

Aula 7 –

A Química dos Não-Metais: Oxigênio, Nitrogênio, Enxofre e Fósforo

	↓	↓	
14	15	16	17
C	N	O	F
Si	P	S	Cl
Ge	As	Se	Br
Sn	Sb	Te	I
Pb	Bi	Po	At
IV	V	VI	VII

Enxofre



Sulfur Photo from MII, courtesy of the Smithsonian Institution

Fósforo vermelho



Copyright © 2011 Theodore W. Gray

Importância da Química dos Grupos 15 e 16:

Os principais produtos inorgânicos de uso industrial são:

amônia, nitrogênio, hidróxido de sódio, ácido sulfúrico, ácido nítrico,
ácido fosfórico

Esses produtos envolvem vários segmentos da indústria química: fertilizantes, polímeros, cloro-álcali, ácidos, petróleo, papel e celulose, etc.

E movimentam grandes volumes de recursos financeiros.

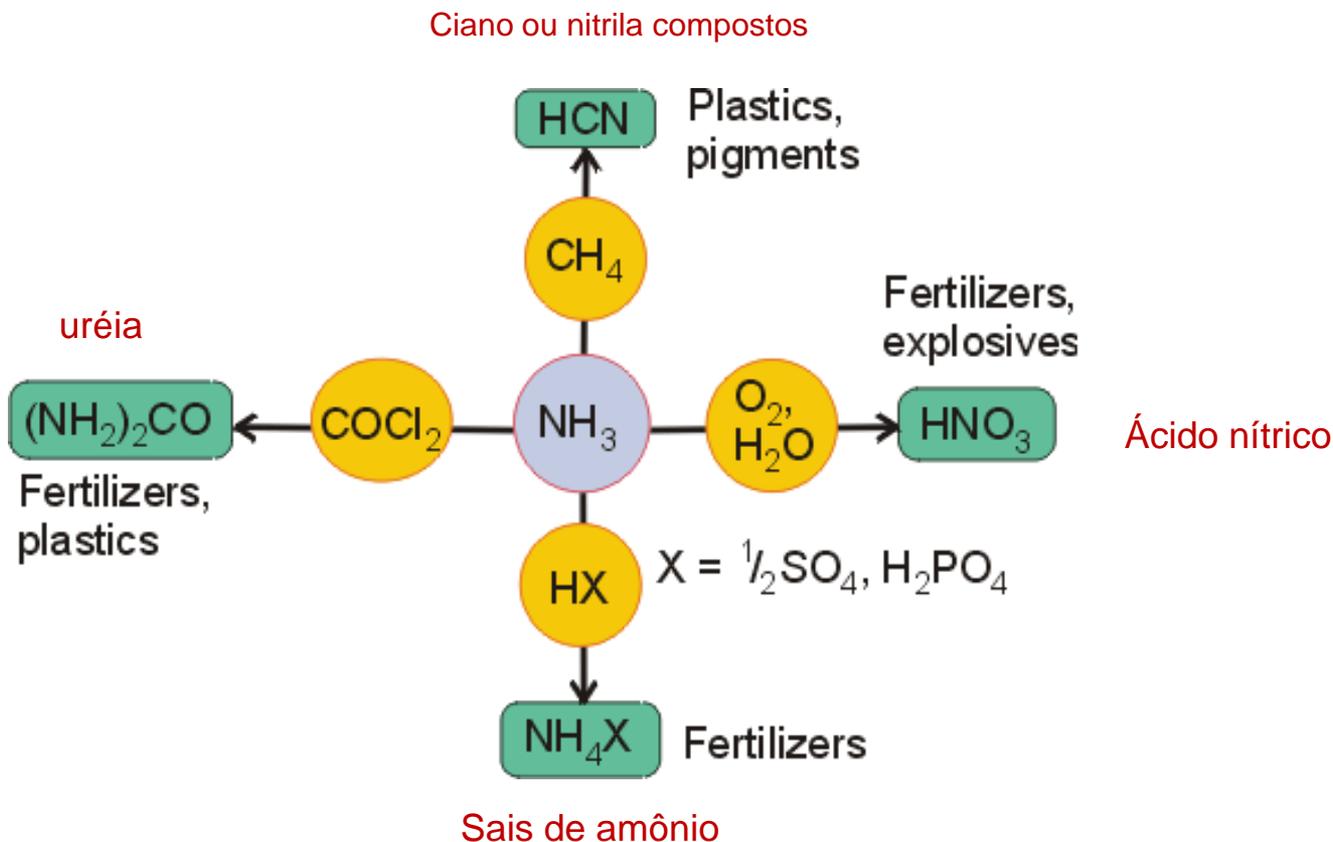
Dados da ABIQUIM:

Em 2012 a indústria de Fertilizantes (11,2% do faturamento da indústria brasileira) faturou cerca de 17 bilhões de dólares.

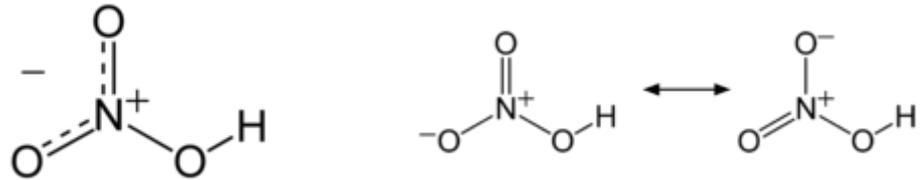
Usos da Amônia

A amônia é obtida do nitrogênio do ar e de hidrogênio do petróleo, pelo [processo de Haber-Bosch](#), que “fixa” o nitrogênio.

A partir da amônia muitos produtos podem ser obtidos:



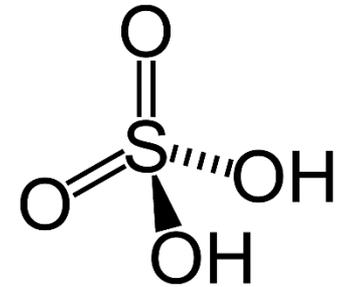
Ácido Nítrico (HNO₃)



80% da produção é consumida pela indústria de **fertilizantes**

20% usado para produção de caprolactama (**poliamida 6**) e ácido adípico (**poliamida 6.6**), nitrobenzeno e dinitro-tolueno (**poliuretano**).

Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) é matéria-prima usada em uma grande variedade de processos industriais e operações de manufaturação.

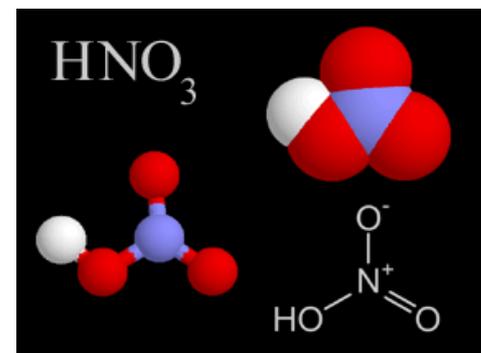
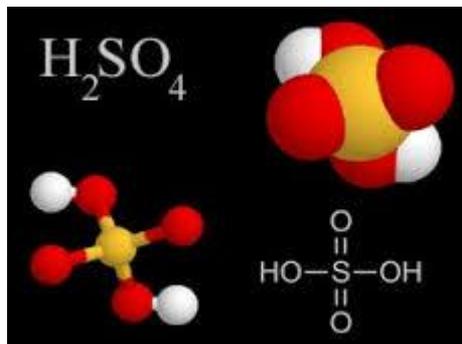


Quase **70 %** do ácido sulfúrico produzido é usado na produção de fertilizantes fosfáticos.

Outros usos incluem: percolação de cobre, produção de pigmento inorgânico, refinação de petróleo, produção de papel, e produção industrial de produtos orgânicos.

Conteúdo

1. Elementos dos Grupos 15 e 16
2. Principais compostos com interesse industrial – Grupo 15
3. Amônia, Ácido Nítrico
4. Óxidos de fósforo, Ácido fosfórico
5. Principais compostos com interesse industrial – Grupo 16
6. Peróxido de hidrogênio, Ácido sulfúrico



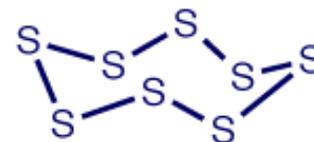
Contrariamente aos halogênios, *oxigênio*, *enxofre*, *nitrogênio* e *fósforo* podem ocorrer na natureza sob a forma elementar:

Oxigênio: O₂ e O₃ na atmosfera;

Enxofre: S₈, (todas ligações simples, formando cadeias

Nitrogênio: N₂ N ≡ N

Fósforo: P₄, Pn O=O



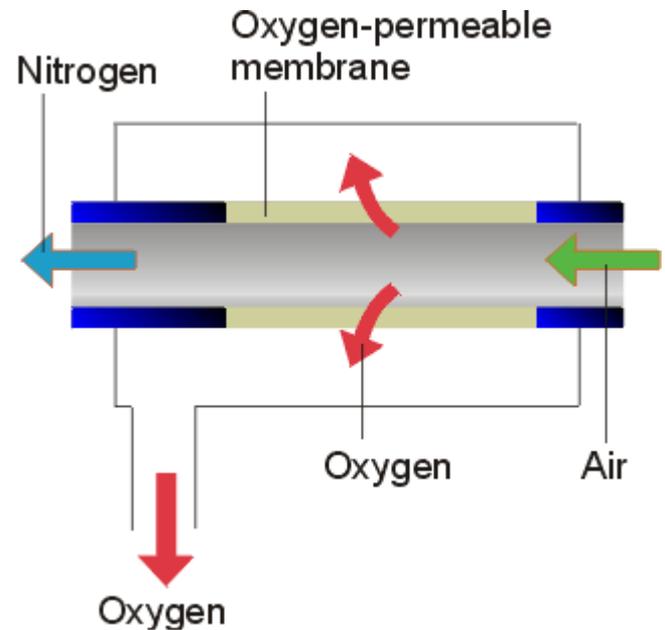
Ligação	O-O	O=O	S-S	S=S	N ≡ N	P-P
ΔH° _{dissociação} / kJ mol ⁻¹	142	498	226	360	945	489
a 25°C	H-O		H-S		H-N	H-P
	428		344		339	297

Obs.: Essas energias foram calculadas considerando moléculas diatômicas.

O **grupo 15** corresponde à chamada família do nitrogênio, N_2
fósforo, P_4
arsênio, As
antimônio, Sb
bismuto, Bi

O **nitrogênio** é gasoso e é obtido industrialmente por destilação do ar líquido. O ar é liquefeito e então destilado. A separação do oxigênio também pode ser feita através de membranas mais permeáveis ao O_2 que ao N_2 , à temperatura ambiente, em laboratório. Os demais elementos são sólidos, nas condições normais.

14	15	16	17
C	N	O	F
Si	P	S	Cl
Ge	As	Se	Br
Sn	Sb	Te	I
Pb	Bi	Po	At
IV	V	VI	VII



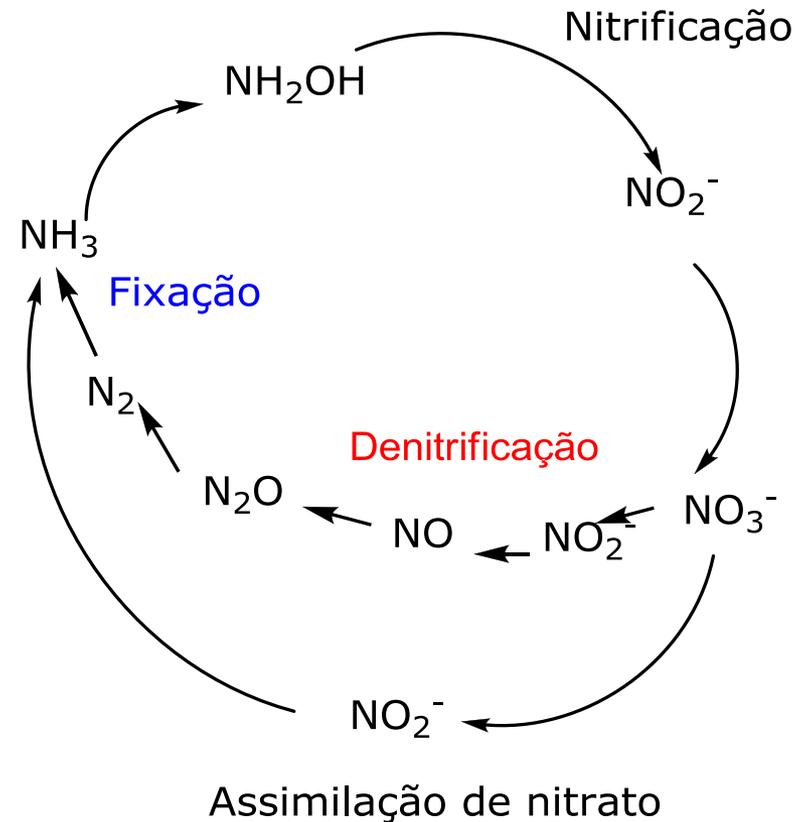
O **nitrogênio** é essencial para a produção industrial de **amônia** e de **ácido nítrico**. É um elemento essencial à vida; a maioria das moléculas em sistemas biológicos contêm N, incluindo: proteínas, ácidos nucleicos, clorofila, enzimas e vitaminas, etc.

O principal reservatório de nitrogênio na Natureza é o contido no ar.

Ciclo do Nitrogênio

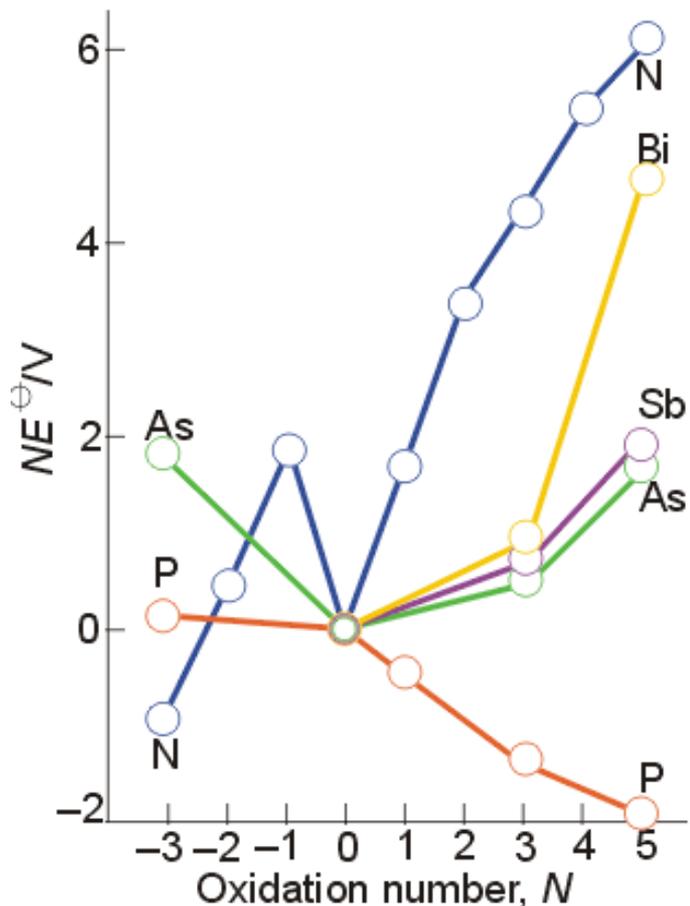
Este ciclo envolve compostos com diferentes estados de oxidação e, portanto, envolve várias reações de **transferências de elétrons**, catalisadas por diferentes enzimas.

Estas reações têm também **interesse industrial**, sendo a etapa de **fixação do nitrogênio** a mais difícil.



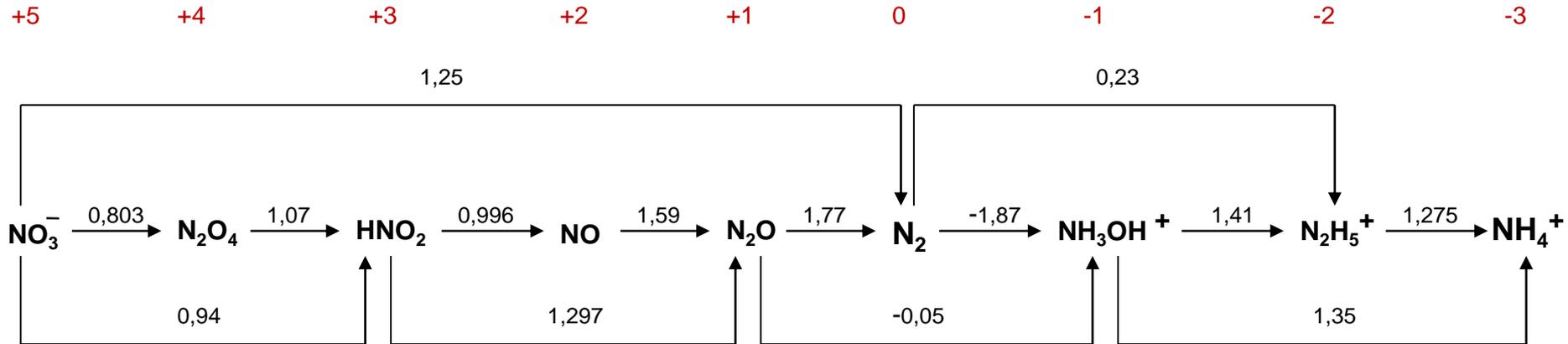
Todos os elementos deste grupo 15 exibem uma grande variedade de estados de oxidação e formam compostos complexos com oxigênio.

Diagrama de Frost



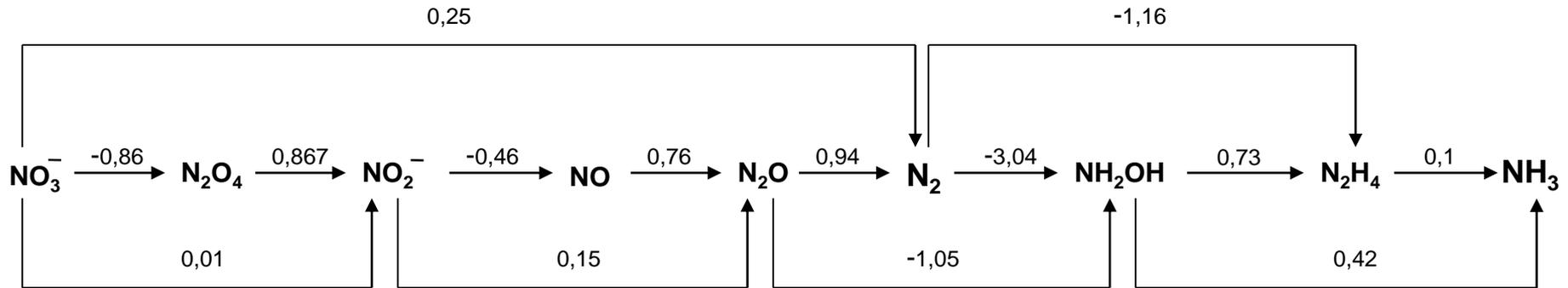
Elemento	No. Oxidação	Composto
N	-3	NH ₃
	-2	N ₂ H ₄
	0	N ₂
	+1	N ₂ O
	+2	NO
N	+3	HNO ₂
	+5	HNO ₃
P	-3	PH ₃
	0	P ₄
P	+3	P ₄ O ₆ , H ₃ PO ₃
	+5	P ₄ O ₁₀ , H ₃ PO ₄
As	-3	AsH ₃
	0	As
As	+3	H ₃ AsO ₃
	+5	H ₃ AsO ₄

Meio ácido

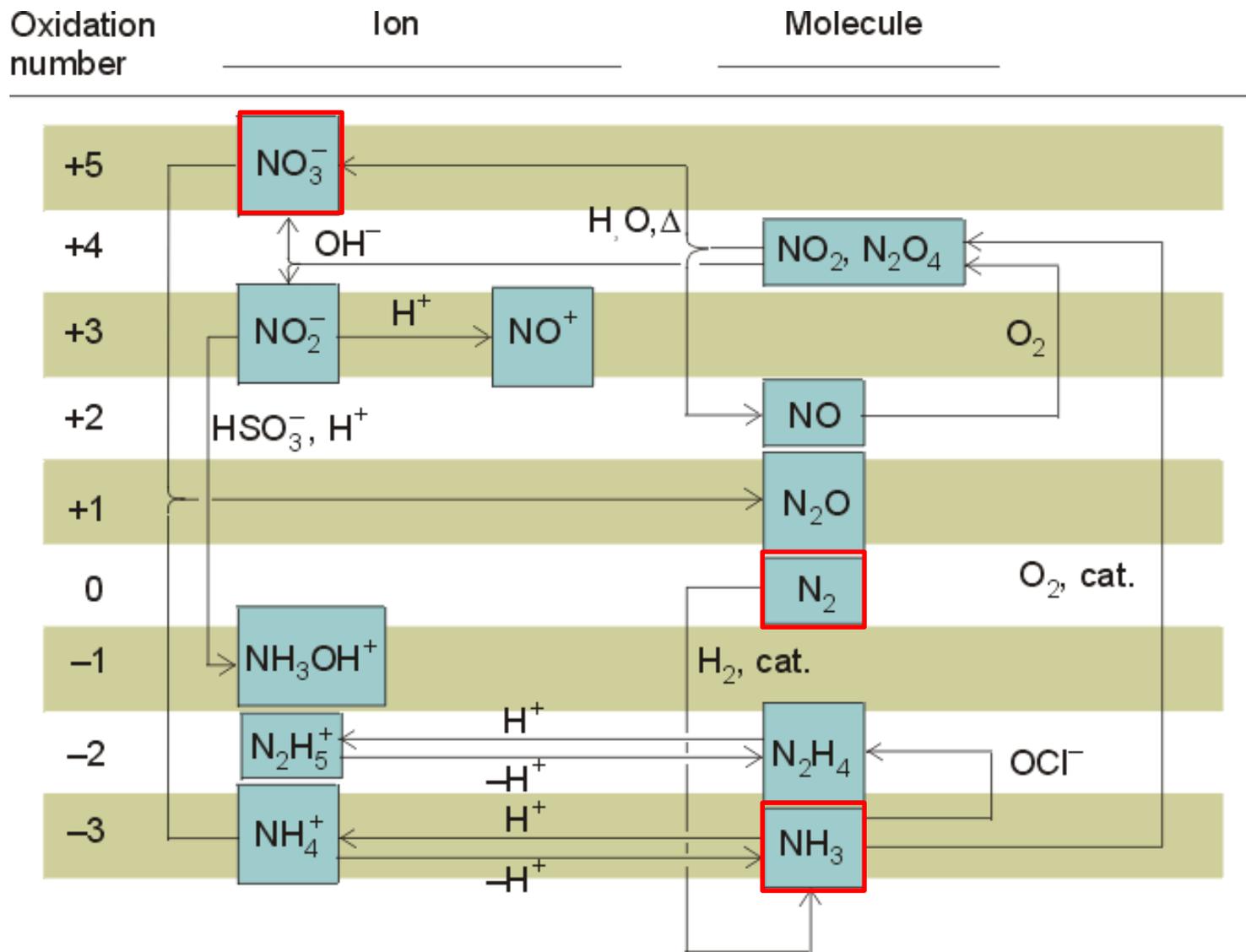


Diagramas de Latimer

Meio básico



Interconversões das espécies de nitrogênio mais importantes:



Usos da Amônia:

Fertilizantes - produção de sulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, fosfato de amônio, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, nitrato de amônio, NH_4NO_3 , uréia, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

Síntese de: ácido nítrico, HNO_3 , usado na manufatura de explosivos, como TNT (2,4,6-trinitrotolueno), nitroglicerina que também é usada como vasodilatador (uma substância que dilata vasos sanguíneos) e PETN (nitrato de pentaeritritol).

hidrogeno-carbonato de sódio (ou bicarbonato de sódio), NaHCO_3

carbonato de sódio, Na_2CO_3

Ácido cianídrico, HCN

hidrazina, N_2H_4 (usada na propulsão de foguetes)

Explosivos: nitrato de amônio, NH_4NO_3

Fibras e plásticos: nylon, $-\text{[(CH}_2\text{)}_4\text{-CO-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-CO]}-$, e outras poliamidas

Refrigeração: usada para fazer gelo, refrigeração em larga escala em fábricas, unidades de ar condicionado em prédios e fábricas.

Mineração e Metalurgia: usada na obtenção de aço, usada na extração de zinco e níquel.

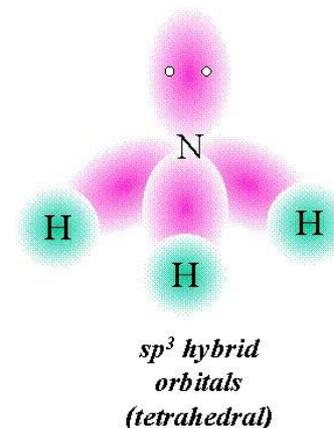
Limpeza: em solução, é usada como agente limpante (“cloudy ammonia”)

A **amônia** é fabricada pelo **Processo Haber** e usada na fabricação de fertilizantes e de vários produtos químicos importantes industrialmente.

NH₃ é um gás incolor, de odor pungente, que pode ser tóxico em níveis elevados de exposição. É produzida em larga escala em todo o mundo.



A 500°C e 200 atm, embora o rendimento da reação seja de apenas **20%**, o equilíbrio é alcançado **em menos de 1 minuto**.



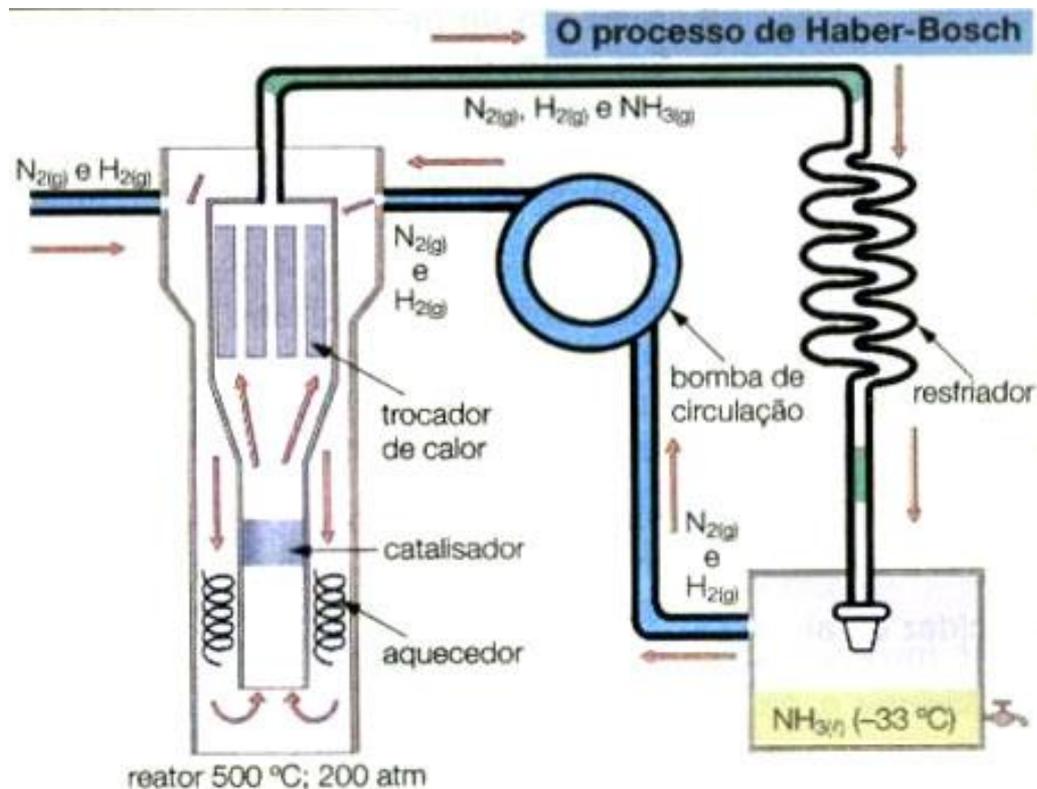
Em solução aquosa, forma íons amônio e hidroxila (hidróxido de amônio):



Produção de Amônia – Processo Haber

Fritz Haber (1868-1934)

William Carl Bosch (1874-1940)



Temperatura: 400 a 600 °C

Pressão: 140 a 340 atm

Catalisador: FeO com pequenas impurezas de AlO, MgO, CaO e K₂O

Produção de Amônia – Processo Haber

calor, pressão, catalisador



A reação entre os gases nitrogênio e hidrogênio para produzir gás amônia é uma [reação de equilíbrio exotérmica](#), liberando 92.4 kJ/mol de energia, a 298K (25°C).

O [hidrogênio](#) para a síntese da amônia provém do processo gás d'água que envolve borbulhamento de vapor através de [carvão coque incandescente](#), resultando na separação do hidrogênio de oxigênio.

O [nitrogênio](#) provém da destilação de ar líquido, após resfriamento e compressão.

Mais recentemente, o [hidrogênio](#) é obtido pela reforma de frações leves do petróleo ou a partir de gás natural (metano, CH₄) pela [ação de vapor d'água](#):



O vapor d'água é usado para reagir com cerca de 45% do metano (CH₄); o restante [reage com ar](#):

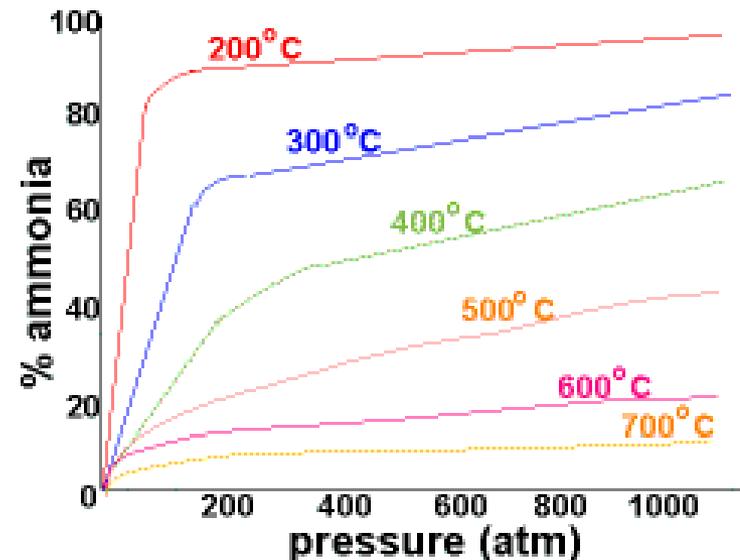




Esta é uma reação de equilíbrio, para a qual a constante é dada pela expressão:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

Temperatura, °C	K_{eq}
25	6.4×10^2
200	4.4×10^{-1}
300	4.3×10^{-3}
400	1.6×10^{-4}
500	1.5×10^{-5}



A 500°C e 200 atm, embora o rendimento da reação seja de apenas 20%, o equilíbrio é alcançado em menos de 1 minuto.

Temperatura: 400 a 600 °C

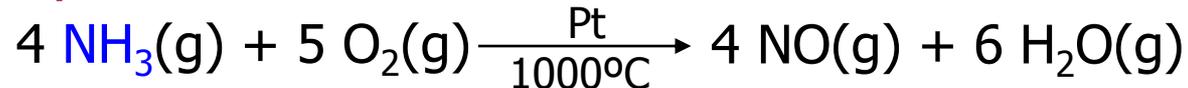
Pressão: 140 a 340 atm

Catalisador: FeO com pequenas impurezas de AlO, MgO, CaO e K₂O

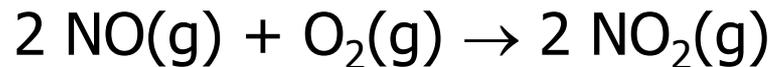
ÁCIDO NÍTRICO

- oxidação controlada da amônia sobre catalisador de platina (**Processo Ostwald**)

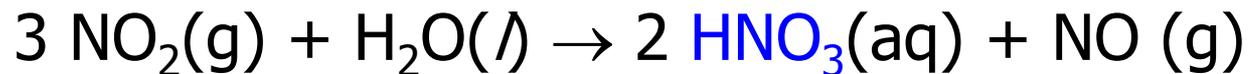
Etapa 1



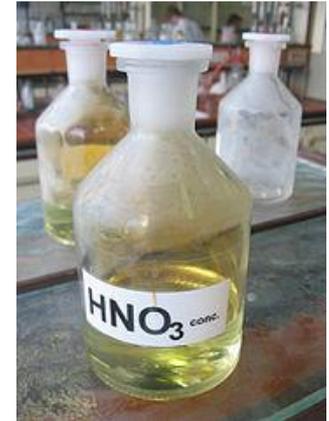
Etapa 2



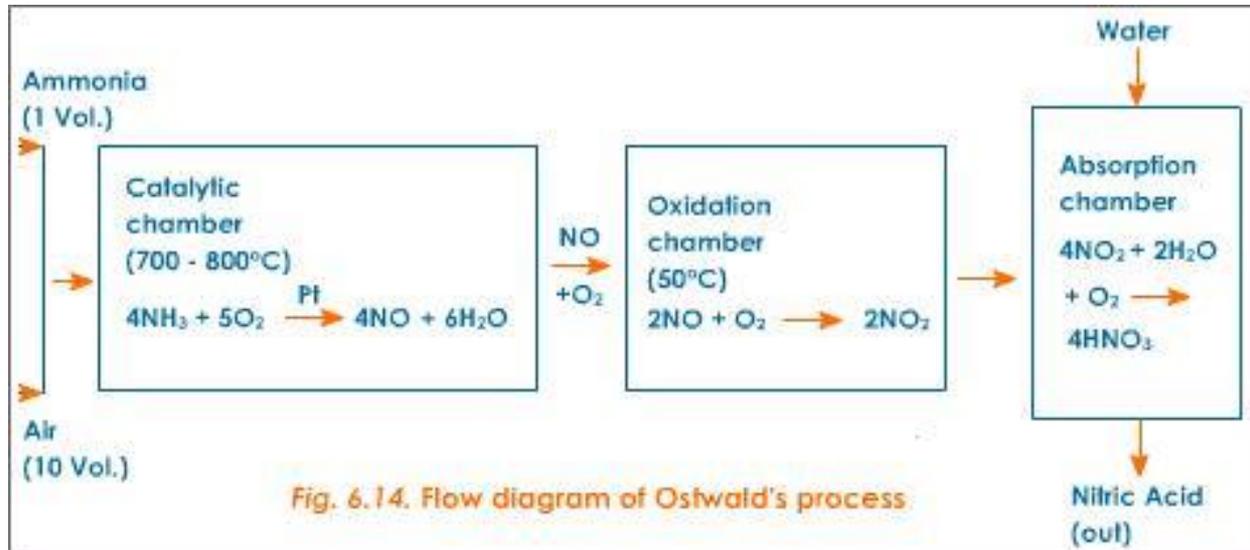
Etapa 3



Reação de desproporcionamento



Processo Ostwald



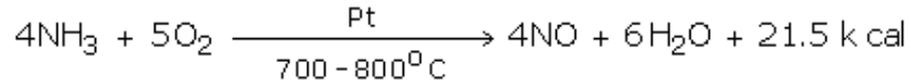
80% da produção é consumida pela indústria de fertilizantes
20% - para produção de caprolactama (poliamida 6) e ácido adípico (poliamida 6.6), nitrobenzeno e dinitro-tolueno (poliuretano).

Produção industrial de Ácido Nítrico

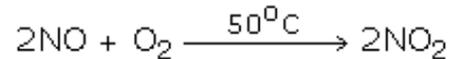
A partir da amônia obtém-se os **óxidos de nitrogênio**, que vão formar o ácido nítrico:

Reações

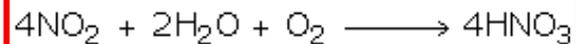
1) Oxidação catalítica de **amônia** para formar **óxido nítrico**



2) Oxidação do óxido nítrico a **dióxido de nitrogênio**



3) Absorção de dióxido de nitrogênio em água, formando **ácido nítrico**



Catalisador

Platina (para promover a oxidação de amônia, **NH₃**)

Temperatura

700° - 800°C

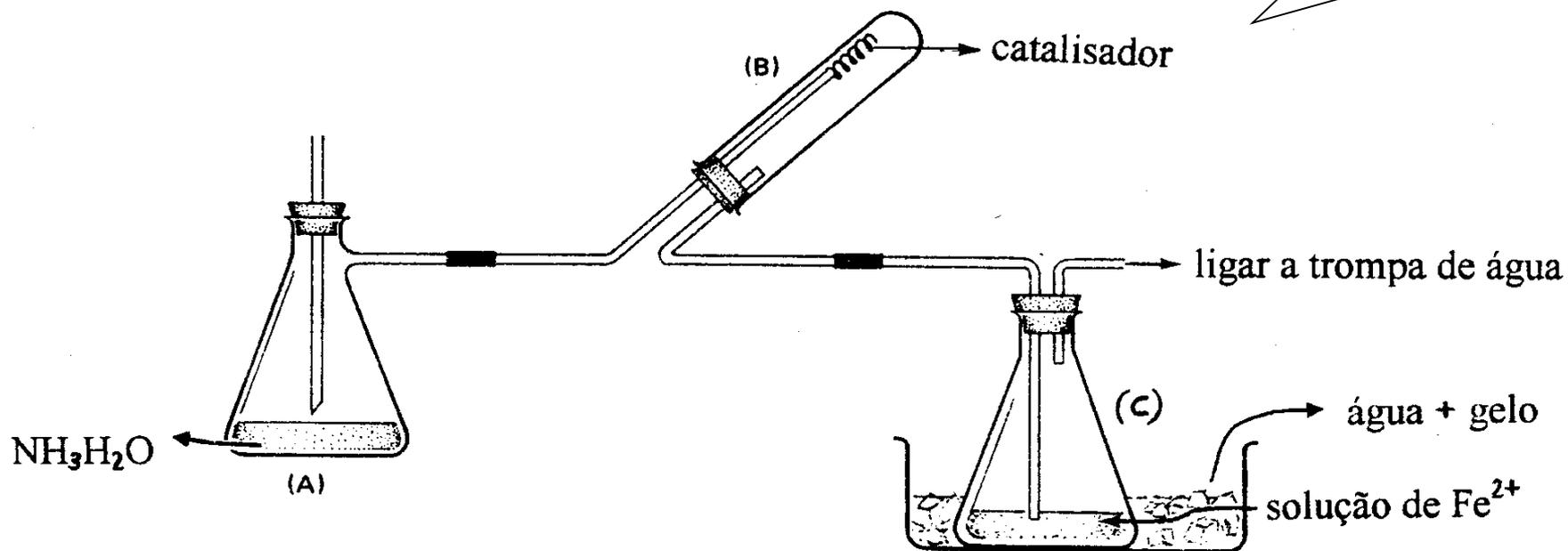
ÁCIDO NÍTRICO

- oxidação controlada da amônia sobre catalisador de platina (Processo Ostwald)

No laboratório:

Reação entre NH_3 e O_2 do ar

N_2 ou NO
?



Oxidação catalisada da amônia

Na indústria:

Catalisador = tela de Pt/Rh

Condições = 5 atm e 850°C.

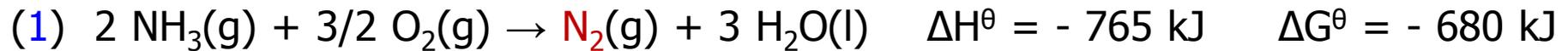


O NO formado é depois oxidado a NO_2 , que é então absorvido em H_2O , dando HNO_3 e NO, o qual é reaproveitado/reciclado.

Oxidação catalisada da amônia

Qual o produto da reação entre NH_3 e O_2 do ar? N_2 ou NO ?

A 25 °C temos:



➤ **Cinética** → desfavorece ambas as reações (1) e (2). Estas não ocorrem à temperatura ambiente. É necessário quebrar as ligações:



➤ **Termodinâmica** ($\Delta G^\theta = - RT \ln K$) → favorece equação (1).

*Reações prosseguindo até atingir equilíbrio levam à **formação preferencial de N_2** .*

Oxidação catalisada da amônia

➤ *Portanto, para a produção do ácido nítrico:*

- Deve-se trabalhar **fora das condições de equilíbrio**.
- A temperatura deve ser alta.
- Deve ser usado catalisador que favoreça a equação (2).
- Os gases devem passar rapidamente pelo catalisador.
- A mistura deve ser resfriada antes de se estabelecerem os equilíbrios.



Assim, o fator *velocidade* determina as quantidades relativas de NO e N₂ produzidas e não os parâmetros termodinâmicos.

Oxidação catalisada da amônia

No laboratório:

- A mistura de ar e amônia passa rapidamente pelo catalisador (fio de Pt aquecido ao rubro) o qual favorece a reação que produz NO.

Assim, o fator velocidade determina as quantidades relativas de NO e N₂ produzidas e não os parâmetros termodinâmicos.

- A reação liberta tanto calor que o fio de Pt se mantém incandescente.
- O NO é absorvido pela solução de sulfato ferroso.



Complexo castanho

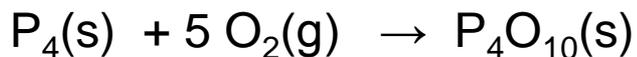
Penta(aqua)nitrosiloferro(II)

FÓSFORO

O fósforo existe em várias **formas alotrópicas**: fósforo branco, vermelho, negro.



O **fósforo branco** apresenta-se como moléculas P_4 e, sendo muito reativo, queima ao ar, para formar P_4O_{10} (ou P_2O_5).

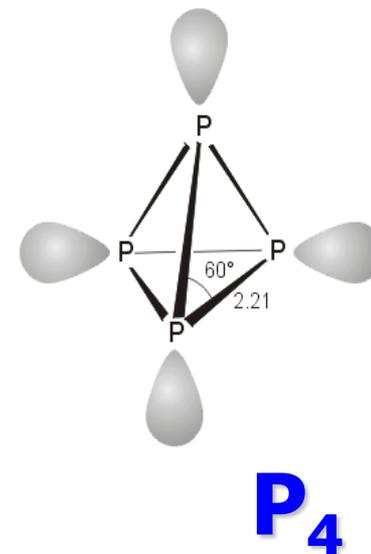


O **fósforo vermelho**, ao contrário, não se inflama facilmente ao ar. É obtido pelo aquecimento do alótropo branco a 300°C , em atmosfera inerte, por vários dias.

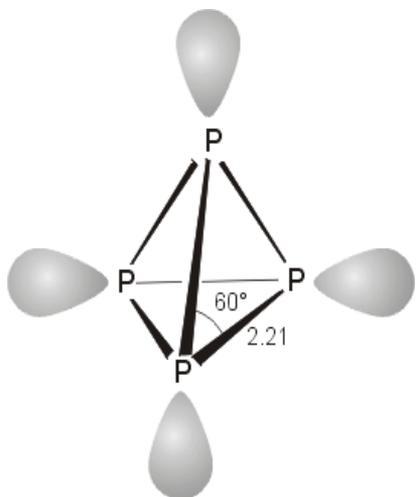
O **fósforo negro** é a forma termodinamicamente mais estável, sendo obtido pelo aquecimento do fósforo branco, à alta pressão. Tem estrutura em camadas.



Fósforo Branco



- ✓ sólido à temperatura ambiente
 - ✓ mole e aspecto ceroso
 - ✓ inflama-se espontaneamente ao ar (35°C)
 - ✓ sendo muito reativo, é armazenado sob água
 - ✓ reage com ar úmido desprendendo luz, é quimioluminescente
 - ✓ tóxico
- Constituído por moléculas, P₄, **muito instáveis e reativas**. Os ângulos de ligações P-P-P de apenas 60° conferem muita tensão a essas ligações, facilitando o seu rompimento.



Fósforo branco

Estrutura tetraédrica

Âng. PPP = 60°

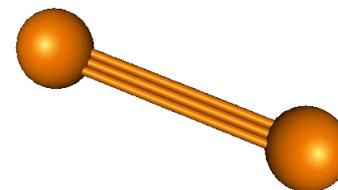
Fósforo vermelho

$T > 800^\circ\text{C}$

P_4



P_2



$P \equiv P$

$\Delta H = 489 \text{ kJ/mol}$

$N \equiv N (945 \text{ kJ/mol})$

$T = 300^\circ\text{C}$

Atm. inerte
vários dias

P_n

T e P



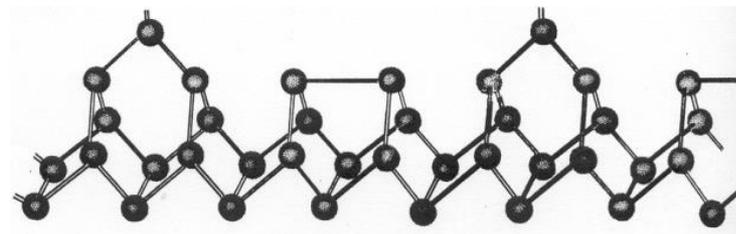
P_n

Fósforo negro

Forma altamente polimerizada

P_n

- ✓ sólido amorfo
- ✓ menos reativo (não requer armazenamento sob água)
- ✓ inflama só a $T > 400^\circ\text{C}$
- ✓ insolúvel em solventes orgânicos



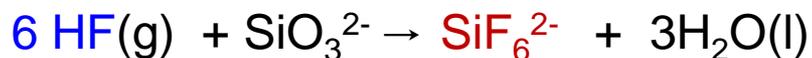
O **fósforo** foi obtido pela primeira vez em 1669, por Hennig Brandt, que estava tentando obter ouro a partir de urina e areia e, em vez disso, obteve um sólido branco que brilhava no escuro – o fósforo.

Atualmente a principal matéria-prima para obtenção de fósforo elementar e ácido fosfórico são as **rochas fosfáticas**, que são constituídas de restos de organismos antigos, insolúveis, consistindo basicamente dos minerais **fluorapatita**, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, e **hidroxiapatita**, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

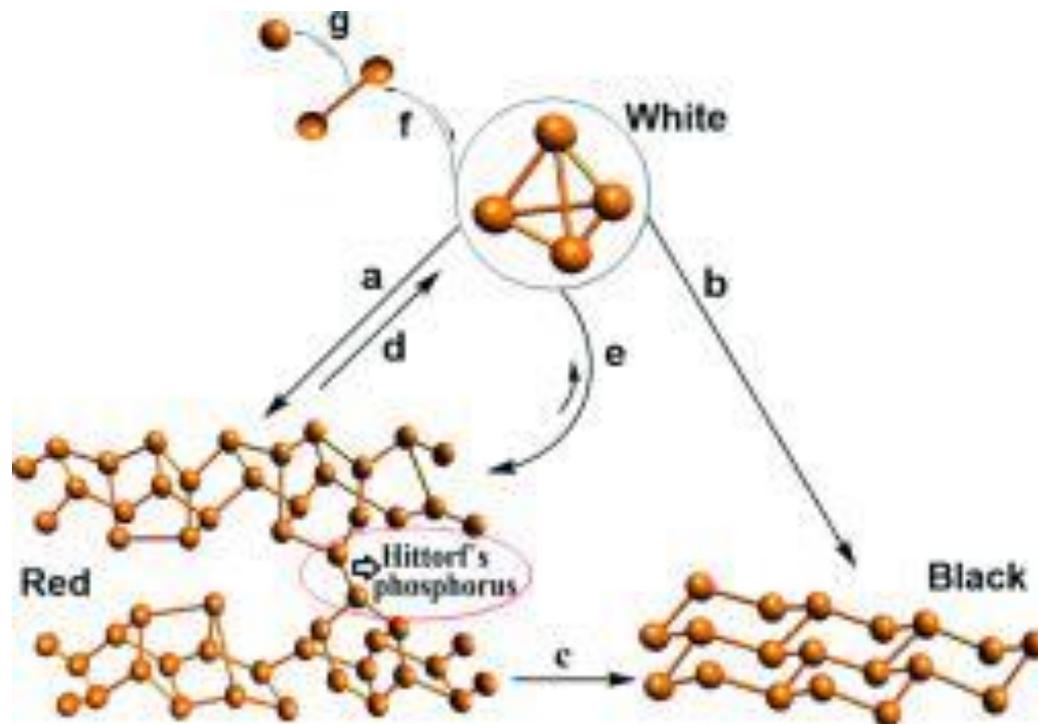
O **ácido fosfórico** pode ser produzido pela **ação de ácido sulfúrico** concentrado sobre as rochas fosfáticas:



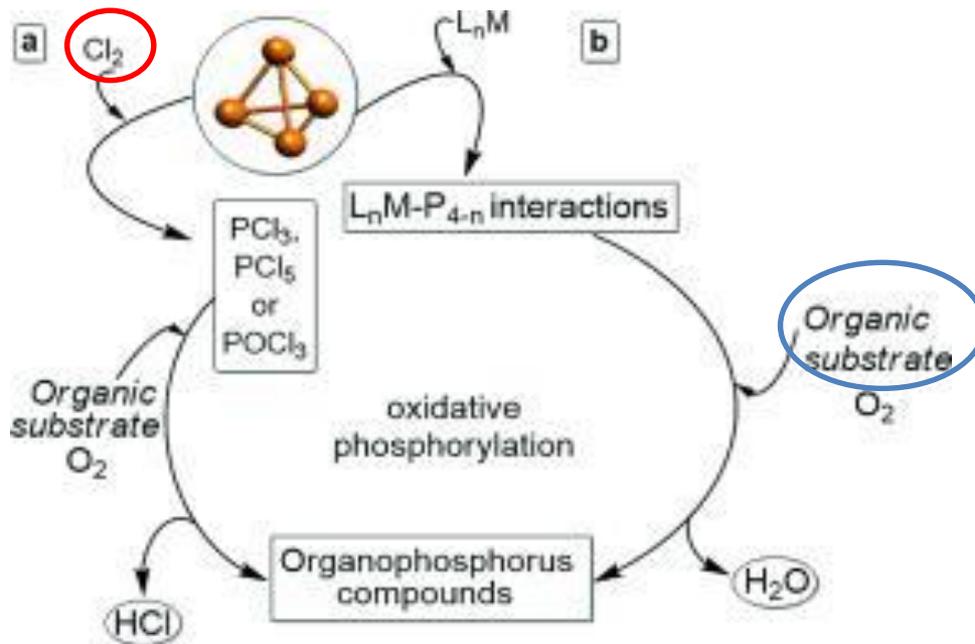
Sendo tóxico, o **HF(g)** é capturado pela reação com silicatos para formar o íon **SiF_6^{2-}** , menos reativo. O **ácido fosfórico** assim produzido apresenta usualmente **contaminantes de metais d**, difíceis de serem removidos, sendo então utilizado predominantemente como fertilizante ou no tratamento de metais.



Fósforo Elementar e Radiação Electromagnética



Conversão dos principais alótropos de fósforo: (a) 250 °C, acelerada por irradiação com UV; (b) 220 °C, 12 kbar; (c) 25 °C, 45–80 kbar; (d) sublimação a 600 °C; (e) 450–550 °C; (f) 1000–1500 °C; and (g) near 2000 °C.



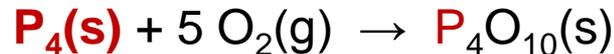
A reação direta de P_4 com Cl_2 , resulta em cloretos de fósforo (PCl_3 , PCl_5 ou $POCl_3$) que tratados em seguida com substratos orgânicos adequados introduzem o fósforo nesses compostos.

Para a produção de **fósforo elementar**, a rocha fosfática calcinada é reduzida com carbono, em forno de arco voltaico (a 1500°C), adicionando-se sílica para produzir a **escória de silicato de cálcio**:



A escória é removida no estado líquido (fundida).

O **fósforo**, obtido vaporizado, é condensado e usualmente é armazenado sob água, para protegê-lo da reação com o oxigênio do ar. A maior parte é queimada para produzir P_4O_{10} , que é então hidratado para produzir **ácido fosfórico**.



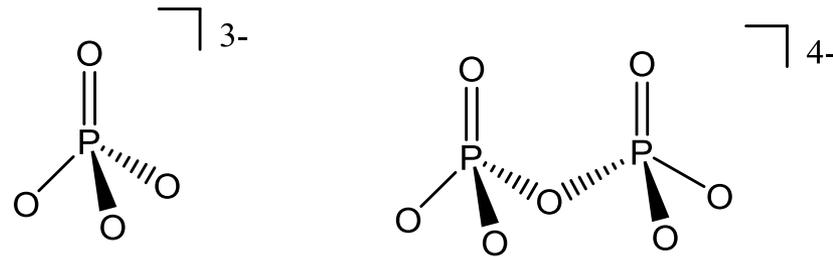
O **ácido fosfórico** é principalmente empregado na indústria de **fertilizantes**.

O **fósforo** também é usado em pirotecnia, bombas de fumaça, fabricação de aço e ligas metálicas. O **fósforo** vermelho misturado a areia é usado na face de riscar de caixas de fósforos.

Fosfato de sódio é utilizado como agente de limpeza, amaciante de água dura (contendo muito cálcio e magnésio) e para impedir a formação de depósitos (crostas de cálcio) em caldeiras e tubulações.

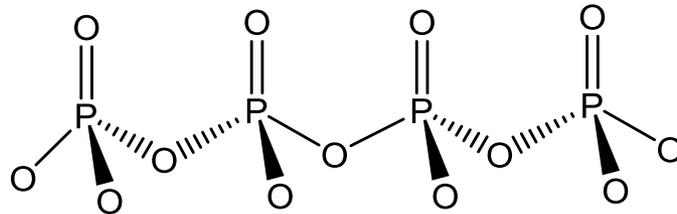
O **fósforo** é ainda constituinte importante dos dentes e ossos (**hidroxiapatita**), membranas celulares e ácidos nucleicos (RNA, DNA), sendo também essencial para as plantas.

Fosfatos podem se agrupar e formar **cadeias poliméricas inorgânicas**:



Fosfato, PO_4^{3-}

Pirofosfato, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$
| n-



polifosfatos

Fosfatos e polifosfatos são utilizados como agentes complexantes de metais, por exemplo nas aplicações de peróxido de hidrogênio.

Outro composto de fósforo de interesse é a **fosfina**, PH_3 , um gás formado no desproporcionamento do fósforo branco, em meio alcalino:



Comparação das entalpias de ligação de H (E-H....EH) com as correspondentes entalpias das ligações covalentes E-H, em kJ/mol

	Ligação de H		Ligação covalente
HS-H....SH ₂	7	S-H	363
H ₂ N-H....NH ₃	17	N-H	386
HO-H....OH ₂	22	O-H	464
F-H...F-H	29	F-H	565
HO-H...Cl ⁻	55	Cl-H	428
F...H...F ⁻	465	F-H	565

Verifica-se que NH₃, HF e H₂O apresentam pontos de ebulição bem mais altos que seus análogos, a fosfina (PH₃), o H₂S ou o HCl. Isto se deve à ocorrência de ligações de H.

Portanto, a fosfina e seus análogos nos grupos 16 e 17, têm menor tendência a formar este tipo de ligação.

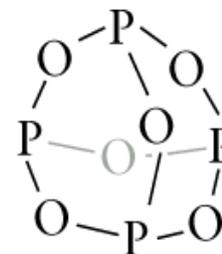
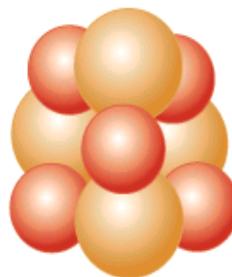
Óxidos  **P₄O₆, P₄O₁₀**

Na combustão incompleta:



“trióxido”

P(III)

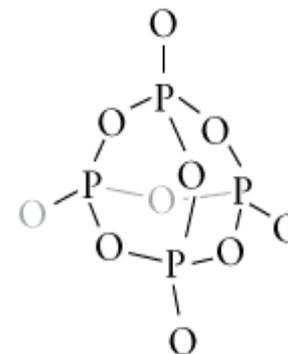
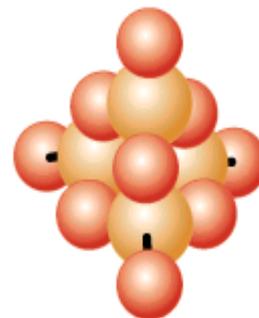


Na combustão completa:



“pentóxido”

P(V)



as ligações terminais nestas estruturas são duplas

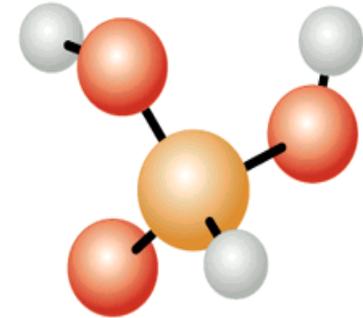
Hidratação dos óxidos



Ácido fosforoso

• átomos de H nos grupos OH destes ácidos são ionizáveis; portanto, no ácido fosforoso somente 2 H são ionizáveis:

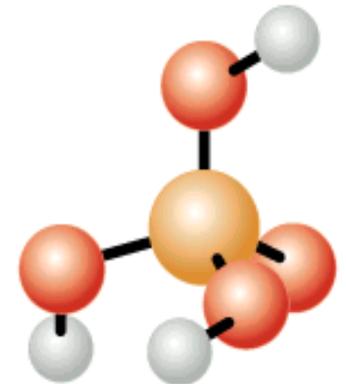
- di-hidrogenofosfito NaH_2PO_3
- mono-hidrogenofosfito Na_2HPO_3



Ácido fosfórico

Neste caso, há 3 H ionizáveis

- di-hidrogenofosfato NaH_2PO_4
- mono-hidrogenofosfato Na_2HPO_4
- fosfato Na_3PO_4



Reações dos não metais com o oxigênio

Fósforo Vermelho

Fósforo Branco



Variedades alotrópicas do fósforo, que diferem na *atomicidade*



A velocidade da reação é muito diferente.

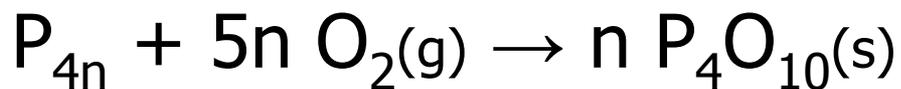


Produto da reação igual ou diferente



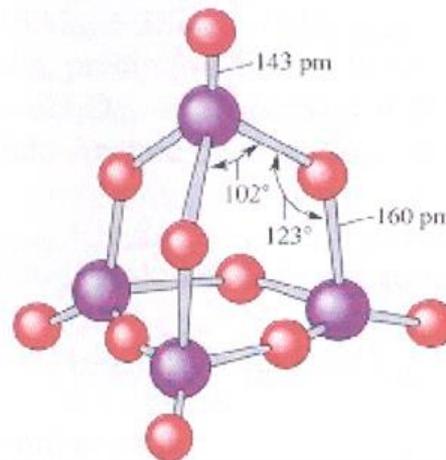
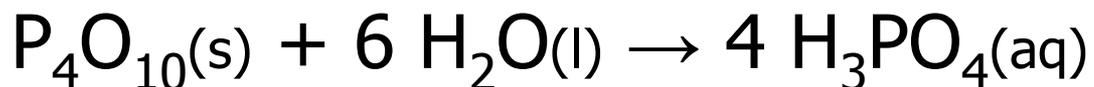
Produto da reação entre fósforo e O₂

► A combustão completa do **fósforo branco** (n = 1) e do **fósforo vermelho** fornece o mesmo produto:



P₄O₁₀ é o anidrido do ácido fosfórico.

Em excesso de água:



Numa solução aquosa de H₃PO₄, predominam as espécies: H₃PO₄, H₂PO₄⁻ e H⁺

Sais fosfatos constituem um dos tampões mais utilizados: H₂PO₄⁻ e HPO₄²⁻

Constantes de dissociação do ácido fosfórico:

$$K_1 = 7,5 \times 10^{-3}$$

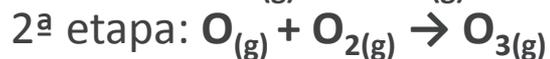
$$K_2 = 6,2 \times 10^{-8}$$

$$K_3 = 3,6 \times 10^{-13}$$

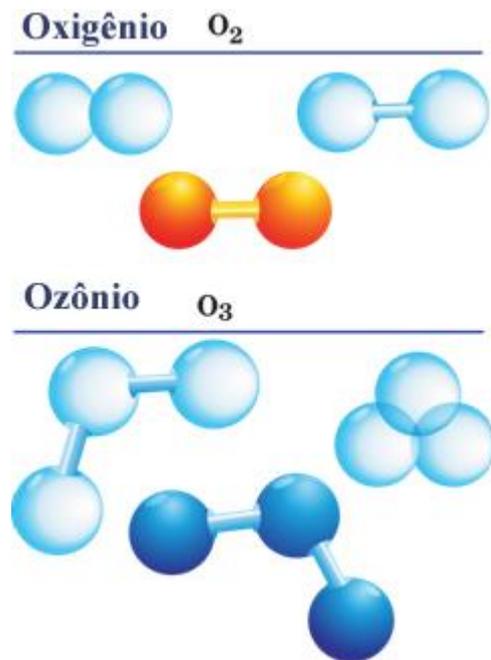
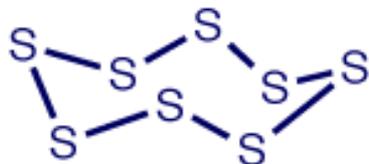
Grupo 16

O grupo 16 corresponde aos chalcogênios, que inclui o O, S, Se e Te.

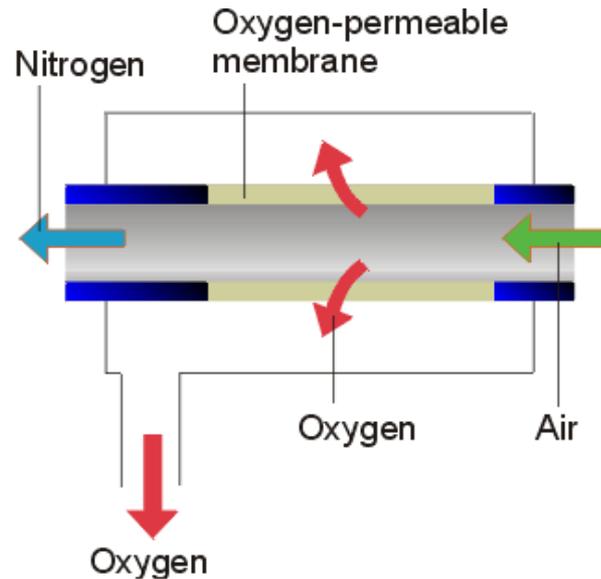
Enquanto oxigênio se apresenta no estado gasoso, como moléculas diatômicas, ou como o alótropo ozônio:



O enxofre se apresenta como um anel de 8 membros, sendo sólido nas condições normais de P e T:



Obtenção do oxigênio, a partir do ar



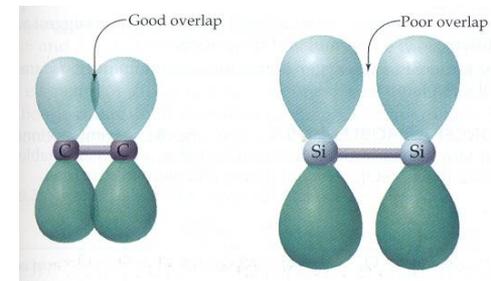
Oxigênio : A ligação dupla O=O é muito forte (ligações $\sigma + \pi$)

Enxofre : A tendência é formar ligações simples S-S (ligações σ)

Ligação	O-O	O=O	S-S	S=S
$\Delta H_{\text{dissociação}} / \text{kJ mol}^{-1}$	142	498	226	360

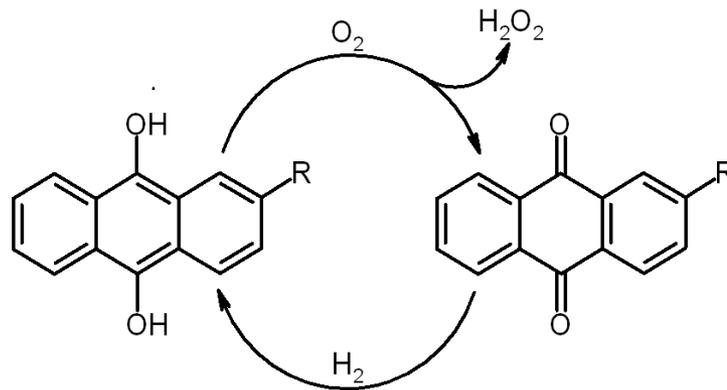
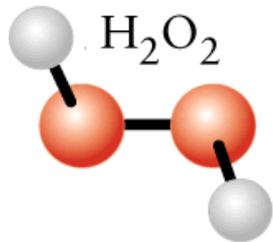
O primeiro elemento de cada grupo (pertencente ao 2º período) é bastante diferente dos elementos restantes do grupo.

(*raio covalente* O = 74 pm, S = 104 pm)



Produção de peróxido de hidrogênio

Produzido pela oxidação do 2-alkil-antraquinona ou 2-alkil-antraquinol até a correspondente quinona, num processo conhecido como **processo de Riedl-Pfleiderer**.



OXYMASTER® PLUS, INTEROX® 50-10, INTEROX® 50- 20, IX 501, IX 500, OXYPLUS, OXILEDER®, INTEROX® 60- 10, INTEROX® 60- 20, WAXPER®, IX 601



180.000 toneladas/ano

Armazenamento

Para uso em laboratório:

- vidro
- porcelana
- PVC
- polietileno
- polipropileno
- PTFE (Teflon®)

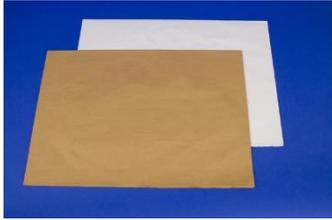


Para uso industrial:

- PVC
- polietileno
- aço inox (ex: AISI 304L, 316, 316L)
- e alumínio de alto grau de pureza.



Principais Usos:

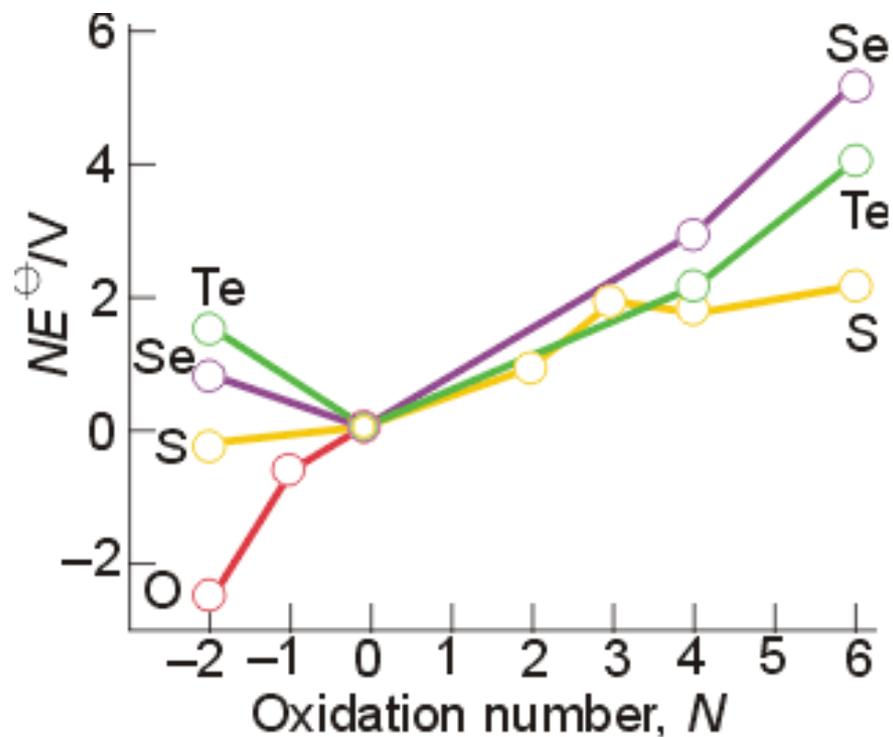


- a) lavagem desinfetante em diversas etapas do **processamento de alimentos**;
- b) **alveamento** de fios e tecidos de fibras naturais celulósicas, tais como algodão e linho, além das protéicas, como lã e seda; e das sintéticas;
- c) **delignificação e alveamento** da pasta de celulose;
- d) **alvejante** na produção do papel reciclado;
- e) alveamento de peles/ branqueamento de dog-toys e gelatinas em curtumes;
- f) **tratamento de efluentes industriais**;
- g) **estações de tratamento de água** / controle por inativação de microalgas;
- h) **coleta e estações de tratamento de esgotos**;
- i) oxidação de derivados de petróleo e outros compostos orgânicos para **a reparação de contaminações de solos**;
- j) **oxidante na lixiviação de minérios** de urânio, de cobre ou de zinco;
- k) **iniciador de reações de polimerização**, como na fabricação de PVC;
- l) **clareamento** e tingimento de cabelo e clareamento dental;
- m) nova geração de sabões e detergentes sem cloro para lavagem de roupa que **alvejam os tecidos brancos** sem desbotar os coloridos;



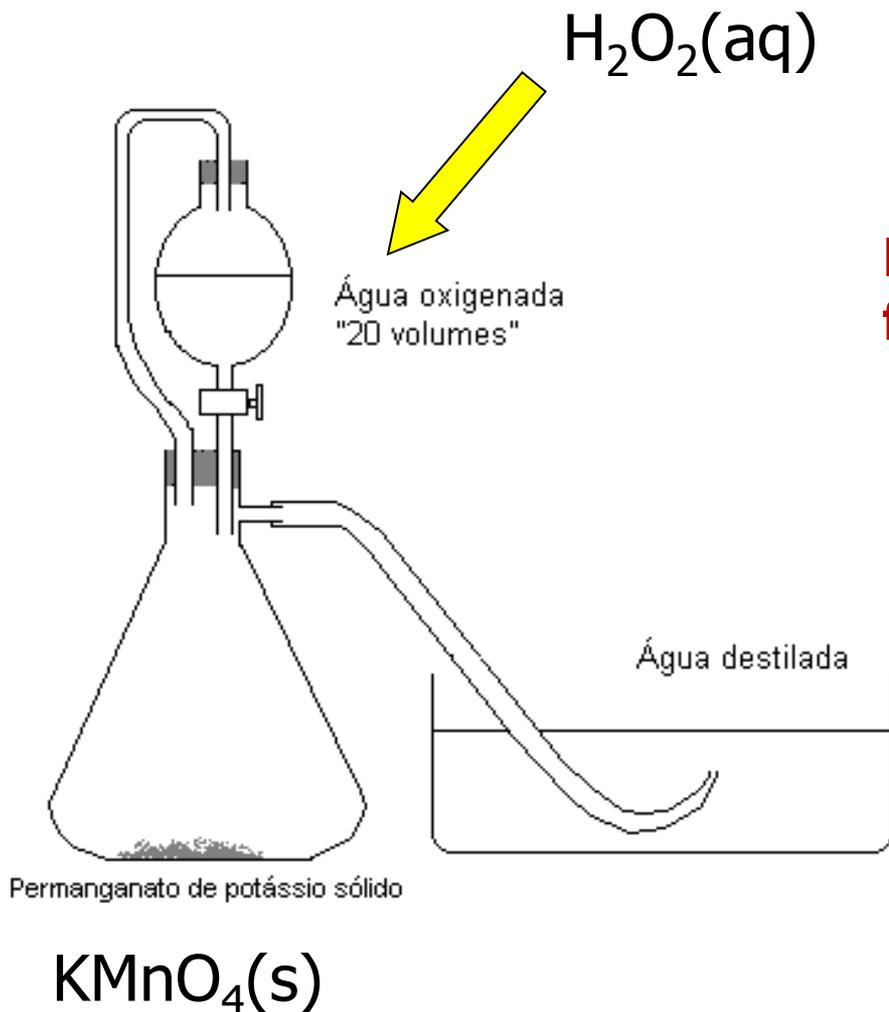
Os elementos deste grupo 16 também exibem uma grande variedade de estados de oxidação e formam vários compostos com oxigênio.

Diagrama de Frost



Elemento	No. oxidação	Composto
O	-2	H ₂ O
	-1	H ₂ O ₂
	0	O ₂
S	-2	H ₂ S
	0	S ₈
	+2	S ₂ O ₃ ²⁻
	+4	SO ₂ , H ₂ SO ₃
	+6	SO ₃ , H ₂ SO ₄
Se	-2	H ₂ Se
	0	Se
	+4	SeO ₂ , H ₃ SeO ₃
	+6	SeO ₃ , H ₂ SeO ₄
Te	-2	H ₂ Te
	0	Te
	+4	TeO ₂ , H ₃ TeO ₃
	+6	TeO ₃ , H ₂ TeO ₄

Obtenção do Oxigênio no laboratório



Por que o gás é recolhido em frascos cheios de água?

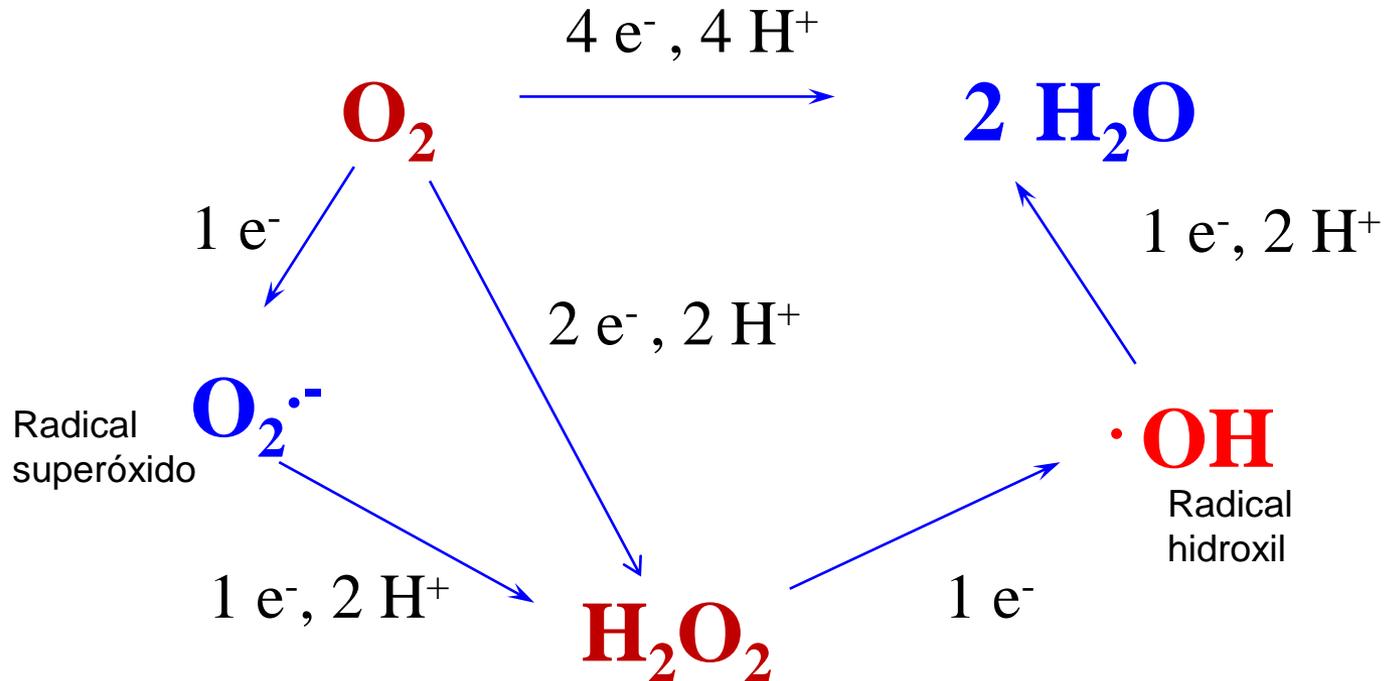
Solubilidade de gases

(1 atm e 20°C, em 100 mL de água):

- 3,1 mL de O_2 gasoso
- 1,6 mL de N_2 gasoso
- 2,0 mL de H_2 gasoso
- 2,3 mL de CO gasoso
- 88 mL de CO_2 gasoso
- 200 mL de Cl_2 gasoso
- 70200 mL de NH_3 gasoso

Oxigênio

É essencial à vida aeróbica

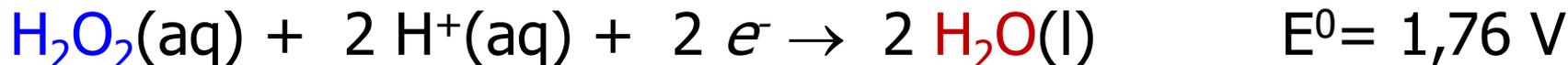
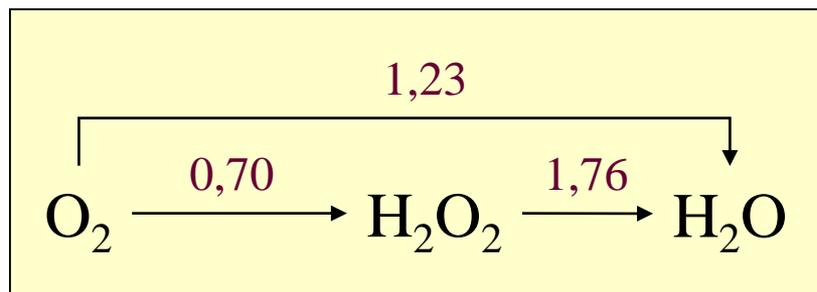
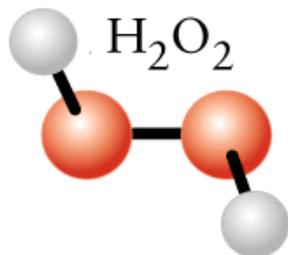


São as espécies reativas de oxigênio (**EROs**) ou *reactive oxygen species* (**ROS**)

Embora tenham **papel fisiológico** importante, **EROs** são capazes de causar **danos oxidativos** a biomoléculas, como lipídios, proteínas e DNA, e estão implicados em **doenças degenerativas**, como câncer, mal de Alzheimer, Parkinson, catarata, diabetes e envelhecimento.

Peróxido de Hidrogênio

Pode atuar como **oxidante** e como **reduzidor**. Tem inúmeras aplicações industriais: como agente oxidante, na obtenção de outros hidroperóxidos, no branqueamento de papel e fibras celulósicas, no tratamento de superfícies metálicas, etc.

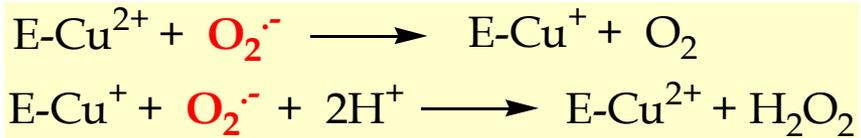
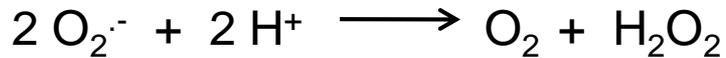


- sofre **desproporcionamento**
- é relativamente estável em temperaturas baixas.
- o **desproporcionamento** pode ser catalisado por íons metálicos

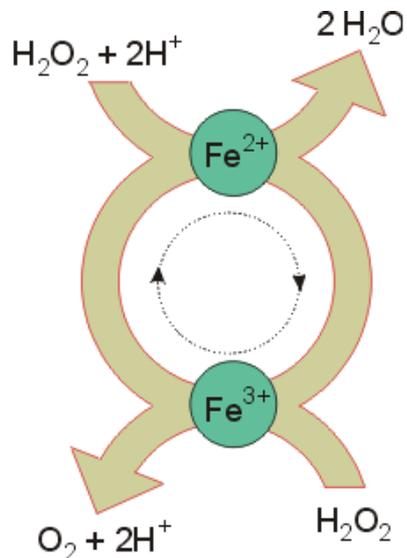
Enzimas antioxidantes



atividade catalase

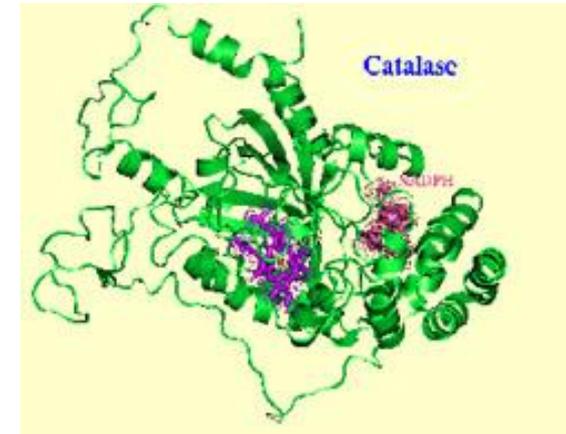
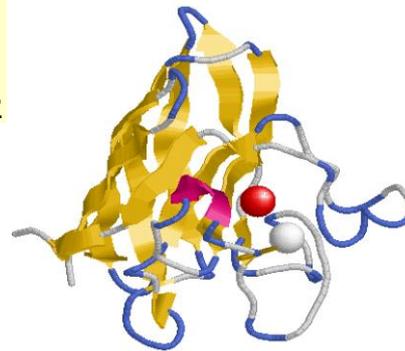


Atividade SOD (superóxido dismutase)

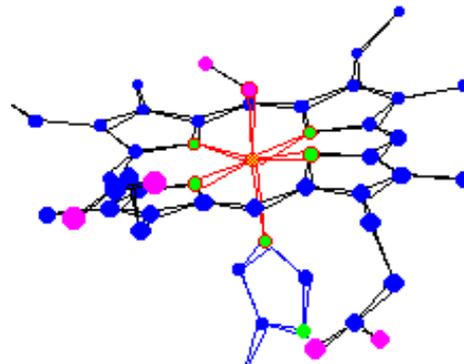


M = Fe ou Cu

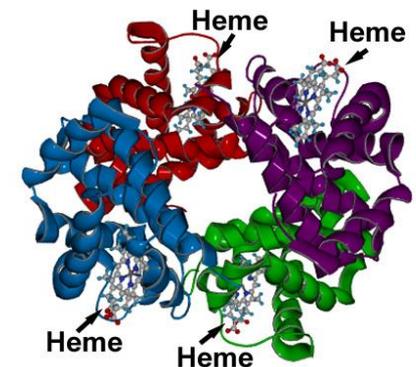
Cu,Zn SOD



Carregador de oxigênio molecular

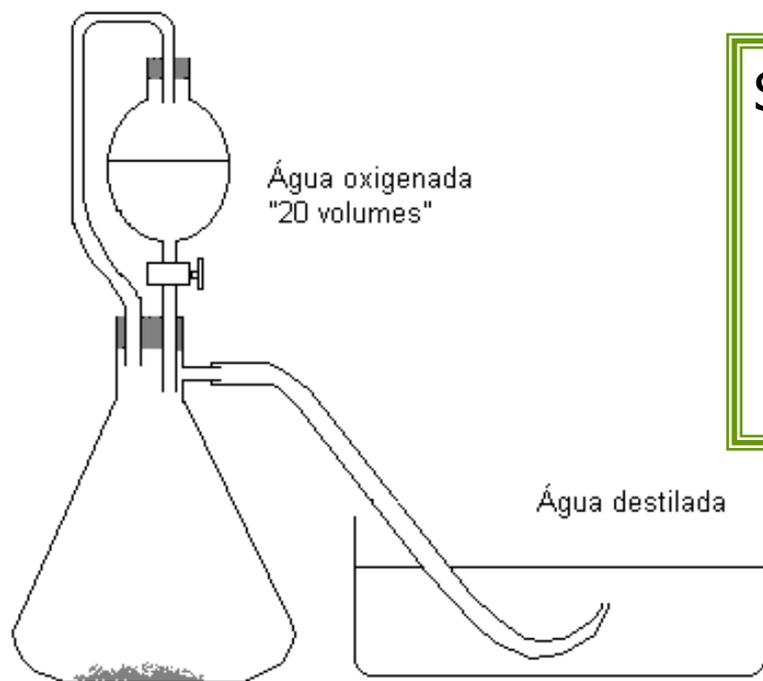
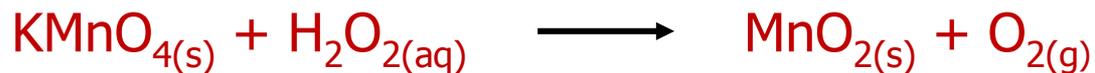


oxihemoglobina



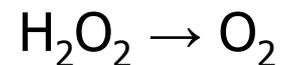
Obtenção do Oxigênio no laboratório

Reação inicial não balanceada:

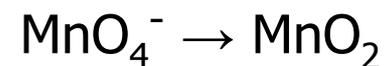


Semi-reações:

Oxidação



Redução



Permanganato de potássio sólido
Gerador de oxigênio

➤ o MnO_2 produzido na reação entre KMnO_4 e H_2O_2 catalisa o desproporcionamento do H_2O_2

O que significa solução de água oxigenada "20 volumes"?

Significa que, se todo o soluto (H_2O_2) presente em 1 L da solução for decomposto, são produzidos 20 L de O_2 gasoso, medidos em CNTP, ou seja, 1 atm e 0°C .

Na reação de decomposição, ou desproporcionamento, somente metade do oxigênio presente no H_2O_2 é convertido em O_2 gasoso.



$n = 1,8 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}_2$
(presentes em 1 L de solução)



A concentração da solução "20 volumes" é $1,8 \text{ mol L}^{-1}$.

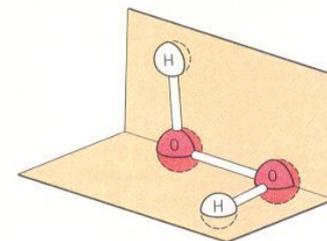
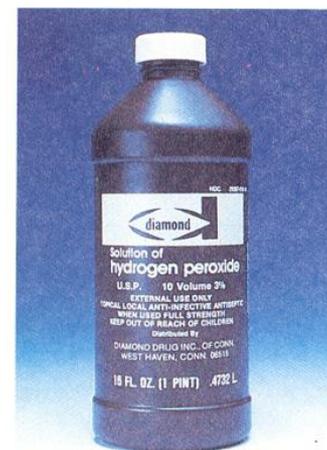


Figure 22.6. The structure of the hydrogen peroxide molecule.



Hydrogen peroxide solutions such as this can be purchased in a pharmacy.

PERGUNTA

Obtenção do Oxigênio

Foi usada só uma espatulada de KMnO_4 sólido (~ 2 g). Por que o gerador não parou de funcionar?

A reação de desproporcionamento:

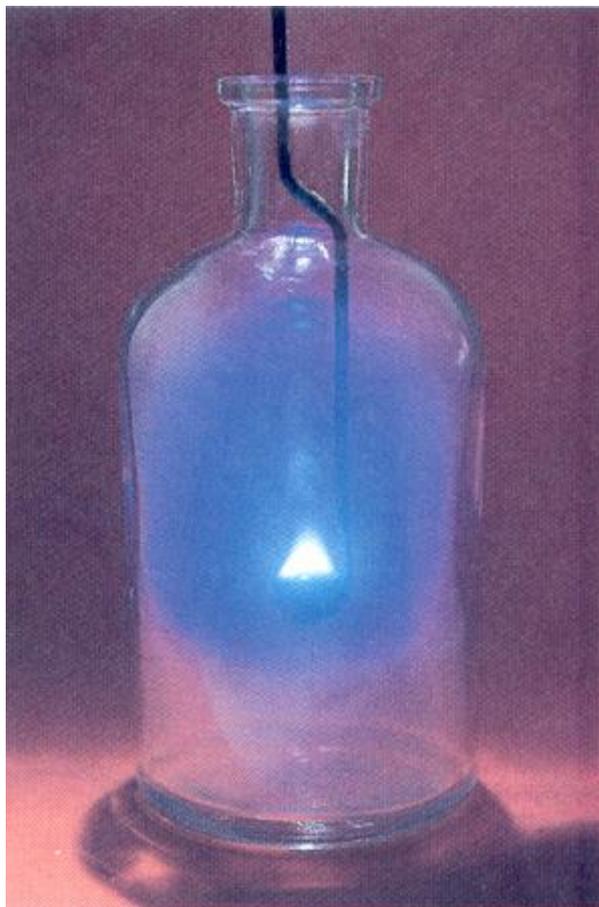


deveria ocorrer espontaneamente. *Não ocorre, por ser muito lenta, na ausência de catalisador*

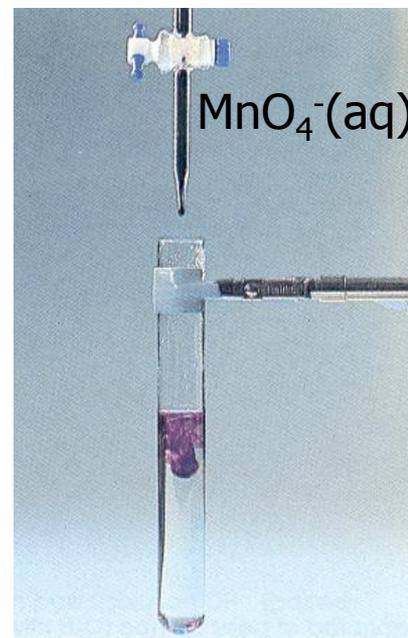
- Catalisadores: catalase (enzima presente no sangue), íons metálicos (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}), metais (Ag, Pt), carvão e dióxido de manganês (MnO_2).
- O MnO_2 produzido na reação entre KMnO_4 e H_2O_2 catalisa o desproporcionamento do H_2O_2 e *o gerador continua funcionando.*

Reações dos não metais com o oxigênio

Enxofre



**O produto dissolvido em água
descora permanganato.**

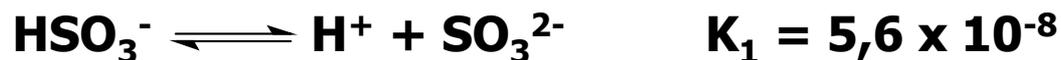


Redução: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ $E^\circ = 1,51 \text{ V}$

Reações dos não metais com o oxigênio



ou



Numa solução aquosa de H_2SO_3 predominam as espécies:

H_2SO_3 , HSO_3^- e H^+

➤ **O ácido sulfuroso é um agente redutor moderado, podendo ser oxidado a sulfato.** ($N_{\text{ox}} \text{S} = +4$)



Ácido forte totalmente dissociado

➤ **O ácido sulfúrico é um agente oxidante forte**

($N_{\text{ox}} \text{S} = +6$)

Se o produto fosse H_2SO_4 , o permanganato não descoloraria (o enxofre está no estado de oxidação máximo, não pode ser oxidado).

Enxofre

Enxofre é um elemento comum da crosta da terra, encontrado na forma elementar livre, na forma de **sulfetos** de íons metálicos, como PbS , ZnS e FeS_2 , ou **sulfatos** como BaSO_4 e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gipsita ou gesso). Está presente também em moléculas orgânicas, em substâncias como ovos e cabelos. Na forma livre, enxofre é um **sólido amarelo frágil** e pode ser encontrado, por exemplo, em volta de crateras de vulcões.



Cratera do vulcão Ijen, na Indonésia



Vulcão Tacorá, no Chile

Um dos materiais mais familiares contendo enxofre é a **gipsita ou gesso**, usado em construção e na fabricação de placas de parede. Enxofre também é usado em diversas outras áreas, tais como indústria química, principalmente na **fabricação de ácido sulfúrico**, na indústria de cosméticos, fungicida e no endurecimento (vulcanização) da borracha.



Gipsita: Mineral, Sulfato de cálcio hidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de baixa dureza (dureza 2 na escala de Mohs).

Matéria prima na produção do gesso. Quando ocorre em blocos maciços e translúcidos é conhecido como [alabastro](#) e é usado na produção de produtos artísticos: abajur, estátuas, cinzeiros.



Museu de Mineralogia de Ouro Preto

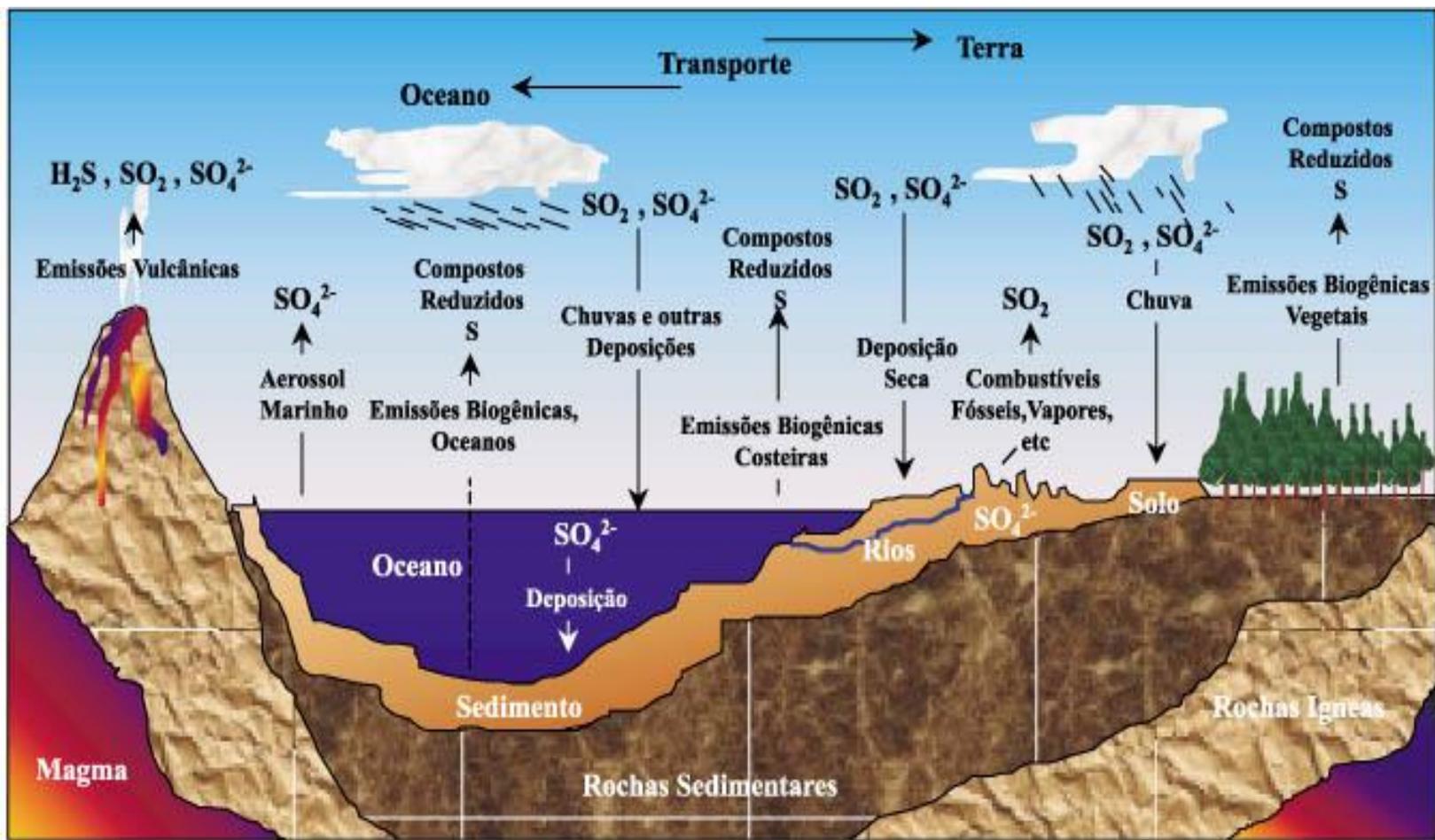


Formas
cristalinas do
enxofre

Na indústria, de um modo geral, a [gipsita](#) é utilizada como carga para papel, na fabricação de tintas, discos, pólvora, botões de fósforos, no acabamento de tecidos de algodão, e como distribuidor e carga de inseticidas.

Pode também ser adicionada à água empregada na fabricação de cerveja para aumentar a sua "dureza", no polimento de chapas estanhadas e como *filler na construção de estradas asfaltadas*. A indústria química utiliza a [gipsita](#) e a [anidrita](#) para obter vários produtos, dentre os quais podem ser citados: ácido sulfúrico, enxofre elementar, cimento, barrilha, cloreto de cálcio, sulfato de amônio e carbonato de cálcio.

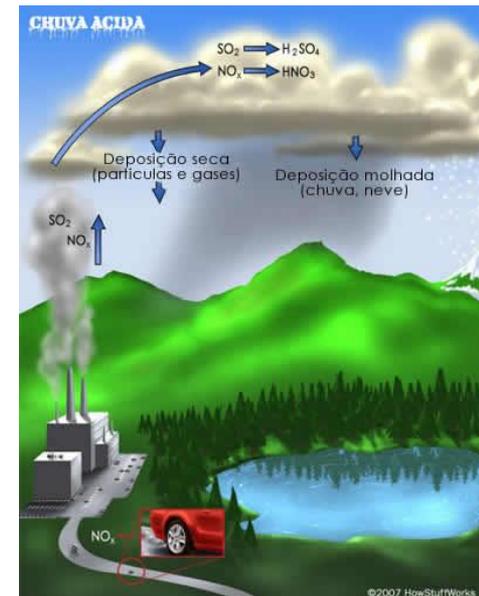
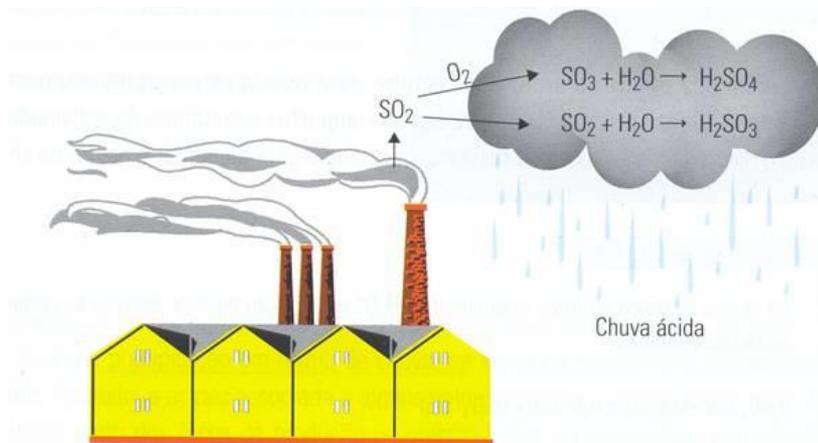




Ciclo do Enxofre, Adaptado de: Cardoso, A. A.; Pitombo, L. R. M.; *Quim. Nova* 1992, 15, 219.

Enxofre - é frequente sua presença como uma **impureza no carvão**, em quantidades variáveis que podem superar 5% em peso. Na combustão desse carvão, **dióxido de enxofre** (SO_2) é formado e sai do forno junto com o gás de combustão, constituindo um **problema nos altos-fornos**.

Dióxido de enxofre é um poluente na atmosfera, que causa dificuldades de respiração, doenças respiratórias, agravamento de doenças cardiovasculares e reage com água e diversos outros compostos químicos no ar, formando neblina química e **ácido sulfúrico** (H_2SO_4), que é um dos agentes da **chuva ácida**. O ácido sulfúrico é levado pelo vento a grandes distâncias das fontes, causando danos ambientais em grandes áreas. Chuvas ácidas acidificam lagoas, rios, florestas e a terra, causando a morte de peixes, árvores e plantas, e ainda danificando prédios e monumentos.





Em usinas termelétricas modernas que queimam carvão, o **dióxido de enxofre** é retirado do gás de combustão por diversos processos. Os mais comuns nos Estados Unidos são processos molhados baseados em cálcio (cal, pedra calcária). Em sistemas que usam a pedra calcária (CaCO_3) o gás de combustão é passado em tanques contendo pasta de pedra calcária. **Enxofre** é capturado na forma de **gipsita** e retido. A taxa de remoção é de 50-90%. A gipsita tem valor comercial, sendo em grande parte vendida no mercado.

Comparado ao carvão americano, as diferenças mais notáveis são o alto teor da cinza, o **alto teor de enxofre** e o baixo valor calorífico. O valor calorífico do carvão brasileiro é menor que a metade dos valores do carvão americano.

O **carvão brasileiro** é considerado de baixa qualidade e a sua utilização exige bastante cuidado referente a efeitos ambientais.

Carvão brasileiro

As reservas do carvão até agora descobertas estão concentradas na região sul do país, principalmente nos Estados de Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. A reserva total, estimada em 1997, era de cerca de 32 bilhões de toneladas (Bt), sendo 28,7 Bt no Rio Grande do Sul e 3,3 Bt em Santa Catarina. A qualidade é bem baixa, devido à presença de enxofre, conforme mostrado na Tabela.

Reservas e características do carvão brasileiro. A reserva é em bilhões de toneladas (Bt).

Tabela

Estado	Reserva (Bt)	Valor calorífico (kcal/kg)	Cinza (%)	Enxofre (%)
Rio Grande do Sul	28,7	2.950 - 3.200	52 - 56	1,3 - 2,5
Santa Catarina	3,3	2.270 - 2.800	58 - 62	4,3 - 4,7

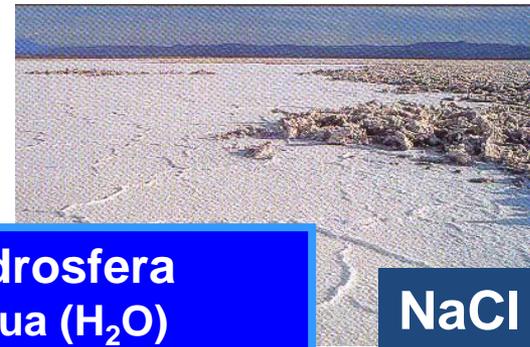
Também no **petróleo brasileiro e no xisto** há altos teores de enxofre, que exige **tratamentos de dessulfurização**.

Fontes de ENXOFRE na natureza



Atmosfera

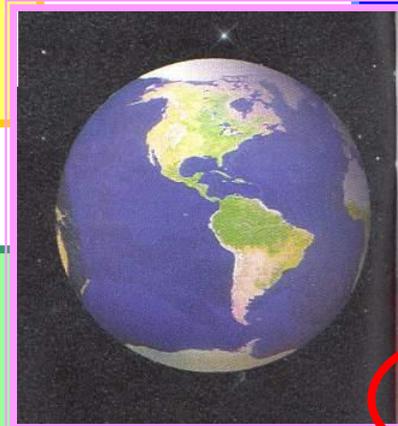
Oxigênio (O_2)
Nitrogênio (N_2)
Gases Nobres



Hidrosfera

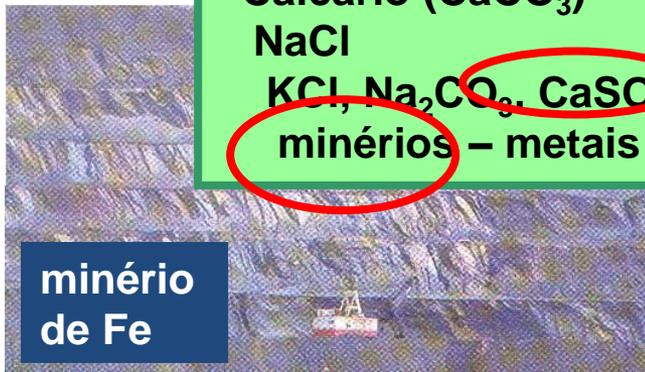
Água (H_2O)
NaBr, NaI
MgCl₂, NaCl

NaCl



Litosfera

Sílica (SiO_2)
Calcário ($CaCO_3$)
NaCl
KCl, Na₂CO₃, CaSO₄
minérios – metais



minério
de Fe

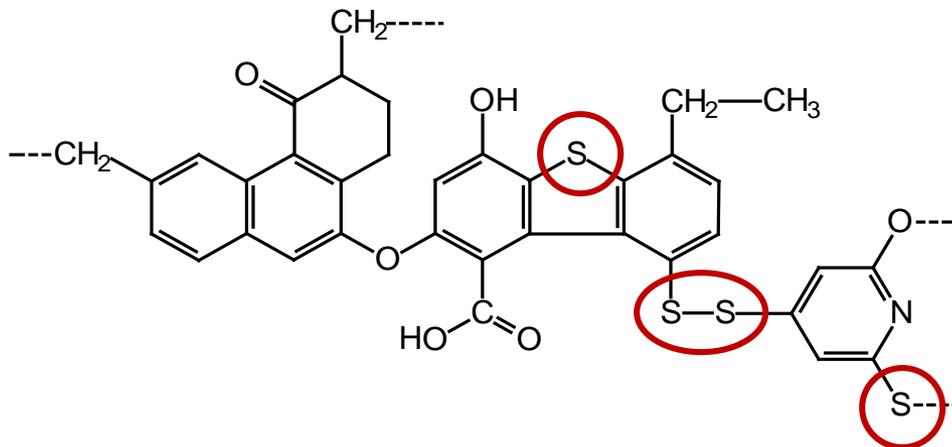
Biosfera

Carvão, Petróleo,
Gás Natural
Enxofre
Rocha fosfática – $Ca_5(PO_4)_3F$
Produtos orgânicos naturais



COMPOSTOS DE ENXOFRE em:

Carvão (degradação parcial de plantas)



Compostos inorgânicos: **FeS₂** (pirita)

gás natural

H₂S: gás sulfídrico ou sulfeto de hidrogênio
(odor de “ovo podre”; corrosivo)

Dessulfurização: processo de remoção do gás

Xisto pirobetuminoso: rochas que contêm uma mistura de compostos orgânicos (estado sólido ou pastoso) de origem biológica

Petróleo

R-SH

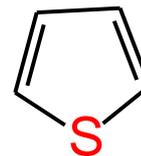
Tióis ou mercaptanas

R-S-R

sulfetos

R-S-S-R

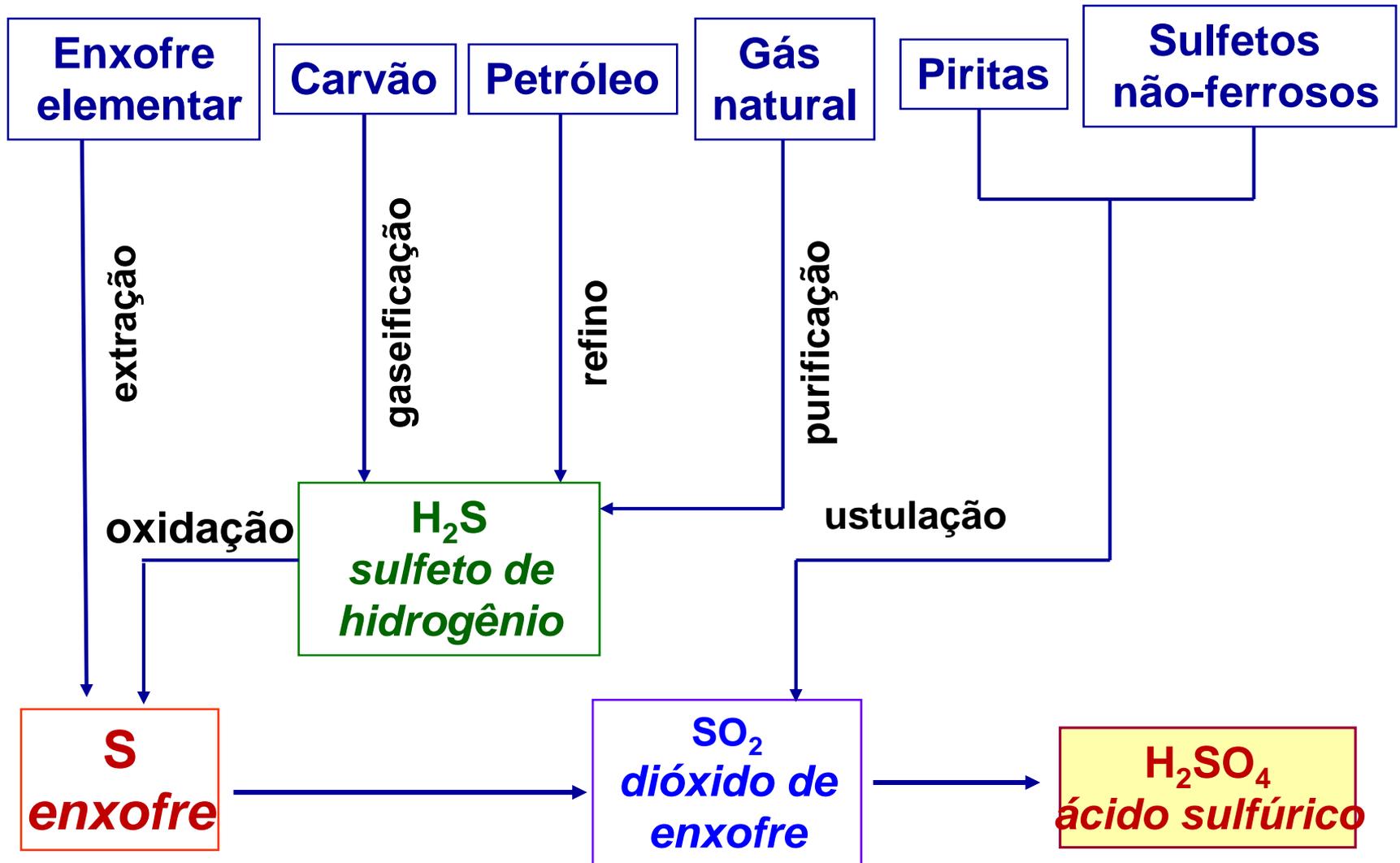
dissulfetos



Tiofeno

Estruturas complexas
como no carvão

OBTENÇÃO INDUSTRIAL DO ENXOFRE



ENXOFRE

Principais métodos de obtenção

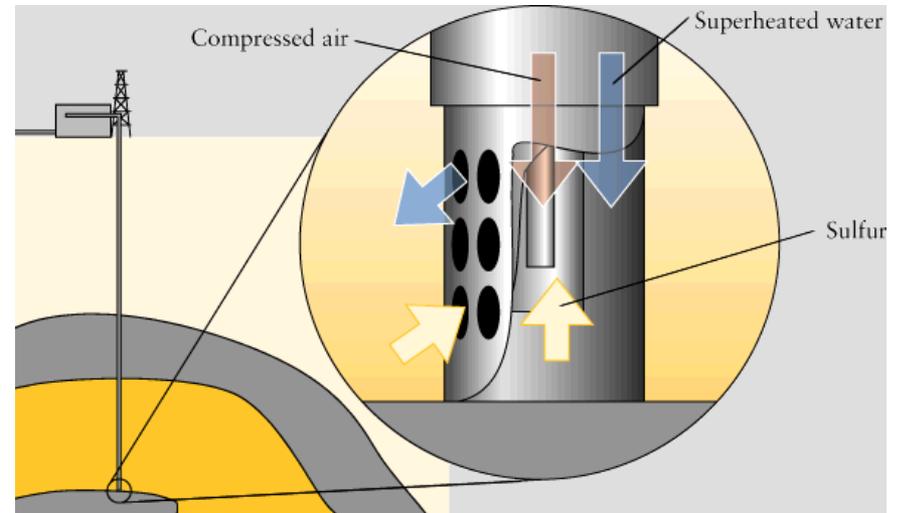
- recuperação à partir do gás natural e do petróleo 48 %
- mineração pelo processo Frasch 19 %
- a partir de piritas, Fe₂S 17 %

Nas refinarias de petróleo

Processo de Claus

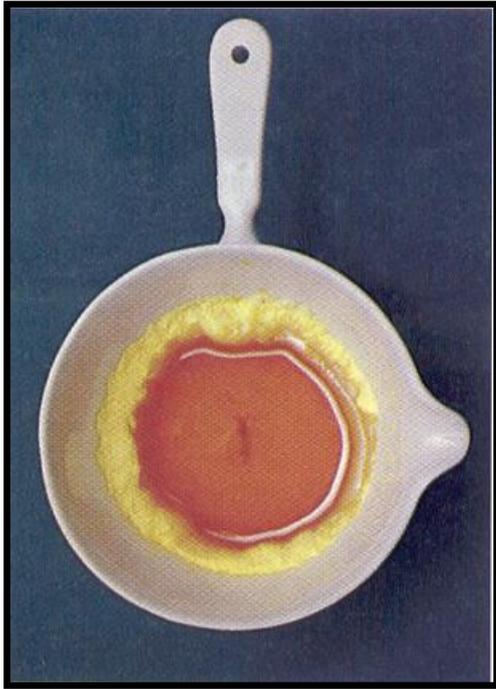


Processo Frasch



- ❖ água superaquecida (*ca.* de 165 °C) é bombeada pelo mais externo de três tubos concêntricos, para fundir o enxofre depositado sob profundas camadas de rochas.
- ❖ ar comprimido é bombeado pelo tubo mais interno, forçando a mistura de enxofre, água quente e ar a subir pelo tubo do meio.

Comportamento do enxofre aquecido

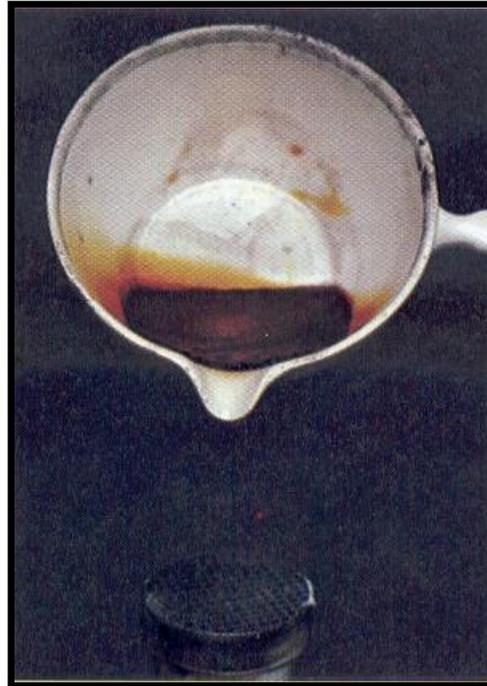
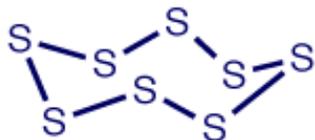


1ª Etapa

$T = 113^{\circ}\text{C}$

Fusão

Líquido pouco viscoso

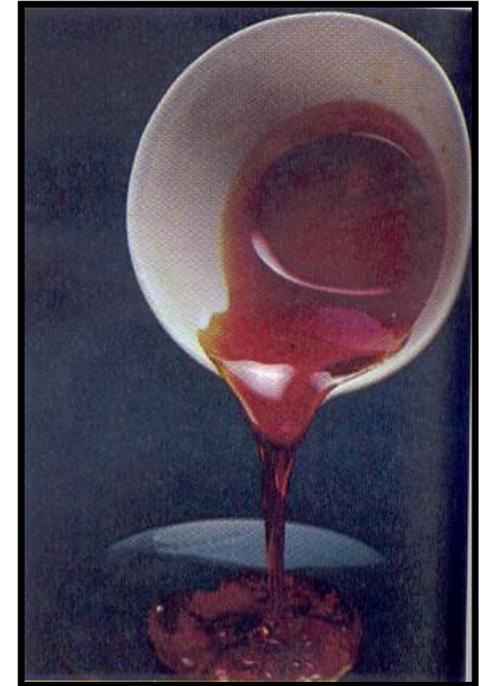


2ª Etapa

entre $160^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$

Aumenta viscosidade
escurece

rompimento de ligação
S-S no anel S_8



3ª Etapa

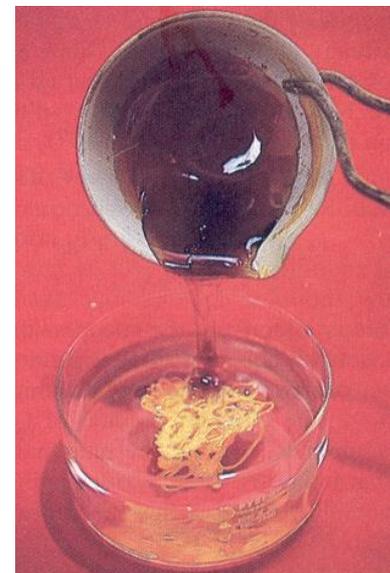
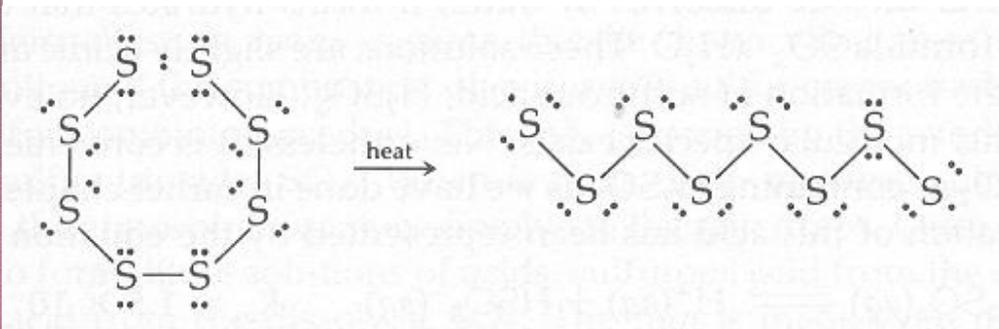
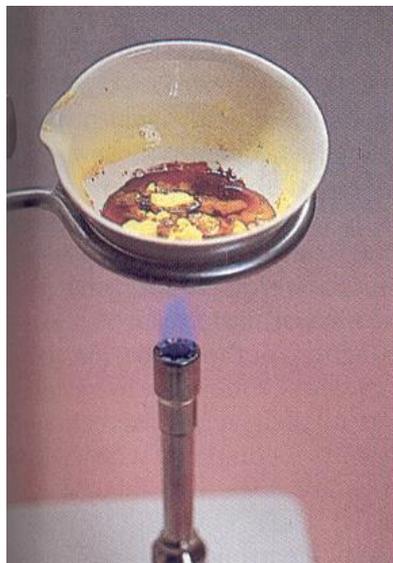
$T > 200^{\circ}\text{C}$

Diminui viscosidade

quebra das ligações S-S
nas cadeias longas,
formando cadeias menores
e anéis, até o ponto de
ebulição (444°C).

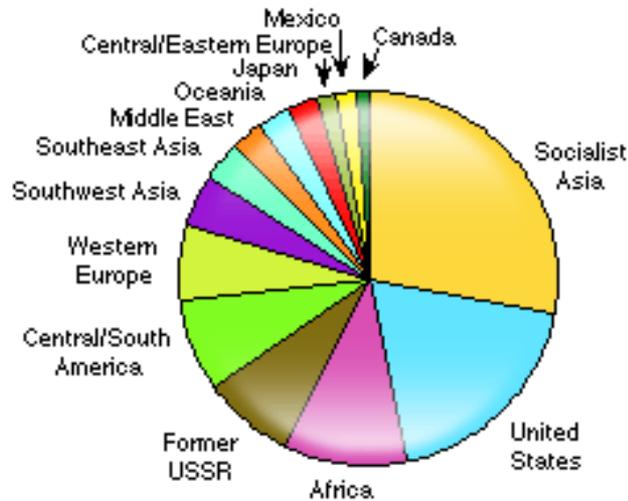
Comportamento do enxofre aquecido

Se o enxofre fundido for resfriado bruscamente na fase em que há cadeias longas, obtém-se a variedade alotrópica chamada *enxofre plástico*.

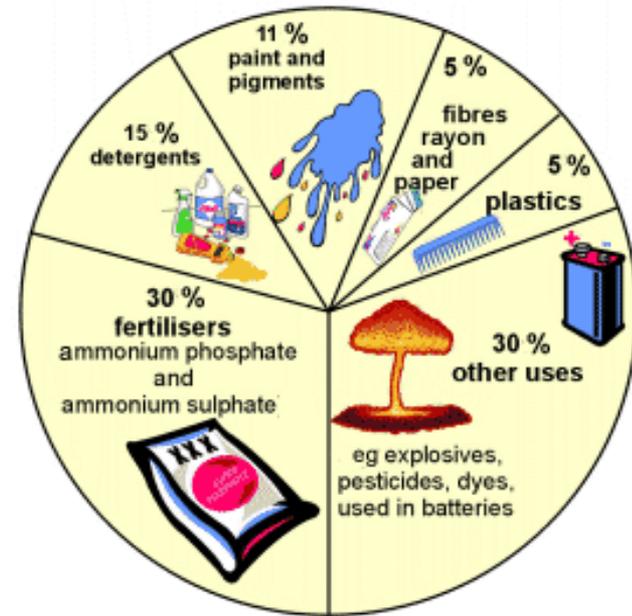


Usos do ác. sulfúrico

World Consumption of Sulfuric Acid—2008



<http://chemical.ihs.com/nl/Public/2009/0909/0909.html>



<http://www.mindset.co.za/resources/>



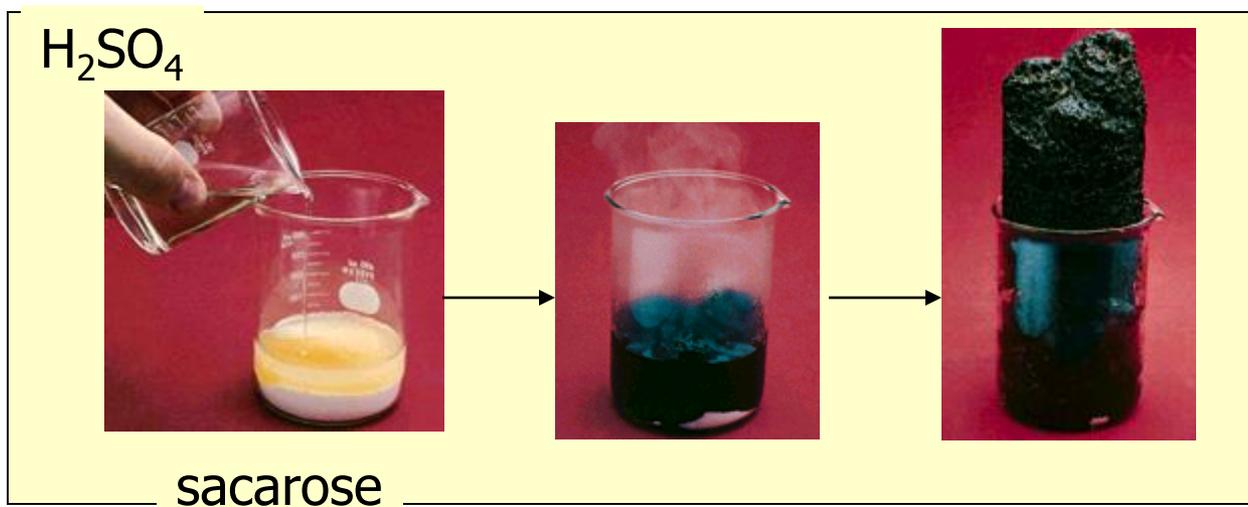
Ácido Sulfúrico é o produto químico industrial produzido em maior quantidade em todo o (200 milhões de toneladas/ano). Ác. Sulfúrico concentrado (93-98 %) é usado na manufatura de fertilizantes, explosivos, pigmentos, e produtos petroquímicos.

Ácido Sulfúrico

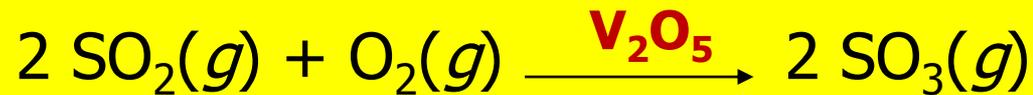
- é o principal produto industrial contendo enxofre
- líquido oleoso, incolor e corrosivo, que se decompõe a $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Importantes propriedades químicas:

- é um ácido forte (primeiro H ionizável),
- é um agente desidratante,
- é um agente oxidante.



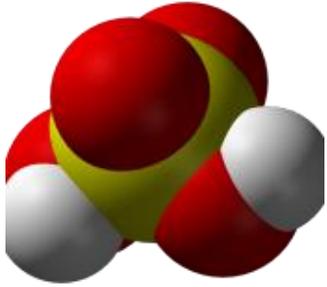
Ácido Sulfúrico



O oleum é convertido em ácido por diluição com água:

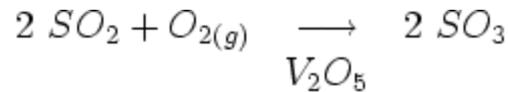


- O **ácido sulfúrico** é o produto químico mais produzido no mundo.
- amplamente utilizado na indústria (fertilizantes, produtos petroquímicos, corantes, tintas, detergentes, etc..)



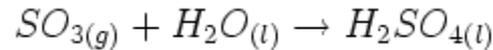
Produção industrial de Ácido Sulfúrico

Na primeira etapa, o enxofre é queimado ao ar, produzindo dióxido de enxofre. A fonte de enxofre pode ser a pirita, Fe_2S

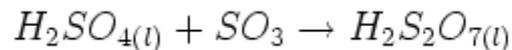


O dióxido de enxofre, por sua vez, é oxidado a trióxido de enxofre com o uso de oxigênio e na presença de um **catalisador** de **pentóxido de vanádio**.

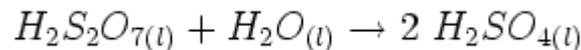
Finalmente, o trióxido de enxofre é lavado com água ou uma solução de ácido sulfúrico diluído, com formação de uma solução de ácido sulfúrico 98-99%:



Observe que a dissolução direta de SO_3 em água é impraticável por causa da natureza altamente exotérmica da reação. Forma-se uma névoa ao invés de um líquido. Alternativamente, o SO_3 é absorvido em H_2SO_4 para formar *oleum* ($H_2S_2O_7$), que é então diluído, com a formação de ácido sulfúrico.



O *oleum* reage com água para formar H_2SO_4 concentrado.



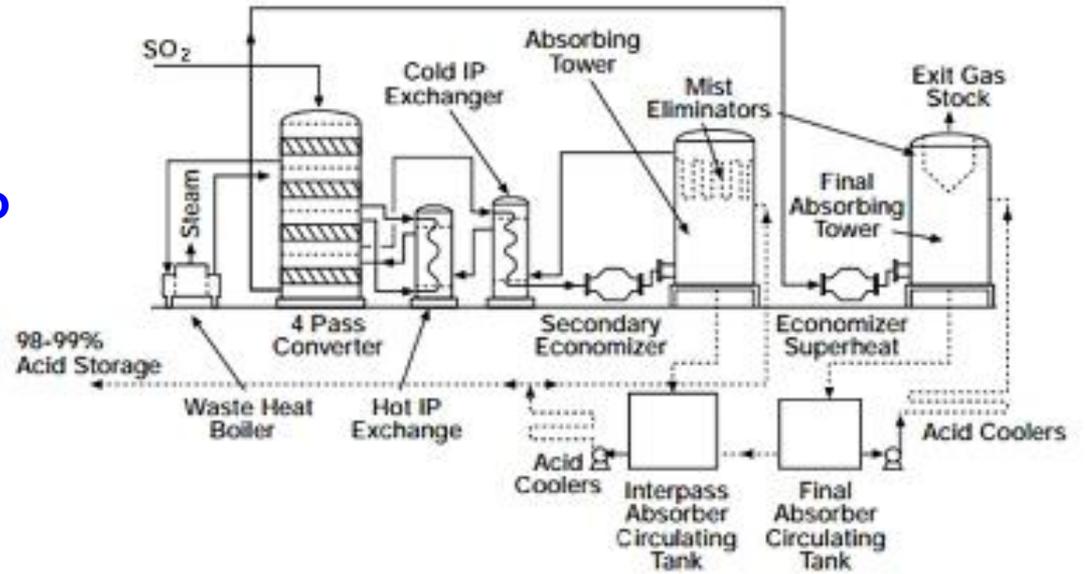
sulphur dioxide
+
oxygen
(from the air)

400 - 450°C
1 - 2 atm
 V_2O_5 catalyst

sulphur trioxide

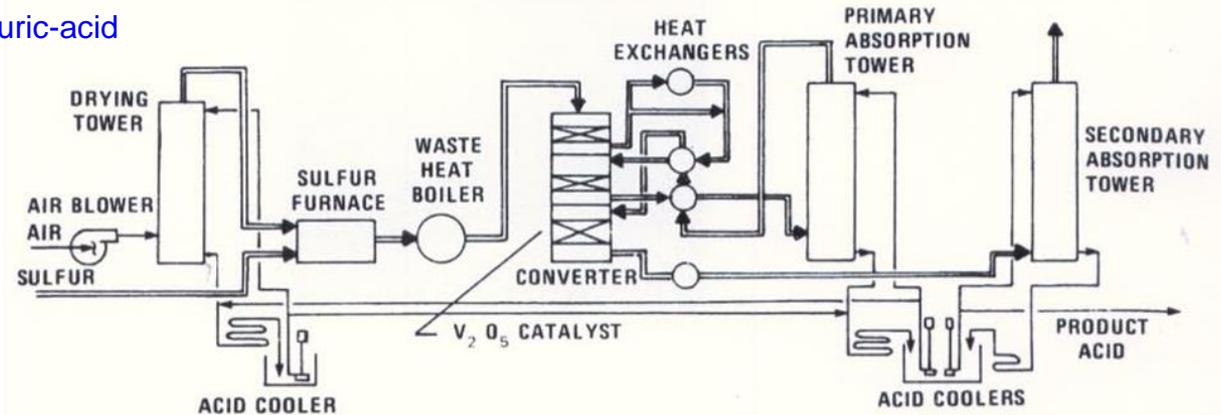
more reactions to
make sulphuric acid

Esquema do processo de produção de ácido sulfúrico



MINERAL FACTS AND PROBLEMS

SIMPLIFIED FLOWSHEET OF DOUBLE-CONTACT SULFURIC ACID PLANT



<http://www.cornerstonechemco.com/sulfuric-acid>

VANÁDIO

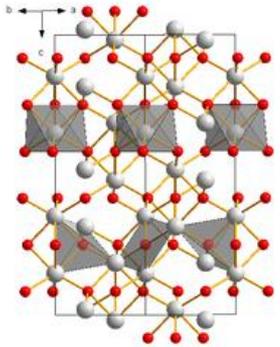
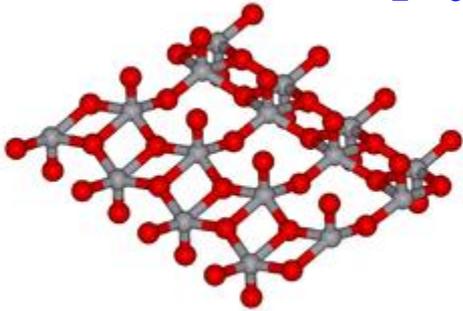
Foi descoberto pelo mineralogista espanhol Andrés Manuel del Río, no México, em 1801, num mineral de chumbo. Em 1830, o sueco Nils Gabriel Sefström descobriu o elemento num óxido que encontrou enquanto trabalhava numa mina de ferro e deu-lhe o nome pelo qual é conhecido atualmente.

É um metal de transição mole, dúctil de cor cinzenta e brilhante. Apresenta alta resistência ao ataque das bases, ao ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ao ácido clorídrico (HCl). É obtido a partir de diversos minerais, e nos seus compostos apresenta estados de oxidação +2, +3, +4 e +5.

É usado para a produção de aços inoxidáveis para instrumentos cirúrgicos e ferramentas, em aços resistentes a corrosão e, misturado com alumínio em ligas de titânio, é empregados em motores de reação. Também, em aços, empregados em eixos de rodas, engrenagens e outros componentes críticos.

Partindo-se de vanadato de amônio (NH_4VO_4), e empregando-se **zinco metálico**, em meio ácido, produzem-se as seguintes reações:



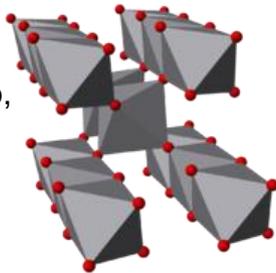


Óxido de vanádio(V) é produzido quando vanádio metálico e aquecido em presença de excesso de oxigênio, mas o produto obtido é contaminado por outros óxidos.

Um método satisfatório, usado em laboratório, envolve a decomposição do metavanadate de amônio, a $\sim 200^\circ\text{C}$:



ou, em meio alcalino,



Referências:

1. T.L. Brown, H.E. LeMay Jr., B.E. Bursten e J.R. Burdge, Química – uma ciência central, Pearson-Prentice Hall, São Paulo, 2005, 9a. ed., cap. 22 – A Química dos Não-Metals.
2. Shriver & Atkins – [Química Inorgânica](#), Bookman, 2008, 4a. Ed. (Tradução da 4a. ed. - Oxford Univ. Press, 2006 - D.F. Shriver, P.W. Atkins , T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller e F.A. Armstrong), cap. 14, p. 369 – Os elementos do Grupo 15; cap. 15, p. 398 – Os elementos do Grupo 16.