descrição interpretativa: Ferro sólido, Molécula de iodo, Enxofre, Cobre sólido, sinal de menos, número de oxidação nox igual a zero. Descrição literal: Fe, abre parêntese, s, fecha parêntese, vírgula, I subscrito 2, vírgula, S subscrito 8, vírgula, Cu, abre parêntese, s, fecha parêntese, sinal de menos, nox, sinal de

igual a zero. Fim da descrição.

2) Para íons monoatômicos o número de oxidação é igual à carga do íon. Ex: íon

Sódio 1 mais nox igual a mais 1 (representado por: Na sobrescrito sinal de mais, nox, sinal de igual mais 1), íon ferro 3 mais nox igual a mais 3 (representado por Fe sobrescrito 3 mais, nox sinal de igual mais 3), íon magnésio 2 mais nox igual a mais 2 (representado por Mg sobrescrito 2 mais nox, sinal de igual mais 2).

3) O flúor apresenta sempre número de oxidação -1 em compostos com todos os outros elementos.

4) Cloro, Bromo e Iodo (representado por Cl, Br e I) sempre tem número de oxidação -1 em compostos, exceto quando combinados com oxigênio ou flúor.

5) O número de oxidação do hidrogênio é +1 e do oxigênio é -2 na maioria dos seus compostos.

Exceto:

Hidretos – nox do hidrogênio = -1. Ex: Hidreto de Cálcio (representado por CaH subscrito 2)

Peróxidos – nox do oxigênio = -1. Ex: Peróxido de Hidrogênio (representado por H subscrito 2, O subscrito 2).

6) A soma algébrica dos números de oxidação em um composto neutro deve ser zero.

7) A soma algébrica dos números de oxidação em um íon poliatômico deve ser sempre igual à carga do íon.

Para entendermos melhor a utilização do número de oxidação vamos considerar a seguinte situação:

O Zinco (representado por Zn) adicionado ao Zinco (representado por Zn) produz a seguinte reação espontânea:



Ir para o sumário

O número de oxidação do Zinco (representado por Zn) aumentou de 0 (regra 1, elemento simples) para Mais 2 (regra 2 – íon monoatômico).

O número de oxidação do Hidrogênio (representado por H) reduziu de +1 (regra 5, nox hidrogênio) para 0 (regra 1, substância simples).

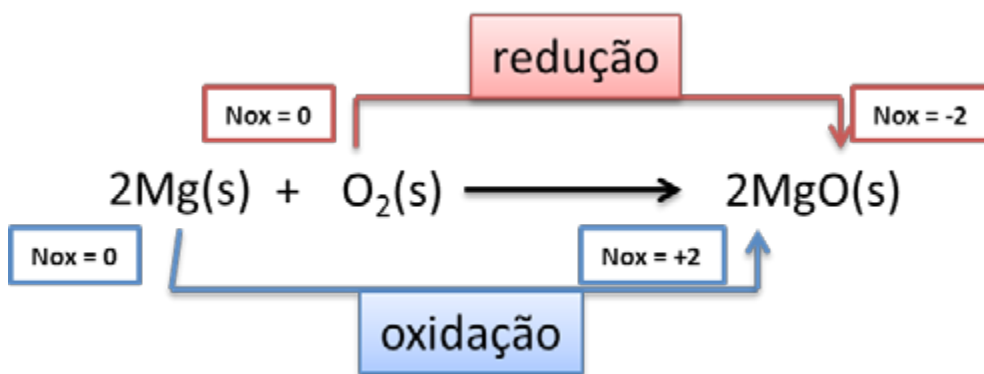
O Zinco (representado por Zn) é oxidado a Íon Zinco 2 mais (representado por: Zn sobrescrito 2 mais) enquanto o Hidrogênio (representado por: H sobrescrito mais) é reduzido a Hidrogênio (representado por: H sobrescrito mais).

O Íon Hidrogênio mais (representado por: H sobrescrito mais) faz com que o Zinco (representado por Zn) seja oxidado e é o agente de oxidação.

O Zinco (representado por Zn) faz com que o Íon Hidrogênio mais (representado por: H sobrescrito mais) seja reduzido e é o agente de redução.

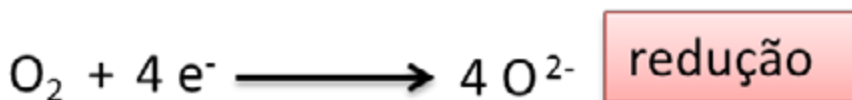
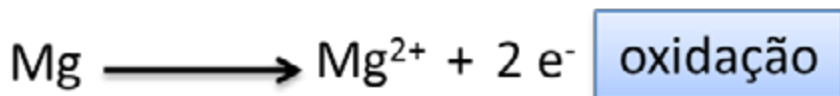
Observe que o agente de redução é oxidado e o agente de oxidação é reduzido.

A partir da *Lei da conservação de massa* sabe-se que a quantidade de cada elemento presente no início da reação deve estar presente no final. Já a *Lei da Conservação da carga* define que os elétrons não são perdidos em uma reação química. Para facilitar a forma de expressar, interpretar e balancear as reações de oxirredução é mais adequado escrevê-las como semirreações. Tomemos como exemplo a reação entre magnésio metálico e o gás oxigênio.



Reação de oxirredução entre o Magnésio e o Oxigênio

As etapas de oxidação e de redução se complementam, ou seja, na reação magnésio é oxidado, enquanto oxigênio é reduzido. Portanto, magnésio age como *agente redutor* enquanto Oxigênio (representado por: O subscrito 2). atua como *agente oxidante*. Esta reação pode então ser escrita em termos de duas semirreações, mas é importante lembrar que *nenhuma delas ocorre isoladamente*.



Semirreações de oxidação e redução para a reação do magnésio com o oxigênio

Deve-se lembrar também que o termo **redox** é uma abreviação de redução-oxidação, e frequentemente é aplicado na descrição de variadas situações.

Vídeo com audiodescrição

Capítulo 38

Células galvânicas (pilhas e baterias)

Quando uma reação de oxirredução ocorre espontaneamente, a energia liberada é utilizada para executar trabalho elétrico. As células voltaicas ou galvânicas são tipos de aparelhos ou dispositivos em que o trabalho elétrico é produzido espontaneamente a partir da transferência de elétrons através de um circuito externo.

Essas células receberam os nomes dos cientistas que estudaram e desenvolveram estes equipamentos, Luigi Galvani (1737-1798) e Alessandro Volta (1745-1827).

Um exemplo de sistema onde ocorre reação de oxirredução espontânea consiste na inserção de uma fita de Zinco (representado por Zn) em uma solução de Sulfato de Cobre (representado por CuSO_4 subscrito 4). Neste caso, o Cobre (representado por Cu) metálico é depositado no Zinco (representado por Zn) e o Zinco (representado por Zn) metálico dissolve-se formando Ion Zinco 2 mais (representado por Zn subscrito 2 mais), pois à medida que ocorre a oxidação o Zinco (representado por Zn) é convertido em (representado por Zn subscrito 2 mais, e 2 e subscrito menos). Os elétrons fluem no sentido do anodo onde eles são usados na reação de redução. Espera-se, portanto, que o eletrodo de Zinco (representado por Zn) perca massa e que o eletrodo de Cobre (representado por Cu) ganhe massa.

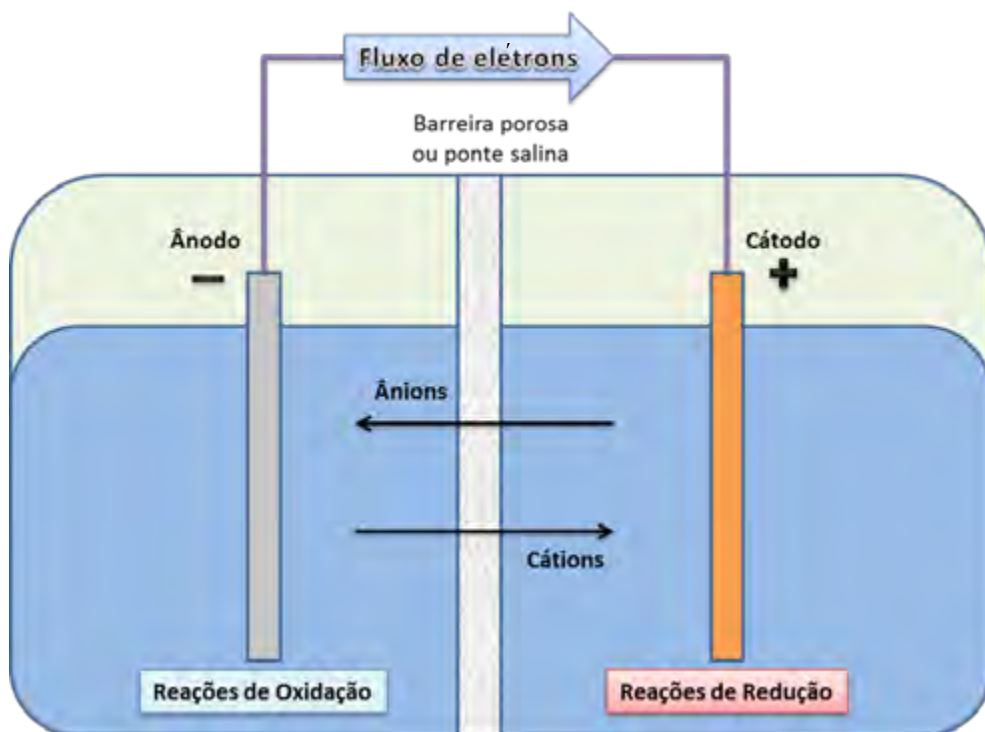
A partir dos conceitos relacionados, algumas “regras” para células voltaicas podem ser estabelecidas, a saber:

Regra 1. No anodo os elétrons são produtos (oxidação).

Regra 2. No catodo os elétrons são reagentes (redução).

Regra 3. Os elétrons não podem ser conduzidos através da água, originando a conhecida frase: “Os elétrons não podem nadar”, ou seja, sempre há um carregador de carga para a mobilidade eletrônica, seja os íons em solução, ou o fio metálico utilizado para transportar a corrente elétrica.

Considerando então uma célula voltaica espontânea, os elétrons fluem do anodo para o catodo, conseqüentemente, *o anodo é negativo e o catodo é positivo*. Os elétrons não conseguem fluir através da solução, eles têm que ser transportados por um fio externo (conforme Regra 3 e imagem a seguir).



Esquema básico de uma célula voltaica

As células galvânicas (assim como todas as eletroquímicas) podem ser representadas de acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) por meio de um diagrama de célula como no esquema abaixo:



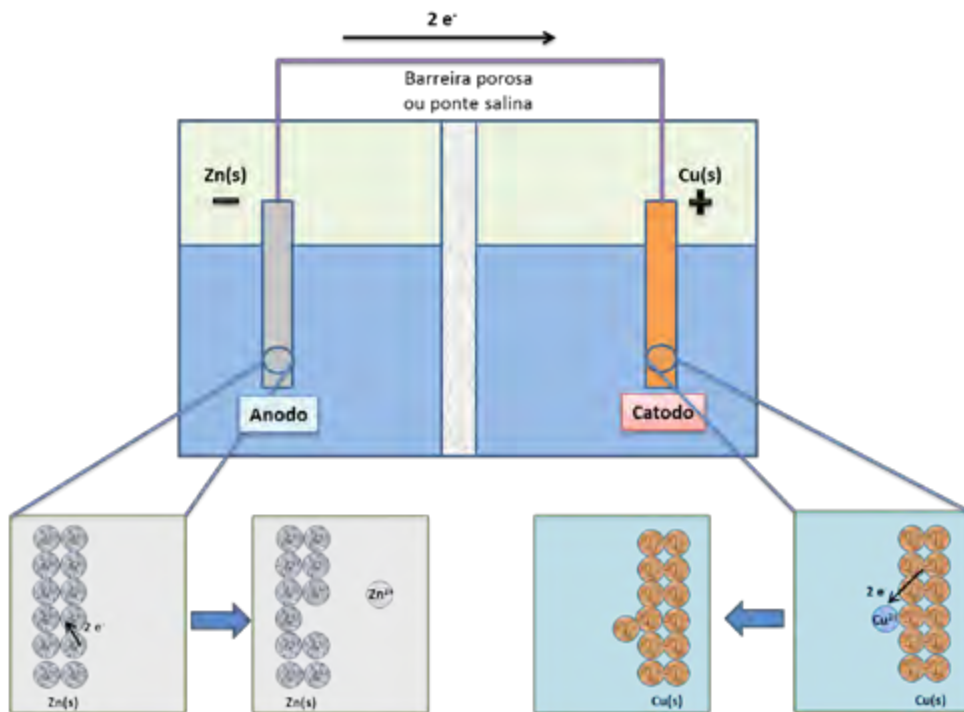
À esquerda estão representadas as reações de oxidação e à direita as reações de redução; cada barra horizontal representa uma interface de reação.

Se as duas semicélulas da célula galvânica forem unidas por um meio líquido, essa junção é representada por uma linha vertical pontilhada; se for realizada por uma ponte salina para separar as duas semicélulas, é representada por dois traços verticais (||). Entretanto, alguns sistemas eletroquímicos não obedecem a esta regra geral quando citados. Os casos mais comuns são os sistemas chumbo/óxido de chumbo (que são conhecidos comercialmente como chumbo/ácido), cádmio/óxido de níquel (conhecidos como níquel/cádmio), entre outros. Na montagem de uma célula voltaica genérica, conforme observado no esquema da última imagem, os ânions e os cátions movimentam-se através de uma barreira porosa ou ponte salina. Os cátions movimentam-se dentro do compartimento catódico para neutralizar o excesso de íons carregados negativamente. Na imagem a seguir tem-se um exemplo específico de célula, em que no catodo de cobre ocorre a seguinte reação:

Catodo: Íons Cobre 2 mais, sinal de mais, dois elétrons reduz a Cobre metálico (representado por Cu sobrescrito 2 mais, sinal de mais 2 e sobrescrito menos, seta para direita Cu), logo, o contraíon do Cobre (representado por Cu) está em excesso.

Já os ânions movimentam-se dentro do compartimento anódico para neutralizar o excesso de íons de Zinco 2 mais (representado por Zn sobrescrito 2 mais). formados pela oxidação.

Ir para o sumário



Esquema representativo de uma célula galvânica de Zn e Cu

Veja [neste link](#) uma animação sobre o funcionamento de uma célula galvânica.

Como pode ser observado na imagem anterior, o fluxo de elétrons que ocorre do anodo para o catodo é *espontâneo*. Os elétrons fluem do anodo para o catodo porque o catodo tem uma energia potencial elétrica mais baixa do que o anodo.

A diferença de potencial neste caso é a diferença no potencial elétrico e é medida em volts.

Por definição, um volt (V) é a diferença potencial necessária para conceder um joule (J) de energia por uma carga de um Coulomb (C):

A partir dessas definições, neste momento é importante estabelecer o significado de *força eletromotriz* ou *eletromotiva (fem)*.

Essa força é aquela necessária para impulsionar os elétrons através do circuito externo. Desta forma, o *potencial de célula* (O potencial da célula é representado pela letra maiúscula E e subscrito cel) é a Força eletromotriz (representado por fem) de uma célula.

Para soluções com concentração 1 Mol por Litro (representado por mol, barra, l), a 25 Gaus Celsius (condições padrão), a Força eletromotriz (representado por fem) padrão (potencial-padrão da célula) é representada por

Potencial padrão da célula (representado pela letra maiúscula E e sobrescrito sinal de grau, e subscrito cel).

38.1. Potenciais-padrão de redução (semicélula)

A Força eletromotriz (representado por fem) ou potencial da pilha de uma célula voltaica depende das chamadas *semicélulas*, ou seja, das reações do catodo e do anodo envolvidos no processo. Se todas as combinações possíveis de catodo/anodo fossem feitas, os potenciais-padrão da célula poderiam ser tabelados. No entanto, é mais conveniente que se atribua um potencial-padrão para cada *semicélula* individual, que pode ser utilizado posteriormente para a determinação de

Potencial-padrão da célula (representado pela letra maiúscula E e sobrescrito sinal de grau, e subscrito cel).

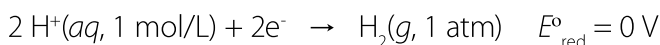
Tecnicamente falando, o potencial da célula é a diferença entre dois potenciais de eletrodos, um associado ao catodo e o outro ao anodo. O potencial associado a cada eletrodo é escolhido como o potencial para a redução que ocorre naquele eletrodo, meramente por convenção. Assim, nas tabelas de potenciais-padrão do eletrodo têm-se valores associados às reações de redução, e, portanto, são denominados de potenciais-padrão de redução (O potencial padrão de redução (representado pela letra maiúscula E e sobrescrito sinal de grau, e subscrito red)). A partir dessas definições, podemos estabelecer que o potencial da célula (Potencial-padrão da célula (representado pela letra maiúscula E e sobrescrito sinal de grau, e subscrito cel)) é obtido pela diferença entre o potencial-padrão da reação no catodo (O potencial padrão de redução (representado pela letra maiúscula E e sobrescrito sinal de grau, e subscrito red)) e o potencial-padrão de redução da reação no anodo (O potencial padrão de redução (representado pela letra maiúscula E e sobrescrito sinal de grau, e subscrito red) anodo):

$$E^{\circ}_{\text{cel}} = E^{\circ}_{\text{red}}(\text{catodo}) - E^{\circ}_{\text{red}}(\text{anodo})$$

Lembrando que toda célula voltaica é composta por duas *semicélulas*, e não se pode medir diretamente o potencial-padrão de redução de uma das

semicélulas. Por outro lado, se utilizarmos o artifício de considerar uma semirreação como sendo referência, todos os potenciais-padrões de redução de outras semirreações poderão ser estimados relativamente a esta semicélula.

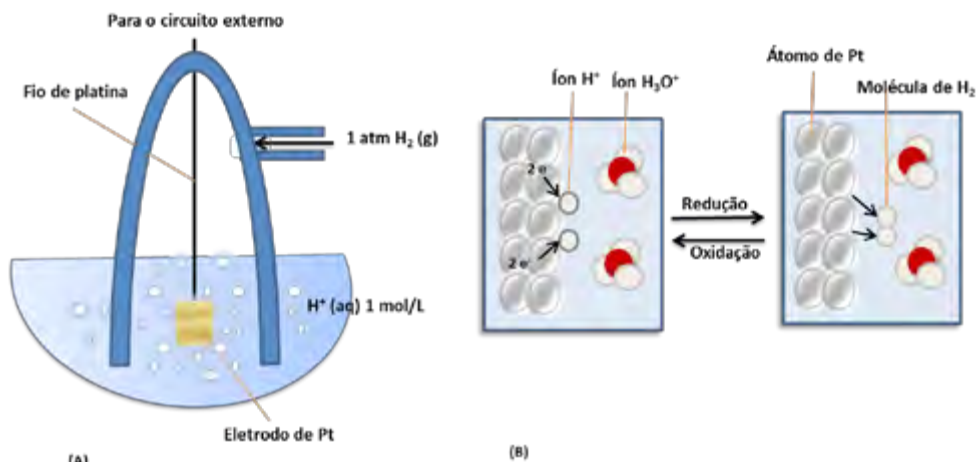
Novamente por convenção, a semirreação escolhida para atuar como referência é a redução de $\text{H}^+(\text{aq})$ a $\text{H}_2(\text{g})$, sob condições padronizadas. Neste caso, atribui-se que nessas especificações o potencial-padrão desta semirreação de redução é exatamente 0 V (zero volts).



O eletrodo que foi desenvolvido para produzir essa semirreação é denominado *eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH)*.

Um esquema ilustrativo do eletrodo-padrão de hidrogênio está representado a seguir. Basicamente ele possui um fio de platina (Platina (representado por Pt)) conectado a uma lâmina também de Pt recoberta com platina finamente dividida, o que aumenta sua área superficial, e atua como uma superfície inerte para que a reação ocorra de modo mais eficiente. Todo o eletrodo de Platina (representado por Pt) fica confinado em um tubo de vidro de forma que o Hidrogênio gasoso (representado por H subscrito 2, abre parêntese, g, fecha parêntese). a 1 Uma atmosfera (representado por atm). (condições padrão) seja borbulhado sobre a platina, assim como a solução contendo Íon Hidrogênio mais aquoso (representado por H sobrescrito mais, abre parêntese, aq, fecha parêntese), também sob condições padrão (1 mol por Litro (representado por 1 mol, barra L)).

Ir para o sumário

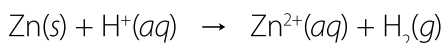


Desenho esquemático de um eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH) utilizado como eletrodo de referência.
 (a) Um EPH é constituído de um eletrodode Pt em contato com $H_2(g)$ a 1 atm de pressão e solução ácida com $[H^+] = 1 \text{ mol/L}$. (b) Representação molecular dos processos que ocorrem no EPH

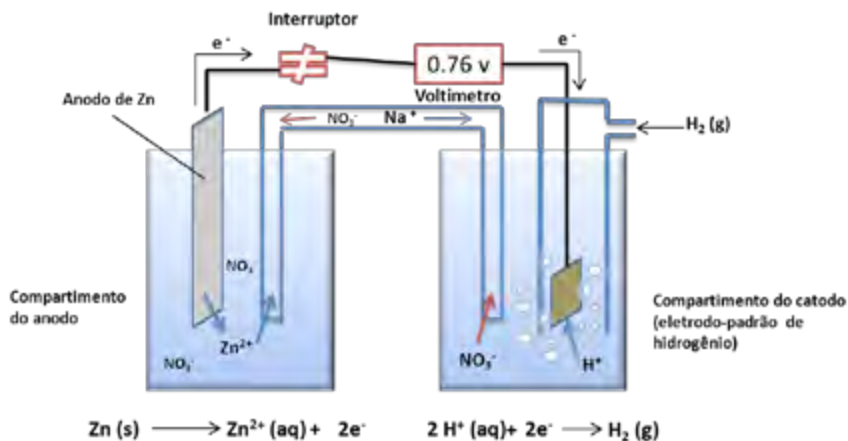
Quando o Eletrodo-padrão de Hidrogênio (representado por EPH) é o catodo de uma célula, cada um dos dois íons Hidrogênio mais (representado por H sobrescrito mais) recebe um elétron do eletrodo de Platina (representado por Pt) e são reduzidos a átomos de Hidrogênio (representado por H), os quais se ligam para formar Hidrogênio gasoso (representado por H subscrito 2). Quando o Eletrodo-padrão de hidrogênio (representado por EPH) é o anodo de uma célula, ocorre o processo inverso: uma molécula de Hidrogênio gasoso (representado por H subscrito 2) na superfície do eletrodo cede dois elétrons e é oxidada a Ion Hidrogênio mais (representado por H sobrescrito mais). Os íons Ion Hidrogênio mais (representado por H sobrescrito mais) em solução são hidratados formando os íons Ion Hidrogênio mais (representado por H sobrescrito mais).

Veja [neste link](#) um vídeo sobre o funcionamento de um eletrodo-padrão de hidrogênio.

Como exemplo, podemos demonstrar como é utilizado o Eletrodo-padrão de hidrogênio (representado por EPH) para a estimativa do potencial-padrão de redução de um eletrodo-padrão de Ion Zinco 2 mais barra vertical, Zinco metálico (representado por Zn sobrescrito2 mais, barra Zn), cujo esquema de montagem da célula voltaica correspondente está representado na próxima ilustração, ou seja, da reação que ocorre espontaneamente que é a oxidação de Zinco (representado por Zn) e redução de Ions Hidrogênio mais (representado por H sobrescrito mais).



Ir para o sumário



Célula voltaica para medida do potencial-padrão de redução do eletrodo de zinco utilizando um EPH

Neste caso, o anodo é eletrodo de ions Zinco 2 mais, Zinco metálico. (representado por Zn sobcrito 2 mais, barra, Zn)., o catodo é o Eletrodo-padrão de Hidrogênio (representado por EPH), e a voltagem da célula medida experimentalmente é de Mais 0,76 Volts (representado por V). Sabendo que

Início da descrição: Descrição interpretativa: Potencial-padrão da célula é igual ao potencial-padrão de redução do catodo menos o potencial-padrão de redução do anodo. Descrição literal: Letra maiúscula E sobcrito sinal de grau, e subcrito red, abre parêntese, catodo, fecha parêntese, sinal de menos, letra maiúscula E sobcrito sinal de grau, e subcrito red, abre parêntese, anodo, fecha parêntese. Fim da descrição.

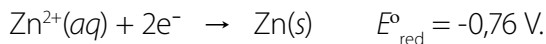
podemos substituir os valores:

0,76 Volt: sinal de igual a zero volt menos o potencial-padrão de redução do anodo.

Consequentemente,

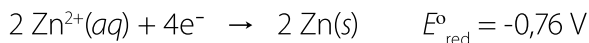
O potencial-padrão de redução do anodo é igual a menos 0,76 volts.

Desta forma, um potencial-padrão de redução de Menos 0,76 Volts (representado por V) pode ser atribuído à redução de ions Zinco 2 mais a Zinco metálico (representado por Zn sobcrito 2 mais a Zn).



Uma vez que o Potencial-padrão de redução igual a menos 76 volts (representado pela letra maiúscula E sobcrito sinal de grau, e subcrito red, sinal de igual, menos 0,76V), concluímos que a *redução* do ions Zinco 2 mais (representado por Zn sobcrito 2 mais). na presença do Eletrodo-padrão de Hidrogênio (representado por EPH). não é espontânea. Já a *oxidação* do Zinco metálico (representado por Zn). com o Eletrodo-padrão de Hidrogênio (representado por EPH). é espontânea.

Como o potencial elétrico mede a energia potencial por carga elétrica, os potenciais-padrão de redução são propriedades intensivas. Assim, a variação do coeficiente estequiométrico não afeta o Potencial-padrão de redução (representado pela letra maiúscula E sobcrito sinal de grau, e subcrito red). Portanto,



Na tabela a seguir, têm-se os potenciais-padrão de redução de uma série de semirreações, todas em meio aquoso, medidos a 25 Graus Celsius.

TABELA 20.1 Potenciais-padrão de redução em água a 25 °C

Potencial(V)	Semirreação de redução
+2,87	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{F}^{-}(\text{aq})$
+1,51	$\text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 8\text{H}^{+}(\text{aq}) + 5\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1,36	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$
+1,33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^{+}(\text{aq}) + 6\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1,23	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 4\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1,06	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{Br}^{-}(\text{aq})$
+0,96	$\text{NO}_3^{-}(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-} \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+0,80	$\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$
+0,77	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
+0,68	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$
+0,59	$\text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e}^{-} \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^{-}(\text{aq})$
+0,54	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{I}^{-}(\text{aq})$
+0,40	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^{-} \longrightarrow 4\text{OH}^{-}(\text{aq})$
+0,34	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$
0	$2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$
-0,28	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$
-0,44	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$
-0,76	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$
-0,83	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$
-1,66	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$
-2,71	$\text{Na}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$
-3,05	$\text{Li}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$

Fonte: Brown; Lemay; Burstein (2005)

Resumindo:

- As reações com $E^{\circ}_{\text{red}} > 0$ (valores positivos) são **reduções espontâneas** em relação ao EPH.
- As reações com $E^{\circ}_{\text{red}} < 0$ (valores negativos) são **oxidações espontâneas** em relação ao EPH.
- Quanto maior a diferença entre os valores de E°_{red} , maior é o E°_{cel} .
- Em uma célula (espontânea) voltaica (galvânica) o E°_{red} (catodo) é mais positivo do que E°_{red} (anodo).

38.2. Agentes oxidantes e redutores

A partir dos valores tabelados de potenciais-padrão de redução (Tabela 1) é possível estabelecer uma série de generalizações que auxiliam na interpretação de reações em ambiente aquoso:

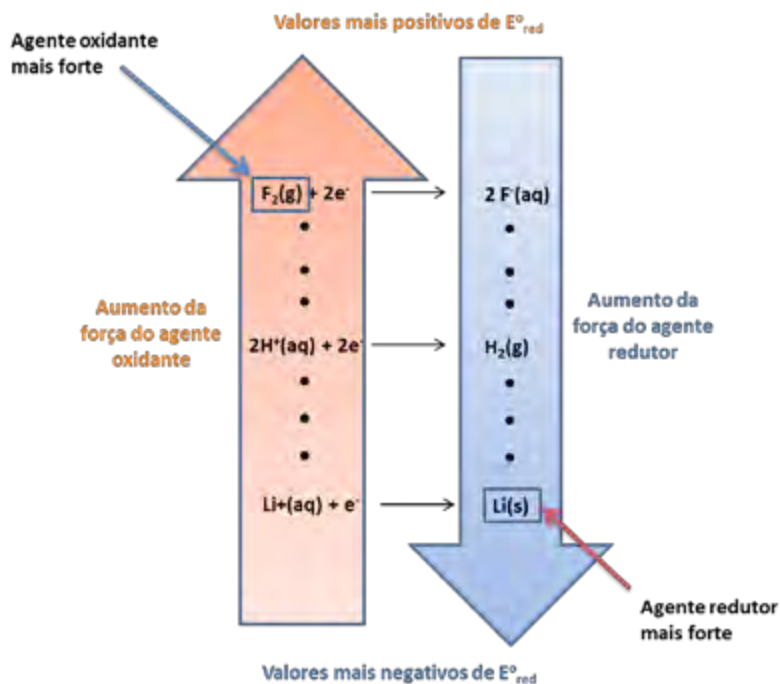
- Quanto mais positivo o Potencial-padrão de redução (representado pela letra maiúscula E sobrescrito sinal de grau, e subscrito red), mais forte é o agente oxidante à esquerda.
- Quanto mais negativo o Imagem Potencial-padrão de redução (representado pela letra maiúscula E sobrescrito sinal de grau, e subscrito red), mais forte é o agente redutor à direita.
- Uma espécie na parte esquerda superior da tabela de potenciais-padrão de redução oxidará espontaneamente uma espécie que está na parte direita inferior da tabela.

Na imagem a seguir, está sistematizado esse comportamento, chamando a atenção para os casos extremos e intermediários que facilitam a classificação do comportamento dos eletrodos considerados.

Por exemplo, de acordo com o esquema, o Fluor gasoso (representado por F subscrito 2) oxidará o Hidrogênio gasoso (representado por H subscrito 2) ou o Lítio (representado por Li); o Íon Níquel 2 mais (representado por Ni sobrescrito 2 mais) oxidará o Alumínio metálico sólido (representado por Al, abre parêntese, s, fecha parêntese).

Quanto mais positivo o Potencial-padrão de redução (representado pela letra maiúscula E sobrescrito sinal de grau, e subscrito red), maior a força oxidante das espécies à esquerda; por outro lado, quanto mais negativo o Potencial-padrão de redução (representado pela letra maiúscula E sobrescrito sinal de grau, e subscrito red), as espécies à direita têm sua força redutora aumentada.

Ir para o sumário



Os potenciais-padrão de redução (E°_{red}), listados na Tabela 1 estão diretamente relacionados ao comportamento oxidante ou redutor de substâncias. Assim, espécies do lado esquerdo das semirreações podem atuar como agentes oxidantes, e as que estão à direita, agentes redutores

Vídeo com audiodescrição

Capítulo 39

Espontaneidade de reações redox

Para avaliarmos a espontaneidade de uma reação de oxirredução devemos considerar que em uma célula (espontânea) voltaica (galvânica) o Potencial-padrão de redução (representado pela letra maiúscula E sobrescrito sinal de grau, e subscrito red). (catodo) é mais positivo do que o Potencial-padrão de redução (representado pela letra maiúscula E sobrescrito sinal de grau, e subscrito red). (anodo), uma vez que:

- Um Potencial-padrão de redução (representado pela letra maiúscula E sobrescrito sinal de grau, e subscrito red). *positivo* indica um processo *espontâneo* (célula galvânica).
- Um Potencial-padrão de redução (representado pela letra maiúscula E sobrescrito sinal de grau, e subscrito red). *negativo* indica um processo não espontâneo.

39.1. Força eletromotriz (*fem*) e variação de energia livre

Vale à pena recordar que a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é uma medida termodinâmica da espontaneidade de um processo que ocorre a temperatura e pressão constantes. Desta forma, como a *fem*, *E*, de uma reação redox indica se a reação é espontânea, a *fem* e a variação de energia livre podem ser expressas pela seguinte equação:

$$\Delta G = -nFE$$

- ΔG é a variação da energia livre;
- n é a quantidade de matéria de elétrons transferidos;
- F é a constante de Faraday; e
- E é a Força Eletromotriz (representado por fem) da célula.

Podemos definir:

$$1F = 96.500 \text{ C/mol} = 96.500 \text{ J/V mol}$$

Já que n e F são positivos, se ΔG é maior que zero, logo E (Força Eletromotriz, fem , da célula) é menor que zero.

39.2. Efeito da concentração na força eletromotriz (fem) de uma pilha

Até aqui foi discutido como é possível calcular a Força Eletromotriz (representado por fem) de uma célula quando tanto reagentes quanto produtos estão sob condições padrão. Porém, deve-se lembrar que ao longo do funcionamento de uma célula voltaica, há o consumo dos reagentes à medida que os produtos são gerados, conduzindo a variações nas respectivas concentrações. Desta forma, a Força Eletromotriz (representado por fem) tende a cair progressivamente até o ponto máximo em que Potencial igual à zero (representada por E sinal de igual a zero), ou seja, neste momento dizemos que a pilha cessou de produzir corrente.

Logicamente, com Potencial igual à zero (representada por E sinal de igual a zero), as concentrações de reagentes e produtos param de variar, e o sistema entra em equilíbrio. Podemos então analisar o efeito na Força Eletromotriz (representada por fem) gerada sob condições não padrões e assim estimá-la usando uma equação que primeiramente foi deduzida por Walther Nernst (1864-1941), um importante químico alemão na área eletroquímica. Assim, a equação com a qual vamos trabalhar agora tem o seu nome.

39.2.1. A equação de Nernst

Se uma célula voltaica é funcional até Força Eletromotriz (representada por fem), ponto no qual o equilíbrio é alcançado, podemos escrever:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$- nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

- Delta G é a variação da energia livre;
- Delta G padrão (representado por delta G sinal de grau) é a variação da energia livre padrão;
- R é a constante dos gases ideais;
- T é a temperatura em Kelvin;
- Q é a razão entre a concentração molar de produtos sobre reagentes;
- n é a quantidade de matéria de elétrons transferidos;
- F é a constante de Faraday; e
- E é a Força Eletromotriz (representada por fem) da célula.

Isso se reordena para fornecer a equação de Nernst:

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

A equação de Nernst pode ser simplificada coletando todas as constantes juntas usando uma temperatura de 298 Kelvin (representado por K):

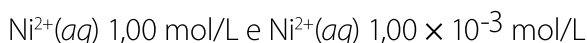
$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

(Observe a mudança do logaritmo natural para o log na base 10.)
Lembre-se que n é a quantidade de matéria de elétrons.

39.3. Pilhas de concentração

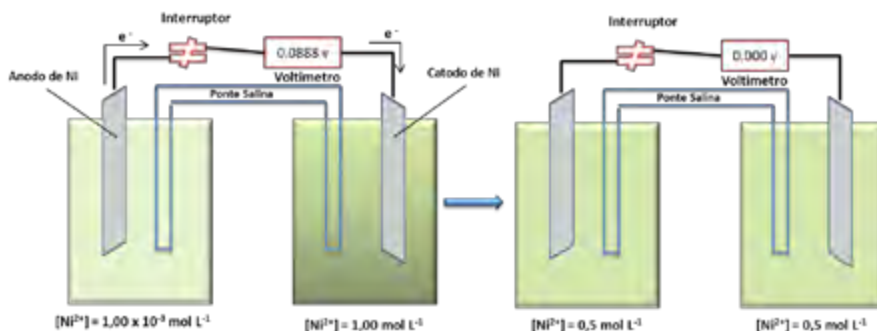
Podemos usar a equação de Nernst para produzir uma célula que tem uma Força Eletromotriz (representado por $\mathcal{E}$) baseada apenas na diferença de concentração.

Na próxima imagem temos um exemplo de pilha de concentração envolvendo soluções de Íon Níquel 2 mais aquoso (representado por Ni^{2+} sobrescrito 2 mais, abre parêntese, aq, fecha parêntese) em diferentes concentrações. Um compartimento consistirá de uma solução concentrada, enquanto o outro tem uma solução diluída.



A célula tende a igualar as concentrações do Íon Níquel 2 mais aquoso (representado por Ni^{2+} sobrescrito 2 mais, abre parêntese, aq, fecha parêntese) em cada compartimento.

A solução concentrada tem que reduzir a quantidade de Íon Níquel 2 mais aquoso (representado por Ni^{2+} sobrescrito 2 mais, abre parêntese, aq, fecha parêntese) para Níquel metálico sólido (representado por Ni , abre parêntese, s, fecha parêntese), logo, deve ser o catodo (ocorre deposição do níquel sobre o eletrodo).



Pilha de concentração baseada na reação de célula do $\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}$. Em (a), as concentrações $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ nos dois compartimentos são diferentes, e a pilha gera uma corrente elétrica. A pilha funciona até que as concentrações de $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ nos dois compartimentos tornem-se iguais, (b) no ponto em que a pilha atinge o equilíbrio e está "descarregada"

39.4. A força eletromotriz da célula e equilíbrio químico

Um sistema está em equilíbrio químico quando a variação da energia livre do sistema é igual a zero (ΔG igual a zero).

A partir da equação de Nernst, no equilíbrio e a 25 Graus Celsius (298 Kelvin (representado por K)) (Força

Eletromotriz é igual a zero volt (representado por E sinal de igual zero V); Q é igual a K_{eq} (constante de equilíbrio) :

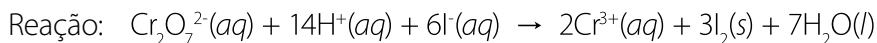
$$0 = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log K_{eq}$$

$$\log K_{eq} = \frac{nE^{\circ}}{0,0592}$$

sendo que K_{eq} corresponde à constante de equilíbrio, ou seja, a razão entre as concentrações molares dos produtos pelos reagentes *no equilíbrio*.

Como exemplo de aplicação da equação de Nernst e da sua relação com a concentração dos componentes de uma reação eletroquímica, vamos calcular a Força Eletromotriz (representado por E) a 298 Kelvin (representado por K) gerada pela célula descrita abaixo quando

Concentração de Ions Dicromato 2 menos (representado por Cr subscrito 2 O subscrito 7 sobrescrito 2 menos) = 2,0 Mols por litro (representado por mol barra L), Concentração Ions de Hidrogênio mais (representado por H sobrescrito mais) = 1,0 Mols por litro (representado por mol barra L) e [Concentração de Ions Cromo 3 mais (representado por Cr sobrescrito 3 mais)] = 1,0 x 10⁻⁵ Mols por litro (representado por mol barra L) .



Para resolver esse problema iremos utilizar a equação de Nernst para calcular a Força Eletromotriz (representado por E) :

$$E = E^{\circ} - (0,0592 \text{ V}/n) \times \log Q$$

Portanto, temos que calcular primeiro a relação das concentrações dos produtos e reagentes (Q). Vale lembrar nesse caso que são considerados apenas os componentes dissolvidos. Não se considera os componentes sólidos ou líquidos (no caso iodo sólido (representado por 1 subscrito 2), Água (representado por H₂O)).

$$\frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}[\text{I}^-]^6} = \frac{(1,0 \times 10^{-5})^2}{(2,0)(1,0)^{14}(1,0)^6} = 5,0 \times 10^{-11} \text{ Mol/L}$$

Substituindo o valor de Q na equação de Nernst, teremos:

$$E = 0,79 \text{ V} - (0,0592 \text{ V}/6) \times \log (5,0 \times 10^{-11} \text{ Mol/L}) = 0,89 \text{ V}$$

Este é um resultado esperado (qualitativamente), pois como a concentração de dicromato (reagente) é Maior que um molar (representado por E sobrescrito zero), a concentração de Ions Cromo 3mais (representado por Cr 3) (Produto) Menor que um molar (representado por sinal de menor 1 M), a Força Eletromotriz (representado por fem) é maior do que Potencial padrão (representado por E sobrescrito sinal de grau).

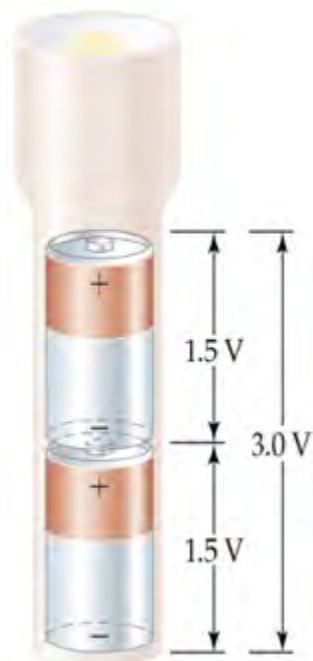
39.5. Baterias ou pilhas

Uma das aplicações das reações eletroquímicas que tem atualmente uma importância significativa para a nossa sociedade é a geração de energia elétrica por meio de pilhas e baterias. Apesar de utilizarmos os termos pilhas e baterias indistintamente no dia a dia, podemos definir uma pilha como um dispositivo constituído unicamente de dois eletrodos e um eletrólito, organizados de forma a produzir energia elétrica (Bocchi; Ferracin; Biaggio, 2000). Já uma bateria é um recipiente contendo uma fonte de força eletroquímica com uma ou mais pilhas (células voltaicas) arranjadas em série ou paralelo dependendo da necessidade de maior potencial ou corrente.

[Ir para o sumário](#)



Quando as células são conectadas em série, maiores *fems* podem ser alcançadas, conforme o exemplo da imagem a seguir:



Quando as pilhas são conectadas em série, como na maioria das lanternas, a *fem* total é a soma das *fem* individuais

Podemos classificar esses sistemas eletroquímicos como *baterias primárias* que são baterias essencialmente não recarregáveis, como, por exemplo, zinco/dióxido de manganês (também conhecida como *Leclanché*), zinco/dióxido de manganês (alcalina), zinco/óxido de prata, entre outros. Todas são produzidas hermeticamente fechadas em dimensões padronizadas.

Já as baterias secundárias podem ser recarregadas e reutilizadas centenas ou até milhares de vezes. De maneira geral, um sistema eletroquímico é considerado secundário quando é possível realizar 300 ciclos completos (carga e descarga) com um mínimo de 80_{Por cento} de sua capacidade (Bocchi, Ferracin; Biaggio, 2000).

A seguir vamos comentar alguns exemplos de pilhas e baterias.

39.5.1. Bateria de chumbo e ácido

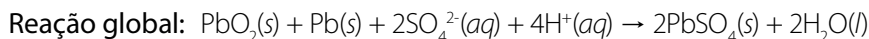
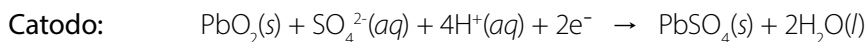
Uma bateria de carro com tensão de 12_{Volts (representado por V)} consiste de 6 pares de catodo/anodo, cada um produzindo 2_{Volts (representado por V)}. São colocados espaçadores de madeira ou fibra de vidro para evitar que os eletrodos se toquem, de acordo com o esquema da próxima imagem.

Bateria de chumbo (Pb) e ácido sulfúrico:

Catodo: Oxido de Chumbo 4 (representado por PbO subscrito 2). em uma grade de metal em ácido sulfúrico.

Anodo: Chumbo (representado por Pb).

Em termos de semirreações e reação global:

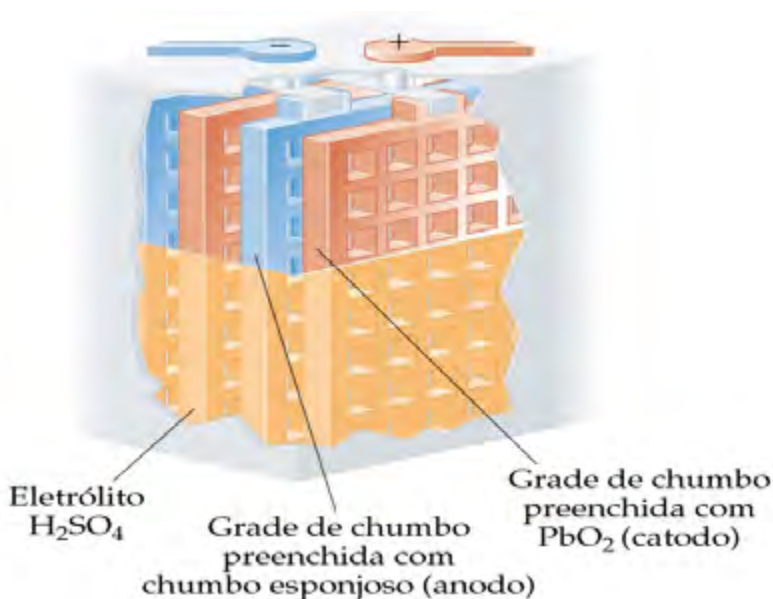


O potencial-padrão da pilha pode ser obtido a partir dos potenciais-padrão de redução listados na [tabela 1](#).

$$E_{\text{cel}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{catodo}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{anodo})$$

$$E_{\text{cel}}^{\circ} = (+1,685 \text{ V}) - (-0,356 \text{ V})$$

$$= +2,041 \text{ V}$$



Desenho esquemático mostrando o corte de uma parte de bateria automotiva de chumbo e ácido de 12 V. Cada par anodo/catodo de eletrodos produz um potencial de 2 V. Seis pares de eletrodos estão conectados em série, produzindo a voltagem necessária da bateria

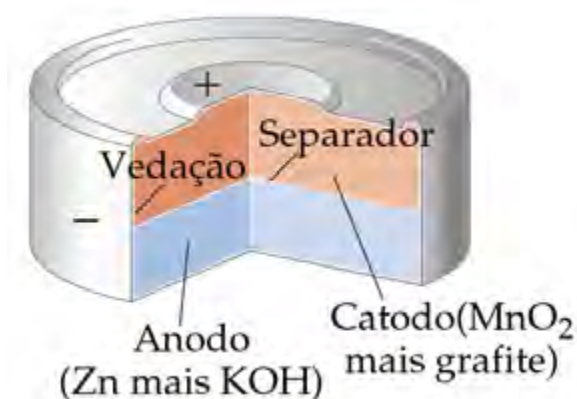
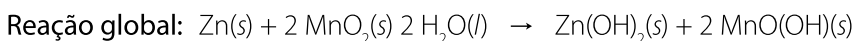
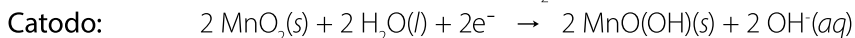
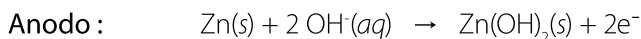
39.5.2. Pilhas alcalinas

A pilha primária (não recarregável) mais comum é a alcalina com uma produção anual de mais de 10^{10} pilhas. Nessa pilha, ilustrada a seguir, temos:

Anodo: tampa de Zinco (representado por Zn) (zinco metálico em pó imobilizado em gel) em contato com solução de Hidróxido de Potássio (representado por KOH) (o motivo do nome "alcalina").

Catodo: pasta de Dióxido de Manganês ou Óxido de Manganês 4 (representado por MnO subscrito 2) e um bastão de grafite no centro (Carbono) separados do anodo por um tecido poroso.

Em termos de semirreações e reação global:

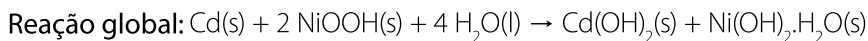
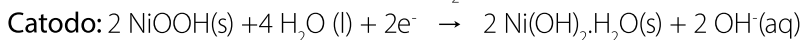
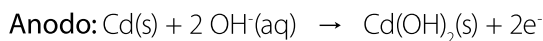


Esquema em que pode ser observado corte de uma bateria alcalina em miniatura

39.5.3. Bateria níquel/cádmio

A bateria de cádmio/óxido de níquel (conhecida como bateria níquel/cádmio) foi primeiramente proposta pelo sueco Waldemar Jungner em 1899. Ela consiste em um anodo formado por uma liga de cádmio e ferro e um catodo de hidróxido (óxido) de níquel (III), imersos em uma solução aquosa de hidróxido de potássio (20 a 28 por cento em massa).

Na descarga o cádmio metálico é oxidado a hidróxido de cádmio no anodo, enquanto que o hidróxido (óxido) de níquel (III) é reduzido a hidróxido de níquel (II) hidratado no cátion:



Essas baterias fornecem um potencial de circuito aberto de aproximadamente 1,5^{Volts (representado por V)} a temperatura ambiente e se caracterizam por apresentar correntes elétricas relativamente altas, potencial quase constante, capacidade de operar a baixas temperaturas e vida útil longa (Bocchi; Ferracin; Biaggio, 2000).

39.5.4. Células de combustível

A energia térmica gerada pela queima de combustíveis pode ser utilizada para converter água em vapor; este último aciona uma turbina, que por sua vez alimenta um gerador. Em geral, apenas 40^{por cento} de energia a partir da combustão é convertida em eletricidade, e o restante perdido na forma de calor. A produção direta de eletricidade com base em combustíveis a partir de uma célula voltaica poderia, a princípio, produzir maior taxa de conversão da energia química da reação. Esta é a chamada *célula de combustível*. As células de combustível não são consideradas baterias porque elas não são sistemas completos. O mais promissor sistema de células de combustível envolve a reação entre ^{Hidrogênio gasoso (representado por H subscrito 2, abre parêntese, g, fecha parêntese)} H_2 e ^{Oxigênio gasoso (representado por O subscrito 2, abre parêntese, g, fecha parêntese)} O_2 para formar ^{Água líquida (representado por H2O, abre parêntese, l, fecha parêntese)} H_2O como produto único. Por este motivo, nos voos à Lua da *Apollo* a célula de combustível ^{Hidrogênio-oxigênio (representado por H subscrito 2, O subscrito 2)} era a fonte primária de eletricidade.

Catodo (redução de oxigênio): $2 \text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g) + 4e^- \rightarrow 4 \text{OH}^-(aq)$

Anodo: $2 \text{H}_2(g) + 4 \text{OH}^-(aq) \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O}(l) + 4e^-$

Reação global: $2 \text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$

As células de combustível eram consideradas inviáveis pelo fato de necessitarem de altas temperaturas de operação para que a reação na pilha procedesse a uma velocidade apreciável. No entanto, com o desenvolvimento de membranas semipermeáveis e catalisadores que permitem que células do tipo Hidrogênio- Oxigênio (representada por H subscrito 2, O subscrito 2), operem a temperaturas abaixo de 100 Graus Celsius tem possibilitado sua aplicação.

39.5.5. Considerações ambientais sobre as pilhas e baterias



Sem dúvida, as pilhas e baterias fazem parte da sociedade moderna, fazendo funcionar equipamentos eletrônicos, computadores, jogos, relógios, lanternas, telefones celulares, apenas para dar alguns exemplos. Dessa forma, uma variedade muito grande desses sistemas tem sido desenvolvido para atender a essa demanda. Cada vez mais leves, com maior capacidade e durabilidade, as pilhas estão presentes em todos os nossos ambientes.

Entretanto, como já comentado acima, várias baterias (primárias ou secundárias) contêm em seu sistema de funcionamento, metais pesados extremamente tóxicos, como mercúrio, níquel, cádmio ou chumbo e, portanto, representam risco para o meio ambiente quando descartadas inadequadamente.

A resolução no. 401/2008 do Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2008) define os limites máximos de cada metal constituinte das baterias e determina que as pilhas e baterias usadas jamais devem ser lançadas in natura a céu aberto (tanto em áreas urbanas ou rurais), nem queimadas

a céu aberto ou em recipientes, instalações ou equipamentos não adequados. Elas também não podem ser lançadas em corpos d'água, praias, manguezais, terrenos baldios, peças ou caçambas, cavidades subterrâneas, em redes de drenagem de águas pluviais, esgotos, eletricidade ou telefone, mesmo que abandonadas ou em áreas sujeitas a inundação.

Os locais apropriados para o descarte dessas pilhas e baterias usadas são os estabelecimentos que os comercializam, bem como a rede de assistência técnica autorizada pelos fabricantes e importadores desses produtos que darão a destinação correta para esses materiais.

[Vídeo com audiodescrição](#)

Capítulo 40

Eletrólise

O outro processo que envolve eletricidade e reações químicas é a Eletrólise. Enquanto nos temas anteriores estudamos a transformação da energia química em energia elétrica, a Eletrólise é a parte da eletroquímica que estuda a transformação de energia elétrica em energia química, ou seja, é todo processo químico não espontâneo provocado por corrente elétrica.

A eletrólise tem várias aplicações industriais na sociedade atual, sendo que as principais são: a produção de alguns compostos químicos, como hidrogênio, cloro e hidróxido de sódio, extração e purificação de metais a partir dos seus minérios, a proteção de metais ou ligas por deposição de finas camadas protetoras para evitar a corrosão, o recobrimento de objetos com uma fina camada de metal, são alguns dos exemplos mais comuns desse processo.

Existem dois tipos de eletrólise que são classificados pelo seu meio condutor: a eletrólise aquosa, onde as substâncias iônicas possuem a capacidade de conduzir corrente elétrica, quando estão em soluções aquosas, e a eletrólise ígnea, que é a passagem da corrente elétrica em uma substância iônica no estado de fusão.

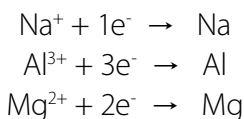
40.1. Princípios da eletrólise

A eletrólise é um processo eletroquímico não espontâneo, ou seja, a presença de corrente elétrica fará com que ocorram as reações químicas de oxirredução nos eletrodos. Durante o processo de eletrólise os íons irão migrar para os eletrodos onde participarão das reações redox. Esse processo é comumente chamado de descarga dos íons nos eletrodos.

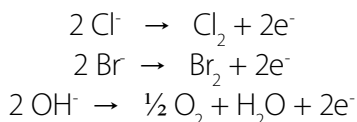


Na descarga de íons os cátions irão receber elétrons, sofrendo redução; enquanto que os ânions irão ceder elétrons, sofrendo oxidação. Alguns exemplos de descargas:

Descarga de cátions:



Descarga de ânions:



As reações não espontâneas necessitam de uma corrente externa para fazer com que a reação ocorra.

Para que ocorra a eletrólise é necessária a presença de íons livres, os quais serão descarregados durante o processo. Na eletrólise a corrente elétrica atravessa o sistema, descarrega os íons e provoca uma reação química (não espontânea) de oxidorredução.

Dessa forma, tanto nas células voltaicas como nas eletrolíticas:

- a redução ocorre no **catodo**;
- a oxidação ocorre no **anodo**.

No entanto, em células eletrolíticas, os elétrons são forçados a fluir do anodo para o catodo.

40.2. Tipos de eletrólise

Os processos de eletrólise podem ser classificados de acordo com a presença ou ausência de água:

- eletrólise ígnea (ausência de água);
- eletrólise em meio aquoso.

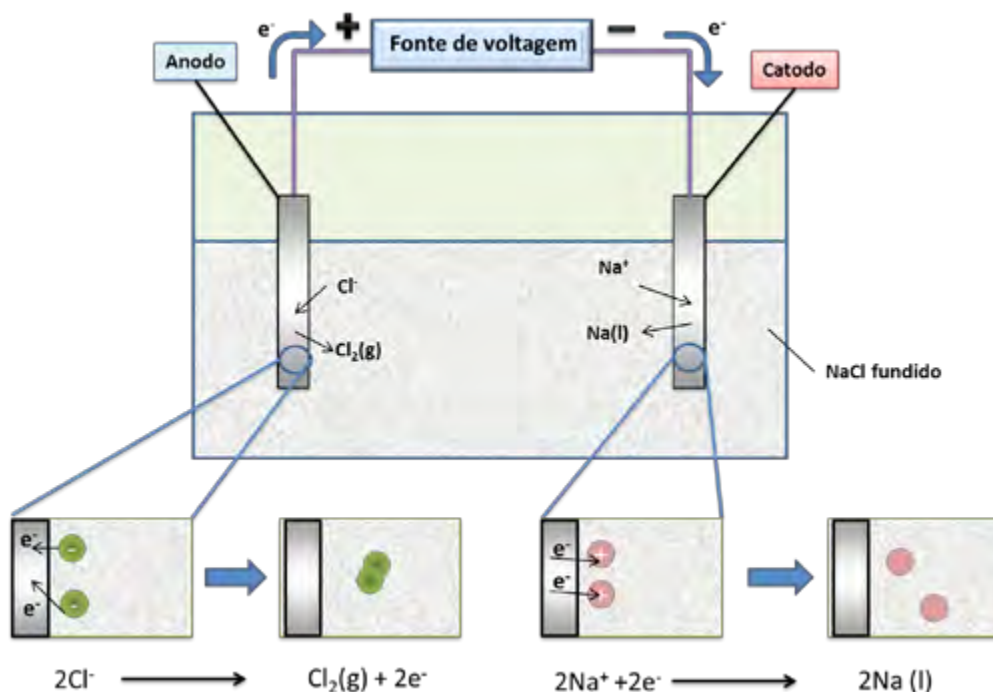
40.2.1. Eletrólise ígnea

A eletrólise ígnea é realizada em ausência de água, normalmente com compostos iônicos fundidos. A eletrólise ígnea é, por exemplo, o processo utilizado para a obtenção do alumínio a partir da bauxita (minério de alumínio).

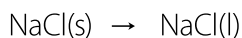
Para realizar a eletrólise é necessário ter uma fonte de corrente contínua, uma cuba eletrolítica, onde se encontra o sistema que sofrerá a eletrólise e eletrodos inertes, que podem ser fios de platina ou barras de carbono grafite.

Vamos considerar a eletrólise do Cloreto de Sódio (representado por NaCl) para entender melhor os processos que ocorrem em uma eletrólise ígnea. A partir da eletrólise do Cloreto de Sódio (representado por NaCl) são obtidos sódio metálico e gás cloro conforme mostrado na ilustração.

Ir para o sumário



Na eletrólise ígnea o primeiro passo é fundir o material, para que os íons fiquem livres e ocorra a eletrólise:



O NaCl fundido apresenta os seguintes íons:



Quando a corrente começar a atravessar o sistema, iniciam-se as reações de oxidorredução não espontâneas. Para lembrar:

Ânion migra para o anodo e cátion migra para o catodo

Reação catódica (redução): $2 \text{Na}^+(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na}(\text{l})$

Reação anódica (oxidação): $2 \text{Cl}^-(\text{l}) \rightarrow 2\text{e}^- + \text{Cl}_2(\text{g})$

Para obter a equação global da eletrólise
soma-se as equações de cada etapa

dissociação: $2 \text{NaCl}(\text{l}) \rightarrow 2 \cancel{\text{Na}^+(\text{l})} + 2 \text{Cl}^-(\text{l})$

reação catódica: $2 \cancel{\text{Na}^+(\text{l})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na}(\text{l})$

reação anódica: $2 \cancel{\text{Cl}^-(\text{l})} \rightarrow 2\text{e}^- + \text{Cl}_2(\text{g})$

reação global da eletrólise: $2\text{NaCl}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Na}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

O exemplo mais importante industrialmente da eletrólise ígnea é a obtenção de alumínio a partir da alumina (Óxido de Alumínio (representado por Al subscrito 2, O subscrito 3)), a qual é obtida da bauxita (Óxido de Alumínio hidratado mais impurezas (representado por Al subscrito 2, O subscrito 3, ponto, nH2O, sinal de mais, impurezas)) desidratada.

O processo industrial de obtenção do alumínio, ainda em uso, foi idealizado por Charles Martin Hall, em 1885, aos 22 anos de idade. O alemão Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer aperfeiçoou o processo em 1889. Tal método consiste na eletrólise ígnea do óxido de alumínio, conhecido como alumina (Al_2O_3), que tem elevadíssimo ponto de fusão, aproximadamente 2060 Graus Celsius. Para viabilizar o processo, adiciona-se à alumina o mineral criolita, de fórmula $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, que tem propriedade fundente, ou seja, diminui o ponto de fusão. Essa mistura funde a aproximadamente 1000 Graus Celsius e os íons Alumínio 3 mais (representado por Al sobrescrito mais 3) e Oxigênio 2 menos (representado por O sobrescrito 2 menos) ficam livres da organização do cristal, portanto prontos para o processo eletrolítico.

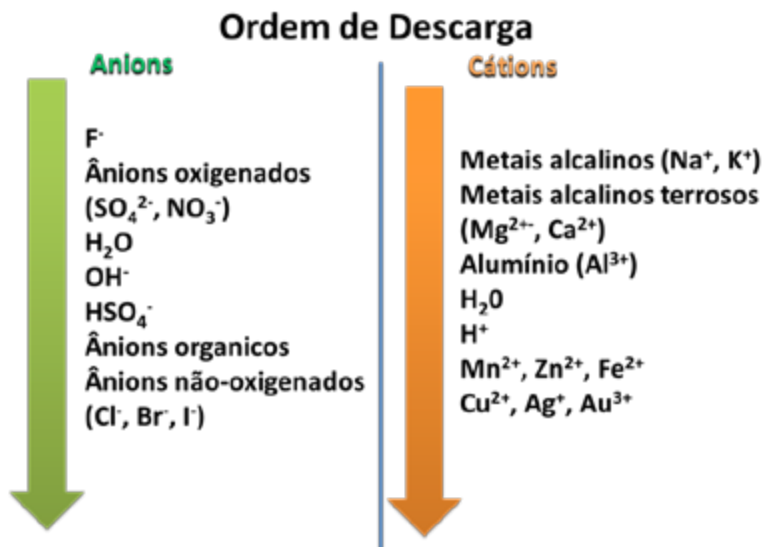
Representação das reações do processo eletrolítico

$2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 4\text{Al}^{3+}(\text{l}) + 6\text{O}^{2-}(\text{l})$ $4\text{Al}^{3+}(\text{l}) + 12\text{e}^- \rightarrow 4\text{Al}(\text{s})$ $6\text{O}^{2-}(\text{l}) \rightarrow 12\text{e}^- + 3\text{O}_2(\text{g})$ $3\text{O}_2(\text{g}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g})$	Dissociação Reação catódica – redução Reação anódica – oxidação Reação do O₂ formado no anodo com o carbono do eletrodo, em razão da alta temperatura
$2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow 4\text{Al}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$	Equação global

40.2.2. Eletrólise de soluções aquosas

Na eletrólise em meio aquoso a água participa do processo, portanto, ela passa a ser um componente que deve ser considerado quando se faz a análise da descarga dos íons. É necessário saber a ordem de descarga dos íons frente à água, uma vez que essa interfere na descarga.

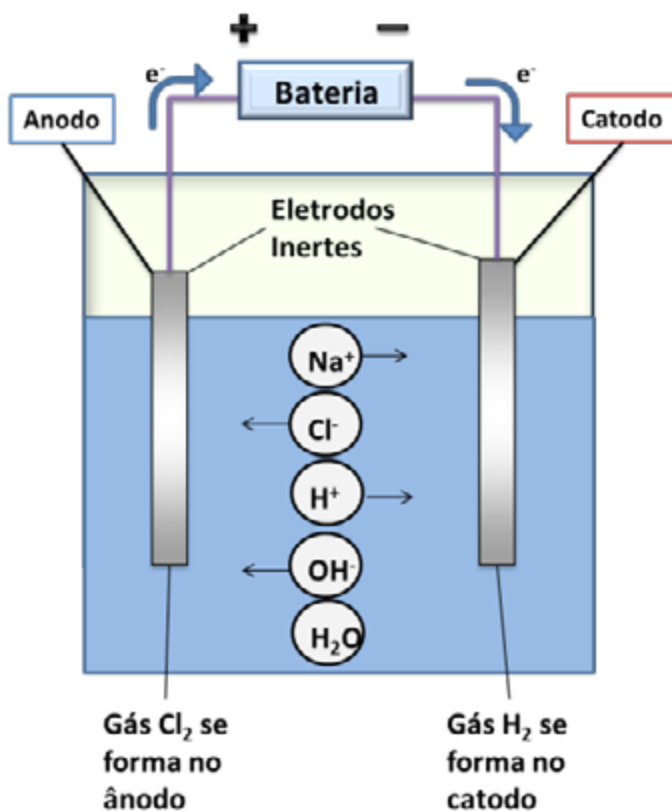
A ordem de descarga dos íons é obtida comparando o potencial de redução dos cátions e ânions e resumidamente é mostrada na tabela a seguir.



Ordem de descarga dos ânions e cátions. Fonte: Brown; Lemay; Burstein (2005).

Ir para o sumário

Conhecendo a ordem de descarga dos íons pode-se montar a eletrólise em meio aquoso. Vamos considerar o exemplo da eletrólise de Cloreto de Sódio (representado por NaCl), entretanto, neste caso o sal estará dissolvido em meio aquoso (e não fundido como no caso da eletrólise ígnea).



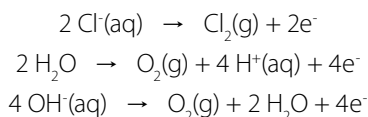
Representação da célula eletrolítica em um processo de eletrólise em solução aquosa

O importante para montar as equações da eletrólise é identificar os íons presentes no sistema, bem como *não se esquecer das moléculas de água* que estão presentes (a água ioniza muito pouco em Cátion Hidrogênio (representado por H sobrescrito mais). e Anion Hidróxido (representado por OH sobrescrito menos).). Neste exemplo, as espécies presentes na cuba são: Cloreto de Sódio (representado por NaCl) que em meio aquoso dissocia em Cátion Sódio (representado por Na sobrescrito mais). e Anion Cloreto (representado por Cl sobrescrito menos). e as moléculas de água.

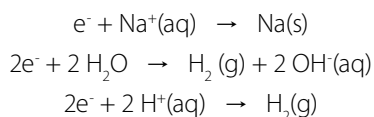
Quando se liga a fonte começa uma reação de óxidorredução não espontânea, onde os íons ou as moléculas de água serão descarregados nos respectivos polos. Neste exemplo, será descarregado primeiramente o Cl^- no anodo e H_2O no catodo.

Como existem muitas espécies na célula, várias são as reações anódicas e catódicas possíveis:

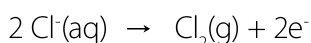
**Possíveis reações anódicas
(oxidação):**



**Reações catódicas possíveis
(redução):**



Podemos verificar pela última tabela que no anodo se produz gás cloro (menor potencial de redução, comparado com as outras semirreações possíveis). Assim, a reação do anodo é:

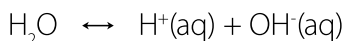


No catodo forma-se gás hidrogênio, assim sabe-se que ou H^+ ou H_2O sofreu uma redução. A concentração de moléculas de H_2O na solução aquosa de NaCl é muito maior que a dos íons H^+ (aproximadamente 560 milhões de vezes maior), portanto a reação catódica pode ser representada por:

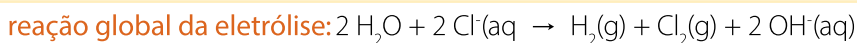
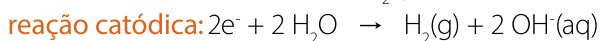
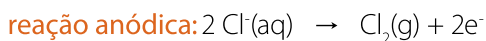


Mesmo que seja a espécie que está sendo reduzida, na realidade a reação eletródica anterior representa melhor a transformação global, pois pode ser considerada como sendo a combinação de:

Seguida pelo deslocamento do equilíbrio da água:



Conduzindo a soma dessas duas reações à reação eletródica já mencionada temos:



Vale a pena observar que o potencial fornecido a uma célula eletrolítica deve ser no mínimo igual ao potencial da reação a ser invertida. No caso de mais de uma espécie que possa ser reduzida, as com *maiores* potenciais de redução são preferencialmente *reduzidas*. E as com *menores* potenciais de redução serão *oxidadas*.

40.2.3. Eletrólise em solução aquosa com eletrodos ativos

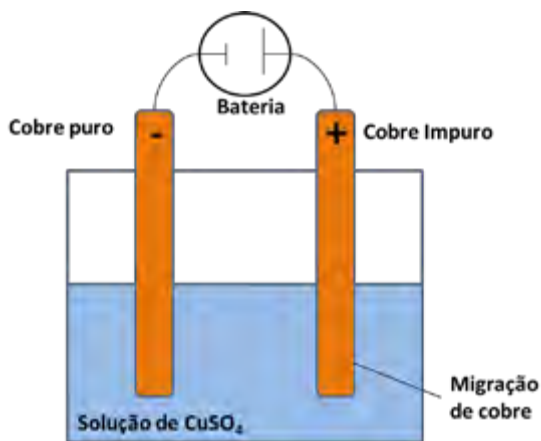
Até aqui estamos discutindo a eletrólise, considerando que os eletrodos são inertes, ou seja, não participam das reações de oxidorredução, apenas conduzem a corrente elétrica. Vamos comentar a seguir sobre outro tipo de eletrólise onde temos eletrodos ativos.

A eletrólise com eletrodos ativos ou reativos ocorre quando os eletrodos não são meros condutores de corrente elétrica, mas sim participa das reações de oxirredução. Adota-se esse processo na purificação de metais, como por exemplo, do cobre – metal, que obtido na indústria metalúrgica, tem grau de pureza de 98^{Por cento}, conhecido como cobre metalúrgico. Para a produção de fios elétricos, o metal precisa estar praticamente puro, isto é, com 99,9^{Por cento} de pureza,

Ir para o sumário

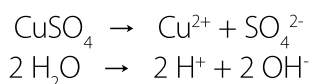
conhecido como cobre eletrolítico. Desse modo, o cobre metalúrgico (impuro) passa por eletrólise a fim de ser purificado. Observe a ilustração a seguir, que mostra o bastão de cobre impuro como anodo (+) e o cobre puro como catodo (-), parcialmente submersos numa solução aquosa de

mais, SO subscrito 2 e sobrescrito 4 menos).



Eletrodos de cobre em solução de CuSO_4

A cuba eletrolítica da ilustração contém:



No catodo (-), que é o cobre puro, ocorre depósito de mais cobre em virtude da redução do

(Íon Cobre 2 mais (representado por Cu sobrescrito 2 mais).



No anodo (+) não há oxidação do

(Íon Sulfato 2 menos (representado por SO subscrito 4 sobrescrito 2 menos).

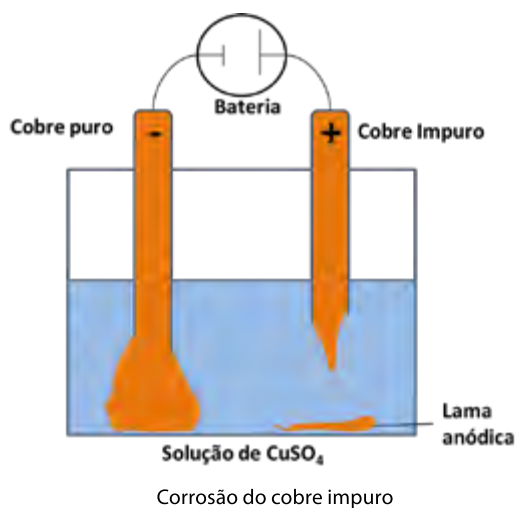
nem do

(Íon Hidróxido

menos (representado por OH sobrescrito menos). A reação de oxidação é a do próprio cobre metálico.



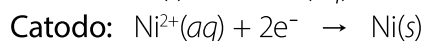
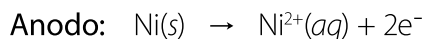
A próxima ilustração mostra a corrosão do cobre impuro.



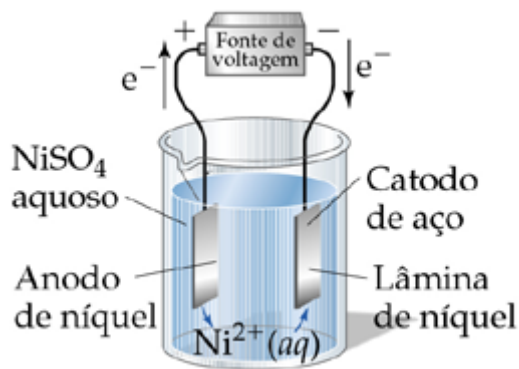
A corrosão faz a solução aumentar a concentração em Íons Cobre 2 mais (representado por Cu sobrescrito 2 mais), que é atraído para o catodo, formando cobre metálico livre das impurezas (nesse caso denominada de lama anódica).

Outro exemplo de aplicação de eletrodo ativo é a eletrodeposição, que consiste em depositar eletroliticamente um filme fino de metal sobre um objeto.

Vamos considerar o eletrodo de Níquel (representado por Ni) utilizado em processos conhecidos como niquelação. Nesse caso temos um eletrodo de Níquel (representado por Ni) ativo (anodo, que será oxidado) e outro eletrodo metálico (inerte) colocado em uma solução aquosa de Sulfato de Níquel (representado por NiSO subscrito 4).



O níquel então será depositado no eletrodo inerte (catodo).



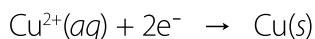
Eletrodo ativo de níquel em solução de NiSO_4

Este processo, também chamado de galvanoplastia, é importante para a proteção de objetos contra a corrosão. Ele consiste em depositar um metal sobre um substrato (metálico ou não), através da redução química ou eletrolítica para proteção, melhor condutividade e melhor capacitação, para se soldar sobre a superfície tratada. Outras aplicações são: para melhorar a aparência, aglutinar partículas não condutoras à camada eletrodepositada, resistência ao atrito, melhorar a dureza superficial, resistência à temperatura, entre outras.

40.3. Aspectos quantitativos da eletrólise

Determinação da quantidade de material que se obtém com a eletrólise.

Considere a redução do Íons Cobre 2 mais a Cobre metálico sólido (representado por Cu sobrescrito 2 mais a Cu abre parêntese, s, fecha parêntese).



Pela estequiometria da reação, pode-se prever que para cada 2 mols de elétrons fornecidos pelo sistema 1 mol de Cobre (representado por Cu) será depositado.

Considerando que a carga de 1 mol de elétrons é 96.500 Coulomb (representado por C), (1 Faraday (representado por F)), pode se utilizar a expressão:

$$Q = It$$

Em que Q corresponde à quantidade de carga (Coulomb), I se refere à corrente (ampere) que passa pelo sistema em um tempo t (segundos).

Dessa forma, a quantidade de Cobre (representado por Cu) pode ser calculada pela corrente (I) e tempo (t) levado para a deposição.

[Ir para o sumário](#)[Vídeo com audiodescrição](#)

Capítulo 41

Corrosão



Além das pilhas, baterias e da eletrólise, outro processo que está associado a reações de oxirredução é a corrosão. O estudo desse processo é importante do ponto de vista industrial e ambiental, uma vez que afeta a durabilidade das estruturas e peças metálicas (ou não), construções e monumentos, entre outros. A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como os aços ou as ligas de cobre, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicas ou concreto. A ênfase aqui descrita será sobre a corrosão

dos materiais metálicos. Essa corrosão, denominada corrosão metálica, consiste na transformação de um material metálico ou liga metálica pela sua interação **química** ou **eletroquímica** num determinado meio de exposição, processo que resulta na formação de produtos de corrosão e na liberação de **energia**. Quase sempre, a corrosão metálica (por mecanismo eletroquímico), está associada à exposição do **metal** num meio no qual existe a presença de **moléculas de água**, juntamente com o gás **oxigênio** ou **íons** de **hidrogênio**, num meio condutor. A presença de íons metálicos no eletrólito é um fator importante nessa corrosão. No caso de os íons no eletrólito serem mais catódicos que os materiais com os quais possam ter contato, haverá corrosão devido a reações de troca entre o metal e os cátions dissolvidos, com consequente oxidação do metal da estrutura em questão.

41.1. Processos corrosivos

Dependendo do tipo de ação do meio corrosivo sobre o material, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo todos os casos de deterioração por corrosão:

- corrosão química;
- corrosão eletroquímica.

Os *processos de corrosão química* se caracterizam basicamente por:

- ausência da água no estado líquido;
- temperaturas, em geral, elevadas, sempre acima do ponto de orvalho da água;
- interação direta entre o metal e o meio corrosivo.

Como na corrosão química não se necessita de água líquida, ela também é denominada em meio não aquoso ou corrosão seca.

Os processos de corrosão química são, por vezes, denominados corrosão ou oxidação em altas temperaturas. Esses processos são menos frequentes na natureza, envolvendo operações onde as temperaturas são elevadas.

Os *processos de corrosão eletroquímica* são frequentes na natureza e se caracterizam por:

- ocorrer necessariamente na presença de água no estado líquido;
 - temperaturas abaixo do ponto de orvalho da água, sendo a grande maioria na temperatura ambiente;
 - formação de uma pilha ou célula de corrosão, com a circulação de elétrons na superfície metálica.
 - Em face da necessidade do eletrólito conter água líquida, a corrosão eletroquímica é também denominada corrosão em meio aquoso.
- Aqui será dada ênfase na *corrosão eletroquímica*.

41.2. Corrosão eletroquímica ou corrosão em meio aquoso

Nos processos de corrosão os metais reagem com os elementos não metálicos presentes no meio, Oxigênio gasoso (representado por O subscrito 2), Enxofre (representado por S), Sulfeto de Hidrogênio (representado por H2S), Dióxido de Carbono. (representado por CO2). entre outros, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos. Conclui-se, portanto, que nesses casos a corrosão corresponde ao inverso dos processos metalúrgicos. (Veja [neste link](#) uma ilustração do ciclo dos metais.)

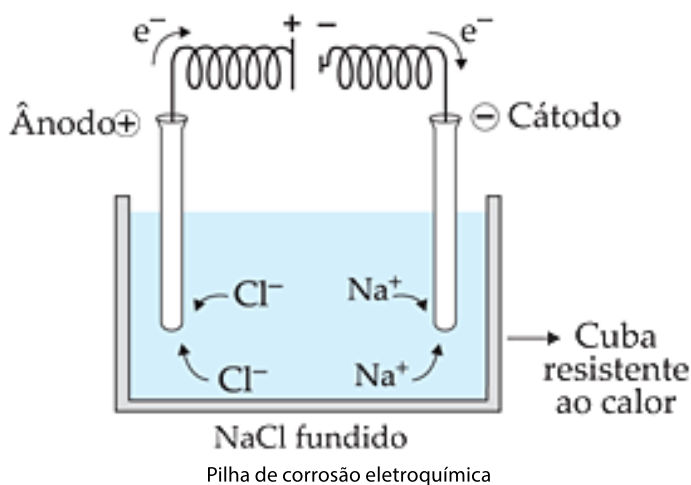
Para analisar os processos de corrosão serão mostrados a seguir alguns exemplos de Pilhas de Corrosão Eletroquímica.

41.3. Pilhas de corrosão eletroquímica

A pilha de corrosão eletroquímica é constituída de quatro elementos fundamentais:

- área anódica: superfície onde verifica-se a corrosão (reações de oxidação);
- área catódica: superfície protegida onde não há corrosão (reações de redução);
- eletrólito: solução condutora ou condutor iônico que envolve simultaneamente as áreas anódicas e catódicas;
- ligação elétrica entre as áreas anódicas e catódicas.

Na ilustração a seguir tem-se esquematizada uma pilha de corrosão eletroquímica.



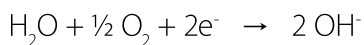
O aparecimento das pilhas de corrosão é consequência de potenciais de eletrodos diferentes, em dois pontos da superfície metálica, com a devida diferença de potencial entre eles.

Um conceito importante aplicável às pilhas de corrosão é o da reação de oxidação e redução. As reações da corrosão eletroquímica envolvem sempre reações de oxirredução.

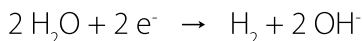
Na área anódica, onde se processa a corrosão, ocorrem reações de oxidação, sendo a principal a de passagem do metal da forma reduzida para a forma iônica (**ilustração**).

Na área catódica, que é protegida (não ocorre corrosão), as reações são de redução de íons do meio corrosivo, onde as principais são:

- em meios aerados – caso normal de água do mar e naturais:



- em meios desaerados – caso comum em águas doces industriais:



Serão discutidas a seguir as principais causas de aparecimento de *pilhas de corrosão* com as respectivas denominações das pilhas formadas.

41.4. Principais tipos de pilhas de corrosão

41.4.1. Pilha de eletrodo diferente

Como já vimos, esta pilha é também denominada de pilha galvânica e surge sempre que dois metais ou ligas metálicas diferentes são colocados em contato elétrico na presença de um eletrólito. A diferença de potencial da pilha será tão mais acentuada quanto mais distante estiverem os materiais na Tabela de potenciais no eletrólito considerado.

41.4.2. Pilha de ação local

Esta pilha é provavelmente a mais frequente na natureza, ela aparece em um mesmo metal devido a heterogeneidades diversas, decorrentes de composição química, textura do material, tensões internas, dentre outras ([ilustração](#)). As causas determinantes da pilha de ação local são:

- inclusões, segregações, bolhas, trincas;
- estados diferentes de tensões e deformações;
- acabamento superficial da superfície;
- diferença no tamanho e contornos de grão;
- tratamentos térmicos diferentes;
- materiais de diferentes épocas de fabricação;
- gradiente de temperatura.

41.4.3. Pilha ativa-passiva

Esta ocorre nos materiais formadores de película protetora, como por exemplo: o cromo, o alumínio, os aços inoxidáveis, titânio, dentre outros. A película protetora se constitui numa fina camada do produto de corrosão que passiva a superfície metálica. Se a película for danificada em algum ponto por ação mecânica e, principalmente pela ação de íons halogenetos (especialmente cloreto), será formada uma área ativa (anódica) na presença de uma grande área passiva (catódica) com o consequente aparecimento de uma forte pilha que proporciona corrosão localizada ([ilustração](#)).

41.4.4. Pilha de aeração diferencial

Essa pilha é formada por concentrações diferentes do teor de oxigênio e ocorre com frequência em frestas. Apenas as áreas anódicas e catódicas são invertidas em relação àquela. Assim, o interior da fresta, devido a maior dificuldade de renovação do eletrólito, tende a ser menos concentrado em oxigênio (menos aerado), logo, área anódica. Por sua vez, a parte externa da fresta, onde o eletrólito é renovado com facilidade, tende a ser mais concentrada em oxigênio (mais aerada), logo, área catódica. O desgaste se processará no interior da fresta ([ilustração](#)).

41.5. Reações no processo corrosivo

41.5.1. Produtos de corrosão

As reações que ocorrem nos processos de corrosão eletroquímica são reações de oxidação e redução.

As reações na área anódica (anodo da pilha de corrosão) são reações de oxidação.

A reação mais importante e responsável pelo desgaste do material é a de passagem do metal da forma reduzida para a iônica (combinada).

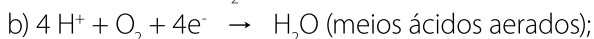
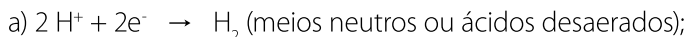
- Anódica – oxidação



- Catódica – redução

As reações na área catódica (cátodo da pilha de corrosão) são reações de redução.

As reações de redução são realizadas com íons do meio corrosivo ou, eventualmente, com íons metálicos da solução.



As reações catódicas mais comuns nos processos corrosivos são “a”, “b” e “c”, as reações “d” e “e” são menos frequentes, a última aparece apenas em processos de redução química ou eletrolítica.

Produtos da corrosão – formação de compostos insolúveis entre o íon do metal e o íon hidroxila. Exemplo: hidróxido do metal corroído, ou óxido hidratado do metal.

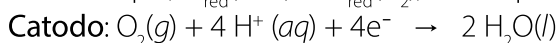
Quando o meio corrosivo contiver outros íons poderá haver a formação de outros componentes insolúveis e o produto da corrosão pode ser constituído de sulfetos, sulfatos, cloretos, dentre outras.

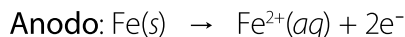
41.5.2. Exemplos de corrosão

Corrosão do ferro

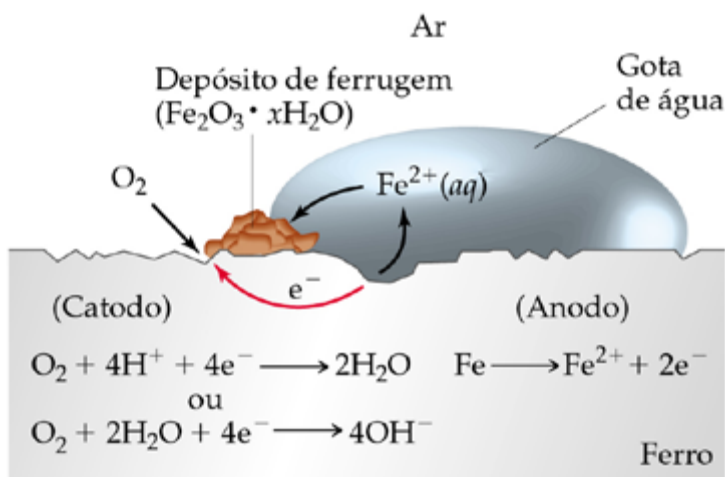
O exemplo mais conhecido do processo de corrosão é o do ferro.

Uma vez que, $E_{\text{red}}^{\circ}(Fe^{2+}) < E_{\text{red}}^{\circ}(O_2)$, o ferro pode ser oxidado pelo oxigênio.





O oxigênio dissolvido em água normalmente provoca a oxidação de ferro. A oxidação ocorre no local com a maior concentração de Oxigênio (representado por O subscrito 2). O Íon Ferro 2 mais (representado por Fe sobrescrito 2 mais). inicialmente formado pode ser ainda mais oxidado a Íon Ferro 3 mais (representado por Fe sobrescrito 3 mais)., que forma a ferrugem, Óxido de Ferro 3 hidratado sólido (representado por Fe subscrito 2 O subscrito 3, ponto, xH2O, abre parêntese, s, fecha parêntese). O processo de corrosão do ferro é mostrado a seguir.



Processo de corrosão do ferro

Essa forte tendência que o ferro apresenta em ser corroído explica a tendência de o aço ser substituído por outras ligas menos sujeitas a estes processos em algumas aplicações. Alguns metais, tais como alumínio, zinco e chumbo, sofrem somente corrosão superficial. Essa camada impede que o processo de corrosão avance para o interior do material. No caso do ferro, a baixa aderência dos produtos da corrosão e sua solubilidade em água fazem com que a corrosão deste metal seja bastante pronunciada.

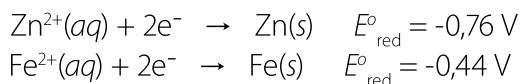
Prevenindo a corrosão do ferro

A proteção de um metal contra a corrosão pode ser feita através de recobrimentos que impeçam o acesso da umidade ao mesmo. As pinturas podem ser usadas com esta finalidade, no entanto, arranhões na mesma podem facilitar o processo de corrosão.

A corrosão pode ser impedida através do revestimento do ferro com tinta ou outro metal.

O ferro galvanizado é revestido com uma fina camada de zinco.

O zinco protege o ferro, uma vez que o Zinco (representado por Zn). é o anodo e Zinco (representado por Zn). é o catodo:



A imagem a seguir mostra o processo de galvanização do ferro recoberto por uma fina película de zinco.



O zinco protege o ferro do contato com água e oxigênio e atua como redutor na pilha formada por ele e o ferro, no caso da cobertura ser riscada. O

Ferro (representado por Fe), exposto ao ar se transforma em Fe^{2+} (Ions Ferro2 mais (representado por Fe sobrescrito 2 mais)), que é imediatamente reduzido pelo zinco contido no recobrimento.

Com os potenciais padrão de redução acima, o Zn é mais facilmente oxidável do que o Fe.

Quanto mais negativo o potencial, mais anódica será a sua condição, ou seja, mais sujeito à corrosão. A tabela a seguir mostra a série eletroquímica de alguns metais com seus respectivos potenciais.

Série eletroquímica

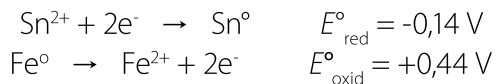
METAL	E° (V)	METAL	E° (V)
Magnésio comercial puro	-1,75	Aço acalmado (enferrujado)	-0,4 a -0,55
Liga de magnésio (6% Al, 3% Zn, 0,15% Mn)	-1,60	Aço fundido (não grafitado)	-0,50
Zinco	-1,10	Chumbo	-0,50
Liga de Alumínio (5% Zn)	-1,05	Aço acalmado em concreto	-0,20
Alumínio comercial puro	-0,80	Cobre, Latão e Bronze	-0,20
Aço acalmado (limpo e brilhante)	-0,5 a -0,8	Camada moída sobre aço	-0,20

Fonte: [Associação Brasileira de Corrosão \(Abraco\)](#). Acesso em: 30/05/2011

Para lembrar:

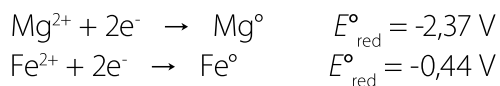
- Quanto $> E^\circ_{\text{redução}}$ > tendência a ser reduzido (ganhar elétrons).
- Quanto $< E^\circ_{\text{redução}}$ > tendência a ser oxidado (perder elétrons).

Outra forma de proteção contra a corrosão é a que é utilizada nas latas de conservas que encontramos nos supermercados. Um revestimento de estanho tem por objetivo proteger o ferro da lata. A camada de estanho impede o contato do ferro com as substâncias que podem gerar a corrosão do mesmo. Deve-se evitar a compra de latas amassadas, pois a proteção de estanho pode ter sido danificada e, neste caso, o ferro forma uma pilha com o estanho do recobrimento. Como o estanho apresenta potencial de redução mais alto que o do ferro, ele atuará como semirreação de redução e o ferro como oxidação:

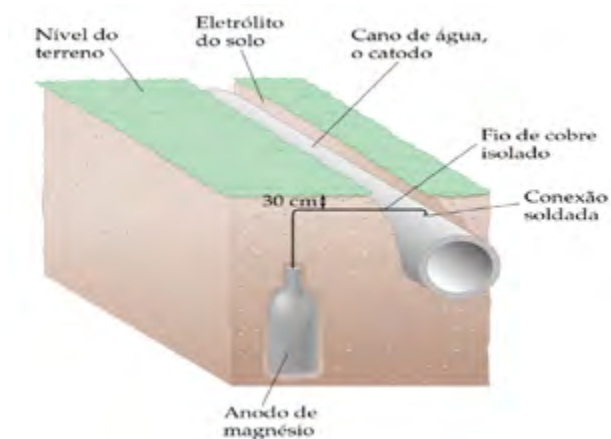


O material contido na lata seria contaminado com íons Fe^{2+} .

Outra forma de proteger o ferro da corrosão é mantê-lo em contato com um metal que seja mais propenso à corrosão que ele (metal com potencial de redução menor que o do ferro). Normalmente se utiliza o metal magnésio para esta finalidade, devido ao seu baixo potencial de redução. Este metal é conhecido como metal de sacrifício. Enquanto existir este metal em contato com o ferro, este será protegido do processo de corrosão. A proteção cessa quando o metal de sacrifício se dissolve totalmente. Este tipo de proteção é muito utilizado em encanamento subterrâneo. O tubo de água é transformado no catodo e um metal ativo é usado como o anodo. Frequentemente, o Mg é usado como o anodo de sacrifício:



A próxima ilustração mostra o esquema de uma tubulação com uso de metal de sacrifício.



Esquema da proteção sacrificial de tubulações

Lista de abreviações

Reações de oxirredução (redox)

Nox = número de oxidação

Células galvânicas (pilhas e baterias)

IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry

V = volt

J = Joule

C = Coulomb

fem = Força eletromotriz ou eletromotiva

E_{cel} = Potencial de célula

E°_{cel} = Potencial padrão da célula

E°_{red} = Potencial padrão da redução

EPH = eletrodo-padrão de hidrogênio

Espontaneidade de reações redox

ΔG = Energia livre de Gibbs

n = quantidade de matéria de elétrons transferidos

F = constante de Faraday

$E = fem$ da célula

$1F = 96.500 \text{ C/mol} = 96.500 \text{ J/V-mol}$

R = constante dos gases ideais

T = temperatura em Kelvin

Q = razão entre a concentração molar de produtos sobre reagentes

K_{eq} = constante de equilíbrio

Eletrólise

e^- = carga do elétron

(+) = anodo

(-) = catodo

Q = quantidade de carga

I = corrente

t = tempo

F = Faraday

C = Coulomb

W_{max} = trabalho elétrico máximo

E = tensão

N_A = número de Avogadro

n = número de mol

J = Joules

V = Volt

ΔG = Energia livre de Gibbs

ΔG° = Energia livre padrão de Gibbs

E° = potencial padrão

fem = força eletromotriz

Eletrometalurgia

M = metal

Mn^+ = íon metálico

E°_{red} = potencial padrão de redução

Referências bibliográficas

ATKINS, P. W. *Físico-Química*. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 3v.

ATKINS, P. W.; JONES, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Tradução Ignez Caracelli et al. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. *Química Nova na Escola*, São Paulo, n.11, p. 3-9, maio 2000. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a01.pdf>>. Acesso em: 11 maio 2012.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEIN, B. E. *Química: a ciência central*. 9.ed. Toronto: Pearson/Prentice Hall, 2005.

CARVALHO, L. C.; LUPETTI, K. O.; FATIBELLO-FILHO, O. Um estudo sobre a oxidação enzimática e a prevenção do escurecimento de frutas no ensino médio. *Química Nova na Escola*, São Paulo, n.22, p.48-50, nov. 2005. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc22/a10.pdf>>. Acesso em: 05 set. 2013.

CASTELLAN, G. *Fundamentos de Físico-Química*. Rio de Janeiro: LTC, 1989.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional [...] e dá outras providências. Resolução n. 401, de 4 de novembro de 2008. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 5 nov. 2008. Seção 1, p.108-109. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=589>>. Acesso em: 05 set. 2013.

FRANCISCO JUNIOR, W. E.; DOCHI, R. S. Um experimento simples envolvendo oxido-redução e diferença de pressão com materiais do dia a dia. *Química Nova na Escola*, São Paulo, n.23, p.49-51, maio 2006. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc23/a12.pdf>>. Acesso em: 5 set. 2013.

HIOKA, N.; SANTIN-FILHO, O.; MENEZES, A. J.; YONEHARA, F. S.; BERGAMASKI, K.; PEREIRA, R. V. Pilhas de Cu/Mg construídas com material de fácil obtenção. *Química Nova na Escola*, São Paulo, n.11, p.40-44, maio 2000. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a09.pdf>>. Acesso em: 5 set. 2013.

MENDONÇA, R. J.; CAMPOS, A. F.; JOFILI, Z. M. S. O conceito de oxidação-redução nos livros didáticos de química orgânica do ensino médio. *Química Nova na Escola*, São Paulo, n.20, p.45-48, nov. 2004. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc20/v20a08.pdf>>. Acesso em: 05 set. 2013.

WARTHA, E. J.; REIS, M. S.; SILVEIRA, M. P.; GUZZI FILHO, N. J.; JESUS, R. M. A maresia no ensino de química. *Química Nova na Escola*, São Paulo, n.26, p.17-20, nov. 2007. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc26/v26a05.pdf>>. Acesso em: 5 set. 2013.

[Ir para o sumário](#)

[Vídeo com audiodescrição](#)

Parte VIII

A Química da biosfera

ROSEBELLY NUNES MARQUES

Doutora em Química Analítica pelo Instituto de Química da Unesp – Araraquara (2002) e em Educação pela Faculdade de Ciências e Letras da Unesp – Araraquara (2012). Professora doutora do Departamento de Economia, Administração e Sociologia da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (Esalq) da USP – Piracicaba. Também é docente cadastrada no Programa de Pós-graduação em Química da UFSCar

IÊDA APARECIDA PASTRE

Doutora em Físico-Química pela USP (1994). Atualmente é professora-assistente doutora do Departamento de Química e Ciências do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce) da Unesp – São José do Rio Preto

Apresentação

O ser humano, desde seu surgimento na face da Terra, aprendeu a transformar substâncias encontradas na natureza para melhorar sua qualidade de vida e seu bem-estar. Porém, foi nos últimos 100 anos que ele desenvolveu efetivamente sua capacidade de efetuar transformações químicas e industriais que causaram mudanças significativas no meio ambiente. O aumento da produtividade agropastoril e industrial, se por um lado foi positivo amenizando muitos problemas como fome, saúde, moradia etc., por outro, ações descontroladas como o uso excessivo de produtos químicos e dos recursos naturais acarretam sérios problemas ambientais que se constituem em perigos potenciais para a vida do planeta. O crescimento econômico mundial depende dos processos químicos que vão desde o tratamento de água aos mais complexos processos industriais. Neste sentido, nesta parte do livro aplicamos os princípios da Química para o entendimento das causas e efeitos desses processos no ambiente. Discutimos também a importância de aspectos relacionados à formação de professores na temática ambiental e a inclusão do eixo Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente (CTSA). Pretendemos mostrar que o gerenciamento da hidrosfera, da atmosfera e da litosfera de forma a manter e aumentar a qualidade de vida global no planeta é uma das mais importantes preocupações da sociedade atual.

Introdução

"Química é a ciência que estuda as substâncias, sua estrutura (tipos e formas de organização dos átomos), suas propriedades e as reações que as transformam em outras substâncias."

Linus Pauling (1901-1994)

A Química surgiu da Alquimia e, no início de sua história, foi dividida em dois eixos: a Química Orgânica, que estudava as substâncias formadas com base na combinação de átomos de carbono e seus derivados; e a Química Inorgânica, que se dedicava ao estudo dos minerais. Devido a sua importância e distinção, esses dois ramos ainda permanecem até hoje.

Atualmente, a Química está dividida de forma mais ampliada e diversificada, sendo que as principais divisões são: Química Orgânica, Química Inorgânica, Físico-Química, Química Analítica e Bioquímica.

Com o desenvolvimento dessa ciência, aumentou-se muito sua produção de conhecimento e suas contribuições para o desenvolvimento de diversas tecnologias. Outra consequência é a redução cada vez maior da distância entre as principais áreas da Química, criando novas áreas em comum.

Uma nova área da Química que vem crescendo rapidamente é a Química Ambiental, que estuda o efeito de agentes químicos, naturais ou artificiais

que afetam a biosfera. Esta vem se desenvolvendo para diminuir as ameaças ao meio ambiente tentando compreender a natureza e o tamanho dos problemas e, principalmente, encontrar soluções para superação desses problemas.

Para essa compreensão é necessário reconhecer que a ciência e a tecnologia desempenham um papel muito importante na resolução dos problemas ambientais através de sua aplicação adequada.

Aspectos importantes da Química Ambiental

A Química Ambiental pode ser definida como um estudo de espécies ou agentes químicos que afetam a biosfera, suas origens, reações, efeitos, movimentação e destino desses agentes na água, ar e solo, bem como a influência da atividade humana sobre esses processos, ou seja, a Química Ambiental é a ciência dos fenômenos químicos no meio ambiente.

Outro aspecto da importância das pesquisas da Química Ambiental é a possibilidade de contribuir para a conscientização a respeito da extração dos materiais de suas fontes nativas, e sua manipulação, considerando diversos fatores para que se possa viabilizar o desenvolvimento sustentável. Essa conscientização não só garante para as futuras gerações a possibilidade de utilizar a atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera como fontes de materiais, assim como a certeza de um ambiente harmonicamente saudável e equilibrado, preservando todas as espécies existentes.

A seguir, as áreas da Química Ambiental e suas interfaces.

Áreas da Química Ambiental

A Química Ambiental estuda as reações químicas que ocorrem na biosfera (hidrosfera, litosfera e atmosfera) e suas interfaces, principalmente as que comprometem o ser humano. A fim de facilitar o entendimento, é adequado subdividir o estudo do conhecimento específico da Química Ambiental em: Química da hidrosfera, Química da litosfera, Química da atmosfera e Química da biosfera.

Ir para o sumário

A Química da hidrosfera refere-se ao estudo dos oceanos, rios, lagos, represas, reservatórios, picos, geleiras, calotas polares e lençóis freáticos, ou seja, a água em todas as suas formas. São estudadas também as espécies químicas e as reações que ocorrem na forma líquida da água.

A Química da litosfera destina-se aos estudos sobre a camada sólida mais externa da Terra que engloba todos os materiais encontrados na crosta, como os minerais, matéria orgânica e, principalmente, o solo, que é a parte mais significativa.

A Química da atmosfera é entendida a partir de conceitos relacionados à camada gasosa que envolve a Terra, a qual é dividida em regiões diferentes, dependendo da altitude. A composição da atmosfera depende da altitude, da exposição à radiação solar, dentre outros fatores.

A Química da biosfera pode ser entendida como a área destinada a estudos referentes a todos os organismos vivos e é fortemente influenciada pela Química do meio ambiente.

A imagem a seguir apresenta um resumo das áreas da Química Ambiental e suas relações.



Diagrama resumido das áreas da Química Ambiental

A Química Ambiental em constante movimento

Quando uma espécie química é introduzida no meio ambiente, pode ser distribuída de forma local ou pode atingir grandes proporções de forma global. A distribuição depende da espécie química e da forma como é introduzida no meio em questão. Alguns gases poluentes quando lançados na atmosfera atingem uma ampla área geográfica. Os problemas podem ser evitados ou minimizados conhecendo-se as propriedades de cada composto químico e obtendo informações dos fenômenos que ocorrem quando o composto foi introduzido anteriormente. O entendimento dessa dimensão pode contribuir como base conceitual para a possibilidade de prever e prevenir problemas futuros.

Uma espécie química pode ser distribuída pelo ambiente, por exemplo, um produto químico introduzido na hidrosfera pode passar para a litosfera ou atmosfera contaminando-as, ou ainda, ser absorvida por um organismo vivo, causando danos irreversíveis. Esse produto pode ficar se movimentando e interagindo entre os diferentes sistemas, agindo como contaminante e trazendo problemas diversos na atmosfera, litosfera, hidrosfera e biosfera.

Mais adiante, estudaremos que quando uma espécie química está na água, ela possui propriedades que podem ser estudadas e definidas, pois na água haverá uma movimentação dessa espécie através da interação ou reação com outras espécies no meio aquático. Essa mesma espécie também pode encontrar um caminho para a atmosfera, onde pode ser transportado, por exemplo, por fenômenos meteorológicos. Um exemplo mais claro dessa ideia é o fato de uma espécie química presente no sistema vascular de um animal poder ser transportada para todo o restante do corpo; o mesmo vale para uma planta, com o transporte por meio da seiva.

No solo, o movimento de uma espécie química ocorre principalmente por um processo de difusão. As partículas do solo podem se mover por si só no ar ou no meio aquoso e durante o movimento podem absorver ou adsorver outras partículas. O movimento dessas partículas vai depender do movimento do ar ou da água e será dirigido pelas propriedades do ar e da água; já as propriedades ou características da espécie química que é transportada terão influência pouco significativa.

Para o estudo específico e mais aprofundado de um determinado produto químico, é importante o conhecimento mais significativo das propriedades químicas desse material, uma vez que esse produto pode se movimentar entre as diversas áreas do ambiente. Os parâmetros mais importantes estão relacionados com os fatores termodinâmicos e cinéticos nessa transição.

Nos meios naturais não se têm sistemas que consistem em equilíbrios reversíveis, porém é possível assumir uma condição de equilíbrio para fornecer alguma indicação particular acerca da tendência de transformação e movimentação entre as diversas áreas do ambiente.

Para que se considerem algumas propriedades que podem definir como será a movimentação de determinadas espécies entre as áreas ambientais sugere-se considerar a existência de várias interfaces entre as áreas.

As interfaces entre os sistemas água – solo – ar

Água – Ar: o movimento nessa interface se deve à pressão de vapor de uma substância e a sua respectiva solubilidade em água.

Água – Solo: nessa interface, é necessário o entendimento de algumas propriedades como: constante de solubilidade, coeficiente de partição e calor de solução. Aqui, o movimento das espécies químicas ocorre principalmente envolvendo a adsorção e dessorção e os fatores que as influenciam, bem como a solubilidade em água.

Terra – Ar: essa interface é a mais complexa e está relacionada à adsorção química sobre o solo, à pressão de vapor, à influência da água e ao efeito do movimento dessa substância química no sistema.

Meio Físico – Meio Biológico: a caracterização dessa interface é bastante distinta das descritas anteriormente, pois se refere à movimentação de espécies químicas dos organismos *biológicos*, como plantas e animais, para meios *físicos*, como o solo, a água ou o ar, e vice-versa. Essa movimentação ocorre normalmente através de membranas.

[Ir para o sumário](#)

Nessa discussão, pode-se dizer que o movimento de produtos químicos no meio ambiente é um processo contínuo e que envolve todas as interfaces, abrangendo várias propriedades químicas e físicas dessas espécies, e químicas em cada processo e por mais estático que possa parecer ele está em constante movimento. Por esta razão, a Química Ambiental é dinâmica.

[Vídeo com audiodescrição](#)

Capítulo 42

Atmosfera – Importância da qualidade do ar para a manutenção da vida no planeta

Inicieiaremos a disciplina com o estudo dos gases e seus efeitos do ponto de vista da Química Ambiental, conhecendo um pouco sobre a atmosfera terrestre.

42.1. Características da atmosfera terrestre

Atmosfera terrestre é a denominação da camada de ar que envolve o planeta Terra. De acordo com Lenzi (2009), é possível distinguir três momentos ao longo de sua formação, abordados a seguir.

O primeiro momento, anterior à vida, é caracterizado pelo fato da atmosfera apresentar características redutoras bem como acúmulo de Nitrogênio # (representado por: N subscripto 2). A água contida na superfície terrestre dá origem aos mares e oceanos em um prelúdio ao ciclo hidrológico. Estabelecido o ciclo hidrológico, as condições suporte para o princípio da vida também são estabelecidas.

Relaciona-se o segundo momento com o aparecimento da vida. Durante esse período, 21 por cento de ar seco da atmosfera é de Oxigênio # (representado por: O subscripto 2). A formação da camada de ozônio surgiu nessa etapa, permitindo que os seres vivos de então estivessem protegidos da ação dos raios ultravioleta. Com uma significativa

quantidade de oxigênio em sua constituição, surgem os indivíduos chamados de aeróbios.

O terceiro momento é marcado pela presença do homem e sua influência no meio ambiente (Lenzi, 2009). Nesse período, através da ação do homem, é possível evidenciar a intensificação do efeito estufa, bem com a formação da chuva ácida. O buraco na camada de ozônio também surgiu durante esse período.

A atmosfera atual apresenta uma mistura gasosa significativamente diversificada, porém, sendo constituída com cerca de 98^{por cento} de nitrogênio e oxigênio. Na quadro a seguir, é possível visualizar a composição aproximada do ar seco ao nível do mar.

Composição do ar seco próximo ao nível do mar

Componente	Teor (fração em quantidade de matéria)	Massa molar
Nitrogênio	0,78084	28,013
Oxigênio	0,20948	31,998
Argônio	0,00934	39,948
Dióxido de carbono	0,000375	44,0099
Neônio	0,00001818	20,183
Hélio	0,00000524	4,003
Metano	0,000002	16,043
Criptônio	0,00000114	83,80
Hidrogênio	0,0000005	2,0159
Óxido nítrico	0,0000005	44,0128
Xenônio	0,000000087	131,30

Fonte: Elaborado pelas autoras a partir de dados obtidos em Brown et al. (2005)

Na maioria das vezes, os gases atmosféricos têm suas concentrações expressas em duas escalas, a absoluta e a relativa. Para a escala absoluta, as concentrações são determinadas em moléculas por centímetro cúbico.

A escala que expressa as concentrações relativas é comumente expressa como fração molar ou molecular. Devido ao fato das concentrações dos componentes de uma mistura gasosa serem significativamente pequenas, com fre-

quência as frações molares ou moleculares são expressas em partes por milhão (ppm), partes por bilhão (ppb) ou partes por trilhão (ppt) (Baird, 2002).

Para expressar a quantidade de traço de substâncias, a unidade de concentração usualmente utilizada é o partes por milhão (ppm). Para soluções aquosas, a unidade ppm refere-se a gramas de substância em um milhão de gramas de solução. Para gases, as unidades partes por milhão (ppm) ou partes por milhão por volume (ppmv) referem-se à parte por volume em um milhão de volume do todo.

Baseando-se na lei dos gases ideais, em que o volume do gás é proporcional à quantidade de moléculas do gás, a fração de volume e a fração em quantidade de matéria são as mesmas. Assim, 1 partes por milhão (ppm) de um constituinte em traço da atmosfera é correspondente a um mol do constituinte em um milhão de mols de gás total. Ou seja, a concentração em ppm é igual à fração em quantidade de matéria multiplicada por dez elevado a seis.

Como exemplo, tem-se que para o Dióxido de Carbono CO_2 (representado por: C O_2) o quadro acima fornece a fração em quantidade de matéria na atmosfera como 0,000375. Sua concentração em partes por milhão (ppm) é 0,000375 vezes 10 elevado a 6, igual a 375 partes por milhão (ppm).

Exercício de fixação:

Considera-se a concentração de Monóxido de Carbono CO (representado por: C O) em uma amostra de ar de 4,1 partes por milhão (ppm). Qual é a pressão parcial do Monóxido de Carbono CO (representado por: C O) (pressão do Carbono CO (representado por: P_{CO}) se a pressão total (P_T) do ar for 715 torr?

Resposta:

$$P_{\text{CO}} = P_T \cdot X_{\text{CO}} \Rightarrow P_{\text{CO}} = 715 \times 4,2/10^6 \Rightarrow P_{\text{CO}} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ torr}$$

42.2. As regiões da atmosfera terrestre

As regiões da atmosfera terrestre são divididas em cinco regiões distintas, sendo elas: a troposfera, a estratosfera, a mesosfera, a termosfera e a exosfera, com quatro faixas de transição bem definidas, a tropopausa, a estratopausa, a mesopausa e a termopausa (veja imagem a seguir). Considerando-se o espaço

entre a troposfera até o limite entre a termosfera e a exosfera, a espessura da atmosfera pode chegar a aproximadamente 500 Quilômetros (Lenzi, 2009).

A atmosfera terrestre é afetada pela temperatura e pela pressão, bem como pela gravidade. As moléculas e os átomos mais leves são encontrados em altitudes maiores. A densidade do ar diminui com a altitude. A pressão atmosférica também diminui à medida que se sobe às camadas superiores da atmosfera e vai caindo significativamente seu conteúdo de oxigênio, cuja densidade é maior que a do nitrogênio. A pressão diminui de um valor médio de 760 torr ao nível do mar para Dois virgula três vezes dez elevado a menos três torr a 100 Quilômetros e um, vezes, dez elevado a menos seis torr. a 200 Quilômetros.

A troposfera e a estratosfera juntas respondem por 99,9 por cento da massa da atmosfera, com 75 por cento da massa sendo da troposfera. Essas duas camadas destacam-se do ponto vista ambiental. Na troposfera, desenvolvem-se todos os processos climáticos importantes para a manutenção da vida na terra. Além disso, é nessa região que ocorre a maioria dos fenômenos relacionados com a poluição do ar. Na estratosfera, em razão da presença do ozônio, ocorrem importantes reações que permitem o desenvolvimento da vida em nosso planeta.

O perfil de temperatura que caracteriza a atmosfera é resultado da estratificação dos gases que se encontram presentes em cada camada, da incidência de radiação solar no planeta e da dispersão dessa radiação de volta para o espaço (Braga et al., 2005).

A seguir, a descrição das camadas da Terra e seus principais fenômenos.

A troposfera

A camada mais baixa da atmosfera é a troposfera, estando compreendida entre a superfície da crosta terrestre até aproximadamente 16 Quilômetros de altitude (Baird, 2002). Essa camada apresenta-se como a de maior interesse para o homem, visto que é nela que se encontra o ar que respiramos. Uma marcante característica da troposfera é a redução de temperatura com o aumento da altitude, sendo esse decréscimo de aproximadamente 6,5 graus Celsius (°C) por quilometro, o qual é conhecido como gradiente vertical normal ou padrão de temperatura. Essa camada possui importância fundamental do ponto de vista climático, pois é a responsável pela ocorrência das condições climáticas da Terra.

Os dois componentes mais importantes da atmosfera natural na troposfera são o nitrogênio, N_2 , e o oxigênio, O_2 . É oportuno revisar algumas propriedades químicas dos dois principais componentes da atmosfera. A molécula de N_2 possui ligação tripla. Essa ligação muito forte é basicamente responsável pela baixa reatividade do N_2 . A molécula de O_2 apresenta ligação dupla, sendo a energia da ligação de 495 kJ/mol, muito menor que a da molécula de N_2 , que é de 941 kJ/mol; portanto, o O_2 é mais reativo que o N_2 .

O oxigênio reage com muitas substâncias para formar óxidos. Os óxidos dos não metais, como o Dióxido de Carbono, Dióxido de Enxofre e Dióxido de Nitrogênio (CO_2 , SO_2 e NO_2), formam soluções ácidas quando dissolvidos em água. Os óxidos de metais, como o óxido de cálcio (CaO), formam soluções básicas quando dissolvidos em água.

Importantes fenômenos intensificados pela ação do homem, que interferem direta e indiretamente na vida, inclusive na do homem, acontecem na troposfera. Dentre eles, o *smog* fotoquímico, a chuva ácida e o aquecimento global serão abordados com maiores detalhes.

a) A poluição atmosférica e o aquecimento global

A explosão do desenvolvimento industrial leva ao acúmulo de dióxido de carbono (CO_2) no ambiente, além de milhares de outros poluentes. As principais fontes de CO_2 são a respiração dos organismos aeróbicos, a queima completa da matéria orgânica, como o combustível fóssil, a biomassa, as florestas etc. O CO_2 , juntamente com o gás metano, aparece como um dos principais poluentes responsáveis pelo aumento da temperatura do planeta, isto é, o aquecimento global.

O ar é considerado poluído quando ele contém uma ou mais substâncias químicas em concentrações suficientes para causar danos aos seres humanos, a outros animais e vegetais ou ao patrimônio.

Os poluentes são classificados em primários e secundários. Os primários são aqueles lançados diretamente no ar. Como exemplo, temos o monóxido de carbono (CO), os compostos orgânicos voláteis e particulados em suspen-

são, como poeira, fumaça etc. Os poluentes secundários são aqueles formados na atmosfera a partir de substâncias lançadas no ambiente. Como exemplo, temos o ácido sulfuroso (H_2SO_3), formado pela reação entre o dióxido de enxofre (SO_2) e a água na atmosfera.

O vapor de água e o CO_2 , presentes na troposfera, são importantes para a manutenção da temperatura na superfície da terra. Eles retêm a radiação infravermelho que sentimos como calor, originando o chamado efeito estufa, que mantém a temperatura média na superfície da terra próxima dos 15°C . Sem o efeito estufa, a temperatura média da Terra seria de 18°C abaixo de zero.

Em razão das atividades humanas, o aumento da concentração atmosférica dos gases do efeito estufa (CO_2 , metano [CH_4], óxido nitroso [N_2O] e clorofluorcarbono [CFC]) aumentaram a absorção do calor emitido ou refletido pela superfície da terra, diminuindo a quantidade que deveria voltar para o espaço e ocasionando o aumento do efeito estufa, ou seja, da temperatura média do planeta.

A concentração global de CO_2 medida no período pré-industrial, antes de 1750, era de 280 partes por milhão por volume (ppmv). De 1958 a 2003, a concentração de CO_2 global aumentou de 316 ppmv para 376 partes por milhão por volume (ppmv). O aumento desde o período pré-industrial até o presente foi de aproximadamente 34%. Esses dados revelam uma elevação de $0,3$ a $0,6^\circ\text{C}$ na temperatura média global da atmosfera, sendo a previsão para 2050-2100 de um aumento de 1 a 3°C .

b) Smog fotoquímico

Segundo Baird (2002), o *smog* fotoquímico, ou névoa fotoquímica, é um fenômeno caracterizado pela presença de ozônio na troposfera, em regiões urbanas, com a estagnação de uma massa de ar. O *smog* é proveniente de uma série de reações químicas, tendo como principais reagentes: o óxido nítrico, hidrocarbonetos emitidos, principalmente, pela queima incompleta do combustível dos motores a combustão, os compostos orgânicos voláteis (COV's) oriundos de substâncias contendo hidrocarbonetos voláteis (como combustível líquido,

aerossóis e afins). Com a presença da luz solar sobre esses compostos há um aumento da quantidade de radicais livres formados no ambiente.

De acordo com Lenzi (2009), o *smog* fotoquímico pode apresentar efeitos físicos, químicos e biológicos. Fisicamente, o material particulado constituinte do *smog* forma aerossóis que reduzem a visibilidade, sendo que para uma umidade relativa do ar inferior a 60 por cento a visibilidade pode ser limitada a 3 milhas.

Biologicamente, todo o efeito pode ser verificado na biota animal e vegetal. Em seres humanos, o *smog* proporciona problemas à saúde bem como desconforto. O *smog* pode ainda contribuir para o surgimento ou agravamento do quadro de alergias e problemas respiratórios. As crianças e idosos são os mais afetados, sendo que em crianças as patologias adquiridas podem se tornar doenças crônicas ao decorrer de suas vidas. Pode ainda contribuir para doenças cardíacas e do cérebro.

Os peróxido alquil nitrato (PAN) causam irritação nos olhos, e o ozônio em concentrações acima de 0,15 partes por milhão (ppm) causa problemas respiratórios. De acordo com a Organização Mundial da Saúde, a concentração máxima permitida de Ozônio representado por: O subscrito 3 no ar é de 100 partes por bilhão (ppb) mensurado em média por um período de uma hora.

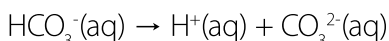
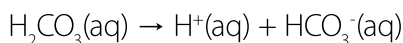
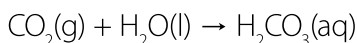
Em termos de conhecimento químico, tais efeitos são devido ao caráter oxidante que o *smog* fotoquímico apresenta. A corrosão de materiais é evidente, com a água servindo de meio de reação.

c) Chuva ácida

A chuva ácida é considerada uma das principais consequências da poluição atmosférica. Sua principal causa se dá pela ação antrópica. Com a queima de carvão ou combustíveis fósseis ocorre a liberação de resíduos gasosos, como o dióxido de enxofre e de nitrogênio, para a atmosfera. Esses gases sofrem reações na atmosfera, dentre elas, a reação com vapor de água aí presente. Como resultado, há a formação das chuvas ácidas.

Vale ressaltar que a água da chuva é naturalmente ácida com Potencial Hidrogênio representado por: pH aproximadamente igual a 5,5, devido ao dióxido de carbono (representado por: CO subscrito 2) dissolvido oriundo da atmosfera (Baird, 2002). As equações abaixo mostram

a formação e dissociação do ácido carbônico (H_2CO_3) presente na chuva “natural”, não poluída:

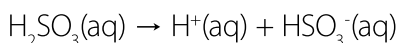
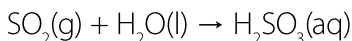


O aumento da acidez da água da chuva, Potencial Hidrogênico menor que 5, ocorre principalmente quando há um aumento na concentração de óxidos de enxofre e nitrogênio na atmosfera. Esses óxidos e o íons são chamados de óxidos ácidos, porque em contato com a água (nesse caso, da chuva) formam ácidos que contribuem para o decréscimo do Potencial Hidrogênico ou aumento da acidez da água da chuva.

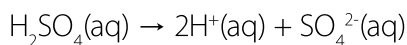
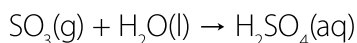
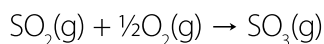
Os dois principais ácidos predominantes na chuva ácida são o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido nítrico (HNO_3) (Baird, 2002).

O dióxido de enxofre (SO_2) é o responsável pelo maior aumento na acidez da chuva. Este é produzido diretamente como subproduto da queima de combustíveis fósseis, como a gasolina, o carvão e o óleo diesel. Os dois últimos são muito impuros, e contém grandes quantidades de enxofre em sua composição, sendo responsáveis por uma grande parcela da emissão de gases para a atmosfera (Brown et al., 2005).

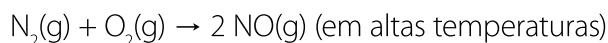
De forma equivalente a outros óxidos, o dióxido de enxofre reage com a água formando o ácido sulfuroso:



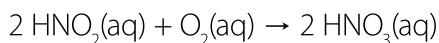
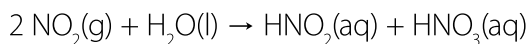
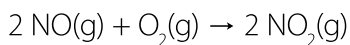
O dióxido de enxofre também pode sofrer oxidação na atmosfera e formar o trióxido de enxofre (SO_3), que por sua vez, em contato com a água da chuva irá formar o ácido sulfúrico (H_2SO_4), que é um ácido forte:



O nitrogênio gasoso ((#(representado por: N subscrito 2))) e o oxigênio molecular ((#(representado por: O subscrito 2))) da atmosfera podem reagir formando o monóxido de nitrogênio ((#(representado por: N O subscrito 1))). No entanto, essa reação não é espontânea, necessitando de muita energia para ocorrer. Por exemplo, durante a queima de combustível no motor do carro ou em fornos industriais a temperatura é muito elevada, fornecendo a energia necessária para que ocorra a formação do monóxido de nitrogênio de forma eficiente (Baird, 2002).



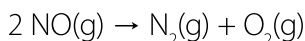
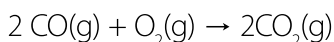
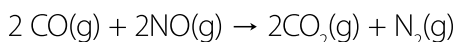
O monóxido de nitrogênio pode ser oxidado na atmosfera (que contém Oxigênio Molecular (#(representado por: O subscrito 2))) e formar o dióxido de nitrogênio ((#(representado por: N O subscrito 2))), que apresenta coloração marrom. Muitas vezes, o fato do céu ter um tom marrom em cidades com tantos veículos como São Paulo se deve à formação do (#(representado por: N O subscrito 2)) na atmosfera, somado com a grande emissão de material particulado (incluindo a fuligem) que também escurece a atmosfera. O dióxido de nitrogênio pode sofrer novas reações e formar o ácido nítrico ((#(representado por: H N O subscrito 3))), que contribui para aumentar a acidez da água de chuva (Baird, 2002):



Um carro produzido em 1995 produz até 10 vezes mais Monóxido de Nitrogênio #(representado por: NO) que um carro produzido atualmente. Isto porque os carros modernos possuem um conversor catalítico que reduz muito a formação do Monóxido de Nitrogênio #(representado por: NO). O conversor catalítico (ou catalisador) contém metais como paládio, platina e ródio, que transforma grande parte dos gases prejudiciais à saúde e ao meio ambiente em gases inertes como Nitrogênio e Dióxido de Carbono #(representados por: N subscrito 2, e C O subscrito 2).

A indústria automobilística está atenta a esse fato e vem se empenhando em tecnologias limpas e renováveis, com pesquisas sobre combustíveis alternativos, a fim de minimizar problemas ambientais dessa natureza.

Deve-se lembrar de que o Dióxido de Carbono #(representado por: CO subscrito 2) é um gás que não prejudica diretamente a saúde humana, mas colabora para aumentar o efeito estufa (Atkins; De Paula, 2008).



É importante salientar que com ou sem catalisador o carro continua emitindo imensas quantidades de Dióxido de Carbono #(representado por: CO subscrito 2) para a atmosfera. O catalisador tem um papel importantíssimo, mas atua de forma a minimizar apenas as emissões de Monóxido de Carbono #(representado por: CO) e Monóxido de Nitrogênio #(representado por: NO) (Atkins; De Paula, 2008).

A chuva ácida tem diversas consequências para o meio ambiente. É maléfica para a saúde da população, pois solubiliza metais tóxicos presentes no solo. Esses metais podem contaminar os rios e ser utilizados pelo homem causando sérios problemas de saúde (Baird, 2002). Nas casas, edifícios e monumentos, a chuva ácida também ajuda a corroer alguns dos materiais utilizados em suas construções, danificando algumas estruturas, como as barragens, as turbinas de geração de energia, monumentos etc.



Efeito da precipitação ácida em uma estátua em calcário e sobre uma floresta de Picea Erzgebirge, Alemanha

Os lagos podem ser os mais prejudicados com o efeito das chuvas ácidas, pois podem ficar totalmente acidificados, perdendo toda a sua vida.

A chuva ácida causa desflorestamentos, provocando clareiras. Pode-se imaginar uma floresta que vai sendo progressivamente dizimada, podendo eventualmente ser até destruída por completo. Plantações, quase da mesma forma que as florestas, são afetadas. No entanto, a destruição é mais rápida, uma vez que as plantas são todas do mesmo tamanho e, assim, igualmente atingidas pelas chuvas ácidas (Baird, 2002).

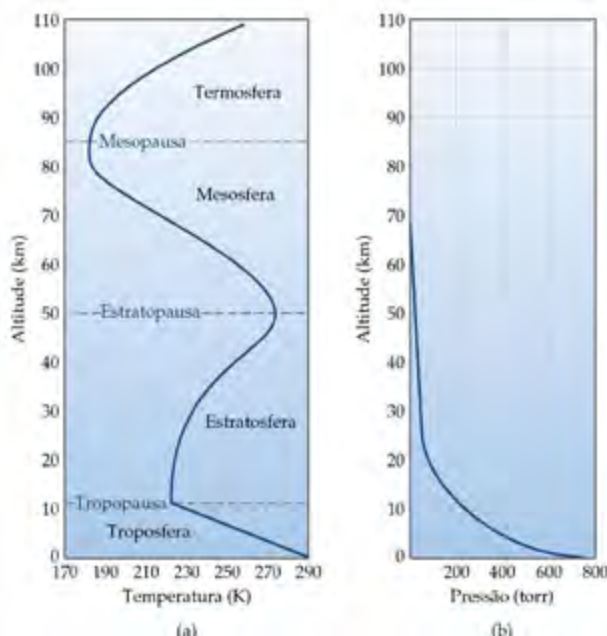
A Estratosfera

A estratosfera é a região atmosférica compreendida numa faixa de aproximadamente 35 Quilômetros acima da troposfera. A camada de ozônio está situada na porção inferior da estratosfera, fato que a torna de vital importância.

A estratosfera apresenta como principal característica a inversão de temperatura, isto é, à medida que a altitude aumenta, a temperatura também sofre acréscimo (Baird, 2002). A estratopausa, região limítrofe da estratosfera, é mar-

cada pela estagnação da temperatura e posterior decréscimo de temperatura com o aumento da altura.

Variação da temperatura em função da altitude na atmosfera.



Fonte: Brown et al (2005)

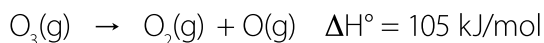
Características do ozônio

O ozônio (O_3) é um gás instável, com propriedades diamagnéticas e com temperatura de ebulição de -112°C . É uma forma alotrópica do oxigênio, constituído por 3 átomos unidos por ligações simples e dupla, sendo um híbrido de ressonância com comprimento médio de ligação de $1,28 \text{ \AA}$. É uma molécula angular com um ângulo de 116° entre seus átomos, o que o torna mais solúvel em água. Sua alta reatividade o transforma em elemento tóxico capaz de reagir com moléculas proteicas, destruir micro-organismos e prejudicar o crescimento dos vegetais. É um gás à temperatura ambiente, de coloração azul-pálida, devido à intensa absorção de luz vermelha, venenoso e com um odor pronunciado e irritante. A sensibilidade de algumas pessoas pode

Ir para o sumário

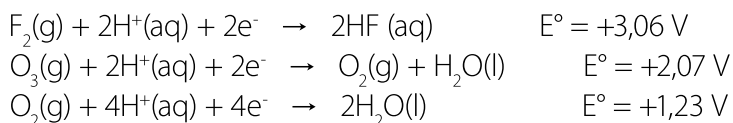
detectar aproximadamente 0,01 partes por milhão (ppm) no ar. A exposição à concentração de 0,1 a 1 partes por milhão (ppm) produz dores de cabeça, queimação nos olhos e irritação das vias respiratórias.

A molécula dissocia-se facilmente formando átomos de oxigênio reativos:

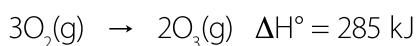


A decomposição é catalisada por metais como Ag, Pt, Pd e muitos óxidos de metais de transição.

É também um agente oxidante poderoso, mais fraco apenas que o Flúor #(representado por: F subscrito 2), reagindo mais rapidamente que o Oxigênio #(representado por: O subscrito 2). Uma medida desse poder oxidante é o alto potencial padrão de redução de Ozônio #(representado por: O subscrito 3) comparado com Flúor #(representado por: F subscrito 2) e Oxigênio #(representado por: O subscrito 2).



O ozônio forma óxidos com muitos elementos nas condições para as quais O_2 não reage; ele oxida todos os metais comuns, exceto o ouro e a platina. É formado em descargas elétricas, como representado na reação:



O ozônio é uma molécula também usada para tratamento doméstico de água em substituição ao cloro matando bactérias e oxidando compostos orgânicos. O maior uso do ozônio está na preparação de medicamentos, lubrificantes sintéticos, dentre outros compostos orgânicos comercialmente úteis, em que o Ozônio #(representado por: O subscrito 3) é utilizado para romper ligações duplas carbono – carbono.

Na atmosfera de grandes centros urbanos marcada pela poluição, o ozônio apresenta-se como espécie indesejável, sendo um dos principais consti-

tuintes da névoa fotoquímica. Entretanto, o Ozônio #(representado por: O subscrito 3) é um componente importante da atmosfera superior, onde bloqueia a radiação ultravioleta protegendo a terra dos efeitos desses raios de alta energia. Por essa razão, a destruição do ozônio estratosférico é motivo de preocupação científica nos dias atuais.

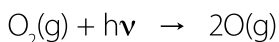
Camada de ozônio

Os mecanismos envolvidos na depleção da camada de ozônio, dentre outros que ocorrem na estratosfera, são controlados pela radiação solar (Baird, 2002). Portanto, é importante entender a capacidade de absorção de ondas eletromagnéticas pelas moléculas, e consequentemente a sua ativação, tornando-as potencialmente reativas. Os diferentes níveis de energia dos elétrons que constituem uma determinada substância conferem a ela características distintas no tocante a sua tendência a absorver um certo comprimento de onda. Reações fotoquímicas que ocorrem na camada de ozônio são responsáveis pela absorção de radiação ultravioleta de alta energia extremamente danosa à vida na Terra. Portanto, essa camada serve como um filtro à radiação solar. Enquanto Nitrogênio, Oxigênio e Oxigênio atômico #(representados por: N subscrito 2, O subscrito 2 e O) absorvem radiação eletromagnética de comprimento de onda menor que 240 Nanômetro (nm), o Ozônio #(representado por: O subscrito 3) é importante absorvedor de radiação eletromagnética com comprimento de onda de 240 nm a 310 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$).

As sucessivas reações que formam o Ozônio #(representado por: O subscrito 3) são iniciadas pela absorção de radiação eletromagnética com comprimento de onda inferior a 242nm (Lenzi, 2009).

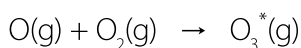
Na região entre 30 e 90 Quilômetros de altitude, a radiação de comprimento de onda curto capaz de fotoionizar o oxigênio já foi absorvida. Porém, na região da estratosfera superior, chega radiação capaz de dissociar a molécula de Oxigênio

#(representado por: O subscrito 2).



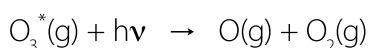
Nessa equação química, " $h\nu$ " representa a energia da radiação eletromagnética absorvida, de frequência " ν " necessária para a dissociação da molécula de oxigênio e " h " é a constante de Planck.

Como na baixa estratosfera a concentração de $O_2(g)$ é muito maior que a de oxigênio atômico, estes sofrem colisões frequentes com as moléculas de $O_2(g)$, resultando uma velocidade de formação de ozônio maior que a de decomposição:

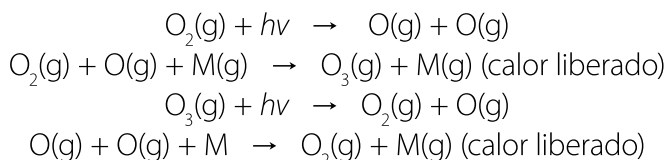


O asterisco sobre Ozônio #representado por: O subscrito 3 significa que a molécula de ozônio está com excesso de energia. Essa reação libera 105 Quilojoule por mol (kJ/mol) de Ozônio #representado por: O subscrito 3 formado. Essa energia deve ser transferida da molécula de Ozônio asterisco #representado por: O subscrito 3 em um período curto de tempo senão o ozônio se decompõe nos gases de origem. Esses processos variam com a altitude em sentidos opostos, sendo que a velocidade mais alta de formação do ozônio ocorre a uma altitude de aproximadamente 50 Quilômetros. No total, 90 por cento do ozônio da Terra são encontrados na estratosfera entre 10 e 50 Quilômetros de altitude.

A fotodecomposição do ozônio inverte a reação que o forma. O ozônio absorve radiação entre 200 e 310 Nanômetro (nm) e se decompõe:



Então temos um processo cíclico de formação e decomposição do ozônio estratosférico, resumido a seguir:

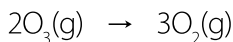
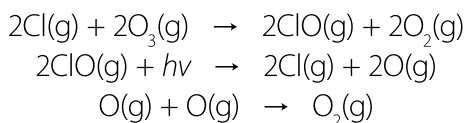


Note que o elemento " M " das reações pode ser, dentre as possíveis moléculas, Nitrogênio #representado por: N subscrito 2 ou até mesmo outra molécula de Oxigênio #representado por: O subscrito 2.

O primeiro e terceiro processos são fotoquímicos, eles usam um fóton solar para iniciar a reação química. O segundo e quarto processos são reações químicas exotérmicas. O resultado líquido é um ciclo onde a energia solar radiante é convertida em energia térmica. O ciclo do ozônio na estratosfera é responsável pelo aumento da temperatura que atinge seu máximo na estratopausa.

Alguns compostos como os CFC (clorofluorcarbonos) e Óxido Nitroso #representado por: N subscrito 2, O migram da troposfera para a estratosfera gerando, respectivamente, átomos de Cl e NO que são catalisadores importantes da destruição do ozônio estratosférico.

Na estratosfera as moléculas de CFC são expostas à radiação de alta energia que provoca a fotodissociação das ligações Carbono-Cloro #representado por: C traço de ligação Cl, que são consideravelmente mais fracas que as ligações Carbono-Flúor #representado por: C traço de ligação F. Dessa forma, os átomos de cloro são formados rapidamente na presença de luz de comprimento de onda na faixa de 190 a 225 Nanômetro (nm). Os átomos de cloro livres reagem rapidamente com ozônio produzindo Monóxido de Cloro gasoso #representado por: Cl O, abre parêntese, g, fecha parêntese e Oxigênio gasoso #representado por: O subscrito 2, abre parêntese, g, fecha parêntese, sendo a constante de velocidade (k) da ordem de Sete vírgula dois, vezes dez elevado a nove, litro por mol segundo (mol sobrescrito menos 1, L, s sobrescrito menos 1) a 298 Kelvin (K). O monóxido de cloro (#representado por: Cl O) sofre fotodissociação regenerando os átomos de cloro livres que reagem com o ozônio, como mostrado a seguir:

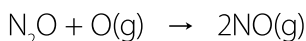


A velocidade da reação dos átomos de cloro livres com o ozônio aumenta linearmente com a concentração de cloro.

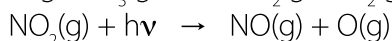
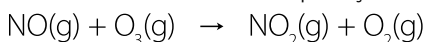
O óxido nítrico (#representado por: N subscrito 2, O) migra da troposfera para a estratosfera gerando óxido nítrico (NO), que é um importante catalisador da destruição do ozônio na estratosfera média e superior. O óxido nítrico é eliminado na estratosfera pela ação de aviões a jato, com NO reagindo instantaneamente com ozônio para formar Dióxido de nitrogênio #representado por: N O subscrito 2, que por sua vez reage com O regenerando

NO, e este pode reagir sucessivamente com outra molécula de Ozônio #representado por: O subscrito 3 segundo as equações abaixo:

Reação de decomposição do óxido nitroso

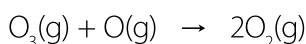
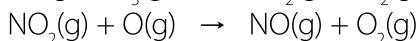
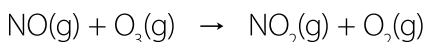


Mecanismo catalítico de decomposição do ozônio



Como a concentração de oxigênio atômico é baixa na parte inferior da estratosfera, esses mecanismos predominam à custa daqueles que requerem oxigênio atômico, pois essas últimas reações ficam lentas.

Um exemplo de mecanismo que requer oxigênio atômico na degradação do ozônio e que, portanto, ocorre na estratosfera superior é mostrado a seguir:



Na destruição catalítica do ozônio, os compostos mais significativos, segundo Lenzi (2009), são:

Início da descrição: Descrição Interpretativa: Hidrogênio ponto sobrescrito, Hidroxila ponto sobrescrito, Peridroxila ponto sobrescrito, Óxido Nítrico, Dióxido de Nitrogênio, Cloro ponto sobrescrito, Monóxido de Cloro, Bromo ponto sobrescrito, Monóxido de Bromo, Iodo ponto sobrescrito, Monóxido de Iodo. #Descrição Literal: H sobrescrito ponto, H O sobrescrito ponto, H O O sobres-

crita ponto; N O; N O subscrito 2; Cl sobrescrito ponto, Cl O; Br sobrescrito ponto, Br O; I sobrescrito ponto, I O fim da Descrição. sendo que os pontos sobrescritos representam as espécies radiculares.

Com a diminuição da camada de ozônio ocorrem diversas consequências prejudiciais ao meio ambiente em geral, como o aumento da temperatura global e efeitos maléficos à saúde dos seres vivos.

Com o aumento da temperatura no mundo, está em curso o derretimento das calotas polares. Ao aumentar o nível das águas dos oceanos, pode ocorrer

rer, futuramente, a submersão de muitas cidades litorâneas devido ao aumento da temperatura da Terra (Baird, 2002).

Esse aumento de temperatura acarretará em morte de diversas espécies animais e vegetais, desequilibrando vários ecossistemas. Somado ao desmatamento que vem ocorrendo, principalmente de florestas de países tropicais como o Brasil, a tendência é aumentar cada vez mais as regiões desérticas do planeta Terra, diminuindo as plantações e, conseqüentemente, a comida para toda a população. O aumento da temperatura também ocasiona uma maior evaporação das águas dos oceanos, potencializando ciclones, tufões, entre outros tipos de catástrofes climáticas (Baird, 2002).

Regiões de temperaturas amenas têm sofrido com as ondas de calor. No verão europeu, por exemplo, tem se verificado uma intensa onda de calor, provocando até mesmo mortes de idosos e crianças.

A destruição da camada de ozônio tem grande impacto sobre a saúde da população, com o risco de um grande aumento da incidência de câncer de pele provocado pelos raios ultravioletas de alta energia, que são mutagênicos. A maior preocupação dos cientistas é com o câncer de pele, mas há outras doenças como a catarata, cuja incidência vem aumentando nos últimos vinte anos. É recomendado evitar a exposição ao sol nas horas em que esteja muito forte, assim como a utilização de filtros solares, única maneira de se prevenir e de proteger a pele (Santos; Mól, 2010). Lembrando que em horas de sol forte, mesmo os bloqueadores solares não possuem uma eficácia significativa. Esse fator é de extrema importância, visto que para determinados trabalhadores que ficam expostos ao sol o protetor solar é considerado como equipamento de proteção individual e deve ser concedido pelo empregador. A partir da Constituição Federal, a Consolidação das Leis do Trabalho (CLT) estabeleceu normas sobre a Segurança e a Medicina do Trabalho, que são as chamadas Normas Regulamentadoras (NRs).

A mesosfera, camada de ar que contém pó procedente da destruição de meteoritos, se encontra a partir dos 50 ^{Quilômetros} de altura, tendo como limite inferior a estratopausa. O perfil de temperatura se modifica novamente e passa a diminuir com a altura até os 80 ^{Quilômetros}, chegando a ^{menos 90 graus Celsius (°C)}.

Na mesosfera, a queda de temperatura passa a ocorrer em virtude da baixa concentração de moléculas e da diminuição do calor oriundo da camada de ozônio, que se encontra em uma região inferior. Apesar da baixa concentração, o ar presente na mesosfera é suficiente para oferecer resistência a objetos que entrem em nossa atmosfera (Baird, 2002).

O calor gerado pela resistência do ar a diversas rochas que colidem com a Terra faz com que os objetos sejam incendiados e deem origem ao que é conhecido como estrelas cadentes. Esses fenômenos são chamados de meteoros e as rochas de meteoroides (Press et al., 2006).

Termosfera e exosfera

É a zona onde se destrói a maioria dos meteoritos que entram na atmosfera terrestre. A termosfera é a camada superior da atmosfera localizada entre 80 e 100 quilômetros de altura. A temperatura sobe novamente na termosfera por causa da absorção da radiação na região do ultravioleta longínquo pelos gases atmosféricos, principalmente o oxigênio atômico. Esses raios ultravioletas de alta energia são capazes de fotoionizar os gases presentes nessa região. Em virtude da baixa densidade desses gases e da radiação de alta energia na termosfera, é raro haver a recombinação dos fragmentos, e uma fração apreciável dos gases existe na forma de átomos ou íons. Essa camada é importante pois nela ocorre a absorção da radiação de altíssima energia.

A exosfera é a região onde se produzem as belíssimas auroras boreais. É a camada mais externa da atmosfera, acima da ionosfera, que mede de 600 a 1600 km. Composta de 50_{por cento} de *hidrogênio* e 50_{por cento} de *hélio*, sua temperatura gira em torno de 1000_{Graus Celsius}, devido à grande presença de plasma.

Vídeo com audiodescrição

Capítulo 43

A hidrosfera – “Água”, que líquido é esse? Por que devemos cuidar dela?

Após a abordagem sobre alguns aspectos importantes para o entendimento da atmosfera, seguem-se os estudos sobre as questões ambientais com a temática da água, conhecendo um pouco sobre a hidrosfera.

Olhando nosso planeta do espaço podemos ver que a Terra é constituída por vasta extensão de água. Ela cobre 71_{por cento} da superfície terrestre, na forma de água líquida e de gelo; o vapor d'água entra na composição do ar. De toda a água do planeta, 97,5_{por cento} é de águas salgada e apenas 2,5_{por cento} é de água doce. O total de água doce está assim distribuída em: 68,9_{por cento} está nas calotas polares e geleiras; 29,9_{por cento} é de água doce subterrânea; 0,3_{por cento} está presente nos rios e lagos; e 0,9_{por cento} compreende outros reservatórios (Tundisi, 2003). A água condensada na atmosfera pode ser observada como nuvens, contribuindo para o albedo da Terra, ou seja, refletindo parte da energia solar de volta ao espaço auxiliando para manter a temperatura de nosso planeta.

O coletivo de massa de água encontrada sobre e abaixo da superfície de um planeta é chamado de hidrosfera. O volume aproximado de água da Terra é de 1.460.000.000 Quilômetros cúbicos (Km sobrescrito 3). Embora essa quantidade de água seja grande, o volume próprio e disponível ao consumo humano é muito pequeno, em tor-

no de 0,3_{por cento}, compreendendo as águas de rios, lagos e subsolo até 750 metros de profundidade (Press et al., 2006).

A água é um constituinte muito abundante nos seres vivos; certos animais aquáticos chegam a ser formados por 98_{por cento} de água. Os organismos vivos que possuem menos água em sua constituição têm pelo menos 50_{por cento} dessa substância. A água faz parte da seiva, do sangue e do líquido existente no interior das células dos seres vivos. O homem apresenta cerca de 70_{por cento} de água em sua composição entre todas biomoléculas responsáveis pela sua vida. Nos vegetais, também a água constitui cerca de 70_{por cento} de sua composição. As folhas, por exemplo, possuem 80_{por cento} de água, o lenho, cerca de 60_{por cento} (Branco, 1993). Ela é fundamental para a vida humana, pois na corrente sanguínea funciona como solvente e transportadora de substâncias orgânicas essenciais. Além disso, participa de reações biológicas e regula a temperatura corpórea do ser humano, através da respiração e transpiração.

As necessidades humanas da água são complexas e representam, em primeiro lugar, uma demanda fisiológica. A ingestão média diária de água por uma pessoa de aproximadamente 90_{Quilogramas (Kg)} é de 3 litros, obtidos na forma de água pura, outras bebidas ou na alimentação. Em uma pessoa sadia, há um equilíbrio entre água ingerida e a água eliminada. Cerca de 53_{por cento} é eliminada na forma de urina, 42_{por cento} pela evaporação da pele e pulmões e 5_{por cento} pelas fezes (Tundisi, 2003).

A água também exerce um papel importante na regulação do clima do planeta por meio da mudança de fase. Por meio da evaporação, retira calor dos ambientes quentes e pela condensação devolve o calor, amenizando a temperatura dos ambientes frios.

Salienta-se que enquanto a maioria dos líquidos apresenta diminuição de volume no estado sólido em relação ao estado líquido, com a água é diferente. Temos muitos fatos do cotidiano que nos mostram que a água fica com volume maior no estado sólido em relação à mesma quantidade de matéria de água no estado líquido. Quem já não colocou uma garrafa, de vidro ou de plástico, quase cheia de água no congelador e quando foi pegá-la percebeu a garrafa quebrada com o líquido ocupando todo o espaço? É possível ver também que nas regiões de clima bem frio onde os rios congelam, o gelo fica na superfície

e as pessoas podem até esquiar sobre eles. A natureza nos mostra que o gelo é mais leve que a água que está abaixo dele. Há água e vida abaixo do gelo e sabem por quê? O gelo, devido à expansão na condensação das moléculas de água, funciona como um isolante térmico, similar ao isopor, não permitindo que a água no interior dos lagos e rios condense e fazendo que fique com temperatura em torno de 4°C graus Celsius (°C), permitindo que a vida continue naquele ambiente.

Mesmo antes de o homem conhecer a geometria da molécula de água e explicar seu comportamento físico e químico, os esquimós já sabiam construir suas casas, os iglus, com blocos de neve compacta, para se protegerem do frio. Apropriavam-se da água no estado sólido observando o comportamento do urso polar que escavava suas tocas no gelo para abrigo. Já sabiam, também, que o gelo derrete sob pressão, construindo seus veículos de transporte, os trenós, sobre placas de madeira que deslizavam sobre o gelo, e não sobre rodas. Tudo isso muito antes da ciência dar explicações, que ocorreram com o advento da teoria quântica formulada por Max Planck em 1900, ou do surgimento de patins como meio de transporte para atravessar os lagos congelados.

Devido a uma propriedade definida como tensão superficial, a água forma uma película com resistência elástica semelhante a uma membrana plástica, permitindo que pequenos objetos flutuem e insetos caminhem sobre a água. É evidente que o peso dos insetos não deve ser maior que a resistência elástica da película de água superficial e que as patas dos insetos devem ser achatadas para não furar essa película. Como exemplos, temos os pernilongos e as libélulas que ficam posados em águas paradas e limpas. Se a água estiver suja, principalmente contaminada com muito detergente, essa película pode ser desfeita e, conseqüentemente, os insetos afundam.

Deve-se salientar que o planeta necessita de água limpa para a manutenção da vida na forma como a conhecemos. Na história da humanidade observa-se que as civilizações se desenvolveram próximas a rios. As cidades modernas, e também as habitações na zona rural, todas são construídas próximas a rios ou córregos. O ser humano não consegue viver longe da água que bebe. Com a Revolução Industrial e o aumento da população no planeta, aumenta tanto a demanda de água e como a poluição dos rios, ou seja, água de qualidade para o consumo humano se torna cada vez mais escassa, “um bem precioso”.

Os métodos utilizados para purificação da água foram se tornando mais complexos, mas mesmo as estações de tratamento têm suas limitações. Elas retiram com facilidade poluentes oriundos de uma floresta, de uma condição natural. Mas esgotos domésticos e a presença de substâncias tóxicas vão tornando esse tratamento cada vez mais caro e difícil. Com o grande número de substâncias sintéticas lançadas nos corpos de água nos dias atuais, o tratamento convencional não é eficaz, porque existe uma limitação para a capacidade depuradora de uma estação de tratamento. Desta forma, a qualidade da água fica comprometida para o consumo.

Um assunto de interesse para discussão de conteúdos químicos é a maresia, causada pelas concentrações elevadas de cloretos, que pode causar prejuízos econômicos e sociais. Recomenda-se a leitura do artigo “Maresia no ensino de Química” (Wartha et al., 2007).

Confira também o [anexo 1](#) que apresenta conteúdos sobre a “qualidade das águas”.

43.1. Propriedades da água

A água na natureza apresenta-se nos estados sólido, líquido e gasoso. É o fluido celular usado como agente de troca de calor e como transportador na corrente sanguínea distribuindo O_2 , moléculas de nutrientes, hormônios e todos os agentes contra doenças. Suas propriedades físico-químicas estão relacionadas com sua polaridade e a capacidade de formação de ligações hidrogênio entre suas moléculas.

Consulte também o [anexo 2](#), que traz aspectos sobre “Misturas e solubilidade”, e o [anexo 3](#), que trata de “Propriedades ácido-base em águas naturais”.

Ponto de fusão e ponto de ebulição

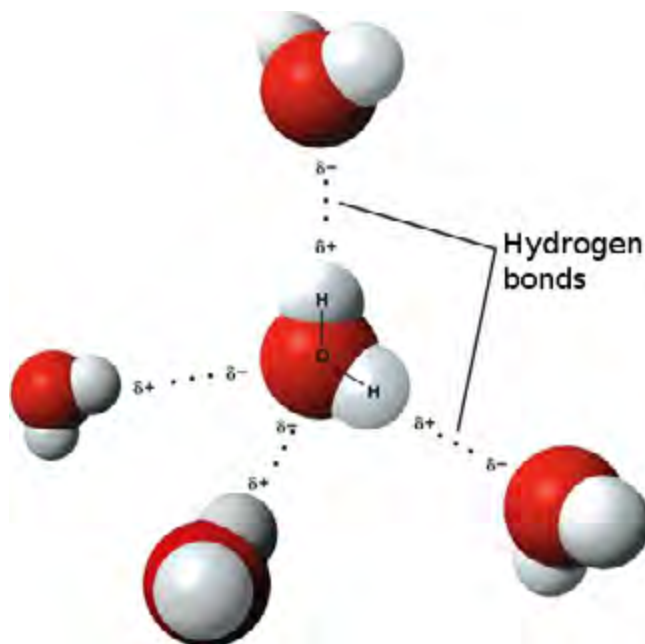
A água apresenta ponto de ebulição e ponto de fusão muito superiores em relação a outras substâncias com elementos do mesmo período do oxigê-

nio ligados ao hidrogênio, que apresentam massa molar similar à da água e que são gases a temperatura ambiente. Seguindo o comportamento dos outros elementos do grupo do oxigênio, a água deveria ter ponto de ebulição (PE) de -100 graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$), porém, a água ferve a $+100$ graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$), 200 graus acima. Essas diferenças observadas se devem basicamente a sua geometria molecular, sua polaridade e às ligações hidrogênio intermoleculares.

A molécula de água tem forma angular com ângulo de 104 graus e 40 minutos. A diferença de eletronegatividade entre os átomos de oxigênio (3,44) e hidrogênio (2,20) gera um deslocamento de cargas nas ligações, ocasionando dipolos elétricos que não se anulam, e confere à água polaridade e características peculiares (Santos; Mol, 2010).

As ligações de hidrogênio são atração dipolo-dipolo forte que ocorre quando o Hidrogênio # (representado por: H) está ligado covalentemente a um elemento eletronegativo muito pequeno como: Flúor, Oxigênio e Nitrogênio # (representados por: F, O e N). Resultam moléculas muito polares em que o átomo de H carrega uma carga positiva substancial.

Na água, uma molécula muito polar, as ligações de hidrogênio produzem uma atração muito forte entre as moléculas de água fazendo com que esta seja um líquido à temperatura ambiente. As energias das ligações hidrogênio variam entre 4 Quilojoule por mol (kJ/mol) a 25 Quilojoule por mol (kJ/mol) e são bem mais fracas que as ligações químicas que possuem energias maiores que 100 Quilojoule por mol (kJ/mol). A ligação hidrogênio é uma forma de interação atrativa entre duas espécies que provém uma ligação A traço de ligação H quatro pontos (elétrons) B, em que A e B são elementos muito eletronegativos e B possui um par isolado de elétrons. É comum atribuir a formação da ligação hidrogênio aos elementos Nitrogênio, Oxigênio e Flúor # (representados por: N, O e F). Porém, se B for uma espécie aniônica como, por exemplo, o Cloreto # (representado por: Cl sobrescrito sinal de menos), também é possível que participe da ligação. Não há uma fronteira nítida na capacidade de formar ligação hidrogênio, apenas os elementos Nitrogênio, Oxigênio e Flúor # (representados por: N, O e F) participam dela com maior frequência e eficiência, por isso são os mais mencionados nesse tipo de interação intermolecular. Como a ligação depende da superposição de orbitais, é, na prática, uma interação de contato, que se forma quando AH se aproxima de B e desaparece quando o contato é rompido. A ligação hidrogênio é uma interação atrativa dominante e quando presente domina todas as outras interações intermoleculares (Atkins; Paula, 2008).



Modelo da ligação de hidrogênio entre moléculas de água

Pontos de fusão e ebulição de compostos similares a água (Pressão =1 atm)

Compostos	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
Ponto de fusão/ °C	-182	-78	0	-83
Ponto de ebulição/ °C	-164	-33	100	+20

Fonte: Produzido pelas autoras a partir dos dados de Spiro; Stigliani (2009).

Pontos de ebulição dos hidretos dos elementos do grupo 4A (P = 1atm)

Compostos	Ponto de ebulição/ °C
H ₂ Te	-10
H ₂ Se	-50
H ₂ S	-70
H ₂ O	+100 (deveria ser -100°C)

Fonte: Produzido pelas autoras a partir dos dados de Baird (2002).

Calor específico

A energia interna de uma substância aumenta quando a temperatura se eleva, sendo que o aumento depende das condições em que se faz o aquecimento e considerando que a amostra fique confinada a um volume constante. Nesse caso, a energia interna varia com a temperatura a volume constante. As capacidades caloríficas são propriedades extensivas, ou seja, dependem da massa da substância. Por exemplo, 100 ^{Gramas (g)} de água têm a capacidade calorífica 100 vezes maior que um grama e, portanto, precisamos 100 vezes a quantidade de calor fornecida a 1 ^{Gramas (g)} de água para sofrer a mesma variação de temperatura. A capacidade calorífica molar a volume constante é a capacidade calorífica por mol da substância e é uma propriedade intensiva.

A capacidade calorífica específica, conhecida como calor específico, é a capacidade calorífica da substância dividida pela sua massa, geralmente em gramas. Tal propriedade térmica pode ser usada para relacionar a variação de energia interna de um sistema com a variação da temperatura. Uma grande capacidade calorífica faz com que, para uma certa quantidade de calor, seja pequena a elevação da temperatura da amostra. Numa transição de fase, por exemplo, na ebulição da água, a temperatura não se altera, embora se forneça calor ao sistema, pois a energia é utilizada para promover a transição de fase, endotérmica nesse caso, e não para a elevação da temperatura. Portanto, na temperatura de transição de fase a capacidade calorífica da amostra é infinita.

Cada substância tem um calor específico característico que representa a habilidade que a substância tem para absorver ou perder calor com a variação da temperatura. O calor específico é definido como a quantidade de calor (ganha ou perdida) necessária para mudar a temperatura de 1 ^{Gramas (g)} da substância em 1 ^{graus Celsius (°C)}. Os dados apresentados no quadro a seguir mostram que a água apresenta alto calor específico.

A água é um constituinte essencial de toda a matéria viva e do nosso planeta. Devido ao seu alto calor específico nosso organismo pode absorver ou perder calor com as mudanças de temperatura, sem ameaçar a vida. Nosso corpo faz um controle cuidadoso de sua temperatura, tanto em climas quentes, quando a temperatura flui para dentro do nosso corpo, como em climas frios,

quando perdemos calor. Essa propriedade impede variações bruscas na temperatura da água, que com isso tende a manter a temperatura do organismo constante mesmo quando há uma variação brusca na temperatura do ambiente.

Calor específico de algumas substâncias a 298 K

Substância	Calor específico (J/g K)
H ₂ O(l)	4,18
H ₂ O(s)	2,03
CH ₄ (g)	2,20
CO ₂ (g)	0,84
Al(s)	0,90
Fe(s)	0,45
Hg(l)	0,14

Fonte: Elaborado pelas autoras a partir de dados de Brown et al. (2005).

Densidade

Uma importante propriedade física das substâncias, utilizada para caracterizar líquidos, é definida como a quantidade da massa na unidade de volume. É comumente expressa em gramas por centímetro cúbico (g barra cm sobrescrito 3). Uma consequência da ligação hidrogênio é a diferença entre a densidade da água líquida e da água no estado sólido (gelo). Na maioria das substâncias, no estado sólido as moléculas estão mais compactas do que no estado líquido e como consequência o estado sólido apresenta densidade maior que o líquido. No entanto, com a água a densidade da fase sólida é menor que na fase líquida, como apresentado próximo quadro. A água tem densidade máxima de 1 g barra cm sobrescrito 3 a 3,98 graus Celsius (°C), ou seja, na fase líquida. A menor densidade do gelo em relação à água líquida é explicada pelas ligações hidrogênio entre as moléculas de água. Enquanto na fase líquida as interações são aleatórias, quando a água congela as moléculas se organizam em estrutura aberta ordenada que possibilita o máximo de ligações de hidrogênio entre as moléculas que formam o sólido.

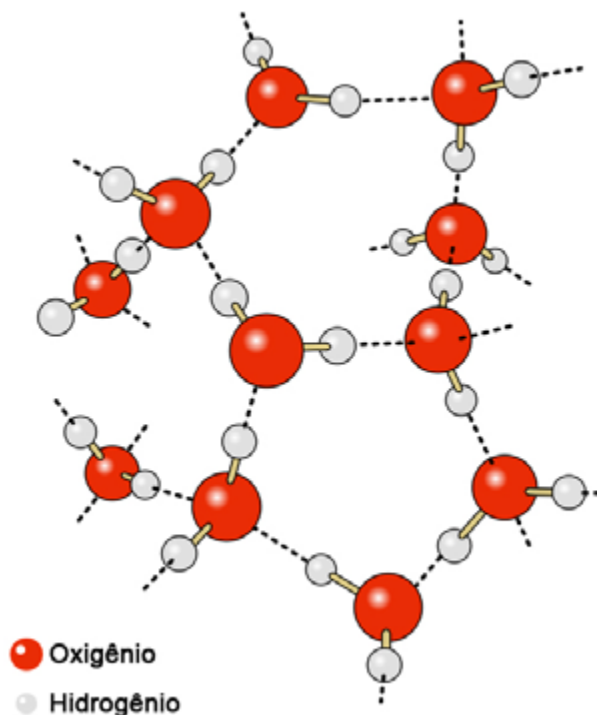
O comportamento peculiar da densidade da água tem profunda influência sobre a vida na Terra. Em locais de clima frio, quando a água dos rios congelam a camada de gelo fica na superfície, isolando o restante que permanece

líquido. No congelamento da água, há expansão da fase sólida com formação de canais hexagonais com gases dissolvidos no seu interior, apresentando o gelo propriedades de isolante térmico.

Densidade da água a várias temperaturas

Temperatura (°C)	Estado	Densidade (g/cm ³)	Características
0,00	sólido	0,9170	Expande em 10% o seu volume devido ao arranjo das moléculas na estrutura cristalina do gelo, formando canais hexagonais
0,00	líquido	0,9998	
3,98	líquido	1,0000	Os canais hexagonais se desfazem
10	líquido	0,9997	Aumenta a energia cinética das moléculas e o espaçamento intermolecular
25	líquido	0,9971	
100	líquido	0,9584	

Fonte: Elaborado pelas autoras a partir de dados de Sienko; Plane (1976).



Arranjo das moléculas de água no retículo cristalino do gelo

Tensão superficial

Os líquidos tendem a adotar formas que minimizam sua área superficial, de modo que o número máximo de moléculas fica no interior da fase líquida, envoltas pelas moléculas vizinhas e interagindo com elas. Devido a essas forças coesivas, as gotículas de líquido tendem a ser esféricas. No entanto, outras forças competem com a tendência do líquido em adquirir essa forma ideal, em particular as forças da gravidade terrestre, que tendem a achatar as esferas (gotas), e forças adesivas de superfície, que fazem a água ascender num capilar de vidro ficando com a superfície curva no interior do mesmo.

A medida da tensão superficial é a energia necessária para aumentar a área superficial de um líquido em quantidade unitária. A tensão superficial sur-

ge porque as moléculas da superfície tendem a permanecer juntas, devido à interação entre as moléculas no líquido serem maiores que entre as moléculas do líquido e o ar (apolar). As moléculas no líquido são igualmente atraídas pelas suas vizinhas enquanto as moléculas da superfície são atraídas para o interior do líquido. Essa propriedade confere à superfície do líquido a característica de uma fina membrana elástica e invisível.

Essa propriedade também nos permite polir com fogo rebarbas de tubo de vidro em laboratório. À medida que o vidro amolece, as rebarbas pontiagudas tornam-se arredondadas devido às forças atrativas dentro do vidro que tendem a reduzir a área superficial.

A magnitude da tensão superficial depende:

- a) da força de atração entre as moléculas, pois forças de atração grande resultam em grande tensão superficial;
- b) da temperatura, pois a elevação da temperatura diminui a eficiência das forças de atração intermoleculares e diminui a tensão superficial.

A **tensão superficial da água** é elevada em virtude da forte interação entre suas moléculas. As forças de interação que mantém as moléculas de um líquido reunidas são chamadas de forças de coesão. As forças atrativas que unem uma substância à superfície de outra são chamadas de forças adesivas. A alta tensão superficial da água é importante na fisiologia das células e controla certos fenômenos de superfície.

Tensão superficial de alguns líquidos determinadas a 293 K

Líquido	Tensão superficial (γ) (mN m ⁻¹)
Benzeno	28,88
Tetracloroeto de carbono	27,0
Metanol	22,6
Hexano	18,4
Água	72,8 58,0 (373 K)
Mercúrio	472

Fonte: Elaborado pelas autoras a partir de dados de Atkins; Paula (2008).

Decréscimo da temperatura de fusão com aumento da pressão

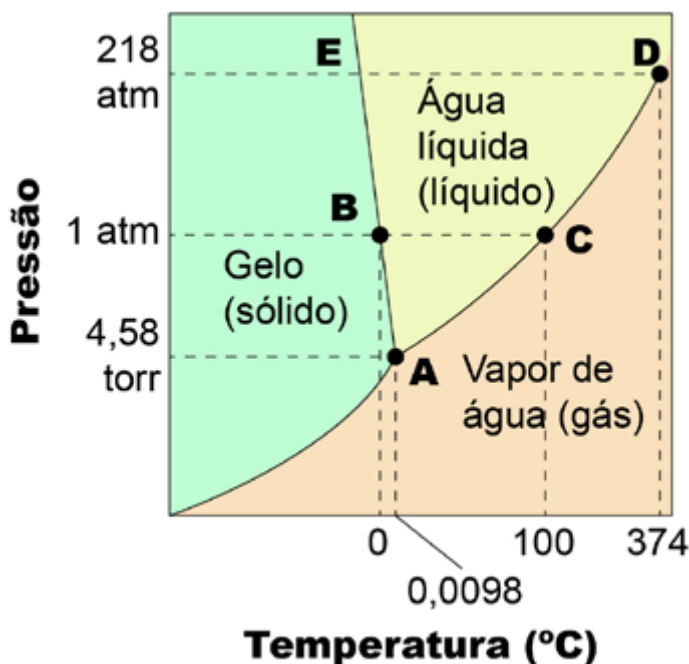
A facilidade com que muitos líquidos e sólidos passam de um estado para outro são determinadas pelas suas propriedades químicas como as interações intermoleculares e o arranjo dos átomos ou moléculas no estado sólido. O diagrama de fase da água (cf. próxima ilustração) representa graficamente as condições sob as quais ocorre o equilíbrio entre os diferentes estados da matéria e identifica também a fase que uma substância se apresenta em determinadas condições de temperatura e pressão. A curva “A – E” representa a variação do ponto de fusão do gelo com o aumento da pressão. Para a maioria das substâncias, essa curva é ligeiramente inclinada para a direita, pois o sólido é mais denso que o líquido e um aumento de pressão favorece a fase sólida, que é mais compacta. No caso da água, essa curva apresenta leve inclinação para a esquerda, pois, como visto anteriormente, a água no estado sólido é menos densa que ela líquida e, nesse caso, um aumento de pressão favorecerá a fase líquida.

A curva “A – D” representa o comportamento da pressão de vapor em função do aumento da temperatura, ou seja, o equilíbrio líquido-vapor.

O ponto A representa o ponto triplo da água que ocorre a $0,0098^{\circ}\text{C}$ e a $4,58^{\text{mmHg}}$. Nesse ponto coexistem as fases sólida, líquida e gasosa. Ele indica que para se ter água líquida, a sua pressão tem que ser maior que $4,58^{\text{mmHg}}$. Abaixo desse valor, a curva representa o equilíbrio sólido-vapor da água, ou seja, a sublimação que ocorre a pressões muito baixas.

A uma atmosfera de pressão o ponto B representa o ponto de fusão normal que é 0°C , e o ponto C representa o ponto de ebulição normal que é 100°C . O ponto D representa o ponto crítico: a temperatura crítica da água é de 374°C e a pressão crítica 218^{atm} ; ele indica a temperatura e pressão acima das quais não se distinguem mais as fases líquida e vapor.

Diagrama de fases da água:



Fonte: Brown et al. (2005)

Água como solvente

Em nível microscópico não podemos esquecer quão importante são a constituição e a geometria da molécula de água. Sendo constituída por dois átomos de hidrogênio ligados a um de oxigênio, com um ângulo de 104 graus e 4 minutos, e considerando também a diferença de eletronegatividade entre os átomos de Hidrogênio e Oxigênio (representados por: H e O), a molécula de água é um dos líquidos mais polares.

Por meio das interações intermoleculares, por ligações hidrogênio, a água é capaz de solubilizar grande quantidade de compostos moleculares como os açúcares e ser miscível com grande quantidade de solventes como os alcoóis e cetonas.

A água dissolve bem compostos iônicos como o sal de cozinha, cuja unidade formal é representada por NaCl, e compostos moleculares como a sacarose, cuja fórmula molecular é #(representados por: C subscrito 6, H subscrito 12, O subscrito 6).

A água é um dos líquidos que apresentam alta constante dielétrica, atualmente denominada de permissividade relativa (#(representados por: letra grega epsilon r)). A permissividade relativa é dada pela razão entre a permissividade em determinado solvente e a permissividade no vácuo, ou seja, ϵ_r é igual a ϵ dividido por ϵ_0 (sendo ϵ a permissividade do meio e ϵ_0 a permissividade do vácuo). O valor da permissividade no vácuo (ϵ_0) é de 8,854 vezes dez elevado a menos doze Joule elevado a menos um, Coulomb ao quadrado, metro elevado a menos um. A constante dielétrica pode ter efeito significativo sobre a intensidade das interações dos íons em solução. Íons não interagem tão fortemente em solvente com alta permissividade relativa como a água, que tem permissividade relativa igual a 80 a 298 kelvin #(representado por: epsilon r, sinal de igual 80 a 293 K), como o fazem em solvente com baixa permissividade relativa como o etanol, que possui permissividade relativa igual a 25 a 293 kelvin #(representado por: epsilon r, sinal de igual 25 a 293 K). Sua constante dielétrica só é menor que a do Ácido Cianídrico #(representado por: HCN) e Peróxido de Hidrogênio #(representado por: H subscrito 2 O subscrito 2) (Atkins; Paula, 2008).

A constante dielétrica de uma substância é grande se as suas moléculas forem polares ou muito polarizáveis. A água, devido a sua alta constante dielétrica, dissolve bem compostos iônicos mantendo os íons solvatados separados em solução aquosa. Pela sua capacidade de formação de ligações de hidrogênio é responsável pela solubilização de compostos orgânicos como a sacarose, o etanol, o ácido acético, a acetona, os açúcares etc. (Nos dois links seguintes, temos a representação das interações interpartículas envolvidas no processo de dissolução de compostos iônicos e moleculares em água; no [primeiro link](#), uma ilustração da solubilização do NaCl em água; no [segundo link](#), uma ilustração da solubilização do etanol em água.)

A sua grande capacidade de dissolver compostos iônicos e moleculares é preocupante, pois a água acaba sendo o destino final de todo poluente lançado, não apenas diretamente na água, mas também no ar e no solo.

43.2. Distribuição de água no planeta

A hidrologia é o estudo do movimento, distribuição e qualidade da água em toda a Terra. O estudo da distribuição de água é a hidrografia. O estudo da distribuição e circulação de águas subterrâneas é a hidrogeologia, das geleiras é a glaciologia, das águas interiores é a limnologia e da distribuição dos oceanos é a oceanografia. A eco-hidrologia é o estudo dos processos ecológicos relacionados com hidrologia (Press et al., 2006).

Como verificamos, a água possui muitas propriedades incomuns que são críticas para a manutenção da vida. Apresenta-se como um excelente solvente e possui alta tensão superficial. A água pura tem valores de densidade menor ao arrefecer que ao aquecer. Também devemos destacar que por ser uma substância estável na atmosfera, desempenha um papel importante como absorvente da radiação infravermelha, crucial na atenuação do efeito estufa da atmosfera. A água também possui um calor específico peculiarmente alto que desempenha um importante papel na regulação não apenas da temperatura corpórea como também do clima global.

Toda água do planeta está em contínuo movimento cíclico entre as reservas sólida, líquida e gasosa. Entretanto, a fase de maior interesse é a líquida, que é fundamental para satisfazer as necessidades do homem e de todos os outros organismos animais e vegetais. Os componentes do ciclo hidrológico são (Tundisi, 2003):

- Precipitação: água adicionada à superfície da terra a partir da atmosfera na forma líquida (chuva) ou sólida (neve ou gelo).
- Evaporação: processo de transferência da água da fase líquida para a fase gasosa (vapor d'água). A maior parte da evaporação ocorre a partir dos oceanos.
- Transpiração: processo de perda de vapor d'água pelas plantas para a atmosfera.

- Infiltração: processo pelo qual a água é absorvida pelo solo.
- Percolação: processo pelo qual a água entra no solo e nas formações rochosas até o lençol freático.
- Drenagem: movimento de deslocamento da água nas superfícies, durante a precipitação.

A água doce é elemento essencial ao consumo humano e ao desenvolvimento de suas atividades industriais e agrícolas, além de ser de vital importância aos ecossistemas tanto vegetal quanto animal. A distribuição de água no planeta não é homogênea; veja a seguir o suprimento renovável de água por grandes regiões do planeta.

Distribuição do suprimento renovável de água

Região	Água doce (%)
América do Sul	27
Ásia	26
América do Norte	15
África	11
União Soviética	11
Europa	5
Oceania	5
Mundo	100

Fonte: Elaborado pelas autoras a partir de dados consultados em Tundisi (2003).

O Brasil possui grande disponibilidade hídrica, 17_{por cento} do total mundial, ou seja, de cada 100 litros de água disponível no mundo 17 litros estão em nosso país, distribuída de forma desigual em relação à densidade populacional. A água disponível no território nacional apresenta-se distribuída da seguinte forma: 64_{por cento} na Amazônia e 36_{por cento} no restante do país, onde se encontra 95_{por cento} da população (Rocha et al., 2009).

Além de servir como bebida, a água é utilizada pelo homem para múltiplas finalidades. O percentual de consumo mundial de água distribuídos por setores de atividades apresenta-se assim distribuído: 10 por cento para consumo residencial, 20 por cento para consumo industrial e 70 por cento usado na agricultura (irrigações).

Deve-se repensar com responsabilidade em cada litro de água que se utiliza, pois sabe-se que a cada dia seu acesso se torna mais difícil e a água de qualidade mais escassa.

O problema da contaminação das águas aliado ao aumento de consumo contribuem para a falta de água potável para a população. Atualmente, a população mundial consome cerca de 50 por cento dos recursos hídricos acessíveis, e estima-se que em 2025 este consumo será por volta de 75 por cento. A última avaliação do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) identifica 80 países com sérias dificuldades para manter a disponibilidade de água (quantidade e/ou qualidade). Esses 80 países representam 40 por cento da população mundial (Tundisi, 2003).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece 300 litros de água potável por dia como a quantidade mínima necessária para a vida de um ser humano. Considerando, hoje, o consumo diário de 6 bilhões de pessoas existentes no planeta, precisamos de aproximadamente 1,8 trilhões de litros por dia para atender a população mundial. Com o aumento populacional e a escassez mundial da água, a OMS passa a estabelecer a quantidade de 50 litros de água potável por dia como necessária para atender às necessidades de uma pessoa considerando os seguintes usos: 5 litros para a ingestão diária direta; 20 litros para higiene e saneamento, 15 litros para banho e 10 litros para a preparação de alimentos (Rocha et al., 2009).

Desde o século XX, tem ocorrido um aumento substancial e constante do consumo de água. Os Estados Unidos é um dos maiores usuários de água do planeta; no período entre 1950 e 1985, seu uso de água triplicou, indo de 129 bilhões para cerca de 341 bilhões de litros por dia. Depois de 5 anos, ou seja, em 1990, esse número foi para 1,263 trilhão de litros por dia (Press et al., 2006). Os países desenvolvidos começaram a enfatizar a necessidade de um uso mais eficiente desse recurso.

Além dos problemas relacionados com a escassez de água, intensificam-se cada vez mais aqueles relacionados com a sua qualidade. A diminuição da qualidade agrava o problema da escassez; com isso, os países desenvolvidos e aqueles em desenvolvimento, como o Brasil, começam a perceber a extrema necessidade de um uso mais eficiente da água, recurso este classificado agora como finito.

As avaliações sobre a água, sua disponibilidade e seu papel no desenvolvimento estão mostrando a necessidade de mudanças substanciais na direção do planejamento e gerenciamento dos recursos hídricos com relação às águas de superfície e subterrânea (Braga et al., 2006; Grassi, 2001).

Vídeo com audiodescrição

Capítulo 44

Poluição das águas

Neste capítulo, continuaremos com os estudos sobre a hidrosfera, mas focando nos problemas ambientais relacionados com a poluição das águas.

Entende-se por poluição das águas a alteração de suas características por quaisquer ações ou interferências naturais ou provocadas pelo homem que confere à mesma aspectos indesejados. A poluição está associada ao uso que se faz da água e deve-se considerar que mesmo a água com aparência satisfatória pode conter substâncias tóxicas ou microrganismos patogênicos que tornam seu uso inviável, ao mesmo tempo que águas com aspecto desagradável podem ter determinadas utilizações.

Os termos poluição e contaminação são às vezes utilizados como sinônimos erroneamente, já que são conceitualmente diferentes. A contaminação refere-se à presença na água de substâncias ou microrganismos nocivos à saúde que não causam desequilíbrio ecológico ao ambiente aquático. A poluição refere-se à ocorrência de espécies químicas ou a fatores físicos, como calor excessivo nos corpos de água, que podem levar a desequilíbrios ecológicos sem que isso signifique necessariamente restrições ao seu consumo pelo homem.

Os poluentes e contaminantes são introduzidos no meio aquático por fontes pontuais ou difusas. As fontes pontuais são localizadas e, por isso, facilmente identificadas, como efluentes domésticos e industriais, derramamentos acidentais, atividades de mineração, enchentes etc.

As fontes difusas são aquelas que não têm um ponto específico de lançamento e ocorrem ao longo das margens dos rios, como substâncias provenientes de práticas agrícolas, residências dispersas, deposições atmosféricas, enxurradas em solo etc. (Rocha et al., 2009).

Os poluentes são classificados de acordo com sua natureza e com os principais impactos causados pelo seu lançamento no meio aquático, conforme descrito a seguir.

44.1. Contaminação biológica

Deve-se à presença de microrganismos patogênicos, especialmente na água potável. Acredita-se que aproximadamente 4 bilhões de pessoas no mundo não têm acesso a água potável tratada e 2,9 bilhões de pessoas vivem em áreas sem coleta ou tratamento de esgoto. Muitas doenças como a cólera, febre tifoide, diarreia, hepatite A, são transmitidas por microrganismos presentes na água. A presença de bactérias, vírus, larvas, parasitas e coliformes fecais nas águas são resultado da precariedade ou falta de saneamento básico das cidades.

O controle ou a desinfecção é simples e feita por meio da fervura da água ou pela adição de hipoclorito de sódio (NaClO).

44.2. Poluentes orgânicos recalcitrantes ou refratários

Essa classe de poluentes inclui principalmente os compostos orgânicos sintéticos não biodegradáveis ou aqueles que apresentam taxa de biodegradação muito lenta. O impacto introduzido por esses compostos está associado à

sua toxicidade. Eles não causam a diminuição do oxigênio dissolvido na água em função da baixa taxa de biodegradação apresentada.

Recomenda-se a leitura do **anexo 4** que contém informações importantes para o estudo dos poluentes orgânicos persistentes (POP).

Alguns exemplos de compostos orgânicos dessa natureza são tratados a seguir.

Petróleo

O petróleo é composto por uma mistura de vários compostos orgânicos que apresentam diferentes taxas de biodegradabilidade e toxicidade para muitos organismos. A poluição por petróleo afeta principalmente os oceanos nas etapas de extração e transporte do mesmo. São derramadas 600 mil toneladas de petróleo em acidentes ou descargas ilegais e nas plataformas de exploração.

Entre os principais impactos causados ao ambiente estão: a formação de uma película de petróleo na superfície da água que dificulta a troca gasosa com o ar, a vedação dos estômatos das plantas e órgãos respiratórios dos animais e a ação de substâncias tóxicas nele contidas para muitos organismos.

Os oceanos são importantes na manutenção das condições favoráveis para a vida do planeta, respondendo por 16^{por cento} da oferta de proteína animal disponível. A fotossíntese realizada por fitoplânctons e por outras plantas marinhas produz oxigênio, Oxigênio gasoso #(representado por: O subscrito 2, abre parêntese, g, fecha parêntese), que é liberado para a atmosfera, consome gás carbônico, #(representado por: C O subscrito 2, abre parêntese, g, fecha parêntese), que é retirado da atmosfera. O #(representado por: C O subscrito 2, abre parêntese, g, fecha parêntese) é arrastado por correntes profundas demorando séculos para retornar à atmosfera. Os oceanos são importantes fixadores de gás carbônico, contêm 20 vezes mais #(representado por: C O subscrito 2, abre parêntese, g, fecha parêntese) do que o que há em todas as florestas do mundo e em outras biomassas terrestres.

Se o fitoplâncton desaparecer dos oceanos por efeito da poluição por petróleo, que impede a entrada luz e a realização da fotossíntese, teremos decréscimo da concentração de Oxigênio gasoso #(representado por: O subscrito 2, abre parêntese, g, fecha parêntese) e excesso de Gás Carbônico #(representado por: C O subscrito 2, abre parêntese, g, fecha parêntese) na atmosfera, além da elevação na temperatura do planeta e desequilíbrio nos ecossistemas.

Detergentes sintéticos

Esse poluente causa maior impacto nas águas interiores (dos rios e lagos) do que nas águas oceânicas, sendo em geral mais tóxicos para os peixes do que para o homem. São introduzidos nos corpos de água por esgoto doméstico não tratado. Causam desequilíbrio ambiental, uma vez que formam uma camada de moléculas de detergente na interface ar-água, afetando a troca de gases entre o ar e a água diminuindo a tensão superficial da água e afetando a vida de insetos que dependem dessa propriedade para sobreviver. Além disso, os detergentes contêm em sua composição polifosfatos que contribuem para a eutrofização das águas dos rios e lagos. Podem conter também outras substâncias, como enzimas que degradam gorduras, que podem afetar a vida dos organismos aquáticos.

Defensivos agrícolas

Os defensivos agrícolas são uma classe de compostos sintéticos e na sua maioria recalcitrantes. A contaminação dos corpos de água por esses compostos são atribuídas às más práticas de aplicação nas lavouras. Parcela considerável do total aplicado nos campos agriculturáveis atinge, principalmente, rios e lagos por meio de correntes atmosféricas. Agricultores fazem o despejo de restos de soluções e lavagem dos equipamentos utilizados na aplicação de forma inadequada. Fazem também a aplicação fora das normas, sendo que o excesso que permanece no solo é carregado aos rios pela ação erosiva das chuvas. Deve-se destacar que a mata ciliar dos rios desempenha papel importante na retenção desse material carregado pela erosão das chuvas, protegendo o aporte dos agroquímicos nas águas por essa via.

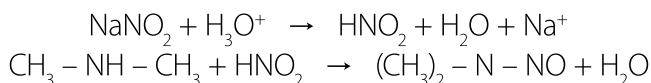
Muitos desses compostos são resistentes à biodegradação, são estáveis, entram na cadeia alimentar e podem ser mutagênicos, cancerígenos ou teratogênicos.

44.3. Poluição por fertilizantes agrícolas

O excesso de fertilizantes agrícolas, à base de sais de nitrogênio e fósforo, aplicados nos campos chega aos corpos de água de superfície e subterrânea, principalmente pela ação das chuvas. O excesso desses nutrientes leva ao crescimento excessivo e acelerado de alguns organismos aquáticos, como as algas macroscópicas, inviabilizando determinados usos dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Esse fenômeno, conhecido como eutrofização das águas, é perceptível pela coloração verde em função do excesso de algas na água que causa uma série de desequilíbrios no ambiente aquático. As algas cobrem a superfície prejudicando a difusão do oxigênio atmosférico na água. Impede também a entrada de luz, diminuindo a atividade fotossintética que leva a um decréscimo na concentração de oxigênio, com consequente morte de peixes e putrefação anaeróbica das algas liberando substâncias com odor desagradável, como o Sulfeto de Hidrogênio #(representado por: H subscrito 2 S).

Nitrato em água é também prejudicial à saúde de crianças abaixo de seis meses. Quando presente no meio sanguíneo provoca a redução da habilidade da hemoglobina transportar Oxigênio #(representado por: O subscrito 2). A biomolécula hemoglobina contém Ferro 2 #(representado por: Fe, abre parêntese, 2 em número Romano, fecha parêntese) que se liga reversivelmente ao Oxigênio #(representado por: O subscrito 2). O trato intestinal de crianças é favorável às bactérias redutoras de nitrato, formando nitrito, que com o aumento da concentração no meio biológico promove a oxidação do íon ferroso, Ferro 2 #(representado por: Fe, abre parêntese, 2 em número Romano, fecha parêntese), do grupo heme da hemoglobina, formando o íon férrico, Ferro 3 #(representado por: Fe, abre parêntese, 3 em número Romano, fecha parêntese), e assim a meta-hemoglobina, que perde a capacidade de complexar Oxigênio #(representado por: O subscrito 2). doença chamada de meta-hemoglobinemia.

Sob as condições ácidas do estômago, o nitrito pode ser convertido em ácido nitroso, que reage com aminas secundárias presente no organismo formando as N-nitrosaminas.



Anima secundária
(abundante no mundo biológico)

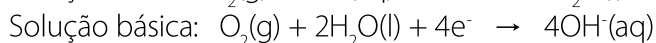
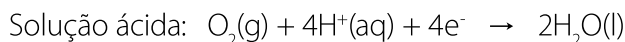
N-nitrosamina
(insolúvel em água – carcinogênica)

44.4. Poluentes orgânicos biodegradáveis

A origem antrópica desses poluentes é o despejo de esgotos domésticos sem tratamento prévio em corpos de água. A matéria orgânica biodegradável, constituída principalmente por proteínas, carboidratos e gorduras, será degradada pelos microrganismos decompositores aeróbicos ou anaeróbicos. Se houver oxigênio dissolvido no meio, há explosão na população de microrganismos que consomem oxigênio, como bactérias aeróbicas, com formação de Dióxido de Carbono e os átomos de Nitrogênio e Enxofre das proteínas vão a sulfato (representados por: S O subscrito 4 e sobrescrito menos 2) e nitrato (representados por: N O subscrito 3 e sobrescrito sinal de menos), respectivamente. Se o consumo de oxigênio for maior que a capacidade do meio em repô-lo, haverá seu esgotamento e a inviabilidade da existência de vida para os peixes e outros organismos aeróbicos. Na ausência de oxigênio dissolvido no meio, a decomposição será anaeróbica com formação de: gás metano (representado por: C H subscrito 4), gás sulfídrico (representado por: H subscrito 2 S) e amônia (representado por: N H subscrito 3) ou íon amônio (representado por: N H subscrito 4 e sobrescrito sinal de mais) prioritariamente. Aqui tratamos o impacto devido ao despejo de esgotos domésticos em corpos de água como o responsável pelo decréscimo da concentração do oxigênio dissolvido na água, e não pela presença de substâncias tóxicas nesses despejos.

44.5. Oxigênio presente na água

Oxigênio dissolvido é o agente oxidante mais importante em águas naturais, ocorrendo sua redução, passando do estado de oxidação zero a -2. O processo está representado nas semirreações apresentadas a seguir:



O fornecimento de Oxigênio # (representado por: O subscrito 2) se dá, por atividade fotossintética e por difusão para a fase aquosa, do oxigênio presente na atmosfera através da superfície líquida atingindo-se o equilíbrio Início da descrição: Descrição Interpretativa: Oxigênio molecular gasoso produz em equilíbrio Oxigênio

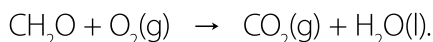
molecular aquoso # Descrição Literal: O subscrito 2, abre parêntese, g, fecha parêntese. Sete de ponta dupla. O subscrito 2, abre parêntese, aq, fecha parêntese Fin da descrição, sendo a constante de equilíbrio a constante da Lei de Henry (K_H), que determina a quantidade de oxigênio dissolvido em função da pressão parcial do oxigênio (# (representada por: P subscrito O 2)) e da temperatura.

$$[O_2] = K_H \times P_{O_2}$$

Tendo a pressão parcial de Oxigênio # (representado por: O subscrito 2) no ar seco, Pressão Parcial do Oxigênio, igual a 0,21 atmosfera # (representado por: P subscrito O 2, igual a 0,21 atm), e o valor de Lei de Henry (K subscrito H) em dada temperatura, pode-se calcular a quantidade de oxigênio dissolvido na água naquela temperatura.

Alguns fatores como poluição térmica, presença de matéria orgânica e microrganismos aeróbicos em excesso, diminuem a concentração do oxigênio dissolvido (Oxigênio aquoso # (representado por: O subscrito 2, abre parêntese, aq, fecha parêntese)). No caso de haver um consumo de oxigênio muito rápido, a reposição é lenta e torna-se ineficiente. O déficit de oxigênio é calculado pela quantidade de oxigênio em Miligramas por litro (mg/L) para se ter a saturação a uma certa temperatura.

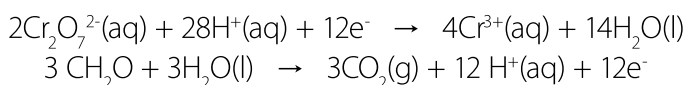
Quanto maior a quantidade de matéria orgânica disponível, maior será a população de microrganismo, e maior, portanto, a quantidade de oxigênio de que necessitam. Por isso dizemos que quanto maior for a quantidade de matéria orgânica introduzida na água, maior será a quantidade de oxigênio que é consumido. Ou seja, a capacidade da matéria orgânica, presente na água, em consumir Oxigênio # (representado por: O subscrito 2) é chamada de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), porque se realiza por meio de atividade biológica ou bioquímica de oxidação da matéria orgânica genérica, indicada por Formaldeído # (representado por: C H subscrito 2 O), representada pela equação:



Determina-se a quantidade de Oxigênio molecular aquoso # (representado por: O subscrito 2, abre parêntese, aq, fecha parêntese) antes e após um período de 5 dias em que a amostra fica selada no escuro (DBO_5).

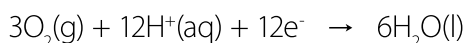
A melhor maneira de quantificar os poluentes orgânicos é fazê-lo pelo oxigênio requerido para sua oxidação. Neste particular, faz-se distinção entre a DBO e a Demanda Química de Oxigênio (DQO).

A DQO é determinada por meio de uma reação com oxidantes energéticos fortes, como o permanganato de potássio ((#representado por: K Mn O subscrito 4)) em meio ácido ou o dicromato de potássio ((#representado por: K subscrito 2, Cr subscrito 2, O subscrito 7)) em solução aquosa acidificada com ácido sulfúrico ((#representado por: H subscrito 2, S O subscrito 4)). Frequentemente é utilizado o dicromato de potássio, cuja equação de redução do mesmo e da oxidação da matéria orgânica é apresentada a seguir:



Na análise, adiciona-se um excesso de Íon Cromato (#representado por: Cr subscrito 2, O subscrito 7 e sobrescrito 2 menos) e a solução resultante é retrotitulada com Ferro (#representado por: Fe sobrescrito 2 mais) até o ponto final.

Na oxidação por microrganismos aeróbicos, estes utilizam o oxigênio como fonte oxidante:



Para calcular a demanda química de oxigênio (DQO), deve-se considerar que 3 mols de Oxigênio (#representado por: O subscrito 2) oxida 3 mols de Carbono (#representado por: C), enquanto 2 mols de dicromato oxida 3 mols de Carbono (#representado por: C). Portanto, o número de mol de Oxigênio (#representado por: O subscrito 2) requerido na oxidação é 1,5 vezes (3/2) o número de mol de dicromato utilizado. A vantagem da demanda química de oxigênio (DQO) é de ser um método mais rápido que a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).

Águas poluídas com resíduos de animais, alimentos ou esgoto apresentam demanda de Oxigênio (#representado por: O subscrito 2) superior à solubilidade de equilíbrio do oxigênio. Como resultado, há um rápido decréscimo da concentração de Oxigênio aquoso (#representado por: O subscrito 2, abre parêntese, aq, fecha parêntese), com a consequente mortandade de peixes e outros organismos aquáticos.

Sugestão de atividade: Uma amostra de 25 mililitro (mL) de água de rio foi titulada com Dicromato de Sódio 0,0010 mol por litro (#representado por: Na subscrito 2 Cr subscrito 2 O subscrito 7, 0,0010 mol L sobrescrito menos 1), necessitando de

8,3 mililitro (mL) para atingir o ponto final. Qual é a Demanda Química de Oxigênio, em miligramas de Oxigênio #representado por: O subscrito 2) por litro de amostra?

44.6. Contaminação por metais tóxicos

Tão problemáticos quanto os poluentes orgânicos, os poluentes inorgânicos constituem-se basicamente dos metais tóxicos: cobre (Cu), zinco (Zn), cromo (Cr), chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), níquel (Ni), estanho (Sn), arsênio (As) e seus derivados. Os metais presentes na litosfera podem ciclar no ambiente tanto como resultado de atividade geológica quanto de atividade humana.

Através dos tempos, muitos sais desses metais têm sido retirados naturalmente das rochas num processo de lixiviação, indo se acumular nos lagos, rios e oceanos. Apesar disso, a concentração natural dos cátions dos metais tóxicos nesses corpos de água nunca chega a ser tóxica, porque há na água substâncias (ácidos orgânicos) que se combinam com determinadas espécies iônicas desses metais, formando compostos inofensivos chamados quelatos, que acabam por sedimentar-se.

Porém, a intensificação das atividades industriais nos últimos 50 anos tem introduzido metais tóxicos nas águas numa quantidade muito maior do que a natural, causando poluição. A tabela a seguir mostra as principais indústrias que apresentam metais tóxicos, em quantidade significativa, nos seus efluentes líquidos.

A ação prejudicial é muito diversificada. Entre os mais perigosos estão o mercúrio, o cádmio, o chumbo e o arsênio. A toxicidade depende da forma química do elemento, isto é, de sua especiação. As formas insolúveis passam através do corpo humano sem causar grandes danos. As formas mais tóxicas são aquelas que causam doenças imediatas ou morte, e aquelas que podem passar através da membrana protetora do cérebro ou da que protege o feto em desenvolvimento.

Tomemos como exemplo o mercúrio. Ele é o mais volátil de todos os metais e seu vapor é altamente tóxico, difunde-se dos pulmões para a corrente sanguínea, penetra no cérebro e o resultado é um grave dano ao sistema ner-

voso central, que se manifesta por dificuldades na coordenação, na visão e no sentido do tato. O íon de mercúrio #(representado por: Hg sobrescrito 2 mais) é a espécie menos tóxica, não atravessa as membranas biológicas, mas pode causar danos ao rim e ao fígado. O metilmercúrio (#(representado por: CH sobrescrito 3 Hg sobrescrito sinal de mais)) é sua forma mais tóxica, pois pode atravessar tanto a barreira do cérebro quanto a barreira placentária humana, apresentando duplo risco. A espécie Mercúrio Líquido # (representado por: Hg sobrescrito 2 e sobrescrito 2 mais) é a menos tóxica porque forma o sal insolúvel Cloreto de mercúrio # (representado por: Hg sobrescrito 2 Cl sobrescrito 2) no estomago. A Organização Mundial da Saúde (OMS) limita em 0,001 Miligramas por litro mg/L a quantidade máxima de mercúrio na água.

Indústrias que liberam metais tóxicos nos seus efluentes industriais

Ramo industrial	Metal tóxico							
	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Papel		x	x	x	x	x		x
Petroquímica	x	x		x	x		x	x
Fertilizantes	x	x	x	x	x	x		x
Refinarias de petróleo	x	x	x		x	x		x
Usinas siderúrgicas	x	x	x	x	x	x	x	x

Fonte: Elaborado pelas autoras a partir de dados de Magossi; Bonacella (1990).

Os metais apresentam-se como poluentes da água e como contaminantes de nossos alimentos. São, em sua maioria, transportados por via aérea, seja como gases ou adsorvidos em material particulado em suspensão, e a deposição ocorre por via seca ou úmida por meio das águas das chuvas. Os aterros sanitários também contribuem para a contaminação de águas subterrâneas, córregos e riachos; a mineração e o garimpo também poluem rios e mares. Os oceanos recebem aproximadamente 400 mil toneladas de metais tóxicos sendo cerca de 80 mil toneladas só de mercúrio (Baird, 2002).

Uma sugestão para se fazer com os alunos em sala de aula é uma pesquisa das formas tóxicas do chumbo, arsênio e cádmio.

Embora o vapor de mercúrio seja altamente tóxico, em geral os metais na sua forma de elementos livre condensados não são particularmente tóxicos. Algumas formas catiônicas são tóxicas e também quando ligados a cadeias carbônicas curtas. Do ponto de vista bioquímico, o mecanismo de ação tóxica

deriva da forte afinidade dos cátions metálicos pelo enxofre presente nos grupos sulfidrílicos (SH) presentes em proteínas de importância para o ser vivo e, também, no centro catalítico de certas enzimas que controlam velocidade de reações metabólicas importantes. A ligação metal-enxofre afeta a função biológica da proteína e a ação catalítica da enzima, por meio de inibição específica, afetando assim a saúde humana e, nos casos irreversíveis, pode ser fatal ao ser vivo. A reação dos cátions metálicos M^{2+} , onde M é Mercúrio, Chumbo e Cádmio. M^{2+} (metais pesados), com os grupos sulfidrílicos de proteínas e de enzimas produzem sistemas estáveis como MS , que é análoga a reação do composto inorgânico simples MS com os cátions metálicos produzindo o composto insolúvel MS , o que explica o envenenamento do ser vivo.

Um tratamento comum para o envenenamento agudo causado por metais tóxicos consiste na administração de um composto que forma um complexo mais estável com o metal, ou seja, atrai o metal de maneira mais forte que a enzima, sendo o complexo solubilizado no meio fluido biológico e excretado pelo organismo por vias naturais. Um composto muito utilizado no tratamento de envenenamento por mercúrio e chumbo, na Segunda Guerra Mundial, foi o BAL (Bristh Anti Lewisite) (descoberto pelos cientistas britânicos), cuja fórmula molecular é $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$. Como pode ser visto, tal molécula contém dois grupos sulfídricos SH que complexam com o cátion divalente, mais estável, ou seja, retiram (ou capturam) o cátion do meio biológico revertendo assim o processo de inibição ou envenenamento (tal efeito acontece nos casos de reações reversíveis de inibição enzimática). Outro composto utilizado é o sal de cálcio do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), que também forma complexo solúvel, no meio aquoso, com a maioria dos íons metálicos (Baird, 2002).

44.7. Bioacumulação e biomagnificação

Os organismos, principalmente os aquáticos, podem apresentar dois tipos de comportamento em relação aos metais (íons) e aos compostos orgânicos persistentes, a saber: (1) são sensíveis à presença de determinado metal no meio, ocorrendo a ação tóxica ao organismo; ou (2) não são sensíveis, mas

bioacumulam, potencializando seu efeito nocivo ao longo da cadeia alimentar e colocando em risco os seres vivos, inclusive o humano, situados no topo da cadeia alimentar, por meio de biomagnificação.

Bioacumulação é o processo no qual os organismos ou seres vivos (inclusive humanos) podem adquirir contaminantes mais rapidamente do que seus corpos podem eliminá-los.

Biomagnificação é definido como o aumento na concentração de um contaminante a cada nível da cadeia alimentar. Esse fenômeno ocorre porque a fonte de alimento para organismos de um nível superior na cadeia alimentar é progressivamente mais concentrada.

Substâncias orgânicas hidrofóbicas, como muitos agroquímicos, e compostos organometálicos de mercúrio e de chumbo são encontrados em concentrações relativamente altas em tecidos de peixes (relativamente grandes) e outros animais aquáticos. Esses compostos possuem características não polares e, portanto, afinidade por meio apolar. Com isso, solubilizam-se onde se encontram os lipídios (gordura, membranas celulares etc.), não sendo excretados ou possuindo baixa taxa de eliminação, resultando então em sua bioconcentração nos tecidos dos peixes.

O Mercúrio # (representado por: Hg), quando presente no meio aquoso, entra na cadeia alimentar, sendo metabolizado na sua forma mais tóxicas (metil-mercúrio, # (representado por: C H subscripto 3 Hg)) e, assim, entra na cadeia trófica chegando aos seres humanos. Os peixes e outros organismos aquáticos (relativamente maiores que os que lhe servem como fonte alimentícia) podem concentrar mercúrio 3 mil vezes a mais do que o encontrado nas águas (de lagos, rios, mares etc.). Portanto, o ideal seria não consumir peixes provenientes de regiões poluídas (Baird, 2002).

44.8. Poluição físico-química

Vamos verificar como a alteração de parâmetros como a turbidez, presença de substâncias coloridas, aquecimento das águas, alteração do seu valor osmótico e alteração da acidez das águas, interferem no equilíbrio da vida no ambiente aquático.

A presença de material particulado em suspensão, que acarreta aumento de turbidez da água, assim como a presença de substâncias coloridas limitam a penetração da luz, restringindo a possibilidade de desenvolvimento de algas pelo decréscimo da capacidade fotossintética e, também, diminuindo a oxigenação das águas, levando à mortandade de peixes e outros organismos aquáticos. Em ambientes de turbidez muito elevada, peixes morrem asfixiados por obstrução de seus órgãos respiratórios, as brânquias. Além disso, adsorvem e concentram os poluentes biológicos e os poluentes químicos.

A diminuição da solubilidade de Oxigênio #representado por: O subscrito 2) em água com o aumento da temperatura constitui um dos efeitos da poluição térmica de lagos e rios. O efeito é particularmente sério em lagos profundos, porque água morna é menos densa que água fria e tende a ficar na superfície diminuindo bastante a dissolução de oxigênio, conseqüentemente, impedindo a dissolução necessária de oxigênio nas camadas mais profundas, sufocando e levando à morte toda a vida aquática dependente de oxigênio. Para as águas de um rio na temperatura de 10^{graus Celsius (°C)}, 19^{graus Celsius (°C)} e 35^{graus Celsius (°C)}, temos que a concentração de oxigênio dissolvido é de 11,3 miligramas por litro (mg L sobrescrito menos 1), 9,0 miligramas por litro (mg L sobrescrito menos 1) e 7,0 miligramas por litro (mg L sobrescrito menos 1), respectivamente.

As membranas em sistema biológicos e substâncias sintéticas, como o celofane, são semipermeáveis. Quando em contato com uma solução, elas permitem que determinadas moléculas passem através de seus poros e bloqueiem moléculas e íons maiores do soluto. Colocando a membrana entre duas soluções de diferentes concentrações as moléculas do solvente movimentam-se em ambos os sentidos pela membrana. Entretanto, a concentração do solvente é maior na solução contendo menos soluto, logo, a taxa na qual o solvente passa da solução menos concentrada para a mais concentrada é maior que a taxa no sentido oposto. Esse processo em que há um movimento das moléculas de solvente da solução menos concentrada para a mais concentrada é chamado de osmose. A osmose tem papel importante nos seres vivos. Colocando uma célula em um meio com concentração salina superior à do interior celular (solução hipertônica), a água se move para fora provocando o murchamento e morte da célula, do mesmo modo que se o meio extracelular for uma solução mais diluída, ou hipotônica, que o meio intracelular, o fluxo natural de solvente

ocorre para o interior da célula até a equalização da pressão osmótica, provocando ruptura e morte celular por um processo chamado hemólise. Portanto, para manter a integridade das células do sangue, soluções injetadas no fluxo sanguíneo nas transfusões e alimentação intravenosa devem ser isotônicas com o sangue, o que significa dizer que devem ter a mesma pressão osmótica do sangue. A osmose também constitui a base da diálise.

O aumento da salinidade da água de um rio, provocado por despejos industriais e de esgoto, pode destruir grande número de seres, principalmente microscópicos. Em um animal de água doce, a concentração de sal no interior das células é superior à da água e há tendência da água entrar na célula continuamente, existindo também um mecanismo de expulsão sistemática do excesso de água do interior da célula. Esse equilíbrio entre a entrada e saída de água da célula é afetado quando se altera a concentração salina do meio.

A acidez da água também é outro fator que pode afetar a vida dos organismos aquáticos que são adaptados, em geral, a condições próximas da neutralidade. O Potencial Hidrogênico #(representado por: pH) da maior parte das águas naturais contendo organismos vivos está entre 6,5 e 8,5. Para níveis de Potencial Hidrogênico #(representado por: pH) abaixo de 4,0, todos os vertebrados, a maioria dos invertebrados e muitos microrganismos são destruídos. A fonte primária da acidez natural das águas é o Dióxido de Carbono gasoso #(representado por: C O subscrito 2, abre parêntese, g, fecha parêntese), que reage com a água para formar ácido carbônico (H subscrito 2 C O subscrito 3), e a fonte primária de alcalinidade natural é o carbonato, proveniente de rochas. A causa provável de variações de acidez e alcalinidade natural é a poluição industrial.

Como verificado no capítulo 20, as moléculas da superfície da água estão sujeitas a uma atração unilateral, pois a atração pelas moléculas do líquido que estão abaixo é muito maior que a atração pelas moléculas de ar. As moléculas da película superficial são mais coesas entre si, originando o fenômeno da tensão superficial. A vida de grande número de seres aquáticos depende dessa película. Os detergentes, quando adicionados à água, formam uma película superficial reduzindo a força de coesão entre as moléculas de água, diminuindo a tensão superficial da mesma. As moléculas de água passam a ter maior poder de difusão ou penetração, penetram melhor nos tecidos das roupas e solubilizam óleos e gorduras. Os besouros aquáticos perdem suas bolhas de ar e os patos mergulham perecendo afogados. Os detergentes, também, aumentam a permeabilidade da membrana celular, fazendo com que as células mais expostas à água, como as brânquias dos peixes, percam muitos dos seus constituintes essenciais, por dissolução no meio, levando à morte dos mesmos.

Capítulo 45

A química da parte sólida da Terra

A Terra pode ser dividida em atmosfera, hidrosfera e litosfera. Nesse sentido, estudaremos cada uma das partes separadas, mas vale a pena lembrar que tudo está envolvido, pois como se discutiu anteriormente, a Química Ambiental é dinâmica.

Considerando-se que o estudo mais aprofundado da Terra é realizado dentro da Geologia, como sendo a ciência que trata da Terra, sua história, composição e estrutura interna e suas feições superficiais, apresenta-se um pequeno texto sobre a parte sólida da Terra, para contribuição ao entendimento da Química Ambiental e conteúdos químicos nela contidos.

Neste momento, não será apresentado como se originou o Sistema Solar ou a Teoria do Big Bang, mas apenas discutiremos sob o ponto de vista químico a parte sólida da Terra.

Resumidamente, a Terra possui o núcleo, o manto e a crosta terrestre. A crosta terrestre, por sua vez, pode ser dividida em três camadas: rocha matriz, subsolo e solo.

Segundo descrito por Press et al (2006), as camadas da Terra (núcleo, crosta e manto) são respectivamente constituídas por:

Núcleo: o ferro correspondia a cerca de um terço do material do planeta primitivo. O ferro e outros elementos pesados, por exemplo, o níquel, mergulharam para formar o núcleo central (parte sólida), pois na parte externa é líquido.

Crosta: outros materiais líquidos e menos densos separaram-se das substâncias geradoras flutuando em direção à superfície do oceano de magma. Aí resfriaram-se para formar a crosta sólida da Terra.

Manto: entre o núcleo e a crosta encontra-se o manto, uma região que forma a maior parte da Terra sólida.

Do ponto de vista ambiental, concentraremos a atenção somente no solo e aspectos relevantes da sua manutenção para a sobrevivência humana.

45.1. O solo

O solo é uma mistura de matéria orgânica oriunda de restos de animais e vegetais, seres vivos e seus detritos em decomposição, fragmentos de rocha, partículas minerais, água e ar em diversas proporções, dependendo do local em que retiramos a amostra.

O solo é importante para as florestas e para a agricultura. Ele também funciona como um filtro para a água e dá suporte para o crescimento de plantas, tornando-se assim um dos principais determinantes da composição da atmosfera e do clima da Terra. É o ponto de partida para extração de diversos minerais, pois é a partir dele que encontramos inúmeras jazidas. Também é o principal local para depósito e descarte de resíduos sólidos.

Quase todos os organismos que vivem na Terra dependem direta ou indiretamente do solo para sua existência. As plantas crescem no solo, do qual obtêm nutrientes e a maior parte da água, enquanto que muito animais que vivem na terra dependem das plantas como nutrientes (Reed, 2011). Cerca de

45^{por cento} de um solo ideal para a agricultura e jardinagem consiste em material decomposto, principalmente areia, aluvião e argila, com boa parte do volume restante sendo simplesmente espaços vazios ou poros preenchidos com ar ou água.

A densidade do solo reflete o conteúdo de minerais, de matéria orgânica, de água e ar da sua composição. A matéria orgânica atua como agente de cimentação e desempenha um papel muito importante no desenvolvimento da estrutura do solo. Estrutura é um termo usado para descrever a maneira pela qual as partículas individuais são agregadas para formar unidades maiores.

A composição química do solo não é nada homogênea. Em termos médios de ordem de grandeza os componentes do solo estão na seguinte proporção:

Aproximadamente 45 por cento de elementos minerais;

Aproximadamente 25 por cento de ar;

Aproximadamente 25 por cento de água;

Aproximadamente 5 por cento de matéria orgânica.

Essa proporção de cada um dos componentes varia de um lugar para outro, e mesmo em determinado local pode ocorrer variações sazonais, como em períodos de maior ou menor precipitação de chuva.

A partir da composição média do solo, podemos afirmar que ele é constituído por 3 fases:

- **Fase sólida:** formado de substâncias provenientes de animais mortos, e de produtos da degradação biológica feita por fungos e bactérias, predominantemente oriundas de rochas desagregadas por ações físicas ou químicas no local ou trazidas pelo ar ou água.
- **Fase líquida:** proveniente principalmente de água de precipitações como chuvas, sereno, neblina, orvalho, degelo etc. Nessa fase estão presentes substâncias das fases sólida e gasosa. A água do solo pode conter inúmeros materiais orgânicos e inorgânicos. Ela se infiltra no solo, preenchendo os espaços existentes entre as partículas. A quantidade de água absorvida depende da permeabilidade do solo.

- **Fase gasosa:** a parte gasosa é proveniente do ar existente na superfície e apresenta os mesmos componentes presentes no ar atmosférico, mas com proporções diferentes devido à decomposição de matéria orgânica e às reações ocorridas no solo; na biodegradação aeróbia, por exemplo, predomina o dióxido de carbono (CO_2), na biodegradação anaeróbia predomina outros gases, como o metano (CH_4).

Façamos agora um exercício sobre a presença de água e ar no solo e sua densidade. Uma amostra de solo em forma de cilindro, de 8 centímetros (cm) de diâmetro e 10 centímetros (cm) de altura, contém 827 gramas (g) de massa fresca de solo. Após a sua secagem a 110 graus Celsius, a massa obtida foi de 637 gramas (g). Calcular:

- (1) o teor de água gravimétrico do solo;
- (2) o volume de água contido no solo;
- (3) a densidade do solo, antes e depois da secagem;
- (4) a porcentagem de espaço poroso,
- (5) a porcentagem de poros preenchidos com a água, e
- (6) a porcentagem de espaço poroso preenchido de ar.

Densidade da água: 1,0 grama por centímetro cúbico (g barra cm sobrescrito 3) ou 1 gramas por mililitro (g barra mL)

Densidade média das partículas no solo: 2,6 grama por centímetro cúbico (g barra cm sobrescrito 3) ou 2,6 gramas por mililitro (g barra mL)

Volume da amostra de solo:

Diâmetro igual a 8 centímetros (cm) raio (r) igual a 4 centímetros (cm)

Altura da amostra (h) igual a 10 centímetros (cm)

Volume da amostra cilíndrica é igual a área da base circular, vezes a altura, igual a Pi vezes raio (r) ao quadrado, vezes, a altura (h) que é igual a 3 vírgula 14, vezes, 4 ao quadrado, vezes dez, que é igual a 503 centímetros cúbicos ou 503 mililitros.

Solução:

- (1) o teor de água gravimétrico do solo:

Abre colchete, abre parêntese, 827 menos 637 gramas, fecha parêntese, dividido por 827 gramas, fecha colchete, vezes 100, é igual a 23 por cento.

- (2) o volume de água contido no solo:

Abre parêntese, 827 menos 637 gramas, fecha parêntese, dividido por, abre parêntese 1 grama por mililitro, vezes 503 mililitro, fecha parêntese, fecha colchete, vezes 100, igual a 38 por cento.

(3) densidade do solo:

827 gramas, dividido por 530 mililitros, é igual a 1,64 gramas por mililitros.

637 gramas, dividido por 530 mililitros, é igual a 1,27 gramas por mililitros.

solo úmido
solo seco

(4) a porcentagem de espaço poroso:

Da densidade de partículas do solo, o volume de partículas na amostra de solo:

637 gramas, dividido por 2,6 gramas por mililitros, é igual a 245 mililitros.

Portanto:

Abre colchete, abre parêntese, 503 mililitros menos 245 mililitros, fecha parêntese, dividido por 503 mililitros, fecha colchete, vezes 100, é igual a 51 por cento.

(5) a porcentagem de poros preenchidos com a água: 38_{por cento}

(6) a porcentagem de espaço poroso preenchido de ar:

51 por cento, menos 38 por cento, igual a 13 por cento.

Considerando os dados acima, qual é a massa de solo em uma área de 1 Hectare (ha) e uma profundidade de 15_{centímetros (cm)}?

1 hectare é igual a 10 mil metros quadrados (m sobrescrito 2), portanto, volume de solo a 15_{centímetros (cm)}:

10 mil metros quadrados, vezes 0,15 metros, é igual a 1500 metros cúbicos # (representado por: 10000 m sobrescrito 2, vezes, 0,15 metros, igual a 1500 m sobrescrito 3).

Densidade do solo 1,64 gramas por centímetro cúbico igual a 1,64 quilogramas por metro cúbico # (representado por: 1,64 g barra cm sobrescrito 3, sinal

de igual 1,64 Kg barra m sobrescrito 3)

1500 metros cúbicos, vezes 1,64 quilogramas por metro cúbico igual a 2460 quilogramas # (representado por: 1500 m sobrescrito 3, sinal de vezes, 1,64 Kg barra m sobrescrito 3, sinal de igual a

2460 Kg) de solo úmido ou

1500 metros cúbicos, vezes 1,27 quilogramas por metro cúbico igual a 1905 quilogramas # (representado por: 1500 m sobrescrito 3, sinal de vezes, 1,27 Kg barra m sobrescrito 3, sinal de igual a

1905 Kg) de solo seco.

45.2. Formação do solo

O solo é formado a partir dos três grupos de rochas e também a partir de depósitos deixados por geleiras ou outras formas de transporte de matéria para locais como vales, encostas ou áreas mais baixas de montanhas e serras.

A quebra física e alteração química dos materiais da Terra, na superfície das rochas, denomina-se intemperismo. A formação dos solos é resultado da

ação combinada de cinco fatores, que determinam as transformações de minerais e produtos orgânicos nesse processo. Os cinco fatores são tratados a seguir.

Clima

Os pedólogos consideram que o clima é o mais importante fator isolado nas origens do solo. As interações complexas entre vários fatores são responsáveis pelo tipo de solo, espessura e fertilidade. Em geral, as variáveis climáticas mais importantes são as precipitações pluviométricas, que condicionam uma maior disponibilidade de água, facilitando a solubilização e remoção dos constituintes solúveis do solo e facilitando as reações químicas, influenciando também a temperatura que afeta diretamente a cinética das reações, o vento que aumenta o processo de evaporação, além de auxiliar no transporte de material de um ponto a outro.

Relevo

Influencia de forma indireta o intemperismo dos minerais, pois condiciona a formação do solo em função do tipo de paisagem. Dependendo do local, pode haver maior quantidade de água infiltrada no solo, aumentando a lixiviação da parte solúvel. Também pode provocar um maior escoamento da água e aumento da erosão com exposição de novas superfícies. A altitude tem uma influência direta na presença de matéria orgânica na composição, quanto mais alto, menor a quantidade de matéria orgânica.

Material de origem

É o material a partir do qual o solo começa a se formar, ou seja, é o ponto inicial. Nesse estado inicial, ele pode ser constituído por material de origem orgânica, como produtos de decomposição de restos vegetais e animais, originando solos orgânicos, e pode ser constituído de material de origem mineral, como rochas e sedimentos.

Organismos

São os mais diversos e podem ser exemplificados pela vegetação, microrganismos decompositores, animais, entre outros, ou seja, a flora e a fauna do solo. Esses organismos podem provocar diversos tipos de reações para o desenvolvimento do solo, como reações de oxidação de ferro II a ferro III, que estão presentes em diversos minerais. Mesmo depois da formação, o sistema entra em equilíbrio e a ação desses organismos é contínua.

Tempo

É a duração da ação dos processos de formação.

45.3. Tipos de rochas

A crosta terrestre é composta, principalmente, de rochas cristalinas, que se refere às rochas metamórficas e à maioria das rochas ígneas. As rochas são formadas por dois ou mais minerais agrupados. Um mineral pode ser definido como uma substância inorgânica de composição química bem definida e que toma parte na composição das rochas. São conhecidos aproximadamente 2000 tipos de minerais. As rochas que podem originar os solos são classificadas de acordo com a sua formação, apresentadas a seguir.

Rochas ígneas ou magmáticas

Procedentes da solidificação do magma expelido por vulcões e podem ser subdivididas em dois tipos: intrusivas e extrusivas. As rochas magmáticas intrusivas são as formadas por solidificação do magma em grandes profundidades, como, por exemplo, o granito. As rochas magmáticas extrusivas são formadas pela solidificação do magma na superfície, como, por exemplo, o basalto.

Em geral, o tamanho dos minerais de uma rocha ígnea indica se ela se resfriou do magma abaixo da superfície ou da lava na superfície.

Rochas sedimentares

Procedem da acumulação, compactação e sedimentação de materiais que derivam de outras rochas existentes ou de materiais orgânicos, assim como da precipitação de substâncias dissolvidas. Correspondem à maioria das rochas da superfície dos continentes. Podem ser divididas em três tipos: clásticas (ou detríticas), orgânicas e químicas. As rochas sedimentares clásticas são formadas a partir de detritos de outras rochas antigas, como o arenito. As orgânicas são formadas por restos de animais e vegetais mortos, como o calcário. As químicas são formadas quando os sedimentos de rocha dispersos ou dissolvidos em água atingem a saturação; são exemplos a calcita e a dolomita. A maioria da evidência fóssil de vida pré-histórica é encontrada em rochas sedimentares, por isso os geólogos estudam as estruturas sedimentares para determinar a história geológica dessas rochas. Alguns sedimentos e rochas sedimentares são recursos naturais em si mesmos ou contêm recursos como petróleo e gás natural.

Rochas metamórficas

Procedentes da transformação de outras rochas por efeito de alterações na sua estrutura em decorrência das modificações a que estão sujeitas, como aumento da temperatura e da pressão. São divididas em dois grupos, de acordo com sua textura. Rochas metamórficas com textura foliada incluem ardósia, xisto e gnaiss. Já aquelas com textura não foliada incluem o mármore e o quartzo. Muitos minerais metamórficos e rochas são minérios metálicos valiosos, materiais de construção e pedras preciosas.

45.4. Intemperismo

Vários fatores são importantes para determinar cada tipo de solo e sua fertilidade. A erosão, assim como a deterioração física e química dos solos, cau-

sam problemas, especialmente a redução na produtividade. O ambiente ou as condições em que a maioria das rochas é formada é muito diferente do ambiente ou das condições encontradas na superfície do planeta. A maior parte das rochas se forma em ambientes com elevadas temperatura e pressão, sob ausência de luz, da presença de organismos, entre outros. Quando essas rochas são expostas na superfície do planeta, encontram condições como temperaturas e pressões menores e com grande variação ao longo do ciclo dia e noite e das estações do ano, encontram a presença de uma grade variedade de organismos, variação de umidade, presença de luz etc. O conjunto desses fatores que leva à degradação e decomposição das rochas é denominado de *intempéries*, e sua ação é chamada intemperismo.

Os processos de degradação e decomposição das rochas estão relacionados com dois fatores: o primeiro é a natureza da rocha ou o tipo de rocha; e o segundo são as condições do ambiente. Podemos dividir o intemperismo em físico e químico. Na natureza, os processos ocorrem juntos e simultaneamente sendo impossível separar o intemperismo físico do químico.

Intemperismo físico

O intemperismo físico é o conjunto de processos que levam à fragmentação da rocha, sem modificação significativa da sua estrutura química. Essas fragmentações podem ocorrer por vários processos, como citados abaixo:

Variação de temperatura: as rochas são compostas por diversos minerais que possuem coeficientes de dilatação e contração térmica diferentes, ou seja, esses minerais se dilatam e contraem de maneira diferente. Quando vários minerais estão presentes e unidos em uma única massa da rocha e são submetidos a variações de temperatura, cada mineral irá se dilatar e contrair em intensidades e direções diferentes. Esse fenômeno cria tensões no corpo da rocha, o que ocasiona as fraturas.

Gelo: a água acumulada em fendas nas rochas ocupa um determinado volume, com o abaixamento da temperatura e a formação de gelo esse volume aumenta, pois o gelo tem uma densidade menor que a água líquida e conseqüentemente leva à fratura das rochas.

Precipitação de sais: ocorre de maneira semelhante ao caso anterior. A água acumulada nas fendas das rochas contém sais dissolvidos, e com a evaporação da água há um aumento na concentração de sais, que quando começam a se cristalizar ocasionam a fratura da rocha.

Crescimento de raízes: é exemplo típico dessa força os danos causados pelas raízes de algumas árvores ao calçamento em várias cidades e locais. As espécies pioneiras arbustivas e arbóreas com o crescimento das raízes exercem grandes pressões sobre as rochas, principalmente com o crescimento das raízes entre as fendas.

Todos os processos físicos fragmentam as rochas e com isso há um aumento de área superficial específica. Esse fenômeno é a *maior* contribuição do intemperismo físico; a partir dessa etapa ocorre o intemperismo químico.

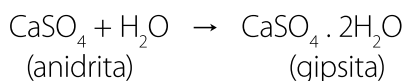
Intemperismo químico

O intemperismo químico é o conjunto de reações que levam à modificação da estrutura dos minerais que compõem a rocha. Ele aumenta com o intemperismo físico, devido ao aumento de área superficial dos minerais.

Assim como o intemperismo físico, o intemperismo químico ocorre porque o ambiente ou as condições na superfície da crosta são muito diferentes daquelas nas quais as rochas se formaram. O intemperismo químico ocorre a uma velocidade muito lenta do ponto de vista humano. As principais reações são:

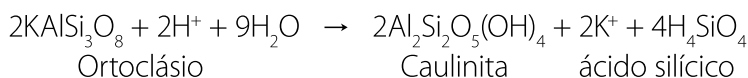
a) Hidratação

É o primeiro passo para o intemperismo químico. Essa reação com a água ocorre sem mudança na estrutura cristalina do mineral, mas é importante, pois é o primeiro passo para iniciar o processo de hidrólise. Um exemplo de reação é:



b) Hidrólise

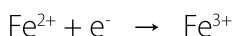
Com a autoionização da água e a formação de íons Hidrogênio mais # (representado por H sobrescrito sinal de mais) e íons Hidróxido menos # (representado por OH sobrescrito menos) ocorre uma reação com os minerais, rompendo ligações e alterando a sua estrutura. Como o íons Hidrogênio mais # (representado por H sobrescrito sinal de mais) substitui o metal na estrutura, essa alteração pode fragmentar a rocha. É uma reação muito importante para silicatos e carbonatos e sua intensidade é usada como indicador do grau de intemperismo sofrido pelo solo. Esse tipo de reação é intensificado com a chuva ácida. Um exemplo é mostrado a seguir:



c) Oxidação e redução

É uma reação em que ocorre o processo de transferência de elétrons, e o íon ou espécie receptora de elétrons é reduzido e a espécie doadora de elétron é oxidada. Esse processo é importante em solos que possuem principalmente ferro e manganês e no processo de fixação do nitrogênio. Com o descarte de resíduos em solos, outros elementos podem se tornar importantes, como, por exemplo, o cromo. O exemplo disso é a oxidação do íon ferroso (# (representado por: Fe sobrescrito 2 mais)) para íon férrico (# (representado por: Fe sobrescrito 3 mais)) na biotita ou mica ferro, que é um silicato hidratado de alumínio, ferro e magnésio, podendo conter ainda manganês e titânio, e com fórmula geral abre parêntese, K, abre parêntese Mg, Fe, fecha parêntese, subscrito 3, abre parêntese, OH, F, fecha parêntese, subscrito 2, abre parêntese Al, Fe,

fecha parêntese, Si subscrito 3 O subscrito 10, •

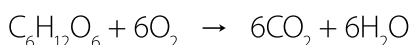


O mineral contém Ferro dois mais # (representado por: Fe sobrescrito 2 mais) como um dos constituintes na estrutura cristalina mineral, o qual é o principal responsável pela coloração escura, com a oxidação a Ferro três mais # (representado por: Fe sobrescrito 3 mais) forma-se Hidróxido de ferro 3 # (representado por: Fe, abre parêntese, OH, fecha parêntese, sobrescrito 3 mais), e esse mineral com o intemperismo dá origem à argila.

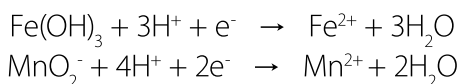
As reações de nitrificação e desnitrificação também são exemplos de reações de oxidação e redução e são realizadas por microrganismos presentes no solo.



Nesse exemplo o Oxigênio # (representado por: O subscrito 2) é reduzido e forma a água. E em última instância há a formação de Dióxido de Carbono e Água # (representados por: C, O subscrito 2, e H2O).



Na ausência de Oxigênio # (representado por: O subscrito 2), outras substâncias podem ser oxidadas ou reduzidas.



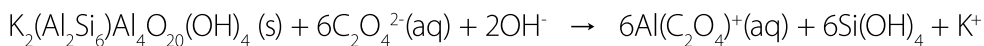
Com outras substâncias como aceptores de elétrons a reação de oxidação é incompleta e vários compostos orgânicos podem ser produzidos, como metano e ácido acético.

d) Complexação

A complexação se refere à ligação entre um íon metálico e um composto orgânico. A ligação do composto orgânico ao metal ocorre em pontos específicos quando essa molécula possui pares de elétrons a serem usados na ligação. Normalmente, em reações de complexação a estabilidade do composto é maior quando forma-se um anel, de 5 ou 6 membros; a esse tipo de composto dá-se o nome de quelato. Os compostos orgânicos que resultam do metabolismo anaeróbico são as moléculas mais comuns a formarem os quelatos, favorecendo a saída de metais no ambiente.

Em muitos casos, a quelação contribui substancialmente para o intemperismo químico, pois esse tipo de reação pode aumentar a solubilidade do metal. A solubilidade do alumínio e do ferro presentes em silicatos em forma não com-

plexada é pequena, mas aumenta consideravelmente a sua solubilidade devido à formação de complexos. Como exemplo, temos a reação com o íon oxalato:



45.5. Composição do solo

A partir da sua formação, o material sólido que faz parte do solo é muito diversificado e pode ser dividido em duas classes: material orgânico e inorgânico.

Material inorgânico

O material inorgânico é constituído de partículas coloidais, provenientes da erosão das rochas, são compostas de minerais de argila. Minerais: os principais são silicatos e quartzo. Óxidos, principalmente óxidos de ferro, e em menor grau óxidos de magnésio, titânio, alumínio e zinco. Carbonatos: principalmente carbonato de cálcio.

Material orgânico

O material orgânico consiste em uma mistura de biomassa, plantas parcialmente degradadas, organismos microscópicos e húmus. O húmus é o resíduo causado pela ação de fungos e bactérias em plantas e é composto de uma fração solúvel e uma fração insolúvel, a humina. O húmus desempenha um papel importante nos processos físicos e químicos que ocorrem no solo. Possui cor escura e partículas pequenas, e é fofo, arejado e permeável à água bem como retém grande parte desta. É também responsável pela fertilidade do solo, fornecendo vários nutrientes para o desenvolvimento das plantas.

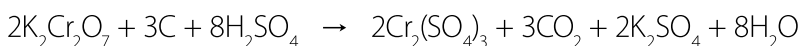
Material sólido que compõe o solo

Ir para o sumário

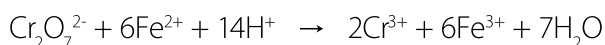
Considerando todos os processos de formação e todos os principais componentes, pode-se afirmar que o solo é formado basicamente por 4 componentes: o húmus, a argila, a areia e o calcário, em quantidades muito variáveis.

Exemplo: Vamos agora determinar o teor de carbono proveniente da matéria orgânica no solo. O conteúdo de carbono orgânico do solo pode ser medido pela oxidação com uma solução ácida de dicromato.

Princípio do método:

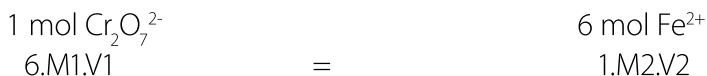


O excesso de dicromato é medido por titulação com uma solução de sulfato ferroso.



Na determinação do carbono orgânico, uma amostra de solo fresco de 0,200 gramas (g) foi tratada com um volume de 20,0 mililitro (mL) de uma solução de dicromato em meio de ácido sulfúrico de concentração 0,167 mol por litro (mol barra L). O excesso de dicromato foi determinado por titulação volumétrica com uma solução de sulfato ferroso de concentração 0,500 mol por litro (mol barra L). Uma solução em branco foi usada como controle para determinar a perda de dicromato por decomposição térmica. Os volumes obtidos foram 17,5 mililitro (mL) para amostra de solo e 39,0 mililitro (mL) para o branco. Qual o teor de carbono nessa amostra de solo?

Considerando a reação temos:



Da titulação do branco temos:

Ir para o sumário

Volume da solução de dicromato igual a 20 mililitro (mL)

Volume de solução de Ferro 2 consumido igual a 39 mililitro (mL)

Concentração inicial da solução de dicromato igual a 0,167 mol por litro (mol barra L)

Concentração inicial da solução de Ferro 2 igual a 0,500 mol por litro (mol barra L)

Calculando a concentração da solução de dicromato que irá reagir:

$$6 \cdot M_1 \cdot 20,0 \text{ mL} = 1 \cdot 39,0 \text{ mL} \cdot 0,500 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,163 \text{ mol/L}$$

Nessa reação foram consumidos por decomposição térmica:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{decomposta}} = 0,0045 \text{ mol/L}$$

Da titulação do excesso de dicromato temos:

Volume da solução de dicromato igual a 20 mililitro (mL)

Volume de solução de Ferro 2 consumido igual a 17,5 mililitro (mL)

Concentração da solução de dicromato igual a 0,163 mol por litro (mol barra L)

Concentração inicial da solução de Ferro 2 igual a 0,500 mol por litro (mol barra L)

Calculando a concentração da solução de dicromato que não reagiu:

$$6 \cdot M_1 \cdot 20,0 \text{ mL} = 1 \cdot 17,5 \text{ mL} \cdot 0,500 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,0729 \text{ mol/L}$$

Nessa reação foram consumidos pela carbono da matéria orgânica:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{decomposta}} = 0,0901 \text{ mol/L}$$

Considerando a reação temos:

$$\frac{2 \text{ mol } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{3 \cdot M_1 \cdot V_1} = \frac{3 \text{ mol C}}{2 \cdot n \text{ (quantidade de matéria)}}$$

Da titulação da solução de solo:

Volume da solução de dicromato igual a 20 mililitro (mL)

Concentração da solução de dicromato que reagiu igual a 0,0901 mol por litro (mol barra L)

Massa inicial de amostra de solo igual a 0,20 gramas (g)

Massa molar do carbono igual a 12,011 gramas por mol (g barra mol)

Calculando a massa de carbono que reage com a solução de dicromato:

$$3 \cdot 0,0901 \text{ mol/L} \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2 \cdot m \cdot (1/12,011 \text{ g/mol})$$

Massa de carbono igual a 0,0325 gramas (g)

Calculando o teor de carbono presente na amostra:

$$(0,0325 \text{ g de C} / 0,20 \text{ g de amostra}) \cdot 100\% = 16,2 \%$$

16,2 por cento de carbono presente no solo

Tipos de solos

O solo recebe o nome do componente que se apresenta em maior proporção. Segundo esse critério, podemos classificar os solos em vários tipos.

Solos argilosos: São aqueles que possuem mais de 30_{por cento} de sua composição em argila. São úmidos e muito bem compactados, não permitindo o transporte de calor, ar e água. Quando estão secos, pode-se observar a formação de inúmeras rachaduras na sua superfície. Poucas plantas se desenvolvem adequadamente nesse tipo de solo.

Solos arenosos: são aqueles que contêm em sua composição mais de 70_{por cento} em areia. São muito secos, pois a areia retém pouca umidade, e possuem pouca vegetação.

Solos calcários: são aqueles que possuem em sua composição mais de 30_{por cento} de calcário. Esse tipo de solo é mais permeável à água do que os solos argilosos, mas são secos e também possuem pouca vegetação.

Solos húmíferos: possuem em sua composição mais de 10_{por cento} de húmus. O húmus é responsável pela retenção de água da chuva e sais minerais, que são essenciais ao crescimento de diversas plantas. São solos úmidos e muito férteis.

Solos mistos: a composição dos solos é uma mistura de argila, areia, calcário e húmus. A maioria dos solos se enquadra nessa categoria. A composição adequada desses quatro constituintes resulta em um bom solo ao uso agrícola.

Perfil do solo

Na distribuição dos materiais por determinada área para formação do solo, o terreno vai evoluindo e as alterações da superfície começam a se tornar cada vez mais profundas, destacando-se sucessivos extratos de cor, textura e estrutura diferente, chamados de horizontes. Todos esses horizontes constituem o perfil do solo e geralmente são identificados por letras, de acordo com suas características. Nem sempre todos estão presentes e são facilmente identificáveis.

Quando o solo está evoluído, esses horizontes se apresentam de forma mais evidente e são identificáveis em maior número.

As principais características que um solo pode conter estão na próxima imagem e são descritas a seguir:

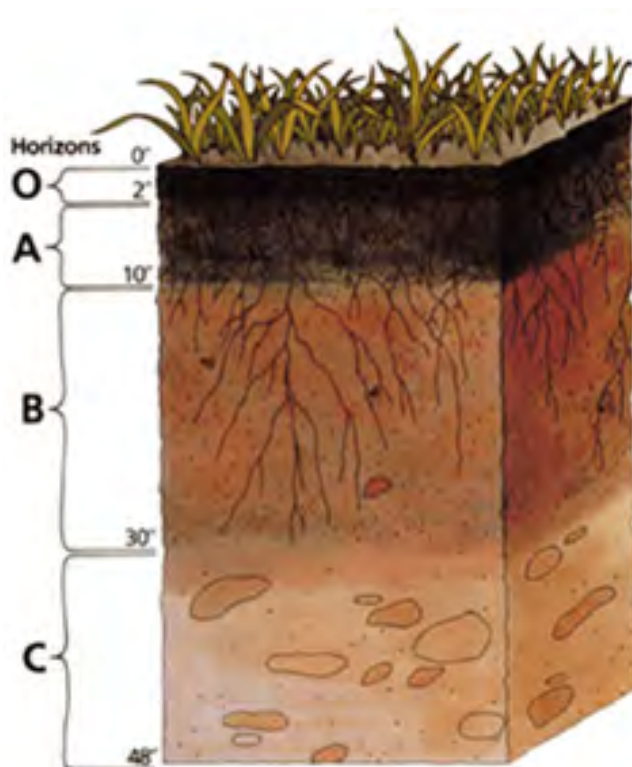
Horizonte O – Camada fina de matéria orgânica fresca ou em decomposição. Em condições de má drenagem é denominado horizonte H.

Horizonte A – Resultante do acúmulo de material orgânico misturado com material mineral. Geralmente apresenta coloração mais escura, devido ao material orgânico humificado. É a zona de lixiviação.

Horizonte B – Caracterizado pelo acúmulo de argila, ferro, alumínio e pouca matéria orgânica. É denominado de horizonte de acúmulo ou iluvial. O conjunto de horizontes A e B caracterizam a parte do solo que sofre a influência das plantas e animais. É a zona de acumulação.

[Ir para o sumário](#)

Horizonte C – Camada de material não consolidado, com pouca influência de organismos, geralmente apresentando composição química, física e mineralógica similar à do material em que se desenvolve o solo. É a matéria parental parcialmente alterada evoluindo para material parental inalterado.



O solo e seus horizontes

Características do solo

As características do solo podem ser físicas e químicas e são dependentes de sua composição e origem. As mais importantes são: cor, textura, agregação, porosidade, capacidade de troca iônica e Potencial Hidrogênico # (representado por: pH).

Cor: os solos possuem uma vasta gama de cores. Na superfície dos horizontes do solo, uma coloração escura normalmente indica a presença de maté-

ria orgânica. Solos com conteúdo de material orgânico significativo apresentam-se com cor marrom-escuro ou preto. As cores mais comuns dos solos estão entre o vermelho o amarelo, obtendo essa coloração de minerais de óxido de ferro que cobrem as suas partículas.

Textura: a textura ou granulometria depende do conteúdo dos três principais componentes, argila, silte e areia, e refere-se à proporção entre eles ou à proporção entre os diferentes tamanhos de partículas. A textura é a percentagem relativa de cada tamanho de partícula dentro do solo. É a propriedade física do solo que menos sofre alteração ao longo do tempo.

Estado de agregação: as partículas individuais da terra tendem a se unir formando unidades maiores, chamadas agregados ou solo agrupado. Os agregados ocorrem como resultado de forças químicas e a matéria orgânica presente no solo age como um fixador das partículas que se unem. Solos agrupados variam de tamanho: muito fino – menos que 1mm – muito grosso – mais do que 10 mm.

Porosidade: o solo é composto de poros de vários tamanhos e espessura. A porosidade é definida pelo tamanho, número, e arranjo dos poros, o que afeta muito o movimento de água e a troca de gases. Os solos mais agregados possuem muitos poros que são importantes para os organismos que vivem nele e requerem água e oxigênio para sobreviver. A porosidade influencia nas condições de mobilidade dos compostos solúveis e voláteis, que podem ser nutrientes e contaminantes. Por exemplo, em períodos chuvosos existe uma maior penetração e mobilidade da água por entre o solo.

Conteúdo iônico: No solo existem diversos tipos de materiais que contém íons metálicos em sua composição. Esses íons podem ser trocados e essa característica é dada como o número de íons de um determinado metal contido em uma determinada quantidade de solo e que é passível de trocar. Essas trocas iônicas são de importância vital, pois somente assim os íons metálicos podem ser absorvidos pelas plantas para seu desenvolvimento. Assim, a capacidade de troca catiônica de um solo é uma medida importante da sua fertilidade.

Potencial Hidrogênico # (representado por: pH): outra medida química importante é o **Potencial Hidrogênico # (representado por: pH)** do solo, que depende da acidez ou alcalinidade do solo. O **Potencial Hidrogênico # (representado por: pH)** irá frequentemente determinar se certas plantas podem crescer com sucesso em determinado solo.

45.6. pH do solo e potencial redox

A acidez do solo ou seu Potencial Hidrogênico #(representado por: pH) é uma medida da concentração de íons Hidrogênio mais #(representado por: H sobrescrito sinal de mais) presentes na solução do solo e é um dos indicadores da fertilidade. A faixa de potencial Hidrogênico #(representado por: pH) que os nutrientes ficam mais disponíveis às plantas, e ideal para a agricultura, está na faixa entre 5,5 e 6,5.

A acidez do solo é determinada durante o processo de decomposição de matéria orgânica, quando ocorre a formação de ácidos orgânicos e inorgânicos. Ela aparece quando há o contato de ácidos presentes no solo com a água: Ácidos inorgânicos fortes como ácido sulfúrico e ácido nítrico são alguns dos que fornecem íons Hidrogênio mais #(representado por: H sobrescrito sinal de mais) ao solo.

A acidez do solo pode ser dividida em acidez ativa e potencial, que pode ser acidez trocável e não trocável.

a) Acidez ativa é resultado do íon Hidrogênio mais #(representado por: H sobrescrito sinal de mais) ionizado e encontrado em solução de solo (água mais solo).

b) A acidez trocável refere-se aos íons íon Hidrogênio mais #(representado por: H sobrescrito sinal de mais) e Alumínio 3 mais #(representado por: Al sobrescrito 3 mais), que foram detidos na superfície dos coloides pelas forças eletrostáticas, sendo que é a mais prejudicial para o crescimento de grande parte das plantas.

c) Na acidez não trocável, o íon Hidrogênio mais #(representado por: H sobrescrito sinal de mais) está em ligação covalente com as frações minerais e orgânicas do solo, difícil de ser rompida.

d) A acidez potencial é o somatório da acidez trocável e da não trocável.

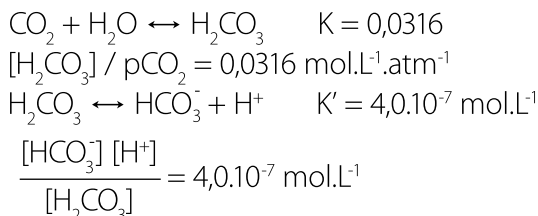
O ácido mais simples, encontrado em maior abundância, é o ácido carbônico que resulta da combinação do óxido carbônico com a água. Mesmo como ácido, por ser um fraco não pode ser responsabilizado pelos baixos valores de Potencial Hidrogênico #(representado por: pH) do solo.

Exemplo: Cálculo do Potencial Hidrogênico #(representado por: pH) do solo

O dióxido de carbono se dissolve na água formando o ácido carbônico que é fraco. Esse ácido carbônico pode ionizar e produzir os íons hidrogênio e

Ir para o sumário

bicarbonato. Considerando a quantidade de dióxido de carbono presente na atmosfera (0,000316 Atmosfera (atm)), calcule o Potencial Hidrogénico #(representado por: pH) do solo.



Considerando $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+] = [\text{x}]$

$$[\text{x}]^2 = 4,0.10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] = 4,0.10^{-7} \cdot 3,16.10^{-2} \cdot p\text{CO}_2$$

pressão de Dióxido de Carbono #(representados por: p C O subscrito 2) na atmosfera 0,000316 Atmosfera (atm)

$$\begin{aligned} [\text{x}]^2 &= 4,0.10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] = 4,0.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \cdot 3,16.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot 3,16.10^{-4} \cdot \text{atm}^{-1} \\ [\text{x}] &= [\text{H}^+] = 2,0.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{pH} &= 5,7 \end{aligned}$$

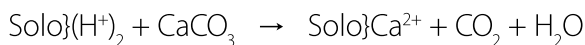
Considerando a atmosfera do solo, qual o valor do Potencial Hidrogénico #(representado por: pH) se a pressão parcial do dióxido de carbono for 10 vezes maior do que a da atmosfera?

$$\begin{aligned} [\text{x}]^2 &= 4,0.10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] = 4,0.10^{-7} \cdot 3,16.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot 3,16.10^{-3} \cdot \text{atm}^{-1} \\ [\text{x}] &= [\text{H}^+] = 6,32.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{pH} &= 5,2 \end{aligned}$$

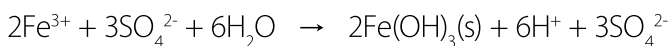
Ajuste da acidez do solo

Para o crescimento de plantas, o Potencial Hidrogénico #(representado por: pH) necessário está próximo da neutralidade, mas se o solo se torna mais ácido, este deve ser corrigido para que a maior parte das plantas tenha um melhor crescimento. A correção

pode ser realizada com a utilização de carbonato de cálcio, que reage no solo conforme equação especificada a seguir:



Em áreas de baixa precipitação pluviométrica, os solos podem se tornar mais básicos (alcalino) devido à presença de sais básicos, como Carbonato de Sódio (#(representado por: Na subscrito 2 C O subscrito 3), Solos alcalinos podem ser tratados com alumínio ou sulfato de ferro, que nas reações de hidrólise liberam ácido:



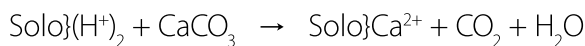
Enxofre também pode ser adicionado ao solo alcalino, este é oxidado por bactérias com a formação de ácido sulfúrico:



Grandes quantidades de enxofre são removidas de combustíveis fósseis para evitar a poluição do ar por dióxido de enxofre e pode ser usado para fazer o tratamento de solos alcalinos, o que é economicamente vantajoso.

Exemplo – Tampão e calagem do solo

Para elevar o pH de 5 gramas (g) do solo para 6,5 foi necessário 4,0 Millilitro (mL) de uma solução 0,005 mol/L de hidróxido de cálcio (# (representado por: abre parêntese, Ca, abre parêntese O H, fecha parêntese, subscrito 2, fecha parêntese).). Qual a quantidade de carbonato de cálcio necessário para corrigir o pH de 1 hectare (ha) (massa de solo de 2500 quilogramas por hectare (Kg barra ha))? (Massa molar Carbonato de Cálcio igual a 100 gramas por mol #(representado por: Ca C O subscrito 3, igual a 100, g barra mol)).



4,0 Millilitro (mL) de solução 0,005 Mol por litro (mol barra L) resulta em 0,02 Millimol (mmol) de Íon Cálcio 2 mais #(representado por: Ca subscrito 2)

Ir para o sumário

para 5 gramas (g) de solo são gastos 0,02 Milimol (mmol) de Íon Cálcio 2 mais # (representado por: Ca sobrescrito 2 mais) ou Carbonato de Cálcio
#representado por: Ca C O sobrescrito 3 ou 0,004 mmol CaCO_3 / g de solo

convertendo para massa

$$0,004 \text{ mmol } \text{CaCO}_3 = 0,4 \text{ g } \text{CaCO}_3$$

$$0,4 \text{ g } \text{CaCO}_3 / \text{g de solo}$$

como existem 2.500 quilogramas por hectare (Kg barra ha)

$$0,4 \text{ g } \text{CaCO}_3 / \text{g de solo} \cdot 2.500.000 \text{ g de solo} = 1.000.000 \text{ g } \text{CaCO}_3$$

$$\text{ou } 1000 \text{ kg } \text{CaCO}_3$$

Potencial Redox

Potencial redox é a medida do estado de oxirredução de um solo e é determinado por reações redox que envolvem a transferência de elétrons de uma espécie química para outra. Uma reação redox, de forma geral, pode ser escrita como:



onde "Oxi" e "Red" são as espécies oxidada e reduzida, respectivamente.

Note também que os íons Hidrogênio # (representado por H) estão envolvidos na reação, e assim o pH afeta o potencial redox.

O potencial envolvido é uma consequência da relação entre a espécie oxidada e a espécie reduzida e é expresso pela equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oxi}]}$$

onde

E = potencial em volts

Ir para o sumário

E° = potencial padrão do eletrodo

R = constante universal dos gases (8,314 Joule por mol kelvin (J barra mol vezes K))

T = temperatura absoluta em Kelvin (K)

n = o número de elétrons envolvidos na reação

F = constante de Faraday 96487 Coulomb por mol (C barra mol) (a carga quando 1 mol de [Oxi] é reduzida).

Considerando a temperatura de 25 graus Celsius (°C) (298 kelvin (K)), os valores das constantes R e F e a conversão de logaritmo natural para log 10 (representado por log subscrito 10), a equação torna-se

$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oxi}]}$$

O potencial redox é medido utilizando um eletrodo de platina inerte, que mede o potencial elétrico ((representado por: E subscrito H)) do solo, quando em contato com este ou com uma suspensão do solo. Esse potencial é medido em relação a um eletrodo de referência com um potencial conhecido, como o eletrodo de calomelano ((representado por: E subscrito cal)), que possui potencial de 0,248 Volt (V) a 25 graus Celsius (°C). Esse potencial deve ser adicionado ao valor medido:

$$E_H = E_{\text{CAL}} + 0,248 \text{ V}$$

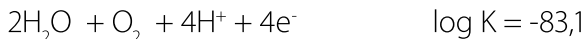
E_H é medido no pH da amostra, mas pode ser corrigido para pH 7, também pode ser expresso como pe , que é o logaritmo negativo da atividade do elétron (análogo ao pH). Esse tipo de abordagem considera o elétron como um reagente ou como um produto da reação. A relação entre os dois é dada por:

$$E_H \text{ (em volts)} = 0,0591 \text{ } pe$$

Exemplo – Cálculo dos limites de potencial para uma reação no solo.

Os limites de potencial redox para um sistema aquoso é determinado pela oxidação e redução da água

Oxidação da água



$$\log K = \log p\text{O}_2 + 4\log\text{H}^+ + 4\log\text{e}^-$$

$$-83,1 = \log p\text{O}_2 + 4\log\text{H}^+ + 4\log\text{e}^-$$

$$83,1 = -\log p\text{O}_2 + 4\text{pH} + 4\text{pe}$$

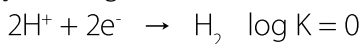
$$\text{Para } p\text{O}_2 = 1\text{atm}; \log p\text{O}_2 = 0$$

$$83,1 = 4\text{pH} + 4\text{pe}$$

$$\text{pe} = 20,8 - \text{pH}$$

$$E_{\text{H}} = 0,0591 \cdot \text{pe} = 0,81 \text{ V}$$

Redução da água



$$\text{pK} = \log p\text{H}_2 - 2\text{pH} - 2\text{pe}$$

$$\text{Para } p\text{H}_2 = 1\text{atm}; \log p\text{H}_2 = 0$$

$$\text{pe} = -\text{pH}$$

$$E_{\text{H}} = 0,0591 \cdot \text{pe} = -0,41 \text{ V}$$

No pH 7, os valores teóricos limites para o solo é mais 81 Volts para oxidação e menos 41 Volts para redução. Na prática, o solo não contém 1 atm de pressão de oxigênio ou hidrogênio.

[Vídeo com audiodescrição](#)

Capítulo 46

Poluentes do solo

Para o fechamento do tema litosfera e sua influência nas questões ambientais, neste capítulo a abordagem será mais direcionada aos poluentes do solo e consequências de um solo poluído ou contaminado.

Dentre todos os elementos e compostos que formam ou compõe um solo natural, temos substâncias que, pela sua natureza, podem ser considerados contaminantes ou poluentes. Não é pelo fato de se encontrar em quantidades ínfimas ou em nível de traço que uma substância pode ser definida como poluente.

46.1. Solo poluído e solo contaminado

Um solo poluído é aquele que contém qualquer tipo de substância que altera suas características, tornando-o desfavorável aos seres vivos. As substâncias que promovem esta alteração são denominadas poluentes. Dos poluentes, os que mais afetam o solo são de origem de atividades industriais, agrícolas e o lixo doméstico.

Lixo é o conjunto de resíduos produzidos pelo homem, como papel, restos de alimentos, embalagens plásticas, madeira, garrafas, resíduos industriais, entre outros. O lixo possui uma parte que é denominada biodegradável, constituída por restos de animais, de alimentos e de plantas, parte esta denominada lixo orgânico. Este é decomposto no solo formando substâncias úteis a este. O lixo também possui uma parte que não é facilmente decomposta e que pode

ficar depositada no solo por muito tempo, demorando décadas ou até séculos para se decompor.

Solo contaminado é aquele que contém agentes causadores de doenças, como substâncias tóxicas, vírus, bactérias, micróbios, vermes, protozoários, entre outros. As substâncias tóxicas, quando em baixa concentração, podem existir no solo e não causar doenças, mas serão consideradas agentes de contaminação quando a sua concentração atingir certo valor que possa causar qualquer tipo de doença nos seres vivos.

46.2. Poluentes

A poluição do ambiente ou qualquer modificação sua, como o desmatamento, consiste em situações que implicam em um desequilíbrio que afeta todas as características do solo e altera todos os processos que ocorrem alterando sua fertilidade.

Os agentes de contaminação do solo podem ser classificados em:

- **Contaminação física:** Quando ocorrem alterações em parâmetros como temperatura e radioatividade.
- **Contaminação biológica:** Quando ocorrem alterações como a putrefação de espécies patogênicas.
- **Poluição química:** Quando ocorre a incorporação de elementos ou de compostos em concentrações que alterem a composição original do solo.

O critério para definir um limite máximo de concentração para potenciais contaminantes no solo leva em consideração a sua capacidade em degradar essas espécies sem perder suas características originais; sem, portanto, gerar um risco de dano ao meio ambiente.

A variedade e quantidade de poluentes no solo são imensas. Nesse capítulo iremos discutir apenas contaminantes químicos mais característicos e perigosos.

Contaminantes inorgânicos

Os materiais inorgânicos também se encontram presentes de forma natural no solo. A quantidade desses compostos é regulada pelos ciclos biológicos associados a cada um desses compostos no solo. Há desequilíbrio quando ocorre um aumento da concentração de alguns desses compostos dentro do ciclo, o que é considerado como contaminação, alterando assim o ciclo e a capacidade regulatória do solo.

Metais pesados

Esses tipos de metais se encontram presentes naturalmente no solo, mas sempre se em pequenas quantidades. O risco ocorre quando estes se acumulam em grandes quantidades.

Poluentes orgânicos

É o maior grupo de poluentes, em sua maioria são produzidos pelo homem. Essas substâncias têm efeitos diferentes sobre o meio ambiente e muitos deles altamente tóxicos.

46.3. Poluição do solo rural

Atualmente, em áreas rurais, é comum o emprego de substâncias químicas no solo em busca de fertilização ou para evitar o ataque de pragas. Por esse motivo, nesta seção iremos estudar os efeitos dessas substâncias químicas no solo e também o efeito de salinização devido ao mau uso da irrigação do solo.

O uso exagerado e abusivo de fertilizantes sintéticos e defensivos leva a uma série de impactos ambientais imediatos e a outros que dependem do fator tempo para se manifestar (anos ou décadas) e ser avaliadas suas consequências finais.

O uso de fertilizantes sintéticos e defensivos até pode ser justificado por muitos para assegurar os níveis de produção, principalmente de alimentos, para o atendimento de uma população que continua a crescer em taxas elevadas, da qual cerca de dois terços têm graves problemas de desnutrição.

Mas devemos pensar considerando os riscos do uso desses fertilizantes. Se não é possível abolir o seu uso em curto prazo, então é preciso limitá-lo ao estritamente indispensável, cortando os desperdícios geradores de resíduos poluidores, usando técnicas de preparo, controlando o descarte de embalagens e frascos, restringindo o emprego dos defensivos aos ambientalmente mais seguros e empregando técnicas de aplicação que reduzam os acúmulos e propagação pela cadeia alimentar.

As principais substâncias que interferem na qualidade do solo e práticas que levam a impactos ambientais nas áreas rurais são o uso de fertilizantes e defensivos agrícolas que se destacam como substâncias interferentes e poluidoras dos solos.

O anexo 4 contém maiores informações acerca dos poluentes orgânicos recalcitrantes ou persistentes.

Fertilizantes sintéticos

Os fertilizantes mais usados antigamente eram os compostos de origem natural, tais como, restos de vegetais decompostos, os excrementos de animais (estrupe) e o salitre do Chile.

Sendo todos produtos naturais, sua biodegradação e incorporação ocorrem mais facilmente ao solo, diminuindo os riscos de desequilíbrio ou danos ao meio ambiente, levando em consideração a quantidade empregada desses.

Com a produção do adubo artificial, este passou a ser largamente empregado, ocasionando assim o crescimento de riscos de sua acumulação ambiental até a concentração tóxica, tanto em nutrientes essenciais como em outros elementos.

A adição de fertilizantes ao solo visa atender à demanda de nutrientes das culturas. Em ordem decrescente das quantidades exigidas pela planta, são cerca de dezesseis os elementos, em suas formas minerais ou mineralizadas, encontrados em solução nos solos. Esses nutrientes são denominados macronutrientes principais e secundários, e micronutrientes.

Os macronutrientes principais são: nitrogênio, fósforo e potássio. Em seguida, estão os macronutrientes secundários: cálcio, magnésio e enxofre. Por fim, os micronutrientes: ferro, manganês, cobre, zinco, boro, molibdênio e cloro.

Como em qualquer processo físico, químico e biológico, mesmo quando o fertilizante é aplicado com uma boa técnica e de modo que seja mais facilmente assimilável pelo vegetal, a eficiência nunca é de 100%. Assim, provoca em consequência um excedente que passa a incorporar-se ao solo, fixando-se à sua porção sólida ou solubilizando-se e movimentando-se em conjunto com sua fração líquida, ou ainda, sendo acumulado na cadeia trófica.

A eficiência dessa aplicação, além de depender da técnica utilizada (modo, local e momento da aplicação, ocorrência ou não de agentes que o carreguem e o lixiviem etc.), depende também das quantidades adotadas. Essa condição é expressa pela conhecida lei econômica “dos rendimentos decrescentes”. Por essa lei, a eficiência cai e quantidades crescentes de fertilizantes incorporam-se ao ambiente, e não à planta. É fácil prever que alguns dos fertilizantes poderão vir a integrar-se a corpos de água e outros ficarão no solo, próximos à superfície em que ocorrem os cultivos. Os fertilizantes que atingem os corpos de água poderão elevar os teores com que naturalmente se apresentam nas águas, ocasionando diferentes formas de poluição, que são: contaminação e eutrofização.

Defensivos agrícolas

Entende-se por defensivos agrícolas ou agrotóxicos quaisquer produtos de natureza biológica, física ou química que têm a finalidade de exterminar pragas ou doenças que ataquem as culturas agrícolas, prejudicando seu desenvolvimento saudável. Classificam-se os agrotóxicos em grupos de acordo com o tipo de praga que combatem:

- pesticidas ou praguicidas (combatem insetos em geral);

- fungicidas (atingem os fungos);
- herbicidas (matam as plantas invasoras ou daninhas).

Outro tipo de classificação dos agrotóxicos utiliza os seguintes critérios:

- Quanto à finalidade:
 - ovicidas (atingem os ovos dos insetos);
 - larvicidas (atacam as larvas);
 - acaricidas (específicos para ácaros);
 - formicidas (atacam formigas).
- Quanto à maneira de agir:
 - através de ingestão (a praga deve ingerir a planta com o produto);
 - microbiano (o produto contém microrganismos que atacam a praga ou o agente causador da doença);
 - por contato (ao tocar o corpo da praga o produto já faz efeito).
- Quanto à origem:
 - inorgânicos: os pesticidas inorgânicos foram muito usados no passado, atualmente representam ~10% do total de pesticidas em uso. São produtos à base de arsênico e flúor e outros compostos minerais.
 - orgânicos: os pesticidas orgânicos compreendem os de origem vegetal e os organossintéticos. Os primeiros são de baixa toxicidade e de curta permanência no ambiente (como o piretro contido no crisântemo e a rotenona extraída do timbó). Já os organossintéticos, são persistentes e se mantêm muitos anos nos ecossistemas.

A característica que tornou a prática dos defensivos agrícolas popularizada foi sua resistência no ambiente. O uso com sucesso do DDT (Dicloro-Difenil-Tricloroetano) em programas de saúde pública e na contribuição para o aumento da produtividade agrícola foi ocasionado pela resistência em decompor-se no ambiente, impedindo o desenvolvimento de organismos indesejados.

O DDT é o primeiro pesticida moderno, foi sintetizado em 1939. Ele é sintetizado pela reação entre o cloral e o clorobenzeno, usando-se o ácido sulfúrico como catalisador. O estado químico do DDT - Dicloro-Difenil-Tricloroetano é sólido em condições de temperatura entre 0 e 40 graus Celsius (°C). É insolúvel em água, mas solúvel em compostos orgânicos como a gordura e o óleo e tem um odor suave.

DDT - Dicloro-Difenil-Tricloroetano foi utilizado no combate à malária, ao tifo, à febre amarela, à dengue entre outras doenças transmitidas por insetos. Mas sua permanência no ambiente amplia a sua disseminação pela biosfera, seja por meio de fenômenos físicos (como a movimentação das águas e a circulação atmosférica), seja por cadeias alimentares dos ecossistemas presentes no local de sua aplicação original.

O DDT - Dicloro-Difenil-Tricloroetano foi detectado nas calotas polares e em tecido celular de animais e aves com habitat bastante afastado dos locais de sua aplicação costumeira.

A circulação das águas e da atmosfera em conjunto com os deslocamentos dos organismos ligados às cadeias alimentares justificavam a disseminação dos defensivos em escala mundial. Suas concentrações elevadas são consequência da biomagnificação ou amplificação biológica.

A biomagnificação ocorre quando substâncias persistentes ou cumulativas, como os compostos organoclorados, migram do mecanismo da nutrição de um organismo para os seguintes da cadeia alimentar.

Os defensivos agrícolas presentes no solo transferem-se, parcialmente, para o tecido celular da planta, mas são dependentes principalmente das concentrações existentes no solo e do tipo de planta. Essas transferências levam a efeitos ambientais diretos ou indiretos que podem ser resumidos em:

Mortandade inespecífica: mesmo quando sintetizada na tentativa de se combater especificadamente certa praga por meio da propagação pela cadeia alimentar, essa mortandade pode tornar-se inespecífica.

Redução da natalidade e da fecundidade de espécies: mesmo naquelas que só longinquamente e apenas por meio da cadeia alimentar se ligam à

praga combatida. A severidade dos efeitos indiretos depende também da quantidade aplicada e do modo pelo qual essa aplicação é feita.

Quando aplicado 0,19 partes por milhão (ppm) de heptacloro no solo, é detectado na cenoura a presença de concentração de 0,140 partes por milhão (ppm) enquanto que a batata apresenta uma concentração de 0,050 partes por milhão (ppm).

Difícilmente a adoção de um único método (controle biológico, manejo de pragas, mudanças no padrão de plantio, plantas geneticamente modificadas e uso de agrotóxico) soluciona os diversos problemas envolvidos na redução populacional da praga.

A partir de 31 de dezembro de 2009, com a execução global do Codex Alimentarius pela FAO - Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura e OMC - Organização Mundial do Comércio, organizações subordinadas a ONU - Organização das Nações Unidas, o DDT - Dicloro-Difenil-Tricloroetano está para ser autorizado novamente no comércio mundial de alimentos, onde serão liberadas margens mínimas de concentração do DDT - Dicloro-Difenil-Tricloroetano nos alimentos. Maiores informações disponíveis no [site do Codex Alimentarius](#).

A seguir, apresentaremos os principais grupos de defensivos agrícolas sintéticos.

Inseticidas

Clorados: grupo químico dos agrotóxicos compostos por um hidrocarboneto clorado que tem um ou mais anéis aromáticos. Mesmo que sua toxicidade seja menor (se fosse aguda ocasionava morte imediata) que outros organossintéticos, são mais persistentes no corpo e no ambiente, ocasionando efeitos patológicos a longo prazo. Esses agrotóxicos agem no sistema nervoso, causando interferência nas transmissões dos impulsos nervosos. Compõe este grupo o DDT - Dicloro-Difenil-Tricloroetano, aldrin, dieldrin, heptacloro etc. São extremamente persistentes (DDT - Dicloro-Difenil-Tricloroetano permanece 40 Por cento após 15 anos da aplicação).

Cloro-fosforados: grupo químico dos agrotóxicos que têm um éster de ácido fosfórico e outros ácidos à base de fósforo, possuindo em um dos radicais da molécula um ou mais átomos de cloro. Possui toxidez aguda, podendo pro-

vocar morte imediata, e age sobre uma enzima colinesterase, importante no sistema nervoso e nas transmissões de impulsos nervosos.

Fosforados: grupo químico formado apenas por ésteres de ácido fosfórico e outros ácidos à base de fósforo. Quando comparados com os agrotóxicos clorados e carbamatos, os organofosforados são mais tóxicos, mas se degradam rapidamente e não se acumulam nos tecidos gordurosos. Sua atuação ocorre na inibição da enzima colinesterase na transmissão dos impulsos nervosos. Parathion, malathion, phosdrin etc. são compostos orgânicos derivados do ácido fosfórico e seus homólogos (ácido fosfórico, tiofosfórico, ditiofosfórico e fosfônico) são também seletivos para os insetos e se degradam mais rapidamente que os organoclorados. Os compostos organofosforados são os mais utilizados mundialmente, e infelizmente são também os que mais causam intoxicações e até morte.

Carbamatos: são praguicidas sintéticos do grupo químico dos agrotóxicos compostos por ésteres de ácido metilcarbônico ou dimetilcarbônico. Possuem alta eficiência praguicida, especialmente, atividade inseticida; tem baixa ação residual e baixa toxicidade em longo prazo. Quando comparados aos pesticidas organoclorados e organofosforados, os carbamatos podem ser classificados com toxicidade aguda média, sendo degradados de maneira rápida e não se acumulando em tecidos gordurosos. Têm também papel fundamental na inibição da enzima colinesterase, que tem função importante na transmissão dos impulsos nervosos cerebrais. Os pesticidas organofosforatos também inibem essa enzima, mas de forma irreversível, o que causa a forma mais severa de envenenamento. Muitos desses produtos foram proibidos em diversos países, também em virtude de seu efeito altamente cancerígeno.

Fungicidas

Sais de cobre: mais comumente usados.

Organomercuriais: uso restrito às sementes.

Herbicidas

Derivados do arsênico: uso decrescente e limitado.

Derivados do ácido fenoxiacético: 2,4D; 2,4,5T; picloram. Os dois primeiros foram utilizados no Vietnã em dosagens muito elevadas (superiores às máximas recomendadas na agricultura) e provocam efeitos catastróficos sobre a fauna, a flora e as populações. Esse herbicida ficou conhecido pelo nome “Agente Laranja”.

46.4. Poluição do solo urbano

A poluição do solo urbano é proveniente de resíduos diversificados, todos gerados pelas atividades típicas das cidades, como a industrial, a comercial, a residencial e a dos serviços.

Os resíduos urbanos quando lançados ou expostos nos limites do território urbano intensificam os problemas de poluição do solo, e também causam o empobrecimento das áreas onde se origina a matéria e a energia que, após a utilização no meio urbano, transformam-se em resíduos.

Provoca-se a poluição do solo por resíduos nas fases sólida, líquida e gasosa, sendo que os resíduos líquidos atingem o solo urbano e são provenientes dos efluentes líquidos de processos industriais e, principalmente, dos esgotos sanitários que não são lançados nas redes públicas de esgoto.

Os esgotos sanitários, e às vezes os de processos industriais, completamente irregulares, são despejados sobre o terreno superficial, vias públicas, sarjetas etc., gerando problemas graves não só provenientes da poluição que ataca o olfato e a visão, mas também podendo gerar ocorrências de saúde pública, endêmicas e epidêmicas, quando esses materiais estão contaminados por substâncias patogênicas e tóxicas.

O efeito poluidor dos resíduos gasosos sobre o solo se dá através da precipitação nas áreas urbanas, que podem chegar ao solo na forma de poluentes em solução, trazidos, por exemplo, pelas chuvas ácidas.

A poluição por resíduos sólidos é o problema de poluição de solo urbano mais comum, por isso, deve ser estudado com maior atenção nesse momento.

A geração de resíduos sólidos destaca-se principalmente por duas razões:

1) as quantidades geradas;

2) as características de imobilidade ao seu transporte no meio ambiente.

46.5. Resíduos sólidos urbanos

Os resíduos sólidos de uma área urbana são constituídos por desde o que comumente se denomina de lixo até resíduos especiais, provenientes de processos industriais e de atividades médico-hospitalares.

Lixo pode ser entendido como toda mistura de resíduos produzidos nas residências, comércio e serviços, e nas atividades públicas, na preparação de alimentos, no desempenho de funções profissionais e na varrição de logradouros.

De maneira mais específica e prática, a norma brasileira NBR 10.004 caracteriza como resíduos sólidos todos os “resíduos, nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição”. Um exemplo disso são os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água.

O denominado “lixo”, em função de sua proveniência variada, apresenta também constituintes bastante diversos, e o volume de sua produção varia de acordo com sua procedência, com o nível econômico da população e com a própria natureza das atividades econômicas na área em questão.

Os estudos arqueológicos valorizam os resíduos como fonte de conhecimento dos costumes e da civilização de povos mais antigos. Os resíduos coletados nos aglomerados urbanos apresentam certo grau de similaridade em sua composição. Tem-se trabalhado no sentido de organizar os serviços públicos ou privados e a orientar e educar a população para manusear, acondicionar, coletar, transportar e dispor, de maneira diferenciada, os resíduos sólidos conforme a classe (Norma Brasileira - NBR 10.004) em que se enquadram.

Nos centros urbanos, busca-se uma organização pública que considere como prioridade a limpeza de logradouros, da coleta, disposição e tratamento do lixo que acabe com os riscos de saúde pública e elimine ou reduza a níveis aceitáveis os demais impactos sobre o ambiente vinculados ao lixo.

46.6. Os resíduos como poluentes do solo

O homem tem uma proximidade física muito grande com o solo, tornando este o local mais provável para depósito de resíduos originados da atividade humana. Estes são rapidamente incorporados ao solo através de processos de degradação.

Esses resíduos eram facilmente metabolizados e assimilados pela natureza, mas com o crescimento da sociedade e da indústria, os resíduos gerados são cada vez mais perigosos. A época atual é marcada por uma sociedade de consumo, e o agravante é que a quantidade diária de resíduos gerada no planeta, a partir de todos os tipos de atividades, não pode mais ser degradada naturalmente, pois o tempo necessário para isso é muito grande. Desta maneira, esses resíduos são fontes potenciais de contaminação.

O resultado desse aumento na quantidade de resíduos gerado é a redução da oferta de matérias-primas e o aparecimento de sérios problemas ambientais devido ao descarte desses resíduos de forma inadequada e descontrolada. Isso leva a uma dispersão de poluentes e, com isso, a uma ampliação do problema.

Cabe ressaltar que se entende por resíduo somente aqueles produtos gerados nas atividades de produção e consumo e não aqueles no contexto em que são produzidos.

Podemos estender ainda que resíduo é aquele que não possui nenhum valor econômico agregado devido à falta de tecnologia apropriada para seu aproveitamento ou como a falta de mercado para os possíveis produtos recuperados.

Classificação de Resíduos – Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT

A Norma Técnica Brasileira (NBR 10.004) traz o conceito de periculosidade de um resíduo:

Periculosidade é a característica apresentada por um resíduo, que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, pode apresentar:

a) risco à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento de mortalidade por incidência de doenças, e ou; b) riscos ao meio ambiente, quando o resíduo é manuseado ou destinado de forma inadequada.

No Brasil, os resíduos são classificados quanto à periculosidade, segundo a Norma Técnica NBR 10.004, conforme os tópicos a seguir.

Resíduo Classe 1 – Perigosos

São os resíduos que em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo para o aumento de mortalidade ou incidência de doenças, e que apresentam riscos ao meio ambiente, quando manejados ou dispostos de forma inadequada. Ex.: solventes usados, fluídos dielétricos, resíduos de tintas, entre outros.

Resíduo Classe 2 – Não inertes

Podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade, porém não se enquadram como resíduo 1 ou 3. Ex.: resíduos de gesso, areia de fundição, borra de fundição.

Características: combustibilidade, biodegradabilidade, solubilidade.

Resíduos Classe 3 – Inertes

Esses resíduos não representam qualquer risco para o meio ambiente. São resíduos com certas características que não necessitam de qualquer tipo de tratamento para o devido descarte no meio ambiente. Quando submetidos a teste de solubilidade, nenhum de seus constituintes solubilizados se encontram em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuan-

do-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor. Exemplos: rochas, tijolos, vidros, certos plásticos e borrachas que não são decompostos prontamente.

Para maiores informações, acesse: <<http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/ead/residuos/res06a.html>>.

Resíduos radioativos

Rejeito radioativo é definido como qualquer material resultante de atividades humanas que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção especificados na Norma CNEN-NE-6.02 – Licenciamento de Instalações Radioativas, e para o qual a reutilização é imprópria ou não prevista. Essa propriedade que apresenta os núcleos atômicos de algumas espécies é um decaimento espontâneo do mesmo, com emissões de partículas e radiação eletromagnética.

Os resíduos radioativos podem ser classificados pelos seguintes itens:

estado físico: sólido, líquido ou gás;

meia-vida: é de grande importância, tendo em vista um armazenamento final.

atividade específica: o número de desintegrações nucleares por unidade de tempo e massa de material radioativo;

a natureza da radiação determina as barreiras;

a toxicidade dos resíduos radioativos: esse parâmetro reside nas radiações ionizantes emitidas por radionuclídeos nele contidas;

a quantidade de radioatividade contida nos resíduos por unidade de volume ou de massa.

Para maiores informações acesse: <<http://www.cnen.gov.br/seguranca/normas/mostra-norma.asp?op=602>>.

46.7. Fontes da poluição do solo

O abandono ou o depósito de todos os tipos de materiais no solo é uma prática comum que tem sido utilizada por décadas, sendo uma solução eficaz e barata de se livrar dos resíduos.

Infelizmente, são jogados no solo muitos compostos químicos sintéticos, não existentes naturalmente no ambiente, chamados xenobióticos (do grego, *xeno* significa estranho e *biótico*, vida).

Nas últimas décadas, tem-se observado que essa prática traz severas consequências para o homem, tendo inúmeros casos em diversos países de casos de contaminação por intoxicação da população com resíduos enterrados durante anos.

No Brasil e em muitos outros países, não existem meios adequados para o tratamento de descarte de resíduos industriais de substâncias tóxicas e perigosas. Atualmente, mesmo com um grande investimento, não há capacidade suficiente de atender à demanda, sendo que a que existente é muito inferior às necessidades reais.

46.8. Formas de contaminação do solo

São várias as formas de contaminação do solo com origem antrópicas comuns. Entre elas, podemos citar (não excludentes):

- Superficial: devido ao acúmulo de resíduos descarregados acidentalmente ou voluntariamente na superfície do solo.

- Subterrânea: corresponde ao acúmulo de resíduos em aterros. A contaminação é muito complexa, e o indício de uma contaminação fica evidenciada apenas como uma aparente mudança na textura da superfície do solo.
- Descarga clandestina: consiste em um derramamento ou descarga de qualquer produto de forma ilegal. É uma das formas mais perigosas de poluição devido à presença de substâncias perigosas e do não conhecimento do foco poluente.
- Descarga acidental: são aqueles em que a fonte da contaminação é acidental, principalmente por falta de conhecimento ou por negligência na gestão dos poluentes. São os casos de vazamento de substâncias tóxicas de tanques, em acidentes, com a liberação do conteúdo no meio ambiente.

46.9. Recuperação do solo

Métodos de recuperação dos solos

Atualmente, há diversas técnicas para que seja realizada a recuperação de solos e também de águas subterrâneas contaminadas. A seleção da técnica apropriada é um processo muito complexo e envolve o conhecimento de diversas e detalhadas características do local e do poluente, além disso, deve-se ter um estudo da viabilidade econômica e técnica da aplicação do processo adequado ou das várias alternativas para o local e poluente específico.

Para aplicação de qualquer método de recuperação deve-se atentar para todos os aspectos de ordem institucional, legal e política. Inicialmente, é necessário uma remediação adequada à proteção da saúde dos seres humanos e também à do meio ambiente. Assim, é importante considerar:

- incertezas quanto à disposição do poluente no terreno;
- persistência, toxidez, mobilidade e tendência à bioacumulação das substâncias;
- riscos à saúde humana a curto e longo prazo;
- risco potencial à saúde e ao meio ambiente associado com escavação, transporte, disposição ou confinamento;
- custos de manutenção;
- caso a remediação não funcione, custos de limpeza e procedimentos adequados.

Tecnologias de tratamento

Existem diversas tecnologias para o tratamento de solos contaminados, mas deve-se considerar que há vantagens e desvantagens em cada um. Alguns problemas encontrados para uma dada tecnologia são difíceis de contornar, pois são muitos os fatores que podem prejudicar o tratamento. Alguns exemplos desses problemas são as emissões gasosas, a produção de grandes quantidades de resíduos contaminados e o elevado custo do tratamento.

Dentre os métodos de descontaminação do solo, a incineração permite a eliminação ambiental dos poluentes orgânicos, através da sua mineralização. A seguir, temos a descrição de técnicas disponíveis para tratamento de solos contaminados.

Tratamento térmico

Para o tratamento térmico a altas temperaturas é necessário um grande consumo de energia, que pode ser contornado, em determinadas situações, com temperaturas mais baixas e, conseqüentemente, diminuição do consumo de energia. Nesse processo sempre há a possibilidade de emissões gasosas de contaminantes perigosos, mas se realizado de forma adequada, com o tratamento das emissões, pode-se minimizar ou eliminar outros tipos de poluição ambiental. Outro fator é onde depositar os resíduos sólidos. O material necessário para a acomodação desse tipo de tratamento pode ser semimóvel, sendo que os custos financeiros dependem do processo em geral e também do teor de umidade, tipo de solo e concentração de poluentes, bem como de medidas de segurança e das regulamentações ambientais em vigor. A aplicabilidade desse sistema é adequada a muitos poluentes, por exemplo, óleos e petróleo, solventes clorados e não clorados, cianetos e outros.

Tratamento físico-químico

Os métodos atualmente mais usados baseiam-se na lavagem do solo (extração, ou lixiviação do solo). Esses métodos se baseiam no princípio da transferência de um contaminante do solo para outro meio, que pode ser uma fase líquida ou gasosa. O principal produto obtido com a técnica é o solo tratado e os poluentes concentrados. O processo de tratamento depende das características do contaminante, ou mais especificamente, do tipo de interação do contaminante com o solo e do contaminante com a fase adequada. Outros fatores a se considerar são as características do solo, a quantidade de solo a ser tratado, as variações na concentração do contaminante, o destino do solo tratado e o tratamento e eliminação de águas residuais.

Um exemplo são as argilas, que possuem elevada afinidade por grande parte das substâncias poluentes. Para a separação dos contaminantes desse tipo de local é necessário romper as possíveis ligações entre estes e as partículas do solo, e a transferência para outra fase, ou ainda, extrair as partículas do solo que estão contaminadas.

Nessa técnica, outros processos e mecanismos podem ser necessários, como filtros para tratamento de líquidos e do ar para evitar novas formas de contaminação. Esse tratamento não é apropriado quando a fração de argila do solo for superior a 30^{Por cento} por causa do alto custo e da quantidade de resíduo contaminado formado.

Tratamento biológico

Nos métodos biológicos, utilizam-se microrganismos para metabolizar compostos químicos. O solo possui um grande número de microrganismos que se adaptam às fontes de energia e carbono disponíveis. No tratamento biológico, os microrganismos naturais e já presentes naquele ambiente são estimulados a degradar os contaminantes. A estimulação é realizada com a criação de uma ambiente propício, com controle de temperatura, ^{Potencial Hidrogênico} ^{#representado por:} ^{pH}, umidade, fornecimento de oxigênio, nutrientes etc. Em certas situações, é adequado o uso de microrganismos específicos ou geneticamente modificados com a função de metabolizar poluentes muito persistentes para obter a otimização da biodegradação.

Atualmente, as principais técnicas biológicas de tratamento incluem:

- Landfarming – sistema de tratamento de resíduos através de um processo biotecnológico, que utiliza a população microbiana do solo para a degradação daqueles.
- Compostagem: decomposição aeróbia (sob presença de oxigênio) ou anaeróbia (sob ausência de oxigênio) em resíduos orgânicos por populações microbianas *in situ*, sob condições total ou parcialmente controladas, que produzem um material parcialmente estabilizado.
- Reatores biológicos – unidades onde ocorre a remoção da matéria orgânica pela ação de microrganismos aeróbios submetidos à aeração, presença constante de ar.

O tratamento biológico do solo diminui os riscos para a saúde pública, bem como para o ecossistema e, ao contrário da incineração ou dos métodos químicos, não interfere nas propriedades naturais do solo.

Biorremediação

Biorremediação é a utilização de organismos vivos, especialmente microrganismos, para degradar ou transformar poluentes ambientais em substâncias de menor toxicidade. É uma técnica mais utilizada para substâncias orgânicas, como combustíveis e solventes orgânicos, podendo também ser aplicada em substâncias inorgânicas.

Na biorremediação de substâncias orgânicas, geralmente os poluentes são degradados a Dióxido de Carbono ou Metano e Água #representados por: C, O subscrito 2, C, H subscrito 4 e H₂O, dependendo das condições do meio, podendo ocorrer em condições aeróbicas e anaeróbicas. Em condições aeróbicas, os microrganismos usam oxigênio atmosférico disponível para oxidar os poluentes em Dióxido de Carbono e Água #representados por: C, O subscrito 2, e H₂O. Em condições anaeróbicas, as substâncias formadas pela degradação do composto original, geralmente, estarão nas suas formas mais reduzidas, o carbono, por exemplo, na forma

Metano #representado por: C, H subscrito 4. A estrutura química dos poluentes orgânicos tem grande influência na propriedade dos microrganismos metabolizarem essas moléculas, principalmente com respeito às taxas e à extensão da biodegradação. De modo geral, compostos ramificados e polinucleados são mais difíceis para degradar que moléculas monoaromáticas ou com cadeias simples; aumentando o grau de halogenação da molécula, diminui-se a biodegradabilidade. Ainda considerando poluentes orgânicos, os microrganismos utilizam o catabolismo e o cometabolismo como principais rotas para a degradação desses contaminantes.

As principais vantagens da biorremediação é o baixo custo, o baixo consumo de energia e, principalmente, provocar poucas mudanças nas características físicas, químicas e biológicas do meio.

Biorremediação de solos contaminados por petróleo e derivados

O petróleo é um dos maiores contaminantes do solo. Os vazamentos são a fonte mais comum dessa contaminação, que ocorrem por vários motivos, principalmente por derrame incidental.

Quando o solo está contaminado por petróleo ou derivado, é possível fazer o tratamento por processos biológicos, físicos, químicos, físico-químicos ou térmicos.

Os processos biológicos visam reduzir ou eliminar diversos tipos de compostos orgânicos que se acumulam no ambiente. Quando se trata do petróleo, parte dos componentes são evaporados ou biodegradados de maneira fácil, enquanto outros persistem como recalcitrantes na natureza. O petróleo é constituído por várias centenas de compostos orgânicos, como hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, variando da simples molécula do metano a moléculas com alta massa molecular.

A Agência de Proteção Ambiental (Environmental Protection Agency – EPA) dos Estados Unidos da América lista hidrocarbonetos como carcinogênicos, mutagênicos, teratogênicos, além de terem a capacidade de se bioacumularem nas diferentes cadeias alimentares.

Landfarming

Esta é um tipo de técnica de biorremediação bastante utilizada no tratamento de solos contaminados com hidrocarbonetos. Utiliza-se de microrganismos heterotróficos da camada superficial do solo, aos quais são fornecidas condições adequadas de estimulação para degradar os contaminantes ali presentes, transformando-os em substâncias inertes, como a água e o dióxido de carbono (Dióxido de Carbono #representado por: C O subscrito 2). As condições para estimulação podem ocorrer simplesmente através do revolvimento mecânico do solo em operações de aração e gradagem; nesse processo ocorre a aeração e a homogeneização das camadas com diferentes concentrações de contaminantes. Outras condições são a adição de corretivos para o solo ou o uso de fertilizantes e, se necessário, de água através da biorremediação.

Catabolismo

Catabolismo é um processo de biorremediação em que se usa a parte do metabolismo referente ao processamento de qualquer material para obtenção de energia. O processo começa a partir de moléculas grandes, que contêm grandes quantidades de energia e termina com a geração moléculas pequenas, com pouca energia (Água, Dióxido de Carbono e Amônia # (representados por: H₂O, C O subscripto 2, e N H subscripto 3)). Durante a degradação o organismo se aproveita da energia resultante liberada no processo.

Biosorção

Compostos inorgânicos, como metais e metaloides, não podem ser degradados biologicamente. Apesar disso, podem ser transformados ou imobilizados, sendo que a biosorção, a bioacumulação e a oxirredução são os procedimentos mais comumente usados pelos microrganismos.

A biosorção ocorre quando certos tipos de biomassa microbianas, que estão inativas ou mortas, ligam-se a metais tóxicos. Esse tipo de biomassa age como um trocador iônico de origem biológica. A estrutura da parede celular de certas algas, fungos e bactérias são o agente responsável por esse fenômeno (formação de complexos metal-orgânicos), podendo-se acumular um excesso de 25^{Por cento} de seu peso seco ou mais, como chumbo, cádmio, zinco, cromo, urânio e outros.

Bioacumulação

A bioacumulação ocorre principalmente na cadeia alimentar de uma espécie para outra, mas também pode ser resultado do metabolismo de metais essenciais em muitos microrganismos que possuem diversas formas para complexar metais. A bioacumulação intracelular ocorre numa faixa muito menor do que a atingida por adsorção. Reações de oxidação e redução com metais tóxicos podem ocorrer via microrganismos, aumentando assim a disponibilidade de diversas espécies metálicas, que podem diminuir sua toxicidade. Alguns microrganismos têm a capacidade de metilar e, em alguns casos, a

forma metilada é menos tóxica, em outros, é potencialmente mais tóxica, como é o caso do mercúrio.

Os principais fatores que influenciam na biorremediação são condições ambientais – como tipo de solo, quantidade de água, nível da água, concentração de nutrientes, potencial redox, Potencial Hidrogênico (representado por: pH) e temperatura. Para a execução de um projeto de biorremediação, inicialmente deve-se avaliar a natureza e a extensão das substâncias químicas do solo, levando em conta a necessidade de reabilitação e as opções disponíveis. Uma estratégia adequada de biorremediação pode ser então desenvolvida e implementada. Essa avaliação é importante para que se possa reconhecer se os solos afetados possuem substâncias que não são adequadas para a biorremediação.

A gestão da biorremediação vai depender da natureza e da concentração das substâncias químicas, assim como da proximidade do processo de biorremediação de ambientes sensíveis e garantias adequadas para a saúde do ser humano e a do ambiente.

Fitorremediação

A fitorremediação é uma técnica nova e o seu uso vem crescendo nos últimos anos. Nesse processo se utiliza plantas para remediar o solo contaminado. Pode ser utilizado em solos contaminados com os mais diversos poluentes, como metais pesados, compostos orgânicos e radionuclídeos. Para o uso com metais pesados, os trabalhos envolvendo fitorremediação procuram estudar a utilização de plantas hiperacumuladoras, ou seja, plantas que tenham a capacidade de estocar grandes quantidades de metais pesados sem um uso aparente no metabolismo.

No estudo dessa técnica biológica procura-se compreender os mecanismos de defesa e tolerância das plantas. O acúmulo na planta pode ocorrer como mecanismo de defesa, para tentar evitar ou diminuir a entrada do metal, a planta pode acumular por exclusão, pode produzir proteínas – fitoquelatinas – que podem complexar com os metais e assim eliminá-los, ou ainda, pode transformar o resíduo tóxico em outros menos tóxicos. Um experimento conduzido pelos pesquisadores do Laboratório Nacional de Pesquisa em Fitorremediação

da Coreia conseguiu criar uma planta transgênica na qual um gene da levedura *Saccharomyces cerevisiae* foi transferido para o Ácido Desoxirribonucleico - DNA da *Arabidopsis thaliana*, planta modelo em pesquisas genéticas. O gene aumentou a capacidade de tolerar metais pesados, como o chumbo e o cádmio. Desse procedimento resulta uma planta transgênica com a capacidade de absorver esses poluentes da terra e de prevenir a contaminação de seres humanos, especialmente em regiões industriais.

Compostagem

Pode ser definida como um processo de tratamento auxiliado por microrganismos em que há uma decomposição controlada de matéria orgânica. O produto dessa transformação se apresenta como um material umidificado, de cor escura, odor de terra denominado “composto” e pode ser utilizado como adubo orgânico, sendo benéfico para o solo e para as plantas. Na compostagem, os microrganismos presentes transformam a matéria orgânica, como estrume, folhas, papel e restos de comida.

Esse processo é realizado utilizando-se dos próprios microrganismos presentes nos resíduos, e acertando-se outras condições como a temperatura, aeração e umidade. A maneira como se controla o processo pode ser simples ou complexa, dependendo dos diversos fatores a serem controlados. Os sistemas de compostagem agrupam-se em três categorias:

- **Sistemas de leiras revolvidas (Windrow):** nesse sistema, os resíduos são misturados entre si e a mistura obtida é disposta em leiras, que passam por um revolvimento mecânico, o que promove a aeração da mistura.
- **Sistema de leiras estáticas aeradas (Static pile):** como no método anterior, a mistura obtida é colocada sobre uma tubulação perfurada com a finalidade de promover sua aeração. Nesse processo não ocorre o revolvimento mecânico das leiras.

- **Sistemas fechados ou reatores biológicos (In-vessel):** nesse sistema, toda matéria orgânica é colocada em um recipiente fechado. Esse sistema permite um ótimo controle das condições utilizadas na compostagem.

Práticas de conservação do solo

Problemas vivenciados no passado contribuíram para o desenvolvimento de métodos que minimizam a erosão do solo em terras de agricultura, como, por exemplo (Reed, 2011):

construção de terraços: criação de áreas planas em terrenos com declive, ajuda a conservar o solo e a água;

plantação em faixas: cultivo de diferentes produtos em faixas alternadas ou paralelas de terra para minimizar a erosão pelo vento e pela água;

rotatividade das plantações: alternar anualmente a plantação sobre a mesma terra reduz a erosão, pois a colheita que esgota o solo é alternada com outras que o enriquecem;

quebra-ventos: plantar árvores ou grandes arbustos ao longo das laterais de um campo;

plantação não lavar: plantar sementes com resíduo de uma colheita anterior.

Capítulo 47

A natureza como fonte de materiais

Para finalizar a reflexão acerca da diversidade de materiais da atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera, fez-se um estudo descritivo sobre diversos desses materiais e sua importância. O uso dos materiais extraídos e sintéticos para a sobrevivência humana foi provocado pela demanda crescente de novos materiais, sendo alavancados pela Revolução industrial (Lisboa; Pitombo, 2001). Esses materiais são obtidos de fontes naturais e utilizados na agropecuária, na construção civil, indústria e combustíveis. Alguns são processados industrialmente para serem utilizados e outros têm o uso imediato, como rochas, minerais e cloreto de sódio da água do mar. De acordo com os autores, é possível inserir esses materiais e seus processos de obtenção e utilização no desenvolvimento de conteúdos químicos importantes no ensino da Química, que sejam significativos e façam sentido para o estudante do Ensino Básico. Ainda, de acordo com os autores, “o ambiente natural (atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera) e o ambiente construído são sistemas globais complexos, muito propícios para o trabalho interdisciplinar”.

O quadro a seguir apresenta exemplos de substâncias extraídas de diferentes fontes e sua utilização.

Mostra de substância(s) extraída(s) de determinada fonte e respectiva utilização

Fonte natural	Principais substâncias extraídas	Algumas utilizações
Ar	Oxigênio	utilizado na siderurgia e medicina
Ar	Neônio, argônio, criptônio, xenônio	Lâmpadas fluorescentes, incandescentes, e raio laser
Água do mar	Sal comum (NaCl)	Conservantes alimentícios
Água doce	Água potável, água de irrigação	Alimentação, higiene, indústria
Rochas (em solos)	Fosfatos	Fertilizantes
Bauxita (em solos)	Alumínio	Janelas, portas, aviões
Peixes	Carne, óleos	Alimentos, medicamentos
Caná-de-açúcar	Bagaço, melaço, açúcar bruto	Alimento, açúcar refinado

Fonte: Adaptado de Lisboa; Pitombo (2001).

A vida da forma que a conhecemos não seria possível sem os recursos minerais fornecidos pelo planeta. Iniciando pela complexa reação que ocorre nos seres produtores entre substâncias como o Dióxido de Carbono #representados por: C O subscrito 2), água, nitrogênio e outros nutrientes obtidos do ar e do solo em estruturas mais complexas tais como açúcares, pigmentos (p.e.: a clorofila), dentre outras. Essas substâncias sintetizadas pelos produtores, a partir de substâncias obtidas do solo e do ar sob a ação da luz do sol, são importantes para os seres que estão em níveis superiores da cadeia trófica, como os animais. Importante salientar que os animais necessitam de algumas substâncias presentes no ar, como o oxigênio, e da água pura para a manutenção da sua vida.

O estilo de vida foi se tornando cada vez mais complexo em consumo de matéria e energia na medida em que o homem foi aprimorando seu conhecimento e explorando mais e mais a natureza com objetivos de melhorar sua qualidade de vida.

Com a industrialização, começa a ocorrer a exploração intensiva dos recursos naturais e a produção em série de novos produtos industriais. Começa

a ser desenvolvida a indústria têxtil, que necessita inicialmente do algodão, de corantes sintéticos e, posteriormente, de fibras sintéticas, cuja matéria prima é o petróleo. Há, inicialmente, a necessidade de madeira obtida do corte de árvores ou de carvão mineral extraídos de jazidas do subsolo, para a obtenção de energia.

Também ocorre o advento da exploração de minérios com a necessidade de criação de novas ligas metálicas de interesse industrial. O aparecimento da indústria farmacêutica, de alimentos e de cosméticos que se utilizam cada vez mais de matéria-prima natural, como extratos orgânicos, solventes, como a água ou álcoois, excipientes, como silicatos, carbonatos e polímeros naturais ou sintéticos atóxicos. Também se deve considerar a evolução da indústria de transporte no aspecto do desenvolvimento de ligas leves e resistentes e na utilização de combustíveis alternativos, assim como a indústria da construção civil com o aumento na produção de cimento, cal e tijolos, cuja fonte de matéria-prima é a natureza.

A indústria de polímeros sintéticos, cuja matéria prima básica é oriunda do petróleo, que vai originar garrafas e frascos de envase, sacolas, sacos, borrachas, vestimentas, peças para indústrias etc., também teve um grande crescimento no final do último século.

Nesse modelo de desenvolvimento pautado pelo consumo e pela produção de bens de consumo com o enfoque na melhora da qualidade de vida do homem, entramos na era da informática na qual os equipamentos, que com curto tempo de vida se tornam obsoletos, também contém ligas metálicas e polímeros cuja matéria-prima são os minerais e o petróleo.

Também é importante salientar que com todo esse desenvolvimento houve uma demanda crescente de energia que, além de ser obtida da queima da madeira ou biomassa, passou a ser fornecida por:

- Hidrelétricas, que produzem energia elétrica aproveitando o potencial hidráulico.
- Queima de combustíveis fósseis como o gás natural (metano, #(representado por: C H subscripto 4)), a gasolina (fração de hidrocarbonetos oriundos do petróleo

com 6 a 12 átomos de carbonos), o gás liquefeito de petróleo (propano e butano, hidrocarbonetos do petróleo com 3 e 4 carbonos), o carvão mineral extraído do subsolo.

- Queima de biocombustível como o etanol ((#representado por: C subscripto 2 H subscripto 5, abre parêntese, O H, fecha parêntese)), cuja fonte primordial de obtenção é a sacarose ((##representado por: C subscripto 12 H subscripto 22, O subscripto 11)), obtida de plantas e vegetais como a cana-de-açúcar e a beterraba.
- Pelo aproveitamento do potencial eólico (energia eólica).
- Pelo aproveitamento da energia solar.

Atualmente, o metano utilizado na geração de energia também é obtido da decomposição anaeróbica de matéria orgânica.

O etanol é obtido industrialmente, em grande quantidade, pela fermentação da sacarose. Atualmente, pesquisas estão sendo desenvolvidas para se obter etanol por meio da clivagem da celulose, por via química ou microbiológica, como formas do aproveitamento de resíduos da biomassa, como o bagaço, gerado pela indústria da cana-de-açúcar.

Não podemos deixar de mencionar que toda atividade, quer seja ela industrial ou artesanal, consome energia e gera, em menor ou maior escala, resíduos de matéria e energia. Falamos do resíduo de energia porque nas indústrias, em geral, grande parte da energia elétrica, química ou biológica é transformada em energia mecânica, e parte é perdida na forma de calor para o ambiente. Também a transformação da matéria não é 100_{Por cento} eficiente havendo, em qualquer transformação química, geração de resíduos de matéria.

Pesquisas na área de eletroquímica buscam encontrar maneiras efetivas de gerar eletricidade a partir das reações químicas. A eletroquímica permite-nos compreender como a eletricidade pode ser obtida por meio de reações químicas. Uma forma de obter a energia necessária para o futuro é encontrando maneiras efetivas de geração de eletricidade a partir das reações químicas.

Fontes de eletricidade portáteis e eficientes são necessárias para equipamentos pequenos como corações artificiais, computadores de bolso e até para automóveis elétricos.

A eletroquímica é o ramo da química que trabalha com o uso de reações químicas, particularmente reações redox, espontâneas para produzir eletricidade, e com o uso da eletricidade para forçar as reações químicas não espontâneas a acontecerem, neste último caso temos a eletrólise.

A eletrólise é usada em uma série de processos industriais como aqueles para produzir alumínio e magnésio; para extrair metais de seus sais; para preparar cloro, flúor e hidróxido de sódio; para refinar cobre; e em eletrodeposição, como na indústria de cromação e de niquelação, formação de filmes de ouro em adornos (bijuterias) etc.

Ocorrência dos metais na natureza

Os metais, substâncias muito utilizadas pelo homem por serem bons condutores de eletricidade e calor, maleáveis (capazes de serem transformados em lâminas) e dúcteis (capazes de serem transformados em fios), são exemplos de substâncias extraídas dos minerais presentes no solo. Quando esses minerais são encontrados em depósitos que contém quantidade suficiente para sua extração economicamente viável são chamados de minérios (Canto, 1998).

Os metais são reativos, por isso são normalmente encontrados na natureza na forma de óxidos, sulfetos e carbonatos. Existem alguns metais, chamados metais nobres, que se encontram na natureza na sua forma nativa, isto é, não combinados com outros elementos. São exemplos o ouro e a platina.

A maioria dos elementos situados à esquerda do carbono na tabela periódica são metais. Estes apresentam elétrons livres no nível mais externo de energia, o que é fator importante para explicar as suas propriedades. Esses elétrons mais externos são os responsáveis pela alta condutividade elétrica (Lee, 2003).

A metalurgia é a ciência e a tecnologia que trata da obtenção de metais a partir dos minerais existentes no solo. Existem cinco etapas importantes no

processo de obtenção dos metais e suas ligas:

- Mineração (remoção do minério do solo).
- Concentração (preparação para tratamento futuro).
- Redução (obtenção do metal livre no estado de oxidação zero).
- Refino (obtenção do metal puro).
- Mistura com outros metais (para formar uma liga).

Os principais metais de importância tecnológica são ferro, cobre, alumínio, pela abundância na crosta terrestre e pela forma que possuem quando encontrados na natureza.

O ferro é encontrado na natureza na forma de minérios. Os principais minérios de ferro são: hematita (#(representado por: Fe Subscrito 2 O subscrito 3)); magnetita (#(representado por: Fe Subscrito 3 O subscrito 4)); limonita (#(representado por: Fe O, abre parêntese, O H, fecha parêntese)) e a siderita (#(representado por: Fe C O subscrito 3)). É empregado em automóveis, barcos e componentes estruturais de edifícios.

O alumínio, mesmo com sua abundância, é raramente encontrado livre na natureza, sendo comumente encontrado na forma de um minério chamado bauxita (#(representado por: Al Subscrito 2 O subscrito 3, vezes x H2O)). Sua aplicação é bem ampla, envolvendo estruturas para aviões, navios e automóveis. Amplamente utilizado também em recipientes para alimentos e utensílios domésticos.

O cobre é encontrado na natureza como minério, combinado com outros elementos formando compostos. O minério mais comum é a calcopirita, sulfeto duplo de cobre e ferro (#(representado por: Cu Fe S subscrito 2)), ela tem brilho metálico e aparência semelhante à da pirita (#(representado por: Fe S subscrito 2)) (ouro dos tolos). Também pode ser citado como minério de cobre a calcocita (#(representado por: Cu subscrito 2 S)), de coloração cinza escuro, o carbonato básico de cobre (#(representado por: Cu C O subscrito 3, vezes Cu, abre parêntese, O H, fecha parêntese, subscrito 2)) (malaquita verde), o óxido cuproso (#(representado por: Cu subscrito 2 O)), que é mais conhecido como cuprita de coloração vermelho-rubi e o minério chamado bornita (#(representado por: Cu subscrito 5 Fe S subscrito 4)), que apresenta uma mistura de cores iridescentes azul, vermelho, castanho e púrpura. Existe ainda a turquesa (#(representado por: Cu Al subscrito 6, abre parêntese, P O subscrito 4, fecha parêntese, abre parêntese, OH, fecha parêntese subscrito 8, vezes 4 H2O)), que é considerada uma pedra semipreciosa, apreciada por sua coloração azul. O cobre metálico é muito empregado em fios de eletricidade, placas de aquecimento, trocadores de calor, tubulações, entre outros.

[Vídeo com audiodescrição](#)

Capítulo 48

Relevância da Química para uma sociedade sustentável

Neste último capítulo propõem-se uma reflexão mais ampla acerca das questões ambientais e o árduo trabalho do professor em sala de aula para atingir os objetivos relacionados à aprendizagem dos alunos e o cumprimento do currículo oficial. Para isso, ressalta-se a importância do professor ter acesso a elementos que proporcionem sua formação para um trabalho interdisciplinar que o tema Ambiental proporciona.

Após o pequeno estudo sobre atmosfera, litosfera e hidrosfera, pergunta-se: Como está o professor em meio às exigências da legislação e também às condições de trabalho para desenvolver os temas ambientais com êxito?

Com esse objetivo, este capítulo foi desenvolvido com a certeza de que a valorização do professor da educação básica deve ser preservada.

48.1. Legislação brasileira para a educação básica e a educação ambiental

A construção do currículo escolar passou por vários momentos históricos, sendo que todos trazem sua contribuição e também suas limitações diante da prática pedagógica do professor em sala de aula, principalmente no sentido de sua autonomia. Nesta apresentação mantém-se como foco as políticas provenientes dos movimentos após a Lei de Diretrizes e Bases (Lei 9394/1996), mas lembrando de que esse desenvolvimento educacional e político anterior deve ser retomado em discussões posteriores pela contribuição ao currículo educacional brasileiro.

Um dos aspectos apontados pela Lei 9394/1996, é a valorização das atividades não formais, tendo a perspectiva da inclusão de práticas que viabilizem a interação escola/família/comunidade.

O papel da disciplina de Química na educação básica tem se caracterizado pela evolução do conhecimento científico, o aspecto interdisciplinar, a contextualização e o foco, principalmente, na tecnologia e no meio ambiente. De certa forma, esse enfoque passou a ser mais discutido com a publicação dos Parâmetros Curriculares Nacionais para o Ensino Médio (Parâmetros Curriculares Nacionais para o Ensino Médio (PCNEM)) (Brasil, 1999), pois a Química até então era vista como ciência pura, conceitual e pronta. Neste sentido, a Química seria desenvolvida por meio de temas restritos aos livros didáticos, com um ensino distante do cotidiano dos alunos, memorização de fórmulas, nomes e conhecimentos que não trazem significado para esses alunos e nem para a realidade de suas vidas.

Após os PCNEM (Brasil, 1999), surgiram os documentos: Parâmetros Curriculares Nacionais para o Ensino Médio mais (PCNEM) (Brasil, 2002), Orientações Curriculares para o Ensino Médio (Brasil, 2004, reedição em 2006). Nesses documentos, de certa forma, o objetivo é proporcionar um ensino da Química de forma ampla, contextualizada e significativa para a aprendizagem dos alunos.

Outro aspecto a ser considerado é a noção da ciência como transmissão de verdades absolutas, prontas e terminadas, que deve ser superada pela visão da ciência dinâmica, proveniente da ação coletiva de elaboração de conhecimentos e conceitos.

É oportuno ressaltar que para esse “novo formato” de trabalho foi necessário a intensa dedicação do professor para a interpretação e entendimento adequado dos objetivos a serem atingidos. Assim, os professores passaram por um processo de transição pedagógica para conseguir acompanhar as novas diretrizes, superando as dificuldades. Nesse sentido, cabe o mérito para o trabalho dos professores que se envolveram intensamente e desenvolveram suas aulas adequadamente, dentro da realidade escolar brasileira e condições profissionais adversas, sem reconhecimento e valorização profissional.

Para o Estado de São Paulo, o documento norteador, além dos - PCNs – Parâmetros Curriculares Nacional, são as Propostas Curriculares de São Paulo, recentemente chamada de Currículo Oficial de São Paulo (São Paulo, 2008), que foi divulgada em janeiro de 2008 e passou a ser exigida a sua aplicação já em março, início do ano letivo. Outro impacto para os professores, pois tiveram que seguir o material sem muitas orientações. Nesta proposta, valorizam-se as boas práticas existentes, com a intenção de “apoiar o trabalho realizado nas escolas estaduais e contribuir para a melhoria da qualidade das aprendizagens de seus alunos” (São Paulo, 2008, p.8).

A diferença em relação aos documentos anteriores é que nessa proposta há as orientações gerais da disciplina específica e também os “Cadernos do professor”, organizados por bimestre, contendo situações de aprendizagem que buscam auxiliar o trabalho do professor no ensino dos conteúdos disciplinares específicos. Em 2009, criou-se também como complemento das Propostas Curriculares o “Caderno do aluno” (Martins, 2008).

Com foco nas questões ambientais, faz-se necessário apresentar algumas definições para esclarecer o objetivo do trabalho docente nessa temática.

As questões ambientais são definidas como o conjunto de temáticas relativas não só à proteção da vida no planeta, mas também à qualidade de vida das comunidades, preservando o meio ambiente em todos os seus aspectos. Esses aspectos relevantes são discutidos oficialmente desde a Conferência de Estocolmo, e ações buscam concretizar essas preocupações mundiais por meio de desenvolvimento sustentável visando à melhoria e qualidade de vida no planeta. O grande desafio é considerar o processo de evolução industrial e tecnológica de modo a atender às necessidades da população atual, sem com isso

comprometer ou por em risco o direito das futuras gerações atenderem suas próprias necessidades (Penteado, 2001).

A Conferência de Estocolmo, em 1972, levou a Organização das Nações Unidas para a educação, a ciência e a cultura - UNESCO e o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) a criarem, no ano de 1975, em Belgrado, o Programa Internacional de Educação Ambiental (Piea). Em cumprimento à Recomendação 96 dessa Conferência realizou-se, em 1977, em Tbilisi (Geórgia, antiga URSS), a primeira Conferência Intergovernamental sobre Educação Ambiental. Nessa Conferência consolidou-se o Piea, tendo sido definidas as finalidades, objetivos, princípios orientadores e estratégias para o desenvolvimento da educação ambiental (Marques, 2007).

Em 1992, no Rio de Janeiro, foi realizada uma reunião com mais de 170 países que fazem parte da ONU, na qual foi assinado um tratado reconhecendo o papel, principalmente, da educação para a construção de um mundo socialmente justo e ecologicamente equilibrado, o que requer uma responsabilidade individual e coletiva em níveis local, nacional e internacional (Marques, 2007).

Nessa mesma Conferência, destaca-se o documento Agenda 21, que consagra, no capítulo 36, a promoção da educação, da consciência política e do treinamento, além de apresentar um plano de ação para o desenvolvimento sustentável.

O Protocolo de Kyoto foi um o documento assinado por diversos países na cidade de Quioto, no Japão, em 1997 e estabeleceu metas para a redução da emissão de gases poluentes que intensificam o efeito estufa. Em 2002, aconteceu em Joanesburgo um segundo encontro da Cúpula Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável, com o objetivo de estabelecer um plano de implementação que acelerasse e fortalecesse a aplicação dos princípios aprovados no Rio de Janeiro. O papel do Brasil nessas reuniões tem se intensificado significativamente com a participação de órgãos governamentais e não governamentais, além da comunidade acadêmica e outros interessados (Lago, 2006). Este autor afirma ainda que devido ao fato do Brasil “conter grandes reservas de recursos naturais – entre as quais as maiores de água potável – e por ser o maior repositório de biodiversidade do planeta, o Brasil é alvo de constante atenção”.

Na Cúpula Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável, além do compromisso com o desenvolvimento sustentável, ou seja, atendimento às necessida-

des humanas sem o esgotamento das fontes de satisfação dessas necessidades, houve também uma reflexão maior acerca das decisões que foram tomadas e o que foi realizado nos 30 anos após Estocolmo. Uma questão importante é como superar os desafios sistematizados em 2002, principalmente a “erradicação da pobreza, a mudança dos padrões de consumo e produção e a proteção e manejo da base de recursos naturais para o desenvolvimento econômico e social” (Brasil, 2003).

Em 2004, um importante avanço sobre o controle de poluentes orgânicos ocorreu na Convenção de Estocolmo sobre os Poluentes Orgânicos Persistentes – *Convenção POP*. Nesta, as decisões incluem a obrigatoriedade dos países parte de adotarem medidas de controle relacionadas a todas as etapas do ciclo de vida – produção, importação, exportação, disposição e uso das substâncias classificadas como poluentes orgânicos persistentes (POP).

A Convenção de Estocolmo sobre os Poluentes Orgânicos Persistentes - POPs entrou em vigor em 17 de maio de 2004, e o Brasil ratificou a Convenção em 16 de junho de 2004, tornando-se parte da mesma no nonagésimo dia após essa data – 14 de setembro de 2004. O Decreto Executivo n. 5.472, de 20 de junho de 2005, promulgou o texto da Convenção.

Em 2012, o Brasil sediou novamente uma importante reunião mundial, a Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável, sendo que os temas definidos foram:

- a) economia verde no contexto do desenvolvimento sustentável e erradicação da pobreza;
- b) estrutura institucional para o desenvolvimento sustentável.

O Tratado de Educação Ambiental para Sociedades Sustentáveis e Responsabilidade Global, de caráter não oficial, celebrado pôr diversas organizações da sociedade civil por ocasião da Conferência do Rio, reconhece a educação como um processo dinâmico em permanente construção. Reconhece, ainda, que a “Educação Ambiental para uma sustentabilidade equitativa é um processo de aprendizagem permanente, baseado no respeito a todas as formas de vida” (Marques, 2007).

A Carta Brasileira para a Educação Ambiental – formalizada por ocasião da Conferência – destaca entre as suas recomendações a necessidade de um compromisso real dos poderes públicos federal, estadual e municipal no cumprimento e complementação da legislação e das políticas para educação ambiental.

Nela, o Brasil assumiu como obrigação nacional a educação ambiental garantida pela Constituição de 1988. O Brasil é um dos maiores países do mundo em extensão, possuindo vários recursos naturais de fundamental importância para todo o planeta, com seus ecossistemas importantes como as suas florestas tropicais, o pantanal, o cerrado e o mangue.

A Lei que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente (Lei no 6.938/1981) consagra a educação ambiental em todos os níveis de ensino, inclusive a educação da comunidade, objetivando capacitá-la para participação ativa na defesa do meio ambiente. Na verdade, a Constituição Federal é explícita ao definir a promoção da Educação Ambiental como responsabilidade do Poder Público. Diz a Constituição Federal em seu Art. 225:

Todos têm direito ao Meio Ambiente ecologicamente equilibrado [...]

Parágrafo Primeiro Para assegurar a efetividade desse direito incumbe ao Poder Público:

6 – Promover a Educação Ambiental em todos os níveis de ensino e a conscientização pública para a preservação do meio ambiente.

As Constituições Estaduais também consagram em seus textos a promoção da Educação Ambiental em todos os níveis de ensino e a conscientização pública para a preservação do meio ambiente.

Na área educacional, a medida mais efetiva aconteceu a partir da implementação dos Parâmetros Curriculares Nacionais (Brasil, 1998), instituídos pela Secretaria de Ensino Fundamental do Ministério da Educação, em 1997, que pas-

sou a orientar metodologicamente a implantação do tema nas escolas. Logo depois, a Lei n. 9.795, de 27 de abril de 1999, criou a política nacional de Educação Ambiental. A definição oficial de Educação Ambiental, do Ministério do Meio Ambiente, diz:

Educação Ambiental é um processo permanente, no qual os indivíduos e a comunidade tomam consciência do seu meio ambiente e adquirem conhecimentos, valores, habilidades, experiências e determinação que os tornam aptos a agir – individual e coletivamente – e resolver problemas ambientais presentes e futuros.

A educação ambiental contribui para a formação de cidadãos conscientes, aptos a decidirem e atuarem na realidade socioambiental de um modo comprometido com a vida, com o bem-estar de cada um na sociedade local e global. Para isso, deve-se promover a educação ambiental através de informações e atitudes para a melhoria da vida local e global. Entretanto, a responsabilidade do Poder Público não exclui a participação da comunidade em todo processo.

Os problemas ambientais não se restringem a um espaço definido, pois podem atingir grandes proporções ou áreas do planeta, como o caso da destruição da camada de ozônio. Outro item a destacar é o fato de que a maior parte dos problemas ambientais acontece em nível local. Pretende-se, assim, desenvolver a consciência ambiental para o desenvolvimento de atitudes e condutas que favoreçam o exercício da cidadania, a preservação do ambiente e a promoção da saúde e do bem-estar (Marques, 2007).

A *educação ambiental* é fundamental, pois permite à população o conhecimento dos benefícios trazidos pela preservação, além de conscientizá-la sobre a importância da mudança de comportamento, visando à preservação do meio ambiente na busca de uma melhoria na qualidade de vida.

A melhor forma de conseguir essa conscientização é implementando-se programas de ações com ampla participação pública, através da veiculação de

campanhas educativas e de mobilização comunitária, capacitação de agentes multiplicadores, promoção e articulação entre os setores públicos, privados e comunitários. A maneira adequada para colocar essas questões em prática é utilizar o método de ação participativa que capacita as pessoas e os grupos a analisar criticamente uma situação, a identificar e priorizar problemas, a indicar e a se organizar para promover as soluções. Portanto, a educação ambiental tem por objetivo informar e sensibilizar as pessoas sobre os problemas e possíveis soluções existentes em sua comunidade, buscando transformá-las em indivíduos que participem das decisões sobre seus futuros, tornando-se instrumento indispensável no processo de desenvolvimento sustentável, exercendo, desse modo, o direito à cidadania (Marques, 2007).

48.2. A abordagem Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente (CTSA) no ensino de Química como motivador do processo de ensino-aprendizagem

O movimento mundial Ciência, Tecnologia e Sociedade (CTS) originou-se no início da década de 1970 devido ao impacto da ciência e tecnologia na sociedade moderna. Nesse sentido, é caracterizado pelo ensino interdisciplinar, atentando-se aos aspectos sociais relativos às aplicações de ciência e tecnologia relacionados à formação de cidadania (Santos; Schnetzler, 2003). A abordagem desse movimento propõe que o ensino tenha foco na aplicação dos conteúdos químicos vinculados à evolução científica e tecnológica, seus impactos, assim como na preocupação com a formação do aluno como cidadão participativo, crítico e autônomo. Na década de 1990, é incorporado ao eixo Ciência, Tecnologia e Sociedade - CTS a preocupação com os problemas ambientais, originando assim o movimento Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente (CTSA) (Marcondes et al, 2009).

Nessa perspectiva, pode-se identificar o movimento CTSA com a ideia de que a ciência e a tecnologia façam parte dos propósitos dos saberes escolares e que a sociedade e o ambiente possam servir de cenários de aprendizagem, em que questões sociais sejam investigadas como suporte dos saberes científicos e tecnológicos. (Ricardo, 2007).

Há um consenso geral de que é imprescindível o domínio do conhecimento específico dos conteúdos a serem ensinados, cabendo assim uma formação adequada, com base sólida para concretizar um ensino interdisciplinar, inovador e motivador. A perspectiva do ensino Ciência, Tecnologia e Sociedade - CTS vai além de inserir tópicos do cotidiano dos alunos, ele pretende alcançar um ensino que leve os alunos a construir seu conhecimento mediante a interação dos conteúdos químicos com a evolução tecnológica, trazendo significado para os problemas de ciência, tecnologia e sociedade vivenciados por eles em suas vidas e em seu contexto (Vannucchi, 2004). Assim, como afirma Carvalho e Perez (2001) em relação à matéria a ser ensinada, “conhecer as interações Ciências/Tecnologia/Sociedade associadas à referida construção, sem ignorar o caráter, em geral, dramático, do papel das Ciências; a necessidade da tomada de decisões”.

O ensino de Química traz elementos importantes para a formação do aluno como cidadão. É necessário, por exemplo, que ele conheça como utilizar as substâncias no seu dia a dia, assim como posicionar-se criticamente com relação aos efeitos ambientais da utilização da Química, na perspectiva de encontrar soluções (Santos e Schnetzler, 2003).

Para a aprendizagem dos alunos é interessante que sejam considerados não só aspectos relacionados ao cotidiano escolar, mas também do ponto de vista social, familiar e psicológico. Hoje, o trabalho docente requer uma série de habilidades que extrapolam o essencial domínio do conteúdo, metodologias adequadas e dedicação.

48.3. A formação dos professores para a perspectiva ambiental

As questões de interesse ambiental têm sido apresentadas aos professores para que desenvolvam seus trabalhos em sala de aula, dando ênfase ao ensino CTSA, mas como afirma Penteado (2001), é importante que haja “informação e vivência participativa, para que possam ser inseridos no processo de ensino e aprendizagem voltados para o desenvolvimento da cidadania e conscientização ambiental”. Para tal, são necessários conhecimentos específicos das Ciências da Natureza, assim como: (a) deveres e direitos previstos em leis; (b) no-

vos direitos e deveres a serem construídos; (c) o próprio conceito de ambiente; (d) concepção do meio ambiente imediato (onde e como vivo?); (e) movimento dinâmico do meio (como os elementos do ambiente se transformam?); (f) reações do meio (como o meio ambiente reage às ações humanas; (g) ter vivências ou participações em movimentos que valorizem a harmonia ambiental, buscando a melhoria de vida.

O termo “ter experiências”, nesse contexto, tem significado mais amplo no sentido de realmente vivenciar situações individuais ou coletivas buscando um significado maior para a ampla divulgação e conscientização, tendo por norteador um determinado fim. Isto é, como o professor pode falar em conscientização ambiental, entre outros, se ele mesmo não se importa com isso? Como pode falar de consumismo exagerado e desnecessário, se ele mesmo possui, por exemplo, centenas de pares de sapatos? O ensino e a postura estão diretamente relacionados ao modo como a pessoa faz a sua leitura de mundo, ou seja, a sua maneira de ver, entender e fazer relações aos fatos observados.

Dentro dessa linha de pensamento e com um ensino ativo e participativo é que o trabalho docente pode desenvolver a cidadania e a conscientização ambiental, dentro ou fora da escola. Marques (2007) salienta que para seguir as recomendações da perspectiva Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente - CTSA, assim como promover a educação ambiental, é necessário a aquisição de conhecimento e informação para que se possa desenvolver um trabalho adequado junto aos alunos. Deve-se pensar em educar os futuros cidadãos para que compreendam a importância do respeito ao ambiente, tanto local como global.

Em termos de formação inicial de professores em Química, é preciso ter um olhar mais profundo para inserção da temática ambiental na estrutura curricular. Leal e Marques (2008) alertam sobre a pouca ênfase nas questões ambientais em cursos de licenciatura; da análise de alguns desses cursos constatou-se que a tendência segue para um currículo com “uma base conceitual sólida, de importantes conhecimentos instrumentais e técnicos, mas com pouquíssima articulação entre a Química e a problemática ambiental. Ou seja: uma formação científica tradicional, que muito pouco considera e trabalha as relações entre ciência, tecnologia, sociedade e ambiente”.

48.4. Perspectivas da contribuição da Química e da tecnologia para sustentabilidade mundial

O próprio processo de evolução histórica da Química já demonstra a importância e relevância de seu papel educativo e também de sua contribuição para o avanço nas diversas áreas, como, por exemplo, saúde, alimentação, metalurgia e tecnologia. Cada vez mais a Química faz suas contribuições e aumenta as suas áreas de atuação em função da demanda e da evolução do conhecimento científico. Os próprios eventos científicos aderem ao crescimento das áreas e começa a diferenciá-las devido à alta demanda de trabalhos científicos. Se inicialmente haviam as tradicionais: Analítica, Bioquímica, Inorgânica, Orgânica, Físico-Química e Química Teórica, de certo período para cá tem-se a valorização e reconhecimento formal da Química em áreas como Química Medicinal, de Alimentos e bebidas, Química Biológica, entre outras apresentadas na Trigésima quarta Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Em um evento específico de alguma das áreas existem diversas subáreas de interesses mais dirigidos de forma a não esgotar questões para as pesquisas em desenvolvimento e muito menos as perspectivas de pesquisas futuras.

Um aspecto negativo das interpretações da Química é a fama de vilã, tóxica, poluidora, que faz mal à saúde e que é responsável pelos “males do mundo”. Infelizmente, essa visão ainda é valorizada na sociedade, principalmente na comunidade escolar. Os alunos ainda têm receios quanto aos seus aspectos positivos, inovadores e essenciais para o desenvolvimento mundial. É comum ouvir que alguém não quer comer determinado alimento porque tem “química” ou até alguns tratamentos para cabelos intitulados “*totalmente sem química*”. Talvez, muito dessa fama também se deva à forma estereotipada do *cientista louco* que estuda não só a Química, mas também a Física.

Na tentativa de superar essa fama, **as comemorações do Ano Internacional da Química** buscaram valorizar as contribuições positivas dessa ciência.

Cristhante (2011) traz um resgate das contribuições positivas da Química para a humanidade, mostrando aspectos da evolução e desenvolvimento das

pesquisas e descobertas científicas. Aborda ainda aspectos da Química Verde e energia limpa.

No que se refere aos recursos renováveis, destaca-se o uso do etanol e de bicomcombustíveis (extraídos de girassol, mamona etc.). O uso de fontes renováveis de matéria-prima (biomassa) tem sido um alerta na atualidade. Os materiais derivados de plantas e outras fontes biológicas renováveis ou reciclados precisam ser usados quando possível. Apesar do “Dióxido de Carbono #(representado por: C O subscrito 2)” e metano não serem efetivamente biomassas, são considerados renováveis, porque podem ser obtidos tanto por métodos sintéticos como naturais”, como destaca Lenardão et al. (2003).

É importante destacar a importância da manutenção do solo para que possa ser utilizado de forma eficiente nas plantações das culturas em questão, como discutido anteriormente.

Dentro da Química Moderna, há destaque para a Química Verde, também chamada de Química Sustentável, criada em 1991, através do Programa “Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção de Poluição”, desenvolvido pela a agência ambiental norte-americana EPA (Environmental Protection Agency) (Lenardão et al., 2003; Prado, 2003).

A utilização efetiva e cotidiana da química verde é o grande desafio a ser vencido. Para isso, é necessário a formação de pessoal com consciência em um desenvolvimento sustentável, a regulamentação de leis rígidas no âmbito ambiental e o desenvolvimento de processos verdes mais econômicos, os quais são os pilares para o enraizamento dessa filosofia científica, para que ela se torne cotidiana nas práticas científicas e tecnológicas ao redor do planeta.

A nanotecnologia tem ganhado algum espaço na academia científica e cabe aqui apresentar algumas de suas contribuições para a problemática ambiental. Alguns estudos acerca das possíveis influências do uso de nanopartículas no ambiente são discutidos por Siqueira-Baptista et al. (2010), em que apontam como recentes essas investigações e também ressaltam que não há uma definição clara sobre a utilização e regulamentação. No artigo, os autores também apresentam algumas aplicações de nanopartículas vinculadas à resolução de problemas ambientais:

(a) *Deteção e acompanhamento da poluição*, por meio da preparação de nanosensores, mais sensíveis e mais específicos, para a deteção e o monitoramento ambiental de poluentes – orgânicos e inorgânicos –, com aplicabilidade, por exemplo, na avaliação dos níveis de poluentes em alimentos e em outros produtos de consumo humano; (b) *Tratamento da poluição*, em decorrência da relevante propriedade de adsorção de diferentes substâncias – por exemplo, metais e compostos orgânicos –, pela grande área superficial das nanopartículas; tem sido descrito, igualmente, o emprego de nanopartículas magnéticas e a utilização de nanotubos de carbono para a dessalinização da água; ademais, é pensável, a longo prazo, que *nano-bots* sejam capazes de agir na descontaminação ambiental; (c) *Profilaxia dos agravos relacionados à poluição*, destacando-se o emprego de nanomateriais catalíticos – os quais amplificam a eficiência e a seletividade de processos industriais –, concorrendo para um maior aproveitamento de matérias-primas, com reduzido dispêndio de energia e menor produção de resíduos indesejáveis. (Siqueira-Baptista et al., 2010, p.484-485)

A Química não só é uma ciência completa e maravilhosa, mas em parceria com outras ciências também faz contribuições importantes para a promoção da sustentabilidade mundial, favorecendo e trazendo elementos para a criação de energias limpas e renováveis, a manutenção dos recursos naturais, assim como a conscientização para o desenvolvimento da cidadania.

Confira o anexo 5, que traz os 12 princípios da Química Verde, sendo de grande importância para o conhecimento do professor.

48.5. Sugestões para um trabalho interdisciplinar, contemplando a temática ambiental

Sabendo da existência desses temas gerais, inclusive citados nos PCN+ (Química e biosfera, Química e atmosfera, Química e hidrosfera, Química e litosfera), é interessante que a seleção dos mesmos para o trabalho pedagógico

leve em consideração as condições e os interesses dos sujeitos no âmbito da comunidade escolar. Há essa liberdade de ação para o planejamento pedagógico da escola, desde a lei n. 9394/1996 (BRASIL, 1996). Os temas contextuais organizadores do currículo da escola podem ser identificados a partir de uma diversidade de temas locais ou globais, espaços esses que constituem dimensões sempre presentes e impossíveis de serem esgotadas ou isoladas em si mesmas. É possível realizar uma aula, por exemplo, “a partir de temas como poluição, recursos energéticos, saúde, cosméticos, plásticos, metais, lixo, química agrícola, energia nuclear, petróleo, alimentos, medicamentos, agrotóxicos, águas, atmosfera, solos, vidros, cerâmicas, nanotecnologia, entre tantos outros temas abordados, também, em livros paradidáticos, orientados para o ensino médio” (DCNEM, 2004). Vale à pena destacar que diversos temas sugeridos são encontrados em artigos de revistas de divulgação científica, como, por exemplo, a revista *Ciência Hoje* e a *Química Nova na Escola*.

Há também algumas sugestões de filmes e desenhos animados que podem ser trabalhados em sala de aula, como por exemplo:

1) o premiado *Ilha das Flores*, de 1989, escrito e dirigido pelo cineasta Jorge Furtado. Com seus alunos, após assistir ao filme, é possível discutir diversos aspectos, inclusive sociais.

2) Outro destaque é a animação *Wall-E*, dirigido por Andrew Stanton. Aborda aspectos sobre o consumismo exagerado e a qualidade de vida.

3) Outra opção é a técnica de Furoshiki. Trata-se de origami em tecido, que ensina a manusear tecidos para embalagens de presentes personalizados. O que fazer com o papel de presente depois? Assista ao [vídeo](#) e mude sua forma de presentear seus amigos e de aproveitar materiais recicláveis.

Cabe ressaltar que ainda há muito para ser abordado do ponto de vista químico, mas que pelo objetivo do curso, fez-se necessário ter foco em alguns conteúdos gerais, deixando como continuidade o aprofundamento dos mesmos.

Assim, encerramos esta parte 4, promovendo essa reflexão sobre a importância do domínio do conteúdo químico para entendimento das questões ambientais, buscando elementos relevantes sobre a sólida formação do professor para que possa com segurança desenvolver seu trabalho em sala de aula, abordando temas atuais e consequentemente trazendo a conscientização dos alunos e cidadãos.

Anexo 1

Qualidade das águas

IÊDA APARECIDA PASTRE

ROSEBELLY NUNES MARQUES

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) baixou a Resolução n. 20, de 5 de junho de 1986, que classifica as águas doces, salobras e salinas do Brasil, estabelecendo o tipo de tratamento requerido para as águas destinadas ao abastecimento público.

Classificação das águas considerando a concentração de sais presente

Tipo de água	Gramas de sais/L
doce	< 0,5
salobra	1,0 a 4,0
salgada	> 5,0

Classificação das águas doces e tratamento

Classificação	Tratamento
classe especial	desinfecção
classe 1	tratamento simplificado
classe 2	tratamento convencional
classe 3	tratamento convencional

Fonte: Di Bernardo et al. (2002, p.237).

Em 2005, a Resolução n. 357 do Conama dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, também estabelece as condições e padrões para as águas doces, bem como para as águas salobras e salinas do território nacional. As águas doces, em particular, são distribuídas em cinco classes:

Classe especial – águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção;
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

Classe 1 – águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película;
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

Classe 2 – águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;

- c) à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

Classe 3 – águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à dessedentação de animais.

Classe 4 – águas destinadas:

- a) à navegação;
- b) à harmonia paisagística;
- c) aos usos menos exigentes.

Parâmetros indicadores da qualidade da água

Não existe água pura na natureza, a não ser as moléculas de água presentes na atmosfera na forma de vapor. Assim que ocorre a condensação, começam a ser dissolvidos na água, por exemplo, os gases atmosféricos. Isso ocorre porque a água é um ótimo solvente. Como consequência, são necessários indicadores físicos, químicos e biológicos para caracterizar a qualidade da água. Dependendo das substâncias presentes na atmosfera, da litologia do terreno, da vegetação e de outros fatores intervenientes, as principais variáveis que caracterizam a qualidade da água apresentarão valores diferentes.

As variáveis físicas são medidas em escalas próprias, as variáveis químicas são usualmente dadas em concentração (mg/L ou ppm), e as variáveis biológicas, pela indicação da densidade populacional do organismo de interesse.

Para a caracterização da qualidade da água, são coletadas amostras para fins de exames e análises, devendo-se obedecer a cuidados e técnicas apropria-

dos, com volume e número de amostras adequados. Os exames e as análises são feitos segundo métodos padronizados e por entidades especializadas.

Indicadores físicos

Nas características físicas, incluem-se:

- **Cor:** característica derivada da existência de substâncias em solução, na grande maioria dos casos de natureza orgânica.
- **Turbidez:** a propriedade de desviar raios luminosos é decorrente da presença de materiais em suspensão na água, finalmente divididos ou em estado coloidal, e de organismos microscópicos.
- **Sabor e odor:** são associados à presença de poluentes industriais ou outras substâncias indesejáveis, tais como matéria orgânica em decomposição, algas etc.

Certas características físicas podem prejudicar alguns usos da água.

Indicadores químicos

As características químicas da água ocorrem em função da presença de substâncias dissolvidas, geralmente mensuráveis apenas por meios analíticos. Entre as características químicas da água, merecem ser destacadas:

- **Salinidade:** o conjunto de sais normalmente dissolvidos na água, formados pelos bicarbonatos, cloretos, sulfatos e, em menor quantidade, pelos demais sais, pode conferir à água sabor salino e características incrustantes.

- **Dureza:** é a característica conferida à água pela presença de sais de metais alcalino-terrosos (cálcio, magnésio etc.). A dureza é caracterizada pela extinção da espuma formada pelo sabão, que dificulta o banho e a lavagem de utensílios domésticos e roupas, criando problemas higiênicos. As águas duras por causa de condições desfavoráveis e equilíbrio químico podem incrustar as tubulações de água quente, radiadores de automóveis, hidrômetros, caldeiras etc.
- **Alcalinidade:** ocorre em razão da presença de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos quase sempre de metais alcalinos ou alcalino-terrosos. Exceto quanto à presença de hidróxidos (não naturais), a alcalinidade não constitui problema isolado desde que a salinidade esteja dentro dos limites aceitáveis para o uso desejado da água. A alcalinidade influencia o tratamento da água para o consumo doméstico.
- **Corrosividade:** a tendência da água de corroer os metais pode ser devido à presença de ácidos minerais ou pela existência em solução de oxigênio, gás carbônico e gás sulfídrico. De um modo geral, o oxigênio é fator de corrosão dos produtos ferrosos; o gás sulfídrico, dos não ferrosos; e o gás carbônico, dos materiais à base de cimento.
- **Ferro e manganês:** o ferro, com certa frequência associado ao manganês, confere à água sabor, ou melhor, sensação de adstringência e coloração avermelhada, decorrente de sua precipitação.
- **Impurezas orgânicas, nitrogênio e cloretos:** o termo “impurezas orgânicas” é aplicável a constituintes de origem animal ou vegetal que podem indicar poluição. O nitrogênio é mineralizado a nitritos e permite avaliar o grau e a distância da poluição pela quantidade e forma de apresentação dos derivados nitrogenados. Os cloretos podem indicar mistura recente ou remota com águas residuárias.

- **Características benéficas:** a dieta humana exige uma certa concentração mineral nas águas de consumo fisiológico (2mg de cobre, 6-10mg de ferro, diariamente). A deficiência de iodo das águas usadas para a alimentação em certas regiões tem sido responsabilizada pela maior incidência do bócio, e a presença de flúor tem-se mostrado fator de redução da cárie dentária. Porém, doses de flúor elevada pode causar alterações ósseas ou a fluorose.
- **Compostos tóxicos:** alguns elementos ou compostos químicos provenientes de indústrias, drenagem de áreas agrícolas ou atividades de mineração, fazem com que a água fique tóxica.
- **Fenóis:** além de serem tóxicos, causam problemas em sistemas de tratamento da água, pois se combinam com o cloro para produzir odor e sabor desagradáveis.
- **Detergentes:** principalmente os não biodegradáveis, causam problemas quando incorporados à água.
- **Agrotóxicos:** o uso desses produtos, cada dia mais intenso, tem causado a mortandade de peixes e prejuízo ao abastecimento público de água.
- **Radioatividade:** pode ser carregada pelas águas da chuva para o ambiente, quando não ocorrer por lançamento direto.

Indicadores biológicos

Os microrganismos aquáticos provocam modificações de caráter químico e ecológico na água devido às suas atividades biológicas.

Os microrganismos de origem externa tem caráter transitório no ambiente aquático.

Algas: são responsáveis por parte do oxigênio presente na água, porém podem acarretar alguns problemas. Entre eles, a formação de grande massa orgânica, levando à produção de quantidade excessiva de lodo e à liberação de vários compostos orgânicos, que podem ser tóxicos ou produzir sabor e odor desagradáveis. O desenvolvimento de camadas de água na superfície dos reservatórios causa turbidez e dificultam a penetração dos raios solares, consequentemente havendo a redução do oxigênio do meio e, assim, também podem ocasionar o entupimento de filtros de areia em estações de tratamento de água, o ataque às paredes de reservatórios e piscinas e a corrosão de estruturas de ferro e de concreto.

Microorganismos patogênicos: bactérias, vírus e protozoários. Esses microrganismos não são residentes naturais ao meio aquático, tendo origem, principalmente, nos dejetos de pessoas doentes. Assim, eles têm sobrevivência limitada na água. No entanto, eles podem alcançar o ser humano por meio da ingestão ou contato com a água, causando-lhe doenças.

As bactérias usadas como indicadores de poluição da água por matéria fecal são os coliformes fecais, que vivem normalmente no organismo humano e no dos demais animais de sangue quente, existindo em grande quantidade nas fezes. Embora não sejam patogênicas, a presença dessas bactérias na água indica que ela recebeu matéria fecal e pode conter microorganismos patogênicos. A mais usada como indicadora da poluição fecal é a *Escherichia coli*.

Os coliformes fecais foram escolhidos como indicadores porque:

- 1) não existem em nenhum outro tipo de matéria orgânica poluente, senão na matéria fecal;
- 2) só são encontradas na água quando nela foi introduzida matéria fecal, e seu numero é proporcional à concentração dessa matéria;
- 3) apresentam um grau de resistência ao meio comparável ao dos principais patogênicos intestinais. Assim, reduz-se a possibilidade de existirem patogênicos fecais quando já não se encontram coliformes; e
- 4) sua caracterização e quantificação são feitas por métodos simples. Por serem as únicas capazes de fermentar lactose, se a água a ser testada for submetida a várias diluições e essas forem “semeadas” sucessivamente em tubos, a formação de gás caracterizará a presença da bactéria. Pelo valor das diluições máximas que apresentarem resultado positivo será possível avaliar, estatisticamente, o chamado Número Mais Provável (NMP) de bactérias do grupo coliforme, ou seja, sua concentração na amostra ensaiada.

Índice de qualidade das águas (IQA)

Para facilitar o entendimento sobre a qualidade da água de forma abrangente, a Cetesb indicou uma metodologia que incorpora nove parâmetros considerados relevantes para a avaliação da qualidade das águas, tendo como determinante principal a utilização das mesmas para abastecimento público. O índice é determinado pela média harmônica ponderada do conjunto de indicadores específicos: pH da amostra, temperatura, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio (cinco dias a 20°C), coliformes fecais, nitrogênio total, fósforo total, resíduo total e turbidez. A partir do cálculo, pode-se determinar

[Ir para o sumário](#)

a qualidade das águas brutas que, indicada pelo IQA em uma escala de 0 a 100, são classificadas para abastecimento público de acordo com o quadro a seguir.

Intervalos calculados com base nos nove parâmetros indicadores e respectivos índices de qualidade da água para abastecimento público

Intervalo	Qualidade
80 – 100	ótima
52 – 79	boa
37 – 51	aceitável
20 – 36	ruim
0 – 19	péssima

Anexo 2

Mistura e solubilidade

IÊDA APARECIDA PASTRE

ROSEBELLY NUNES MARQUES

Grande parte das substâncias encontradas no dia a dia são misturas que sob o aspecto macroscópico apresentam-se com o aspecto homogêneo (uma única fase) ou heterogêneo (mais de uma fase). As misturas homogêneas são chamadas de soluções. Alguns exemplo cotidianos de misturas são: ar (mistura de vários gases), o latão (mistura de zinco e cobre), os fluidos que compõem o nosso corpo e a água que bebemos, que contém sais e gases dissolvidos.

As soluções podem ser líquidas, sólidas ou gasosas. Cada substância da solução é denominada componente. Geralmente, o componente em maior quantidade na solução é chamado de solvente, os outros de solutos. Alguns exemplos de soluções são apresentados a seguir.

Exemplo de soluções

Estado da solução	Estado do solvente	Estado do soluto	Exemplos
gás	gás	gás	ar
líquido	líquido	gás	oxigênio em água
líquido	líquido	líquido	álcool em água
líquido	líquido	sólido	sal em água
sólido	sólido	gás	hidrogênio no paládio
sólido	sólido	líquido	mercúrio na prata
sólido	sólido	sólido	prata em ouro

Fonte: Brown et al. (2002).

O processo de dissolução

Uma solução é formada quando uma substância se dispersa uniformemente em outra. Sabemos que as substâncias nos estados líquido e sólido sofrem forças atrativas intermoleculares que as mantêm juntas. Essas forças também atuam nas partículas do soluto e do solvente, ou seja, as soluções se formam quando as forças atrativas entre as partículas soluto-solvente produzem módulos comparativos em magnitude com as forças existentes entre solvente-solvente e soluto-soluto.

Quando temos uma solução de NaCl em água, as interações íon-dipolo são suficientemente fortes para tirar os íons da sua posição do cristal.

As interações entre moléculas de soluto e solvente são conhecidas como solvatação. Quando o solvente é a água, as interações são conhecidas como hidratação.

O cloreto de sódio se dissolve em água pois as moléculas da água têm uma interação suficientemente forte pelos íons Na^+ e Cl^- que superam a sua atração mútua. Então, no caso do NaCl ser adicionado a um solvente apolar, a interação de dispersão de London do solvente não será suficientemente for-

te para desestabilizar a rede cristalina apresentada pelo sal e a dissolução não ocorre. Pelo mesmo motivo temos que um líquido polar não forma soluções com um líquido apolar.

Quando temos tetracloreto de carbono (CCl_4) e hexano (C_6H_{14}), eles se misturam em todas as proporções, pois ambas as substâncias são apolares e possuem ponto de ebulição semelhante (CCl_4 , $77,4^\circ\text{C}$ e C_6H_{14} , 69°C). Por esse motivo, é razoável dizer que os módulos das forças de interação entre as duas substâncias são comparáveis. Quando as mesmas são colocadas em contato, a mistura ocorre espontaneamente.

Processos espontâneos:

- Processos em que o conteúdo de energia do sistema tende a diminuir tendem a ocorrer espontaneamente (Exotérmicos, $\Delta H < 0$).
- Porém, processos endotérmicos também pode ocorrer espontaneamente. Esses processos são caracterizados pela grande desordem do sistema (Entropia, ΔS).

Soluções saturadas e solubilidade

Quando um sólido começa a se dissolver em um solvente, a concentração do soluto em solução aumenta. Esse processo é conhecido como dissolução, o seu inverso é denominado cristalização. Ambos estão representados pela equação a seguir:



Quando as velocidades dos processos se igualam, temos então um equilíbrio dinâmico formado. A quantidade necessária do soluto para formar uma solução saturada é denominada solubilidade. A solubilidade é uma grandeza quantitativa sendo comumente expressa em gramas do soluto por litro de solução (g/L).

Soluções saturadas: equilíbrio entre os processos de dissolução e cristalização.

Soluções insaturadas: dissolvemos menos soluto do que o necessário para que se forme uma solução saturada.

Soluções supersaturadas: quando temos maior quantidade de soluto em relação à solução saturada.

Um exemplo pertinente é o acetato de sódio ($\text{NaC}_2\text{H}_{3\text{O}_2}$). Quando se adiciona um cristal semente em solução, temos a cristalização do excesso de soluto como apresentado [neste link](#).

Fatores que afetam a solubilidade

A solubilidade ou coeficiente de solubilidade representa a quantidade máxima do soluto que pode ser dissolvida em dado solvente. É uma propriedade que depende de alguns fatores importantes como:

- Interação soluto-solvente.
- Efeitos de pressão.
- Efeitos de temperatura.

Interações soluto-solvente

Um fator importante que determina a solubilidade é a interação entre as moléculas do soluto e as do solvente. Quanto mais fortes forem as atrações intermoleculares entre as moléculas do soluto e as do solvente maior será a

solubilidade. Por essa razão, temos que moléculas de solutos polares tendem a se dissolver mais facilmente em solvente polares.

Dizemos que uma substância é solúvel em outra ao formarem um sistema homogêneo quando misturadas. Quando se trata de líquidos, dizemos que eles são miscíveis, no entanto, o termo miscível é uma propriedade qualitativa que não expressa a quantidade relativa soluto/solvente.

Por exemplo, moléculas de álcool de cadeia curta, como o etanol, são miscíveis em água, já que as forças de interação solvente-soluto são mais intensas em relação às interações soluto-soluto e solvente-solvente, ocorrendo liberação de calor e contração de volume no processo de mistura. Moléculas de álcool de cadeia longa, como o heptanol, possuem baixa solubilidade em água, devido ao caráter hidrofóbico da cadeia carbônica. À medida que a cadeia carbônica (apolar e hidrofóbica) aumenta, a solubilidade em água decresce.

No quadro a seguir apresentamos as solubilidades de alguns alcoóis em água (solvente polar) e em hexano (solvente apolar). O grupo OH da molécula de álcool é polar e forma ligações hidrogênio com as moléculas de água. À medida que o comprimento da cadeia aumenta, a parte apolar também aumenta, acarretando o decréscimo da solubilidade na água.

Solubilidade de alcoóis em água e hexano

Álcool	Solubilidade em água a 20°C (Mol de álcool/100g água)*	Solubilidade em C ₆ H ₁₄ a 20°C (Mol de álcool/100g C ₆ H ₁₄)
CH ₃ OH – metanol	∞	0,12
CH ₃ CH ₂ OH – etanol	∞	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH – propanol	∞	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH – butanol	0,11	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH – pentanol	0,030	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH – hexanol	0,0058	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH – heptanol	0,0008	∞

* O símbolo ∞ indica que o álcool é completamente miscível no solvente.

Fonte: Brown et al. (2002).

Efeitos de pressão

As solubilidades de sólidos e líquidos não são afetadas consideravelmente pela pressão, enquanto que a solubilidade de um gás em qualquer solvente é aumentada à medida que aumenta a pressão sobre o solvente.



O efeito da pressão na solubilidade do gás]

A relação entre a solubilidade de um gás e a pressão é expressa por uma equação simples, conhecida como Lei de Henry:

$$S_g = K \cdot P_g$$

S_g = solubilidade do gás, em quantidade de matéria. K = constante de Henry (constante de proporcionalidade). P_g = Pressão parcial do gás sobre a solução.

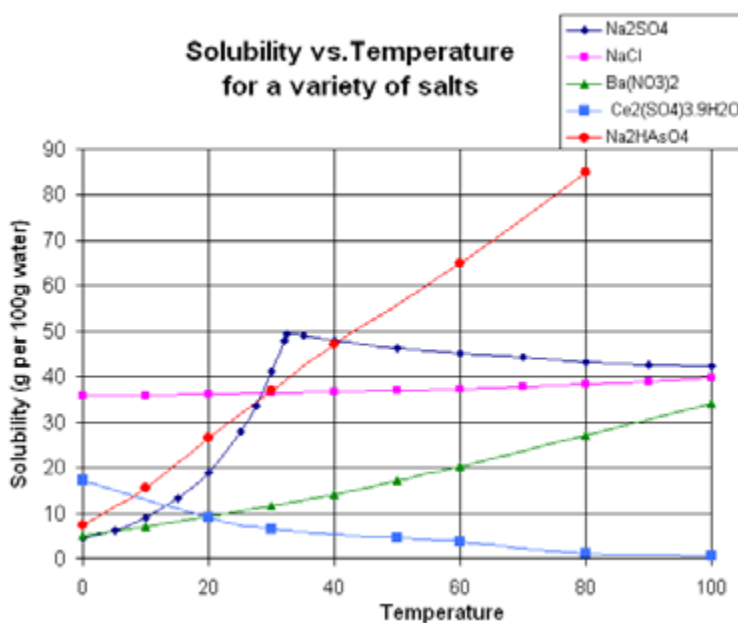
A constante da Lei de Henry é diferente para cada par soluto-solvente e varia com a temperatura.

Um exemplo interessante são as bebidas carbonatadas, que são engarrafadas a pressões superiores a 1 atm, assim aumentando a solubilidade do CO_2 .

em água. À medida que a garrafa é aberta a solubilidade do gás diminui e o CO_2 é liberado rapidamente.

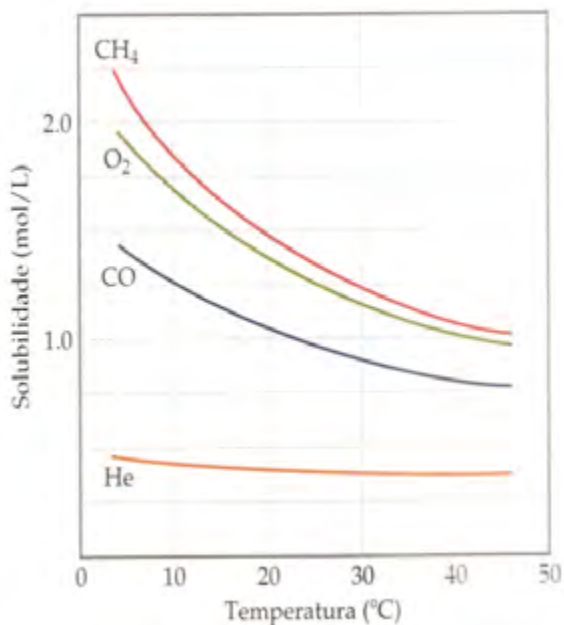
Efeitos de temperatura

A solubilidade da maioria dos solutos sólidos ou líquidos na água aumenta com o aumento da temperatura. O gráfico a seguir apresenta a solubilidade de vários sais em função da temperatura.



Solubilidade de compostos iônicos em água

Em contraste, a solubilidade de gases em água diminui com o aumento de temperatura. Um exemplo é a diminuição da solubilidade de O_2 em lagos devido à poluição térmica. No próximo gráfico temos a solubilidade de vários gases em função da temperatura.



Solubilidade de gases. Fonte: Brown et al. (2002).

Formas de expressar a concentração

A concentração pode ser expressa tanto quantitativamente quanto qualitativamente, isto é, podem ser classificadas quanto a sua proporção soluto/solvente:

Soluções concentradas à $[C] > 0,1 \text{ mol/L}$

Soluções diluídas à $[C] < 0,1 \text{ mol/L}$

Usamos formas diferentes de expressar concentração em termos quantitativos.

Porcentagem em massa, ppm e ppb

Uma das mais simples expressões quantitativas de concentração é a porcentagem em massa de um componente da solução dada por:

$$\% \text{ massa do componente} = (\text{Massa soluto} / \text{Massa total da solução}) \times 100$$

Soluções muito diluídas geralmente são expressas em *partes por milhão (ppm)*, definida como:

$$\text{Ppm do componente} = (\text{Massa do soluto} / \text{massa total da solução}) \times 10^6$$

Para soluções ainda mais diluídas, usa-se *parte por bilhão (ppb)*, que significa *1g do soluto em 10⁹g de solução*

Fração em quantidade de matéria, concentração em quantidade de matéria e molalidade

A fração de quantidade de matéria de uma solução é dada por:

Fração em quantidade de matéria = Quantidade de matéria do soluto / quantidade de matéria total da solução

A concentração em quantidade de matéria de um soluto é dada por:

Concentração em quantidade de matéria = quantidade de matéria do soluto (mol) / Volume da solução (L).

A molalidade é a quantidade de matéria de soluto por quilograma de solvente:

$$\text{Molalidade} = \text{quantidade de matéria do soluto (mol)} / \text{massa do solvente (Kg)}$$

Coloides

Um coloide, ou fase dispersa, é uma dispersão de pequenas partículas de um material em outro material. Em geral, as partículas coloidais são agregados de numerosos átomos, ou moléculas, mas ainda pequenas para serem vistas no microscópio ótico comum. Essas partículas passam através da maioria dos papéis de filtro, são visíveis apenas ao ultramicroscópio, mas podem ser observadas pelo espalhamento de luz e pela sedimentação.

Os coloides ficam numa região fronteira que separa as soluções das misturas heterogêneas. Nos coloides tanto o meio de dispersão quanto a fase dispersa podem ser gases, líquidos ou sólidos.

Diferentes tipos de coloides

Fase do coloide	Fase dispersora (solvente)	Fase dispersa (soluto)	Tipo de coloide	Exemplo
gás	gás	gás	----	(sempre solução)
gás	gás	líquido	aerossol líquido	neblina, nuvens
gás	gás	sólido	aerossol sólido	fumaça
líquido	líquido	gás	espuma	creme batido
líquido	líquido	líquido	espuma	leite, maionese, manteiga
líquido	líquido	sólido	sol/emulsão	tintas
sólido	sólido	gás	espuma sólida	marshmallow, isopor
sólido	sólido	líquido	espuma sólida	gelatina, pérola
sólido	sólido	sólido	sol sólido	vidro e plástico pigmentado

Embora as partículas coloidais sejam tão pequenas que as dispersões pareçam uniformes, são suficientemente grandes para espalhar eficientemente a luz. Esse espalhamento é o efeito Tyndall, bem visível quando se observa a luz de um carro numa estrada com fumaça ou neblina. O tamanho da partícula dispersa no solvente é a propriedade usada para classificar uma solução, um coloide e uma suspensão.

Uma *solução* é um sistema cujas partículas do disperso possuem diâmetros inferiores a 1 nm (10^{-9} m).

[Ir para o sumário](#)

Uma *disperção coloidal* é um sistema cujas partículas possuem diâmetros entre 1nm e menos de 100 nm. As dispersões com tamanhos de partículas maiores que 100 nm formam suspensões e emulsões cujas partículas dispersas podem ser vistas ao microscópio comum e a dispersão não é estável.

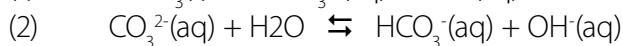
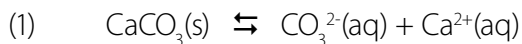
Anexo 3

A química ácido-base em águas naturais

IÉDA APARECIDA PASTRE

ROSEBELLY NUNES MARQUES

A alcalinidade da água é definida como a capacidade da água em aceitar H^+ . As espécies responsáveis pela alcalinidade da água são os íons HCO_3^- e CO_3^{2-} , e em menor proporção, as bases conjugadas dos ácidos fosfóricos, silícico, bórico e ácidos orgânicos. As rochas calcárias são a grande fonte de carbonato das águas naturais. O carbonato é uma base moderadamente forte e a equação química que representa a solubilidade e a hidrólise da água estão representadas a seguir:



Considerando a equação química (1) que representa a solubilidade do $\text{CaCO}_3(\text{s})$ em água e tomando as concentrações molares presentes no equilíbrio, temos que o produto de solubilidade “Kps” é dado pela expressão:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]$$

Para o carbonato de cálcio, a constante do produto de solubilidade a 25°C é

$$K_{\text{ps}}^{25^\circ\text{C}} = 4,6 \times 10^{-9}$$

A solubilidade (S) em determinada temperatura pode ser dada pela concentração dos íons cálcio em solução $[\text{Ca}^{2+}]$, que é igual a concentração dos íons carbonatos $[\text{CO}_3^{2-}]$, como verificado na equação (1). Então, $S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$. Portanto:

$$K_{\text{ps}} = S.S, \text{ ou seja, } S = \sqrt{K_{\text{ps}}}, S = 6,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Quando se considera a reação de hidrólise da água (equação 2), a equação química total que representa a dissolução do carbonato de cálcio na água é mostrada a seguir:

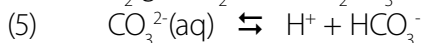
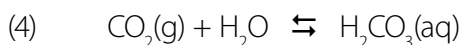


$$\begin{aligned} \text{onde, } K_{\text{ps}} &= [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] [\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})] [\text{OH}^{-}(\text{aq})] \\ S &= [\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^{-}] = [\text{OH}^{-}] \end{aligned}$$

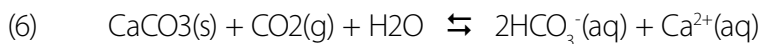
Ir para o sumário

A reação de hidrólise consome $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ e desloca a equação (1) para a direita, aumentando a solubilidade do carbonato de cálcio para $9,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

A incorporação de gás carbônico, óxido ácido, é a principal responsável pela acidez das águas naturais



Considerando a presença de CaCO_3 e CO_2 concomitantemente em água, temos uma nova condição de equilíbrio representada pela equação química a seguir:



Com quantidades equimolares de CO_3^{2-} e $\text{CO}_2(\text{g})$, não há consumo ou produção aparente de acidez ou alcalinidade.

Pela equação,

$$K_6 = [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2 / \text{PCO}_2$$

Concentração de CO_2 no ar seco é 360ppm $\Rightarrow \text{PCO}_2$ na atmosfera = 0,00036 atm.

Pela lei de Henry temos que CO_2 dissolvido = $K_H \cdot \text{PCO}_2 = 0,00036 \times 3,4 \times 10^{-2} = 1,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A solubilidade (S) do carbonato de cálcio aumenta para $5,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} = [\text{Ca}^{2+}]$. Verificamos um efeito sinérgico em que a presença do CO_2 contribui para o aumento da dissolução do carbonato, assim como a presença do carbonato consumindo CO_2 contribui para o aumento da solubilidade do gás na água.

Anexo 4

Poluentes orgânicos recalcitrantes ou persistentes

IÉDA APARECIDA PASTRE

ROSEBELLY NUNES MARQUES

Os poluentes orgânicos recalcitrantes ou persistentes são compostos orgânicos de difícil degradação, hidrofóbicos, e bioacumulativos. Apresentam alta estabilidade química e fotoquímica, além de taxa de biodegradação muito lenta.

Alguns desses compostos encontram-se no ambiente aquático em concentrações que não são perigosas ou tóxicas. No entanto, em consequência do fenômeno da bioacumulação, sua concentração no tecido dos organismos aquáticos pode ser relativamente alta caso não possuam mecanismos metabólicos que eliminem os compostos após sua ingestão. Nesta classe de poluentes estão incluídos uma grande variedade de compostos orgânicos halogenados, agroquímicos (pesticidas), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dioxinas, furanos e os estrogênios ambientais.

Muitos agroquímicos como DDT, metoxicloro, toxafeno, dieldrin, bifenilas policloradas (PCB), e outros compostos químicos sintéticos como as dioxinas e os ésteres do tipo ftalato foram encontrados em concentrações relativamente elevadas em tecidos de peixes e outros animais aquáticos, especialmente daqueles provenientes de rios e lagos localizados próximo a grandes centros industriais. A evidência dos efeitos tóxicos dessas substâncias é causa de grande preocupação e a legislação tem estabelecido restrições no consumo de peixes provenientes de regiões poluídas. Esses compostos mimetizam a ação de hormônios afetando a saúde reprodutiva dos organismos superiores e são conhecidos como estrogênios ambientais.

Pesticidas (agroquímicos)

Os pesticidas sintéticos constituem um problema devido ao seu impacto sobre a saúde humana quando são ingeridos alimentos contaminados com esses produtos químicos.

O uso mais antigo de pesticidas que se tem registro é a queima do enxofre para fumigar lares gregos, por volta do ano 1000 a.C. As substâncias para fumigação são pesticidas que penetram no inseto por inalação. No século XIX, ainda se utilizava o enxofre incorporado em velas.

O uso do gás cianeto de hidrogênio (HCN(g)) como substância para fumigação para conservar peças em museus data de 1877.

Fluoreto de sódio (NaF) e ácido bórico são utilizados para exterminar baratas e formigas.

O uso de compostos de arsênio no controle de insetos datam da época dos romanos. Arsênio branco: usado da Idade Média até a Segunda Guerra. Os sais de arsenito (AsO_3^{-3}) ou arseniato (AsO_4^{-3}) são venenos estomacais, matando os insetos que os ingerem.

Pesticidas inorgânicos e organometálicos são bastante tóxicos para os seres humanos e outros mamíferos, especialmente pela dosagem requerida para torná-los efetivos. O desenvolvimento de muitos pesticidas orgânicos ocorreu durante e após a Segunda Guerra Mundial e estes passaram a substituir em grande proporção os inorgânicos. As indústrias químicas da América do Norte

e da Europa ocidental produziram nas décadas de 1940 e 1950 grande quantidade de pesticidas, especialmente de inseticidas, cujos ingredientes ativos são organoclorados.

Dentre os inseticidas organoclorados tradicionais destacamos o DDT, aldrin, dieldrin, mirex, hexaclorobenzeno (HCB), hexaclorociclohexano (HCH). De modo geral, são extremamente persistentes.

Como exemplo da persistência, destacamos o DDT e o hexaclorobenzeno, que foram encontrados no ambiente em percentuais acima de 40% e 15%, respectivamente, após 15 anos de sua aplicação. Os organoclorados apresentam propriedades notáveis como:

- molécula estável contra a decomposição microbiológica ou degradação ambiental;
- baixa pressão de vapor; baixa velocidade de evaporação;
- pouco solúvel em água e muito solúvel em solvente orgânico e, portanto, no tecido adiposo.

Devido a essas características, os organoclorados têm maior probabilidade de estarem ligados à superfície do material particulado orgânico em suspensão na água e nos sedimentos do que estar dissolvido na própria água. Com isso, são lentamente liberados para a água e introduzidos nos organismos aquáticos como os peixes. Sua concentração nos peixe é, em geral, milhares de vezes maior que a concentração presente na água originalmente potável, mas poluída. Devido ao efeito da bioconcentração e biomagnificação, a concentração de organoclorados tem atingido níveis perigosos em muitas espécies. Como consequência, a produção e o consumo de muitos organoclorados foram sendo proibidos em um número cada vez maior de países. Com isso, verifica-se que a concentração de DDT no leite materno tem caído drasticamente.

Destino dos organoclorados: os sistemas biológicos

O excesso do pesticida, quando aplicado de forma incorreta, pode ser transportado para outras regiões, contaminando pastagens e principalmente os corpos d' água. Os pesticidas passam para o tecido adiposo de organismos aquáticos e de ruminantes, entrando dessa forma na cadeia alimentar. Como a mobilidade do herbicida no ambiente depende da sua dessorção, fatores como quantidade de material orgânico, inorgânico, tipo de solo, pH, temperatura, saturação de íons etc. são importantes na fixação dessas moléculas no solo.

Os peixes que vivem em águas poluídas, quando em contato com substâncias não polares, como é o caso dos pesticidas em geral, tendem a acumular muito desses compostos. A gordura funciona, neste caso, como um solvente não polar que extrai a substância química da água.

Do ponto de vista experimental, é bastante difícil trabalhar com o tecido de organismos aquáticos. Assim sendo, um solvente químico, como o 1-octanol, é utilizado com o propósito de mimetizar o comportamento químico do tecido animal, sendo então a constante de participação (K_{ow}) dada por:

$$K_{ow} = [\text{solute em 1-octanol}]/[\text{solute em água}]$$

Os colchetes representam a concentração do soluto em mol/L ou em ppm (partes por milhão). Para facilitar a análise comparativa, o valor de K_{ow} é colocado na forma logarítmica. Em geral, quanto maior for o valor de K_{ow} , maior será a probabilidade de encontrar o soluto na fase orgânica e, portanto, de migrar para o tecido adiposo dos organismos vivos.

Valores da solubilidade em água e do log Kow para alguns pesticidas organoclorados

Pesticida	Solubilidade em água (ppm)	log Kow
HCB	0,0062	5,5-6,2
DDT	0,0034	6,2
toxafeno	3	5,3
dieldrin	0,1	6,2
mirex	0,20	6,9-7,5
malation	145	2,9
Paration	24	3,8
Atrazina	35-70	2,2-2,7

A bioconcentração pode elevar os níveis de substâncias potencialmente tóxicas em várias ordens de grandeza. Por essa razão, muitas vezes a água de um determinado local pode ser considerada própria para o consumo humano, enquanto o consumo de peixes e outros animais aquáticos pode ser bastante restrito.

Um valor de coeficiente de partição octanol/água $< 10^3$, corresponde a um fator de bioacumulação (FB) de 100, portanto, é considerado um produto que não bioacumula. Esses resultados foram determinados empiricamente e são considerados uma margem de segurança adequada. Segundo Guimarães, produtos químicos que são conhecidos por bioacumular-se significativamente tem FB > 1000 , como o DDT cujo FB é ~ 100.000 , o dieldrin ~ 50.000 , hexa-clorobenzeno ~ 10.000 , cujos coeficientes de partição correspondem a valores maiores que 104.

Outros inseticidas organoclorados

Depois que o DDT foi banido, durante os anos 1970, o inseticida que o substituiu em muitas aplicações agrícolas, como nas colheitas de soja e algodão, foi o toxafeno.

Os pesticidas do tipo ciclodienos, como exemplo aldrin, dieldrin e mirex, chegaram ao mercado por volta de 1950. Todos esses pesticidas estão proibi-

dos ou seu uso foi rigorosamente restrito por motivos ambientais e de saúde humana.

A toxicidade aguda de uma substância é de interesse quando ocorre exposição accidental a produtos químicos puros. No âmbito da toxicologia ambiental, a preocupação está na exposição crônica (a longo prazo) a doses baixas de um produto tóxico presente no ar, na água que bebemos ou nos alimentos que comemos. De modo geral, qualquer efeito danoso ao organismo decorrente dessas exposições contínuas são também de longa duração e, por isso, classificado como crônico.

Organofosforados e carbamatos

Estes pesticidas representam um avanço em relação aos organoclorados pois são do tipo não persistente. Contudo, apresentam efeito tóxico mais agudo para os seres humanos e outros mamíferos do que os organoclorados.

A exposição aos organofosforados, por inalação, ingestão oral ou absorção pela pele, pode levar a problemas imediatos de saúde. O diclorvos é um organofosforado relativamente volátil, usado como produto doméstico para fumigar através da impregnação de papel mata-mosca. O produto evapora-se lentamente, e seu vapor elimina as moscas do ambiente. É relativamente tóxico para os mamíferos, sendo sua LOD50 igual a 25mg/kg para ratos (LOD50 é a Dose Letal Oral que mata 50% da população).

O paration é um organofosforado muito tóxico (LOD50 = 3mg/kg em ratos). É provavelmente responsável por mais mortes de trabalhadores agrícolas do que quaisquer outros pesticidas. Como não é específico para insetos, seu uso pode matar pássaros, abelhas e outros organismos que não constituem seu alvo.

O malation, introduzido em 1950, é um dos membros mais importantes da categoria. Não é particularmente tóxico para os mamíferos (LOD50 = 885mg/kg em ratos), sendo, entretanto, letal para muitos insetos e é usado em *sprays* domésticos antimoscas.

Os organofosforados são tóxicos para os insetos, pois inibem enzimas do seu sistema nervoso. O modo de ação dos carbamatos é similar ao dos orga-

nofosforados. Os carbamatos também possuem tempo de vida curto no ambiente porque reagem com a água, decompondo-se em produtos não tóxicos. Exemplos de carbamatos: carbofurano (LOD50 = 8 mg/kg em ratos), carbaril (LOD50 = 307 mg/kg em ratos) e aldicarb (LOD50 = 0,9 mg/kg em ratos), sendo este último o mais tóxico para os seres humanos.

Em resumo, organofosforados e carbamatos degradam mais rápido que os organoclorados, porém os efeitos tóxicos, quando na forma ativa, são mais agudos para os seres humanos e mamíferos que os organoclorados.

Inseticidas naturais

Um grupo de pesticidas naturais usado a séculos é o das piretrinas. Eles podem ser obtidos de flores de certas espécies de crisântemos. Foram usados na forma de flores secas e moídas, nos tempos napoleônicos, para controlar piolhos corporais. Esse pesticida natural é instável à luz solar. A permetrina, um inseticida sintetizado com base na piretrina, é estável ao ar livre e pode ser usado em aplicações agrícolas.

A rotenona, um produto extraído da raiz de determinadas espécies de feijão, tem sido utilizada como inseticida em colheitas há 150 anos; é também eficaz contra insetos e se decompõem pela ação da luz solar. Deve-se destacar que os inseticidas naturais, como as rotenonas e as piretrinas, têm aproximadamente a mesma toxicidade que alguns dos sintéticos, como o malation, por exemplo.

Herbicidas

São compostos químicos frequentemente empregados para matar ervas daninhas sem causar prejuízo à vegetação desejável.

Nas primeiras décadas do século XX, foram usados vários compostos inorgânicos para eliminar ervas daninha, como o arseniato de sódio (Na_3AsO_3) que esteriliza a terra, clorato de sódio (NaClO_3) e CuSO_4 que desidratam as plantas e deixam o solo agriculturável.

Os herbicidas inorgânicos e organometálicos são muito persistentes no solo, tóxicos para mamíferos e não seletivos. Os herbicidas orgânicos são seletivos.

Herbicidas a base de triazinas

O herbicida mais conhecido dessa classe é a atrazina. É utilizada para destruir ervas daninhas em lavoura de milho e soja. Em alta concentração, é utilizada para matar todas as plantas vivas, por exemplo, para criar áreas de estacionamento de veículos.

A atrazina, quando no solo, sofre degradação por microrganismos. É moderadamente solúvel em água (30 ppm) e com chuvas fortes ela é desorvida do solo e passa para a água que flui através deste. Embora sua persistência no solo é de apenas alguns meses, quando na água sua meia-vida é da ordem de anos. Infelizmente, não é removida da água potável por meio de tratamentos convencionais, a não ser que sejam utilizados filtros de carvão ativo. Kow é da ordem de 10^3 , sendo indicativo de baixo poder de bioconcentração. Estudos mostram correlação entre população de agricultores expostos à atriazina com o aumento da incidência de câncer e defeitos congênitos. A EPA (Environmental Protection Agency – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) inclui a atrazina como possível agente carcinógeno humano.

Inseticidas derivados do ácido α -cloroacético

As cloroacetamidas são ingredientes ativos de uma série de herbicidas comerciais e têm substituído as atrazinas nas culturas de soja e milho. Como são solúveis em água apresentam riscos ao lençol freático. Seus produtos de degradação foram encontrados em lençol freático situado sob campos de milho. O derivado da cloroacetamida presente na formulação do herbicida metolaclor degrada-se pela ação da luz solar e água.

Herbicidas do tipo fenóxi

São produtos que eliminam ervas daninhas e foram introduzidos após a Segunda Guerra Mundial. Os representantes dessa classe de herbicidas são o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e o ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T) que são empregados, respectivamente, para eliminar ervas daninhas de folhas largas em gramados e eliminar mato das margens de estradas.

Esses dois herbicidas foram usados no Vietnã em dosagens superiores às máximas recomendadas na agricultura (agente laranja) e os efeitos foram catastróficos sobre a fauna, a flora e as populações. Foram pulverizados como desfoliantes nas florestas da Indochina durante a Guerra do Vietnã.

Amostras de 2,4,5-T mostraram efeitos teratogênicos como possível resultado de impureza de 2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxina, que é mais tóxica que o íon cianeto, a estricnina e o gás nervoso.

Dioxinas derivadas de herbicidas e preservantes de madeira

A dioxina mais tóxica, a 2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxina (2,3,7,8-TCDD) é obtida como subproduto da síntese do 2,4,5-T. O agente laranja utilizado na Guerra do Vietnã continha níveis de dioxina da ordem de 10 ppm, indicando que a reação para produzir o 2,4,5-T não foi cuidadosamente controlada.

As dioxinas são altamente estáveis e persistentes no ambiente e possuem alta solubilidade em gordura, biconcentrando e passando para a cadeia alimentar no processo de biomagnificação.

Ocorrência das dioxinas: na carne de peixe e laticínios; e um grande volume encontra-se depositado no solo e sedimentos.

Clorofenóis

Triclorofenol e tetraclorofenol são usados como produtos de partida na produção de herbicidas, além de serem empregados como preservantes de

madeira e como fungicida para solo. Pentaclorofenol também é usado como herbicida, fungicida (preservativo de madeira e de sementes, controle de lesmas etc.). Se a madeira for queimada, os clorofenóis eliminam HCl, produzindo dioxinas cloradas, as octaclorodibenzo-p-dioxina (OCDD).

A OCDD é a dioxina predominantemente encontrada na gordura humana e em muitas amostras ambientais.

Bifenilas policloradas

A bifenilas policloradas, conhecidas como PCB, são organoclorados que embora não sejam pesticidas se tornaram objeto de grande preocupação ambiental nas décadas de 1980 e 1990.

Propriedades dos PCB:

- Insolúveis em água e solúveis em meios hidrofóbicos.
- São líquidos quimicamente inertes e difíceis de queimar.
- Têm baixa Pvapor.
- Resistentes à decomposição por agentes químicos ou biológicos.
- Excelentes isolantes elétricos.

Por essas propriedades possuem múltiplos usos:

- Como agentes de troca de calor nos transformadores.
- Nos capacitores, termostatos e sistemas hidráulicos.
- Como plastificantes nos copos de café de poliestireno, sacos para comidas congeladas, plásticos para embrulhos de alimento.
- Como solvente sem coloração para a reciclagem de papel-jornal.
- Agentes de impermeabilização.
- Usadas nas tintas de impressão, nos papéis carbonados.
- Como ceras para moldes na fundição de metal.

São os poluentes ambientais mais difundidos por todo o globo, sendo encontrados até nos ursos polares. A toxicidade depende da composição da

mistura. O maior incidente de envenenamento humano ocorreu no Japão com óleo de cozinha contaminado acidentalmente.

Como sua solubilidade em água é muito pequena, é provável que esteja adsorvido em material em suspensão. A pequena quantidade presente nas águas superficiais é constantemente volatilizada e redepositada na superfície da terra ou da água após viajar pelo ar durante dias. Devido à elevada persistência e solubilidade em gordura, os PCB experimentam biomagnificação nas cadeias alimentares.

Contaminação dos PCB por furanos

O aquecimento dos PCB na presença de oxigênio pode resultar na produção de dibenzofuranos. A concentração de furano nos fluidos refrigerantes de PCB em uso é maior que nos materiais virgens, presumivelmente devido ao aquecimento durante o uso. A conversão de PCB em dibenzofuranos aumenta o potencial de contaminação em algumas ordens de grandeza.

Outras fontes de dioxinas e furanos:

- i) fábricas de polpa e papel que ainda usam cloro para branquear a polpa;
- ii) queima de plásticos a base de PVC (incineração ou incêndios).

Uma vez produzidos, as dioxinas e os furanos são transportados principalmente por via atmosférica. São depositados e podem entrar na cadeia alimentar, tornando-se bioacumulados em plantas e animais.

Hidrocarbonetos aromáticos polinucleraes (PAH)

São hidrocarbonetos que contêm vários anéis benzênicos na estrutura de forma condensada. Como exemplo, temos o naftaleno, antraceno e fenantreno. Como o próprio benzeno, muitos PAH possuem grande estabilidade e geometria planar. Com exceção do naftaleno, não são fabricados com finalidade comercial, contudo, alguns PAH são encontrados em derivados comerciais do alcatrão da hulha.

O antraceno e o fenantreno são poluentes associados á combustão incompleta de madeira e carvão. Em geral, os PAH formam-se pela combustão

incompleta de materiais que contém carbono. São também emitidos para o ambiente pelos depósitos de lixo das plantas industriais que convertem o carvão em combustível gasoso, e pelas refinarias de petróleo e de xisto.

Os PAH são poluentes atmosféricos, sendo a concentração no ar urbano exterior de alguns nanogramas por metro cúbico, atingindo um valor dez vezes maior em ambientes muito poluídos. Aqueles que contêm menos que quatro anéis quando emitidos para o ar permanecem normalmente no estado gasoso. Aqueles com mais de quatro anéis benzênicos, devido a sua baixa pressão de vapor, condensam-se e permanecem adsorvidos na superfície das partículas de fuligem e cinzas; quando adsorvidos em partículas respiráveis de tamanho submicrométrico, podem ser transportados aos pulmões pela respiração.

Os gases da exaustão de motores a diesel, rotulados como carcinógenos prováveis para os humanos, contêm PAH, e alguns de seus derivados, que possuem o grupo nitro 1-ciseno e 1,8-dinitrociseno. Esses compostos são formados no interior dos motores por reação do pireno com NO₂ e N₂O₄.

Para a maioria dos não fumantes a maior exposição aos PAH provém de sua dieta, e não diretamente da poluição do ar, da água ou do solo ao qual estão expostos. O preparo de carnes grelhadas no carvão e defumados contém alguns dos mais altos níveis de PAH encontrados nos alimentos.

Estrogênios ambientais

Produtos orgânicos sintéticos presente no ambiente que afetam a saúde reprodutiva dos organismos superiores. Os produtos químicos em questão interferem com o sistema do organismo que trabalha na transmissão de mensagens químicas em níveis de partes por trilhão, os hormônios. A preocupação em relação aos seres humanos está na interferência nos estrogênios, os hormônios sexuais femininos.

Os estrogênios ambientais que interferem com o sistema endócrino de produção e transmissão de hormônios incluem os inseticidas organoclorados, DDT, DDE, metoxiclor, toxafeno e dieldrin, assim como alguns PCB e dioxinas, e uma série de outros compostos orgânicos industriais que contêm oxigênio.

Entre os estrogênios ambientais não organoclorados temos o bisfenol-A, utilizado em resinas dentárias, em policarbonatos e algumas resinas epóxi. Outros estrogênios ambientais importantes atualmente são: o nonifenol, utilizado em detergentes, espermicidas, alguns plásticos e os ésteres do tipo ftalato, amplamente utilizados como plastificante em plásticos comuns.

A dúzia suja

Compreende um conjunto de doze inseticidas organoclorados banidos pelo Programa Ambiental das Nações Unidas. São eles: PCB, dioxinas, furanos, DDT, toxafeno, hexaclorobenzeno; e os 6 ciclodienos: aldrin, dieldrin, endrin, clordano, mirex, heptacloro.

Tempo de desativação de alguns agrotóxico no ambiente

DDT: 4 a 30 anos

Aldrin: 1 a 6 anos

Heptacloro: 3 a 5 anos

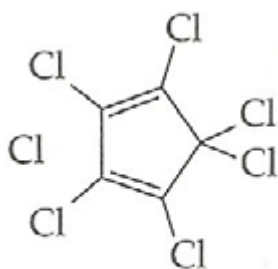
Lindano: 3 a 10 anos

Clordano: 3 a 5 anos

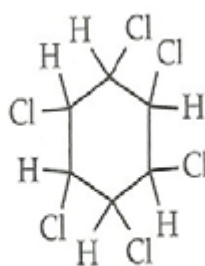
[Ir para o sumário](#)

Estruturas moleculares de alguns compostos orgânicos

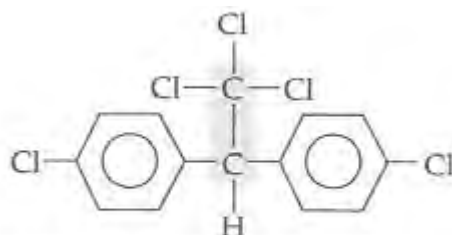
Inseticidas organoclorados



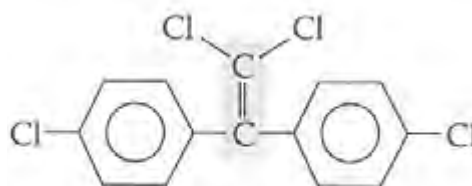
perclorociclopentadieno



1,2,3,4,5,6-hexaclorocicloexano



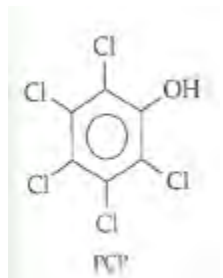
(DDT): para-diclorodifeniltricloroetano



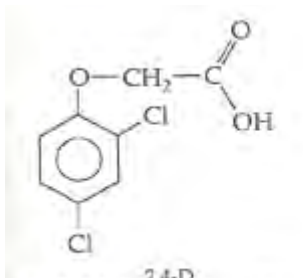
DDE

Ir para o sumário

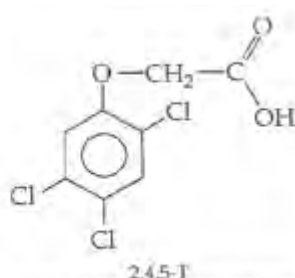
Herbicidas do tipo fenoxi



pentaclorofenol

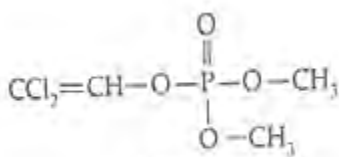


2,4-D
ácido 2,4-diclorofenoxiacético

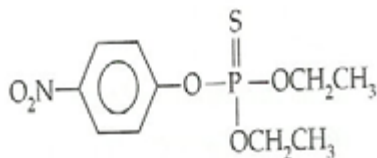


2,4,5-T
ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético

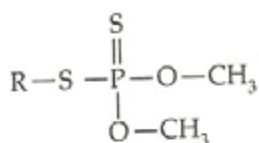
Organofosforados



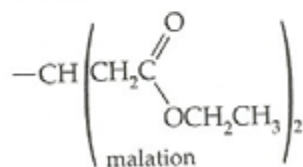
diclorvos



paration



onde R =

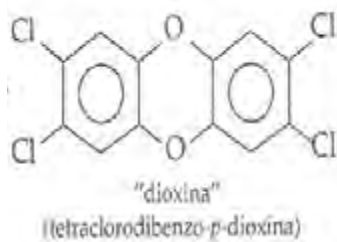


[Ir para o sumário](#)

Herbicida a base de triazina



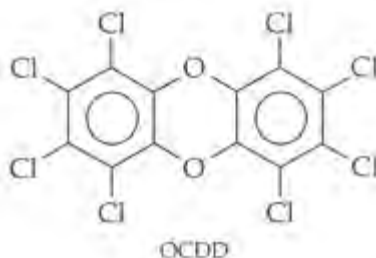
Dioxinas



2,3,7,8-TCDD



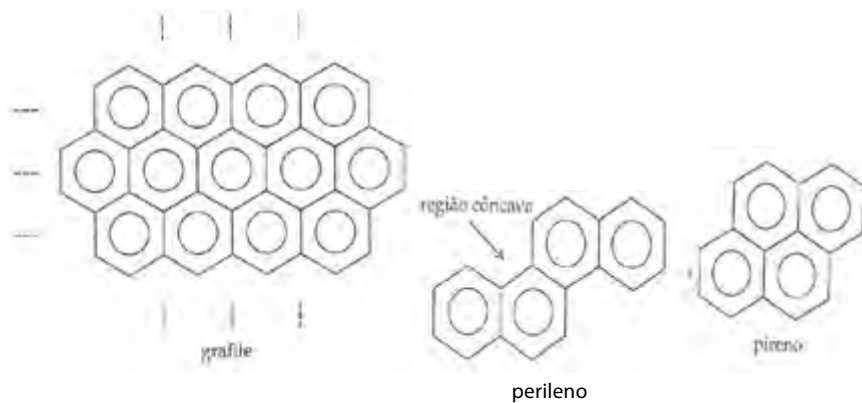
1,4-dioxina



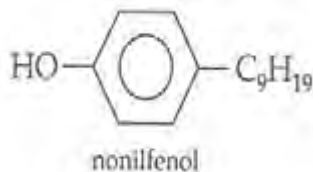
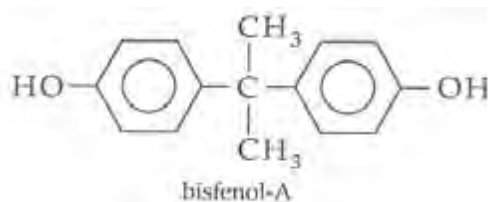
octaclorodibenzo-*p*-dioxina

[Ir para o sumário](#)

Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares



Estrogênios ambientais



Anexo 5

Química Verde: conceito e princípios fundantes

IÉDA APARECIDA PASTRE

ROSEBELLY NUNES MARQUES

Atualmente, é unânime a necessidade de que haja crescimento tecnológico e industrial para que se tenha favorecimento ao desenvolvimento sustentável, e consequentemente, a melhoria da qualidade e harmonia de vida. A grande meta, ou melhor, o grande desafio a ser superado é a perspectiva da evolução, com a diminuição dos problemas ambientais. Esse desafio pode ser superado, inicialmente, pela conscientização, e também pelo repensar da conduta química no que se refere ao refinamento de processos, gerando quantidades mínimas de resíduos. Esse novo olhar para esses processos pode ser conceituado como Química Verde ou Química Sustentável, relacionada à tecnologia limpa (Lenardão et al., 2003; Prado, 2003).

No intuito de nortear essa tecnologia limpa e sustentável, a Química Verde faz a divisão dos processos em três categorias, como destaca Lenardão et al. (2003, p.124):

Os produtos ou processos da química verde podem ser divididos em três grandes categorias:

- i) o uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima;
- ii) aumento da eficiência de energia, ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto;
- iii) evitar o uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas.

Os doze princípios fundantes, ainda de acordo com Lenardão et al. (2003, p.124), são:

- 1) Prevenção. Evitar a produção do resíduo é melhor do que trata-lo ou "limpá-lo" após sua geração.
- 2) Economia de átomos. Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final.
- 3) Síntese de produtos menos perigosos. Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.
- 4) Desenho de produtos seguros. Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e, ao mesmo tempo, não sejam tóxicos.
- 5) Solventes e auxiliares mais seguros. O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, essas substâncias devem ser inócuas.
- 6) Busca pela eficiência de energia. A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.

- 7) Uso de fontes renováveis de matéria-prima. Sempre que técnica e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não renováveis.
- 8) Evitar a formação de derivados. A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque essas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.
- 9) Catálise. Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos.
- 10) Desenho para a degradação. Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.
- 11) Análise em tempo real para a prevenção da poluição. Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.
- 12) Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes. As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

Referências bibliográficas

ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Físico-Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v.1.

BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BOHN, H. L.; MCNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. *Soil Chemistry*, 3.ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001.

BRAGA, B. et al. *Introdução à engenharia ambiental*. 2.ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRANCO, S. M. *Água: origem, uso e preservação*. São Paulo: Moderna, 1993.

BRASIL. Lei 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação. *Diário Oficial da União, Brasília, 31 ago. 1981*.

BRASIL. *Constituição da República Federativa do Brasil*. Brasília: Senado, 1988.

BRASIL. *Lei nº 9.394*, de 20 de dezembro de 1996. Estabelece as diretrizes e bases da educação nacional. *Diário Oficial da União, Brasília, 20 dez. 1996*.

BRASIL. Ministério da Educação. Secretaria da Educação Média e Tecnologia. *Parâmetros Curriculares Nacionais: Ensino Médio*. Brasília: MEC, 1998.

BRASIL. *Lei 9.795*, de 27 de abril de 1999. Dispõe sobre a Educação Ambiental, institui a Política Nacional de Educação Ambiental e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 27 abr. 1999.

BRASIL. Ministério da Educação, Secretaria de Educação Média e Tecnologia. (Semtec). *PCN + Ensino Médio: orientações educacionais complementares aos Parâmetros Curriculares Nacionais – Ciências da Natureza, Matemática e suas Tecnologias*. Brasília: MEC/Semtec, 2002.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. *Declaração de Joanesburgo sobre desenvolvimento sustentável: das nossas origens ao futuro*. Relatório Técnico. Brasília: MMA, 2002.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. *Declaração de Joanesburgo sobre Desenvolvimento Sustentável*. 2003. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/ai/_arquivos/decpol.doc>. Acesso em: 15 abr. 2011.

BRASIL. Decreto, n. 5.472, de 20 de junho de 2005. Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001. *Diário Oficial da União*, Brasília, 20 jun. 2005.

BRASIL. *Orientações Curriculares para o Ensino Médio: Ciências da Natureza, Matemática e suas Tecnologias*. Brasília: MEC/SEB, 2006.

BROWN, T. L. et al. *Química: a ciência central*. 9.ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall Brasil, 2002.

CARVALHO, A. M. P.; GIL-PEREZ, D. *Formação de professores em Ciências: tendências e inovações*. 5.ed. São Paulo: Cortez, 2001.

CHRISTANTE, L. *Uma ciência em transformação*. Unespciência, fev. 2011.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DE SOLOS DE GOIÁS (CFSG). *Recomendações de corretivos e fertilizantes para Goiás*. 5ª aproximação. Goiânia: UFG/Emgopa, 1988. (Informativo Técnico, 1).

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. *Ensaio de tratamento de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*. São Carlos: RiMa, 2002.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Fatores ambientais que afetam a precipitação úmida. *Química Nova na Escola*, n.21, maio 2005.

FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P. *Manual prático para a compostagem de biossólidos*. Londrina: UEL, 1996.

FERNANDES, P. Estabilização e higienização de biossólidos. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000.

FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E. A importância do oxigênio dissolvido em Ecossistemas aquáticos. *Química Nova na Escola*, n.22, nov. 2005.

FONTES, M. A.; SILVA, I. R. *Uma nova forma de aprender ciências*. Lisboa: Edições Asa, 2004.

GRASSI, M. T. As águas do planeta Terra. *Caderno temático de Química Nova na escola*. Edição especial, maio 2001.

HAMILTON, C. L. *Chemistry in the Environmental*. San Francisco: W. H. Erceman and Company, 1973.

HARRISON, R. M. *Principles of Environmental Chemistry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2007.

KIEHL, E. J. *Fertilizantes orgânicos*. Piracicaba: Editora Ceres, 1985.

LAGO, A. A. C. *Estocolmo, Rio, Johannesburgo*: O Brasil e as três Conferências Ambientais das Nações Unidas. Brasília: Instituto Rio Branco, 2006.

LAURENTI, A. *Qualidade da água I*. Florianópolis: Imprensa Universitária/UFSC, 1997.

LEAL, A. L. E.; MARQUES, C. A. O conhecimento químico e a questão ambiental na formação docente. *Química Nova na Escola*, n.29, 2001. p.30-33.

LEITE, M. PLoS e SciELO dão o que falar. *Folha de S.Paulo*, São Paulo, 16 nov. 2003. Caderno Mais, p.3.

LENARDAO, E. J. et al. "Green Chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*, v.26, n.1, 2003. p.123-129.

LISBÔA, J. F.; PITOMBO, L. R. M. Sobrevivência humana: um caminho para o desenvolvimento do conteúdo químico no ensino médio. *Química Nova*, n.14, nov. 2001.

LOPES, A. S.; SILVA, M. C.; GUIMARÃES GUILHERME, L. R. *Correção da acidez do solo*. São Paulo: Anda, 1991. (Boletim Técnico 1).

MACÊDO, J. A. B. *Introdução à Química Ambiental*. Juiz de Fora: Crq-mg, 2002.

MAGOSSI, L. R.; NONACELLA, P. H. *Poluição das águas*. 4.ed. São Paulo: Moderna, 1990. (Coleção Desafios)

MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry*. 8.ed. Boca Raton-FL: CRC Press LLC, 2005.

MARCONDES, M. E. R. et al. Materiais instrucionais numa perspectiva CTSA: uma análise de unidades didáticas produzidas por professores de química em formação continuada. *Investigações em Ensino de Ciências*, v.14, n.2, 2009. p.281-298.

MARQUES, M. C. N. *Saúde e meio ambiente: conhecer os riscos para a compreensão dos problemas e possibilidades de prevenção*. 2007. 35f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Biológicas) – Faculdade de Ciências da Saúde, São Paulo.

MARTINS, J. R. S.; MARQUES, R. N.; MARQUES, C. M. P. *Aspectos apontados por professores da rede pública referente à Proposta Curricular do Estado de São Paulo na prática do ensino de Química em sala de aula*. Relatório de Pesquisa. UFSCar. São Carlos, 2008.

MCBRIDE, M. B. *Environmental Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press, 1994.

PENTEADO, H. D. *Meio ambiente e formação de professores*. São Paulo: Cortez, 2001.

PRADO, A. C. S. Química verde, os desafios da Química no novo milênio. *Química Nova*, v.26, n.5, 2003. p.738-744.

PRESS, F.; SIEVER, R.; GROTZINGER, J.; JORDAN, T. H. *Para entender a Terra*. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

REBOUÇAS, A. C. *Panorama da degradação do ar, da água doce e da terra no Brasil*. São Paulo/ Rio de Janeiro: IEA/USP/Academia Brasileira de Ciências, 1997.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. *Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação*. 3.ed. São Paulo: Escrituras Editora, 2006.

RICARDO, E. C. Educação CTSA: obstáculos e possibilidades para sua implementação no contexto escolar. *Ciência & Ensino*, v.1, número especial, nov. 2007.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. *Introdução à Química Ambiental*. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

ROWELL, D. L. *Soil Science: Methods and Applications*. Londres: Longman Scientific & Technical, Harlow, 1994.

SANTOS, W. L. P.; SCHNETZLER, R. P. *Educação em Química: compromissos com a cidadania*. 3.ed. Ijuí: Ed. Ijuí, 2003.

SANTOS, W.; MÓL, G. *Química cidadã: materiais, substâncias, constituintes, química ambiental e suas implicações sociais*. 1.ed. São Paulo: Nova Geração, 2010. v.1 e 2.

SÃO PAULO (Estado). Secretária da Educação, Coordenadoria de Estudos e Normas Pedagógicas. *Proposta Curricular para o ensino de Química: 2º grau*. 3.ed. São Paulo: SE/Cenp, 1994.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria da Educação. *Proposta curricular do Estado de São Paulo*. Coord. Maria Inês Fini. São Paulo: SEE, 2008a.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria da Educação. *Proposta curricular do Estado de São Paulo: Química*. Coord. Maria Inês Fini. São Paulo: SEE, 2008b.

SIENKO, M. J.; PLANE, R. A. *Chemistry: Principles and Applications*. 5.ed. New York: Editora Mc Graw-Hill, 1976.

SIQUEIRA-BATISTA, R. et al. Nanociência e nanotecnologia como temáticas para discussão de ciência, tecnologia, sociedade e ambiente. *Ciência e Educação*, v.16, n.2, 2010. p.479-490.

SOUSA, D. M. G. et al. Métodos para determinar as necessidades de calagem em solos dos cerrados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.13, n.2, maio/ago. 1989. p.193-198

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. *Química ambiental*. 2.ed. São Paulo: Pearson Prentice, 2009.

SPOSITO, G. *The Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press, 1989.

STEVENSON, F. J. *Humus Chemistry*. New York: Wiley, 1982.

TUNDISI, J. G. *Água no século XXI: enfrentando a escassez*. São Carlos: Rima, 2003.

VANNUCCI, A. I. A relação ciência, tecnologia e sociedade no ensino de ciências. In: CARVALHO, A. M. P. (Org.). *O ensino de ciências: unindo a pesquisa e a prática*. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2004. p.77-92.

VOLKWEISS, S. J.; TEDESCO, M. J. *A calagem dos solos ácidos: prática e benefícios*. Porto Alegre: UFRGS/Fac. De Agronomia, Dep. De Solos, 1984.

WARTHA, E. J. et al. *A maresia no ensino de Química. Química Nova na Escola*, n.26, nov. 2007. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc26/v26a05.pdf>>. Acesso em: 9 set. 2013.

WHITE, R. E. *Principles and Practice of Soil Science*. 3.ed. Oxford: Blackwell Science Ltd., 1997.

WICANDER, R. MONROE, J. S. *Fundamentos de Geologia*. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

Glossário

[ref. 1] Comportamento ondulatório da matéria: comportamento proposto inicialmente pelo físico francês Louis De Broglie, em trabalho de 1924, de que partículas materiais (por exemplo, um feixe de elétrons) teriam onda associada. Essa noção foi proposta inicialmente com base na ideia de simetria existente na natureza.

[ref. 2] Dualidade partícula-onda: hipótese aventada em 1924 pelo físico francês Louis De Broglie, de que um feixe de partículas materiais de massa m e com velocidade v , como, por exemplo, um feixe de elétrons, deveria ter uma onda associada, cujo comprimento de onda λ seria dado pela relação $\lambda = h/(mv)$, onde h = constante de ação de Planck, com valor igual a $6,634 \times 10^{-34}$ J.s.

[ref. 3] Efeito fotoelétrico: retirada de elétrons de uma superfície metálica como consequência da incidência de radiação eletromagnética de frequência ν sobre a superfície. Para que a radiação incidente consiga retirar elétrons da superfície do metal, sua frequência deve ser igual, ou maior, que uma frequência mínima ν_0 . O valor de ν_0 é função e depende apenas da natureza da superfície metálica atingida pela radiação. Os resultados experimentais referentes ao efeito fotoelétrico não podem ser explicados pelos conceitos da Física Clássica, especialmente o de energia contínua. A explicação do efeito fotoelétrico só foi possível com a aplicação do conceito de quantização de Planck à radiação ele-

tromagnética. Isto foi feito em 1905 pelo físico alemão Albert Einstein, que atribuiu natureza corpuscular à radiação eletromagnética, suposta ser formada por número inteiro de “pacotes de energia luminosa”, denominados fótons.

[ref. 4] Eletronegatividade: conceito introduzido como o poder de um átomo de atrair elétrons de uma ligação química em sua direção. Há várias definições e escalas para essa grandeza.

[ref. 5] Espiral da morte do elétron: no modelo do átomo de H proposto pelo físico francês Perrin, a estabilidade do átomo foi interpretada por um modelo análogo ao da Terra-Lua. O sistema Terra-Lua deve sua estabilidade à força de atração gravitacional existente no sistema, que fornece a força necessária para que a Lua descreva um movimento circular (na realidade, levemente elíptico) ao redor da Terra. No caso do átomo de H, supôs-se que a força de atração elétrica entre a carga do próton e do elétron forneceria a energia necessária para manter o elétron se movendo com velocidade de módulo constante v , em uma órbita fechada. No entanto, como o elétron se movendo numa órbita de raio r e velocidade v está submetido a uma força e , portanto, está acelerado, a Eletrodinâmica clássica prevê que uma carga acelerada (o elétron) no campo de outra (o próton) emite energia continuamente. Assim, o elétron perderia energia constantemente, o raio de sua órbita diminuiria gradativamente, num movimento em espiral, até colidir com o núcleo, resultando na destruição do sistema. A esse comportamento do sistema deu-se o nome “espiral da morte do elétron”.

[ref. 6] Estrutura cúbica de corpo centrado: estrutura em que as entidades esféricas formadoras do retículo cristalino, todas idênticas, contém, além das 8 esferas situadas nos 8 vértices do cubo, uma unidade no centro do cubo. Nessa estrutura, a esfera presente no centro do cubo toca as duas esferas que estão em vértices opostos, ao longo de sua diagonal maior. Daí seu nome, de cubo de corpo centrado!

[ref. 7] Estrutura cúbica de face centrada: estrutura em que as entidades esféricas formadoras do retículo cristalino, todas idênticas, contém, além das 8

esferas situadas nos 8 vértices do cubo, uma unidade no centro de cada uma de suas 6 faces. A esfera que está no centro de cada face toca cada uma das 4 esferas localizadas em vértices opostos ao longo das diagonais da face. Daí seu nome, cubo de face centrada!

[ref. 8] Estrutura cúbica simples: estrutura em que as entidades esféricas formadoras do retículo cristalino, todas idênticas, ocupam os 8 vértices de um cubo, tocando-se no meio de suas arestas.

[ref. 9] Experimento de Davisson e Germer: experimento que os físicos estadunidenses Clinton Davisson e Lester Germer realizaram provando a existência de onda de comprimento de onda λ associada a um feixe de elétrons de massa m e velocidade v , cujo valor medido experimentalmente é exatamente igual ao previsto pela equação proposta por De Broglie, $\lambda = h/(mv)$.

[ref. 10] Física Clássica: parte dos conhecimentos da Física, englobando, dentre outras áreas específicas a Mecânica, a Dinâmica, a Eletricidade e o Magnetismo, a Termodinâmica, a Ótica. A assim denominada Física Clássica é baseada em princípios como: (i) relação entre causa e efeito; (ii) a invariabilidade do espaço e do tempo e; (iii) energia contínua. Esse conjunto de conhecimentos, normalmente conhecido como Física newtoniana, explica de um modo consistente os fenômenos do mundo macroscópico (nosso mundo real) – movimentos de planetas e balas de canhão, relação entre campo magnético e elétrico, princípio do funcionamento de uma montanha russa.

[ref. 11] Função de onda (Ψ): a rigor, é a solução da equação de Schrödinger, a equação que descreve o comportamento de um sistema regido pelos princípios da Mecânica Quântica. No caso da função associada a um elétron num átomo, ao seu valor quadrático Ψ^2 é atribuído um significado físico, que é o de representar a probabilidade de encontrar o elétron numa dada posição do espaço ao redor do núcleo.

[ref. 12] Hibridação de orbitais atômicos: combinação linear de orbitais atômicos provenientes de um mesmo átomo. A formação de orbitais híbridos foi proposta inicialmente dentro do contexto da Teoria de Ligação de Valência (TLV), quando esta era incapaz de explicar o número de ligações formadas por um elemento e a geometria de seus compostos, utilizando diretamente os orbitais atômicos de sua camada de valência no estado fundamental. Os principais elementos em que o conceito de hibridação precisa ser usado para discutir os compostos covalentes que formam são: carbono, silício, enxofre, oxigênio e nitrogênio. Orbitais híbridos são frequentemente usados em química orgânica para descrever as ligações nas moléculas contendo átomos de carbono tetraédricos (sp^3), trigonal (sp^2) e digonal (sp).

[ref. 13] Iupac: sigla para International Union of Pure and Applied Chemistry. Segundo informações obtidas nas publicações da Iupac, foi fundada em 1919 por químicos da indústria e da academia. Por quase oito décadas a Iupac tem sido bem-sucedida em divulgar informações químicas por todo o mundo e unindo os setores acadêmico, industrial e público da área da Química numa linguagem comum. A Iupac tem sido reconhecida há longo tempo como a autoridade mundial sobre nomenclatura química, terminologia, métodos padronizados para medidas, massas atômicas e muitos outros dados criticamente avaliados.

[ref. 14] Ligação química: diz-se que há uma ligação química entre dois átomos ou grupos de átomos no caso em que há forças atuando entre eles, de modo a levar à formação de um agregado com estabilidade suficiente que torne conveniente para o químico considerá-lo como uma "espécie molecular" independente. A principal característica de uma ligação numa molécula é a existência de uma região entre os núcleos em que há um aumento da densidade eletrônica submetida à atração simultânea pelos dois núcleos, levando à um abaixamento da energia potencial do sistema. . Não somente as ligações covalentes direcionais, características de compostos orgânicos, mas também ligações como as existentes entre cátions sódio e ânions cloreto num cristal de cloreto de sódio, ou as ligações que unem íon alumínio ($3+$) a seis moléculas de

água em solução aquosa, e mesmo ligações fracas que unem duas moléculas de O₂ em O₄ são atribuídas a ligações químicas.

[ref. 15] Mecânica Quântica (ou Física Quântica): é um conjunto de princípios científicos que explica o comportamento da matéria e suas interações com a energia na escala dos átomos e partículas subatômicas. Envolve a descrição matemática da matéria, baseada nas ideias de quantização das energias, descrição dualística partícula-onda e o princípio da incerteza de Heisenberg. O nome foi cunhado por Max Planck, com base na observação de que algumas grandezas físicas só podem ser variadas por quantidades discretas, denominada quanta, ao invés de variar continuamente ou por uma grandeza arbitrária. Como consequência da quantização da energia e do princípio da incerteza, seus resultados fogem do senso comum associado ao mundo macroscópico, onde as energias variam continuamente e a posição e velocidade podem ser determinadas simultaneamente com precisão absoluta. Outro aspecto da Mecânica Quântica que difere do senso comum associado ao mundo macroscópico é que o comportamento de partículas subatômicas ligadas num átomo é descrito em termos probabilísticos.

[ref. 16] Molécula: uma entidade eletricamente neutra que consiste de mais de um átomo. A rigor, uma molécula deve corresponder a uma depressão na superfície de energia potencial que seja suficientemente profunda para confinar pelo menos um estado vibracional da entidade.

[ref. 17] Nó angular: ponto do espaço em uma função de onda angular, no qual a intensidade da função de onda é nula, e em relação ao qual o sinal da fase da onda se inverte.

[ref. 18] Obstáculo epistemológico: Segundo Gaston Bachelard, são retardos ou perturbações que se incrustam no próprio ato de conhecer, apresentando-se como um instinto de conservação do pensamento, como uma preferência dada mais às respostas do que às perguntas e impondo-se como causas de inércia. Os principais obstáculos, detectados por Bachelard são: a “experiência

primeira do senso comum”, o “conhecimento geral” e o “substancialismo” (Japiassu; Marcondes, 2001).

[ref. 19] Orbitais híbridos: Um orbital atômico obtido pela hibridação de orbitais com diferentes números quânticos de momentos angulares (l) localizados num mesmo átomo.

[ref. 20] Orbital (atômico ou molecular): função de onda que descreve a probabilidade de encontrar um elétron ao redor do núcleo de um átomo, que depende explicitamente das coordenadas espaciais do elétron sendo descrito.

[ref. 21] Ordem de ligação: Termo que pode ter vários significados nas teorias de ligação covalente. 1. A população eletrônica na região entre os átomos A e B que formam uma molécula, às custas da densidade eletrônica na vizinhança imediata dos centros atômicos isolados. O significado mais simples de ordem de ligação, que atribui a formação da ligação química ao compartilhamento de pares eletrônicos, é o número de pares eletrônicos numa dada estrutura de Lewis que representa a molécula. 2. No presente livro, ele foi inicialmente adotado com base na ideia original da Teoria de Ligação de Valência (TLV), na qual está relacionada com o número de pares de elétrons numa estrutura de Lewis da molécula. Na Teoria do Orbital Molecular (TOM), o significado de ordem de ligação é um pouco diferente da ideia original da TLV. Como na TOM podem existir elétrons que contribuem para estabilizar (elétrons presentes em orbitais moleculares ligantes) ou desestabilizar (elétrons presentes em orbitais moleculares antiligantes) a molécula formada, a ordem de ligação é definida como sendo a média da diferença entre os elétrons presentes em cada um dos dois tipos de orbitais moleculares. A TOM considera que a interação entre os átomos estabiliza a molécula em relação aos átomos isolados que a formam sempre que sua ordem de ligação for diferente de zero, independentemente desse valor ser inteiro ou fracionário.

[ref. 22] Paradigma: o termo está sendo usado no livro com o significado dado pelo filósofo da ciência Thomas Kuhn em sua famosa obra *A estrutura das revoluções científicas*. Nesse contexto, o termo significa tudo aquilo que os

membros de uma comunidade científica partilham e aceitam e, de outra perspectiva, uma comunidade científica consiste em indivíduos que partilham um paradigma. Segundo Kuhn, as revoluções científicas ocorrem quando um paradigma aceito numa época é substituído por outro, representando o que ele denomina de “quebra de paradigma”. Um exemplo de revolução científica é quando os preceitos da Física Clássica foram substituídos pelos da Física Quântica para explicar fenômenos envolvendo o mundo atômico.

[ref. 23] Plano nodal: plano existente em uma função de onda, sobre o qual a intensidade da função de onda é nula, e em relação ao qual o sinal da fase da onda se inverte.

[ref. 24] Princípio da incerteza: publicado pelo físico alemão Werner Heisenberg em 1927, o princípio da incerteza postula que no mundo atômico (submicroscópico) é impossível determinar simultaneamente e com precisão duas grandezas físicas inter-relacionadas. No caso particular do elétron ligado ao núcleo de um átomo, como decorrência do princípio, não se pode determinar simultaneamente, e com precisão, sua posição e a velocidade. É importante destacar que isto não representa uma deficiência da capacidade do pesquisador em efetuar as medidas, mas uma propriedade inerente aos próprios sistemas submicroscópicos. O princípio postula que, no caso das determinações simultâneas da posição x e da velocidade v do elétron, com incertezas Δx e Δv , respectivamente, o produto $\Delta x \Delta v$ tem um valor mínimo igual a $h/(4\pi m)$, sendo maior que isto em todos os casos. Em decorrência dessa relação, à medida que diminui a incerteza na medida de uma grandeza, a outra aumenta, de modo que o produto $\Delta x \Delta v$ tenha pelo menos seu valor mínimo.

[ref. 25] Quantum: em Física, quantum (plural quanta) é a quantidade mínima de qualquer entidade física envolvida numa interação. Isto significa que a sua grandeza só pode assumir certos valores numéricos discretos, em vez de um valor qualquer. Uma entidade física descrita por esse comportamento é dita ser quantizada. Um exemplo de uma entidade física que é quantizada é a energia transferida por partículas elementares de matéria, como os elétrons e os

fótons. Um fóton é um quantum isolado de luz, e é denominada de “quantum luminoso”. A energia de um elétron ligado a um átomo em repouso é dito ser quantizado, o que resulta na estabilidade do átomo e, conseqüentemente, da matéria.

[ref. 26] Química Quântica: é um ramo da Química Teórica que aplica os princípios da Mecânica Quântica aos problemas da Química. Uma das aplicações mais importantes da Química Quântica está relacionada com a descrição do comportamento de átomos e moléculas em relação às suas reatividades químicas. Os cálculos envolvidos nessa área são complexos, e resultados exatos só podem ser obtidos para os sistemas mais simples. Para o caso de sistemas mais complexos, só resultados aproximados podem ser obtidos a partir de um dos métodos disponíveis. Com o aumento da capacidade de cálculo e velocidade dos computadores, o número de sistemas abordados pelos métodos aproximados tem aumentado rapidamente. Atualmente, a concordância entre as previsões teóricas e as grandezas medidas experimentalmente deu uma grande credibilidade aos seus métodos junto à comunidade química. Felizmente, para o maior caso dos sistemas químicos a aplicação dos princípios quânticos nas suas descrições não exige a compreensão e aplicação rigorosa dos princípios da Mecânica Quântica. Para a descrição dos aspectos mais importantes de sistemas químicos, na maior parte dos casos, bastam abordagens mais simples, como a abordagem orbital.

[ref. 27] Radiação eletromagnética: é uma perturbação oscilatória periódica, que se propaga inclusive no vácuo, através da oscilação em fase de campos elétricos e magnéticos perpendiculares à direção de sua direção de propagação. Atualmente, uma radiação eletromagnética pode ser descrita tanto por um comportamento ondulatório, como na descrição de fenômeno como a refração, ou como um comportamento de partículas (denominadas fótons) utilizado na explicação do efeito fotoelétrico.

[ref. 28] Relação empírica: em ciências, uma relação empírica é aquela baseada apenas na observação, em vez da teoria. Uma relação empírica requer apenas dados confirmatórios, independentemente da existência de base teóri-

ca. Algumas vezes são encontradas explicações teóricas para o que era inicialmente considerada uma relação empírica, e nesse caso a relação deixa de ser considerada empírica.

[ref. 29] Ressonância: No contexto da Química, o termo se refere à representação da estrutura eletrônica de uma entidade molecular em termos da contribuição de mais de uma estrutura. Ressonância entre diversas estruturas contribuintes significa que a função de onda total é representada pela “mistura” das funções de onda das estruturas contribuintes. O conceito tem sua base nos métodos aplicados da Mecânica Quântica que descrevem a ligação de valência. A estabilização resultante da ressonância está ligada ao conceito mecânico quântico de “energia de ressonância”.

[ref. 30] Substância química: matéria com composição constante melhor caracterizada pelas entidades que a compõem (moléculas, unidades, fórmulas, átomos). As propriedades físicas tais como densidade, índice de refração, condutividade elétrica, ponto de fusão, etc. caracterizam a substância química.

[ref. 31] Valência: atualmente, o significado atribuído ao termo pela IUPAC é o de representar o número máximo de átomos univalentes (originariamente, hidrogênio ou cloro) que pode combinar com um átomo do elemento sob consideração, ou com um fragmento, ou pelo qual um átomo desse elemento pode ser substituído. Desde sua proposição em 1852 por Frankland, ao termo foram atribuídas várias definições assemelhadas, mas não idênticas à atual.

Créditos das imagens Nota 8

- p.287, pintura, *Pierre Gassendi*, Michel Odieuvre; D'après Claude Mellan, 1750. Domínio Público. Disponível em: http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Pierre_gassendi.jpg. Acesso em 15 out. 2013.
- p.287, pintura, *Sir Isaac Newton (1643-1727)*, Autor desconhecido, 1689. Domínio Público. Disponível em: [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sir_Isaac_Newton_\(1643-1727\).jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sir_Isaac_Newton_(1643-1727).jpg). Acesso em 15 out. 2013.
- p.288, pintura, *Portrait of Robert Boyle (1627-1691)*, Johann Kerseboom, 1689-1690. Domínio Público. Disponível em: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Robert_Boyle_by_Johann_Kerseboom.jpg. Acesso em 15 out. 2013.
- p.289, figura, *Etienne-Francois Geoffroy*, L. Surugue, 1737. Domínio Público. Disponível em: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Etienne-Francois_Geoffroy.jpg. Acesso em 15 out. 2013.
- p.289, figura, *Affinity-table*, E.R. Geoffroy, 1718. Domínio Público. Disponível em: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Affinity-table.jpg>. Acesso em 15 out. 2013.
- p.290, figura, *Daltons particles*, John Dalton, 1808. Domínio Público. Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Daltons_particles.jpg. Acesso em 15 out. 2013.

- p.291, figura, *Avogadro Amedeo*, C. Sentier, 1901. Domínio Público. Disponível em: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Avogadro_Amedeo.jpg. Acesso em 15 out. 2013.
- 293, figura, *Atomi cubici di Lewis*, Gilbert Newton Lewis, s. d. Domínio Público. Disponível em: http://it.wikipedia.org/wiki/File:Atomi_cubici_di_Lewis.jpg. Acesso em 15 out. 2013.
- p.294, retrato, *Gilbert N Lewis*, Autor não informado, s. d. Licença: Fair use. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Gilbert_N_Lewis.jpg. Acesso em 15 out. 2013.
- p.294, retrato, *Irving Langmuir*, Autor desconhecido, s. d. Domínio Público. Disponível em: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Irving_Langmuir.jpg. Acesso em 15 out. 2013.
- p.295, retrato, *Max Planck*, Autor desconhecido, s. d. Domínio Público. Disponível em: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Max_planck.jpg. Acesso em 15 out. 2013.
- p.295, retrato, Niels Bohr, AB Lagrelius & Westphal, 1922. Domínio Público. Disponível em: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Niels_Bohr.jpg. Acesso em 15 out. 2013.
- p.296, foto, *London, Fritz 1928 München*, GFHund, 1928. Licença: GFDL, Creative Commons - Atribuição 3.0 Não Adaptada. Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:London,Fritz_1928_M%C3%BCnchen.jpg. Acesso em 15 out. 2013.
- p.296, foto, *Heitler, Walter 1937*, GFHund, 1937. Licença: GFDL, Creative Commons - Atribuição 3.0 Não Adaptada. Disponível em: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Heitler,Walter_1937.jpg. Acesso em 15 out. 2013.
- p.297, foto, *Lennard-jones*, Computer Laboratory, University of Cambridge, 1950. Licença: Creative Commons – Atribuição . Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Lennard-jones.jpg>. Acesso em 15 out. 2013.

- p.300, foto, *Pauling*, US-Gov., Library of Congress, 1954. Domínio Público. Disponível em: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pauling.jpg>. Acesso em 15 out. 2013.
- p.300, retrato, *Gilbert N Lewis*, Autor não informado, s. d. Licença: Fair use. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Gilbert_N_Lewis.jpg. Acesso em 15 out. 2013.
- p.325, figura, *Sem título*, Luiz Antonio Andrade de Oliveira; Camila Silveira da Silva; José Antonio Maruyama, s. d. Arquivo pessoal.
- p.326, figura, *Sem título*, Luiz Antonio Andrade de Oliveira; Camila Silveira da Silva; José Antonio Maruyama, s. d. Arquivo pessoal.
- p.326, figura, *Sem título*, Luiz Antonio Andrade de Oliveira; Camila Silveira da Silva; José Antonio Maruyama, s. d. Arquivo pessoal.
- p.327, figura, *Sem título*, Luiz Antonio Andrade de Oliveira; Camila Silveira da Silva; José Antonio Maruyama, s. d. Arquivo pessoal.
- p.327, figura, *Sem título*, Luiz Antonio Andrade de Oliveira; Camila Silveira da Silva; José Antonio Maruyama, s. d. Arquivo pessoal.
- p.328, figura, *Sem título*, Luiz Antonio Andrade de Oliveira; Camila Silveira da Silva; José Antonio Maruyama, s. d. Arquivo pessoal.
- p.328, figura, *Sem título*, Luiz Antonio Andrade de Oliveira; Camila Silveira da Silva; José Antonio Maruyama, s. d. Arquivo pessoal.
- p.329, figura, *Sem título*, Luiz Antonio Andrade de Oliveira; Camila Silveira da Silva; José Antonio Maruyama, s. d. Arquivo pessoal.
- p.329, figura, *Geometria linear*, Luiz Antonio Andrade de Oliveira; Camila Silveira da Silva; José Antonio Maruyama, s. d. Arquivo pessoal.

- p.330, figura, *Trigonal plana*, Adaptado por Marco Aurélio Casson, Núcleo de Educação a Distância da Unesp, 2013; Luiz Antonio Andrade de Oliveira; Camila Silveira da Silva; José Antonio Maruyama, s. d. Arquivo pessoal.
- p.330, figura, *Tetraédrica*, Adaptado por Marco Aurélio Casson, Núcleo de Educação a Distância da Unesp, 2013; Luiz Antonio Andrade de Oliveira; Camila Silveira da Silva; José Antonio Maruyama, s. d. Arquivo pessoal.
- p.330, figura, *Tetraedro com par isolado*, Adaptado por Marco Aurélio Casson, Núcleo de Educação a Distância da Unesp, 2013; Luiz Antonio Andrade de Oliveira; Camila Silveira da Silva; José Antonio Maruyama, s. d. Arquivo pessoal.
- p.331, figura, *Bipirâmide trigonal*, Adaptado por Marco Aurélio Casson, Núcleo de Educação a Distância da Unesp, 2013; Luiz Antonio Andrade de Oliveira; Camila Silveira da Silva; José Antonio Maruyama, s. d. Arquivo pessoal.
- p.357, figura, *Emission spectrum-H*, Merikanto; Adrignola, 2011. Domínio Público. Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Emission_spectrum-H.svg. Acesso em 16 out. 2013.
- p.358, figura, *Modelo atômico de Bohr – Sommerfeld*, Luiz Antonio de Oliveira; Camila Silveira da Silva; Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira, s. d. Arquivo pessoal.
- p.361, gráfico, *Sem título*, Luiz Antonio de Oliveira; Camila Silveira da Silva; Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira, s. d. Arquivo pessoal.
- p.362, gráfico, *Sem título*, Luiz Antonio de Oliveira; Camila Silveira da Silva; Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira, s. d. Arquivo pessoal.
- p.366, figura, *Representação do diagrama de contorno do orbital 1s*, Luiz Antonio de Oliveira; Camila Silveira da Silva; Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira, s. d. Arquivo pessoal.

- p.369, figura, *Sem título*, Luiz Antonio de Oliveira; Camila Silveira da Silva; Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira, s. d. Arquivo pessoal.
- p.370, figura, *Sem título*, Luiz Antonio de Oliveira; Camila Silveira da Silva; Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira, s. d. Arquivo pessoal.
- p.374, figura, *Sem título*, Luiz Antonio de Oliveira; Camila Silveira da Silva; Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira, s. d. Arquivo pessoal.
- p.399, figura, *Sp3-Orbital*, Sven, 2006. Licença: [GFDL, Creative Commons - Atribuição - Partilha nos mesmos termos 3.0 Não Adaptada](#). Disponível em: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sp3-Orbital.svg>. Acesso em 15 out. 2013.
- p.408, figura, *Ammonia-dimensions-from-Greenwood&Earnshaw-2D*, Ben Mills, 2009. Domínio Público. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ammonia-dimensions-from-Greenwood%26Earnshaw-2D.png>. Acesso em 15 out. 2013.
- p.410, figura, *Ammonia-3D-balls-A*, Ben Mills, 2008. Domínio Público. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Ammonia-3D-balls-A.png>. Acesso em 15 out. 2013.
- p.414, figura, *Diamond and graphite2*, Itub; Materialschemist, 2009. Licença: [GFDL, Creative Commons - Atribuição - Partilha nos mesmos termos 3.0 Não Adaptada](#). Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diamond_and_graphite2.jpg. Acesso em 15 out. 2013.
- p.449, figura, *Empacotamento denso de esferas iguais num plano, representado através do corte das esferas (círculos)*, Luiz Antonio de Oliveira; Camila Silveira da Silva; Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira, s. d. Arquivo pessoal.
- p.450, figura, *Empacotamento denso de esferas contidas em dois planos*, Luiz Antonio de Oliveira; Camila Silveira da Silva; Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira, s. d. Arquivo pessoal.

- p.451, figura, *Empacotamento denso de três planos de esferas 1*, Marco Aurélio Casson; Núcleo de Educação a Distância da Unesp, 2013.
- p.452, figura, *Empacotamento denso de três planos de esferas 2*, Marco Aurélio Casson; Núcleo de Educação a Distância da Unesp, 2013.
- p.453, figura, *Empacotamento hexagonal denso*, Marco Aurélio Casson; Núcleo de Educação a Distância da Unesp, 2013.
- p.453, figura, *Empacotamento cúbico denso*, Marco Aurélio Casson; Núcleo de Educação a Distância da Unesp, 2013.
- p.454, figura, *Cubo de corpo centrado*, Marco Aurélio Casson; Núcleo de Educação a Distância da Unesp, 2013.
- p.454, figura, *Cubo simples*, Marco Aurélio Casson; Núcleo de Educação a Distância da Unesp, 2013.
- p.469, figura, *NaCl polyhedra*, Solid State, 2008. Domínio Público. Disponível em: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:NaCl_polyhedra.png. Acesso em 15 out. 2013.
- p.470, figura, *Sodium-chloride-3D-ionic*, Benjah-bmm27, s. d. Domínio Público. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Sodium-chloride-3D-ionic.png>. Acesso em 15 out. 2013.
- p.481, foto, *Johannes Diderik van der Waals*, Autor desconhecido, antes de 1923. Domínio Público. Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Johannes_Diderik_van_der_Waals.jpg. Acesso em 15 out. 2013.
- p.483, figura, *Representação da formação de um dipolo instantâneo num átomo de gás nobre, em decorrência da flutuação da distribuição da nuvem eletrônica*, Luiz Antonio de Oliveira; Camila Silveira da Silva; Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira, s. d. Arquivo pessoal.

- p.484, figura, *Representação de um processo de formação de um dipolo induzido num átomo de gás nobre vizinho a um dipolo instantâneo formado anteriormente*, Luiz Antonio de Oliveira; Camila Silveira da Silva; Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira, s. d. Arquivo pessoal.
- p.493, figura, *3D model hydrogen bonds in water*, Qwerter, traduzido por Michal Mañas, 2007. Licença: [GFDL, Creative Commons - Atribuição - Partilha nos mesmos termos 3.0 Não Adaptada](#). Disponível em: http://en.m.wikipedia.org/wiki/File:3D_model_hydrogen_bonds_in_water.jpg. Acesso em 15 out. 2013.
- p.493, figura, *Hex ice*, Materialscentist; NIMSooffice, 2009. Domínio Público. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Hex_ice.GIF. Acesso em 15 out. 2013.
- p.494, DNA chemical structure, Madeleine, 2013. Licença: [Creative Commons - Atribuição - Partilha nos mesmos termos 3.0 Não Adaptada](#). Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/File:DNA_chemical_structure.svg. Acesso em 15 out. 2013.
- p.517, figura, *Reação de oxirredução entre o Magnésio e o oxigênio*, Ana Maria Pires; Sylvania Lanfredi; Mauricio Cesar Palmieri, 2011. Arquivo pessoal.
- p.518, figura, *Semi-reações de oxidação e redução para a reação do magnésio com o oxigênio*, Ana Maria Pires; Sylvania Lanfredi; Mauricio Cesar Palmieri, 2011. Arquivo pessoal.
- p.520, figura, *Esquema básico de uma célula voltaica*, Ana Maria Pires; Sylvania Lanfredi; Mauricio Cesar Palmieri, 2011. Arquivo pessoal.
- p.522, figura, *Esquema representativo de uma célula galvânica de Zn e Cu*, Ana Maria Pires; Sylvania Lanfredi; Mauricio Cesar Palmieri, 2011. Arquivo pessoal.

- p.524, figura, *Desenho esquemático de um eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH), o qual é utilizado como eletrodo de referência. (a) Um EPH é constituído de um eletrodo de Pt em contato com $H_2(g)$ a 1 atm de pressão e solução ácida com $[H^+] = 1 \text{ mol/L}$. (b) Representação molecular dos processos que ocorrem no EPH*, Ana Maria Pires; Silvania Lanfredi; Mauricio Cesar Palmieri, 2011. Arquivo pessoal.
- p.525, figura, *Célula voltaica para medida do potencial-padrão de redução do eletrodo de zinco utilizando um EPH*, Ana Maria Pires; Silvania Lanfredi; Mauricio Cesar Palmieri, 2011. Arquivo pessoal.
- p.529, figura, *Os potenciais-padrão de redução, Ered, listados na Tabela 1, estão diretamente relacionados ao comportamento oxidante ou redutor de substâncias. Assim, espécies do lado esquerdo das semi-reações podem atuar como agentes oxidantes, e as que estão à direita, agentes redutores*, Ana Maria Pires; Silvania Lanfredi; Mauricio Cesar Palmieri, 2011. Arquivo pessoal.
- p.533, figura, *Pilha de concentração baseada na reação de célula do $Ni^{2+}-Ni$. Em (a) as concentrações $Ni^{2+}(aq)$ nos dois compartimentos são diferentes, e a pilha gera uma corrente elétrica. A pilha funciona até que as concentrações de $Ni^{2+}(aq)$ nos dois compartimentos tornam-se iguais, (b) no ponto no qual a pilha atinge o equilíbrio e está “descarregada”*, Ana Maria Pires; Silvania Lanfredi; Mauricio Cesar Palmieri, 2011. Arquivo pessoal.
- p.536, figura, *Sem título*, Digitalart, 2011. Uso autorizado. Disponível em: http://www.freedigitalphotos.net/images/Other_Objects_g271-Battery_p45249.html. Acesso em: 16 out. 2013.
- p.536, figura, *Sem título*, Brown, Theodore L.; LeMay, H. Eugene; Bursten, Bruce E.; Burdge, Julia R., 2005. Uso autorizado. Disponível em: Química: a ciência central, 9ª ed., Pearson.

- p.538, figura, *Desenho esquemático mostrando o corte de uma parte de bateria automotiva de chumbo e ácido de 12 V. Cada par anodo/catodo de eletrodos produz um potencial de 2 V. Seis pares de eletrodos estão conectados em série, produzindo a voltagem necessária da bateria*, Brown, Theodore L.; LeMay, H. Eugene; Bursten, Bruce E.; Burdge, Julia R., 2005. Uso autorizado. Disponível em: Química: a ciência central, 9ª ed., Pearson.
- p.539, figura, *Esquema onde pode ser observado corte de uma bateria alcalina em miniatura*, Brown, Theodore L.; LeMay, H. Eugene; Bursten, Bruce E.; Burdge, Julia R., 2005. Uso autorizado. Disponível em: Química: a ciência central, 9ª ed., Pearson.
- p. 542, figura, *Sem título*, Digitalart, 2011. Uso autorizado. Disponível em: http://www.freedigitalphotos.net/images/Environmental_Concep_g389-Battery_p41788.html. Acesso em 16 out. 2013.

- p.547, figura, *Representação da célula eletrolítica na eletrólise ígnea do NaCl*, Ana Maria Pires; Silvania Lanfredi; Mauricio Cesar Palmieri, 2011. Arquivo pessoal.
- p.549, figura, *Ordem de descarga dos ânions e cátions*, Brown, Theodore L.; LeMay, H. Eugene; Bursten, Bruce E.; Burdige, Julia R., 2005. Uso autorizado. Química: a ciência central, 9ª ed., Pearson.
- p.550, figura, *Representação da célula eletrolítica em um processo de eletrólise em solução aquosa*, Brown, Theodore L.; LeMay, H. Eugene; Bursten, Bruce E.; Burdige, Julia R., 2005. Uso autorizado. Química: a ciência central, 9ª ed., Pearson.
- p.553, figura, *Eletrodos de cobre em solução de CuSO_4* , Ana Maria Pires; Silvania Lanfredi; Mauricio Cesar Palmieri, 2011. Arquivo pessoal.
- p.554, figura, *Corrosão do Cobre impuro*, Ana Maria Pires; Silvania Lanfredi; Mauricio Cesar Palmieri, 2011. Arquivo pessoal.
- p.555, figura, *Eletrodo ativo de níquel em solução de NiSO_4* , Brown, Theodore L.; LeMay, H. Eugene; Bursten, Bruce E.; Burdige, Julia R., 2005. Uso autorizado. Química: a ciência central, 9ª ed., Pearson.
- p.557, figura, *PIC3078*, Chelle, 2006. Uso autorizado. Disponível em: <http://www.morguefile.com/archive/display/135066>. Acesso em: 16 out. 2013.
- p.560, figura, *Ele ígnea*, Professor Paulo Cesar, 2012. Domínio Público. Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Ele_ignea.gif. Acesso em: 16 out. 2013.
- p.564, figura, *Processo de corrosão do ferro*, Brown, Theodore L.; LeMay, H. Eugene; Bursten, Bruce E.; Burdige, Julia R., 2005. Uso autorizado. Química: a ciência central, 9ª ed., Pearson.

- p.565, figura, *Galvanização do Ferro*, Brown, Theodore L.; LeMay, H. Eugene; Bursten, Bruce E.; Burdge, Julia R., 2005. Uso autorizado. Química: a ciência central, 9ª ed., Pearson.
- p.567, figura, *Esquema da proteção sacrificial de tubulações*, Brown, Theodore L.; LeMay, H. Eugene; Bursten, Bruce E.; Burdge, Julia R., 2005. Uso autorizado. Química: a ciência central, 9ª ed., Pearson.
- p.576, figura, *Diagrama resumido das áreas da Química Ambiental*, Rosebelly Nunes Marques; Iêda Aparecida Pastre, 2011. Arquivo pessoal.
- p.590, foto, *Pollution - Damaged by acid rain*, Nino Barbieri, 2005. Licença: [GFDL, Creative Commons - Atribuição - Partilha nos mesmos termos 3.0 Não Adaptada](#). Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Pollution_-_Damaged_by_acid_rain.jpg. Acesso em: 17 out. 2013.
- p.590, foto, *Waldschaeden Erzgebirge 3*, bdk, 1998. Licença: [GFDL, Creative Commons - Atribuição - Partilha nos mesmos termos 3.0 Não Adaptada](#). Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Waldschaeden_Erzgebirge_3.jpg. Acesso em: 17 out. 2013.
- p.591, figura, *Variação da temperatura em função da altitude na atmosfera*, Brown, Theodore L.; LeMay, H. Eugene; Bursten, Bruce E.; Burdge, Julia R., 2005. Uso autorizado. Química: a ciência central, 9ª ed., Pearson.
- p.604, figura, *3D model hydrogen bonds in water*, snek 01; traduzido por Michal Mañas, 2007. Licença: [GFDL, Creative Commons - Atribuição - Partilha nos mesmos termos 3.0 Não Adaptada](#). Disponível em: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:3D_model_hydrogen_bonds_in_water.jpg. Acesso em: 17 out. 2013.

- p.608, figura, *Wasserstoffbrückenbindungen-Wasser*, Adaptado por André Ribeiro Buika; Núcleo de Educação a Distância da Unesp, 2013, Chris; Raimund Apfelbach, 2010. Disponível em: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wasserstoffbr%C3%BCckenbindungen-Wasser.svg>. Acesso em: 17 out. 2013.
- p.611, figura, *Diagrama de fases da água*, André Ribeiro Buika; Núcleo de Educação a Distância da Unesp, 2013.
- p.648, figura, *Soil profile*, US Department of Agriculture, s. d. Disponível em: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Soil_profile.png. Acesso em 17 out. 2013.
- p.716, figura, *Ley de Henry*, Fotoimagenes.org, s. d. Licença: [Creative Commons - Atribuição – Não comercial – Sem derivados 3.0 Não adaptada](#). Disponível em: <http://www.fotosimagenes.org/ley-de-henry>. Acesso em: 17 out. 2013.
- p.717, figura, *SolubilityVsTemperature*, Walkerma, 2006. Domínio Público. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:SolubilityVsTemperature.png>. Acesso em: 17 out. 2013.
- p.718, figura, *Solubilidad de gases*, Brown, Theodore L.; LeMay, H. Eugene; Bursten, Bruce E.; Burdge, Julia R., 2005. Uso autorizado. Química: a ciência central, 9ª ed., Pearson.

Notas Acessíveis.

Parte 6 (Notas 6 e 7)

Nota 6.

Para mais informações sobre esse assunto, os interessados um artigo disponível na revista *Química Nova* (Queiroz; Batista, 1999).

[<voltar para o texto>](#)

Nota 7.

Sobre essa questão, sugerimos a leitura de “Ligação química: abordagem clássica ou quântica” (Toma, 1997).

[<voltar para o texto>](#)

Créditos das imagens

Nota 8.

Os créditos das imagens foram elaborados a partir da consulta e observação ao que consta na [Lei n. 9.610](#), de 19 de fevereiro de 1998, LDA ou Lei dos Direitos Autorais, [Manual de Propriedade Intelectual da Unesp](#), GNU Free Documentation License (GNU FDL ou [GFDL](#)) e [Creative Commons](#) licences.

[<voltar para o texto>](#)