



QUÍMICA APLICADA

Sumário

INTRODUÇÃO ...	7
ORIGEM ...	8
1 TÓPICOS ESPECIAIS DE QUÍMICA GERAL ...	9
1.1 A constituição da matéria...	9
1.1.1 Átomo e Elemento Químico ...	9
1.1.2 Formação de Íons - Cátions e Ânions ...	11
1.1.3 Substâncias Químicas ...	11
1.2 Misturas ...	13
1.2.1 Misturas Homogêneas...	13
1.2.2 Misturas Heterogêneas...	14
1.3 Transformações da matéria ...	14
1.3.1 Transformações Físicas...	14
1.3.2 Transformações Químicas...	16
1.4 Desdobramento de misturas ...	17
1.5 Ligações químicas...	19
1.5.1 Configuração Eletrônica dos Gases Nobres ...	19
1.5.2 Ligação Iônica...	19
1.5.3 Ligação Covalente ...	21
1.5.4 Ligação Metálica...	22
1.6 Funções Inorgânicas...	24
1.6.1 Conceito de Ácidos ...	25
1.6.2 Conceito de Bases ...	28
1.6.3 Conceito de Sais...	29
1.6.4 Conceito de Óxidos e Peróxidos ...	30
1.6.4.1 Óxidos ...	30
1.6.4.2 Peróxidos ...	31
1.7 Reações Químicas ...	31
1.7.1 Classificação das Reações Químicas ...	32
1.7.2 Fatores que influem nas Reações Químicas...	33
1.8 Cálculos Estequiométricos ...	34
1.9 Estudo de soluções ...	36
1.9.1 Concentração de soluções ...	37
1.10 Equilíbrio Químico e Noções de pH ...	38
1.10.1 Equilíbrio Químico ...	38
1.10.2 Equilíbrio Iônico ...	38
1.10.3 Dissociação e Produto Iônico da Água ...	38
1.10.4 Noções de pH ...	39
1.10.5 Titulação e Indicadores de Titulação ...	40
1.11 Propriedades de alguns elementos metálicos ...	41
1.11.1 Propriedades Físicas dos Metais ...	41
1.11.2 Propriedades Mecânicas dos Metais ...	41
1.11.3 Metais Ferrosos...	42
1.11.4 Metais não Ferrosos ...	43
1.12 Algumas substâncias industrialmente importantes ...	45
2 TÓPICOS ESPECIAIS DE QUÍMICA ORGÂNICA ...	51
2.1 Introdução à química orgânica ...	51
2.1.1 Cadeias Carbônicas ...	51
2.2 Derivados Halogenados ...	61
2.3 Constituintes do petróleo ...	75
2.4 Compostos de cadeia aberta ou alifáticos ...	77
2.4.1 Série das Parafinas - C_nH_{2n+2} ...	77
2.4.2 Série das Isoparafinas - C_nH_{2n+2} ...	78
2.4.3 Série Olefínica - C_nH_{2n} ...	78
2.4.4 Propriedades dos Hidrocarbonetos Saturados...	79
2.4.5 Reações dos Hidrocarbonetos Saturados ...	79
2.5 Hidrocarbonetos insaturados...	80
2.5.1 Os Alcenos ...	80
2.5.2 Os Alcinos...	80
2.5.3 Propriedades dos Hidrocarbonetos Insaturados ...	80
2.5.4 Reações dos Hidrocarbonetos Insaturados...	81
2.6 Compostos de cadeia fechada ...	81
2.6.1 Série Naftênica, C_nH_{2n} ...	81
2.6.2 Série Aromática ou Benzênica ...	81
EXERCÍCIOS ...	97
ANEXO ...	101
REFERÊNCIAS ...	102

Introdução

A indústria do petróleo, nos seus setores de prospecção, de exploração, de projeto, de operação, de desenvolvimento, de vendas e executivo, tornou-se de tal forma multidisciplinar que exige não só a presença de químicos e engenheiros químicos, mas muitos outros profissionais de diferentes ramos da ciência e da engenharia. Este fato é, especialmente, relevante nos tempos atuais, uma vez que as destilações simples dos primeiros anos da indústria do petróleo foram substituídas, em geral, por procedimentos mais complicados de refinação, envolvendo numerosas operações físicas e conversões químicas, ou processos químicos unitários de grande complexidade. Além disto, a indústria do petróleo vem ampliando suas necessidades, pois está atingindo muitos outros setores químicos, fornecendo-lhes matérias-primas e usando novas substâncias. Todos os profissionais da indústria do petróleo devem estar informados sobre os outros setores para poderem contribuir, de forma mais eficiente, com o desenvolvimento desse inesgotável ramo da indústria.

Dentre os fenômenos químicos, a origem, a exploração, o processo de refino, incluindo a separação, conversão e tratamento do petróleo, bem como toda a indústria petroquímica, pode-se dizer, compreendem um dos exemplos mais completos e abrangentes da utilização da ciência química.

A química começa a ser necessária já no processo de exploração, pois, em algumas situações é utilizada a injeção de gás, de água, ou às vezes de ambos, simultaneamente, com o objetivo de estimular a extração do petróleo. Ainda, dependendo do tipo de petróleo, da profundidade e do tipo da rocha-reservatório, é necessária a injeção de gás carbônico (CO_2), vapor de água, soda cáustica (NaOH), polímeros e vários outros produtos, com o objetivo de aumentar a recuperação ou extração do petróleo.

Após a exploração, o petróleo segue para os separadores, onde é retirado o gás natural.

O óleo é tratado, separado da água, sais minerais e suspensão de partículas sólidas (dessalgação ou dessalinização) que geralmente contém e armazenado para posterior transporte às refinarias ou terminais.

Nas refinarias, os processos e fenômenos químicos são os mais diversos e envolvem a química não só em seus aspectos gerais, mas, de forma muito ampla, a química orgânica.

Com uma visão da complexidade do assunto e buscando a abrangência necessária à formação de operadores, nossa contribuição vem trazer, sem a pretensão de ser completa ou esgotar o assunto, informações sobre os principais fenômenos químicos que ocorrem dentro de uma refinaria de petróleo, os principais elementos e compostos químicos que são utilizados e processados bem como as reações químicas fundamentais. Todos estes assuntos serão abordados através de uma íntima relação com os aspectos básicos da química fundamental. Serão abordados ainda, através de exercícios aplicativos, os tratamentos químicos das águas de caldeiras e trocadores de calor, dos processos de refino, utilidades, transferência e estocagem dos produtos gerados em refinarias de petróleo. Serão também objeto de discussão teórica, os fenômenos de corrosão e incrustação de sistemas de resfriamento, caldeiras, etc, situações do cotidiano que ocorrem em refinarias como consequência da operação de sistemas.

Para que nossa contribuição seja de uma forma mais didática, este curso será dividido em dois capítulos:

Capítulo 1. Tópicos Especiais de Química Geral,

Capítulo 2. Tópicos Especiais de Química Orgânica,

todos ilustrados com exercícios envolvendo situações do cotidiano de uma refinaria.

Origem

Existem muitas teorias sobre a origem do petróleo. Algumas defendem a origem vegetal ou animal e outras o parentesco com o carvão de pedra. Algumas delas realçam que qualquer material orgânico, de qualquer origem, pode ser transformado em produtos do petróleo. Há, entretanto, concordância em que o

petróleo tenha sido formado a partir de matéria orgânica em depósitos marítimos nas vizinhanças da terra firme, em um ambiente deficiente em oxigênio e, associado a sedimentos, que posteriormente se solidificariam em rochas; calcários, dolomitas, folhelhos e arenitos.

A Figura 1 apresenta os diversos estratos em torno da rocha ou areia portadora de óleo.

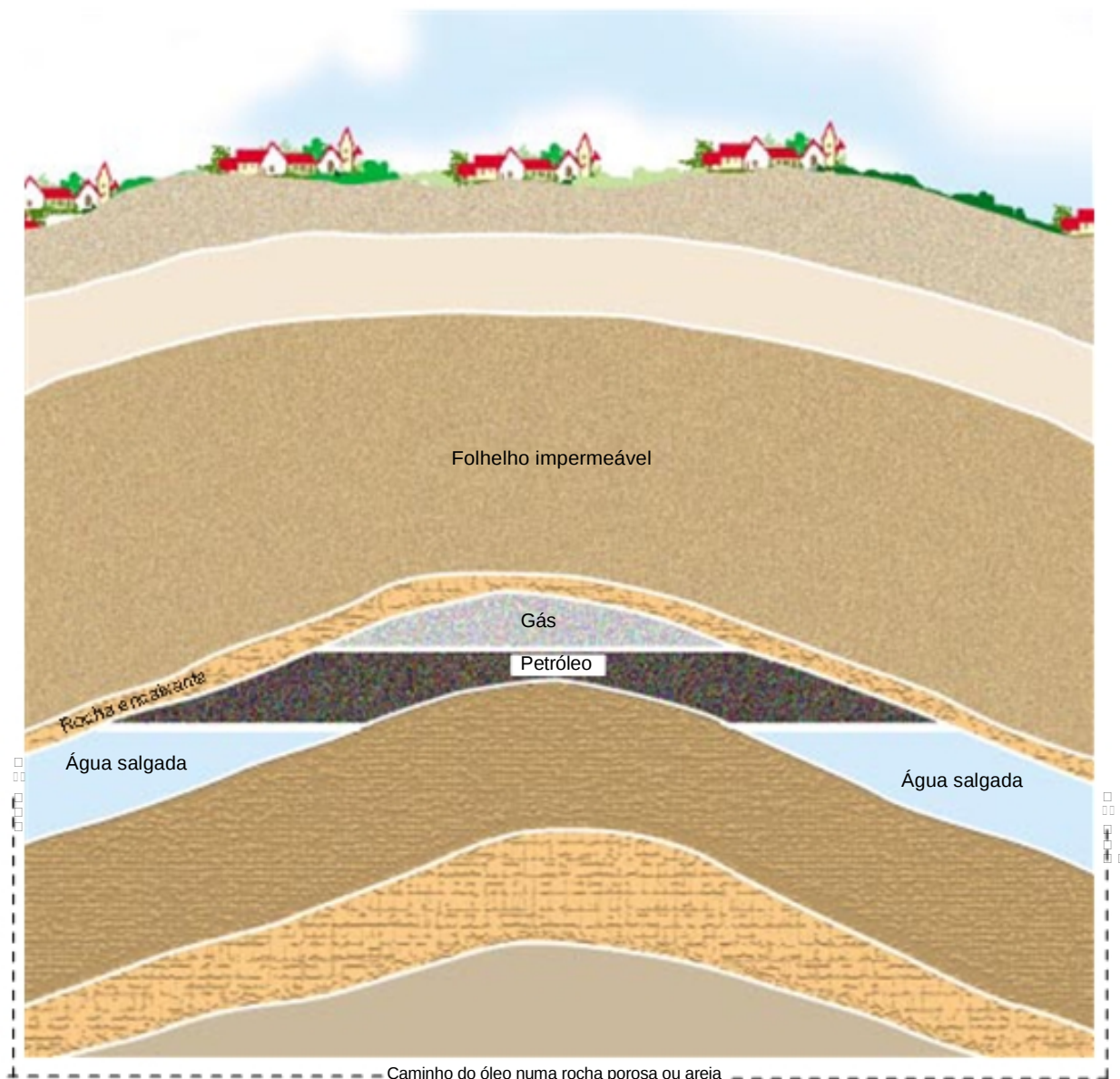


Figura 1 - Jazimento de óleo em um reservatório natural (Americam Petroleum Institute).

No depósito original, a concentração de matéria orgânica pode não ter sido elevada, mas o petróleo migrou e acumulou-se nos locais mais favoráveis à sua retenção, por exemplo, em arenito poroso, em domos protegidos por estratos impermeáveis ao óleo, ou em falhas oclusas nos sedimentos. Brooks ⁽¹⁾ comen-

ta que “as proteínas e os carboidratos solúveis são, indubitavelmente, destruídos com rapidez, nos processos iniciais de decaimento, pela ação bacteriana... Os óleos graxos são relativamente resistentes à ação das bactérias... Os óleos graxos (ou ácidos graxos) são, provavelmente, a principal fonte de onde se formou o petróleo”.

⁽¹⁾ Science of Petroleum, v. 1, p. 52; ECT. v. 10, p. 97-109, 1953 - com 52 referências e discussão detalhada.

Tópicos Especiais de Química Geral

1

Capítulo 1

Autora: Sandra Mara Alberti

Este capítulo tem como principal objetivo introduzir o aluno aos conceitos básicos de química geral para melhor compreensão dos processos, subsidiando a tomada de decisões em situações de operação e/ou manutenção de sistemas e/ou equipamentos em uma refinaria.

químicas, sejam elas entre sólidos, líquidos ou gases, obedecem a leis relativas a suas massas ou seus volumes. As leis ponderais tratam das relações entre as massas de reagentes e as massas dos produtos de uma reação química.

1.1 A constituição da matéria

No final do século XVIII e começo do século XIX, três cientistas, Lavoisier, Proust e Dalton, através de diversas experiências, descobriram três das mais importantes leis que buscam explicar a constituição da matéria. Estas leis dizem que todas as combinações

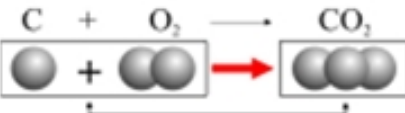
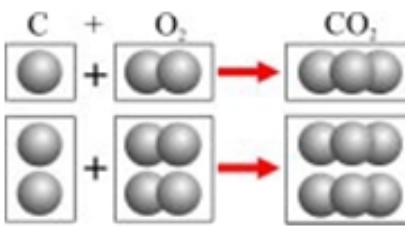
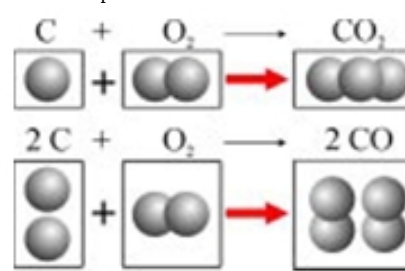
A Tabela 1 apresenta as leis ponderais através da reação de combustão do carvão. A queima do carvão (C), quimicamente denominada de reação de combustão, com o oxigênio do ar (O₂), irá produzir o gás carbônico (CO₂). O gás carbônico é um dos maiores contribuintes para o efeito estufa e, pode também ser encontrado nos refrigerantes e em extintores de incêndio.

Tabela 1. Leis Ponderais⁽²⁾

Primeira Experiência	Conclusão
Carbono + oxigênio → gás carbônico $C + O_2 \longrightarrow CO_2$ 3 g + 8 g → 11 g	Lei de Lavoisier Lei da Conservação das Massas A soma das massas antes da reação é igual à soma das massas após a reação.
Segunda Experiência	Conclusão
Carbono + oxigênio → gás carbônico $C + O_2 \longrightarrow CO_2$ 3 g + 8 g → 11 g 6 g + 16 g → 22 g 9 g + 24 g → 33 g	Lei de Proust Lei das Proporções Constantes A proporção das massas que reagem permanece sempre constante.
Terceira Experiência	Conclusão
Carbono + oxigênio → gás carbônico $C + O_2 \longrightarrow CO_2$ 3 g + 8 g → 11 g Carbono + oxigênio → gás carbônico $2C + O_2 \longrightarrow CO$ 6 g + 8 g → 14 g	Lei de Dalton Lei das Proporções Múltiplas Quando dois elementos químicos formam vários compostos, se a massa de um participante permanecer constante, a massa do outro só poderá variar segundo valores múltiplos.

A Tabela 2 apresenta uma explicação para as Leis Ponderais discutidas anteriormente.

Tabela 2. Explicação das Leis Ponderais⁽²⁾

Lei	Explicação
Lei de Lavoisier	Na primeira experiência:  As partículas (átomos) iniciais e finais são as mesmas. Portanto, a massa permanece inalterada.
Lei de Proust	Na segunda experiência:  Duplicando a quantidade de átomos, todas as massas dobrarão.
Lei de Dalton	Na terceira experiência:  A segunda reação dessa experiência usa o dobro do número de átomos de carbono, em relação ao mesmo número de átomos de oxigênio. Consequentemente, a massa de carbono necessária à segunda reação será o dobro da quantidade usada na primeira.

Para explicar as leis ponderais, os cientistas estabeleceram a hipótese de que toda matéria seria formada por minúsculas partículas, indivisíveis, chamadas de Átomos - Teoria Atômica de Dalton.

1.1.1 Átomo e Elemento Químico

Número Atômico

Atualmente, são conhecidos, aproximadamente, 110 tipos de átomos diferentes que, combinados entre si, das mais diversas maneiras, vão dar origem a todo o tipo de matéria existente.

Átomos de mesmo tipo são aqueles que possuem o mesmo número de prótons (o número de nêutrons e o número de elétrons não precisam ser os mesmos).

Como o número de prótons define a espécie de átomo, ele passou a ser chamado de número atômico, simbolizado pela letra Z.

Número de prótons (p) = número atômico (Z) ou $Z = p$

De onde vem a definição:

Elemento químico é um conjunto de átomos com o mesmo número atômico.

Exemplos:

Hidrogênio - átomos que possuem 1 próton

Carbono - átomos que possuem 6 prótons

Oxigênio - átomos que possuem 8 prótons

Enxofre - átomos que possuem 16 prótons

Número de Massa

Como praticamente toda a massa do átomo está contida em seu núcleo, denominamos o número de prótons (p) mais o número de nêutrons (n) de um átomo, como sendo, o seu número de massa, simbolizado pela letra A.

Então:

$A = p + n$, ou ainda, se $p = Z$, então: $A = Z + n$

Exemplo:

Considerando-se que um átomo possua 11 prótons, 12 nêutrons e 11 elétrons, seu número atômico Z será 11 ($Z = p$) e seu número de massa A será 23 ($A = Z + n$).

Observação importante: o número de massa é distinto do conceito de massa do átomo e de massa atômica.

Massa do Átomo = expressa em unidades de massa atômica = u

Massa Atômica = é, por definição, o número que indica quantas vezes a massa do átomo é mais pesada que a unidade de massa atômica (u).

Na Tabela Periódica (em anexo), são apresentados todos os elementos químicos, com seus respectivos números atômicos, massas atômicas, enquanto que na Figura 2 é demonstrada a distribuição de Linus Pauling. Na natureza, podem ser encontrados cerca de noventa elementos químicos diferentes; os demais são produzidos artificialmente pelo homem.

⁽²⁾ Química Geral, Ricardo Feltre, v. 1, 4. ed., Editora Moderna, 1995.

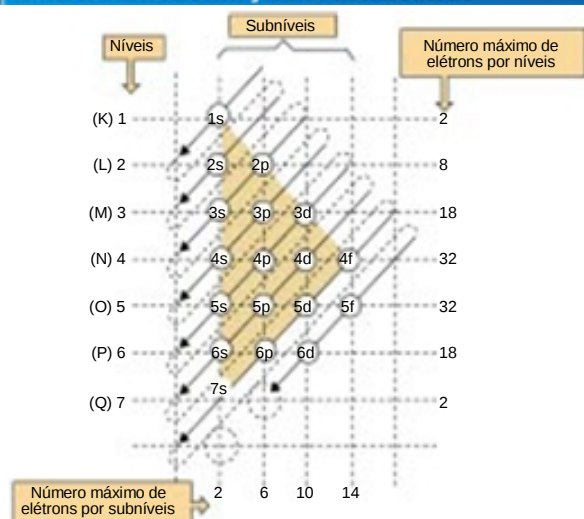


Figura 2 - Diagrama de Linus Pauling.

1.1.2 Formação de Íons - Cátions e Ânions

Um átomo, em seu estado natural, é eletricamente neutro, isto é, o número de elétrons de sua eletrosfera é igual ao número de prótons do núcleo, e, em consequência, suas cargas anulam-se.

Um átomo, pode, contudo, ganhar ou perder elétrons da eletrosfera, sem sofrer alterações em seu núcleo, resultando então em partículas denominadas íons.

Quando um átomo ganha elétrons, ele se transforma em um íon negativo, também chamado de ânion.

A Figura 3 exemplifica o conceito de ânion, utilizando, para isto, o átomo do elemento cloro.

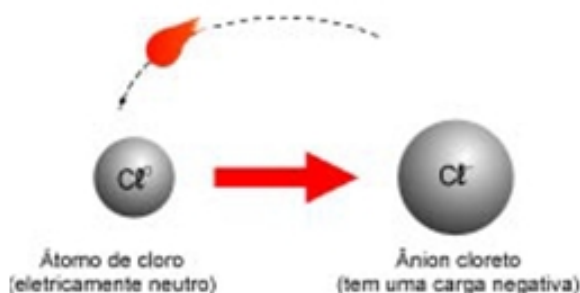


Figura 3 - Ânion Cloreto - Cl⁻.

O átomo normal de cloro (Cl) tem 17 prótons, 18 nêutrons e 17 elétrons. Ele pode ganhar um elétron e transformar-se em ânion cloreto (Cl⁻), que terá 17 prótons, 18 nêutrons e 18 elétrons.

Quando um átomo perde elétrons, ele se torna um íon positivo, também chamado de CÁTION.

A Figura 4, exemplifica o conceito de cátion, utilizando, para tanto, o átomo do elemento sódio (Na).



Figura 4 - Cátion de Sódio - Na⁺.

O átomo normal de sódio (Na) tem 11 prótons, 12 nêutrons e 11 elétrons. Ele pode perder um elétron e transformar-se em cátion sódio (Na⁺), que terá 11 prótons, 12 nêutrons e 10 elétrons.

Observe que quando um átomo ganha elétrons, seu tamanho aumenta; quando perde elétrons, seu tamanho diminui; mas, em ambos os casos, sua massa praticamente não se altera, pois a massa do elétron é desprezível ($9,109390 \times 10^{-24}$ g).

1.1.3 Substâncias Químicas

Havendo apenas cerca de 90 elementos químicos diferentes na natureza, por que encontramos uma variedade tão grande de materiais diferentes?

Porque esses tipos de átomos diferentes podem reunir-se das mais variadas maneiras possíveis, através das ligações químicas, formando uma infinidade de agrupamentos diferentes, que podem ser as chamadas moléculas ou aglomerados iônicos.

Cada molécula ou aglomerado iônico passa a representar uma substância pura ou espécie química bem definida. Cada substância por sua vez é representada por uma abreviação denominada fórmula.

Em cada molécula, encontramos um certo número de átomos ligados entre si. Nos aglomerados iônicos, existem os chamados íons, que são átomos ou grupos de átomos carregados eletricamente.

A Figura 5 exemplifica o que é chamado de molécula e o que é denominado aglomerado iônico.

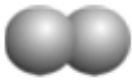
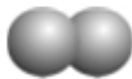
Substância	Molécula ou aglomerado iônico	Fórmula
Hidrogênio Gás incolor, combustível, menos denso que o ar (e, por isso, usado em balões meteorológicos)	 Molécula de hidrogênio.	H ₂
Oxigênio Gás incolor, existente no ar e indispensável à respiração dos animais e vegetais.	 Molécula de oxigênio.	O ₂
Enxofre Pó amarelo, muito usado para fabricar outras substâncias úteis (corantes, vulcanizadores da borracha, etc.)	 Molécula de enxofre.	S ₈
Água Indispensável à vida dos vegetais e animais.	 Molécula de água.	H ₂ O
Gás carbônico Gás incolor, usado em extintores de incêndio, em bebidas refrigerantes, etc.	 Molécula de gás carbônico.	CO ₂
Álcool comum Líquido incolor, usado em bebidas alcoólicas, como combustível, etc.	 Molécula de álcool.	CH ₃ —CH ₂ OH
Sal comum Sólido branco, também chamado "sal de cozinha", muito importante na alimentação.	 Aglomerado iônico de Na ⁺ e Cl ⁻ que forma o sal de cozinha.	NaCl

Figura 5 - Molécula ou Aglomerado Iônico.⁽²⁾

Uma comparação bastante interessante sobre o significado de moléculas e aglomerados iônicos é a construção de uma casa, pois tem-se tijolos, areia, cimento, cal, pedras, ferro, etc, com que se podem construir casas e prédios totalmente diferentes.

A representação de uma molécula é dada através de sua fórmula. A somatória das massas atômicas dos elementos que fazem parte dessa fórmula chama-se massa molar.

Massa molar = é o número que identifica quantas vezes a molécula de uma substância é mais pesada do que 1/12 do átomo de carbono - C¹².

Molécula grama ou mol = é a massa molar expressa em gramas.

A Tabela 3, abaixo, exemplifica o conceito de substância, fórmula, massa molar e Mol.

Tabela 3. Exemplos de Substâncias Químicas e Fórmulas

Substância	Fórmula	Massa molar	Mol
Cloreto de sódio	NaCl	23 + 35,5 = 58,5	58,5 g
Amônia	NH ₃	14 + 3 (1) = 17	17 g
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	2 (1) + 32 + 4 (16) = 98	98 g
Gás carbônico	CO ₂	12 + 2 (16) = 44	44 g
Etanol	C ₂ H ₆ O	2 (12) + 6 (1) + 16 = 46 46 g	
Propano	C ₃ H ₈	3(12) + 8 (1) = 44	44 g

É possível a elaboração de alguns questionamentos envolvendo Mol e Número de Mols.

Exemplos:

01. Converter a massa em gramas de ácido sulfúrico - H₂SO₄ - para número de mols. Quantos mols há em 49 g de H₂SO₄?

Resposta:

A massa molar do H₂SO₄ é = 98 g

Assim: 98 g = 1 Mol

Portanto: 49 g = x Mol → x Mol = 0,5 mol

Cálculo de massa a partir do número de mols também é possível, basta considerar o oposto do exemplo acima.

02. Qual a massa, em gramas, de 0,2 mols do gás amônia - NH₃?

Resposta:

A massa molar do gás NH₃ = 17 g, corresponde a 1 Mol

Assim:

17 g = 1 Mol

x g = 0,2 Mols

Portanto

x g = 3,4 g de gás amônia

1.1.3.1 Substâncias Químicas Simples

Substâncias simples - são aquelas formadas por átomos de um mesmo elemento químico.

Exemplos: oxigênio (O₂), hidrogênio (H₂), ozônio (O₃)

Comentários:

1. Há exemplos de alguns átomos que, simultaneamente, representam o átomo e a substância simples. Um átomo de hélio (He) representa um átomo de hélio e também a molécula de uma substância simples.

2. Há átomos que podem agrupar-se de maneiras diferentes, formando substâncias diferentes. Por exemplo, o oxigênio pode formar, com dois átomos, uma molécula da substância simples oxigênio e, com três átomos, uma molécula simples de ozônio.
Este fenômeno é chamado de Alotropia - isto é, o oxigênio e o ozônio são formas alotrópicas do elemento químico oxigênio. Outros exemplos de alotropia são o carbono, pois forma o carbono grafito e o diamante; o fósforo branco (P_4) e o fósforo vermelho (P^∞).
3. O número de átomos do mesmo elemento é chamado de Atomicidade

- moléculas monoatômicas: têm um átomo, exemplo: Hélio (He);
- moléculas diatômicas: têm dois átomos, exemplo: oxigênio (O_2);
- moléculas triatômicas: têm três átomos, exemplo: ozônio (O_3);
- moléculas poliatômicas: têm mais que três átomos, exemplo: fósforo branco (P_4).

1.1.3.2 Substâncias Químicas Compostas

Substâncias compostas ou compostos químicos - são aquelas formadas por átomos de elementos químicos diferentes.

É o que ocorre, por exemplo, com a água (H_2O), amônia (NH_3), álcool comum ($CH_3 - CH_2OH$), sal comum ou cloreto de sódio ($NaCl$).

Comentários:

Substância Pura: é qualquer substância, simples ou composta, formada por átomos, moléculas ou aglomerados iônicos, todos iguais entre si.

- a) Uma substância pura tem propriedades características bem definidas. Por exemplo: a água, nas condições ambientais, é líquida, incolor, inodora, não inflamável, etc.
- b) Tem composição química constante:
Quando é simples - é formada por um único elemento químico;
Quando é composta - é formada pelos mesmos elementos químicos, ligados na mesma proporção em massa (Lei de Proust).

1.2 Misturas

Após a compreensão do que seja a substância simples e a composta, agora é possível entender o conceito de mistura. Foi visto também que a cada substância corresponde um tipo de molécula ou de aglomerado iônico bem definido e, que existe uma infinidade de substâncias puras diferentes.

Exemplos dessas substâncias misturadas podem ser observados na Figura 6.

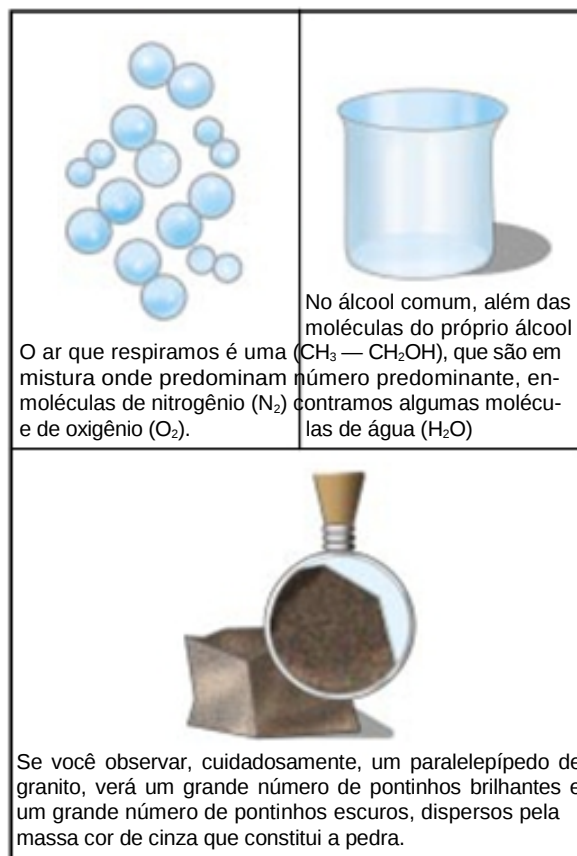


Figura 6 - Exemplos de Misturas.

1.2.1 Misturas Homogêneas

Não se pode distinguir, mesmo com auxílio de microscópios sofisticados, os componentes de uma mistura. Uma mistura homogênea é também chamada de sistema homogêneo ou solução.

Em uma solução, há o conceito de soluto e solvente.

Soluto: é a substância que, em geral, encontra-se em menor quantidade em uma mistura estando dissolvida pelo solvente.

Solvente: substância que dissolve o soluto.

Para exemplificar o conceito de solvente e soluto, pode-se citar o açúcar dissolvido na água, ou ainda, o oxigênio dissolvido na mistura de nitrogênio, constituindo o ar que respiramos.

1.2.2 Misturas Heterogêneas

Em uma mistura heterogênea, é possível distinguir as substâncias que a compõem, sendo cada porção homogênea denominada fase.

Assim, as misturas podem ser classificadas nos seguintes sistemas:

1. sistemas monofásicos - têm uma única fase e, portanto, são sistemas ou misturas homogêneas;
2. sistemas bifásicos - têm duas fases, são sistemas heterogêneos;
3. sistemas trifásicos - têm três fases distintas, são sistemas heterogêneos;
4. sistemas polifásicos - têm mais de três fases distintas.

Comentários:

1. Misturas homogêneas apresentam propriedades iguais em todos os seus pontos; nas misturas heterogêneas, as propriedades variam quando se atravessa a superfície de separação entre uma fase e outra. Exemplo: mistura de água e óleo.

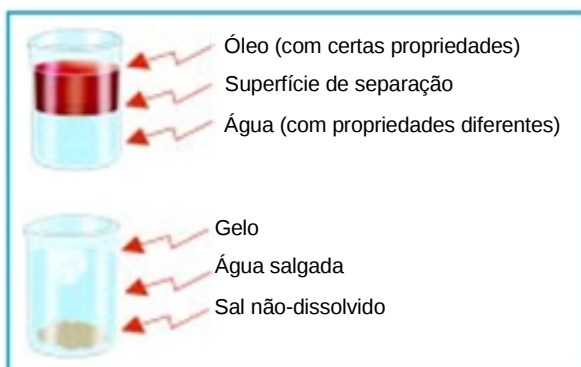


Figura 7 - Mistura Heterogênea.

2. É muito importante não confundir as fases com as substâncias (ou componentes) existentes em um sistema. Por exemplo:

Três fases:

Uma fase sólida - gelo;

Outra fase sólida - sal não dissolvido;

Uma líquida - que é uma solução (mistura homogênea) de sal em água.

Duas substâncias

Água - seja na solução, seja na forma de gelo, é água;

Sal - seja na solução, seja depositado no fundo do recipiente.

3. Ao contrário das substâncias puras, pode-se dizer que as misturas: Não têm composição constante: pode-se juntar um soluto em maior ou menor quantidade;

Não têm propriedades características e bem definidas: a água pura congela sempre a 0°C ; uma mistura de água e sal congelará sempre abaixo de 0°C , temperatura esta que dependerá da quantidade de sal na mistura.

4. A Figura 8 apresenta um fluxograma dos conceitos estudados até o momento.



Figura 8 - Fluxograma da constituição da matéria.

1.3 Transformações da matéria

1.3.1 Transformações Físicas

Denomina-se transformação física ou fenômeno físico toda mudança que ocorre em um sistema em observação, quando esta não transforma a matéria em sua identidade.

Uma mesma substância, por exemplo, a água, pode apresentar-se em diferentes estados físicos, isto é: na forma sólida, líquida e gasosa. Esses estados são denominados estados físicos da matéria.

Embora existam muitos fenômenos físicos, como o aquecimento de um corpo, a passagem de corrente elétrica por um fio e outros, os que mais interessam à Química são as mudanças de estado físico conforme ilustra a Figura 9.

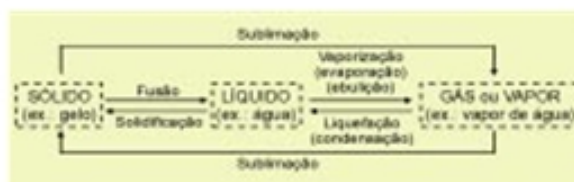


Figura 9 - Fluxograma de Mudança de Estados.

É importante observar que as mudanças de estado físico de uma substância pura irão ocorrer em condições constantes e bem definidas. São as chamadas constantes físicas.

Na Figura 10, é possível observar que, durante a fusão da água, por exemplo, a temperatura permanece constante e igual a 0°C . Este fato define o primeiro patamar do gráfico na Figura 11, o qual apresenta a temperatura de fusão (P.F.) do gelo. Fato idêntico ocorre durante a ebulição (100°C), resultando no segundo patamar e que define a temperatura ou temperatura de ebulição (P.E.) da água.

É possível também observar na Figura 11 o gráfico de resfriamento de uma substância, que nada mais é do que o processo inverso. No processo de aquecimento, as transformações são ditas endotérmicas, isto é, absorvem calor para mudarem de estado físico. No processo de resfriamento, as transformações são ditas exotérmicas, isto é, perdem calor nas mudanças de estado.

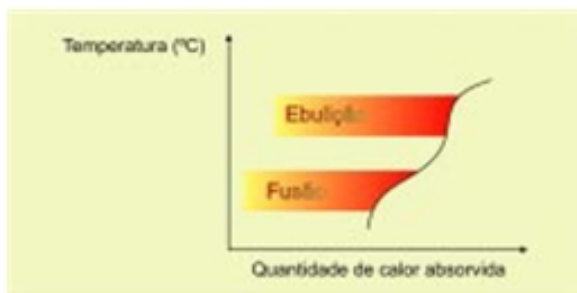


Figura 10 - temp x quant. Calor absorvida.⁽³⁾

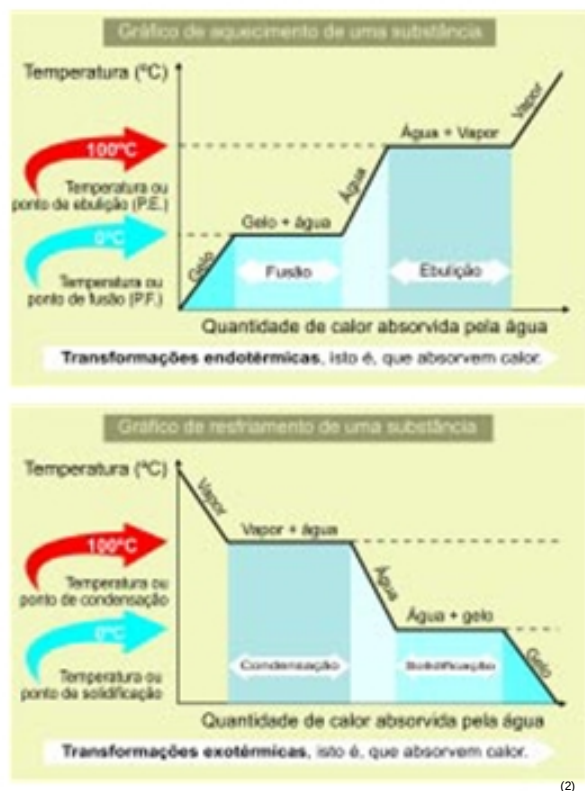


Figura 11 - Gráfico de aquecimento e gráfico de resfriamento.⁽²⁾

Comentários

1. Cada elemento puro ou substância pura tem sua temperatura de ebulição e de fusão, que variam muito de uma para a outra, conforme demonstra a Figura 12.

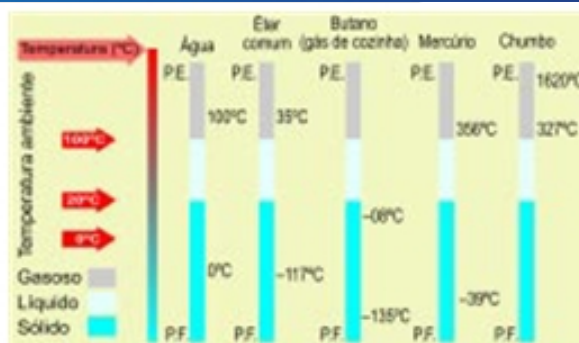


Figura 12 - Temperatura de ebulição de diversas substâncias.⁽²⁾

Além das temperaturas de fusão (ou solidificação) e de ebulição (ou de condensação), outras constantes físicas têm grande importância para uma substância pura. São elas:

- a) densidade ou massa específica - calculada como o quociente da massa pelo volume da substância.

$$d = m / V$$

m = massa da substância em gramas
V = volume da substância em cm³
d = densidade em g/cm³ ou g/mL

A densidade dos líquidos é medida, diretamente, através de densímetros, como os existentes em postos de gasolina.

De acordo com as densidades, os produtos do petróleo podem ser classificados em leves (baixa densidade ou menos densos) e pesados (alta densidade ou mais densos).

- b) calor específico - quantidade de calor necessária para aumentar em 1°C a temperatura de 1 g da substância.
Por exemplo: 1 g de água necessita de 1 caloria para ter sua temperatura aumentada em 1°C. Assim, pode-se dizer que o calor específico da água é 1 cal / g . °C.
- c) solubilidade - definida como a maior quantidade (em gramas) de uma substância que pode ser dissolvida em uma dada quantidade de um líquido (em geral em litros), a uma dada temperatura.

Por exemplo: é possível dissolver, no máximo, 365 g de sal comum em 1 L de água a 20°C.

Sendo específicas para cada substância pura, as constantes físicas permitem identificar e caracterizar as substâncias. Por exemplo:

Água

Líquido, incolor, inodoro e insípido

Temperatura de fusão: 0°C

Temperatura de ebulição: 100°C a 1 atm (atmosfera)

densidade: 1 g/cm³ a 4°C e 1 atm

calor específico: 1 cal/g.°C

As propriedades das substâncias puras são catalogadas em livros especiais. As constantes físicas são a identidade de uma substância, sendo utilizadas como critério de pureza.

1.3.2 Transformações Químicas

Denomina-se transformação química ou fenômeno químico toda mudança que ocorre em um sistema e que provoca transformação da matéria. Isto é, a matéria perde sua identidade original transformando-se em outra.

Exemplos de transformações químicas são as reações de combustão, oxidação, neutralização e outras que serão estudadas mais tarde, no capítulo de reações químicas.

Toda transformação química é uma reação química.

1.3.2.1 Transformações Químicas no Petróleo

Exemplos muito importantes de transformações químicas são aquelas observadas nos Processos de Conversão do Petróleo. Ali ocorrem diversas reações químicas, específicas de cada processo e que são, em geral, conjugadas com temperatura e pressão. É muito comum, ainda, a presença de um agente que pode acelerar ou diminuir a velocidade de uma reação química sem, entretanto, participar quimicamente dela - o catalisador. Estes processos serão detalhados no Capítulo 2, Tópicos Especiais de Química Orgânica.

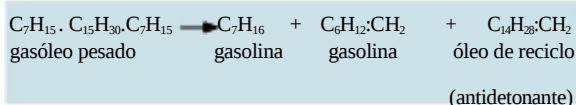
Dentro dos Processos de Conversão do Petróleo, podem ser citados:

a) Craqueamento

Decomposição de substâncias com grandes moléculas em outras de moléculas menores, pela ação de temperatura ou de um catalisador. Como catalisador, em geral, são utilizadas substâncias denominadas de zeólitos.

Os zeólitos são aluminossilicatos, como por exemplo, o $\text{KMg}(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$.

Um exemplo de transformação química pelo craqueamento é a quebra do gasóleo pesado, gerando gasolina e óleo de reciclo, conforme reação química a seguir:



As várias fases do craqueamento foram resumidas no livro “Indústria de Processos Químicos” e são aqui reproduzidas conforme as reações seguintes.

Óleo de carga
 $\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{30} \cdot \text{C}_7\text{H}_{15}$

Óleo craqueado
 $\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{C}_6\text{H}_{12}:\text{CH}_2 + \text{C}_{14}\text{H}_{26}:\text{CH}_2$

Craqueamento Reiterado
 $\text{C}_2\text{H}_6 + (\text{C}_4\text{H}_8:\text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_{18} + \text{C}_6\text{H}_{12}:\text{CH}_2) + \text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$
Gás gasolina materiais formadores de goma gás

Polimerização
 $\text{C}_2\text{H}_6 + (\text{C}_4\text{H}_8:\text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_{18}) + \text{C}_{12}\text{H}_{22} + \text{C}_2\text{H}_4$
Gás gasolina alcatrão gás

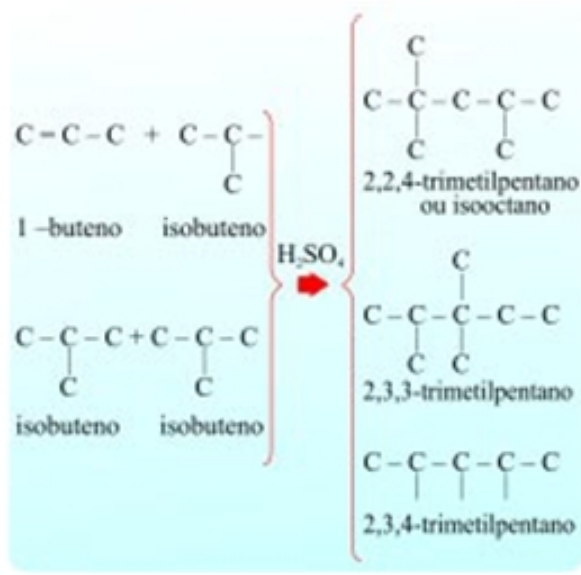
É importante mencionar que há variações dos processos de conversão via craqueamento. Existem os processos de conversão via craqueamento térmico, catalítico, retardado, hidrocrackeamento catalítico e o hidrocrackeamento catalítico brando. Todos, entretanto, têm a função de quebra de cadeia carbônica para a obtenção de moléculas menores que as originais e serão discutidos em detalhes no Capítulo 2 - Tópicos Especiais de Química Orgânica.

b) Viscosredução

É um processo que segue a linha do craqueamento térmico e tem como objetivo a redução do tamanho das moléculas das substâncias, transformando-as em substâncias mais leves e mais fluidas. Processo atualmente em desuso.

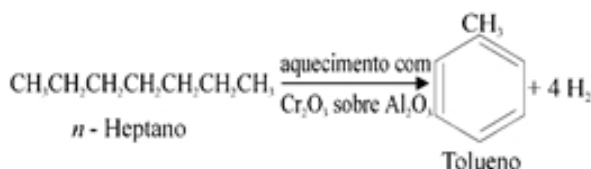
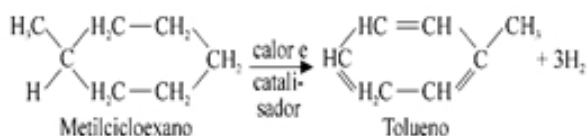
c) Alcoilação catalítica

A alcoilação catalítica ou apenas alcoilação, consiste na junção de duas moléculas leves (menores) para a formação de uma terceira de maior massa molar. Esta reação é catalisada por um agente de forte caráter ácido (ácido fluorídrico - HF, ou ácido sulfúrico - H_2SO_4). Exemplo de uma reação de alcoilação:



d) Reformação catalítica

A reformação catalítica ou reforma, como é mais conhecida, tem por objetivo principal transformar uma nafta de destilação direta, rica em hidrocarbonetos parafínicos, em outra, rica em hidrocarbonetos aromáticos. Converte, portanto, a nafta em compostos com maior número de octanas. É semelhante ao craqueamento, mas são usadas cargas mais voláteis. Os catalisadores contêm, em geral, elementos como o rênio, platina ou cromo. É um processo de aromatização. Um exemplo desse processo de conversão é apresentado pela reação química abaixo.



1.4 Desdobramento de misturas

O petróleo, para que possa ser efetivamente aproveitado, deve ser desdobrado em outras substâncias. Para esse processo, são utilizadas as faixas de ebulição de cada uma delas, denominadas frações.

Os processos de desdobramento de misturas, convencionalmente utilizados na química, deram origem àqueles utilizados para o petróleo.

Os processos mais comumente utilizados são a filtração, a decantação, a destilação e a cristalização.

a) Filtração

É um processo mecânico, que serve para desdobrar misturas heterogêneas de um sólido disperso em um líquido ou gás. No desdobramento do petróleo, este processo não tem grande utilização, entretanto, em processos de regeneração ou recuperação de óleos minerais e produtos do refino do petróleo, é muito comum o uso dos chamados filtros-prensa. Este procedimento pode retirar, conforme o tipo de filtro utilizado, partículas sólidas em suspensão e, se houver aquecimento, pode ainda diminuir o conteúdo de água presente como contaminante.

A Figura 13 apresenta um modelo, embora antigo, de filtro-prensa.



Figura 13 - Filtro Prensa.⁽²⁾

b) Decantação

É também um processo mecânico, que serve para desdobrar misturas heterogêneas de um sólido disperso em um líquido ou de dois líquidos imiscíveis entre si.

No desdobramento do petróleo, este processo também não tem grande utilização.

A Figura 14 apresenta um típico processo de decantação. Há, entretanto, outras formas de decantação como a sedimentação fracionada e a centrifugação. Os funis de separação ou decantação têm como propósito a separação de líquidos imiscíveis, como por exemplo, óleo e água. Não é adequado para aplicação em grandes volumes, como no caso da indústria de petróleo.

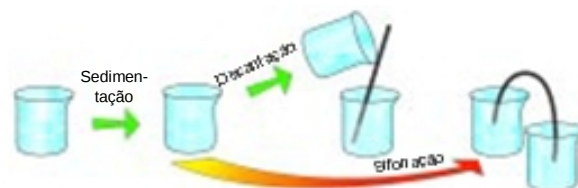


Figura 14 - Processo de decantação típico.

c) Destilação

É um processo físico que serve para desdobrar as misturas homogêneas, como as soluções de sólidos em líquidos ou soluções de dois ou mais líquidos. A destilação, por ser um processo físico de separação, não altera as propriedades físicas dos componentes da mistura ou de cada fração do petróleo, por exemplo.

É um processo que tem como base as diferenças de temperatura de ebulição existentes entre os compostos que coexistem em uma mistura, como é o caso do petróleo. Variando-se as

condições de aquecimento do petróleo, é possível vaporizar-se compostos leves, intermediários e pesados (função do tamanho das moléculas), que, ao se condensarem, podem ser separados.

Além da temperatura, pode-se utilizar o processo de destilação a vácuo, uma vez que a temperatura de ebulição de uma substância é função da pressão sobre ela exercida.

A conjugação desses dois parâmetros, temperatura e pressão, encontrados nas torres de destilação de refinarias, permite que o petróleo seja separado em suas diversas frações.

A Figura 15 apresenta uma típica torre de destilação de petróleo e a Figura 16 um equipamento de destilação em laboratório, que deu origem às torres de destilação fracionada, apresentadas na Figura 15.



Figura 15 - Torre de destilação em uma refinaria de petróleo.

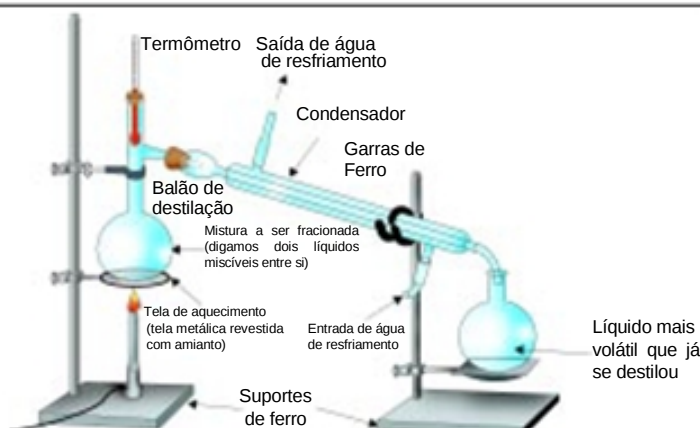


Figura 16 - Sistema de destilação em laboratório.

d) Cristalização

A cristalização é um processo físico que serve para separar e purificar sólidos. A água do mar contém muitos sais. Com a evaporação da água, há a cristalização destes sais, principalmente o cloreto de sódio (NaCl , sal de cozinha). Este procedimento não é utilizado na indústria do petróleo.

e) Dessalinização

Este não é um processo que pode ser considerado de desdobramento de misturas. Contudo, uma análise mais detalhada dos processos de desdobramento mostra que existe o processo de decantação para separar líquidos imiscíveis de densidades diferentes, óleo e água, por exemplo.

A Figura 17 apresenta um decantador utilizado em laboratório e a Figura 18 um exemplo de dessalinizador utilizado em refinarias de petróleo.



Figura 18 - Dessalinizador ou Dessalgadora - REPAR - Araucária - PR.

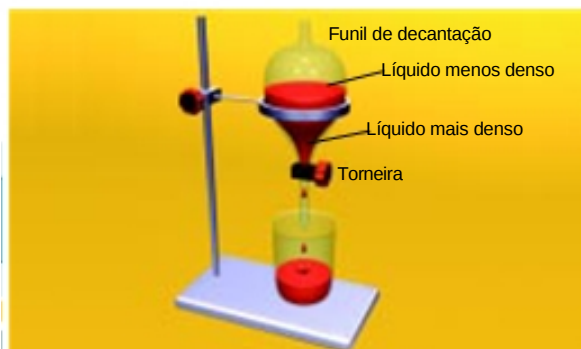


Figura 17 - Sistema de decantação.

A dessalinização ou dessalgação, no processo de refino do petróleo, é muito importante, pois se trata de um procedimento de “lavagem” ou de limpeza do cru, para remoção de sais minerais, água e sedimentos dissolvidos, que são arrastados nos processos de extração do petróleo. Antes do refino, o petróleo deve ser “lavado” para não provocar danos às torres de destilação.

A dessalinização ou dessalgação não altera a composição do petróleo, apenas retira impurezas pelo processo de diluição, dissolução, lavagem, decantação e arraste.

Para este procedimento, é utilizada a chamada água de processo, água tratada através dos processos convencionais para a indústria,

isto é, clarificação e, neste caso, sem cloração, para que o cloro residual não ofereça possibilidades de transformações químicas nesta fase.

1.5 Ligações químicas

Uma ligação química é uma união entre átomos. Os químicos entendem as propriedades da matéria em termos dos tipos de ligação que mantêm os átomos unidos. Por exemplo, por que o fosfato de cálcio é tão duro que a natureza o adotou para a formação dos ossos? Por que é tão difícil fazer compostos a partir do nitrogênio do ar? Como podemos fazer aviões e foguetes mais fortes e mais leves? Responder perguntas como estas depende do entendimento dos diferentes tipos de ligação e como podem originar compostos com diferentes propriedades.

Uma ligação química forma-se entre dois átomos se o arranjo resultante de seus dois núcleos e de seus elétrons tem energia mais baixa que a energia total dos átomos separados.

Se a energia mais baixa é atingida pela transferência completa de um ou mais elétrons de um átomo para outro, formam-se íons, e o composto é mantido pela atração entre esses íons (atração eletrostática). Esta atração é típica de uma ligação iônica.

Se o abaixamento de energia pode ser atingido pelo compartilhamento de elétrons, então, os átomos unem-se através de uma ligação covalente.

Outro aspecto que explica a combinação de átomos através das ligações químicas é a busca da estabilidade química, conseguida por exemplo pelos gases nobres.

Os gases nobres são os 6 elementos da família 8A da tabela periódica: hélio (He), neônio (Ne), argônio (Ar), criptônio (Kr), xenônio (Xe) e radônio (Rn). A principal característica desses elementos é a inércia química, ligada ao fato de possuírem a camada de valência completa (camada de valência completa = 8 elétrons na última camada de elétrons ou camada eletrônica). Desse modo, os gases nobres não apresentam tendência em formar íons (doar ou receber elétrons) espontaneamente. Por serem muito estáveis, não se combinam com outros átomos espontaneamente.

É fato que, dos 110 elementos químicos conhecidos, apenas 6, os gases nobres, são encontrados na forma de átomos isolados. Os demais elementos encontram-se sempre ligados uns aos outros, de diferentes maneiras e nas mais diversas combinações.

Comparando as propriedades dos gases nobres com os outros elementos, observa-se que eles são elementos muito estáveis e, em geral, apresentam elevados potenciais de ionização e baixa reatividade química.

1.5.1 Configuração Eletrônica dos Gases Nobres

Qualquer ligação química é feita através da eletrosfera, envolvendo somente os elétrons mais externos do átomo, sem jamais atingir o núcleo. Logo, é indispensável observar a configuração eletrônica dos gases nobres, para entender o motivo da grande estabilidade que possuem.

A configuração eletrônica é obtida através do Diagrama de Linus Pauling, conforme foi apresentado na Figura 2.

A Tabela 4 apresenta os gases nobres, seu número atômico e sua distribuição eletrônica.

Tabela 4. Distribuição Eletrônica dos Gases Nobres

Elementos Símbolos	Número Atômico (Z)	Configuração Eletrônica
Hélio - He	2	$1s^2$
Neônio - Ne	10	$1s^2 / 2s^2 2p^6$
Argônio - Ar	18	$1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6$
Kriptônio - Kr	36	$1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 3d^{10} / 4s^2 4p^6$
Xenônio - Xe	54	$1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 3d^{10} / 4s^2 4p^6 4d^{10} / 5s^2 5p^6$
Radônio - Rn	86	$1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 3d^{10} / 4s^2 4p^6 4d^{10} / 5s^2 5p^6 5d^{10} / 6s^2 6p^6$

Relacionando a estabilidade dos gases nobres e o fato de não realizarem, espontaneamente, ligações com outros elementos, é possível concluir que sua estabilidade é consequência da configuração eletrônica. Os outros elementos estabelecem ligações para adquirir uma configuração eletrônica parecida à dos gases nobres e, assim, adquirirem a estabilidade.

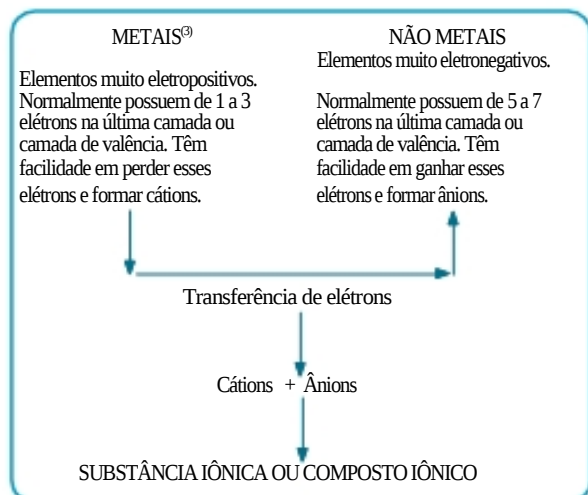
A Regra do Octeto (Gilbert Newton Lewis)

Os átomos dos diferentes elementos ligam-se uns aos outros, doando, recebendo ou compartilhando elétrons, na tentativa de adquirir uma configuração eletrônica igual à de um gás nobre: 8 elétrons na camada de valência ou, então, 2 elétrons se a camada de valência for a 1ª camada.

1.5.2 Ligação Iônica

Denomina-se ligação iônica aquela que ocorre pela atração elétrica entre íons positivos (cátions) e negativos (ânions).

Esses íons são formados, de modo geral, pelos metais e ametais ou não metais.



A ligação iônica pode ser explicada, de forma mais objetiva, utilizando-se o exemplo dos átomos de sódio e cloro.

O átomo de sódio (Na) tem $Z = 11$ e configuração eletrônica de

$1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^1$ última camada = 1 elétron

O átomo de cloro (Cl) tem $Z = 17$ e configuração eletrônica de

$1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^5$ última camada = 7 elétrons.

Nenhum dos dois elementos possui 8 elétrons na última camada, sendo portanto instáveis quimicamente. A Figura 19 exemplifica a ligação química entre sódio e cloro.

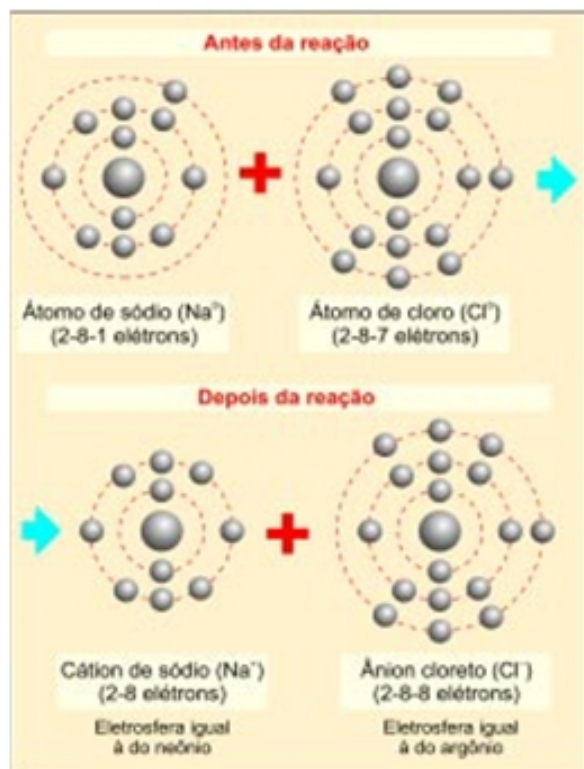


Figura 19 - Representação da ligação iônica Na⁺ e Cl⁻

O átomo de sódio possui um elétron na última camada ou camada de valência. Se perder esse elétron, sua camada de valência passa a ser a anterior, que já está completa ($2s^2 2p^6$). Ao perder 1 elétron, o sódio transforma-se em cátion Na⁺, que possui a mesma configuração do gás nobre Neônio.

O átomo de cloro possui cinco elétrons na última camada ou camada de valência. Se ganhar mais 1 elétron, sua camada de valência fica completa ($3s^2 3p^6$). Ao ganhar 1 elétron, o cloro transforma-se em ânion Cl⁻, que possui a mesma configuração do gás nobre Argônio.

Assim, quando os átomos de sódio e cloro entram em contato, ocorre a transferência de 1 elétron do sódio para o cloro, formando cátions e ânions, respectivamente. A atração entre cátions (+) e ânions (-) irá formar um composto iônico.

A representação da Figura 19 pode ser simplificada para:



Tendo cargas elétricas opostas, os cátions e ânions atraem-se, mantendo-se unidos pela Ligação Iônica, que origina, desta forma, o cloreto de sódio - NaCl - sal de cozinha. Na prática, a reação química não envolve apenas dois átomos, mas sim um grande número deles de modo que no final teremos um aglomerado de íons, formando os chamados retículos cristalinos, conforme apresenta a Figura 20.

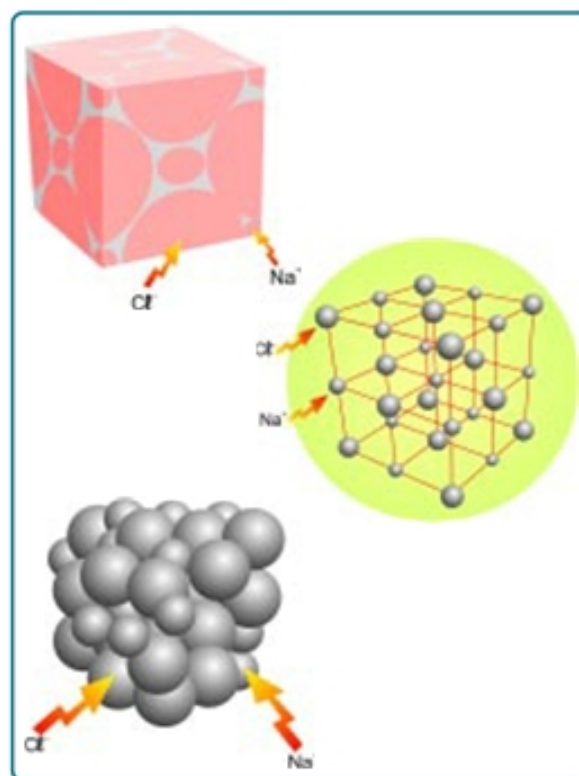
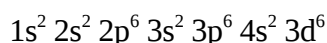


Figura 20 - Vistas Espaciais do Na⁺Cl⁻.

Observações:

1. O reticulado mostrado, na Figura 20, não pode ser visto, pois é muito pequeno. Sua forma foi elaborada por meio de estudos com Difração de Raio X. Contudo, é possível observar-se, através de uma lupa, os cristais cúbicos do cloreto de sódio. Esta forma cúbica dos cristais é função da cristalização interna ser cúbica.
2. É importante lembrar que, na formação do íon, o átomo irá ganhar ou perder elétrons em sua última camada eletrônica (camada mais externa) e não no subnível mais energético. Os exemplos, a seguir, esclarecem este fato.

Para o átomo de Fe^0 a distribuição eletrônica, usando Linus Pauling, fica:



$4s^2$ - última camada

$3d^6$ - subnível mais energético

ou

K = 2; L = 8; M = 14 e N = 2 - última camada

Como discutido no início desse assunto, as ligações iônicas ocorrem entre elementos eletropositivos, que apresentam tendência em perder elétrons, tais como os metais, e elementos eletronegativos com tendência em ganhar elétrons, como os ametais. A Tabela Periódica (em anexo), mostra que os metais ficam à esquerda e os ametais ou não-metais ficam à direita. Das colunas A da Tabela Periódica, o número de elétrons da última camada coincide com o próprio número da coluna. Assim, pode-se elaborar uma tabela simplificada, como a da Figura 21, que facilita a compreensão da ligação iônica.

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
Os metais perdem				Os não-metais ganham		
1	2	3		3	2	1
ELÉTRONS				ELÉTRONS		
CÁTIONS				ÂNIONS		
de eletrovalência igual a				de eletrovalência igual a		
1+	2+	3+		1-	2-	3-

Figura 21 - Ligação Iônica.⁽²⁾

Dos elementos da coluna 4A, carbono, silício, germânio, estanho e chumbo, que apresentam 4 elétrons em sua última camada, apenas chumbo e estanho têm tendência a formar ligações iônicas.

1.5.3 Ligação Covalente

Os elementos não metálicos podem formar ânions, porém não formam cátions. Então, como ligam-se entre si? Eles compartilham elétrons. Uma ligação covalente é o compartilhamento de elétrons entre elementos não metálicos, os ametais.

A ligação covalente comum baseia-se num compartilhamento de um ou mais pares de elétrons, entre dois átomos, para que ambos adquiram a estabilidade, sendo que o par de elétrons compartilhado é formado por 1 elétron desemparelhado de cada átomo envolvido⁽³⁾.

É importante observar, que o compartilhamento de elétrons é feito sempre aos pares, porque em um orbital cabem, no máximo, dois elétrons.

A ligação covalente ocorre, diferentemente da iônica, quando a diferença de eletronegatividade entre os dois átomos não é muito acentuada. É feita quando, para ganhar a estabilidade, os átomos precisam “ganhar” elétrons. Ela ocorre entre ametal e ametal, ametal e hidrogênio ou hidrogênio e hidrogênio.

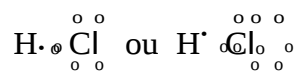
As ligações covalentes dão origem às moléculas, que são unidades distintas, formadas por um número determinado de átomos que estabelecem ligações covalentes entre si.

Pode-se representar a formação de moléculas através de fórmulas distintas: a eletrônica, a estrutural e a molecular.

Fórmula Eletrônica ou de Lewis

Todos os elétrons da última camada são representados ao redor de cada um dos átomos envolvidos na ligação, colocando lado a lado os elétrons que serão compartilhados.

Exemplos:

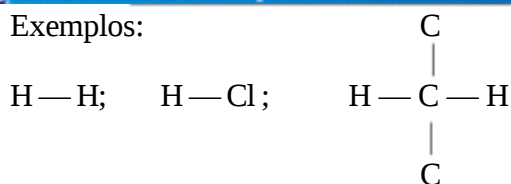


Fórmula Estrutural

Esta fórmula evidencia a estrutura da ligação. O traço representa cada par de elétron que está sendo compartilhado.

⁽³⁾ Química Integral, Marta Reis, Editora FTD, 1993,

Exemplos:

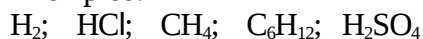


Fórmula Molecular

A fórmula molecular mostra apenas o tipo e a quantidade de átomos que forma uma molécula. De forma geral, é montada conforme os seguintes passos:

1. escrevemos os símbolos dos átomos em ordem crescente de eletronegatividade (o menos eletronegativo primeiro);
2. cada símbolo é seguido de um índice à sua direita, indicando o número de átomos de cada elemento na molécula;
3. o índice 1 não precisa ser escrito.

Exemplos:



Polaridade de uma ligação covalente

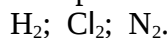
Em uma ligação covalente pode ou não ocorrer a formação de um dipólo, dependendo da diferença de eletronegatividade dos átomos que fazem a ligação.

Ligação Covalente Apolar

Nessa ligação, os átomos possuem a mesma eletronegatividade, e o compartilhamento de elétrons é de tal forma que a densidade eletrônica de um átomo é exatamente igual à do outro.

Este tipo de ligação é denominada de covalente ideal e ocorre entre ametais e ametais.

Exemplo:



Ligação Covalente Polar

Nessa ligação, pode ser observada a diferença de eletronegatividade entre os átomos que compartilham o par de elétrons. O compartilhamento é de tal forma que o elemento mais eletronegativo tem a maior densidade eletrônica e o menos eletronegativo a menor.

Exemplo: HCl ; HBr ; HF .

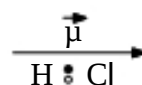
No exemplo do ácido clorídrico - HCl , o cloro é mais eletronegativo do que o hidrogênio e atrai para mais perto de si o par de elétrons da ligação, adquirindo um caráter negativo, representado por; δ^- . O hidrogênio fica mais afastado, adquirindo um caráter positivo, δ^+ .

O dipólo é representado pela letra grega μ , que é um vetor chamado vetor momento de dipólo ou momento dipolar.

Um vetor possui:

- a) módulo ou intensidade: é o valor numérico real relacionado a uma determinada unidade;
- b) direção: o que existe em comum a uma série de retas paralelas;
- c) sentido: uma das duas orientações possíveis a partir de uma determinada direção.

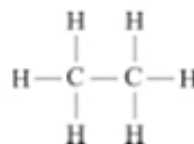
O vetor momento dipolar $\vec{\mu}$ sempre aponta para o elemento mais eletronegativo, como por exemplo:



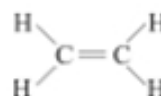
As ligações covalentes são típicas dos compostos orgânicos, pois estes contêm, basicamente, elementos não metálicos como o carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e outros.

O carbono, nas diversas moléculas que forma, faz sempre 4 ligações covalentes comuns e forma uma figura geométrica tetraédrica.

Exemplos de compostos orgânicos de importância com ligações covalentes.

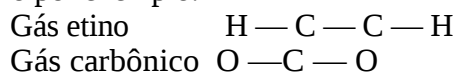


Gás etano



Gás eteno

Eventualmente, o carbono poderá fazer uma ligação tripla com outro átomo, ou ainda duas ligações duplas com átomos distintos como por exemplo:



1.5.4 Ligação Metálica

Segundo a teoria da “nuvem” eletrônica; o metal seria um aglomerado de átomos, neutros e cátions, mergulhados em uma “nuvem” de elétrons livres (em linguagem mais técnica: os elétrons estão deslocalizados). Os elé-

trons deslocalizados estariam funcionando como Ligação Metálica, mantendo os átomos aglomerados.

No estado sólido, os átomos dos metais (e alguns semimetais) agrupam-se de forma geometricamente ordenada e originam células ou retículos cristalinos. Os retículos unitários mais comuns dentre os metais são apresentados na Figura 22.

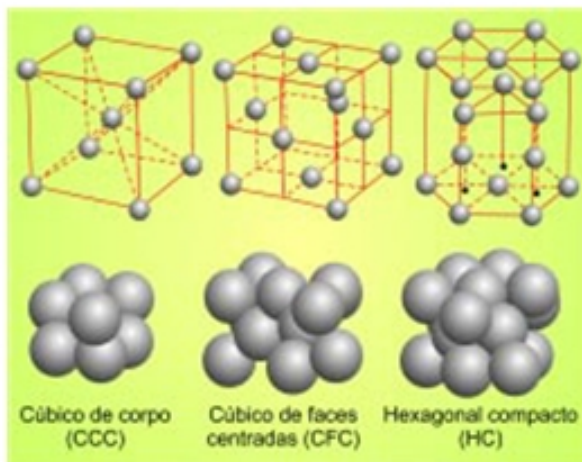


Figura 22 - Retículos Cristalinos.

Um conjunto muito grande de retículos cristalinos, formados de estruturas geométricas organizadas - cristais, formam a estrutura dos materiais metálicos. Ao microscópio, é possível observar-se algo semelhante à Figura 23, onde uma grande quantidade de cristais aparece disposta de forma desordenada e delineada pelos chamados contornos de grãos.

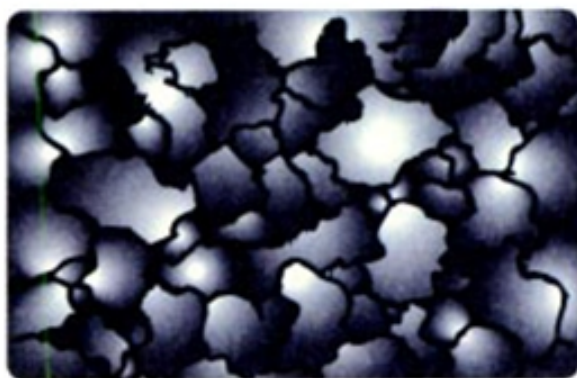


Figura 23 - Microscopia Eletrônica do Aço Carbono Zincado.

Observação Prática

Ao limpar bem uma folha de zinco, que, na realidade, é uma chapa de aço recoberta por uma fina camada de zinco, poderão ser vistos, mesmo a olho nú, os cristais de zinco que formam a superfície da chapa.

Teoria das Bandas Eletrônicas

Utilizando o sódio metálico como exemplo:

Na tem $Z = 11$ e configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, representada na Figura 24.

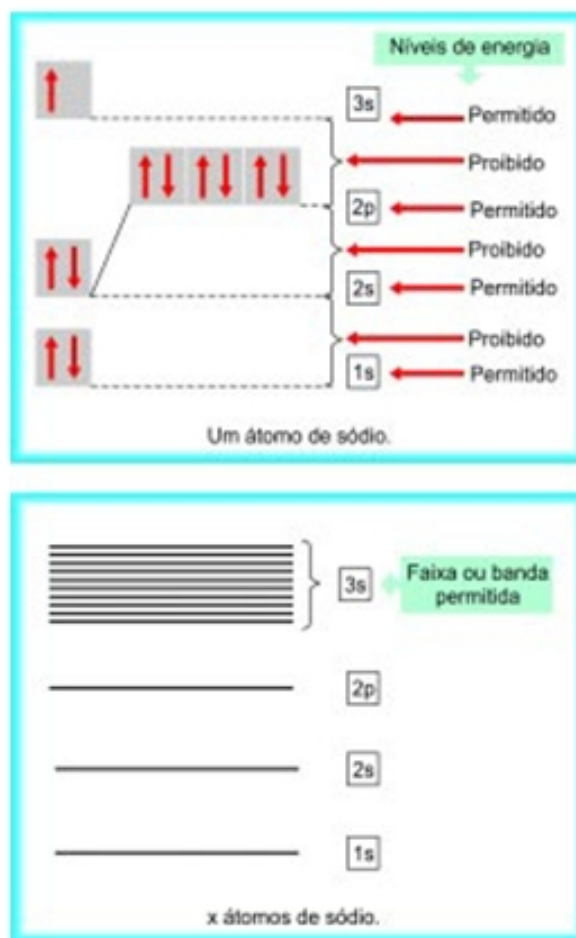


Figura 24 - Distribuição Eletrônica do Sódio.

Segundo os Postulados de Bohr, os elétrons movem-se livremente apenas em níveis permitidos de energia; contudo, entre cada nível de energia há uma região proibida, que pode ser ultrapassada quando o elétron ganha energia (um quantum de energia).

No retículo cristalino, os átomos dos metais encontram-se muito próximos e, em função dessa proximidade, os níveis eletrônicos mais externos também se aproximam e formam uma banda de energia.

Considerando que nos metais, os elétrons de valência têm baixa energia (ou baixo potencial de ionização), fica fácil para estes ultrapassarem a banda de valência e atingirem a banda de condução. (Figura 25), o que explica a alta condutividade dos metais.

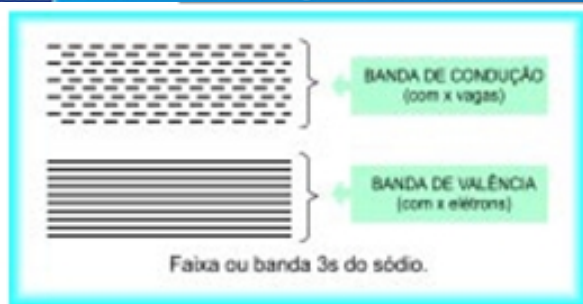


Figura 25 - Bandas de Valência do Sódio.

Os não metais, pelo contrário, são, normalmente, maus condutores (isolantes) de eletricidade. O enxofre, por exemplo, que tem $Z = 16$ e configuração eletrônica de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, tem orbital $3s^2$ lotado e o $3p^4$ quase lotado. O próximo orbital livre só será o $4s^2$, muito distante para permitir que o elétron ultrapasse facilmente sendo assim, conseqüentemente, o enxofre não conduz eletricidade. A Figura 26 ilustra este fato.

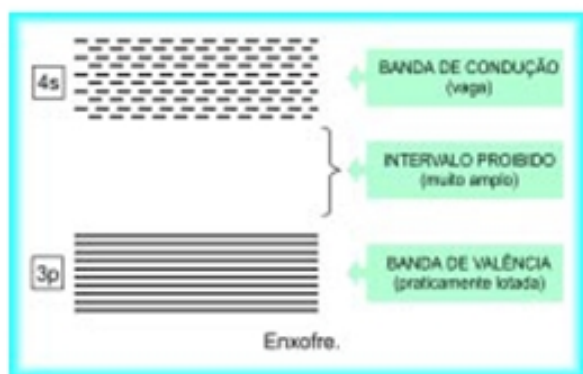


Figura 26 - Bandas de Valência e Condução de Isolantes (enxofre - S).

Os semimetais, especialmente o silício e o germânio, têm uma distribuição eletrônica intermediária entre os metais e não metais e, portanto, apresentam suas bandas de valência e condução muito próximas, conforme mostra a Figura 27.

Em temperaturas baixas ($< 0^\circ\text{C}$), esses elementos são isolantes e, à temperatura ambiente, esses elementos são pobres condutores de energia, sendo, por isso, chamados semicondutores (semicondutores intrínsecos). O

aumento da temperatura faz aumentar a condutibilidade dos semicondutores, ao contrário dos metais.

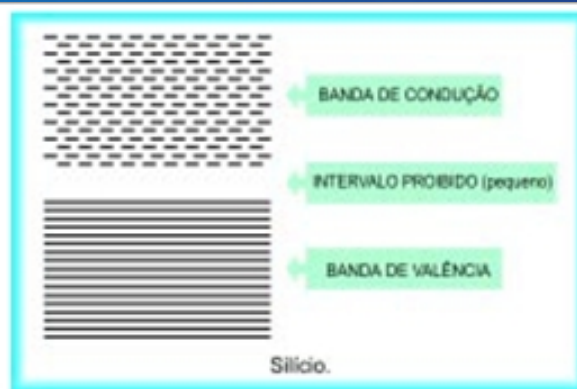


Figura 27 - Bandas de Valência e Condução de um Semicondutor (silício Si).

Da ligação entre dois ou mais metais, obtém-se as chamadas ligas metálicas, podendo também conter semimetais ou não metais

1.6 Funções Inorgânicas

Os compostos estudados pela Química Inorgânica são divididos em funções como os ácidos, as bases, os sais, os óxido, os hidretos e os carbetos. Aqui serão estudadas apenas as funções ácidos, bases, sais e óxidos.

Antes, porém, de dar início ao estudo das funções inorgânicas, são necessários alguns comentários sobre a chamada teoria da dissociação iônica de Arrhenius. Arrhenius verificou, em seus estudos, que algumas soluções aquosas conduzem corrente elétrica e outras não. Ele mostrou que, quando íons eram dissolvidos em água, formando um eletrólito, a solução conduzia corrente elétrica. Ao contrário, se compostos não iônicos fossem dissolvidos em água, não se observava a condução de corrente.

Em sua experiência, para comprovar este fato, Arrhenius utilizou sal de cozinha e açúcar, observando o fenômeno apresentado na Figura 28.

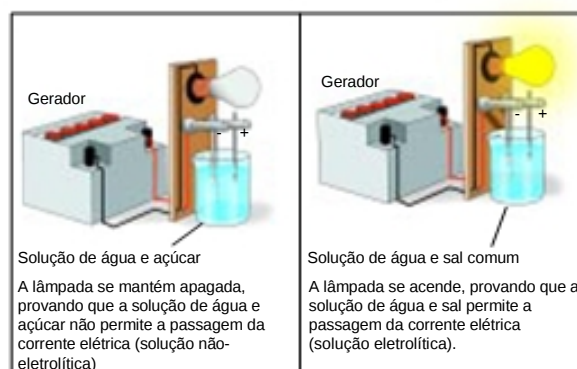


Figura 28 - Eletrólitos e Não Eletrólitos.

Eletrólitos são substâncias iônicas, que conduzem corrente elétrica em solução e também em estado fundido.

O sal de cozinha e outras substâncias de caráter iônico, quando dissolvidos em água, se subdividem em partículas carregadas eletricamente, denominadas íons. No caso do sal de cozinha (NaCl), tem-se o íon positivo Na^+ , denominado de cátion e, o íon negativo Cl^- , denominado de ânion. Os cátions caminham para o pólo negativo e, ao contrário, os ânions caminham para o pólo positivo. Desse modo, a corrente elétrica também flui pela solução e acende a lâmpada que está representada na Figura 28.

Voltando à questão das funções inorgânicas; as substâncias, para pertencerem à mesma função, devem possuir o mesmo grupo funcional. Grupo funcional significa um átomo, um íon ou ainda um agrupamento de átomos ou íons, responsáveis pela semelhança no comportamento químico das substâncias.

Como a maioria dos compostos inorgânicos são iônicos ou podem formar íons, é importantíssimo que as tabelas de cátions, Tabela 5 e 6, e de ânions, Tabelas 7, 8 e 9, sejam material de consulta freqüente.

Tabela 5. Tabela de Cátions Univalentes

POSSUEM UMA ÚNICA VALÊNCIA			
monovalentes (1+)	bivalentes (2+)	trivalentes (3+)	tetravalentes (4+)
H_3O^+ hidrônio	Be^{2+} berílio	Al^{3+} alumínio	
NH_4^+ amônio	Mg^{2+} magnésio	Bi^{3+} bismuto	
Li^+ lítio	Ca^{2+} cálcio		
Na^+ sódio	Sr^{2+} estrôncio		
K^+ potássio	Ba^{2+} bário		
Rb^+ rubídio	Ra^{2+} rádio		
Cs^+ célio	Zn^{2+} zinco		
Ag^+ prata	Cd^{2+} cádmio		

Tabela 6. Tabela de Cátions Polivalentes

POSSUEM MAIS DE UMA VALÊNCIA			
Cu_1 , cuproso	Cu_2 , cúprico		
Hg_2 , mercurioso	Hg_2 , mercúrico		
Au_1 , áureo		Au_3 , áurico	
	Cr^{2+} cromoso	Cr^{3+} crômico	
	Fe^{2+} ferroso	Fe^{3+} férrico	
	Co^{2+} cobaltoso	Co^{3+} cobáltico	
	Ni^{2+} níqueloso	Ni^{3+} níquelico	
	Sn^{2+} estanoso		Sn^{4+} estânico
	Pb^{2+} plumboso		Pb^{4+} plúmbico
	Mn^{2+} manganoso	Mn^{3+} manganês III	Mn^{4+} manganoso
	Pt^{2+} platinoso		Pt^{4+} platínico
	Ti^{4+} titânico		Ti^{4+} titânico

Arsênico (As) pode formar: As^{3+} arsenioso e As^{5+} arsênico

Antimônio (Sb) pode formar: Sb^{3+} antimônio e Sb^{5+} antimônico

Tabela 7. Ânions Monovalentes

ÂNIONS MONOVALENTES: 1-		
Dos halogênios	HSO_3^- bissulfito	SNC^- tiocianato
F^- fluoreto	HSO_4^- bissulfato	HCO_3^- bicarbonato
Cl^- cloreto		CHO_2^- formiato
ClO^- hipoclorito		$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ acetato
ClO_2^- clorito	Dos nitrogênio	
ClO_3^- clorato	N^{3-} azoteto	
ClO_4^- perclorato	NO_2^- nitrito	
Br^- brometo	NO_3^- nitrato	
BrO^- hipobromito	NH_2^- amideto	
BrO_2^- bromito		Dos metais de transição
BrO_3^- bromato		CrO^- cromito
BrO_4^- perbromato		MnO_2^- permanganato
I^- iodeto		FeO^- ferrito
IO^- hipiodito	Dos fósforo	AuCl^- cloroaurato
IO_2^- iodito	PO_3^- metafosfato	
IO_3^- iodato	H_2PO_3^- hipofosfito	
IO_4^- periodato	H_2PO_4^- dihidrogenofosfato	
		Dos outros
Dos enxofre		AlO_2^- aluminato
HS^- bissulfeto		AsO_3^- metarsenito
		SbO_3^- metantimonito
		BiO_3^- bismutato
		H^- hidreto
		OH^- hidróxido
		BO_2^- metaborato
		BF_4^- fluorborato

Tabela 8. Ânions Bivalentes

ÂNIONS BIVALENTES: 2-		
Dos oxigênio	Dos nitrogênio	FeO^{2-} ferrato
O^{2-} óxido	N_2O^{2-} hiponitrito 2	PtCl_6^{2-} hexacloroplatinato
O_2^{2-} peróxido		ZnO^{2-} zincato
O^{+} superóxido		
	Dos fósforo	
Dos enxofre	HPO_3^{2-} fosfito	
S^{2-} sulfeto	HPO_4^{2-} monohidrogenofosfato	
SO_3^{2-} sulfito		Dos outros
SO_4^{2-} sulfato		BeO^{2-} berilato
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ tiosulfato	Dos carbono	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ tetraborato 7
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ hipossulfato 4	C^{2-} carbeto	SiO^{2-} metassilicato
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ pirossulfato	CO_3^{2-} carbonato	SiF_6^{2-} fluorsilicato
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ hipossulfato	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ oxalato 4	SnO^{2-} estanita
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pirossulfato 7		SnO_2^{2-} estanato
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ peroxodissulfato		PbO^{2-} plumbito
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ tetrationato	Dos metais de transição	PbO_2^{2-} plumbato
S_6O^{2-} politionato (n = 2, 3, 4, 5, 6)	CrO^{2-} (orto)cromato	Se^{2-} seleneto
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dicromato	SeO^{2-} selenato
	MoO_4^{2-} molibdato	Te^{2-} telureto
	WO_4^{2-} tungstato	TeO^{2-} telurito
	MnO_4^{2-} manganito	TeO_3^{2-} telurato
	MnO_6^{2-} manganato	

Tabela 9. Ânions Trivalentes

ÂNIONS TRIVALENTES: 3-		
Dos nitrogênio	Dos metais de transição	Dos outros
N^{3-} nitreto	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ferricianeto	BO_3^{3-} (orto)borato
		AsO_3^{3-} arsenito
Dos fósforo		AsO_4^{3-} (orto)arsenato
P^{3-} fosfeto		SbO_3^{3-} antimônio
PO_3^{3-} (orto)fosfato		SbO_4^{3-} (orto)antimonato

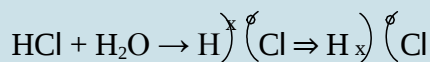
Tabela 10. Ânions Tetravalentes

ÂNIONS TETRAVALENTES: 4-		
Dos fósforo	Dos carbono	Dos outros
$\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$ hipofosfato	C^{4-} carbeto (metaneto)	SiO_4^{4-} (orto)silicato
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ pirofosfato		$\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$ piroarsenato 7
	Dos metais de transição	$\text{Sb}_2\text{O}_7^{4-}$ piroantimonato
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ferrocianeto	

1.6.1 Conceito de Ácidos

Segundo Arrhenius, ácidos são substâncias que, em soluções aquosas iônicas, produzem, como único cátion, o hidrônio - H_3O^+ (ver Tabela 5), formado pela reação de determinados compostos covalentes com a água.

Considere, por exemplo, a reação entre o cloreto de hidrogênio, HCl, e a água, H_2O .



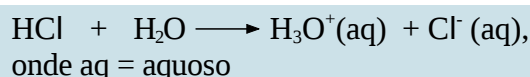
Como o cloro é mais eletronegativo que o hidrogênio, a molécula de HCl é polar e o par de elétrons compartilhado fica, naturalmente, deslocado para perto do cloro. O hidrogênio do HCl, por sua vez, fica com deficiência de elétrons. Quando esse composto entra em contato com a água, o hidrogênio acaba sendo “atraído” pelo oxigênio da água e deixa seu único elétron com o cloro.

O átomo de hidrogênio é formado por um elétron e um próton. Se o único elétron que possui for perdido, resta o próton, e o hidrogênio passa a ser representado por H^+ .

Como o próton precisa de um par de elétrons para adquirir estabilidade e o oxigênio possui pares de elétrons disponíveis, acaba se estabelecendo uma ligação coordenada entre o próton e o oxigênio da água, formando o cátion hidrônio ou H_3O^{1+} .

O cloro ficando com um elétron a mais, aquele do hidrogênio, forma o ânion cloreto, Cl^- . É importante observar que o ácido clorídrico é de fato ácido, quando em solução aquosa, pois produz íons, o cátion hidrônio, H_3O^{1+} e o ânion cloreto, Cl^- .

A reação química pode ser representada da seguinte forma:



Nomenclatura dos ácidos

A nomenclatura dos ácidos segue o seguinte esquema:

A palavra ácido seguida do nome do ânion (Tabelas 7, 8 e 9) com a terminação do ânion trocada, conforme indicado abaixo.

Os exemplos da Tabela 11, podem ilustrar a questão da nomenclatura.

Tabela 11. Nomenclatura de Ácidos

Ácido Fórmula Molecular	Ânion (aq) (Fórmula/nome)	Nome do Ácido	Nox do elemento principal e sua influência no nome
$\text{HCl}_{(\text{aq})}$	Cl^- : cloreto	Ácido Clorídrico	$\text{HCl}^{1+(\text{aq})}$: ídrico
$\text{HClO}_{(\text{aq})}$	ClO^- : hipoclorito	Ácido hipocloroso	$\text{HCl}^{1+}\text{O}_{(\text{aq})}$: hipo...oso
$\text{HClO}_{2(\text{aq})}$	ClO_2^- : clorito	Ácido cloroso	$\text{HCl}^{3+}\text{O}_{2(\text{aq})}$: oso
$\text{HClO}_{3(\text{aq})}$	ClO_3^- : clorato	Ácido clórico	$\text{HCl}^{5+}\text{O}_{3(\text{aq})}$: ico
$\text{HClO}_{4(\text{aq})}$	ClO_4^- : perclorato	Ácido perclórico	$\text{HCl}^{7+}\text{O}_{4(\text{aq})}$: per...ico

Classificação dos ácidos

Os ácidos podem ser classificados de acordo com alguns critérios de número de elementos químicos que os compõem, número de hidrogênio ionizáveis (que se tornam ânions ou cátions), quanto a presença de oxigênio, etc. Alguns exemplos mais importantes dessas classificações serão discutidos a seguir.

a) número de elementos químicos

O ácido é classificado segundo o número de elementos químicos que forma o ácido, por exemplo:

- ácido binário: HCl (ácido clorídrico); H_2S (ácido sulfídrico ou gás sulfídrico); HBr (ácido bromídrico).
- ácido ternário: HCN (ácido cianídrico); H_2SO_4 (ácido sulfúrico); HNO_3 (ácido nítrico); H_3PO_4 (ácido fosfórico).
- ácido quaternário: HSCN (ácido isocianídrico)

b) presença de oxigênio

- hidrácidos: não possuem oxigênio na molécula, como por exemplo: gás sulfídrico - $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ e ácido cianídrico - $\text{HCN}_{(\text{aq})}$. Em um hidrácido, todos os hidrogênios são ionizáveis.
- oxiácido: possui o oxigênio na molécula, como por exemplo o ácido fosfórico - $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$, o ácido fosforoso - $\text{H}_3\text{PO}_{3(\text{aq})}$.

A nomenclatura dos oxiácidos é função do número de oxidação (NOX) do elemento central. Exemplo:

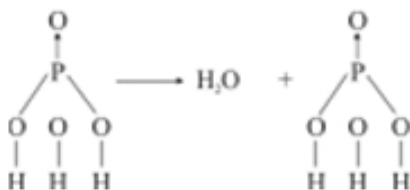
HN^{5+}O_3 = ácido nítrico - ico para o maior número de oxidação

HN^{3+}O_2 = ácido nitroso - oso para o menor número de oxidação

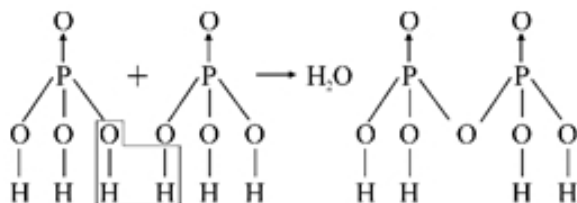
c) grau de hidratação

- ácido orto: possui grau de hidratação normal. São aqueles ácidos oxigenados cujos nomes terminam em ico. O prefixo orto é optativo, pode ou não ser incluído ao nome. Exemplo: $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$ - ácido fosfórico ou ácido ortofosfórico.
- ácido meta: é o ácido oxigenado que possui o menor grau de hidratação possível. O prefixo meta é obrigatório. São obtidos pela desidratação (retirada de uma molécula de água) do ácido orto correspondente.

Exemplo:



- ácido piro: é aquele cujo grau de hidratação é intermediário entre o orto e o meta. O prefixo piro é obrigatório. Esses ácidos são obtidos pela condensação de duas moléculas do ácido orto com a perda simultânea de uma molécula de água. Exemplo: ácido pirofosfórico - $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{aq})$



- d) temperatura de ebulição: pontos de ebulição medidos à pressão normal (1 atm)
- ácido volátil: baixa temperatura de ebulição (P.E.). Exemplos: $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ com P.E. 85°C ; $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ com P.E. $59,6^\circ\text{C}$; $\text{HCN}_{(\text{aq})}$ com P.E. 26°C .
- ácido fixo: alta temperatura de ebulição (P.E.). Exemplos: $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ com P.E. 340°C ; $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$ com P.E. 213°C .

- e) grau de ionização: um dos critérios mais importantes de classificação dos ácidos é segundo seu grau de ionização.

Grau de Ionização (α): é a relação entre o número de moléculas ionizadas e o número de moléculas dissolvidas.

$$\alpha = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moléculas ionizadas}}{\text{n}^\circ \text{ de moléculas dissolvidas}}$$

O grau de ionização também pode ser expresso em % ($0 < \alpha < 100\%$) e mede, portanto, a maior ou menor tendência à ionização.

O grau de ionização depende da temperatura.

Os ácidos são chamados fortes se o seu grau de ionização for maior do que 50%.

Exemplos:

HI - ácido iodídrico - $\alpha (18^\circ\text{C}) = 95\%$

HBr - ácido bromídrico - $\alpha (18^\circ\text{C}) = 93,5\%$

HCl - ácido clorídrico - $\alpha (18^\circ\text{C}) = 92,5\%$

HNO_3 - ácido nítrico - $\alpha (18^\circ\text{C}) = 92\%$

H_2SO_4 - ácido sulfúrico - $\alpha (18^\circ\text{C}) = 61\%$

Os ácidos são chamados semifortes ou médios se o seu grau de ionização estiver compreendido entre 5% e 50%.

Exemplos:

H_2SO_3 - ácido sulfuroso - $\alpha (18^\circ\text{C}) = 30\%$

H_3PO_4 - ácido fosfórico - $\alpha (18^\circ\text{C}) = 27\%$

HF - ácido fluorídrico - $\alpha (18^\circ\text{C}) = 8,5\%$

Os ácidos são chamados fracos se o seu grau de ionização for inferior a 5%. Exemplos:

H_2S - gás sulfídrico - $\alpha (18^\circ\text{C}) = 0,076\%$

H_3BO_3 - ácido bórico - $\alpha (18^\circ\text{C}) = 0,075\%$

HCN - ácido cianídrico - $\alpha (18^\circ\text{C}) = 0,008\%$

Principais Ácidos presentes em Refinarias de Petróleo

Ácidos fortes:

H_2SO_4 - ácido sulfúrico (oxiácido, ternário e fixo).

nas reações de esterificação, hidratação e alcoilação catalítica;

no tratamento de efluentes industriais; tem massa molar = 98 (H = 1; S = 32; O = 16; total = 98); na concentração de 93,2%, como é encontrado comercialmente, não é muito corrosivo. Sua principal utilização é na correção de pH de efluentes alcalinos. Na coagulação de efluentes fortemente alcalinos, o sulfato de alumínio (sal), geralmente, é usado para diminuir a concentração do coagulante. Em efluentes contendo bicarbonatos (sal), reage formando o sulfato de cálcio (sal).

HCl - ácido clorídrico (hidrácido, binário e volátil); massa molar = 36,5 (H = 1; Cl = 35,5; total = 36,5); é usado em substituição ao ácido sulfúrico, com a desvantagem de apresentar-se mais caro.

Ácidos semifortes:

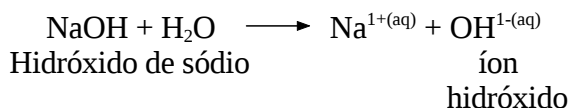
HF - ácido fluorídrico (hidrácido, binário e volátil); massa molar = 20 (H=1; F = 19; total = 20); é utilizado principalmente em reações de alcoilação catalítica como catalisador.

H_3PO_4 - ácido fosfórico (oxiácido, ternário e fixo); massa molar = 97,9 (H = 1; O = 16; P = 30,9; total = 97,9); é utilizado na reação de polimerização do diisobuteno à tetrapropeno

1.6.2 Conceito de Bases

Bases são compostos de caráter predominantemente iônico ou molecular, capazes de se dissociarem, em água, liberando íons, dos quais o único ânion é o hidróxido (OH^-).

Exemplo:



Nomenclatura das Bases

Para dar nomes às bases, deve-se observar os seguintes procedimentos:

- a) quando o cátion possui uma única valência
hidróxido + de + nome do cátion

Exemplos:

AgOH - hidróxido de prata

NaOH - hidróxido de sódio

- b) quando o cátion possui mais de uma valência
hidróxido + nome do cátion

Exemplos:

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ - hidróxido ferroso ou hidróxido de ferro II

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ - hidróxido férrico ou hidróxido de ferro III

Observação:

- a menor valência de um cátion é indicada pelo sufixo oso;
- a maior valência de um cátion é indicada pelo sufixo ico.

Classificação das Bases

As bases são classificadas segundo três critérios principais:

- a) número de hidróxidos
monobase: possui apenas um grupo OH^{1-} na fórmula:
 NaOH - hidróxido de sódio
Dibase: possui dois grupos OH^{1-} na fórmula:
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - hidróxido de cálcio
Tribase: possui três grupos OH^{1-} na fórmula:
 $\text{Al}(\text{OH})_3$ - hidróxido de alumínio
Tetrabase: possui quatro grupos OH^{1-} na fórmula:
 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ - hidróxido de estanho

- b) solubilidade em água

Muito solúveis: são os hidróxidos derivados dos metais alcalinos (família 1 A da Tabela Periódica - Li, Na, K, Cs, Rb e o hidróxido de amônio - NH_4OH).

Parcialmente solúveis: são as bases derivadas dos metais alcalinos terrosos (família 2A da Tabela Periódica: Mg, Ca, Sr, Ba).

Praticamente insolúveis: todos os outros hidróxidos.

- c) grau de ionização

O grau de ionização de uma base mede a sua força. O conceito é análogo ao grau de dissociação dos ácidos.

Bases fortes: bases iônicas e o grau de dissociação chega a praticamente 100%. Nesse grupo, estão incluídas as bases dos metais alcalinos e dos alcalinos terrosos.

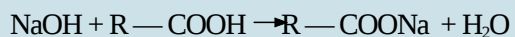
Bases fracas: são as bases predominantemente moleculares, cujo grau de dissociação, em geral, é inferior a 5%. Nesse, incluem-se o hidróxido de alumínio, hidróxido de amônio e hidróxidos dos demais metais.

Principais Bases presentes em Refinarias de Petróleo

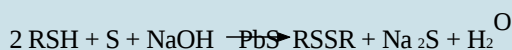
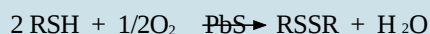
Bases fortes:

NaOH - hidróxido de sódio

No tratamento MEROX para GLP, NAFTA, querosene e diesel e, também na pré-lavagem cáustica para a remoção do gás sulfídrico (H_2S), conforme as reações a seguir:



No tratamento BENDER - oxidação catalítica de mercaptanas a dissulfetos, em meio alcalino, na presença de catalisador de sulfeto de chumbo (PbS), conforme reações seguintes:



No processo de tratamento de água - acerto do pH de floculação. Para correção de pH de efluentes ácidos são utilizadas, de forma geral, duas importantes bases, o hidróxido de sódio ou o hidróxido de cálcio, ambas bases fortes. As reações

que ocorrem nesse processo são de neutralização e serão estudadas nos próximos capítulos.

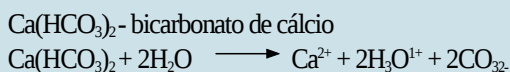
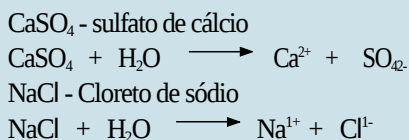
O que é importante saber sobre essas duas bases:

1. NaOH - hidróxido de sódio - nome comercial: soda cáustica; massa molar = 40 (Na = 23; O = 16; H = 1; total = 40); é fornecida em solução concentrada, podendo ser diluída para aplicação; tem reação rápida e uniforme, formando produtos solúveis. A desvantagem em sua aplicação é o alto custo.
2. Ca(OH)₂ - hidróxido de cálcio - nome comercial: cal extinta ou cal hidratada; apresenta-se na forma de pó; massa molar = 74 (Ca = 40; O = 16; H = 1; total = 74). Devido ao baixo custo, é o alcalinizante mais utilizado no tratamento de águas de abastecimento e de efluentes industriais. Suas principais utilizações, no tratamento de efluentes industriais, são a elevação do pH, precipitação de metais pesados e remoção de fósforo. As soluções são preparadas em concentrações entre 2% a 10%. Podendo ser também utilizada a seco, através de dosadores volumétricos e gravimétricos.

1.6.3 Conceito de Sais

Sais são compostos de caráter predominantemente iônico ou predominantemente molecular, capazes de se dissociar na água liberando íons, mesmo que extremamente poucos, dos quais pelo menos um cátion é diferente do hidrônio (H₃O¹⁺) e pelo menos um ânion é diferente do hidróxido (OH⁻).

Exemplos:



Nomenclatura dos Sais

Os sais são divididos em seis grupos, conforme apresentado a seguir.

a) Sal Neutro

É todo o sal que não possui, na sua fórmula, o hidrogênio (não forma o H₃O¹⁺) e tam-

bém não possui o ânion hidróxido, OH¹⁻. O nome do sal é formulado segundo:

Nome do ânion + de + nome do cátion

A preposição de pode ser dispensada nos casos em que o cátion possui mais de uma valência.

Exemplos:

Ca₃(PO₄)₂ = fosfato de cálcio

Fe(NO₂)₂ = nitrito de ferro II ou nitrito ferroso

b) Sal Ácido

É o sal que possui em sua fórmula o hidrogênio ionizável, produzindo o cátion H₃O¹⁺, não possui porém o ânion OH¹⁻. O nome desse tipo de sal pode ser formulado conforme um dos esquemas seguintes:

Nome do ânion + prefixo mono, di ou tri + ácido +
de + nome do cátion
ou
prefixo mono, di ou tri + hidrogênio + nome do ânion
+ de + nome do cátion

Os prefixos, em ambos os casos, são para indicar o número de hidrogênios ionizáveis.

Exemplos:

NH₄HSO₄ - sulfato monoácido de amônio ou monohidrogenossulfato de amônio. Nesse caso em específico, há ainda a possibilidade do nome usual, bissulfato de amônio.

NaHCO₃ - sulfato monoácido de sódio, moncarbonato de sódio ou, mais comumente empregado, bicarbonato de sódio.

Ca(HSO₄)₂ - sulfato diácido de cálcio ou dissulfato de cálcio;

c) Sal Básico

É todo o sal que possui o ânion OH¹⁻ em sua fórmula e não possui o cátion H₃O¹⁺. O nome do sal básico segue um dos procedimentos descritos:

Nome do ânion + prefixo mono, di ou tri + básico +
de + nome do cátion
ou
Prefixo mono, di ou tri + hidróxi + nome do ânion +
de + nome do cátion

Exemplo:

Mg(OH)Cl - cloreto monobásico de magnésio (cloreto básico de magnésio) ou monohidroxidocloreto de magnésio ou ainda hidroxidocloreto de magnésio.

d) Sal Duplo ou Misto

É o sal que possui dois cátions ou dois ânions diferentes, excluindo o ânion OH^{1-} e o cátion H_3O^{1+} .

O nome do sal duplo quanto ao ânion segue o procedimento abaixo.

Nome do ânion + nome do ânion + nome do cátion
mais eletronegativo menos eletronegativo.

Exemplo:

$\text{Mg}(\text{NO}_3)\text{Cl}$ - nitrato-cloreto de magnésio

O nome do sal duplo quanto ao cátion segue o procedimento abaixo.

Nome do ânion + duplo + de + nome do cátion + nome do cátion
mais eletropositivo menos eletropositivo

Exemplo:

NaKSO_4 - sulfato duplo de sódio e potássio ou sulfato de sódio e potássio

e) Sal Hidratado

É o sal que possui moléculas de água agregadas ao seu arranjo cristalino. As moléculas de água encontram-se em proporções determinadas em relação à fórmula do sal. A essa proporção dá-se o nome de grau de hidratação, que é indicado na fórmula por um ponto.

A nomenclatura desses sais segue a regra geral:

Nome do sal + prefixo do grau de hidratação + hidratado

Exemplos:

$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ - cloreto de cálcio diidratado;

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ - sulfato cúprico pentaidratado;

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ - tetraborato de sódio decaidratado.

Principais Sais presentes em Refinarias de Petróleo

Sais Neutros

AlCl_3 - cloreto de alumínio;

Com massa molar = 133,5 ($\text{Al} = 27$; $\text{Cl} = 35,5$; total = 133,5); na forma de pó branco e utilizado como catalisador no processo de alquilação catalítica.

PbS - sulfeto de chumbo;

Com massa molar = 239 ($\text{Pb} = 207$; $\text{S} = 32$; total = 239); na forma de pó branco, utilizado no Tratamento Bender.

NaS - sulfeto de sódio;

Com massa molar = 55 ($\text{Na} = 23$; $\text{S} = 32$; total = 55); na forma de pó branco e produto de reação na remoção de sulfetos através da Lavagem cáustica.

CaCO_3 - carbonato de cálcio e MgCO_3 - carbonato de magnésio;

Com massa molares = 100 ($\text{Ca} = 40$; $\text{C} = 12$; $\text{O} = 16$; total = 100) e = 84,3 ($\text{Mg} = 24,3$; $\text{C} = 12$; $\text{O} = 16$; total = 84,3); respectivamente, e, na forma de pó branco, praticamente insolúveis em água, formam-se em tubulações e/ou equipamento de troca térmica como resultado da evaporação da água. Depositam-se nessas tubulações e/ou equipamentos formando as chamadas incrustações que impedem a troca térmica e, muitas vezes, podem levar a processos de entupimento.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - sulfato de alumínio;

Com massa molar = 342 ($\text{Al} = 27$; $\text{S} = 32$; $\text{O} = 16$; total = 342), um pó branco utilizado como floculante/coagulante químico no tratamento de efluentes e água industrial.

Outros sais como o sulfato férrico - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, sulfato ferroso - FeSO_4 , cloreto férrico - FeCl_3 e cloreto ferroso - FeCl_2 , são também utilizados como floculantes/coagulantes em processos de tratamento de água e efluentes industriais.

1.6.4 Conceito de Óxidos e Peróxidos

1.6.4.1 Óxidos

São formados por apenas dois elementos onde um deles é o oxigênio.

A nomenclatura oficial para óxidos baseia-se no uso dos prefixos mono, di, tri, tetra, etc., para indicar tanto o número de átomos de oxigênio como o número do outro elemento, presente na fórmula do óxido.

Exemplos:

Cl_2O_7 = heptóxido de dicloro;

Al_2O_3 = trióxido de dialumínio ou óxido de alumínio

Fe_2O_3 = trióxido de ferro ou óxido de ferro III ou óxido férrico

CaO = monóxido de cálcio

Os óxidos podem ser classificados como iônicos, covalentes, anfóteros, neutros e mistos.

Os óxidos iônicos ou básicos são, em geral, formados por metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de alta eletropositividade.

Exemplos:

Na₂O - monóxido de sódio;
MgO - monóxido de magnésio
K₂O - monóxido de potássio;
CaO - monóxido de cálcio (cal virgem)
CrO - monóxido de cromo;

Dentre os óxidos iônicos de importância para uma Refinaria de Petróleo, o mais conhecido é, sem dúvida, o CaO - monóxido de cálcio - utilizado como floculante/coagulante em processos de tratamento de água e efluentes industriais.

Os óxidos covalentes ou ácidos são aqueles formados por elementos que possuem alta eletronegatividade como os ametais, ou ainda, por metais de baixa eletropositividade.

Exemplos:

CO₂ - dióxido de carbono;
SO₃ - trióxido de enxofre;
CO - monóxido de carbono;
SO₂ - dióxido de enxofre;
ClO₂ - dióxido de cloro.

Dentre os óxidos covalentes de importância para uma Refinaria de Petróleo, podem ser mencionados os seguintes:

ClO₂ - dióxido de cloro - utilizado como oxidante de matéria orgânica em processos de tratamento de água e efluentes industriais;

SO₂ - dióxido de enxofre - utilizado como substância redutora de compostos presentes em águas e efluentes industriais.

Os óxidos anfóteros são óxidos de caráter intermediário entre o iônico e o covalente. São formados por elementos de eletronegatividade média, que podem ser metais ou semimetais. O que irá determinar o comportamento como iônico (básico) ou covalente (ácido) será a substância com a qual forem reagir.

Exemplos:

Al₂O₃ - trióxido de dialumínio (alumina);
ZnO - monóxido de zinco;
PbO - monóxido de chumbo;
SiO₂ - monóxido de silício (sílica)

Dentre os óxidos anfóteros de importância para uma Refinaria de Petróleo podem ser citados o trióxido de dialumínio (alumina) e o

monóxido de silício (sílica), ambos utilizados como catalisadores em reações dos processos de refino, principalmente as de craqueamento.

A sílica ativada pode também ser utilizada como auxiliar em processo de floculação/coagulação em tratamentos de água e efluentes industriais.

1.6.4.2 Peróxidos

Os peróxidos são compostos binários que apresentam dois oxigênios em sua estrutura cada um deles com número de oxidação (NOX) igual a 1-.

Os peróxidos reagem com água ou ácido produzindo água oxigenada ou peróxido de hidrogênio - H₂O₂.

A nomenclatura é feita com a palavra peróxido seguida do nome do elemento que o compõe.

Por exemplo:

Na₂O₂ - peróxido de sódio;
H₂O₂ - peróxido de hidrogênio;
K₂O₂ - peróxido de potássio.

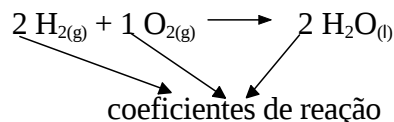
Dentre os peróxidos, o que representa maior importância para uma refinaria é o peróxido de hidrogênio.

Pode ser utilizado como oxidante em processos de tratamento de água e efluentes industriais.

1.7 Reações Químicas

Todo o fenômeno químico é uma reação química.

A reação química é representada pela equação química. Assim, por exemplo, o fenômeno da combustão pode ser representado por uma equação química como segue:



Uma reação química pode então ser representada por:

1. no primeiro membro (à esquerda), indicamos a fórmula das substâncias que vão interagir e sofrer a transformação. Cada espécie de substância é separada da outra pelo sinal de soma (+). A esse conjunto dá-se o nome de reagentes
2. no segundo membro (à direita) são in-

dicados os produtos, substâncias que resultaram da reação (transformação química) entre os reagentes. Separam-se os produtos, se houver mais de um, pelo sinal de soma (+) à semelhança dos reagentes;

3. os produtos e reagentes são separados por uma seta que aponta na direção da formação dos produtos. Por convenção, da esquerda para a direita;
4. sobre a seta podem ser colocados alguns símbolos indicando em que condições a reação química ocorreu, por exemplo:

Condições de Reação

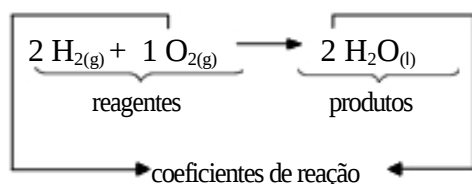
λ - luz (energia luminosa)

$\blacktriangleleft$ - energia elétrica

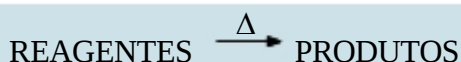
Δ - calor

cat - catalisador = substância que aumenta ou diminui a velocidade de uma reação química

aq. - meio aquoso



Por exemplo, se uma reação química necessita de calor para ocorrer, ela pode ser representada como segue:

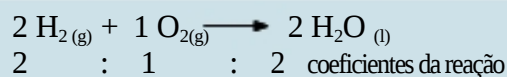


Importante mencionar que, em uma reação química, os átomos não se transformam em outros átomos. Também, não ocorre a perda de átomos. A transformação ocorre apenas em nível de substância. Os átomos das substâncias apenas se agrupam de forma diferente para formarem novas substâncias. Os átomos de cada elemento que aparecem no reagente são os mesmos que aparecem nos produtos, somente a combinação foi modificada.

Coefficiente de uma reação química

Os coeficientes são os menores números inteiros que tornam verdadeira a igualdade de átomos nos dois membros da equação química, isto é, que tornam a reação corretamente balanceada.

A equação de formação da água, por exemplo, torna-se balanceada pelos seguintes números:



Esses números são os coeficientes da reação e indicam o número de fórmulas (proporção) de cada substância participante.

1.7.1 Classificação das Reações Químicas

As reações químicas podem ser classificadas segundo diversos critérios:

- a) reações com liberação ou absorção de calor;
- b) reações de adição ou síntese;
- c) reações de decomposição ou análise;
- d) reações de deslocamento ou simples troca;
- e) reações de dupla troca ou permutação;
- f) reações de hidrólise;
- g) reações de oxi-redução.

a) Reações Químicas com Liberação ou Absorção de Calor

Reações exotérmicas - reações que liberam calor, por exemplo, a combustão (queima) do carvão.

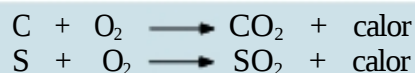


Reações endotérmicas - reações que absorvem (consomem) calor, por exemplo, a reação de síntese do monóxido de nitrogênio.

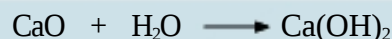


b) Reações Químicas de Adição ou Síntese

São reações em que duas ou mais substâncias reagem produzindo uma única substância mais complexa. A combustão (queima) do carvão e do enxofre são exemplos típicos de síntese.

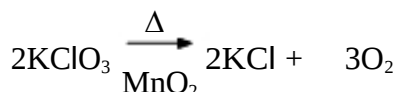


Outro exemplo de reação de síntese é a formação de cal hidratada.



c) Reações Químicas de Análise ou Decomposição

São aquelas em que uma substância divide-se em duas ou mais substâncias de estruturas mais simples. Por exemplo:



Certas reações de análise ou decomposição recebem nomes especiais, por exemplo:

Pirólise: decomposição pelo calor, na indústria é também chamada de calcinação;

Fotólise: decomposição pela luz;

Eletrólise: decomposição por meio de corrente elétrica.

d) Reações Químicas de Deslocamento ou Simples Troca

São reações também chamadas de substituição e ocorrem quando uma substância simples reage com uma substância composta e “desloca”, desta última, uma nova substância simples. Por exemplo:



Esta reação pode ser facilmente comprovada: mergulhe um prego (ferro) em uma solução de CuSO_4 (pode ser comprada em loja de ferragens) e, após alguns minutos, retire o prego da solução. Ele irá apresentar depósitos avermelhados - são depósitos de cobre.

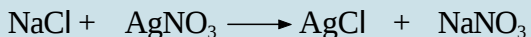
Outra reação de deslocamento que pode ser facilmente comprovada é a reação do ferro com ácido clorídrico.

Mergulhe um prego em solução de ácido clorídrico (HCl) diluído em água; após alguns segundos, poderá ser observado o desprendimento de bolhas de hidrogênio, segundo a reação:



e) Reações Químicas de Dupla Troca ou Dupla Substituição

Essas reações ocorrem quando dois compostos reagem, permutando entre si dois elementos ou radicais e originam dois novos compostos. Por exemplo:



Reação de Precipitação:

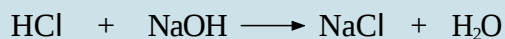
A reação entre cloreto de sódio e nitrato de prata pode ser denominada de reação de precipitação. Soluções de cloreto de sódio e nitrato de prata produzem eletrólitos fortes (bons condutores de corrente elétrica). Quando há a reação entre dois eletrólitos fortes, ocorre uma reação de dupla troca, produzindo um precipitado. No caso da reação acima, o cloreto de prata é um sólido insolúvel que precipita no fundo do recipiente de reação.

As reações de precipitação têm duas aplicações principais. Uma é de produzir compostos. A estratégia é escolher soluções de partida (reagentes) que possam dar, como produto, o composto desejado, na forma de precipitado, isto é, insolúvel. Este precipitado pode, então, ser recuperado através de técnicas físicas de separação, por exemplo, a filtração.

Uma segunda aplicação é a análise química, isto é, a determinação de substâncias presentes em uma amostra - análise gravimétrica.

Reação de Neutralização:

Nesse tipo de reação está incluída a reação de neutralização, isto é, a reação entre uma base e um ácido.



O exemplo simples demonstra a troca entre os reagentes, formando como produto sal e água. Em qualquer reação de neutralização, o cátion do sal vem da base e o ânion vem do ácido.

f) Reações de Hidrólise

As reações de hidrólise ocorrem como um processo inverso ao da neutralização. O reagente, ao reagir com água, produz uma base e um ácido, isto é, as substâncias que lhe deram origem. Por exemplo:



Aqui aparece o conceito de reação reversível, isto é, o sentido da reação tanto pode ser da direita para a esquerda como da esquerda para a direita.

Reações irreversíveis, como as já discutidas, só ocorrem em um único sentido. Convencionalmente, as equações são representadas como reagentes = produtos, isto é, da esquerda para a direita.

Reações de hidrólise são importantes nos processos de refino, principalmente, quando o óleo passa pela dessalinização. Nas dessalgadoras, frequentemente, ocorrem processos de hidrólise para a limpeza do cru.

g) Reações de Oxi-Redução

As reações de oxi-redução pertencem a uma classe especial de reações químicas, pois são muito versáteis. Muitas reações comuns, como a combustão, a corrosão, a fotossíntese,

o metabolismo do alimento e a extração de metais dos minérios, parecem completamente diferentes, mas, para o olho do químico, elas são, na verdade, diferentes aspectos de um único tipo de evento.

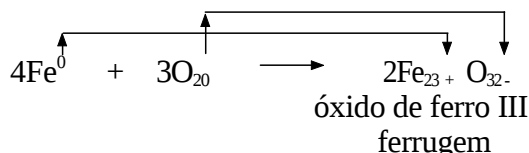
São reações em que há variação do número de oxidação dos elementos envolvidos. Os exemplos abaixo podem definir com exatidão o conceito.

Reação de oxidação: perda de elétrons - aumento do número de oxidação (NOX) de um elemento quando reage com outro.



Reação de oxidação do ferro, também chamada corrosão. O ferro perdeu três de seus elétrons, desequilibrando a reação entre as cargas positivas (prótons do núcleo) e negativas (elétrons da eletrosfera).

A reação completa de oxidação do ferro pode ser representada da seguinte forma:



Na corrosão do ferro, e suas ligas, como o aço por exemplo, ocorre uma oxidação do ferro que perde 3 elétrons e uma redução do oxigênio, que ganha dois elétrons.

Para que ocorra o balanço eletrônico, isto é, o produto formado sendo eletricamente neutro, são necessários 2 ferros para cada 3 oxigênios.

Reação de redução: ganho de elétrons - diminuição do número de oxidação (NOX) de um elemento.



O oxigênio ganhou dois elétrons, ficando com oito na camada mais externa. O fato de ganhar 2 elétrons faz com que se torne um íon negativo (ânion).

Utilizando-se o ferro como exemplo, pode-se representar como redução a reação de extração de um metal de seu óxido, comumente pela reação com hidrogênio, carbono ou monóxido de carbono. Um exemplo desta reação é a redução do óxido de ferro pelo monóxido de carbono na produção do aço.

Embora a discussão do fenômeno da oxirredução tenha sido efetuada separadamente, é muito importante compreender que estas reações, oxidação e redução, ocorrem simultaneamente. Sempre que um elemento perde elétrons, outro, na mesma reação, deverá receber esses elétrons.

O elemento que se oxida (perde elétrons) é chamado de agente redutor, e, o elemento que se reduz (ganha elétrons) é dito agente oxidante.

São reações de oxirredução algumas reações de síntese e análise e todas as reações de deslocamento. Nenhuma reação de dupla troca faz reação de oxirredução.

1.7.2 Fatores que influem nas Reações Químicas

Vários são os fatores que influenciam, direta ou indiretamente, nas reações químicas. Estes fatores podem aumentar ou diminuir a velocidade das reações.

Dentre os fatores que afetam a velocidade das reações químicas, expressa em quantidade de produto formado em relação ao tempo de reação, os mais importantes são temperatura, concentração e natureza dos reagentes e presença de catalisadores.

Catalisador: substância que, sem sofrer transformações químicas ou físicas, acelera o tempo necessário para que a reação atinja o equilíbrio.

Os catalisadores podem ser positivo ou negativos. Os positivos aceleram a velocidade das reações, enquanto os negativos retardam-na.

1.8 Cálculos Estequiométricos

Os cálculos estequiométricos são aqueles que relacionam as quantidades de reagentes e produtos nas reações químicas.

São úteis para prever rendimento de processos industriais, calcular a pureza de determinados insumos ou substâncias químicas. Nos cálculos estequiométricos, são aplicadas as leis ponderais e volumétricas, principalmente a lei das proporções constantes (Lei de Proust). Aplicam-se, também, outros conhecimentos da química geral como:

- cálculo do n° de mol: $n = m/M$; onde m = massa e M = mol;
- cálculo de volumes gasosos: $PV = nRT$ (equação de Clapeyron) ou ainda $PV/T = P'V'/T'$ (equação dos gases perfeitos).

A resolução de cálculos estequiométricos exige conhecer a equação química, ajustar os coeficientes e aplicar o cálculo das proporções, como regra de três, lembrando que a proporção entre os coeficientes é uma proporção entre as moléculas. Se forem substâncias gasosas, aplica-se a lei volumétrica de Gay-Lussac, que relata a influência da temperatura sobre o volume de uma massa mantida sobre pressão constante.

Com estes cálculos proporcionais é possível determinar-se as quantidades de produtos obtidos a partir dos reagentes dados ou então as quantidades dos reagentes necessários para obter-se certas quantidades de produtos.

Os problemas vinculados aos cálculos estequiométricos são, basicamente, os retratados pela reação de síntese da água, apresentada na Tabela 11.

Tabela 11. Modelos de Cálculos Estequiométricos

	$2\text{H}_{2(\text{g})} +$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\longrightarrow$	$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
Proporção molecular	2 moléculas	1 molécula	$\longrightarrow$	1 molécula
	$2 \times 6,02 \times 10^{23}$ moléculas	$6,02 \times 10^{23}$ moléculas	$\longrightarrow$	$2 \times 6,02 \times 10^{23}$ moléculas
Proporção molar	2 mols	1 mol	$\longrightarrow$	2 mols
Proporção ponderal	$2 \times 2 \text{ g}$	$1 \times 32 \text{ g}$	$\longrightarrow$	$2 \times 18 \text{ g}$
Proporção volumétrica (CNTP)	$2 \times 22,4 \text{ L}$	$22,4 \text{ L}$	$\longrightarrow$	$2 \times 22,4 \text{ L}$

Qualquer que seja a solicitação do processo, basta montar uma regra de três. Desta forma, o MOL pode ser representado por:

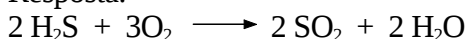
- gramas, pela molécula grama;
- número de moléculas ($1\text{mol} = 6,02 \times 10^{23}$ moléculas);
- em volume, se for gás, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) (1 mol ocupa 22,4 litros)

Exemplos:

1. Relação volume x volume

Qual o volume de dióxido de enxofre obtido na combustão de 4,6 Kg de H_2S , a 27°C e 690 mmHg,

Resposta:



$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{S} & = & 34 \text{ g} \quad \text{que é } = 22,4 \text{ L nas CNTP} \\ 2 \times (34) \text{ Kg} & & 2 \times (22,4) \text{ m}^3 \\ 4,6 \text{ Kg} & & X \\ \text{então } X & = & 4,6 \times (44,8)/68 = 3,03 \text{ m}^3 \text{ nas CNTP} \end{array}$$

cálculo do volume

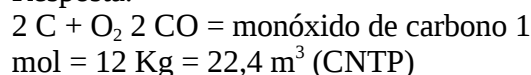
$$\text{PV/T} = \text{P}_1\text{V}_1/\text{T}_1 = (760 \times 3,03)/273 = (690 \times \text{V})/(273 + 27)$$

O volume V, nas condições do problema, será de $3,67 \text{ m}^3$

2. Relação massa x volume

Qual o gás e o volume, obtidos na combustão parcial de 1 Kg de coque, feita em um reator a 400°C e 20 atm?

Resposta:



$$1 \text{ mol} = 12 \text{ Kg} = 22,4 \text{ m}^3 \text{ (CNTP)}$$

$$24 \text{ Kg} = 44,8 \text{ m}^3$$

$$1 \text{ Kg} = X$$

de onde $X = 1,86 \text{ m}^3$ nas CNTP

cálculo do volume

$$\text{PV/T} = \text{P}_1\text{V}_1/\text{T}_1 = (1 \times 1,86)/273 = (20 \times \text{V})/(273 + 400)$$

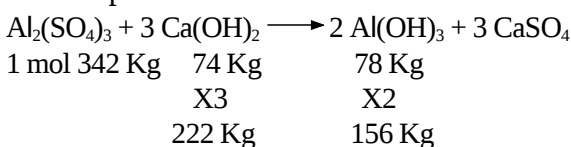
Logo o volume (V) de CO- nas condições do problema, será de $0,23 \text{ m}^3$.

2. Relação massa x massa

Ao reagirem 10 Kg de sulfato de alumínio (floculante para tratamento de água e efluentes industriais) com cal hidratada para correção de pH, pergunta-se:

- Qual a massa de hidróxido de alumínio obtida, se a reação for com 100% de rendimento?
- Qual a massa de cal hidratada necessária, para que não sobre reagente (100% de rendimento)?
- Se o rendimento for de 80%, qual será, nesse caso, a massa de hidróxido de alumínio, obtida com os mesmos 10 Kg de sulfato de alumínio?

Resposta:



$$\begin{array}{rcl} \text{a) } 342 \text{ Kg de } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 & 156 \text{ Kg de } \text{Al}(\text{OH})_3 \\ 10 \text{ Kg} & X \text{ Kg} \\ X & = & 4,56 \text{ Kg de } \text{Al}(\text{OH})_3 \end{array}$$

b) 222 Kg de Ca(OH)_2 156 Kg de Al(OH)_3
Y Kg 4,56 Kg
Y = 6,49 Kg de Ca(OH)_2

c) 4,56 Kg de Al(OH)_3 100%
Z 80%,
Z = 3,65 Kg de Al(OH)_3

3. ppm - Parte por milhão

Uma das formas de se expressar a concentração de um soluto numa solução, é:

$$C = \frac{m}{V}$$

Se a massa for em mg e o volume em litro, tem-se:

$$C = \text{mg/litro}$$

Quando a densidade desta solução for igual a 1,000, poderemos expressar: ($m = d \cdot V$)

$$C = \frac{\text{m do soluto}}{\text{m do soluto m da solução}} = \frac{\text{m do soluto}}{\text{m solução (kg)}} = \frac{\text{m do soluto}}{d \cdot V}$$

Sendo a massa em mg:

$$C = \frac{\text{mg soluto}}{10^6 \text{ mg solução}} = \frac{\text{mg soluto}}{1000000 \text{ mg solução}} = \frac{1 \text{ parte}}{1000000 \text{ partes}} = \text{ppm}$$

“Se e somente se”, densidade = 1.000; então:
mg/1 = ppm

A concentração ppm ou mg/1 é muito utilizada em indústrias e em laboratórios. Embora o valor mensurado pareça pouco, durante os processos industriais torna-se significativo. Exemplo:

Uma refinaria processa 20000 m³/dia de petróleo. Este petróleo contém 80 mg/1 de sal (70% NaCl; 20% CaCl₂; 10% MgCl₂) como sendo NaCl. O sal deve ser eliminado pelas dessalgadoras por ser indesejável. (Cl⁻; Na⁺; Ca⁺⁺; Mg⁺⁺; provocam corrosão, incrustação, resíduos ou depósitos em equipamentos e catalisadores). A seguir são apresentadas as quantidades de sal antes e após as dessalgadoras.

Antes:

1 litro 80 mg
20000000 L x
x = 1600000000 mg/dia = 1600 kg/dia =
= 1,6 ton./ dia 48 ton./mês

Após:

Mesmo com uma boa eficiência das dessalgadoras, a quantidade injetada está por volta de 1 mg/L.

1 litro 1 mg
20000000 L x
x = 200000000 mg/dia = 20 kg/dia =
= 600 kg/mês

É bem verdade que grande parte é arrastada e sai com a corrente de derivados do petróleo, mas uma parcela significativa corrói, incrusta, estraga e diminui a vida útil de equipamentos e a produtividade dos catalisadores.

Transformação de ppm em % (peso) ou vice versa:

$$\% = \text{ppm} \cdot 10^{-4} \quad \text{ppm} = \% \cdot 10^4$$

Exemplos:

1. A que % (peso) correspondem 40 ppm?
 $\% = \text{ppm} \cdot 10^{-4} = 0,0001 \cdot 40 = 0,004\%$ (peso)
2. A que % (peso) correspondem 200 ppm?
 $\% = \text{ppm} \cdot 10^{-4} = 0,0001 \cdot 200 = 0,02\%$ (peso)
3. A quantos ppm correspondem 0,05% (peso)?
 $\text{ppm} = 10^4 \cdot \% = 10000 \cdot 0,05 = 500$ ppm
4. A quantos ppm correspondem 0,01 % (peso)?
 $\text{ppm} = 10^4 \cdot \% = 10000 \cdot 0,01 = 100$ ppm

1.9 Estudo de soluções

Quando uma substância é fracionada em

pequenas partículas e misturada em outra, forma-se a chamada dispersão. De acordo com o tamanho das partículas dispersas no meio dispersante (meio que recebeu as partículas dispersas), pode-se classificar as dispersões em três categorias: suspensões, colóides e soluções.

Suspensões: o tamanho médio das partículas dispersas é maior que 100 mm (1 mp = 10⁶ mm).

Exemplos:

água e areia
ar com poeira

Colóides: o tamanho médio das partículas dispersas é menor que 100 mm, porém maior que 1 mm.

Exemplos:

gelatina em água quente
proteínas em água

Soluções: o tamanho médio das partículas dispersas é inferior a 1 mm. Neste caso, o disperso recebe o nome de soluto e o dispersante de solvente.

Soluto = substância dissolvida;

Solvente = substância que dissolve.

Exemplos:

água e sal de cozinha

água e álcool etílico

ligas metálicas (aço)

1.9.1 Concentração de soluções

Há várias maneiras de exprimir as quantidades de soluto dissolvido em um solvente. Aqui serão estudadas as mais importantes, do ponto de vista, da necessidade, de uma refinaria de petróleo.

a) Concentração Comum - (C)

Concentração comum ou concentração em gramas/litro, indica a massa (em gramas) de soluto em 1,0 litro de solução.

Pode ser expressa pela fórmula:

$$C = m/V \text{ (em g/L)}$$

Exemplo: Qual a concentração comum de 1 mol de ácido sulfúrico que se encontra diluído em 2,0 litros de solução?

Resposta: 1 mol de $H_2SO_4 = 98 \text{ g}$,
portanto: $98 \text{ g} / 2,0 \text{ L} = 49,0 \text{ g/L}$.

b) Molaridade - (M)

Indica o número de mols do soluto contidos em 1,0 litro de solução.

Pode ser expressa pela fórmula:

$$M = n/V$$

Onde: n = número de mols do soluto e V = volume de solução.

Mas como: $n = m / M$;

pode também ser escrita como:

$$M = m / (M \times V)$$

Exemplo: Qual a molaridade de 49,0 g de ácido sulfúrico diluídos em 2,0 litros de solução?

Resposta: 1 mol de $H_2SO_4 = 98 \text{ g}$,
a massa dada no problema = 49,0 g.
volume dado no problema = 2,0 litros
aplicando a fórmula $M = m / (M \times V)$,
tem-se que $M = 0,25 \text{ MOLAR}$

c) Densidade

Densidade ou massa específica de uma solução é definida como sendo a massa de um determinado volume dessa solução.

A densidade pode ser expressa em g/L, g/cm³ ou ainda g/mL.

Densidade é a relação entre a massa e o volume da solução e pode ser expressa como:

$$d = m / V$$

A densidade pode ser absoluta ou relativa.

Densidade absoluta: é a relação entre a massa e o volume de um corpo. Para o caso de líquidos, é expressa, geralmente, no sistema métrico, em g/cm³.

Densidade relativa: é a relação entre a massa de certo volume de material e a massa de igual volume de água, a uma determinada temperatura. É expressa em números abstratos.

$d_r = \text{massa de um certo volume do material à } t \text{ (}^\circ\text{C)} / \text{massa de igual volume de água a } 4^\circ\text{C}$

A temperatura de referência utilizada no Brasil é de 20°C para a substância e 4°C para a água; a densidade é, portanto, relativa a 20°C/4°C

A densidade pode ainda ser expressa em Grau API: medida arbitrária, adotada pelo "American Petroleum Institute" dos Estados Unidos, relacionada com a densidade relativa pela seguinte fórmula:

$$^\circ\text{API} = (141,5 / (\text{densidade } 60^\circ\text{F} / 60^\circ\text{F})) - 131,5$$

Os métodos para determinação da densidade podem ser:

- Densímetro: a densidade é obtida pela leitura direta. É utilizado para líquidos.
- Aerômetro API (ou densímetro API): a densidade é obtida pela leitura direta. É utilizado para líquidos.
- Picnômetro: obtém-se a densidade relativa por meio da pesagem do sólido e o respectivo volume do líquido de referência (água). É utilizado para líquidos, sólidos e semi-sólidos.
- Balança Hidrostática: a medida é obtida com base no princípio do empuxo. Em geral é utilizado para sólidos.

A medida da densidade de uma substância, seja ela líquida ou sólida, serve para reconhecimento dessa substância, pois a densidade é uma característica intrínseca das substâncias. Serve, portanto, para controle de qualidade e controle de processo, como indicação de uniformidade de produção.

Para refinarias de petróleo, a medida de densidade representa um método fácil, rápido e de baixo custo para reconhecer a base do cru (parafínica, naftênica ou aromática).

A Tabela 12 apresenta alguns exemplos de densidades características.

Tabela 12. Densidades Características

PRODUTO	°API	Dens. 20°C/4°C
Petróleo	de 20,0 a 86,2	de 1,056 a 0,645
Gasolina natural	de 70,0 a 96,0	de 0,697 a 0,617
Gasolina	de 70,0 a 54,0	de 0,697 a 0,758
Querosene	de 40,0 a 46,0	de 0,821 a 0,793
Diesel	de 30,2 a 40,0	de 0,871 a 0,821

d) Porcentagem em Massa

Comumente expressa gramas do soluto por 100 gramas de solução.

Exemplo: uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 20% em massa é o mesmo que se referenciar a 20 g de NaOH em 100 gramas de água, se for uma solução aquosa.

Exemplo: A densidade de uma solução de H₂SO₄ (ácido sulfúrico) para bateria de automóvel é de 1,25 g/cm³ e esta solução contém 33,3% em massa de H₂SO₄. Pede-se:

- Qual a massa de 1 litro dessa solução para bateria?
- Qual a massa de H₂SO₄ em 1 litro dessa solução?
- Qual a M da solução?

Resposta:

$$\begin{aligned} \text{a) } 1 \text{ cm}^3 \text{ da solução} &= 1,25 \text{ g} \\ 1000 \text{ cm}^3 &= X \\ X &= 1250 \text{ g em 1 litro de solução} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } 100 \text{ g de solução} &= 33,3 \text{ g de H}_2\text{SO}_4 \\ 1250 \text{ g} &= Y \\ Y &= 416 \text{ g de H}_2\text{SO}_4 \text{ em 1 litro de solução} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{c) } 1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4 &= 98 \text{ g} \\ n^\circ \text{ de mols} &= m / \text{MOL} \therefore 416 / 98 = 4,24 \text{ mols M} = \\ n^\circ \text{ mols} / V \text{ (L)} &\therefore 4,24 / 1 \text{ L} \therefore M = 4,24 \\ &\text{MOLAR ou M} \end{aligned}$$

e) Porcentagem em Massa por Volume
Indica apenas gramas do soluto em 100 mL (1cm³) da solução.

Exemplo: Em 100 mL de uma solução de NaOH a 10% (m / V) existem 10 g de NaOH. Pede-se a Molaridade da solução.

Resposta:

$$\begin{aligned} 100 \text{ mL da solução} &= 10 \text{ g de NaOH} \\ 1000 \text{ mL} &= X \\ X &= 100 \text{ g de NaOH} \end{aligned}$$

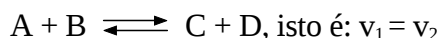
Como o mol do NaOH é (23 + 16 + 1) = 40 g, o n.º de mols em 1 litro dará a molaridade, isto é,

$$M = 100 / 40 = 2,5 \text{ Molar}$$

1.10 Equilíbrio Químico e Noções de pH

1.10.1 Equilíbrio Químico

Quando numa reação reversível as velocidades das reações envolvidas igualam-se:



As concentrações de A, B, C e D não mais variam, apesar das reações prosseguirem. Diz-se que foi atingido um equilíbrio químico.

|A| = concentração molar (molaridade) de A

|B| = concentração molar de B

|C| = concentração molar de C

|D| = concentração molar de D

No equilíbrio químico,

A = const.; B = const.; C = const.; D = const.

$$\frac{|C| |D|}{|A| |B|} \text{ constante} = K_c, \text{ onde } K_c = \text{constante de equilíbrio.}$$

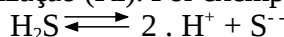
Para a reação: 2A + B → C + D

$$K_c = \frac{|C| |D|}{|A|^2 |B|}, \text{ pois } 2A = A + A$$

Isto é, o coeficiente na equação aparece como expoente em K_c.

1.10.2 Equilíbrio Iônico

Para as dissociações iônicas ou eletrolíticas, pode-se calcular também uma constante de equilíbrio, que é denominada constante de ionização (K_i). Por exemplo para:

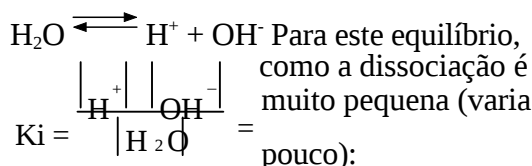


$$K_i = \frac{|H^+|^2 |S^{--}|}{|H_2S|}$$

Valores altos de K_i indicam grau de dissociação alto, e baixos valores para K_i indicam grau de dissociação baixo.

1.10.3 Dissociação e Produto Iônico da Água

A água está fracamente dissociada, isto é, é um eletrólito fraco, de acordo com a equação:



então: $K_w = [H^+][OH^-]$
O = constante = K_w , em que
 K_w = produto iônico da água:
 $K_w = [H^+][OH^-]$
a 25°C, verifica-se que: $K_w = 10^{-14}$.
O produto iônico da água é aplicável à água pura ou à solução aquosa.

1.10.4 Noções de pH

Lembrando que o produto iônico da água é válido para água pura ou soluções, temos:

1. Água pura

$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ como: $[H^+] = [OH^-]$, logo
 $[H^+][H^+] = 10^{-14} \Rightarrow [H^+]^2 = 10^{-14} \therefore$

$\therefore [H^+] = 10^{-7}$ o mesmo se aplica a soluções neutras.

2. Soluções ácidas - Quando se dissolve um ácido HA:

$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, isto é: $[H^+]$ aumenta.

Para que K_w permaneça constante, $[OH^-]$ diminuiu.

$\therefore [H^+] > [OH^-]$ ou $[H^+] > 10^{-7}$

3. Soluções básicas (ou alcalinas) - Quando se dissolve uma base BOH tem-se:

$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$,

então: $[OH^-]$ aumenta e $[H^+]$ diminui, de onde vem:

$[H^+] < [OH^-]$ ou $[H^+] < 10^{-7}$

Noção de pH

É o logaritmo do inverso da concentração do H^+ , em uma solução ou na água pura:

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} \quad \text{ou} \quad pH = -\log [H^+]$$

1. Soluções neutras (ou água pura)

$$[H^+] = 10^{-7} \text{ , vem: } pH = \log \frac{1}{10^{-7}} \therefore pH = 7$$

2. Soluções ácidas

$$\text{Como: } [H^+] > 10^{-7} \text{ , vem: } pH < \log \frac{1}{10^{-7}} \therefore pH < 7$$

3. Soluções básicas (alcalinas)

$$\text{Como: } [H^+] < 10^{-7} \text{ , vem: } pH > \log \frac{1}{10^{-7}} \therefore pH > 7$$

Resumindo:

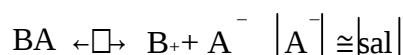
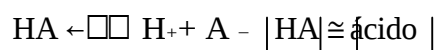
$$pH + pOH = 14$$

		$[H^+]$	pH
Soluções ácidas	$[H^+] > [OH^-]$	10^0	0
		10^{-1}	1
		10^{-2}	2
		10^{-3}	3
		10^{-4}	4
		10^{-5}	5
Soluções neutras	$[H^+] = [OH^-]$	10^{-6}	6
		10^{-7}	7
Soluções básicas (alcalinas)	$[H^+] < [OH^-]$	10^{-8}	8
		10^{-9}	9
		10^{-10}	10
		10^{-11}	11
		10^{-12}	12
		10^{-13}	13
		10^{-14}	14

pH de Ácidos e Bases

Solução ácida - Cada equivalente-grama de um ácido, ao ionizar-se, fornece um cátion-grama de hidrogênio.

pH de Tampão (ácido fraco e sal do mesmo ácido):



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\log K_a = \log [H^+] + \log [A^-] - \log [HA]$$

$$-\log [H^+] = -\log K_a + \log [A^-] - \log [HA]$$

$$\text{mas } -\log [H^+] = pH$$

$$pH = pK_a + \log \frac{|sal|}{|ácido|}$$

Exemplos:

1. Qual o pH de uma solução de HCl 0,1 M?

$\alpha = 100\%$

$$N = xM \therefore N = 1,0,1 \therefore N = 0,1$$

$$[H^+] = N \cdot \alpha = 0,1 \cdot 1 = 0,1 = 10^{-1}$$

$$pH = -\log (10^{-1}) = 1$$

$$pH = 1$$

2. Qual o pH de uma solução de NaOH 0,01M? $\alpha = 100\%$
 $N = xM \therefore N = 1.0,01 \therefore N = 0,01$
 $|\text{OH}^-| = N \cdot \alpha = 0,01 \cdot 1 = 0,01 = 10^{-2}$
 $\text{pOH} = -(\log 10^{-2}) = 2$
 $\text{pOH} = 2$, mas $\text{pH} + \text{pOH} = 14 \therefore$
 $\text{pH} = 14 - \text{pOH} \therefore \text{pH} = 14 - 2$
 $\text{pH} = 12$
3. Qual o pH de uma solução contendo 3,65 g de HCl em 10 L de solução.
 $\text{mol HCl} = 36,5$
 $\text{Eqg HCl} = \frac{36,5}{1} = 36,5$
 $n^\circ \text{Eqg} = \frac{m}{\text{Eqg}} = \frac{3,65}{36,5} = 0,1$
 $N = \frac{n^\circ \text{Eqg}}{V(1)} = \frac{0,1}{10} = 0,01 \text{ normal}$
 $|\text{H}^+| = N \cdot \alpha = 0,01 \cdot 1 = 10^{-2}$
 $\text{pH} = -\log(10^{-2}) = 2$
 $\text{pH} = 2$
4. Calcular o pH de uma solução molar de NH_4OH cujo $\alpha = 2\%$
 $N = xM = 1 \cdot 1 = 1 \alpha = 0,02$
 $\text{OH}^- = N \cdot \alpha = 1,0,02 = 2 \cdot 10^{-2}$
 $\text{pOH} = -\log(2 \cdot 10^{-2}) = -[\log 2 + \log 10^{-2}]$
 $\text{pOH} = -(0,3 - 2) = 2 - 0,3 = 1,7 \therefore \text{pH} = 14 - 1,7$
 $\text{pH} = 12,3$
5. Qual a concentração hidrogeniônica $|\text{H}^+|$ de uma solução cujo pH é 2?
 $\text{pH} = 2 \therefore -\log |\text{H}^+| = 2 \therefore \log |\text{H}^+| = -2$
 $|\text{H}^+| = 10^{-2}$
6. Qual a concentração hidroxiliônica $|\text{OH}^-|$ de uma solução cujo pH é 3?
 $\text{pH} + \text{pOH} = 14 \therefore \text{pOH} = 14 - \text{pH}$
 $\text{pOH} = 14 - 3 = 11 \therefore$
 $-\log |\text{OH}^-| = 11$
 $\log |\text{OH}^-| = -11$
 $|\text{OH}^-| = 10^{-11}$
7. A solução de um certo ácido apresenta $\text{pH} = 2$. Diluimos esta solução, de modo que seu volume torne-se 10 vezes maior. Qual o novo pH?

Antes da diluição: $\text{pH} = 2 \therefore -\log |\text{H}^+| = 2$

Após a diluição, a nova concentração será:

$\frac{|\text{H}^+|}{10}$ e o novo pH será:

$$\text{pH} = -\log \frac{|\text{H}^+|}{10} = -\log |\text{H}^+| - (-\log 10) =$$

$$= 2 + 1 = 3$$

$$\text{pH} = 3$$

8. Um dos tampões responsáveis pela manutenção do pH do sangue é o H_2CO_3 , que tem concentração igual a $1,25 \cdot 10^{-3}$ molar, e o HCO_3^- , que apresenta concentração $2,5 \cdot 10^{-2}$ molar. O pKa do H_2CO_3 é 6,1. Qual o pH do tampão?

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{|\text{sal}|}{|\text{ácido}|} = 6,1 + \log \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{1,25 \cdot 10^{-3}}$$

$$\text{pH} = 6,1 + \log 20 = 6,1 + 1,3 = 7,4$$

$$\text{pH} = 7,4$$

9. Considerando o tampão formado por ácido acético 0,1 molar e acetato de sódio, 0,1 molar, qual o seu pH? Sabe-se que pKa do ácido acético é 4,74.

$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{0,1}{0,1} = 4,74 + 0 = 4,74$$

$$\text{pH} = 4,74$$

1.10.5 Titulação e Indicadores de Titulação

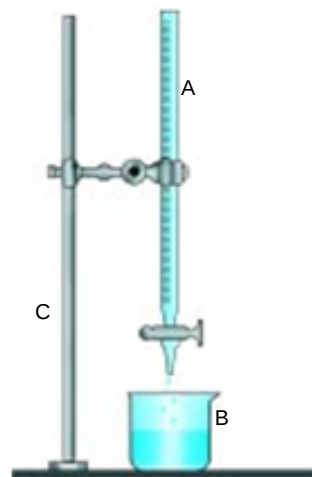
Análise Química: Processos usados nas substâncias ou elementos que constituem uma mistura ou uma substância pura.

Análise Qualitativa: Visa a determinar quais as substâncias ou elementos.

Análise Quantitativa: Visa a determinar quais as quantidades das substâncias ou elementos. Os processos usados em análise quantitativa são denominados dosagens.

Titulação

É o nome dado à operação feita na prática, em laboratório, para determinação da concentração ou molaridade da solução de título desconhecido.



Na figura, coloca-se na bureta (A), presa ao suporte (C), a solução titulada, e no copo (B), a solução a dosar. Adiciona-se, então, a solução titulada no copo, de forma que haja reação com a solução a dosar.

Ponto de equivalência ou ponto final teórico - é o ponto em que a reação se completa. Este ponto é determinado pela observação de uma transformação visível, o que se consegue pela adição de um indicador.

Indicador: substância que, mudando de cor, indica que a reação se completou. Como regra geral, quando o indicador muda de cor, o ponto de equivalência já foi ultrapassado.

Ponto de viragem ou ponto final de titulação: é o ponto em que ocorre a mudança de cor notada pelo observador.

Erro de titulação: diferença entre o ponto de viragem e o ponto de equivalência. O valor deste erro depende da escolha do indicador.

No ponto de viragem, lê-se na bureta o volume (V) da solução padrão (M conhecida). Como o volume (V₁) da solução a dosar é conhecido, calcula-se a normalidade (M₁) da solução a dosar.

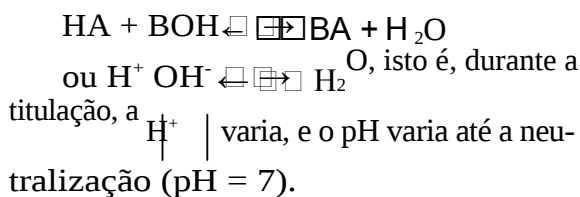
$$M_1 = \frac{MV}{V_1}$$

Métodos de Titulação

Acidimetria: titulação de uma solução ácida por uma solução básica de N conhecida.

Alcalimetria: titulação de uma solução básica por uma solução ácida de N conhecida.

Ambos os métodos usam reações de neutralização, isto é:



Os indicadores usados nestes métodos devem mudar de cor com o pH da solução. Esta mudança ocorre durante um certo intervalo de pH (zona de viragem). Vemos, a seguir, alguns indicadores com os pH das suas zonas de viragem.

Alaranjado de metila - vermelho

|3,1 a 4,4| amarelo (metilorange).

Vermelho de metila - vermelho

|4,2 a 6,2| amarelo.

Fenolftaleína - incolor |8,3 a 10| vermelho.

1.11 Propriedades de alguns elementos metálicos

A discussão de alguns elementos metálicos, componentes da Química Descritiva, concentra-se naqueles elementos mais importantes quimicamente e industrialmente. Inclui a maior parte dos elementos da primeira série de transição e alguns da segunda e terceira série.

1.11.1 Propriedades Físicas dos Metais

São, geralmente, sólidos (exceção do mercúrio - líquido), apresentando temperaturas de fusão entre 30°C (Cs e Ga) e 3.400°C (tungstênio - W).

Apresentam brilho característico, denominado “brilho metálico”, sendo que alguns, muito ativos, perdem, rapidamente, o brilho pela oxidação.

São bons condutores de eletricidade e calor, sendo os melhores, de acordo com a seguinte ordem: Ag, Cu, Al e Au.

1.11.2 Propriedades Mecânicas dos Metais

Maleabilidade: é a capacidade de serem transformados em lâminas. A maioria dos metais é maleável, podendo ser reduzidos a lâminas extremamente delgadas, como por exemplo o ouro, do qual se obtém lâminas de espessura da ordem de 10⁻⁵ cm.

Ductibilidade: é a capacidade de serem transformados em fios, característica de muitos, como por exemplo, o cobre.

Dureza: é a resistência ao corte mecânico. Geralmente, é medida pela facilidade de se submeter ao risco ou riscarem outros metais. A dureza é medida pela escala Mohs, que fixa a dureza 1 para o talco e 10 para o diamante. A dureza dos metais fica, portanto, compreendida entre 2 e 8, sendo os mais moles os metais alcalinos e alcalinos terrosos, e o mais duro, o cromo.

As propriedades mecânicas dos metais são também denominadas propriedades plásticas.

Os metais, do ponto de vista metalúrgico, podem ser classificados em metais ferrosos e não ferrosos. Os metais ferrosos são aqueles que, geralmente, estão associados ao ferro, seja como impureza ou em soluções (misturas) sólidas, denominadas ligas e, em especial, nos vários tipos de aços.

Os metais não ferrosos são usados isolados ou associados entre si e, raramente, em ligas com o ferro.

1.11.3 Metais Ferrosos

Os metais que, em geral, estão associados ao ferro e que constituem esse grupo são: ferro, titânio, vanádio, cromo, manganês, cobalto, níquel, molibdênio e tungstênio. Alguns desses metais serão discutidos por representarem interesse do ponto de vista industrial.

Titânio e Ligas

O titânio é um metal branco prateado, que resiste bem à corrosão. É excepcionalmente duro, tem alta resistência mecânica e baixa densidade ($4,5 \text{ g/cm}^3$) e um grande número de aplicações em motores de avião a jato e foguetes, em aeronaves e veículos espaciais. É também aplicado quando se necessita uma elevada resistência à corrosão.

Dos compostos de titânio, o dióxido de titânio, TiO_2 , é um sólido branco utilizado como pigmento em tintas plásticas e outros materiais. Ocorre naturalmente como diversos minerais, um dos quais é o rutilo.

As diversas ligas de titânio podem ter em sua composição, elementos como alumínio, estanho, vanádio, ferro, oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio. As ligas de titânio são reconhecidamente úteis para usos em baixas temperaturas. A única restrição desse metal e de suas ligas, em baixas temperaturas, e o transporte ou armazenamento de oxigênio líquido, pois qualquer impacto sobre a peça causa ignição imediata do material.

Vanádio

É um metal muito duro, tem grande resistência mecânica e a corrosão, porém é mais denso que o titânio. Raramente é produzido na forma pura, mas é encontrado em ligas com o ferro, denominadas ligas ferro-vanádio. Sua maior aplicação é em ligas de ferro, como por exemplo, no aço, ao qual confere resistência e ductibilidade.

Cromo

Metal branco prateado, resistente à corrosão, muito duro e um tanto frágil quando puro. É usado para formar ligas com o aço e na galvanização do ferro e outros metais.

O brilho nos pára-choques “cromados” é consequência da formação de uma camada lisa e invisível de óxido de cromo, dificilmente decomponível.

O cromo é, muitas vezes, gerado eletroliticamente, por isso não tem boa aderência ao ferro ou aço. Nesses casos, um processo co-

nhecido como “galvanização tripla” é utilizado para depositar o cromo nesses metais e ligas. A galvanização tripla consiste em depositar sobre o metal base (ferro ou aço) sucessivas camadas de cobre, níquel e, finalmente, o cromo.

Dos compostos de cromo, os mais importantes são os cromatos e dicromatos.

O íon cromato tem cor amarela e, por esse motivo, foi, no passado, utilizado como pigmento para tintas.

Os dicromatos foram muito utilizados em solução de limpeza em vidrarias de laboratórios. Atualmente, estas soluções têm sido menos empregadas devido à dificuldade de remover-se traços de cromo das superfícies dos vidros após a limpeza e, pelo fato de o cromo (VI) ter apresentado propriedades carcinogênicas.

Um outro composto de cromo é o óxido de cromo - CrO_2 , importante condutor metálico e ferromagnético muito utilizado como revestimento em fitas de gravação de alta qualidade.

Manganês

Metal branco, brilhante, consideravelmente mais reativo do que o titânio, vanádio ou cromo. Seu principal uso encontra-se como constituinte de liga no aço.

Dos compostos de manganês, o mais importante é o MnO_2 , comumente chamado de dióxido de manganês. Tem cor variando de marrom a preta e ocorre na natureza como o mineral pirolusita. O MnO_2 é um forte oxidante e tem sido utilizado em laboratório na preparação de cloro a partir do ácido clorídrico (HCl).

Ferro e Ligas

O ferro encontra maior uso do que qualquer outro material, sendo muito abundante (em cerca de 5% da crosta terrestre) e de fácil obtenção a partir de seus minerais. Ocorre, naturalmente, nos minerais hematita (Fe_2O_3), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), magnetita (Fe_3O_4), siderita (FeCO_3), pirita (FeS_2) e como impureza de muitos outros minerais. Todos esses minerais servem como minérios de ferro, exceto a pirita (ouro do trouxa) devido à dificuldade e ao custo de remoção do enxofre.

A redução do minério de ferro, conhecida como siderurgia, é feita em um alto forno, com gradientes de temperatura que vão de 300°C até 1600°C , quando o FeO é reduzido a ferro.

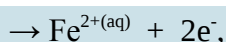
O produto proveniente do alto forno é denominado ferro gusa, que contém cerca de 5% de carbono (C) e até 5% (total) de silício, fósforo, manganês e enxofre. A purificação parcial fornece o ferro fundido que dá origem, após nova purificação, ao ferro fundido cinza e, dependendo do tipo de tratamento térmico, poderá dar origem a outros tipos de ferro.

O aço bruto, liga de ferro, tem cerca de 0,1% de carbono, enquanto outros tipos de aço têm até cerca de 1,5%. São conhecidos centenas de aços inoxidáveis: ligas resistentes à corrosão freqüentemente contêm cromo e/ou níquel. Outros metais como vanádio, titânio, manganês, tungstênio, etc são também usados nas ligas.

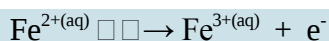
O ferro apresenta, ainda, propriedades magnéticas como o ferromagnetismo.

A Corrosão do Ferro

O ferro enferruja-se quando exposto ao ar úmido ou à água saturada com ar. A ferrugem é constituída, primariamente, por óxido férrico hidratado, de composição variável ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); não forma um filme aderente, descamando e expondo, assim, ainda mais a superfície do ferro à corrosão. A ferrugem é acelerada pela presença de ácidos, sais e metais reativos, assim como em elevadas temperaturas. Tanto a água, como o oxigênio são necessários para a formação da ferrugem, que se pensa iniciar com a oxidação do ferro ao estado 2+.



formando pequenos sulcos na superfície do ferro. O íon ferroso migra para fora do ferro através da água, que em alguns casos, é apenas uma fina película. O oxigênio é o agente oxidante nessa reação:



O íon férrico hidrolisa-se imediatamente e precipita como ferrugem:



O ferro pode ser protegido da corrosão por diversos métodos, como cobrir a superfície com uma camada de tinta, graxa ou óleo. O ferro pode ser passivado pelo uso de um agente oxidante incorporado na tinta (exemplo: zarcão = Pb_3O_4 e cromato de zinco = ZnCrO_4). Há, ainda, o processo de galvanização, recobrimento do ferro com uma camada de zinco. A galvanização é um exemplo de proteção catódica, na qual tem-se a vantagem no

fato do potencial de redução do zinco ser mais negativo que o do ferro.

O ferro forma compostos de ferro II, isto é, íon ferroso (Fe^{2+}), e compostos de ferro III, ou seja, íon férrico (Fe^{3+}). Ambos têm aplicação em processos de floculação para tratamento de água e efluentes industriais.

Cobalto

O cobalto é um metal duro, de brilho azul prateado e pouco reativo. Como o ferro, é ferromagnético e pode tornar-se passivo por agentes oxidantes fortes. Sua maior aplicação é na composição de ligas com ferro, níquel, alumínio e outros metais.

Níquel e Ligas

O níquel pertence à chamada tríade do ferro - ferro, cobalto e níquel. É um metal razoavelmente duro, com um fraco brilho amarelado, em parte, talvez à camada de óxido auto-protetora. O níquel é usado na segunda camada protetora da “galvanização tripla” do cromo (vide cromo).

O níquel tem sido utilizado como catalisador em reações de hidrogenação.

O custo bem mais elevado das ligas de níquel, em geral 20 a 100 vezes mais caras que o aço inoxidável, limita seu uso para situações especiais. O níquel é resistente a muitos meios corrosivos, sendo especialmente indicado para soluções alcalinas. A maioria dos problemas difíceis de corrosão, relacionados com soluções cáusticas, é resolvida com o uso do níquel. Entretanto, este não é resistente a soluções fortemente oxidantes, como o ácido nítrico e soluções de amônia.

1.11.4 Metais Não Ferrosos

Dos metais não ferrosos, serão discutidos o cobre, o zinco e o alumínio.

Cobre e Ligas

Os elementos cobre, prata e ouro, que constituem um subgrupo de metais de transição, são conhecidos como metais de cunha-gem. O cobre é um metal muito conhecido; seus minérios incluem sulfetos, tais como chalcocita, Cu_2S , e os óxidos, tais como a cuprita, Cu_2O .

O cobre é obtido, inicialmente, a partir da concentração do minério e, por aquecimento ao ar, é purificado na forma de escória. O cobre, nessa fase do processo, tem pureza de 97%, aproximadamente, e apresenta-se manchado, por possuir bolhas de SO_2 .

A purificação final do cobre é feita eletroliticamente por um processo conhecido como eletrorefino.

Quando puro, o cobre é bastante maleável, dúctil e, um excelente condutor de eletricidade. Seu uso maior é na manufatura de fios elétricos, mas é também usado em tubulações de água e em ligas com zinco (latões) e com estanho (bronze).

Zinco

Metal razoavelmente mole, cinza prateado, com temperatura de fusão moderada (419°C). É razoavelmente reativo e serve como protetor catódico para o ferro. O zinco é usado em várias ligas e em baterias. O zinco fundido e cromado tem o aspecto do aço, porém não apresenta resistência mecânica.

Alumínio e Ligas

O alumínio é um metal reativo, capaz de formar uma camada de óxido de alumínio, que o protege da corrosão em muitos meios agressivos. Apresenta boa resistência à corrosão atmosférica e a muitos meios aquosos. Algumas de suas propriedades gerais e interessantes são sua baixa densidade ($d = 2,71 \text{ g/cm}^3$) e boa condutividade térmica e elétrica.

A película de óxido de alumínio, que se forma naturalmente em muitos meios agressivos, pode, também, ser produzida artificialmente pela passagem de corrente elétrica, num processo chamado de anodização.

O alumínio é sensível à corrosão por pontos (pitting) em águas que contenham o íon cloreto (Cl^-) (forma células galvânicas com o ferro e o cobre o que causará dissolução localizada do alumínio).

Outros agentes corrosivos ao alumínio são os solventes clorados anidros, como, por exemplo, o tetracloreto de carbono (CCl_4), usado como desengraxante de peças fundidas.

1.11.4 Ligas Metálicas

Ligas são misturas ou combinações de metais entre si ou com alguns não metais, preparadas de forma a se obter algumas propriedades intermediárias e outras que não são apresentadas pelos componentes isolados.

A maioria dos metais existentes só é usada em ligas. Em alguns casos, como o do fer-

ro, o metal puro é praticamente despido de valor econômico. As ligas de ferro são, quase sempre, formadas com metais ferrosos ou mesmo com alguns ametais (por exemplo: ferro-silício), denominando-se ligas ferrosas ou aços. Os metais não ferrosos formam ligas não ferrosas.

As ligas não ferrosas são geralmente denominadas de acordo com um dos seguintes critérios:

- Pelo metal existente em maior quantidade na liga: Assim, temos ligas de cobre e ligas de alumínio. Uma das ligas de cobre mais importantes é o latão, na qual predomina o cobre (com 60% a 80%), existindo em menor quantidade o zinco.
- Usando-se uma propriedade essencial e importante da liga: Assim, temos ligas leves ou de aviação (exemplo: duralumínio Al - Cu - Mg), ligas de solda (exemplo: solda de bombeiro - Pb e Sn), ligas de cunhagem (exemplo: liga com Ag e Cu), etc.
- De acordo com o número de elementos químicos existentes na liga: ligas binárias, terciárias, quaternárias, etc.

Propriedades das ligas

Propriedades Físicas: superiores ao elemento isolado.

Propriedades Mecânicas: inferiores ao elemento isolado.

Sua densidade, dureza, elasticidade e resistência à corrosão são geralmente superiores às dos seus componentes isolados.

A maleabilidade, ductibilidade, condutividade elétrica e capacidade de dilatação costumam ser inferiores as de seus componentes.

A cor de uma liga é, como regra geral, intermediária entre seus componentes, ocorrendo casos em que a cor difere muito da dos componentes.

O ponto de fusão de uma liga é sempre menor do que, pelo menos, um dos seus componentes. Existem ligas que apresentam temperatura de fusão menor do que a dos seus componentes. São denominadas ligas eutéticas ou eutéticos como, por exemplo, as soldas.

No quadro a seguir, vemos as principais ligas não ferrosas.

Nome	Composição	Uso
Bronze de alumínio	Cu 90% Al 12%	Equipamentos expostos a líquidos corrosivos.
Bronze de canhão	Cu 90% Sn 10%	Engrenagens e moldes.
Constantan	Cu 60% Ni 40%	Par termoeletrônico.
Latão amarelo ou metal amarelo	Cu 67% Zn 33%	Tubos, chapas, cartuchos, válvulas, etc.
Magnalium	Al 90% Mg 10%	Braços de balanças e instrumentos leves.
Metal de solda	Mole - Pb 67% Sn 33% média - Pb 50% Sn 50% dura - Pb 33% Sn 67%	Solda de funileiro.
Micron	Ni 60% Cr 40%	Resistência elétrica (temperatura de fusão elevada).
Pemalloy	Ni 78% Fe 22%	Ímãs e cabos telefônicos (alta permeabilidade magnética).

Ligas Ferrosas

São ligas nas quais predomina o ferro, aparecendo sempre o carbono, em pequenas porcentagens, ocorrendo muitas vezes outros elementos que dão propriedades especiais. Estas ligas são os principais produtos dos processos chamados siderúrgicos.

Em siderurgia, o principal produto obtido é o ferro gusa ou simplesmente gusa, que é obtido diretamente de um alto-forno siderúrgico.

O gusa obtido no alto forno, além de carbono (de 2% a 5%), apresenta pequenas quantidades de Si, Mn, S, P, etc. Quando o gusa é resfriado lentamente, o Carbono transforma-se em grafite, restando uma pequena parte como Fe

3C, dando origem ao gusa cinzento, que é relativamente pouco quebradiço, podendo ser trabalhado. O resfriamento brusco forma o gusa branco, que contém relativamente mais Fe

3C e é muito duro e quebradiço, sendo dificilmente trabalhável.

1.12 Algumas substâncias industrialmente importantes⁽⁴⁾

Vimos onde e de que forma são encontradas algumas substâncias simples na natureza; resta saber como são obtidas industrialmente, quais as suas propriedades e aplicações.

As tabelas, a seguir, tratam exatamente disso e incluem, além das substâncias simples mais importantes, algumas substâncias compostas que são matérias-primas fundamentais na indústria química.

OBTENÇÃO	PROPRIEDADES	APLICAÇÕES
Hidrogênio Na indústria $2 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{eletrólise}} 2 \text{H}_2 + 1 \text{O}_2$ $2 \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{eletrólise}} 2 \text{NaOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ $\text{C}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ No laboratório $\text{Zn} + 2 \text{HCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$	PF: -259,14°C PE: -252,7°C d: 0,0709 g/cm³ Gás incolor, inodoro, atóxico, mais leve que o ar, altamente combustível.	Usado na hidrogenação de óleos vegetais para a produção de margarinas; como combustível; na síntese da amônia, do ácido clorídrico e do metanol. Usado também em maçaricos de gás oxídrico.

Além do gusa, outros produtos siderúrgicos importantes são os ferros fundidos e o ferro doce:

- Ferros fundidos - são o produto da refusão do gusa, em que, pela oxidação de ferro, o percentual de carbono passa a ser mais elevado.
- Ferro doce - é ferro quase puro, obtido por processos não contínuos e de baixo rendimento, que consistem em adicionar em fornos (forno catalão) ou em cadinhos, o minério, o coque e o fundente e injetar ar, de forma a reduzir o minério a ferro metálico.

O ferro doce é, relativamente, pouco usado atualmente, sendo substituído pelos aços doces. É também denominado ferro forjado.

Aços

Aço carbono: são ligas de Ferro e Carbono que apresentam teor de C variado entre 0,05% e 1,7% e contêm traços de outros elementos como Si, Mn, P, S.

Os aços, de acordo com o teor de carbono, podem ser classificados em: aço de baixo carbono ou aço doce (contém até 0,3% de C), aço de médio carbono (contendo de 0,3% a 0,7% de C) e aço de alto carbono (contendo acima de 0,7 % de C).

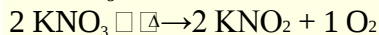
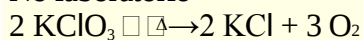
De acordo com a presença de outros elementos, além daqueles que aparecem normalmente em sua composição, temos os aços especiais como, por exemplo, o aço inoxidável (que contém Cr e Ni), o aço-cromo, o aço-cromo-vanádio, o aço rápido (que contém W), etc.

⁽⁴⁾ Tabela reproduzida de: Química Integral, Marta Reis, Editora FTD, 1993, p. 201-205.

Oxigênio

Na indústria
Pela liquefação do ar atmosférico e posterior destilação fracionada

No laboratório



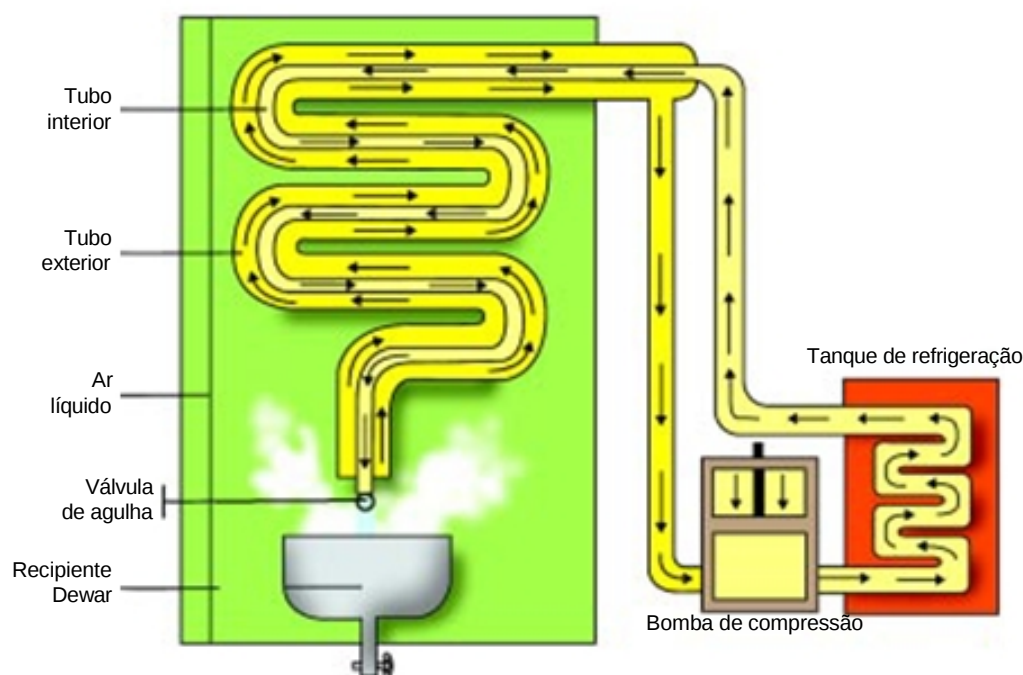
PF: -218,4°C

PE: 183,0°C

d: 1,14 g/cm³

Gás incolor, inodoro e insípido. Pouco solúvel em água. Não é combustível mas é comburente (alimenta a combustão)

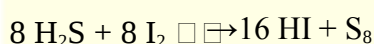
Usado na medicina em inalações em casos de intoxicação com gases como o CO_(g) e o H₂S_(g) e em aparelhos de respiração artificial. Na fabricação do aço, equipamentos de mergulho, na síntese de outros compostos e nas combustões em geral.



Enxofre

Na indústria
Processo flash: injeção de vapor de água superaquecido nos depósitos subterrâneos de enxofre. O enxofre se funde e é forçado a subir.

No laboratório



PF: 112,8°C

PE: 444,6°C

d: 2,07 g/cm³

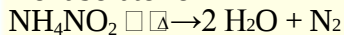
Sólido cristalino, amarelo, insolúvel em água e solúvel em dissulfeto de carbono CS_{2(l)}.

Usado na síntese do ácido sulfúrico, na vulcanização da borracha, na fabricação da pólvora e em fogos de artifício. Na medicina é usado em pomadas e sabonetes anti-acne.

Nitrogênio

Na indústria
Pela liquefação do ar atmosférico e posterior destilação fracionada.

No laboratório



PF: -209,86°C

PE: -195,8°C

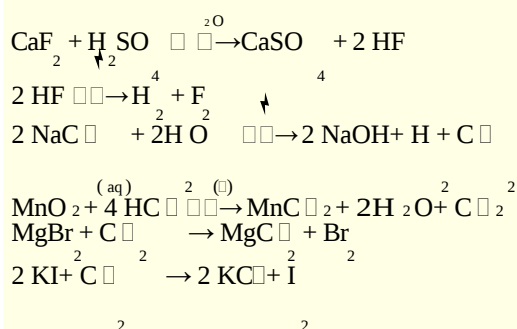
d: 0,808 g/cm³

Gás incolor, inodoro, insípido e inerte. Pouco solúvel em água.

O gás (devido à inércia) é usado dentro de lâmpadas incandescentes e em embalagens de alimentos. Na fase líquida, é usado na conservação de alimentos e de sementes. Necessário na síntese da amônia e do ácido nítrico.

Halogênios

Na indústria e/ou laboratório



À temperatura e pressão ambientais, o flúor e o

cloro são gases amarelo-esverdeados; o bromo é um líquido vermelho e o iodo, um sólido cinza metálico que sublima liberando vapores violetas a 184°C.

 F₂: teflon, freon, UF₆, bactericidas.

 Cl₂: desinfetantes, bactericidas e alvejantes. Br₂: desinfetantes, indústria fotográfica (AgBr) e bromofórmio (CHBr₃).

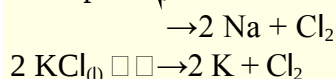
 I₂: tintura de iodo, corantes, desinfetantes.

Metais alcalinos

Na indústria

Pela eletrólise ígnea (na ausência de água) de seus sais fundidos, principalmente os cloretos.

Exemplos:


 À temperatura e pressão ambientais, são sólidos prateados e moles; podem ser cortados com uma faca. São muito reativos (reagem prontamente com o O_{2(g)} e a H₂O_(l)) e de perigoso manuseio. Devem ser mantidos imersos em óleo mineral ou querosene.

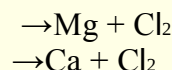
Li: os sais de lítio são usados no tratamento de algumas formas de doenças mentais. Na: trocador de calor em reatores nucleares. Rb: para localizar tumores cerebrais. Cs: relógios atômicos.

Metais alcalinos-terrosos

Na indústria

Pela eletrólise ígnea de seus sais fundidos, principalmente os cloretos.

Exemplos:



À temperatura e pressão ambientais, são sólidos prateados e de baixa dureza. Reagem facilmente com a água e o oxigênio do ar, por isso devem ser mantidos imersos em óleo mineral ou querosene.

Be: ogivas de foguetes, desacelerador de nêutrons em reatores nucleares. Mg: ligas metálicas leves para rodas e aviões. “Metal de sacrifício” (protege outros metais, sofrendo corrosão primeiro).

Ouro

Na indústria

Através da mineração. O ouro é isolado de suas impurezas pela adição de mercúrio. O mercúrio forma uma liga (amálgama) com o ouro, facilmente separável das outras impurezas. Aquecendo-se o amálgama, o mercúrio evapora e obtém-se ouro puro.

 PF: 1 064,4°C
 PE: 2 600°C
 d: 19,32 g/cm³

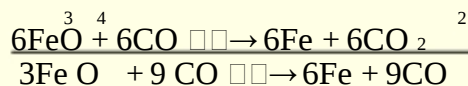
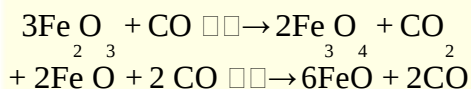
 Metal muito estável e inerte. Reage somente com a água-régia: 3 partes de HCl_(conc) + 1 parte de HNO_{3(conc)}

Usado no tratamento de casos agudos de reumatismo e artrite. Na odontologia, em coroas dentárias. Como condutor de corrente elétrica em microcircuitos. Fabricação de moedas e jóias.

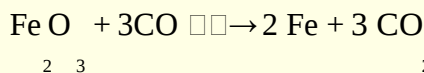
Ferro

Na indústria

Pela redução do ferro (reação de ganho de elétrons), presente na hematita, Fe_2O_3 (óxido férrico).



ou



PF: 1 535°C
PE: 3 000°C
d: 7,87 g/cm³

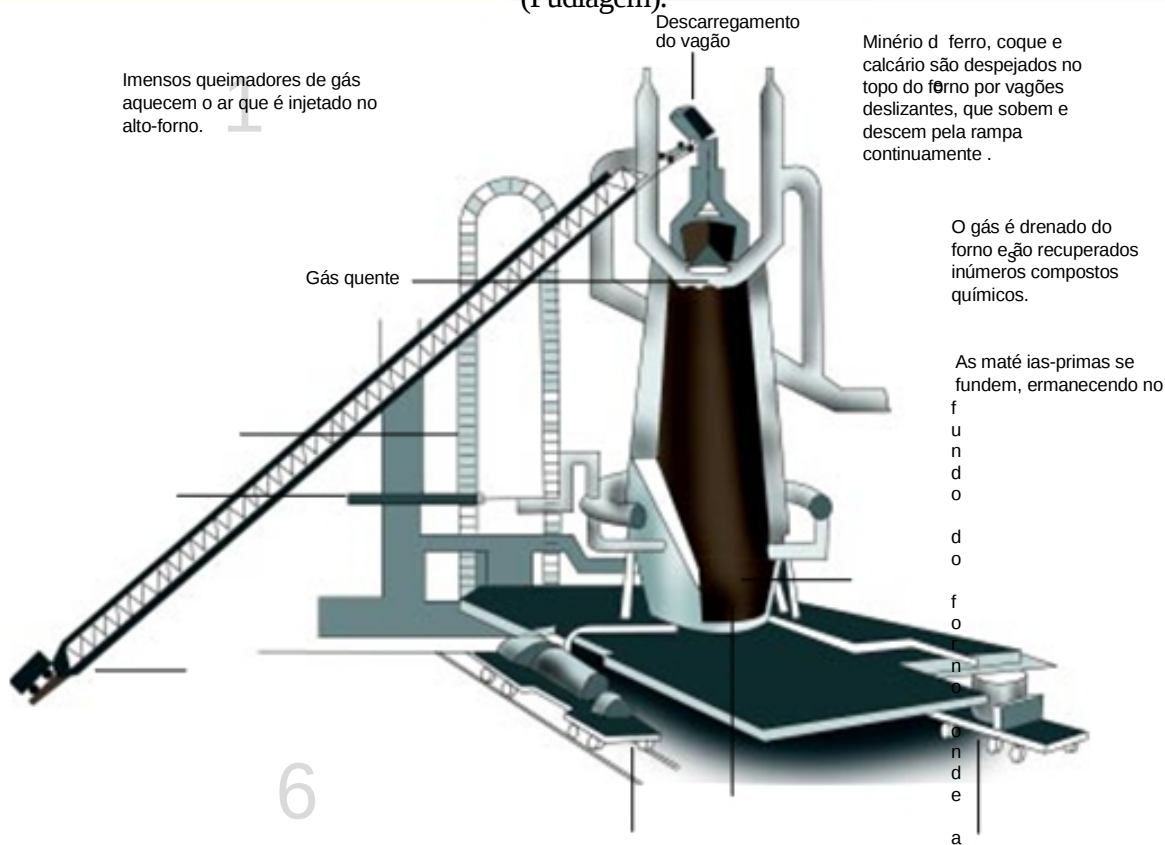
O ferro obtido dessa maneira é o ferro-gusa, uma liga

metálica que contém de 2 a 5% de carbono. Tratando-se o ferro-gusa em fornos elétricos, obtém-se o aço cujo teor de carbono varia entre 0,5 e 1,7%. Quando a porcentagem de carbono torna-se menor que 0,5%, obtém-se o ferro-doce (Pudlagem).

Usado na fabricação do aço (uma liga metálica) para estrutura de prédios e pontes; aço inoxidável (74% aço, 18% Cr e 8%

Ni) para peças diversas como talheres e maquinários. Na indústria automobilística,

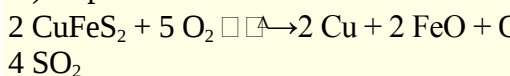
como catalisador de reações químicas, na fabricação de latas, parafusos, ferramentas e ímãs permanentes.



Cobre

Na indústria

Pela ustulação (queima de um minério de enxofre na presença de corrente de ar) da pirita de cobre.



PF: 1 083,4°C

PE: 2 300°C

d: 8,92 g/cm³

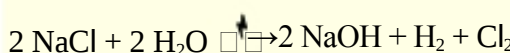
cobre é um metal avermelhado, inerte e um excelente condutor elétrico.

Usado na fabricação de arames, cabos elétricos, circuitos impressos, tubos, válvulas, caldeiras, radiadores, encanamentos (de água e gás) e painéis. Em hélices para navios, sinos e medalhas.

Hidróxido de sódio

Na indústria

Pela eletrólise (quebra através da passagem de corrente elétrica) de soluções aquosas de NaCl.



PF: 318°C

PE: 1 390°C

d: 2,13 g/cm³

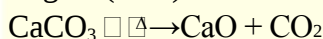
Sólido branco, muito tóxico, higroscópico (absorve água) e corrosivo. Na forma impura, é denominado soda cáustica.

Empregado na fabricação de sabões e detergentes, na extração de celulose e obtenção de papel, no refino do petróleo e de óleos vegetais, nos processos químicos das indústrias têxteis, na recuperação da borracha, no desentupimento de pias e esgotos.

Hidróxido de cálcio

Na indústria

Obtido a partir da decomposição térmica do calcário e posterior hidrólise da cal virgem (CaO).



Observação:

O Ca(OH)₂ absorve o CO₂ do ar atmosférico formando o CaCO₃.



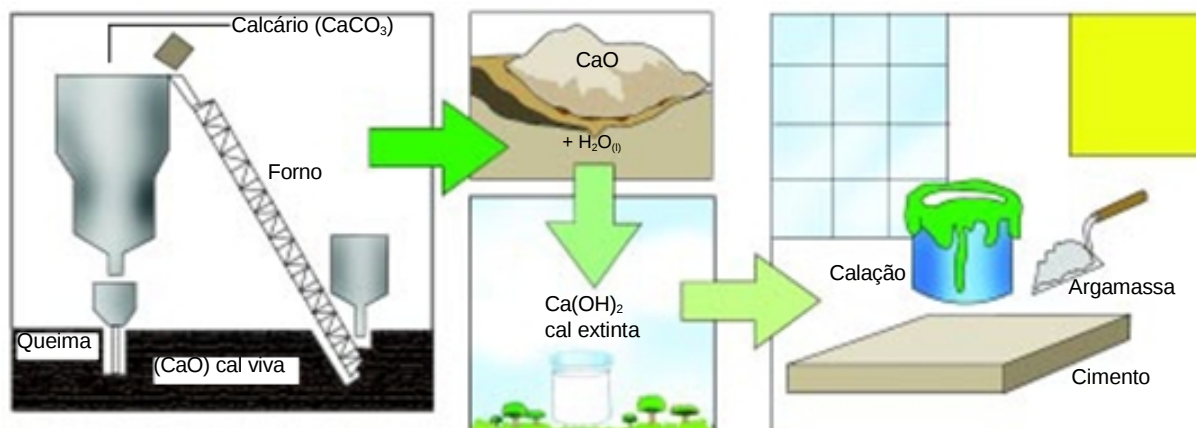
PF: 580°C

PE: - - - -

d: 2,2 g/cm³

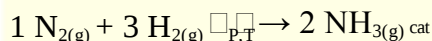
Sólido branco, pouco solúvel em água, base forte e de baixo custo comercial. É também denominado cal extinta ou cal apagada.

Usado na preparação de argamassa (areia + cal), na construção civil. Na purificação do açúcar comum e na preparação de vários produtos químicos como a cal clorada, CaCl₂ (ClO), usada em branqueamento de tecidos e como desinfetante.

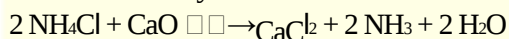


Amônia

Na indústria
Processo Haber-Bosh



No laboratório
Processo Solvay



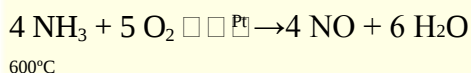
PF: -77,7°C
PE: -33,5°C
d: 0,77 g/cm³

Gás incolor, de odor intenso e irritante. Altamente tóxico.

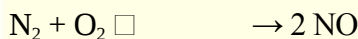
Usado na fabricação de fertilizantes, combustíveis de foguetes, gás de refrigeração, produção de polpa de madeira, pilhas, corantes, fibras sintéticas.

Ácido nítrico

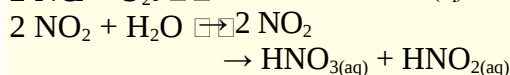
Na indústria
Início: produção de NO
Método de Ostwald



Método de Berkeland-Eyde



Fim: produção de NO₂ e de HNO_{3(aq)}



PF: -41,59°C
PE: 86°C
d: 1,504 g/cm³

O nitrato de hidrogênio (HNO₃ anidro) é um líquido incolor, muito volátil e

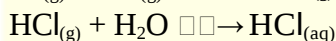
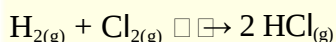
solúvel em água. Em solução aquosa, dá origem a um ácido forte e corrosivo, o ácido nítrico, um líquido transparente, levemente amarelado, de cheiro irritante, sabor cáustico e muito venenoso se inalado ou ingerido.

Usado na fabricação de sais de nitratos, destinados à produção de fertilizantes agrícolas (como o nitrato de amônio NH₄NO₃), explosivos químicos como o TNT e

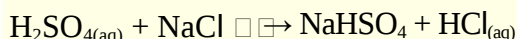
a pólvora (KNO₃ e NaNO₃), em fogos de artifício, corantes têxteis, drogas medicinais e síntese de compostos orgânicos. Conhecido pelos alquimistas como "aqua fortis".

Ácido clorídrico

Síntese direta:



No laboratório



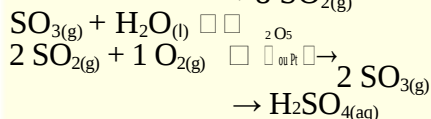
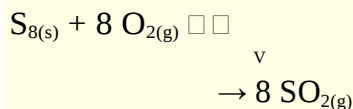
PF: -115°C
PE: -85°C
d: 1,19 g/cm³

Líquido levemente amarelado, tóxico e corrosivo. Denominado comercialmente ácido muriático.

Usado na limpeza e decapagem de metais, na limpeza do mármore, acidificação em poços de petróleo, redução do ouro, processamento de alimentos, na síntese de outros compostos químicos.

Ácido sulfúrico

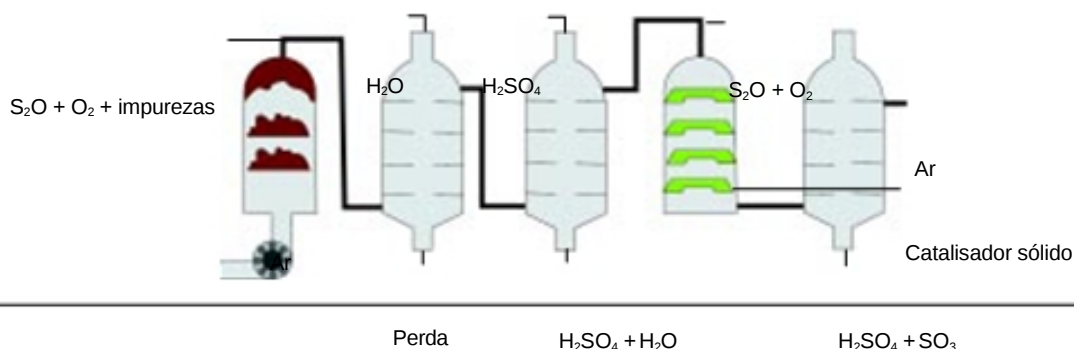
Método de "contato"



PF: 10,4°C
PE: 338°C
d: 1,84 g/cm³

Líquido oleoso, levemente amarelado, muito corrosivo, oxidante, reativo e higroscópico.

Usado em baterias de automóveis, na preparação de corantes, tintas, explosivos, adubos e medicamentos. Na refinação do petróleo, como decapante de ferro e aço. Os alquimistas o chamaram de óleo de vitríolo.



Tópicos Especiais de

Química Orgânica

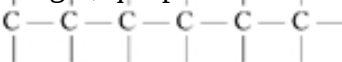
2

Cap

Autora: Sandra Mara Alberti

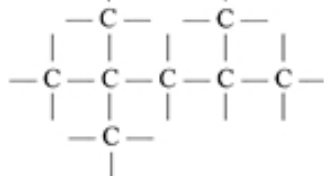
Para os antigos químicos, compostos orgânicos eram aqueles encontrados nos organismos vivos, e portanto faziam parte dos processos vitais. Wohler, entretanto mostrou que a teoria dos vitalistas estava errada e hoje os termos orgânico e inorgânico são usados independentemente da existência dessa "força vital".

Atualmente, são conhecidos aproximadamente 9 milhões de compostos orgânicos, isto é, cerca de 20 vezes o número de compostos inorgânicos conhecidos. A principal razão para esse número tão grande de compostos é a possibilidade que apresenta o carbono de fazer ligações entre si, sejam elas, simples, duplas ou triplas, possibilitando a existência de cadeias carbônicas longas, que podem ser simples e lineares:

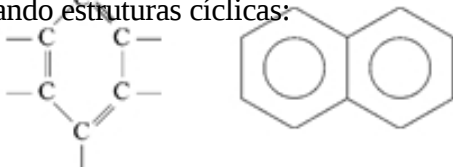
$$-C-C-C-C-C-C-$$


Ou podem ser ramificadas em qualquer posição:

$$\begin{array}{c} \text{---} \text{C} \text{---} \quad \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \qquad \quad | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \quad \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \qquad \quad | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \quad \text{---} \text{C} \text{---} \end{array}$$



As cadeias às vezes se fecham em círculos, formando estruturas cíclicas:

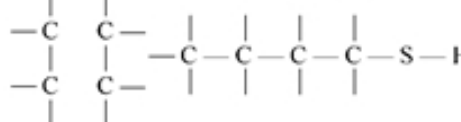


Assim, as possibilidades do esqueleto carbônico em compostos orgânicos, juntamente com o fato de que outros átomos podem ligar-se ao carbono e até mesmo substituí-lo no esqueleto, levam a uma variedade interminável de compostos orgânicos.

2.1.1 Cadeias Carbônicas

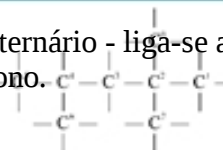
Propriedades do átomo de carbono

1. É tetravalente e apresenta 4 elétrons externos:
2. Pode se ligar a outros átomos de carbono, ou aos metais, ou aos ametais. É dito de caráter anfótero.
3. Ao se ligar com outros átomos de carbono forma as cadeias carbônicas.



Tipos de Átomos de Carbono Numa Cadeia

1. Carbono primário - liga-se apenas a 1 átomo de carbono.
2. Carbono secundário - liga-se a 2 átomos de carbono.
3. Carbono terciário - liga-se a 3 átomos de carbono.
4. Carbono quaternário - liga-se a 4 átomos de carbono.



Exemplo:

Os carbonos 1, 5, 6, 7, 8 são primários.

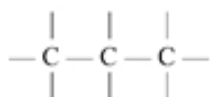
~~O carbono 2 é quaternário.~~

O carbono 3 é secundário.

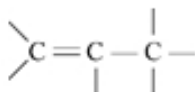
O carbono 4 é terciário.

Ligações entre Átomos de Carbono

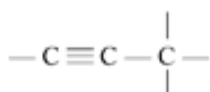
1. Ligação simples (AN)



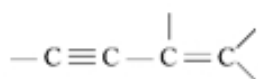
2. Ligação dupla (EN)



3. Ligação tripla (IN)



4. Ligação dupla e tripla - (EN; IN)



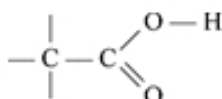
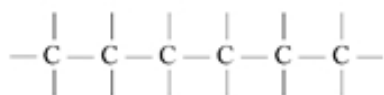
Classificação das Cadeias

1. Acíclicas (abertas ou alifáticas).
2. Cíclicas (fechadas).
3. Mistas.

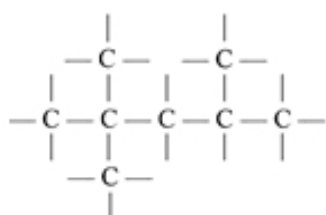
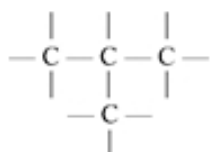
1. Cadeias Acíclicas

a) Quanto a disposição:

- I. Normais: apresentam apenas carbonos primários e secundários.

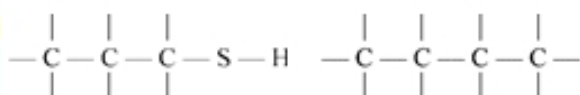


- II. Ramificadas: apresentam pelo menos 1 carbono terciário ou quaternário.

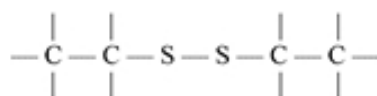
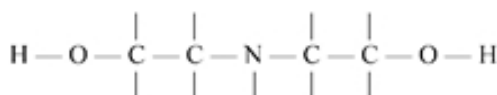


b) Quanto à natureza:

- I. Homogêneas: só apresenta átomos de carbono, no seu interior.

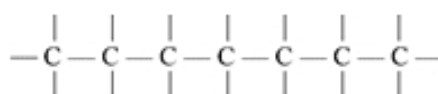
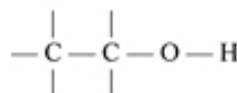


- II. Heterogêneas: no interior da cadeia existe átomo diferente de átomo de carbono.



c) Quanto à saturação:

- I. Saturadas: entre os átomos de carbono existem apenas simples ligação.



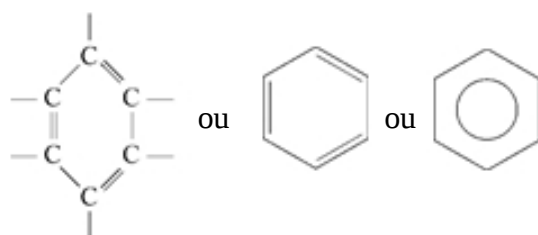
- II. Insaturadas (não saturadas): entre os átomos de carbono existem duplas ou tripla ligação.



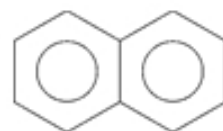
2. Cadeias Cíclicas

- a) Homocíclicas: apresentam apenas átomos de carbono no ciclo. Dividem-se em:

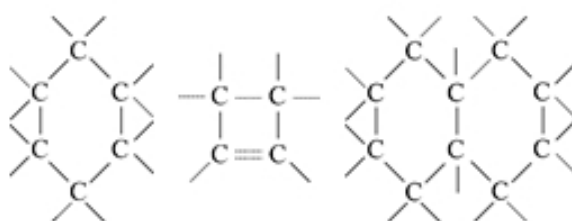
- I. Cadeias aromáticas: apresentam ao menos um ciclo de 6 carbonos, com duplas ligações alternadas (Núcleo Benzênico).



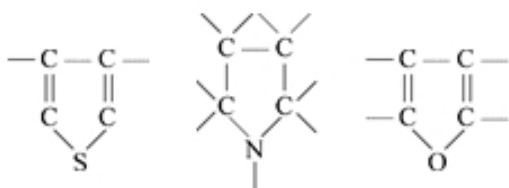
Outro exemplo



- II. Cadeias alicíclicas: apresentam ciclo não aromático. Não possui núcleo benzênico.



b) Heterocíclicas: apresentam hétero-átomo no ciclo.



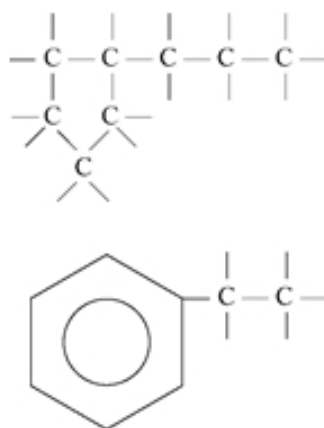
c) Saturadas: apresentam apenas simples ligações entre os átomos do anel carbônico.



d) Insaturadas: apresentam dupla ou tripla ligação entre os átomos do anel carbônico.



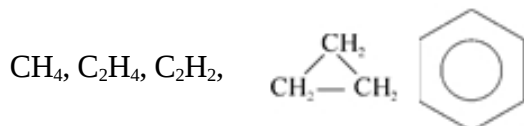
e) Mistas: São cadeias carbônicas que apresentam a união de cíclicas com acíclicas.



Hidrocarbonetos

São compostos constituídos exclusivamente por carbono e hidrogênio.

Exemplos:



Classificação de hidrocarbonetos

De acordo com sua cadeia, os hidrocarbonetos são classificados como se vê abaixo:

- ☐ Saturados - Alcanos
 Acíclicos ☐ $\rightarrow$ ☐ ☐ Alcenos (ou alquenos)
☐ Não saturados ☐
☐ Alcinos (ou alquinos)

Cíclicos □□→□ □ Alicíclicos □ Ciclanos
 □ □ Ciclenos
 □ □ Ciclinos
 □ Aromáticos (ou Benzênicos)

Alcanos

Conceito

Os alcanos, antigamente chamados parafinas, são hidrocarbonetos acíclicos saturados, ou seja, compostos formados única e exclusivamente por carbono e hidrogênio, possuidores de cadeia aberta e apresentando somente ligações simples.

Os mais simples alcanos, de cadeia não ramificada, são:

$\text{CH}_3 - \text{H}$	ou	CH_4	Metano
$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	ou	C_2H_6	Etano
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	ou	C_3H_8	Propano
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_3$	ou	C_4H_{10}	Butano
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$	ou	C_5H_{12}	Pentano
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$	ou	C_6H_{14}	Hexano



Formam uma progressão aritmética, cujo primeiro termo é CH_4 e cuja razão é CH_2 . Correspondem à fórmula genérica $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Fórmula Geral: C_nH_{2n+2}

Propriedades Físicas

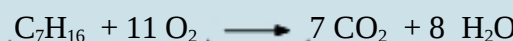
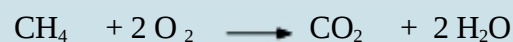
Os termos inferiores são gasosos: os médios, líquidos: os superiores, sólidos.

Os alcanos são insolúveis na água, solúveis no álcool e mais solúveis, ainda, no éter, sendo que a solubilidade diminui com o aumento da cadeia. Os P.E. e o P. F. dos alcanos crescem com o aumento da cadeia.

Propriedades Químicas

Os alcanos apresentam uma grande inércia química, isto é, dificilmente entram em reação. Por serem compostos saturados não dão reações de adição.

a) Combustão - Os alcanos, sendo aquecidos em presença do ar, entram em combustão:



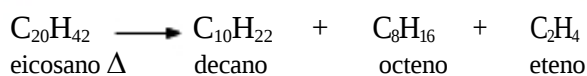
12 volumes

15 volumes

b) "Cracking" - Os alcanos, sendo aquecidos em ausência do ar, sofrem uma decomposição chamada "cracking", que consiste na ruptura da cadeia carbonada, originando alcanos e alcenos com menor número de átomos de carbono.

O "cracking" é de grande importância na indústria petrolífera, pois permite transformar os termos superiores (de pequena aplicação industrial) em termos inferiores, de grande aplicação industrial.

Craqueamento: preferência pelos alcanos → que vão resultar em olefinas.



Ocorrências

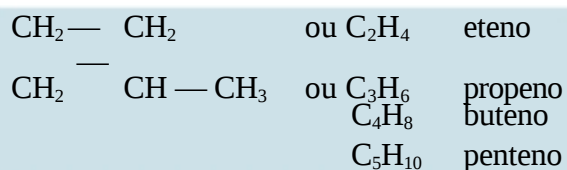
Os alcanos gasosos são encontrados no gás natural e no petróleo, (o metano é encontrado ainda em minas de carvão, gás dos pântanos e gás de iluminação); os líquidos, nos petróleos; os sólidos, na ozocerite e nos petróleos.

Alcenos

Conceito

Os alcenos, antigamente denominados "olefinas", são hidrocarbonetos acíclicos não saturados, portadores de uma ligação dupla.

Os mais simples alcenos, de cadeia não ramificada, são:



Formam uma progressão aritmética, cujo primeiro termo é C_2H_4 e cuja razão é CH_2 . A fórmula genérica é C_nH_{2n} .

Propriedades

Os termos inferiores são gasosos: os médios, líquidos; os superiores, sólidos.

São insolúveis na água, solúveis no álcool e mais solúveis no éter. A solubilidade diminui com o aumento da cadeia.

Os pontos de ebulição, de fusão e a densidade crescem com o aumento da cadeia.

São compostos que entram facilmente em reação, devido à presença de ligação dupla.

Ocorrência

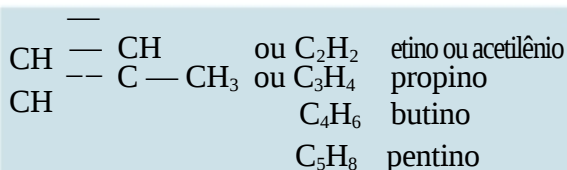
Os alcenos se formam na destilação e craqueamento do petróleo, bem como na destilação seca de produtos orgânicos, como madeira e hulha.

Alcinos

Conceito

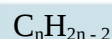
São compostos formados única e exclusivamente por carbono e hidrogênio, possuidores de cadeia aberta e apresentando ligação tripla entre dois átomos de carbono.

Os mais simples de cadeia não ramificada são:



Formam uma progressão aritmética cujo primeiro termo é C_2H_2 e cuja razão é CH_2 . Correspondem a fórmula genérica $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Fórmula Geral:



Hidrocarbonetos Alicíclicos

Conceito

Os hidrocarbonetos alicíclicos, também ditos cicloalifáticos, são hidrocarbonetos cíclicos não possuidores de núcleo benzênico. Os ciclos de 5 e 6 átomos de carbono são conhecidos como naftênicos devido ao sua faixa de destilação. Ocupam lugar de relevada importância no que tange aos ácidos carboxílicos naftênicos.

Divisão

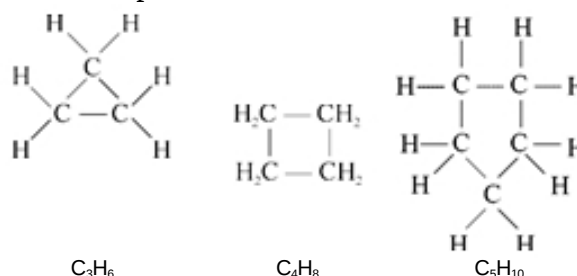
São divididos em ciclanos, ciclenos e ciclinos. Os ciclanos só possuem ligação simples, os ciclenos uma ligação dupla, os ciclinos uma ligação tripla.

Ciclanos

Conceito

Os ciclanos são hidrocarbonetos de cadeia fechada que contêm apenas ligações simples entre os átomos de carbono.

Exemplos:



A sua fórmula geral é a mesma dos alkenos, com o mesmo número de átomos de carbono:

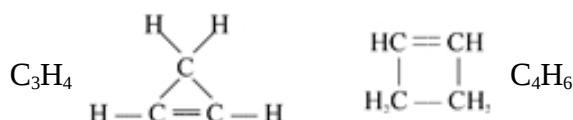


Ciclenos

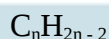
Conceito

São hidrocarbonetos cíclicos, não aromáticos, que contêm pelo menos uma dupla ligação.

Exemplos:



A sua fórmula geral é a mesma dos alcinos, com o mesmo número de átomos de carbono:



Ciclinos

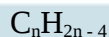
Conceito

São hidrocarbonetos cíclicos que contêm pelo menos uma ligação.

Exemplos:



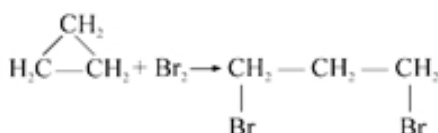
A sua fórmula geral é:



Propriedades

As propriedades físicas dos ciclano, ciclenos e ciclinos são análogas às dos alcanos, alkenos e alcinos, pois os hidrocarbonetos alicíclicos muito se assemelham aos hidrocarbonetos acíclicos.

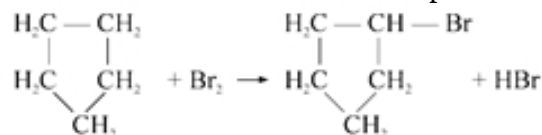
Quimicamente, porém, os ciclano com três ou quatro carbono, devido à sua pequena estabilidade, se comportam à semelhança dos alkenos, dando reações de adição, com ruptura do núcleo.



dibromo-1-3 propano

Os ciclano e núcleos maiores, devido à maior estabilidade, se comportam à semelhança dos alcanos, dando reações de substituição, sem ruptura do núcleo.

monobromo-ciclo-pentano



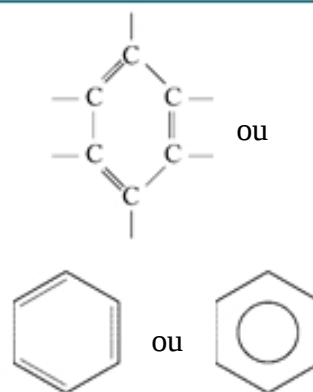
Ocorrência

Os hidrocarbonetos alicíclicos são encontrados nos petróleos.

Hidrocarbonetos Aromáticos

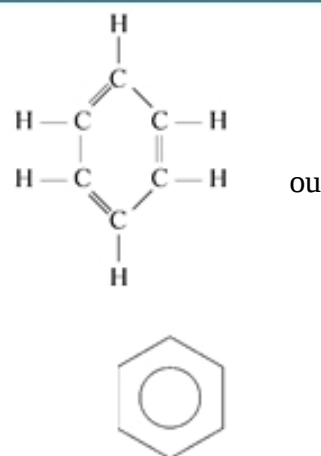
Conceito

São hidrocarbonetos cíclicos possuidores do chamado núcleo benzênico, isto é, núcleo formado por seis átomos de carbono possuindo cada átomo de carbono uma valência disponível e, portanto, com as outras três ocupadas no núcleo. O núcleo benzênico é representado por:



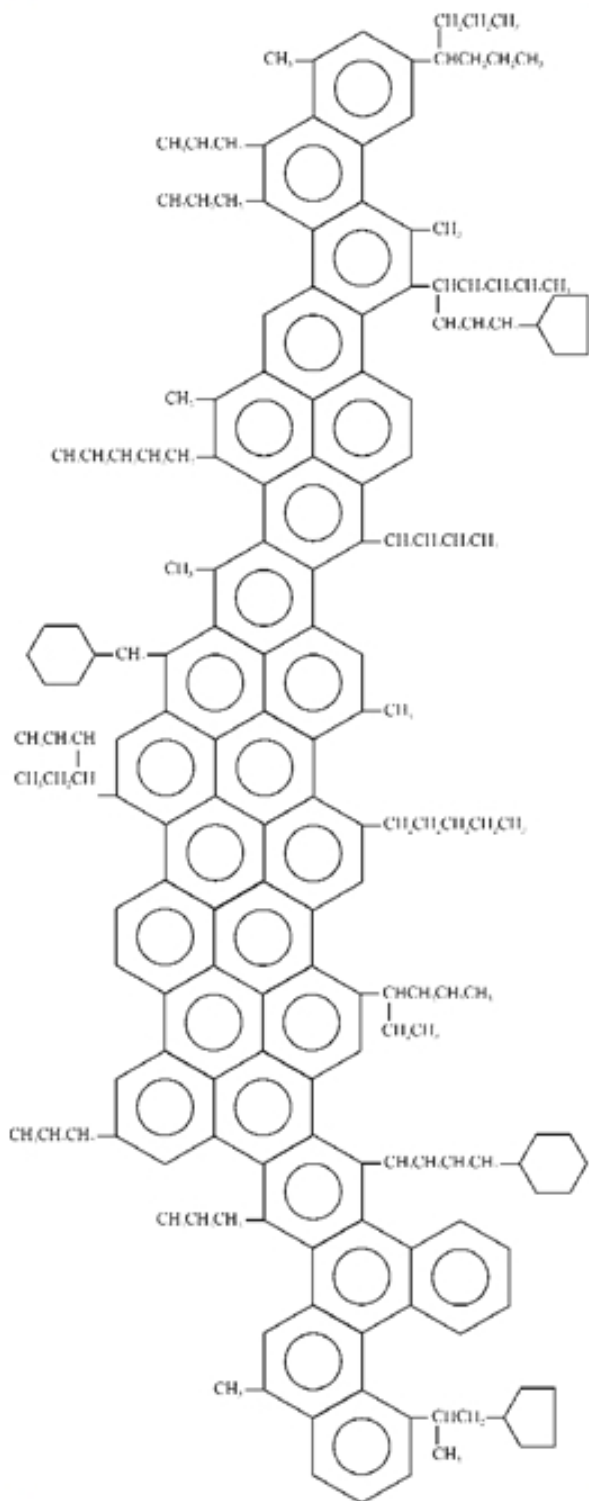
Benzeno

O mais simples hidrocarboneto aromático é o benzeno de fórmula molecular C_6H_6 . É representado por:



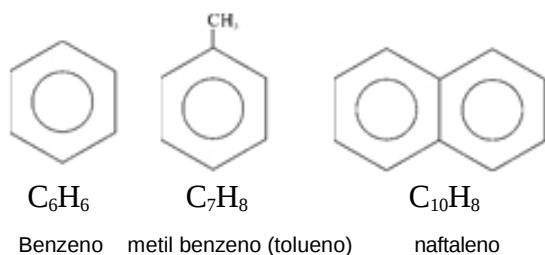
O benzeno é encontrado nos petróleos e no alcatrão de hulha.

Outros exemplos:



Exemplos de: Asfalto de petróleo iraquiano.

Aromáticos



Ocorrência de HC

Os hidrocarbonetos são encontrados, principalmente, nos petróleos e seus derivados (gasolina, óleo diesel, G.L.P. etc), no alcatrão da hulha, etc.

Observação: G.L.P. significa - gás liquefeito do petróleo.

Nomenclatura dos hidrocarbonetos

Nomenclatura das substâncias orgânicas

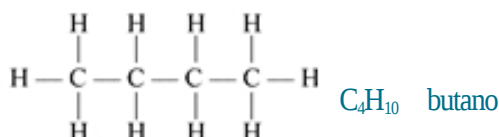
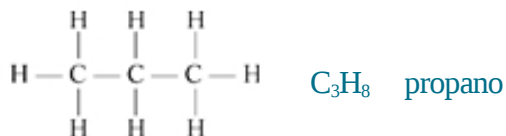
1. Nomenclatura oficial - é regulada pelos congressos e comissões da I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry). A nomenclatura oficial deve indicar os seguintes fatos:

- O número de átomos de carbono na substância.
- Se há e onde estão localizadas as duplas e triplas ligações na cadeia.
- Se há e onde estão localizadas as ramificações na cadeia.
- A função a que pertence a substância.

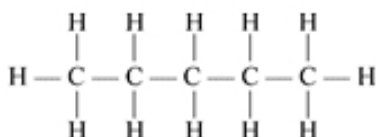
2. Nomenclatura dos Alcanos - o sufixo característico do nome dos ALCANOS é ANO. Os quatro primeiros da série recebem prefixos especiais para designar o número de átomos de carbono, em sua molécula.

Na ordem do número de átomos de carbono, temos: MET, ET, PROP e BUT. Os HC seguintes recebem prefixos numerais gregos correspondentes ao número de átomos de carbono; PENT, HEX, HEPT, OCT, etc.

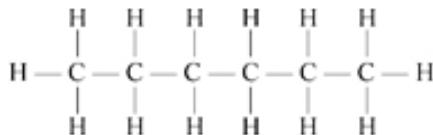
Exemplos:



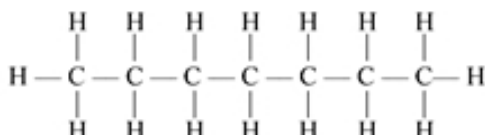
C_5H_{12} pentano



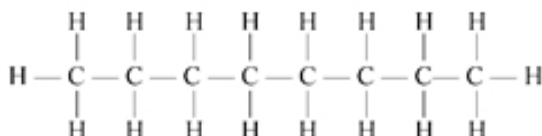
C_6H_{14} hexano



C_7H_{16} heptano

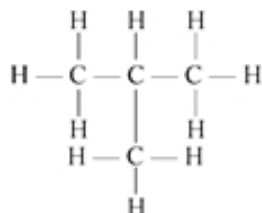


C_8H_{18} octano

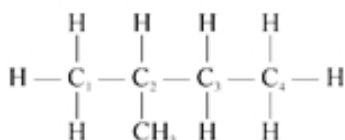


3. Alcanos ramificados:

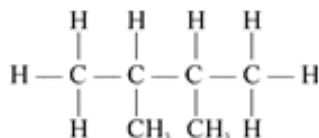
$(CH_3)_3 CH$ metil propano



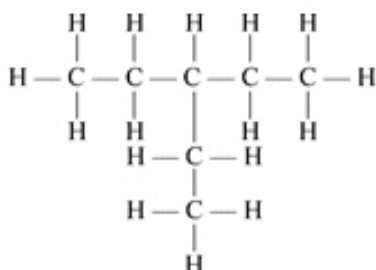
$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$ metil butano



$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$
dimetil 2,3 butano



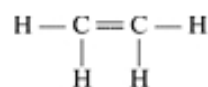
$CH_3CH_2CH(C_2H_5)CH_2CH_3$ etil pentano



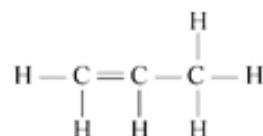
4. Nomenclatura dos Alcenos - o sufixo característico é ENO e os prefixos, os mesmo que os usados para os alcanos.

Exemplos:

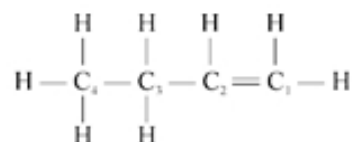
C_2H_4 eteno



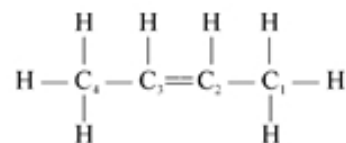
C_3H_6 propeno



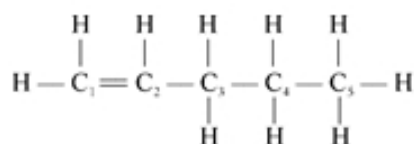
C_4H_8 buteno 1



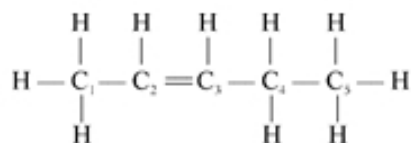
C_4H_8 buteno 2



C_5H_{10} penteno 1

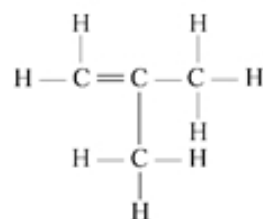


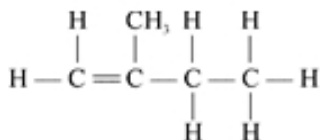
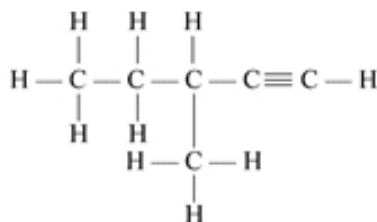
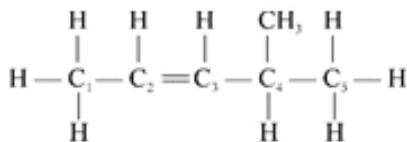
C_5H_{10} penteno 2



5. Alcenos ramificados:

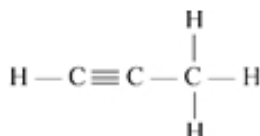
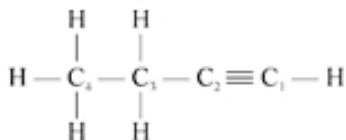
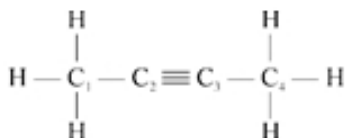
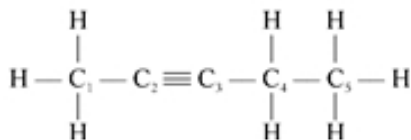
C_4H_8 metil propeno



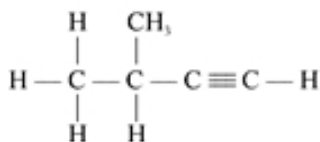
C_5H_{10} metil 2 buteno 1 $CH_3CH_2CH(CH_3)CCH$ metil 3 pentino 1 C_6H_{12} metil 4 penteno 2

6. Nomenclatura dos Alcinos - o sufixo característico é INO e os prefixos, os mesmos dos alcanos e alkenos.

Exemplos:

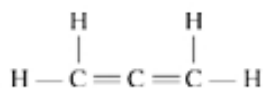
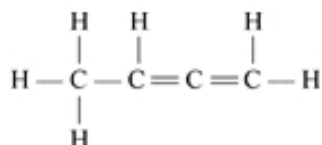
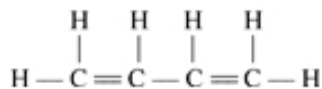
 C_2H_2 etino ou acetileno C_3H_4 propino C_4H_6 butino 1 C_4H_6 butino 2 C_5H_8 pentino 2

7. Alcinos ramificados:

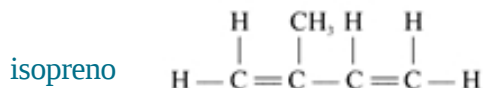
 $(CH_3)_2CHCCH$ metil butino

8. Nomenclatura dos Alcadienos - o sufixo será DIENO, seguido de números que indicam a posição das duplas ligações, e os prefixos, os mesmos usados nos HC já estudados.

Exemplos:

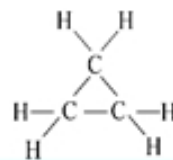
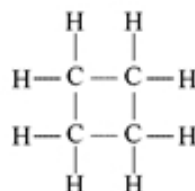
 C_3H_4 propadieno C_4H_6 butadieno 1, 2 C_4H_6 butadieno 1, 3 ou eriteno

C_5H_8 ☐ metil 2 ☐ ou ☐ butadieno 1,3

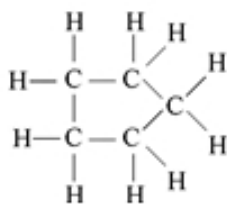


9. Nomenclatura dos Ciclanos - semelhante à dos alcanos, antecedida da palavra ciclo.

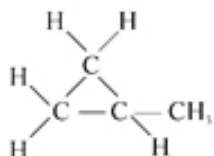
Exemplos:

 C_3H_6 ciclo propano C_4H_8 ciclo butano

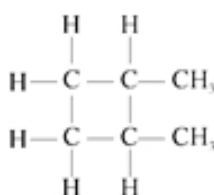
C_5H_{10} ciclo pentano



C_4H_8 metil ciclo propano



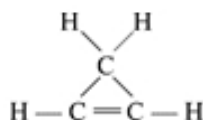
C_6H_{12} dimetil 1, 2 ciclo butano



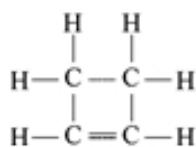
10. Nomenclatura dos Ciclenos - semelhante à dos alcenos, antecida do ciclo.

Exemplos:

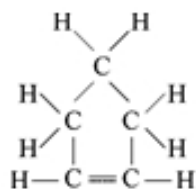
C_3H_4 ciclo propeno



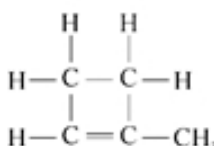
C_4H_6 ciclo buteno



C_5H_8 ciclo penteno



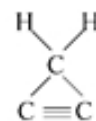
C_4H_6 metil 1 ciclo buteno



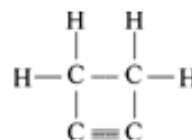
11. Nomenclatura dos Ciclinos - semelhante à dos alcinos, antecida de ciclo.

Exemplos:

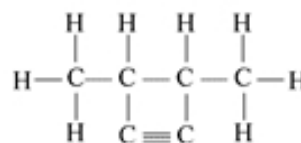
C_3H_2 ciclo propino



C_4H_4 ciclo butino

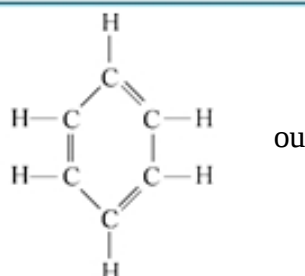


C_6H_8 dimetil 2, 3 ciclobutino

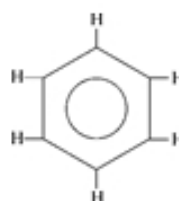


12. Nomenclatura dos Hidrocarbonetos Aromáticos - para os homólogos de benzeno, a nomenclatura deriva do benzeno e para os demais são dados nomes específicos.

Exemplos:

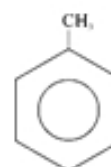


ou

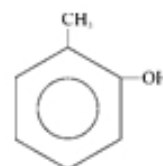


C_6H_6 benzeno

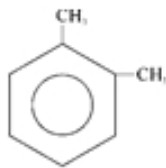
C_7H_8 metil benzeno ou tolueno



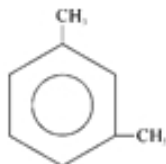
Orto hidroxi metil benzeno (ortocresol)



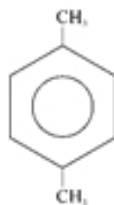
C_8H_{10} 1, 2 dimetil benzeno ou orto-dimetil benzeno ou orto xileno



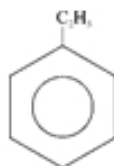
C_8H_{10} 1, 3 dimetil benzeno ou meta-dimetil benzeno ou meta xileno



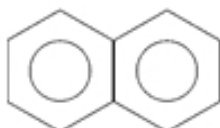
C_8H_{10} 1, 4 dimetil benzeno ou para-dimetil benzeno ou para xileno



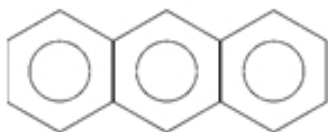
C_8H_{10} etil benzeno



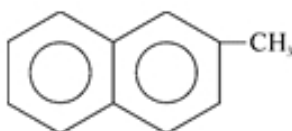
$C_{10}H_8$ naftaleno



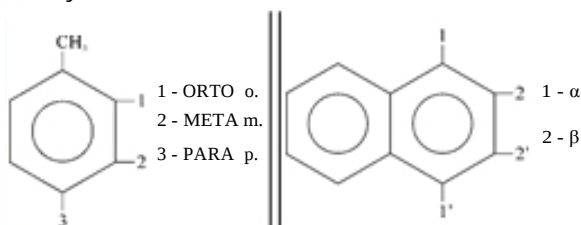
$C_{14}H_{10}$ antraceno



$C_{11}H_{10}$ metil naftaleno



Posições no núcleo



Radicais derivados de hidrocarbonetos

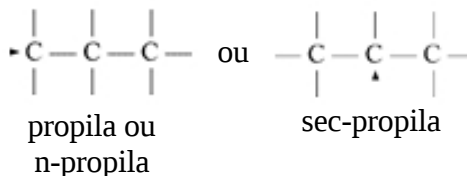
Por retirada de H de hidrocarbonetos acíclicos, obtêm-se radicais denominados alcoílas, e de hidrocarbonetos aromáticos obtêm-se arilas:

Exemplos:

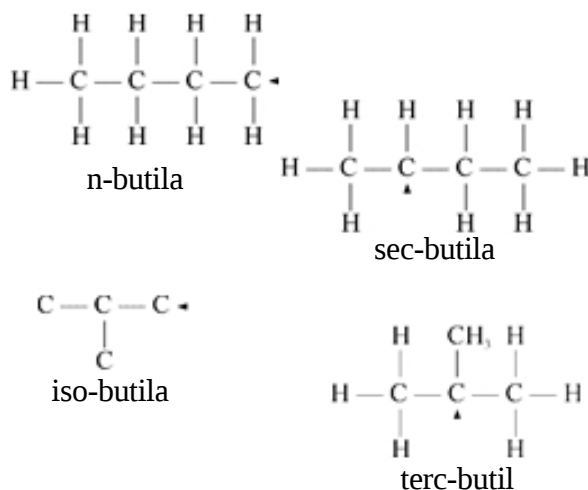
CH_4 - metano $\rightarrow CH_3$ (metila)

C_2H_6 - etano $\rightarrow C_2H_5$ (etila)

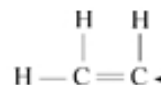
C_3H_8 - propano



C_4H_{10} - butano

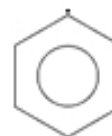


C_2H_4 - eteno etenila ou vinila

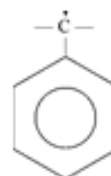


Exemplos de arilas:

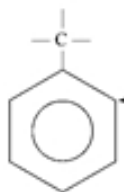
C_6H_5 benzeno fenila



C_7H_7 metil benzeno ou tolueno benzila



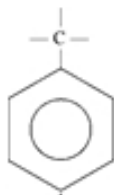
o-toluila



m-toluil



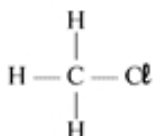
p-toluila



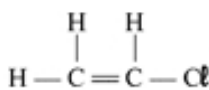
2.2 Derivados Halogenados

São compostos constituídos por carbono, hidrogênio e halogênio (F, Cl, Br ou I). Em outras palavras, são compostos derivados dos hidrocarbonetos pela substituição de um ou mais átomos de H por um ou mais átomos de halogênio.

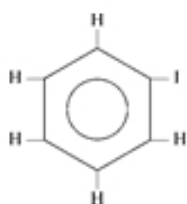
Exemplos:



cloro metano
cloreto de metila



cloro eteno
cloreto de vinila



iodo benzeno
iodeto de fenila

Podem ser representados pela fórmula geral:

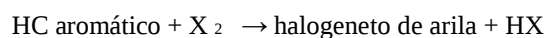
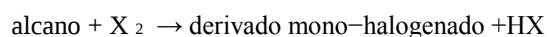


onde: X - halogênio

R - alcoila ou arila

Podem ser chamados de halogenetos de alcoila (quando R = alcoila) ou de arila (quando R = arila).

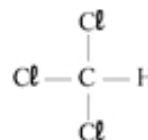
São geralmente obtidos pela reação de hidrocarboneto com halogênios (halogenação):



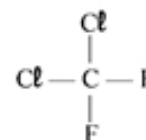
Derivados halogenados importantes

Tricloro metano

(clorofórmico anestésico)



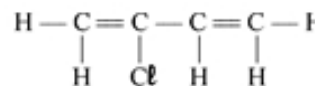
Dicloro difluor metano
(freon, gás de geladeiras)



Tetraflúor eteno
(dá origem ao teflon, um plástico)



cloro 2 butadieno 1, 3
(cloropreno, dá origem a uma borracha sintética)



Nomenclatura dos Derivados Halogenados

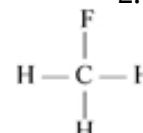
1. Oficial: dá-se o nome do halogênio (numerando-o se for o caso), seguido do nome do NC correspondente.
2. Vulgar: dá-se o nome do halogênio, com o sufixo ETO, seguido do nome do radical ao qual se prende.

Exemplos



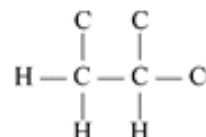
1. flúor metano

2. fluoreto de metila



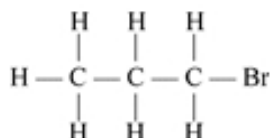
1. cloro etano

2. cloreto de etila

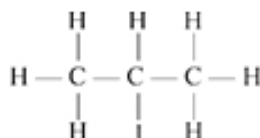




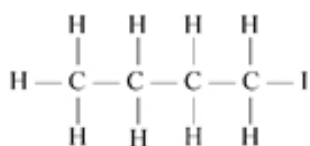
1. Bromo 1 propano
2. brometo de propila



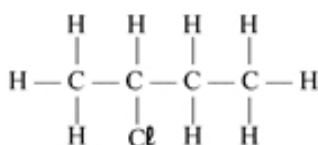
1. Iodo 2 propano
2. iodeto de sec-propila



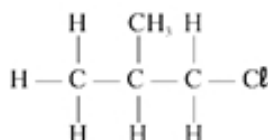
1. iodo 1 butano
2. iodeto de butila



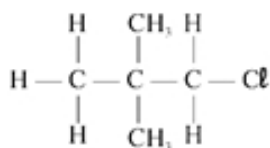
1. cloro 2 butano
2. cloreto de sec-butila



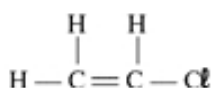
1. cloro 1 metil propano
2. cloreto de iso-propila



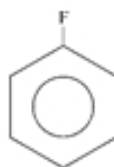
1. cloro dimetil propano
2. cloreto de iso-butila



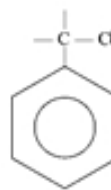
1. cloro eteno
2. cloreto de vinila (ou etenila)



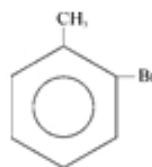
1. fluor benzeno
2. fluoreto de fenila



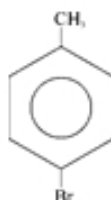
1. cloro tolueno
2. cloreto de benzila



1. bromo 1 metil benzeno
2. orto-bromo tolueno



1. bromo 3 metil benzeno
2. para-bromotolueno



Funções oxigenadas

As substâncias orgânicas que contém oxigênio estão grupadas em funções, as mais importantes das quais são: álcoois, fenóis, éteres, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres. Existem outras funções oxigenadas de menor importância, como por exemplo: anidridos, sais de ácidos carboxílicos, enóis, cetenas, etc.

Os compostos oxigenados na forma de ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis e ésteres, aparecem principalmente nas frações mais pesadas do petróleo.

São, quase sempre, responsáveis por formação de gomas (polímeros), corrosividade, odor e acidez nas frações do petróleo.

Alguns possuem estrutura complexa e polinucleares.

Dentre as funções oxigenadas, estudaremos os álcoois, éteres, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, fenóis, no que diz respeito a sua fórmula geral e nomenclatura.

ÁLCOOIS: São compostos orgânicos que apresentam o grupamento funcional hidroxila (-O-H) ligada diretamente a C saturado.

São utilizados como combustíveis e solventes.

Apresentam a fórmula geral:



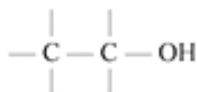
Os álcoois podem ser classificados em:

- Álcool primário - OH ligada a C primário.
- Álcool secundário - OH ligada a C secundário.
- Álcool terciário - OH ligada a C terciário.

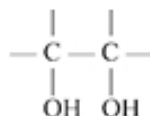
Dependendo do número de (-OH) podem ser mono, di, tri, poli-álcoois,

Exemplos:

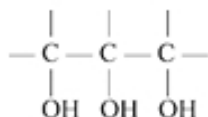
álcool etílico (etanol)



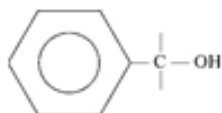
glicol (etanodiol)



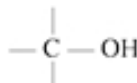
glicerina (propanotriol)



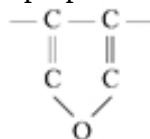
álcool benzílico



metanol

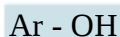


propenol



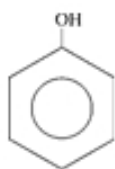
Fenóis: São substâncias que apresentam o grupamento funcional hidroxila (-O -H) ligado diretamente a um núcleo benzênico.

Apresentam a fórmula geral:

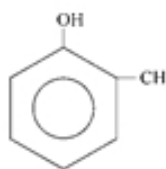


Exemplos:

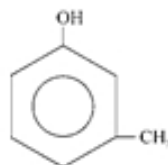
fenol



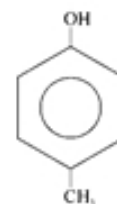
orto cresol



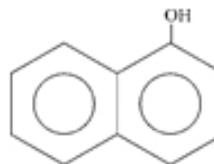
meta cresol



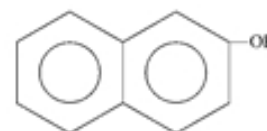
para cresol



α - naftol



β - naftol



Os fenóis e cresóis podem ser utilizados como desinfetantes e em sínteses orgânicas.

Podem ser extraídos das soluções orgânicas por reação com álcalis, formando os fenolatos, e estes podem ser neutralizados com ácidos inorgânicos, regenerando os fenóis.

Exemplo:



Na indústria do petróleo, os fenóis, cresóis e naftóis devem ser separados das correntes de H. C. e dos despejos hidricos.

São corrosivos e possuem odor forte e característico.

Éteres: São compostos orgânicos que apresentam dois radicais alcoílas ou arilas ligados a um átomo de oxigênio.

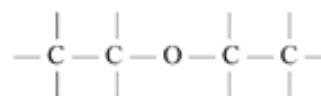
São utilizados como solventes e, em alguns casos, como anestésicos. O éter etílico (comercialmente denominado de éter sulfúrico), devido a seu baixo ponto de ebulição, pode ser utilizado como combustível ignitor de alguns tipos de equipamentos industriais. Também pode ser utilizado como agente secante e desumulsificante.

Apresentam fórmula geral:

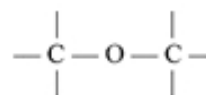


Exemplos:

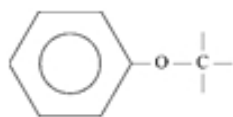
éter etílico



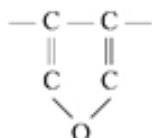
éter metílico



éter metilfenílico

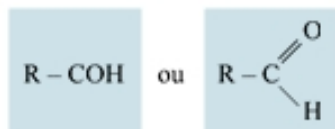


furano



Aldeídos: são compostos derivados dos álcoois primários por oxidação parcial.

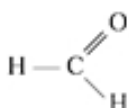
Apresentam a fórmula geral:



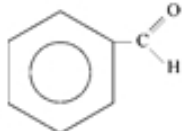
O principal aldeído é o metanal ou aldeído fórmico. Pode ser utilizado na fabricação de plásticos ou como conservador de peças anatômicas.

Exemplos:

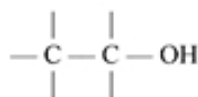
metanal



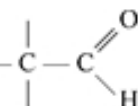
ben-aldeído



etanol



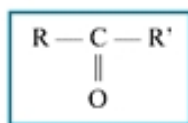
etanal



oxidação

Cetonas: São compostos derivados dos álcoois secundários por oxidação parcial.

Apresentam a fórmula geral:

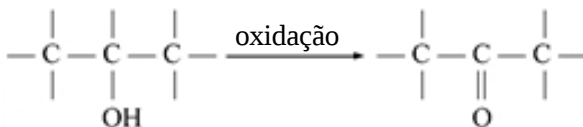


R e R' são alcoílas ou arilas

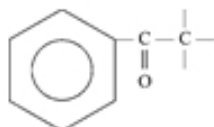
A principal cetona é a propanona (acetona), utilizada como solvente, secante, desumificante.

Exemplos:

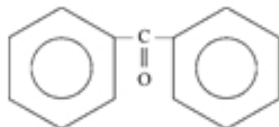
propanona (acetona)



metil fenil cetona



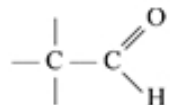
defenilcetona



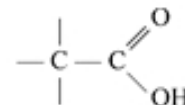
Ácidos carboxílicos: São compostos com carboxila ligadas alquila ou arila. São denominados também de carboxilácidos.

Derivam dos aldeídos por oxidação:

aldeído acético



ácido acético

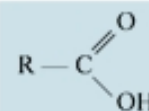


São utilizados na indústria alimentícia, nas sínteses orgânicas, nas fabricações de tintas e como ponto de partida para obtenção dos plásticos acrílicos. Comportam-se com semelhança aos ácidos inorgânicos. Na indústria do petróleo, são responsáveis pelo grau de acidez (índice de acidez) orgânica. Tanto os ácidos carboxílicos como os seus sais são corrosivos.

Apresentam fórmula geral:

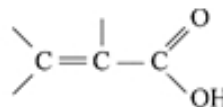
R - COOH

ou

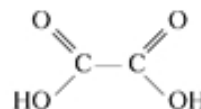


Exemplos:

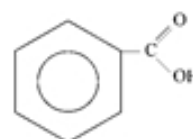
ácido propenóico ou ácido acrílico



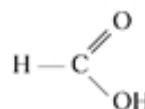
ácido oxálico



ácido benzóico



ácido fórmico

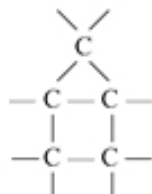


Os ácidos dos ciclanos são conhecidos na indústria de petróleo como ácidos naftênicos, por se concentrarem na fração do petróleo denominada de nafta.

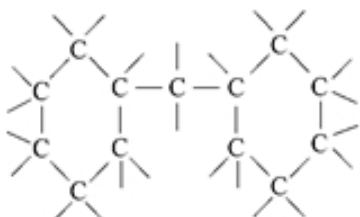
As estruturas predominantes no petróleo são as do ciclopentano e ciclo-hexano. Possuem, quase sempre, 1, 2 ou 3 ramificações parafínicas. Mas podem ocorrer, também,

formando 2 ou mais anéis isolados, conjugados ou condensados. São nassíveis de saponificação e emulsificantes. São corrosivos, principalmente na faixa de 200°C a 280°C, sem a presença de água. Isto os torna indesejáveis nas correntes de derivados do petróleo.

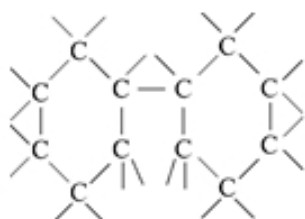
ciclano isolado



ciclano isolado por parafina



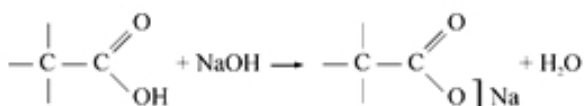
ciclano conjugado



ciclano condensado



Os ácidos carboxílicos reagem com os alcalis formando os respectivos sais:

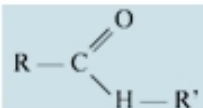


Ésteres: São derivados dos ácidos carboxílicos por substituição do hidrogênio da carboxila por radical alcoila ou arila. Geralmente resultam da reação de um ácido com álcool (esterificação).

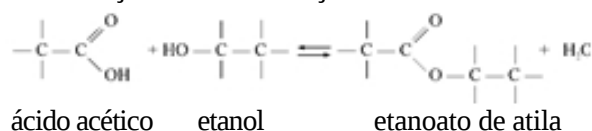
Apresentam a fórmula geral:



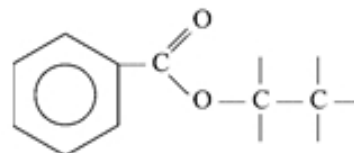
ou



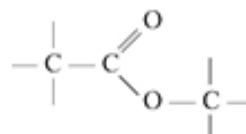
Reação de esterificação:



Exemplos:

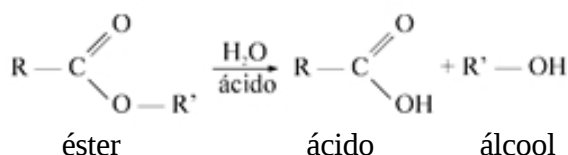


benzoato de etila

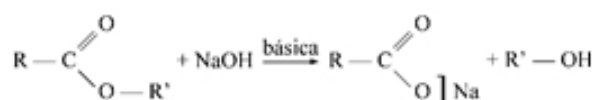


acetato de metila

Os ésteres sofrem hidrólise ácida ou básica. Quando ácida, produzem ácido e álcool (inverso de eterificação).



Quando básica, produzem sal e álcool. Esta reação recebe o nome particular de saponificação. Na indústria do petróleo, podem ocasionar emulsões e espuma nos despejos hídricos.



Nomenclatura dos compostos oxigenados

Nomenclatura dos álcoois

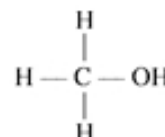
1. nome do HC + OL
2. ÁLCOOL + nome do radical

Exemplos:



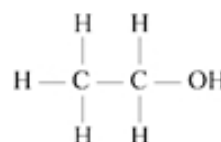
1. Metanol

2. álcool metílico

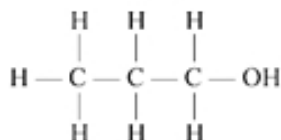


1. Etanol

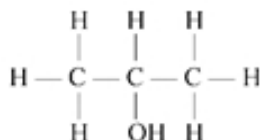
2. álcool etílico



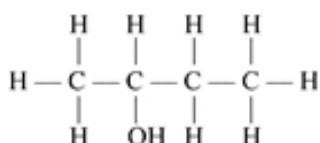
- C_3H_7OH
(Álcool primário)
1. Propano 1
 2. Álcool propílico



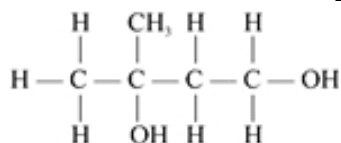
- C_3H_7OH
(Álcool secundário)
1. Propanol 2
 2. Álcool isopropílico



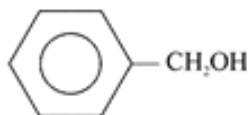
- C_4H_9OH
1. Butanol 2
 2. álcool sec-butílico



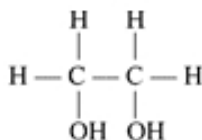
- $C_5H_{11}OH$
1. Metil 3 butanol 1
 2. álcool isopentílico



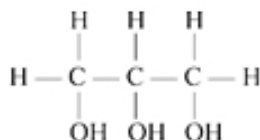
- $C_6H_5CH_2OH$
1. Álcool benzílico



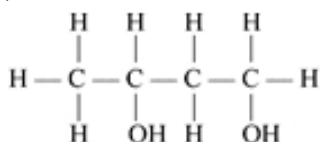
- $C_2H_4(OH)_2$
(diol)
1. Etanodiol
 2. Glicol



- $C_3H_5(OH)_3$
(triol)
1. Propanotriol
 2. Glicerina



- $CH_3CHOH CH_2CHOH CH_3$
(diol)
1. Butanodiol 1, 3

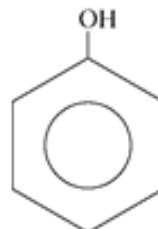


Nomenclatura dos Fenóis

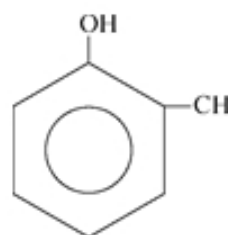
1. HIDRÓXI + nome do HC (pouco usada)
2. Nomes vulgares

Exemplos:

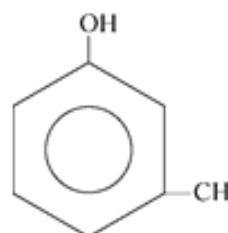
1. hidróxi benzeno
2. fenol



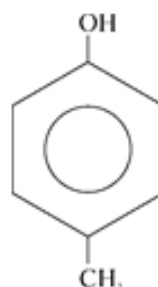
1. orto-hidróxi metil benzeno
2. orto-cresol



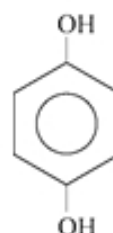
1. meta-hidróxi metil benzeno
2. meta-cresol



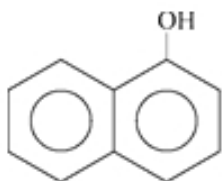
1. para-hidróxi benzeno
2. para-cresol



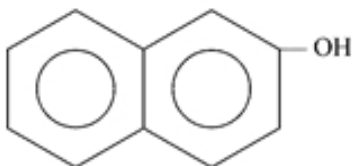
1. para-di-hidróxi benzeno
2. hidroquinona



1. α hidróxi naftaleno
2. α naftol



1. β hidróxi naftaleno
2. β naftol



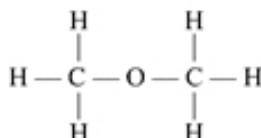
Nomenclatura dos éteres

1. nome do HC + OXI + nome do HC
2. ÉTER + nome dos radicais

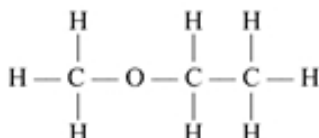
Exemplos:



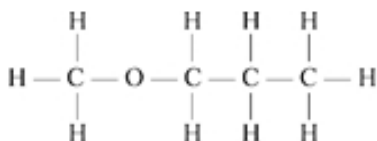
1. Metóxi-metano
2. éter metílico



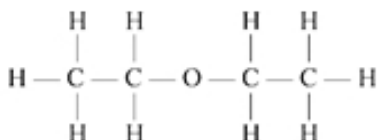
1. Metóxi-etano
2. éter metil etílico



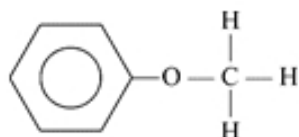
1. Metóxi-propano
2. éter metil propílico



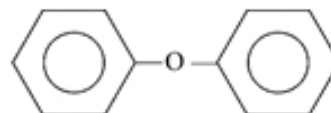
1. Etóxi-etano
2. éter etílico



1. Metóxi-benzeno
2. éter metilfenílico



1. Benzóxi-benzeno
2. éter fenílico

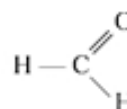


Nomenclatura dos Aldeídos

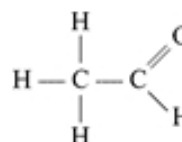
1. nome do HC + AL
2. nomes tradicionais



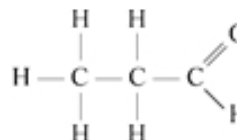
1. Metanal
2. aldeído fórmico (folmaldeído)



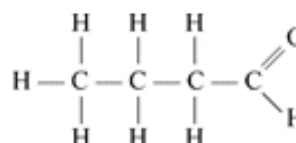
1. Etanal
2. aldeído acético (acetaldeído)



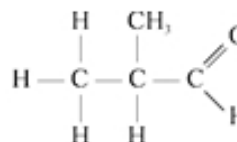
1. Propanal
2. aldeído propiônico



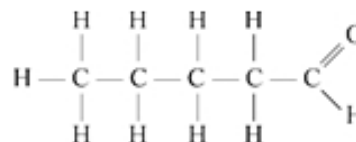
1. Butanal
2. aldeído butírico



1. Metil propanal
2. aldeído metil-propiônico

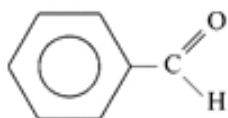


1. Pentanal
2. aldeído pentílico





1. Aldeído benzóico (banzaldeído)



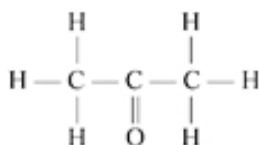
Nomenclatura das cetonas

1. nome do HC + ONA
2. nome dos radicais (R e R') + CETONA

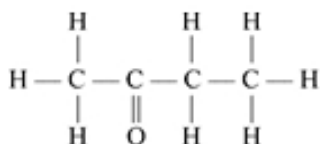
Exemplos:



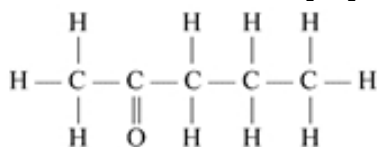
1. Propanona
2. dimetil cetona ou acetona



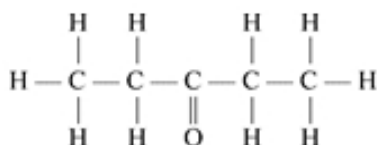
1. Butanona
2. metil etil cetona



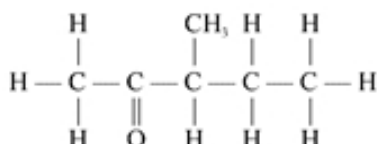
1. Pentanona 2
2. metil propil cetona



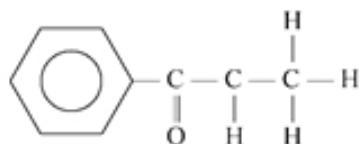
1. Pentanona 3
2. dietil cetona



1. Metil 3 pentanona 2
2. Metil sec-butil cetona



1. Metil fenil cetona



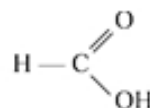
Nomenclatura dos ácidos carboxílicos

1. nome do HC + ÓICO
2. nomes vulgares

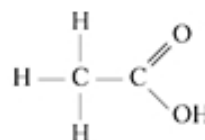
Exemplos:



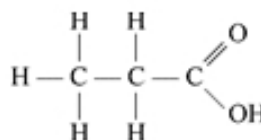
1. Metanóico
2. ácido fórmico



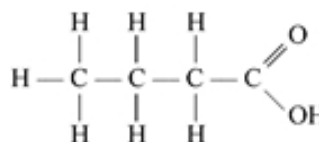
1. Etanóico
2. ácido acético



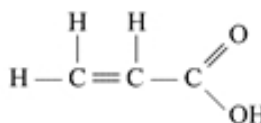
1. Propanóico
2. ácido propiônico



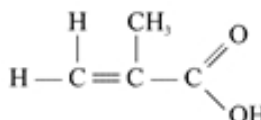
1. Butanóico
2. ácido butírico



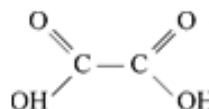
1. Propenóico
2. ácido acrílico



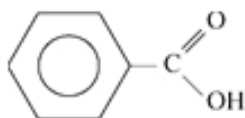
1. Metil propenóico
2. ácido metil acrílico



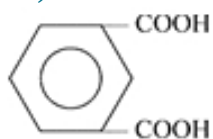
1. Etanodióico
2. ácido oxálico



C_6H_5COOH ácido benzóico



$C_6H_4(COOH)_2$ ácido meta-ftálico



$C_6H_4(COOH)_2$ ácido para-ftálico



Nomenclatura dos ésteres

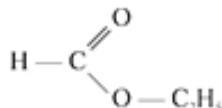
1. nome do HC + ATO de (nome do radical)
2. nome vulgar do ácido - ICO + ATO de (nome do radical)

Exemplos:

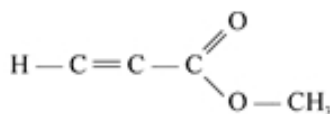
$HCOOCH_3$ 1. Metanoato de metila
2. formiato de metila



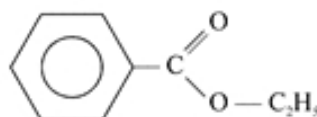
$CH_3COOC_2H_5$ 1. Etanoato de etila
2. acetato de etila



$C_2H_3COOCH_3$ 1. Propenoato de metila
2. acrilato de metila



$C_6H_5COOC_2H_5$ benzoato de etila



Funções Nitrogenadas

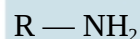
As substâncias orgânicas que contêm nitrogênio em sua molécula podem ser agrupadas em quatro funções mais importantes que são: aminas, amidas, nitrilas e isonitrilas. Existem outras funções nitrogenadas de menor importância, tais como: iminas, imidas, nitrocompostos, etc.

Os compostos nitrogenados apresentam-se no petróleo, quase totalmente, na forma orgânica. Por serem termicamente estáveis, tendem a se concentrar nas frações mais pesadas. Podem, no entanto, transformar-se em NH_3 e, neste caso, depositar-se no topo de torres na forma de sais de amônia. São oxidáveis, podendo ocasionar variação e cor nos produtos de petróleo.

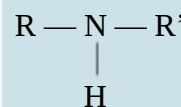
São considerados venenos de catalisadores. Normalmente se apresentam como piridinas, quinolinas e pirróis.

Aminas: Derivam de NH_3 pela substituição de um ou mais hidrogênios por uma alquila ou arila.

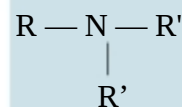
Apresentam as fórmulas gerais:



amina primária



amina secundária

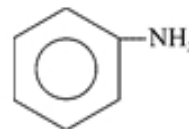


amina terciária

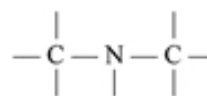
De acordo com o número de grupamentos amino podem ser classificadas em monoaminas, diaminas, etc.

Exemplos:

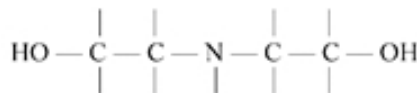
fenilamina (anilina)



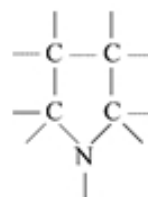
dimetilamina



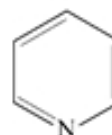
dietanolamina



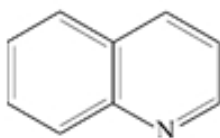
pirrolidina



piridina



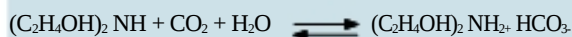
quinolina



As aminas possuem caráter básico acentuado. Isto lhes confere importância industrial, principalmente às dietanolaminas (DEA) e dimetanolaminas (MEA) utilizadas na indústria do petróleo.

A DEA ou a MEA retêm por reação química o H_2S e CO_2 de derivados, por exemplo, GLP e gás combustível.

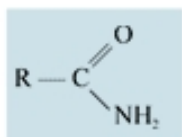
O H_2S e CO_2 retidos são liberados por aquecimento sendo a amina regenerada e, por processo específico, o H_2S transformado em enxofre cristalizado.



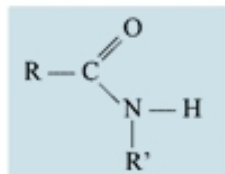
Amidas: São substâncias derivadas dos ácidos carboxílicos por substituição da hidroxila da carboxila por radical amino.

Podem ser representadas pelas fórmulas gerais:

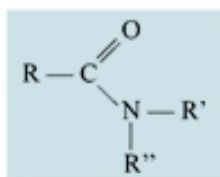
Amida



amida mono-substituída



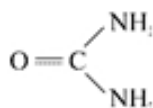
amida di-substituída



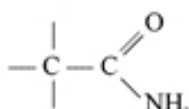
São utilizadas como solventes orgânicos ou, no caso da carbamida, como fertilizante.

Exemplos:

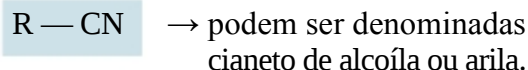
Carbamida (uréia)



etanamida

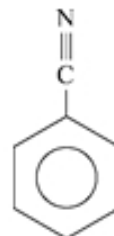


Nitrilas: Derivam do HCN ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$) pela substituição do H por uma alquila ou arila. Apresentam a fórmula geral:

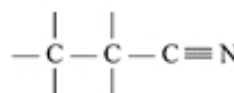


Exemplos:

benzonitrila (cianeto de fenila)



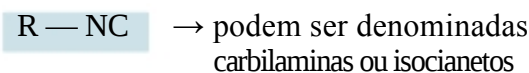
propano nitrila (cianeto de etila)



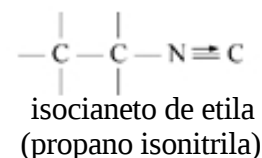
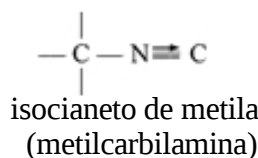
Isonitrilas:

Derivam do HNC ($\text{H}-\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$) pela substituição de H por uma alquila ou arila.

Apresentam fórmula geral:



Exemplos:



Tanto as nitrilas quanto as isonitrilas podem, dependendo das condições, gerar os ácidos correspondentes, sendo então corrosivas, tóxicas e indesejáveis para a indústria do petróleo.

Nomenclatura dos compostos nitrogenados

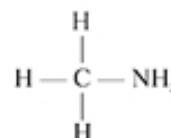
Nomenclatura das aminas

1. AMINO + nome e HC
2. Nome(s) do(s) radical (s) + AMINA

Exemplos:

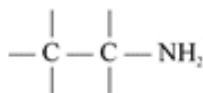


1. Amino metano
2. metil amina

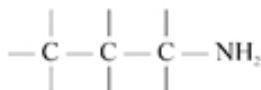




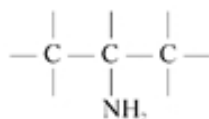
1. Amino etano
2. etil amina



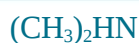
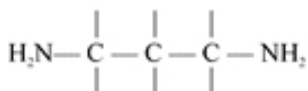
1. Amino 1 propano
2. n-propil amina



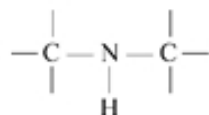
1. Amino 2 propano
2. sec-propil amina



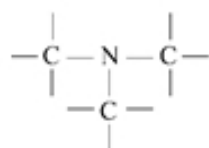
1. Diamino 1, 3 propano
2. trimetileno diamina



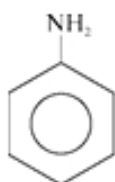
1. N-metil amino metano
2. dimetil amina



1. N,N-dimetil amino metano
2. trimetil amina



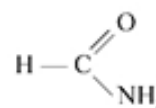
1. Amino benzeno
2. fenil amina (ou anilina)



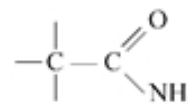
Exemplos:



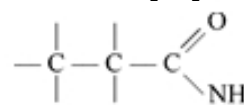
1. Metanamida
2. formamida



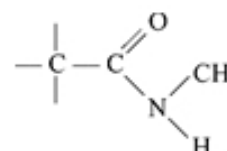
1. Estanamida
2. acetamida



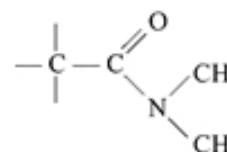
1. Propanamida
2. propionamida



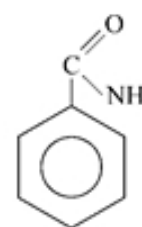
1. N-metil etanamida
2. N-metil acetamida



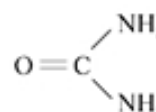
1. N, N-dimetil
2. N, N-dimetil acetanamida



1. Benzanida



1. carbamida ou uréia



Nomenclatura das Amidas

1. nome do HC + AMIDA
2. nome vulgar do ácido + AMIDA

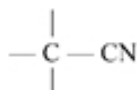
Nomenclatura das Nitrilas

1. nome do HC + NITRILA
2. CIANETO DE (nome do radical)

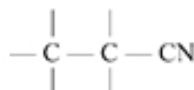
Exemplos:



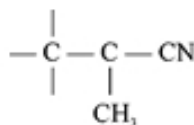
1. Etano nitrila
2. cianeto de metila



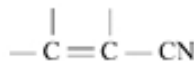
1. Propano nitrila
2. cianeto de etila



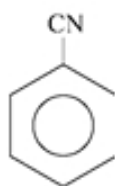
1. Metil propano nitrila
2. cianeto de sec-propila



1. Propeno nitrila
2. cianeto de vinila (ou de etenila)



cianeto de fenila



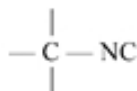
Nomenclatura das Isonitrilas

1. nome do HC + ISONITRILA
2. ISOCIANETO DE (nome do radical)

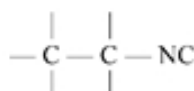
Exemplos:



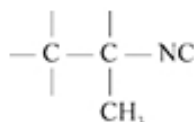
1. Etano isonitrila
2. isocianeto de metila



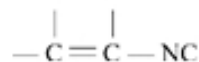
1. Propano isonitrila
2. isocianeto de etila



1. Metil propano isonitrila
2. isocianeto de sec-propila



1. Propeno isso-nitrila
2. isocianeto de vinila

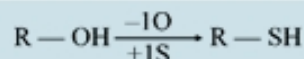


Funções sulfuradas

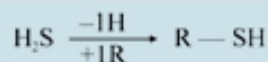
São substâncias que contêm enxofre no lugar do oxigênio os grupos funcionais. São denominados de tio-compostos. Recebem nomes particulares de mercaptans quando apreentam a fórmula geral:



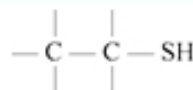
a) derivam dos alcoois



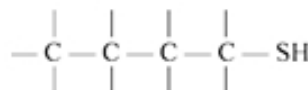
b) derivam do H_2S (ácido ou gás sulfídrico)



Exemplos:

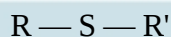


etanotiol (sulfeto ácido de etila)
(etil mercaptan)



butanodiol (sulfeto ácido de butila)
(butil mercaptan)

Podem também ser apresentados de acordo com as seguintes fórmulas gerais:

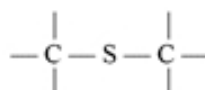


sulfetos

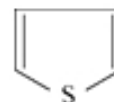


dissulfetos

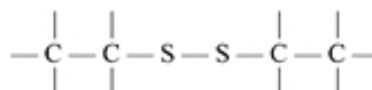
Exemplos:



metil tio-metano
dimetil sulfeto
sulfeto de dimetila



tiofeno



dietil disulfeto
dissulfeto de dietila

Os compostos sulfurados sempre estão presentes nos petróleos. Quando a concentração de sulfurados é alta, o petróleo é denominado de cru azedo. (0,05 ft³ e H₂S em 100 galões de petróleo)

O H₂S tende a se concentrar nas frações mais leves (GLP, Naftas) podendo sofrer oxidação do ar e passar a enxofre elementar.

Na faixa do GLP ao querosene, os compostos sulfurados mais importantes são os alquil-mercaptans.

Nas frações mais pesadas, concentram-se os mercaptans aromáticos e os tiofenos. Estes são, normalmente, instáveis termicamente, transformando-se por craqueamento em HC mais leves, H₂S e mercaptans.

Via de regra, os compostos sulfurados são corrosivos, envenenam os catalisadores, são tóxicos e produzem, por combustão, SO₂ e SO₃ altamente poluentes e irritantes.

À alta temperatura, no craqueamento os compostos nitrogenados são mais corrosivos que os sulfurosos.

Nomenclatura dos compostos sulfurados

Compostos sulfurosos de baixa massa molar são mais corrosivos que os nitrogenados.

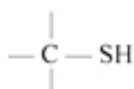
Tio álcoois

1. nome do HC + TIOL
2. SULFETO ÁCIDO DE (nome do radical)

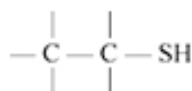
Exemplos:



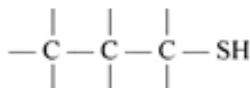
1. Metanotiol
2. sulfeto ácido e metila



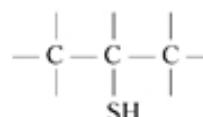
1. etanotiol
2. sulfeto ácido de etila



1. propanotiol 1
2. sulfeto ácido de n-propila



1. propanotiol 2
2. sulfeto ácido de sec-propila



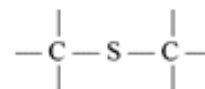
Tio Éteres

1. nome do HC + TIO + nome do HC
2. SULFETO DE (nome do radical)

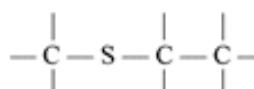
Exemplos:



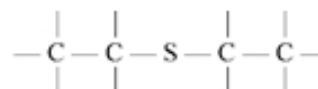
1. metanotiometano
2. sulfeto de metila



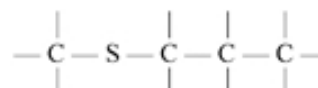
1. metanotioetano
2. sulfeto de metil-etila



1. etanotioetano
2. sulfeto de etila



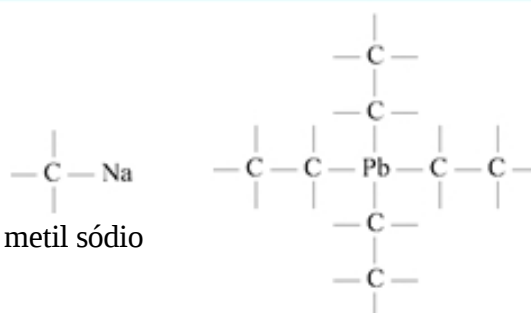
1. metanotiopropano
2. sulfeto de metil n-propila



Organometálicos

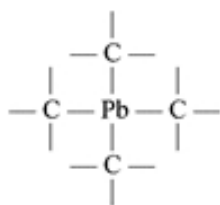
São compostos em que o metal se encontra ligado diretamente ao carbono.

Exemplos:

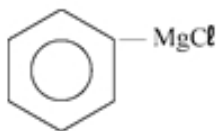


metil sódio

chumbo tetra etila (C T E)



chumbo tetra metila

cloreto fenil magnésio
(grignard)

Alguns compostos organometálicos são adicionados aos derivados de petróleo para melhorar sua qualidade, por exemplo, anti-detonante (CTE na gasolina).

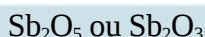
Normalmente, estes compostos são tóxicos devido aos metais pesados (Pb, V, Sb).

Os compostos metálicos existentes no petróleo podem ser apresentados de duas formas:

- a) inorgânica - normalmente eliminados pela dessalgação.
- b) orgânica - normalmente se concentram nas frações mais pesadas na forma de complexos denominados quelatos.

São responsáveis por envenenamento de catalisadores. São fundentes e prejudicam os materiais refratários.

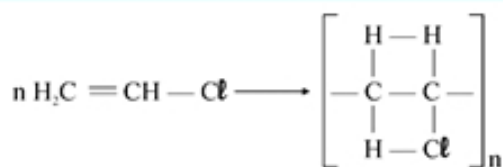
Para amenizar a atuação dos metais nos catalisadores, são adicionadas substâncias denominadas de passivadores de metais. Alguns passivadores são óxidos de metais pesados inertes aos catalisadores. Exemplo: óxido de antimônio.



Polímeros

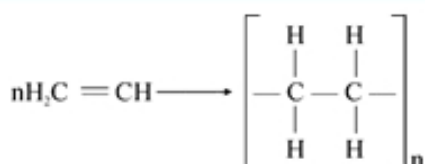
São compostos resultantes da poli-condensação de certos compostos orgânicos.

Exemplos:



cloreto de vinila

policloreto de vinila



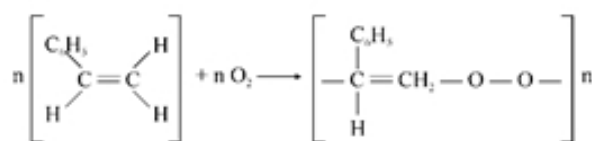
etileno

polietileno

Nos derivados de petróleo de uma refinaria, também ocorrem polymerizações. São polímeros, na maioria, chamados de goma. São prejudiciais, principalmente, nas faixas da gasolina, querosene e diesel.

A goma é formada na gasolina devido à presença de olefinas e diolefinas ou outros compostos ativos. Basicamente, a sequência inicial das reações é a peroxidação. Para inibir estas reações, são adicionados anti-oxidantes, ou seja, inibidores de goma que retardam a reação de oxidação dos compostos ativos.

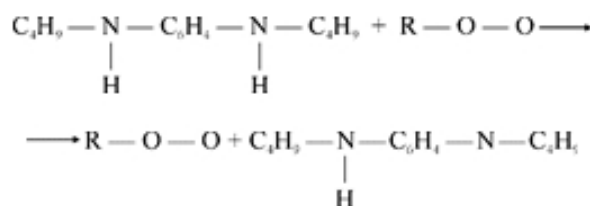
Exemplos:



estireno

peróxido de estireno não
volátil

Ação do inibidor:



Combustões orgânicas

Como foi visto anteriormente, as combustões são, basicamente, reações entre uma substância, denominada combustível, e outra, o comburente, que, como regra geral, é o oxigênio do ar. As reações de combustão ocorrem com desprendimento de calor, o que faz com que sejam aproveitadas como fonte de energia.

O calor desprendido no processo de combustão, que representa a energia latente do combustível, é denominado calor de combustão.

O calor de combustão é medido tomando-se quantidades padronizadas do combustível. Dependendo do fato deste ser sólido, líquido ou gasoso, é denominado poder (ou potência) calorífico do combustível.

Para combustíveis sólidos ou líquidos, o poder calorífico é a quantidade de calor desprendida pela combustão de um quilograma (1 kg) do combustível.

Para combustíveis gasosos, o poder calorífico corresponde ao calor desprendido na combustão de um metro cúbico (1 m³) do combustível.

O poder calorífico é medido à pressão atmosférica normal (1 atm ou 760 mm de H).

Assim, por exemplo, o poder calorífico do hidrogênio (H_2) é 34.100 kcal/kg ou 3.070 kcal/m³, enquanto para o acetileno (C_2H_2) é 12.000 kcal/kg ou 13.950 kcal/m³.

Produtos de combustões orgânicas

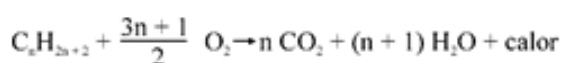
Toda combustão de substância orgânica produzirá sempre gás carbônico (CO_2) e vapor d'água. Além destes produtos, quando o combustível contiver enxofre, como, por exemplo, nos tióis, aparece o anidrido sulfuroso (SO_2). Um combustível orgânico sulfurado apresenta como inconveniente o fato do SO_2 formado ser corrosivo.

Como regra geral os compostos halogenados e nitrogenados não são combustíveis.

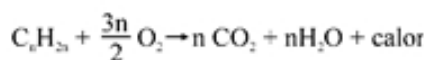
Quando nas combustões se emprega o ar atmosférico como fonte de O_2 , aparecem, junto com os produtos da combustão, o nitrogênio (N) e o oxigênio O_2 que estiver em excesso.

As equações das combustões de alguns compostos orgânicos podem equacionar-se de maneira geral, como nos exemplo baixo.

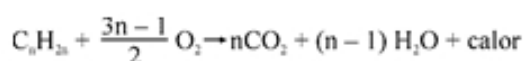
a) Combustão de alcanos



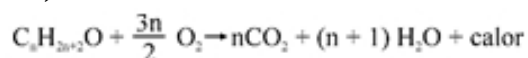
b) Combustão de alcenos



c) Combustão de alcinos



d) Combustão de mono-álcoois saturados:



Principais combustíveis orgânicos

Hidrocarbonetos - os hidrocarbonetos derivados do petróleo constituem os principais combustíveis conhecidos. Assim, como combustível gasoso, temos o gás liquefeito do petróleo. (G.L.P.), que contém principalmente propano e butano. As gasolinas, que contém hidrocarbonetos com cinco a onze átomos de carbono na cadeia, constituem o principal combustível líquido. A eficiência da gasolina combustível é medida pelo índice de octanas, que corresponde, aproximadamente, à porcentagem de iso-octano (2, 2, 4 trimetil-pentano) existente na gasolina.

Assim, uma gasolina de 100 octanas corresponderia a 100% de iso-octano, o combustível padrão para motores à explosão interna.

O querosene (hidrocarbonetos com 11 a 16 átomos de C), o óleo diesel (de 15 a 18 átomos de C) são também importantes combustíveis líquidos extraídos dos petróleos.

Álcoois - entre os álcoois, os mais importantes combustíveis são líquidos, o metanol (álcool metílico) e o etanol (álcool etílico). Ambos podem substituir as gasolinas nos motores à explosão interna.

2.3 Constituintes do petróleo

O petróleo cru é constituído por centenas de diferentes substâncias químicas, do metano ao asfalto. Embora a maioria dos constituintes seja hidrocarboneto (83% a 87% em carbono e 11% a 15% em hidrogênio), a análise elementar mostra a presença de traços de nitrogênio (0% a 0,5%), de enxofre (0% a 6%) e de oxigênio (0% a 3,5%).

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo vão desde o metano até compostos com mais de 60 átomos de carbono. Os elementos oxigênio, nitrogênio e enxofre, na forma de compostos orgânicos, podem aparecer complexados com metais. O enxofre pode também aparecer na forma inorgânica, H_2S e S (enxofre elementar). Normalmente, os hidrocarbonetos tendem a se concentrar nas frações mais pesadas.

O petróleo deve ser separado em frações para a sua utilização e melhor aproveitamento. A separação em frações, é chamada de refino, pode ser classificada como segue:

- Separção física - serve de exemplo a destilação, estudada no Capítulo 1 e, também, a desasfaltação, uma extração à solvente, o propano;
- Transformações químicas - conversões - serve como exemplo, o craqueamento catalítico;
- Acabamento - separação de impurezas por processos físicos ou químicos. Por exemplo, a remoção de impurezas pela dessalgação, tratamento merox e extração dos compostos sulfurados com aminas.

O fluxograma apresentado na Figura 1 exemplifica um sistema básico de refino.

tute) p. 593.⁽⁵⁾

O equipamento básico neste processo, além das dessalgadoras e fornos para aquecimento, é a torre de destilação, onde o cru tem suas frações separadas ao longo da torre, como função de suas temperaturas de ebulição à pressão atmosférica. Desta forma, separam-se os gases residuais, como GLP, naftas leves e pesadas, querosene de aviação, querosene de iluminação, óleo diesel e resíduo atmosférico.

Esse resíduo é levado a outro forno e outra torre, que opera a vácuo, sendo, então, destilado novamente e obtido o gás óleo. Em geral, o rendimento dessas operações está na ordem de 6% para o GLP, 25% de naftas (gasolina), 30% de óleo diesel e 30% de óleo combustível, ficando o restante para os derivados.

O craqueamento catalítico realiza a quebra de moléculas maiores e mais pesadas em moléculas menores, na faixa da gasolina. A carga é o gasóleo obtido na destilação a vácuo. Os produtos do craqueamento, além da nafta para mistura em gasolina, são o GLP, gases e gasóleo craqueado (é misturado ao óleo combustível para acertar sua viscosidade). Por esse processo, pode-se obter até 65% de nafta de boa qualidade para compor gasolinas.

Quanto à composição em hidrocarbonetos dos produtos de destilação do petróleo, pode-se, de forma genérica, dizer que:

G.L.P.	Hidrocarbonetos de até 5 carbonos
Gasolina	Hidrocarbonetos de 5 até 11 carbonos
Querosene	Hidrocarbonetos de 11 até 16 carbonos
Óleo diesel	Hidrocarbonetos de 15 até 18 carbonos
Óleo combustível e outros	Hidrocarbonetos acima de 17 carbonos

Os hidrocarbonetos presentes nos produtos de destilação do petróleo podem ser divididos em duas classes químicas, conforme descrito abaixo.

Compostos de cadeia aberta ou alifáticos;
Compostos de cadeia fechada;
Líquidos do gás natural

2.4 Compostos de cadeia aberta ou alifáticos

O hidrocarboneto saturado (alifático ou de cadeia aberta) mais simples é o metano, CH_4 . Na molécula do metano o átomo de carbono usa quatro orbitais híbridos, equivalentes sp^3 , para se ligar tetraedricamente a quatro átomos de hidrogênio. O metano, é o primeiro de uma série de hidrocarbonetos chamados de alcanos, todos de fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Cada carbono, em um alcano, liga-se tetraedricamente a

quatro outros átomos, C ou H. As fórmulas estruturais dos três primeiros alcanos, metano (CH_4), etano (C_2H_6) e propano (C_3H_8), são vistas na Figura 2. São mostrados, também, os modelos “espaciais” referentes às moléculas.

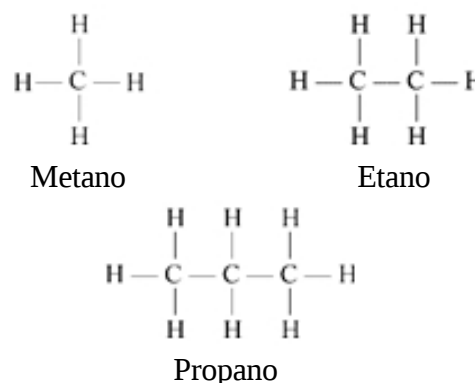


Figura 2. As estruturas dos três primeiros alcanos.

2.4.1 Série das Parafinas - $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

Alcanos que não apresentam ramificações nas cadeias são chamados normais, alcanos de cadeia linear, ou ainda, parafinas. São todos compostos apolares, encontrados no gás e compreendem a maior fração de hidrocarbonetos encontrada na maioria dos petróleos. Apresentam temperaturas de ebulição diferentes, como pode ser observado na Tabela 1 para os dez primeiros alcanos normais, de maneira que podem ser separados por destilação fracionada, de maior importância na refinação do petróleo. O aumento dos pontos de ebulição com o número de átomos de carbono depende do aumento das forças de London no líquido. Os alcanos de cadeia aberta ou parafinas, ocorrem, principalmente, nos crus de Ponca, Oklahoma, do Texas Oriental e de Bradford. As parafinas ou alcanos alifáticos predominam na maioria das gasolinas automotivas.

Tabela 1. Os dez primeiros alcanos normais⁽⁶⁾

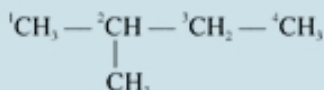
Nome	Fórmula molecular	Fórmula estrutural condensada	Pto. fusão normal, °C	Pto. ebulição normal, °C
Metano	CH_4	CH_4	-182	-161
Etano	C_2H_6	CH_3CH_3	-183	-89
Propano	C_3H_8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-188	-42
Butano	C_4H_{10}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-138	-1
Pentano	C_5H_{12}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-130	36
Hexano	C_6H_{14}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-95	69
Heptano	C_7H_{16}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-91	98
Octano	C_8H_{18}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-57	126
Nonano	C_9H_{20}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-50	151
Decano	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-30	174

⁽⁶⁾ RUSSEL, J. B. Química geral. 2. ed. v. 2, Rio de Janeiro: Markron Books do Brasil Editora Ltda, 1994.

2.4.2 Série das Isoparafinas - C_nH_{2n+2}

Compostos com a cadeia ramificada, que são muito desejáveis e, freqüentemente, produzidos pela reforma catalítica, pela alquilação e por isomerização. Os membros da série que ocorrem naturalmente são os 2 e 3 metilpentanos (0,8 a 1,5% e 0,9%), 2,3-dimetilpentano e 2-metilexano (1,2 a 1,3% e 1,3%), nos crus de Ponca, Oklahoma, do Texas Oriental e de Bradford, Oklahoma.

De acordo com o sistema da União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC, os alcanos de cadeia ramificada são denominados identificando-se, primeiramente, a cadeia carbônica mais longa da molécula e usando-se, a seguir, o número de localização para indicar a posição dos grupos ou cadeias laterais. Por exemplo, a cadeia mais longa no composto abaixo é a de

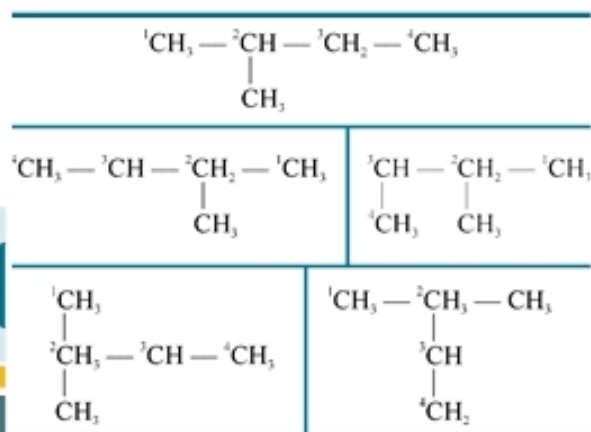


quatro carbonos do butano. Pode-se ver que o grupo metila está no segundo carbono e, portanto, o número de localização 2 participa do nome 2-metilbutano. Os carbonos em uma cadeia são numerados de maneira que o número de localização do nome seja o menor possível. Desta forma, o composto não poderia ser chamado de 3-metilbuteno, como ocorreria caso os carbonos fossem numerados começando-se pela outra extremidade da cadeia.

Comentários Adicionais

Observe que os carbonos de uma cadeia são sempre contados a partir de uma das extremidades. A numeração é sempre iniciada a partir da ramificação mais próxima. Veja os exemplos.

Todas as fórmulas são 2-metilbutano.



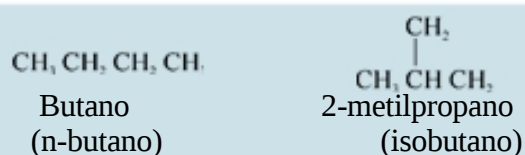
Os grupos hidrocarbônicos (a exemplo do grupo metila) derivados dos alcanos são chamados grupos alquila. Alguns destes grupos encontram-se na Tabela 2, com os respectivos nomes comuns e do sistema IUPAC.

Tabela 2. Alguns grupos alquila

Grupo	IUPAC	Comum	Comentários
$\text{CH}_3 -$	Metila	Metila	
$\text{CH}_3\text{CH}_2 -$	Etila	Etila	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 -$	Propila	n-propila	n significa "normal" cadeia linear
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1-metiletila	Isopropila	iso = um grupo metila no penúltimo carbono
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 -$	Butila	n-butila	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1-metilpropila	sec-butila	sec = de secundário = ao primeiro carbono estão ligados outros dois carbonos
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,1-dimetiletila	terc-butila	terc = de terciário = ao primeiro carbono estão ligados outros três carbonos

Isomeria de Cadeia = Os alcanos apresentam um tipo de isomeria estrutural conhecido como isomeria de cadeia. Dois alcanos que possuem a mesma fórmula molecular, mas diferem na ramificação de suas cadeias carbônicas são denominados isômeros de cadeia. A isomeria de cadeia é possível quando a molécula possui quatro ou mais átomos de carbono.

Por exemplo, dois isômeros de fórmula molecular C_4H_{10} são:



É importante, contudo, observar que são compostos diferentes, com distintas temperaturas de ebulição, fusão, densidade, reatividade, etc.

Nos alcanos, o número de isômeros aumenta com o aumento da cadeia carbônica. Para a fórmula molecular $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, foi calculado 366.319 isômeros possíveis.

2.4.3 Série Olefínica - C_nH_{2n}

Um hidrocarboneto saturado, cujas moléculas possuem esqueletos de cadeias carbônicas fechadas em anéis, é chamado de cicloalcano

(ou hidrocarboneto olefínico) e tem fórmula geral C_nH_{2n} . Cada carbono de um cicloalcano liga-se tetraedricamente, ou aproximadamente isto, a dois outros carbonos e dois hidrogênios. A Tabela 3 apresenta as fórmulas estruturais regulares e simplificadas dos quatro primeiros cicloalcanos. Observe que, à semelhança do que ocorre com os alcanos, os nomes indicam o número de átomos de carbono de cada molécula, adicionado apenas do prefixo ciclo, que indica a estrutura cíclica do composto carbônico.

Tabela 3. Alguns Hidrocarbonetos Olefínicos ou Cicloalcanos

Fórmula molecular	Fórmula estrutural	Fórmula estrutural simplificada	Nome IUPAC
C_3H_6			Ciclopropano
C_4H_8			Ciclobutano
C_5H_{10}			Ciclopentano
C_6H_{12}			Ciclohexano

Esta série está ausente do óleo cru ou sua concentração é muito baixa. Os processos de craqueamento, entretanto, produzem grandes quantidades de olefinas. As olefinas possuem propriedades antidetonantes melhores que as parafinas normais, mas têm propriedades inferiores às parafinas muito ramificadas e às dos aromáticos. A utilidade das olefinas nas misturas é pequena em função de sua reatividade química, pois podem polimerizar-se ou oxidar-se ao serem armazenadas. As olefinas, entretanto, constituem a classe mais importante dos derivados químicos do petróleo,

útil na fabricação de outros produtos, através de diferentes processamentos e/ou conversões. Nas gasolinas craqueadas e nos produtos residuais, são encontrados muitos dos membros superiores dessa série.

2.4.4 Propriedades dos Hidrocarbonetos Saturados

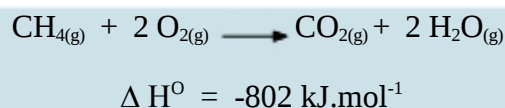
Os alcanos e cicloalcanos são compostos não-polares usados como solventes para outras substâncias não polares, como matéria-prima na indústria para a síntese de outros compostos orgânicos, e como combustíveis. São, geralmente, menos densos do que a água e apresentam pontos de fusão e de ebulição que tendem a aumentar com o peso molecular (Tabela 1). Isômeros constituídos de moléculas mais compactas (com forças de London mais fracas) em geral se fundem e fervem a temperaturas mais baixas do que os isômeros de cadeias mais extensas.

À temperatura ambiente, os alcanos frequentemente não reagem com ácidos, bases, agentes oxidantes ou redutores. Os alcanos, entretanto, reagem com agentes oxidantes poderosos, como o O_2 (em altas temperaturas, na combustão), F_2 e Cl_2 . Os cicloalcanos são igualmente não reativos, com exceção do ciclopropano (C_3H_6) e o ciclobutano (C_4H_8), que tendem a sofrer reações em que a cadeia carbônica é aberta.

Os hidrocarbonetos saturados são encontrados no gás natural e no petróleo. O gás natural é composto, principalmente, de metano, mas contém algum etano e ainda outros hidrocarbonetos de baixa temperatura de ebulição. O metano é produzido pela decomposição de animais e plantas nos pântanos e por isso foi chamado de gás do pântano. Forma-se, também, na decomposição do lixo caseiro e resíduos das fazendas; atualmente, tecnologias estão sendo desenvolvidas para a exploração destas fontes potenciais de combustíveis valiosos.

2.4.5 Reações dos Hidrocarbonetos Saturados

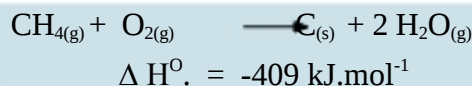
Os hidrocarbonetos saturados são, geralmente, muito pouco reativos. Queimam quando em excesso de ar ou em oxigênio, produzindo água e dióxido de carbono:



Limitando-se a quantidade de oxigênio, forma-se o monóxido de carbono e menos calor:



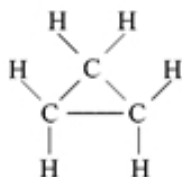
Utilizando-se ainda menos oxigênio, há a formação de carbono, sob a forma de fuligem ou negro de fumo:



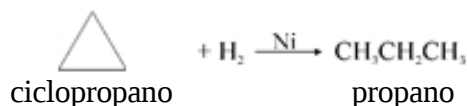
Os alcanos e cicloalcanos reagem com os halogênios, produzindo misturas de vários hidrocarbonetos halogenados. Por exemplo, o metano reage com o cloro gasoso, a temperaturas elevadas ou em presença de luz, formando os seguintes compostos: CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 e CCl_4 .

Os cicloalcanos sofrem certas reações de abertura do anel.

Um exemplo é a hidrogenação catalítica do ciclopropano em presença de níquel. Representando a molécula do ciclopropano



por , esta reação pode ser mostrada como:

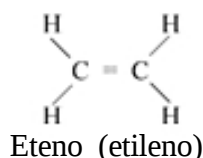


2.5 Hidrocarbonetos insaturados

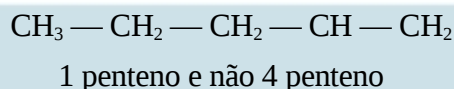
Hidrocarbonetos insaturados são aqueles cujas moléculas possuem uma ou mais ligações múltiplas. Incluem os alcenos e alcinos.

2.5.1 Os Alcenos

São hidrocarbonetos que possuem ligação dupla carbono-carbono e, de maneira idêntica aos cicloalcanos, apresentam a fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. O alceno mais simples é o eteno (nomenclatura IUPAC), chamado também de

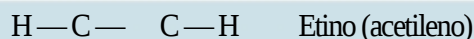


A dupla ligação carbono-carbono, em todos os alcenos, é semelhante àquela do eteno. Os alcenos são denominados tomando-se o nome do alcano correspondente e substituindo-se o sufixo ano por eno e, quando necessário, empregando-se um número para localizar o "início" da dupla ligação. Os carbonos são numerados de modo tal que esse número seja o menor possível. Exemplo:



2.5.2 Os Alcinos

Hidrocarbonetos com uma tripla ligação em suas moléculas são chamados de alcinos e possuem fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. O alcino mais simples é o etino (nomenclatura IUPAC), comumente denominado de acetileno

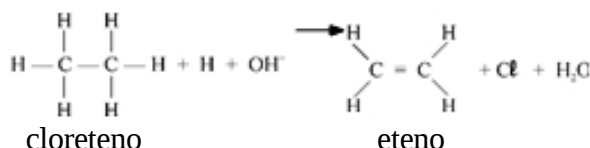


A Tabela 4 apresenta os nomes e as estruturas de alguns alcinos. Os alcinos são denominados da mesma maneira que os alcenos, apenas empregando-se o sufixo ino em vez de eno, de acordo com a IUPAC.

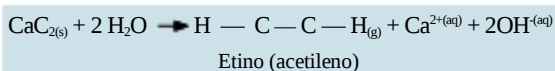
2.5.3 Propriedades dos Hidrocarbonetos Insaturados

Os alcenos e alcinos são compostos não-polares ou levemente polares que, semelhante aos alcanos, apresentam temperaturas de fusão e ebulição que aumentam com a massa molar. Estes compostos, entretanto, diferentemente dos alcanos, são bastante reativos quimicamente.

Não existem fontes naturais importantes de hidrocarbonetos insaturados. Os alcenos são obtidos industrialmente como produtos de refinação do petróleo. Os alcenos podem ser sintetizados por meio de reações de eliminação em que dois átomos ou grupos, em carbonos adjacentes de uma cadeia saturada, são removidos simultaneamente, deixando uma dupla ligação. Assim, cloreto de eteno, quando aquecido com uma solução de hidróxido de potássio em etanol, reage formando o eteno (etilenos).

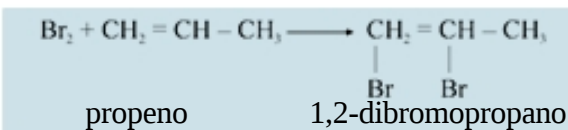


Etino (acetileno) pode ser preparado pela adição de água ao carbeto de cálcio.

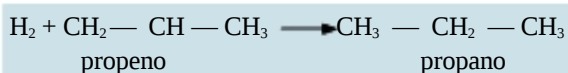


2.5.4 Reações dos Hidrocarbonetos Insaturados

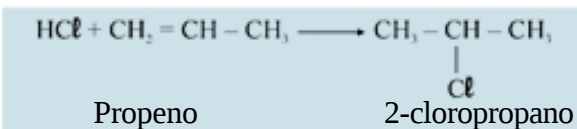
Um alceno, em geral, deve sua reatividade à presença de sua ligação π . Um eletrófilo, um átomo ou grupo de átomos ávido por elétrons, pode romper esta ligação π . Assim, bromo, por exemplo, reage com o propeno formando 1,2-dibromopropano, conforme reação abaixo:



Esta reação é chamada de adição. Diz-se que o bromo adiciona-se à dupla ligação. A adição do hidrogênio a um alceno fornece um alceno.



Ácidos de halogênios, como o ácido clorídrico, também adicionam-se às duplas ligações, por exemplo:



2.6 Compostos de cadeia fechada

2.6.1 Série Naftênica, C_nH_{2n}

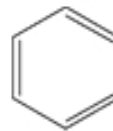
Esta série, cuja fórmula coincide com a das olefinas, tem seus membros completamente saturados. É a segunda série mais abundante, na maior parte dos crus. Seus membros são o metilciclopentano (0,95%, 1,3% e 0,5%), cicloexano (0,78%, 0,66% e 0,64%), dimetilciclopentanos (1,75%, 2,0% e 1,0%) e metilcicloexano (1,8%, 2,4% e 2,0%), nos óleos crus de Ponca, Oklahoma, do Texas Oriental e de Bradford, Oklahoma. Estes naftenos predominam na maioria dos gasóleos e dos óleos lubrificantes de todos os tipos de petróleo. Também estão presentes nos produtos residuais.

2.6.2 Série Aromática ou benzênica

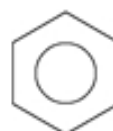
Os hidrocarbonetos aromáticos constituem um tipo especial de hidrocarbonetos insaturados. O exemplo mais conhecido de um hidrocarboneto aromático é o benzeno.

O benzeno - C_6H_6 - é uma molécula cíclica que, de acordo com a teoria da ligação pela valência, é descrita como um híbrido de ressonância.

A fórmula estrutural do benzeno é, algumas vezes, abreviada como:

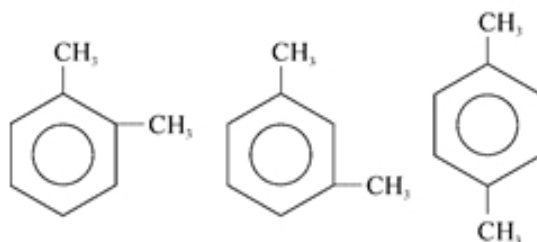


Ou, ainda, pode ser apresentada conforme estrutura abaixo.

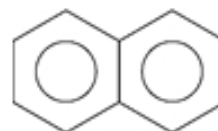


O hexágono representa a cadeia sigma da molécula, e o círculo, os elétrons deslocalizados π . Todos os hidrocarbonetos aromáticos mais simples contêm o anel benzênico como parte de sua estrutura molecular.

Os hidrogênios, em uma molécula de benzeno podem ser substituídos por grupos alquila, dando origem ao metilbenzeno ou tolueno. Há, também, a possibilidade da adição de dois grupos alquila, originando três compostos, conforme segue:



Outro tipo de hidrocarboneto aromático possui anéis benzênicos condensados. O exemplo mais simples de tais compostos é o naftaleno (antitranças)



Misturas de hidrocarbonetos aromáticos podem ser obtidas do alcatrão da hulha separadas por destilação fracionada. Atualmente, a maior parte do benzeno, tolueno e xileno é obtida quimicamente a partir dos alcanos do petróleo.

O hexano é aquecido a 400°C , com platina como catalisador, produzindo o benzeno. Este é um processo que, na indústria de refino, recebe a denominação de reforma catalítica.

As quantidades de aromáticos presentes na maioria dos petróleos é pequena. Na maioria das vezes, eles são obtidos no processamento químico e, como as olefinas, têm boa qualidade antidetonante.

Os petróleos crus caracterizam-se pela variabilidade de composição e devem ser caracterizados antes da refinação. No decorrer dos anos, consolidou-se a divisão dos crus em três “bases”:

1. Base Parafínica: são óleos constituídos principalmente por compostos de cadeia aberta, que fornecem, por destilação, a gasolina de baixa octanagem e óleos lubrificantes de excelente qualidade, porém cerosos.
2. Intermediária: são os crus que contêm grande quantidade de compostos parafínicos e naftênicos e fornecem gasolinas de tipo médio e óleos lubrificantes. Nesse óleos, encontram-se ceras e asfalto.
3. Base Naftênica: esses crus contêm elevada porcentagem de compostos cíclicos (naftênicos) e fornecem gasolina de octanagem relativamente elevada. As frações de óleos lubrificantes devem ser refinadas a solventes. O asfalto está presente.

Os produtos do petróleo foram, há muito, divididas em frações comercializáveis obtidas pelo fracionamento nas operações de refino. É uma divisão pelas faixas de ebulição. Na verdade, a separação natural que ocorre quando o petróleo deixa as jazidas, em gás natural e cru, está baseada no mesmo princípio. As frações da refinaria podem ser classificadas, esquematicamente, da seguinte forma:

Gasolina natural e gás natural

GLP

Destilados leves

Gasolinas automotivas, naftas, combustível de jato, querosene e óleos combustíveis leves.

Destilados médios

Óleos combustíveis médios, óleo diesel e gasóleo.

Destilados pesados

Óleos minerais pesados, óleo de flotação pesado, ceras, óleos lubrificantes.

Resíduos

Óleos lubrificantes, óleos combustíveis, petrolato, óleos impermeabilizantes, asfaltos e coque.

Gás natural - ocorre em acumulações subterrâneas, em reservatórios porosos, com ou sem petróleo. É composto, principalmente, de hidrocarbonetos da série parafínica, do metano ao pentano, dióxido de carbono, nitrogênio e, às vezes, hélio, quando aparecem os hidrocarbonetos insaturados. Os produtos mais importantes obtidos do gás natural são o combustível, gasolina natural, o GLP, o negro de fumo, o hélio, o hidrogênio e derivados petroquímicos.

Líquidos do gás natural - A gasolina extraída do gás natural é diferenciada da gasolina de destilação pelo qualitativo natural ou leve. A gasolina recuperada do gás natural é bastante volátil, apropriada para misturas nos combustíveis automotivos. As usinas de gasolina natural estão produzindo, por isomerização, grandes quantidades de isobutano e isopentano puros para alquilação com olefinas leves, como buteno, para o fornecimento de gasolina alquilada.

Gases de craqueamento ou refinaria - o gás natural não tem hidrocarbonetos insaturados e hidrogênio; estes compostos estão presentes, contudo, nos gases de craqueamento das refinarias. Em virtude das grandes quantidades de hidrocarbonetos insaturados, e, portanto, quimicamente reativos produzidos nos processos de craqueamento, a indústria do petróleo está desenvolvendo uma linha de síntese. Os hidrocarbonetos olefínicos destes gases craqueados são usados para a fabricação de gasolina polimerizada ou alquilada, de anticongelantes, de derivados petroquímicos, de explosivos, de solventes, de artigos medicinais, de fumigantes, resinas, borrachas sintéticas e muitos outros produtos. Quando o teor de olefinas não é suficiente, elas são fabricadas pela desidrogenação das parafinas.

Gases liquefeitos de petróleo (GLP) - os hidrocarbonetos leves, como o propano e o butano, que são produzidos como subprodutos da gasolina natural, com ampla utilização como gás de petróleo “engarrafado”, para uso doméstico e para aquecimento e como gás de cidade; também são usados como combustível, em casos especiais (tratores de fazendas e outros, caminhões, ônibus). Uma quantidade crescente está sendo usada na fabricação de produtos petroquímicos. Parte do gás é usada como fonte de energia para transporte. O GLP

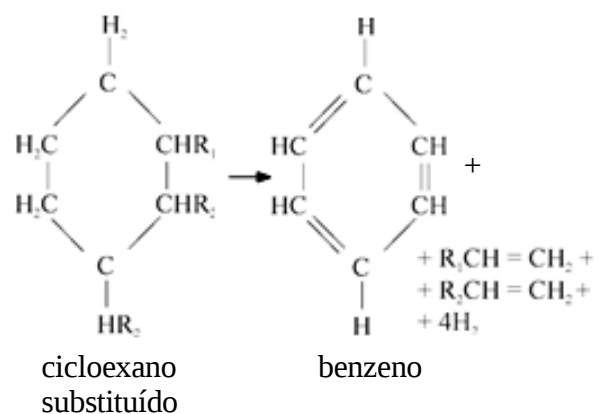
é competitivo com muitos tipos de combustíveis em uso atualmente. O gás engarrafado é usado em muitas áreas rurais - afastadas dos dutos distribuidores de gás - para cozinha, iluminação, aquecimento de água e refrigeração.

Produtos de refinação

Precusores petroquímicos - São substâncias convertidas a partir do gás natural, do gás de craqueamento, do GLP e de frações de cadeia fechada. Para distinguir e acentuar a importância crescente do acetileno, das olefinas e dos aromáticos na obtenção dos petroquímicos, estes compostos estão sendo designados como “precusores” dos intermediários que levam aos produtos acabados e comercializados. Estes precusores ou são convertidos quimicamente, a partir de materiais do petróleo natural bruto, ou são isolados de frações de craqueamento. Os principais precusores são: acetileno, eteno, propeno, buteno, benzeno, tolueno, xileno e naftaleno.

As fontes de petróleo e de carvão dos precusores aromáticos das substâncias petroquímicas aparecem na Figura 3, juntamente com as suas respectivas relações (Figura 4). A produção a partir do petróleo está aumentando rapidamente. As reações típicas para a conversão de cargas apropriadas a benzeno são:

Desidrogenação



Aromatização

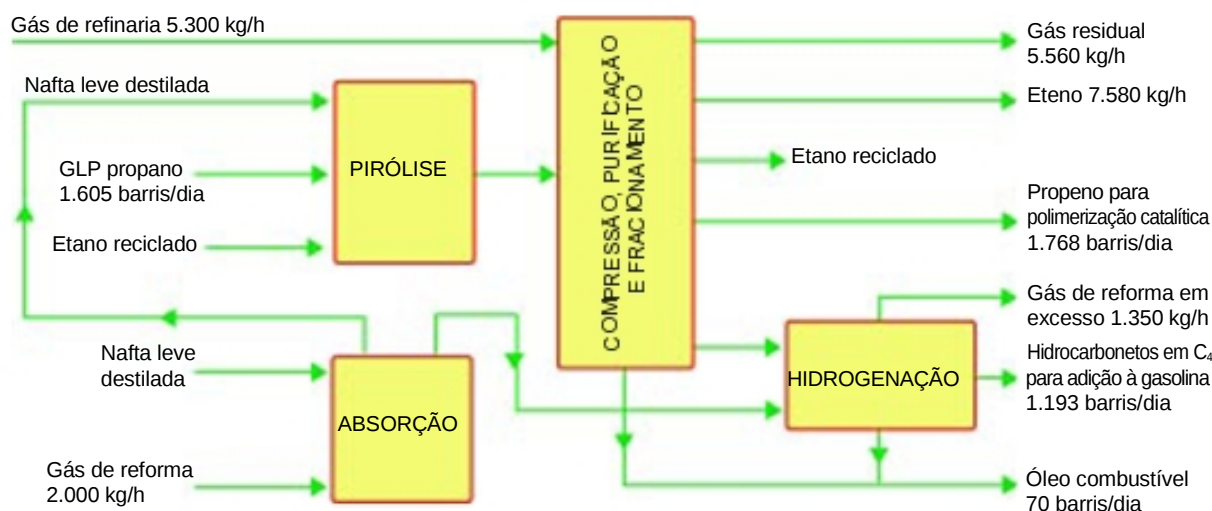
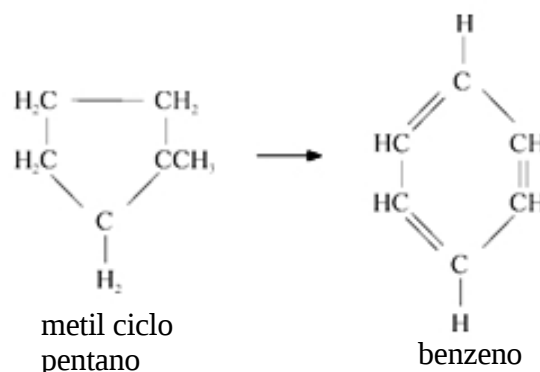


Figura 3 - Fluxograma da produção do eteno e do propeno a partir do gás de refinaria.⁽⁵⁾

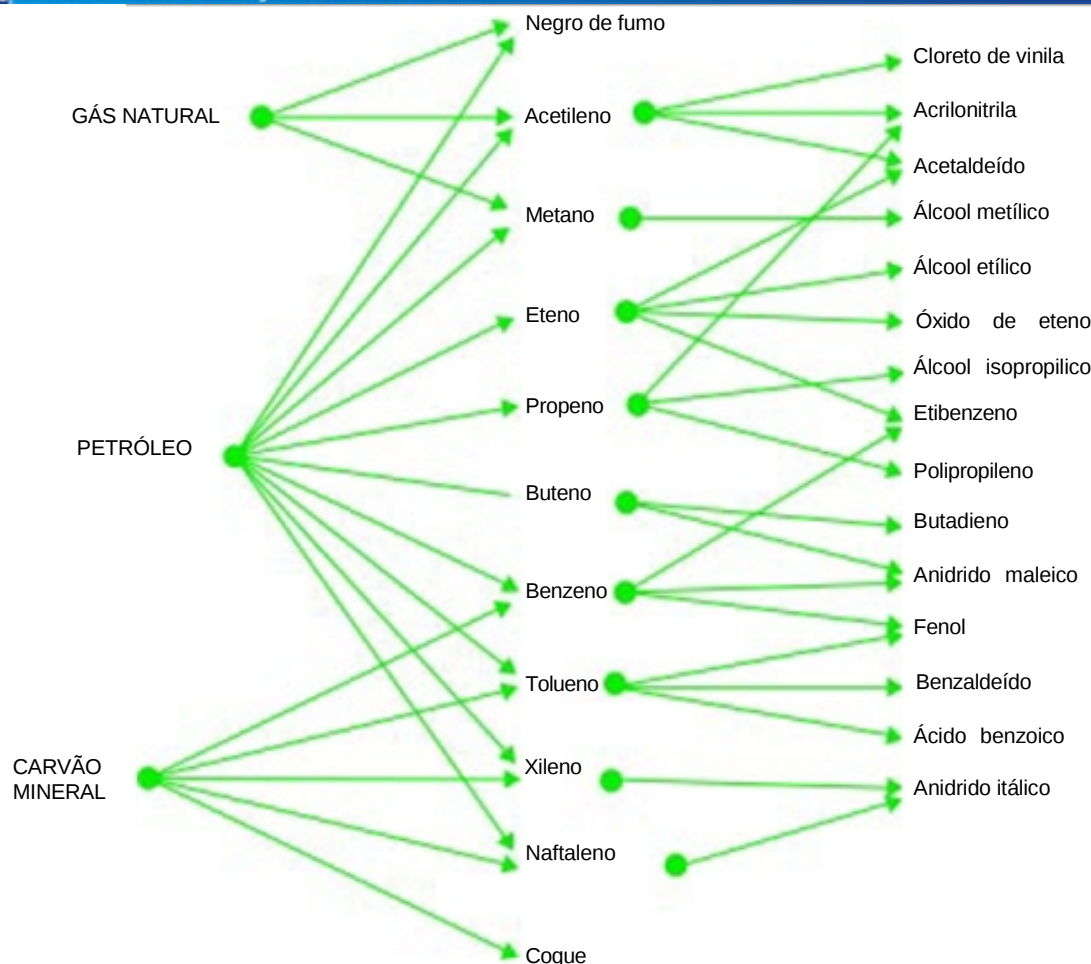
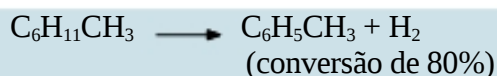


Figura 4 - Relações entre os precursores do gás natural, das frações de petróleo e do carvão.⁽⁵⁾

O tolueno, há muito, é feito de matérias-primas petrolíferas, existindo em quantidades recuperáveis em certos tipos de óleo. A maior parte, no entanto, é feita pela desidrogenação da nafta como mostra a seguinte reação típica:

Desidrogenação:



Qualquer tolueno em excesso é desmetilado a benzeno ou usado para elevar o número de octanas da gasolina.

O naftaleno com o benzeno foi feito pela desalquilação catalítica de uma corrente pesada de reforma a 1200°F psi (649°C), com um catalisador de Cr_2O_3 e Al_2C_3 , durante um tempo de exposição de 10 s. O naftaleno é mais puro que o produto corrente proveniente do alcatrão da hulha.

Destilados leves⁽⁵⁾ - Compreendem as naftas e óleos refinados, a gasolina de aviação, a gasolina de automóveis, os solventes do petróleo e o querosene para jatos. A gasolina encabeça a lista como o mais importante entre os produtos do petróleo. Com o advento

dos motores com alta taxa de compressão, tornou-se comum a tendência de o combustível detonar violentamente (bater pino) (o que se deve, segundo se pensa, à auto-ignição de parte da carga comprimida na frente da chama). O número de octanas é igual à percentagem de isooctana (2,2,4-trimetilpentano) numa mistura com heptano normal, que, como amostra de combustível, tem as mesmas características de detonação que a gasolina em questão. A gasolina de aviação, com um número de octana igual a 100 ou maior, é composta por um terço de derivados alquilados do isobutano de olefinas gasosas, misturado com gasolina cataliticamente craqueada e destilados apropriados do óleo cru.

O termo nafta refere-se a qualquer produto leve tendo propriedades entre as da gasolina e as do querosene. As naftas são usadas extensamente como solventes industriais de tintas, em lavagem a seco, e como matéria-prima para o eteno. Nos aviões a jato, usa-se mais querosene que toda a gasolina de aviação usada em outras aeronaves. O querosene também é usado como combustível e como iluminante. Os óleos leves combustíveis são empregados em fornalhas domésticas.

Aditivos dos produtos do petróleo⁽⁵⁾ - As “diminutas” quantidades de produtos aditivos são de grande valor na melhoria do desempenho dos produtos de petróleo em geral, quando acrescentadas a gasolinas, aos destilados, aos óleos combustíveis, aos óleos lubrificantes e aos fluidos de freio.

A gasolina sem chumbo deve ter maior teor de componentes de alta octanagem e exige maior reforma. Os aditivos organofosforados, como os fosfodiossidos e o fosfato de tricresila, são modificadores de depósitos na câmara de combustão e são aduzidos à maior parte das gasolinas extracomercializadas.

Os antioxidantes (derivados do fenol, como 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol) estabilizam as diolefinas da gasolina e reduzem a formação de gomas. Os aditivos antiafogamento aumentam de volume com o tempo frio e são, muitas vezes, agentes crioscópicos, como o álcool isopropílico. Entre os inibidores de corrosão, estão os sulfonatos de amônio.

Nos óleos diesel, é necessária, frequentemente, a presença de aditivos para aumentar o número de cetanas; usam-se nitratos de alquila.

Os aditivos dos óleos lubrificantes são dialquilditiofosfatos de zinco, obtidos pela reação do pentassulfeto de fósforo com álcoois e fenóis, seguida pela neutralização com óxido de zinco; inibem a corrosão e a oxidação e ajudam a formação de um verniz, ou película, nos motores de combustão interna.

Destilados intermediários⁽⁵⁾ - Incluem o gasóleo, o óleo de fôrnilha pesado (doméstico), o óleo de craqueamento, o óleo diesel combustível, o óleo de absorção e destilados craqueados e reformados, para a obtenção de gasolina de qualidade adequada.

Muitas vezes, misturam-se os destilados com alcatrão pesado para reduzir a viscosidade do alcatrão, de modo que este possa ser comercializado como óleo combustível.

Algumas naftas pesadas especiais são usadas para reduzir a viscosidade do asfalto, de modo que ele possa ser facilmente aplicado como óleo para revestimento de estradas; o material é conhecido como asfalto diluído. Antigamente, o gasóleo era pirolisado para enriquecer o gás artificial; hoje a maior parte é usada como combustível ou craqueada em gasolina. O diesel combustível é um tipo especial de gasóleo, que se tornou um material importante nos últimos anos. A viscosidade apropriada do diesel combustível é essencial

e deve estar entre limites rígidos. Os destilados também podem ser usados como veículos para inseticidas.

Destilados pesados⁽⁵⁾ - Fornecem os óleos lubrificantes (que também são provenientes dos resíduos), os óleos pesados para diversos empregos e as parafinas. Os destilados pesados são também hidrocraqueados a combustíveis mais leves e a gasolina. A Society of Automotive Engineers (SAE) teve grande papel na classificação dos óleos, mediante a introdução de um sistema numérico baseado na viscosidade e na modificação da viscosidade com a temperatura (índice de viscosidade). Os ensaios que envolvem a determinação do ponto de fulgor, da viscosidade, do ponto de fluidez, da emulsionabilidade e da resistência à formação de lamas são importantes para a determinação do emprego que deve ter o óleo. No melhoramento dos lubrificantes, a extração por solvente e o tratamento químico são, há muito, operações importantes. O desempenho da maior parte dos lubrificantes é melhorado pelo uso de aditivos como antioxidantes, detergentes, agentes para pressão muito alta, compostos antiespumantes, melhoradores do índice de viscosidade e agentes antiarranhantes. A parafina refinada é amplamente utilizada na indústria, especialmente no tratamento do papel. A refinação pode ser feita pela separação em diversas frações com intervalo estreito de fusão, por transpiração e por cristalizações progressivas. A parafina refinada é polida por um tratamento a ácido (sulfúrico) e percolação através de um adsorvente, por exemplo, de uma argila, como a atapulgita.

Os resíduos incluem o asfalto, o óleo combustível residual, o coque e o petrolato. São co-produtos ou resíduos, do processo normal de refinação. O coque de petróleo é usado comercialmente para a fabricação de eletrodos, na fabricação do carvão de cálcio, em tintas e na indústria de cerâmica.

O asfalto é de grande importância, sendo usado como material de pavimentação ou como material para telhados, em estruturas à prova de água. As propriedades do asfalto podem ser marcadamente alteradas pelo aquecimento a alta temperatura e pela oxidação provocada pela sopragem de ar. O material resultante, o asfalto oxidado, é mais viscoso e menos resiliente que o asfalto ordinário e amplamente usado em telhados como massa ligante. O asfalto muito duro é um tanto usado como aglutinante de briquetes.

As graxas, que constituem um grande grupo de materiais diferentes, classificam-se em três divisões:

1. Misturas de óleo mineral e de lubrificantes sólidos;
2. Misturas homogêneas de ceras, gorduras, óleos resinosos e piches;
3. Óleos minerais espessados a sabões.

Produtos petroquímicos - São derivados dos produtos do petróleo e do gás natural, em quantidades crescentes. São exemplos o amoníaco, o negro de fumo, o butadieno e o estireno, e mais diversos milhares de substâncias químicas, inorgânicas e orgânicas de valor crescente.

Refinação⁽⁵⁾

A refinação dos produtos do petróleo e dos produtos petroquímicos envolve dois ramos principais, as modificações físicas, ou operações de separação, e as modificações químicas, ou conversões.

A princípio, a refinação envolvia a separação por destilação, que, por sua vez, compreende as operações unitárias de escoamento de fluidos, de transferência de calor e de destilação. Estas separações puramente físicas foram, desde muito cedo, suplementadas pelas conversões químicas no refino dos produtos de petróleo. Na pirolisação dos produtos do petróleo, no processo conhecido industrialmente como craqueamento, as moléculas longas são quebradas em moléculas mais curtas, convenientes para a nafta. Embora o craqueamento, térmico ou catalítico, ainda seja a modificação química mais importante usada na indústria do petróleo, outras conversões químicas têm sido usadas em grande escala nos últimos anos, para atender à demanda de melhor gasolina e de álcool, de acetona e de diversas outras substâncias derivadas do petróleo. Entre elas podemos citar a alquilação, a isomerização, a polimerização, a hidrogenação, a reforma catalítica e a desidrogenação.

Operação de separação - Uma refinaria consiste em uma ou mais unidades, unidade de destilação, que compreende: um forno, um calefator de óleo, uma torre de fracionamento, retificadores a vapor, equipamento de troca térmica, resfriadores e condensadores; tanques de acúmulo na unidade; agitadores descontínuos ou unidades a tanque fechado de operação contínua, para tratar os produtos e remover compostos nocivos de enxofre e atribuir

aos produtos uma cor aceitável; filtros, tanques de homogeneização e mistura da carga; sistema de dutos para recepção do óleo cru; bombas para transferência dos óleos e para carga e embarque dos produtos; tanques de estocagem do suprimento de óleo e dos produtos acabados; sistema de recuperação de vapor e diversos auxiliares. Deve-se incluir, também, uma usina para geração de vapor, e, possivelmente, de luz e eletricidade.

A separação do refino pode ser subdividida em operações unitárias usuais:

Destilação. Esta se classifica entre as mais importantes das operações unitárias. Nesta operação, a separação baseia-se na volatilidade, e a corrente de processo pode ser separada, mediante a destilação, num componente mais volátil, "mais leve", e num outro menos volátil, "mais pesado". As operações mais antigas de destilação descontínua foram quase inteiramente superadas pelas de destilação contínua. Os sistemas usados compreendem o aquecimento do óleo, mediante seu bombeamento através de tubos colocados num forno, seguido pela vaporização numa coluna de fracionamento com diversas saídas laterais, que possibilitam a retirada de frações com várias faixas de ebulição, os cortes ou produtos. O resíduo do fundo da coluna pode ser sujeito à destilação a vácuo ou a vapor. A Figura 1 é uma representação esquemática de um grupo de refinação, mostrando a separação do óleo cru nas diversas frações e o tratamento subsequente de cada fração. Os vários produtos são removidos da torre de óleo cru, conforme o esquema. As frações de querosene e nafta contêm pequenas frações de gasolina imperfeitamente destilada, de volatilidade mais elevada que a fração principal. A separação destas frações é feita em retificadores (pequenas colunas contendo somente alguns pratos) mediante a sopragem de vapor de água. A gasolina vaporiza-se no topo do retificador e retorna à torre de cru.

Em muitas aplicações da destilação para separar os produtos de petróleo, a diferença de volatilidade é muito baixa para ser prática e deve ser realçada pela adição de um solvente ou carreador. A variedade de destilação em que se usa um solvente de volatilidade baixa para realçar a separação é denominada destilação extrativa. Um exemplo é a separação entre butenos e butano mediante o furfural. Quando se adiciona como carreador um solvente de volatilidade alta, a operação é denominada

destilação azeotrópica. Um exemplo de destilação azeotrópica é o da produção de tolueno de elevada pureza mediante a metiletilcetona e, também, a destilação para se ter álcool anidro.

Refinação do petróleo⁽⁵⁾

Para aumentar a eficiência da destilação, usam-se bandejas de tela, ou bandejas de Linde.

A absorção é geralmente usada para separar os constituintes de elevado ponto de ebulição de outros componentes de um sistema de vapores e gases. Usualmente, o meio de absorção é um gasóleo especial. A absorção é amplamente usada na recuperação da gasolina natural no gás de poço e nos vapores dos tanques de estocagem. A absorção também leva à obtenção de hidrocarbonetos leves de muitos processos de refinação (craqueamento catalítico, hidrocrackeamento, coqueificação, etc.). O óleo solvente pode ser gasolina pesada, querosenes ou até óleos mais pesados. Os produtos absorvidos são recuperados por fracionamento ou por retificação a vapor de água.

A adsorção é um processo usado quase com o mesmo objetivo que a absorção; nos casos que mencionamos, a gasolina natural pode ser separada do gás natural por adsorção em carvão. A adsorção também é usada para remover coloração indesejável de óleos lubrificantes, geralmente, mediante o emprego de argilas ativadas.

A filtração, após o resfriamento, é o método usual de remoção de parafina dos destilados. A mistura de parafina e de óleo aderente obtida na prensa de filtragem é congelada e, depois, deixada a aquecer lentamente; o óleo é exsudado da torta, o que purifica mais ainda a parafina. A filtração a contato envolve o uso de argila, e é o método comum de purificação dos óleos; simultaneamente, faz-se o descoramento (este é um fenômeno de adsorção). São usados como solventes de desparafinação, o propano e a metiletilcetona (sigla inglesa MEK).

A cristalização é uma das mais antigas operações de separação. Mediante a cristalização, a parafina pode ser removida do óleo cru ou do óleo lubrificante, dando parafina cristalina ou microcristalina de baixo teor de óleo. A cristalização também é aplicável à separação do p-xileno de outros aromáticos em C_{10} , dando produto de alta pureza para a fabricação do ácido tereftálico.

A extração envolve a remoção de um componente de um líquido mediante a ação solvente seletiva de outro líquido. O procedimento de extração seletiva mediante solventes é

importante no refino subsequente dos óleos lubrificantes. Outro exemplo é a produção de benzeno, de tolueno e de xilenos mediante a extração de petróleo especialmente processado. É possível remover de óleos lubrificantes, com este processo, hidrocarbonetos de baixo índice de viscosidade, suspensões instáveis e alguns materiais corados. Em geral, a extração é feita em contracorrente. Existem dois problemas: obtenção de soluções em equilíbrio e separação de duas fases imiscíveis. Um exemplo, o da refinação extrativa de óleos lubrificantes com o furfural, está ilustrado na Figura 5. O furfural é especialmente eficiente na remoção de substâncias coradas, de compostos de enxofre e de moléculas que contenham oxigênio, presentes em óleos lubrificantes. A Figura 6 mostra um processo típico de refinação, a extração por solvente para um óleo lubrificante. O óleo é misturado com o solvente, ou com os solventes, numa coluna do extrator. Quando se escolhe apropriadamente o solvente, a mistura separa-se em duas camadas, uma rica no solvente contendo as impurezas dissolvidas (extrato), e a outra contendo pouco solvente e a maior parte do óleo desejado (refinado). Este é constituído, em grande parte, por compostos e ceras parafínicas. A desparafinação com propano ou com metiletilcetona é a operação seguinte da separação seletiva por solvente, na Figura 6. Algumas vezes, a desasfaltização é parte da sequência (Figura 7).

O procedimento que aparece nas Figuras 5 e 6 envolve as seguintes operações unitárias, usando-se o furfural como solvente:

Extração do lubrificante em contracorrente contínua com o furfural, em temperaturas entre 130 e 280°F (54 e 138°C), dependendo do óleo usado; operam trocadores de calor apropriados.

Separação contínua entre o refinado e o extrato.

Recuperação do solvente (furfural) por evaporação a vácuo do refinado, isto é, do óleo refinado.

Retificação mediante destilação a vapor de pequenas quantidades de solvente remanescentes no óleo refinado, obtendo-se furfural úmido ou solução aquosa de furfural.

Recuperação do solvente (furfural) no extrato por destilações atmosféricas e sob pressão, sendo a principal fração a de solvente úmido (furfural); o fracionamento deixa o resíduo do solvente seco, pronto para ser reutilizado.

Retificação a vapor de pequenas quantidades de solvente no extrato, obtendo-se solvente úmido ou solução aquosa do solvente.

Indústrias de processos químicos

Retificação final do solvente das soluções aquosas reunidas; o produto de topo é resfriado e o solvente é remetido ao fracionador.

Quando se usa o furfural como solvente, ele recircula pelo sistema no mínimo umas 15

vezes por dia, com uma perda muito pequena, inferior a 0,03%, do solvente recirculado.

Outros solventes frequentemente usados são o dióxido de enxofre líquido, o propano e o ácido cresílico, o éter dicloroetilico, o fenol e o nitrobenzeno. Os solventes são também amplamente usados na remoção de parafinas dos lubrificantes e contribuem para abaixar o ponto de fluidez. As Figuras. 5 e 8 apresentam as purificações típicas de óleos lubrificantes.

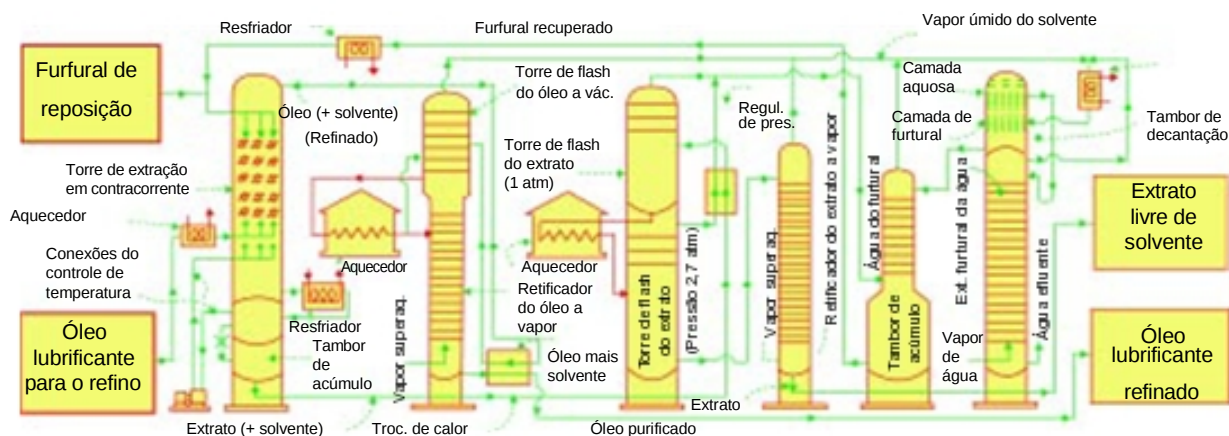
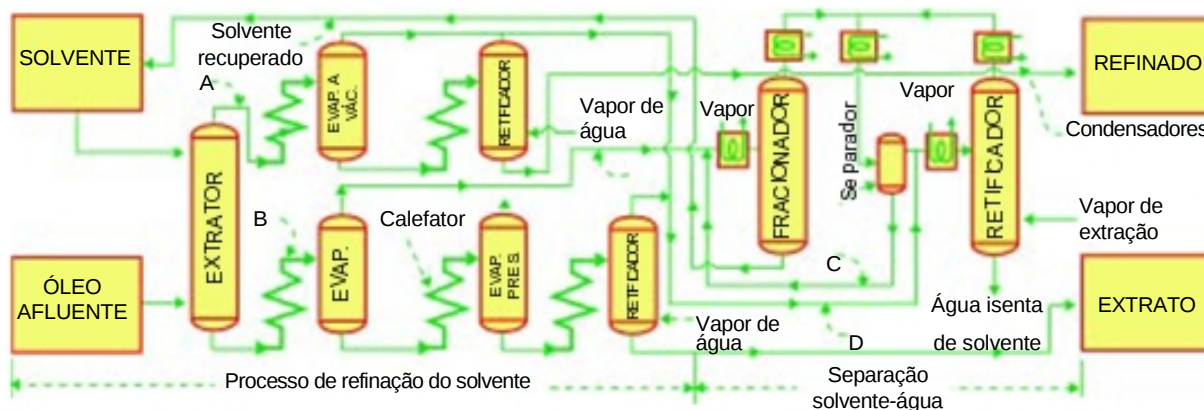


Figura 5 - Fluxograma da refinação de óleo lubrificante por extração a furfural.⁽⁵⁾



Legenda:

A = refinado e solvente.

B = extrato e água.

C = solvente saturado por água.

D = água saturada por solvente.

Figura 6 - Processo típico de refinação a solvente, empregando o furfural, com serapação entre o solvente e a água e recuperação do solvente.⁽⁵⁾

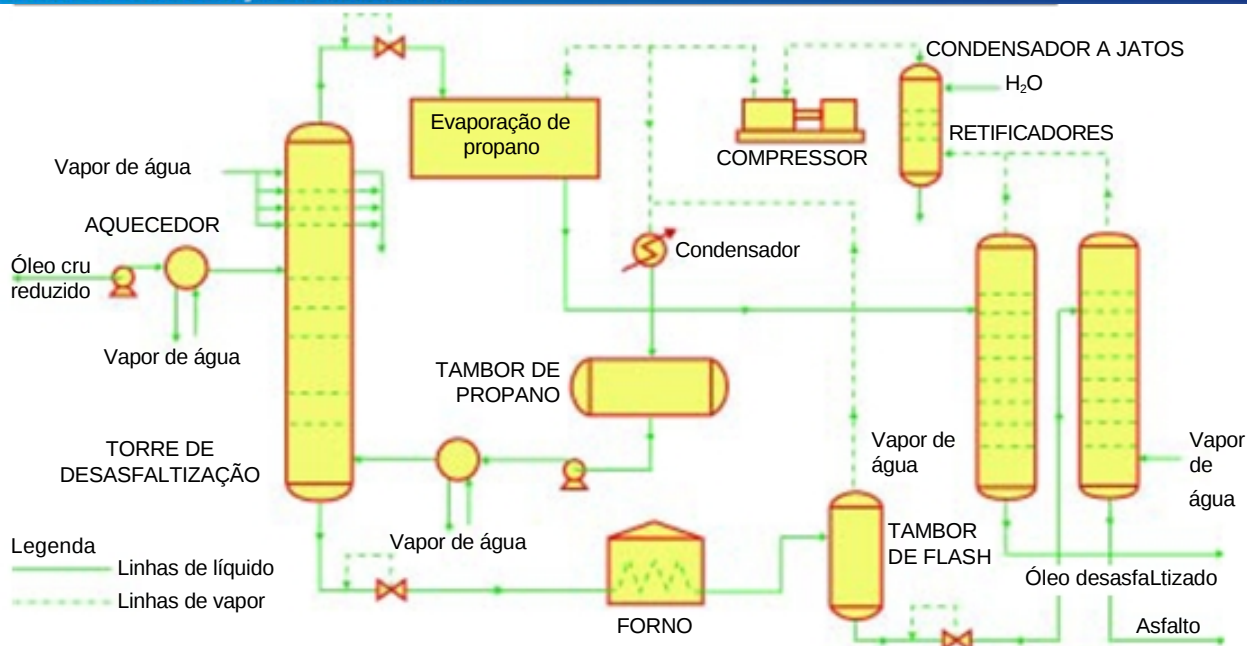


Figura 7 - Exemplo de: Fluxograma da desasfaltização do óleo lubrificante.⁽⁵⁾

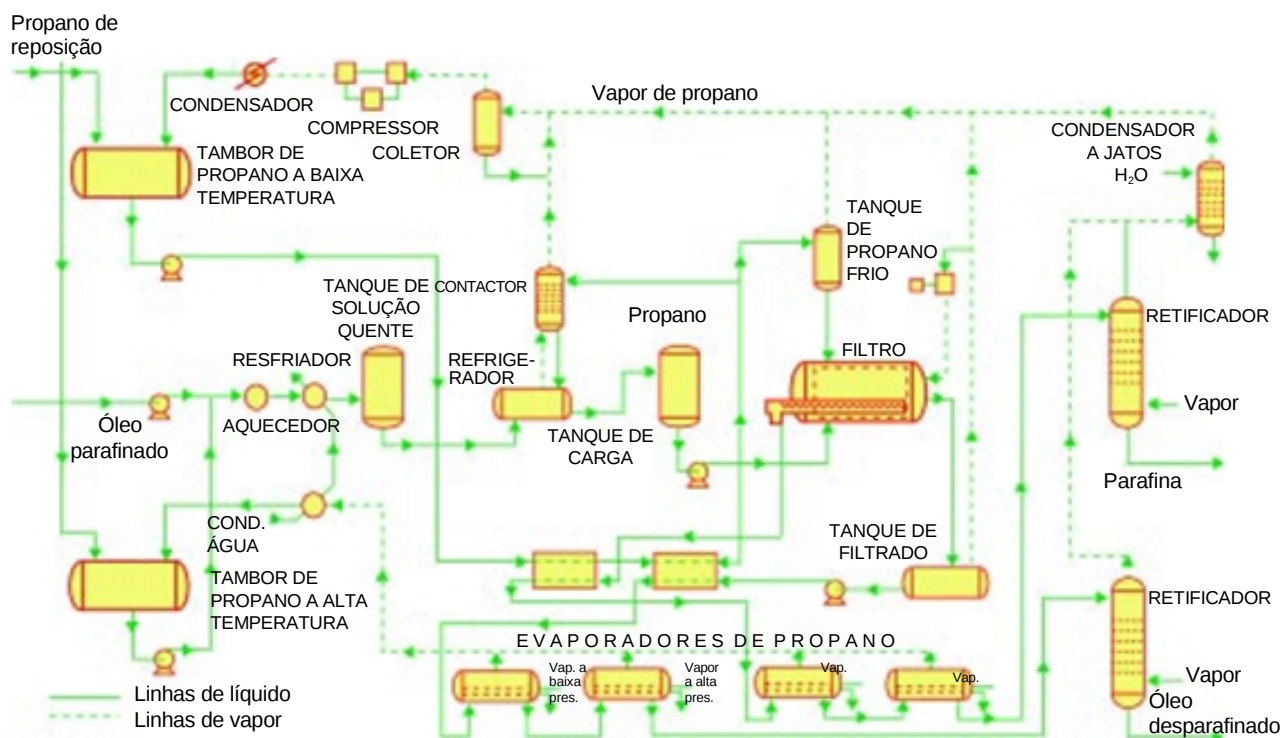


Figura 8 - Exemplo de: Desparafinação do óleo lubrificante.⁽⁵⁾

Processos de conversão

O petróleo oferece um campo tão fértil para a síntese química, não só para nafta, mas também para petroquímicos, que é difícil listar todos os processos unitários ou as conversões que podem ser aplicadas a esta matéria-prima. Atualmente, “cerca de 70% do petróleo dos Estados Unidos são sujeitos a um processamento de conversão”. É grande o volume de investigação realizado em torno destas transformações

químicas aplicadas às matérias químicas petrolíferas. Schmerling faz uma divisão em reações “na presença de catalisadores do tipo ácido” e “reações que ocorrem termicamente ou são induzidas por peróxidos”. As primeiras são explicadas por mecanismos com íon carbônico e as últimas mediante radicais livres. As seguintes são exemplos de algumas das reações básicas importantes.

1. Craqueamento ou pirólise (Figuras 9 até 15). Decomposição das grandes moléculas de hidrocarbonetos em moléculas menores, pela ação do calor ou de catalisadores. São comuns os catalisadores de zeólitos.⁽⁵⁾

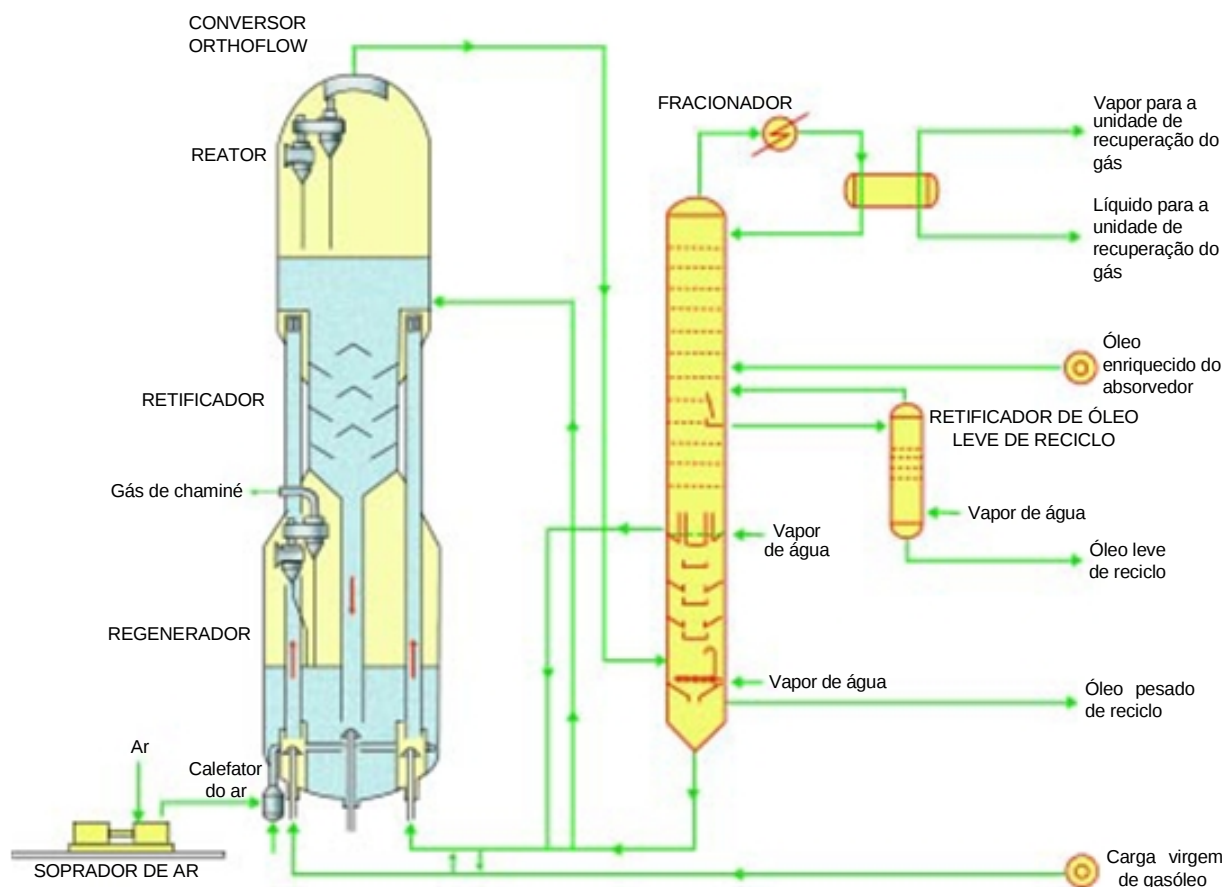
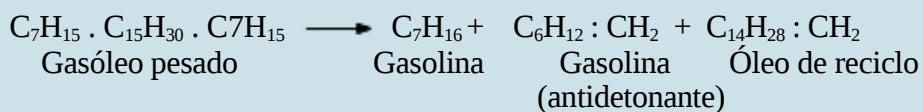


Figura 9 - Exemplo de: Conversor de craqueamento catalítico. As áreas pontilhadas representam o catalisador virgem ou regenerado.



Figura 10 -
Craqueador
catalítico fluído.⁽⁵⁾

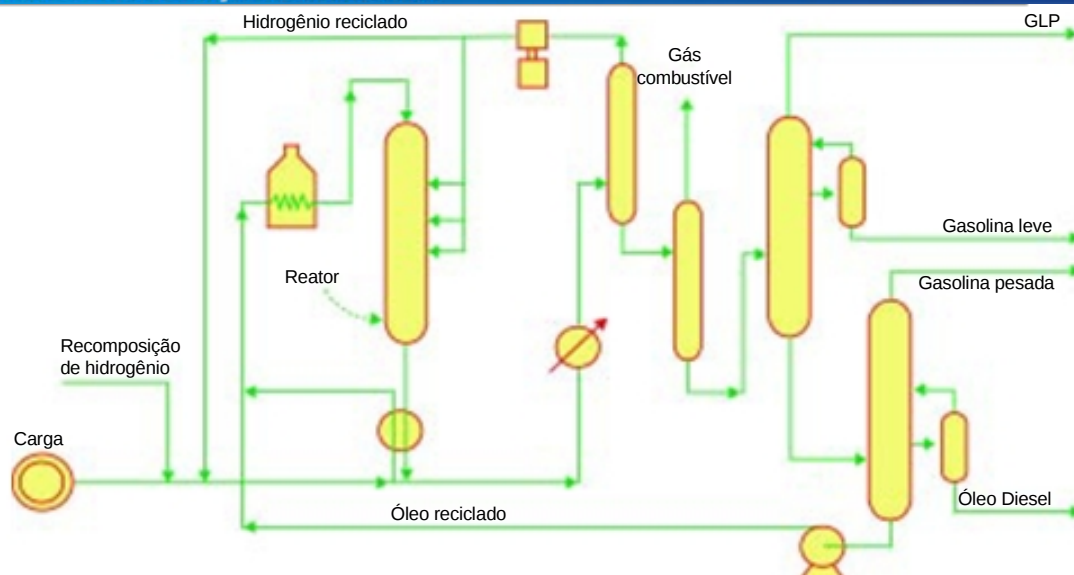


Figura 11 - Exemplo de: Fluxograma do hidrocraqueamento.

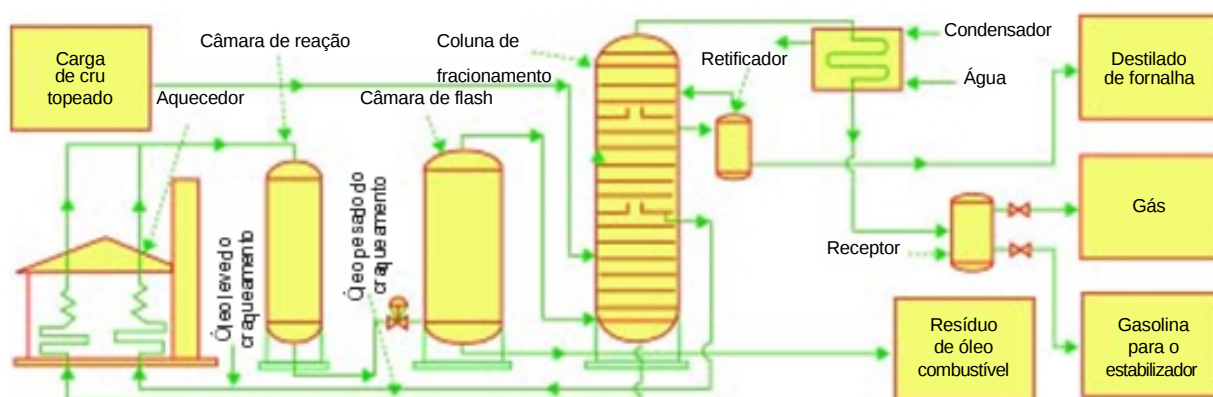


Figura 12 - Exemplo de: Unidade de craqueamento seletivo.

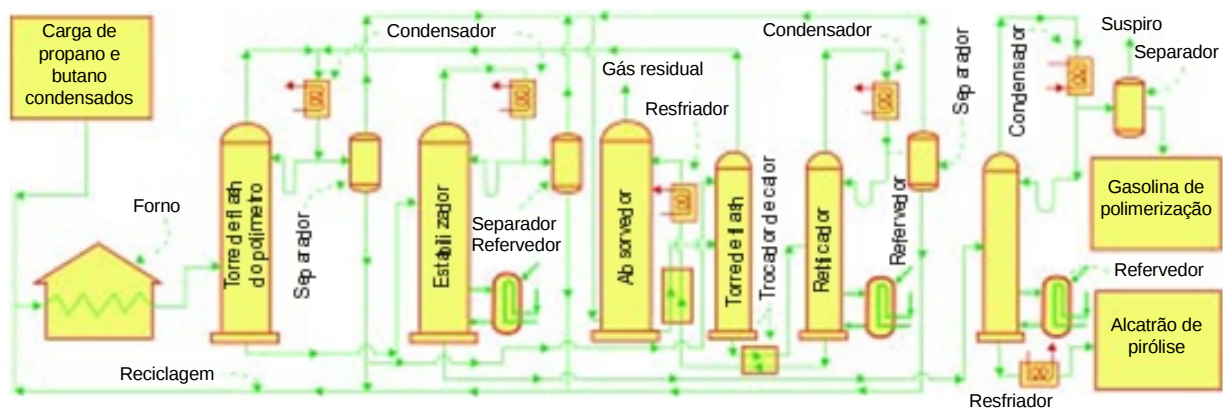


Figura 13 - Exemplo de: Fluxograma para a gasolina por polimerização

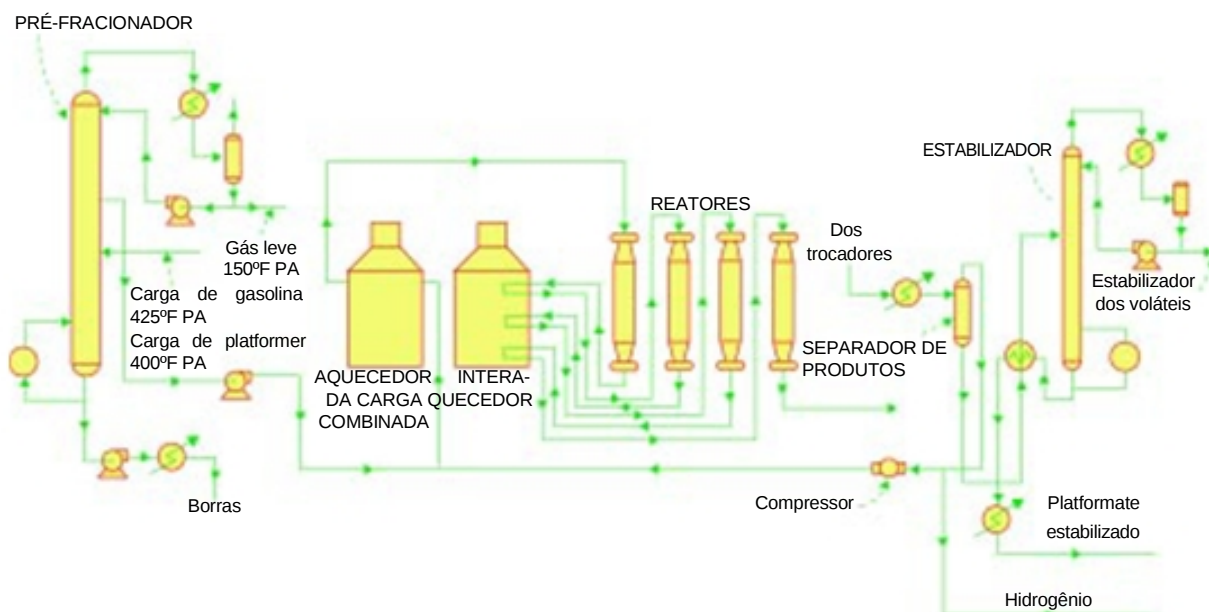


Figura 14 - Exemplo de: Fluxograma do processo platforming.

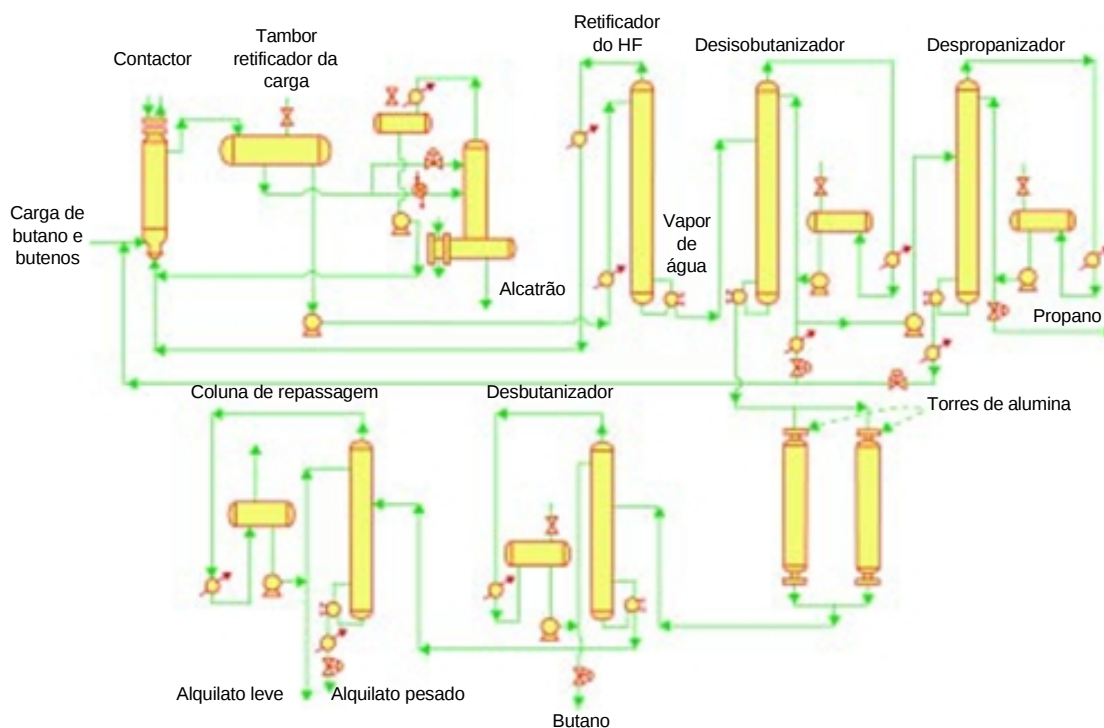
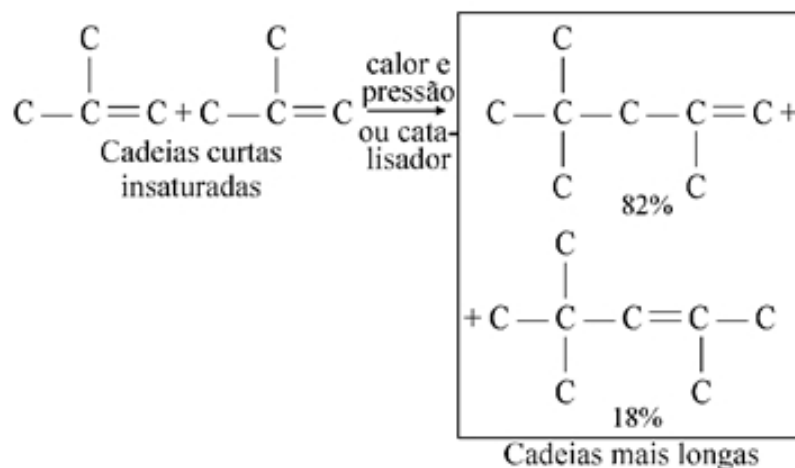


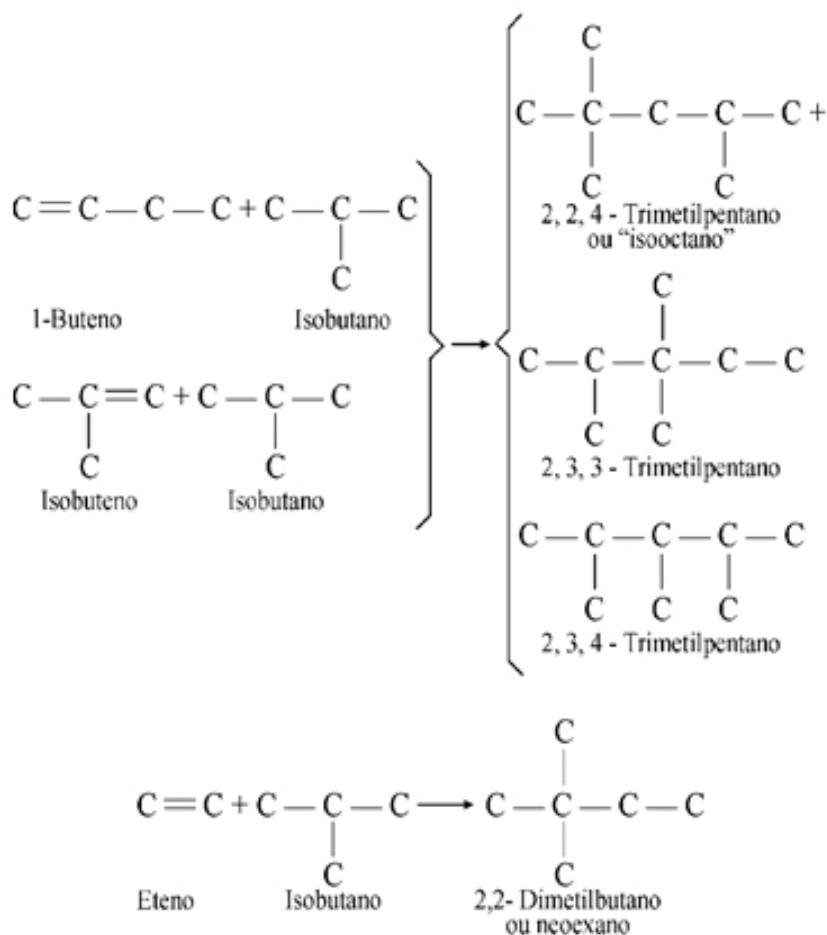
Figura 15 - Exemplo de: Fluxograma da alquilação a HF.

2. Polimerização: Reunião de moléculas análogas; reunião de olefinas leves.

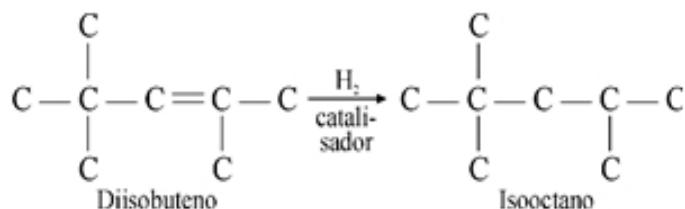


3. Alquilação: União de uma olefina com um hidrocarboneto aromático ou parafínico.

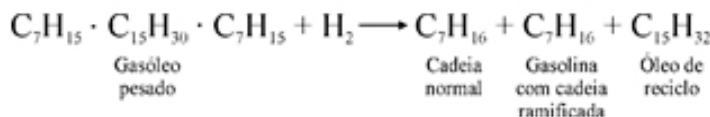
Insaturado + isossaturado $\xrightarrow{\text{catalisador}}$ cadeia ramificada saturada. Por exemplo, alquilação catalítica:



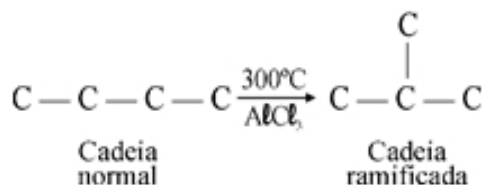
4. Hidrogenação: Adição de hidrogênio a uma olefina.



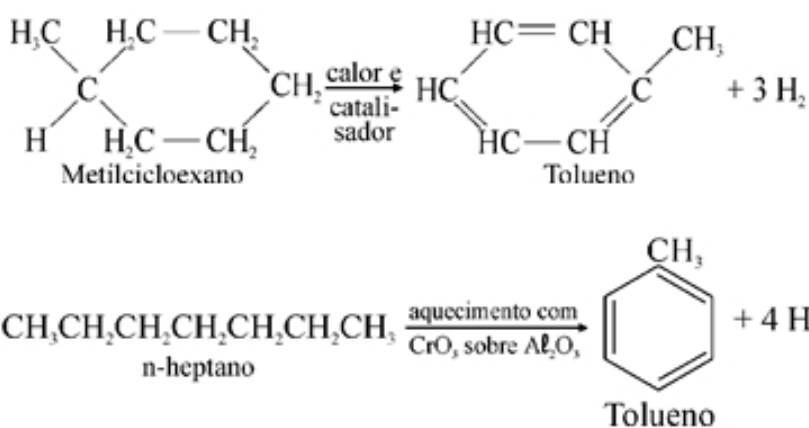
5. Hidrocrackeamento:



6. Isomerização: Alteração da disposição dos átomos numa molécula, sem modificação do número de átomos.



7. Reforma ou aromatização: Conversão de naftas visando a obter produtos de maior número de octanas. É semelhante ao craqueamento, porém são utilizadas cargas mais voláteis. Os catalisadores contêm, em geral, rênio, platina ou cromo.

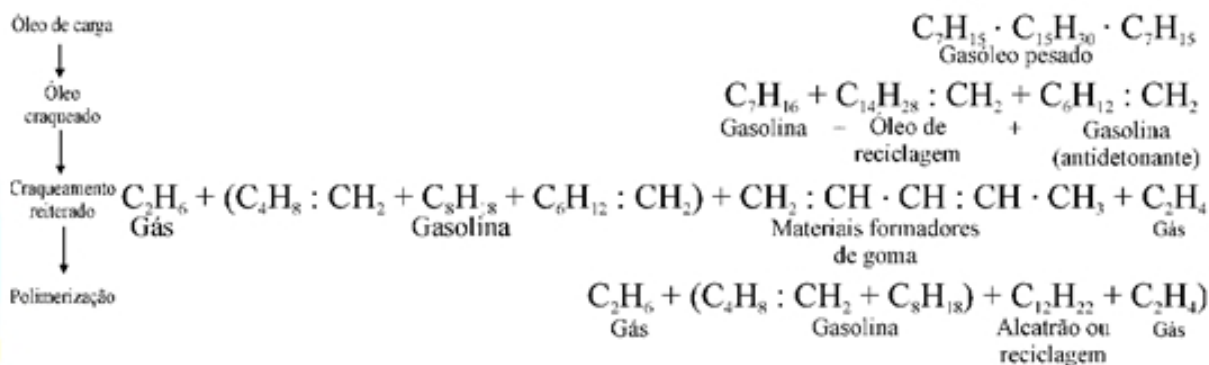


8. Esterificação e hidratação:



Craqueamento ou pirólise. O craqueamento (pirólise) é o processo de conversão de moléculas grandes em moléculas menores pela aplicação de calor e/ou de catalisadores. Formam-se sempre olefinas. Há uma polimerização significativa destas moléculas menores, e forma-se também uma certa quantidade de carvão.

As reações, resumidas por Nelson, são:



“O processo de craqueamento”, de acordo com Egloff, “é a maior força de conservação desenvolvida na indústria do óleo”. O craqueamento é de dois tipos: térmico e catalítico. Nos dias primitivos do craqueamento térmico, ou da reforma, a carga usada era o gasóleo.

O craqueamento catalítico, ou reforma, tem a vantagem de produzir gasolina de alta qualidade a partir de quase qualquer óleo cru, num equipamento sujeito a controle cuidadoso e operado a pressão baixa e, por isso, a um custo comparativamente menor.

Ver o quadro 1, que mostra os catalisadores usados na reforma. Sachanen afirma que o craqueamento catalítico tem as seguintes vantagens sobre o craqueamento térmico:

1. Craqueamento mais seletivo e menor número de produtos terminais.
2. Maior isomerização de olefinas, não só nas ligações duplas, mas também nos esqueletos de carbono.
3. Maior controle de saturação dos laços duplos.
4. Maior produção de aromáticos.
5. Menor produção de diolefinas.
6. Coque relativamente comercializável com maior economia.
7. Maior capacidade de tolerar cargas com alto teor de enxofre.

O processo catalítico a leito fluidizado emprega um catalisador sólido finamente dividido, que se obtém pela aeração de um gel de alumina-sílica em pó. Este catalisador é mantido constantemente, como se fosse um fluido, pela suspensão nos vapores reacionais ou no ar de regeneração. Para assegurar a uniformidade da suspensão em todo o sistema, é indispensável um elevado grau de turbulência. Nestas circunstâncias, o catalisador sólido escoca como um líquido e exerce uma pressão análoga. Em virtude da distribuição uniforme do catalisador e graças ao seu elevado calor específico em relação ao calor específico dos vapores reacionais, o sistema reacional pode ser mantido a uma temperatura notavelmente exata. A separação entre os gases e vapores, depois da reação e dos processos de regeneração, é realizada, em grande parte, mediante separadores ciclônicos. Pelo craqueamento, formam-se coque e alcatrão sobre o catalisador. Durante a parte de regeneração do ciclo,

queimam-se estes dois produtos com a injeção de ar. Os dois ciclos, de craqueamento e de regeneração, são contínuos.

O modelo de unidade craqueadora a catalisador fluidizado realiza a reação, separação do catalisador, a regeneração e a circulação do catalisador num único conversor (Figuras. 8 e 10). O reator fica montado sobre o regenerador e a seção de separação do catalisador fica localizada intermediariamente, de modo que o separador suporta o reator.

Quadro 1 - Catalisadores usados na refinação⁽⁵⁾

Processo	Tipo	Milhões de libras por ano	Milhões de dólares por ano
Craqueamento catalítico			
Leito fluido	Alumina-sílica sobre base de zeólito	226,0	56,50
Leito fluido	Alumina-sílica e argila amorfas	14,0	2,30
Leito móvel	Zeólitos	27,2	9,50
Leito móvel	Amorfo	6,8	0,77
Total		274,0	69,07
Reforma catalítica			
Substituição	Monometálico	0,8	2,80
Substituição	Bimetálico	3,2	13,60
Novo	Bimetálico	1,0	4,30
Novo	Metais preciosos		9,60
Total		5,0	30,30
Hidrotratamento			
Substituição	Cobalto-molibdênio, níquel-molibdênio	8,0	8,20
Novo	Níquel-tungstênio e areia	2,0	2,0
Total		10,0	10,20
Hidrocrackeamento			
Novo e Substituição	Metal nobre sobre suporte amorfo, metal nobre e metal não nobre em peneiras moleculares		12,80
Alquilação	Ácido sulfúrico	3.100,0*	39,00*
	Ácido fluorídrico	22,0	6,70
Total		3.122	45,70
Totais		3.411,0	168,07

A Figura 12 mostra o processo de craqueamento térmico seletivo. A carga é o óleo topeado ou reduzido, do qual foram retiradas as frações mais leves até o gasóleo, mediante destilação prévia. (Figura 1) Este óleo topeado é injetado numa torre de fracionamento, que é aquecida pelos vapores de um tambor de flash. A parte mais leve de carga é vaporizada, mas não há calor suficiente para levá-la até o topo da coluna. Estes vapores de óleo leve são condensados acima de uma bandeja de retenção e remetidos a um forno de aquecimento. A fração de óleo pesado da carga é removida pelo fundo da torre e também remetida ao forno de aquecimento.

A reforma envolve o craqueamento e a isomerização. As gasolinas destiladas e as naftas leves têm, usualmente, números de

octana muito baixos. Remetendo-se estas frações a uma unidade de reformação e dando-lhes um ligeiro “craqueamento”, é possível aumentar a respectiva octanagem. Esta melhoria deve-se, provavelmente, à produção de olefinas e à isomerização, na qual se formam compostos com cadeia ramificada, que têm maiores números de octana.

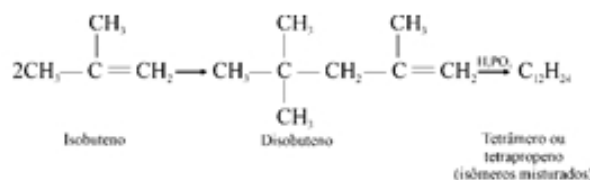
Reforma catalítica. Envolve a conversão de outros hidrocarbonetos a hidrocarbonetos aromáticos. Em virtude da elevada octanagem dos compostos aromáticos e da conveniência prática do processo, a reforma catalítica quase substitui completamente a reforma térmica. São usados como catalisadores a platina sobre alumina ou sobre sílica-alumina, e o óxido de cromo sobre alumina.

Outro exemplo de reforma catalítica é o processo de reforma a platina (platforming) representado na Figura 14. Foi desenvolvido pela Universal Oil Products Co. como “um método industrial econômico de aumentar a octanagem de gasolinas destiladas, naturais ou de craqueamento térmico, e de produzir grandes quantidades de benzeno, de tolueno, de xilenos e de outros hidrocarbonetos aromáticos destilados à indústria química e ao combustível de aviação”. O nome do processo provém do fato de se usar um catalisador de Al_2O_3 em leito fixo com 0,25% de platina.

As reações que ocorrem são, essencialmente, as seguintes (Cq):

1. Isomerização dos alquilciclopentanos a cicloexanos.
2. Desidrogenação dos cicloexanos e aromáticos.
3. Desidrogenação das parafinas e aromáticos.
4. Hidrocraqueamento das parafinas e naftenos.
5. Hidrogenação das olefinas.
6. Dessulfurização.

Polimerização. O processo de polimerização converte os hidrocarbonetos gasosos co-produzidos no craqueamento em hidrocarbonetos líquidos convenientes para combustíveis automotivos e de aviação, de alta octanagem, e para petroquímicos. Os hidrocarbonetos gasosos das unidades de craqueamento, especialmente as olefinas, são a base da polimerização. A seguinte equação é típica das reações de polimerização. O propeno, o buteno normal e o isobuteno são as olefinas usualmente polimerizadas na fase vapor.

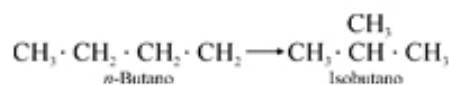


Alquilação. A alquilação é um processo exotérmico e fundamentalmente semelhante à polimerização; só diferem pelo fato de apenas uma parte da carga dever ser insaturada. Por isso, o produto alquilado não contém olefinas e tem octanagem mais alta. Estes métodos são baseados na reatividade do carbono terciário do isobutano com as olefinas, como o propeno, os butenos e os pentenos. O alquilato obtido é uma mistura de isoparafinas saturadas estáveis, que destilam na faixa da gasolina, e é um componente muito desejável de diversas gasolinas de alta octanagem.

A alquilação é realizada industrialmente com dois catalisadores: fluoreto de hidrogênio e ácido sulfúrico. No fluxograma da Figura 15, está ilustrada a alquilação como fluoreto de hidrogênio líquido. O ácido pode ser reutilizado repetidamente e não existe problema de rejeito ácido. O ácido fluorídrico anidro, quando impurificado, regenera-se facilmente pela destilação do alquilato pesado. A corrosão é pequena e o isobutano separado é reciclado. Também ocorre alquilação na combinação de uma olefina ou um haleto de alquila com um hidrocarboneto aromático.

Hidrogenação. Uma hidrogenação suave de cargas que vão de naftas leves até óleos lubrificantes é usada seletivamente para converter o enxofre, o nitrogênio, o oxigênio, os halogênios, as diolefinas e os acetilenos a formas menos perturbadoras. A hidrogenação pode ser usada em lugar da extração a solvente, com furfural. O diisobuteno obtido pela polimerização do isobuteno é freqüentemente hidrogenado, para se ter um agente de mistura mais conveniente ao uso em aviação.

Isomerização. Este processo de conversão tornou-se da maior importância no fornecimento do isobutano necessário para se ter alquilato como base para gasolina de aviação (ver alquilação). A reação pode ser escrita:



Tratamento químico⁽⁵⁾

Para remover ou alterar as impurezas nos produtos do petróleo e se ter um material comercializável, em geral, é necessário efetuar

um certo tratamento químico. Conforme o tratamento particular adotado, é possível conseguir um ou mais dos seguintes objetivos:

1. Melhoramento da coloração.
2. Melhoramento do cheiro.
3. Remoção dos compostos de enxofre.
4. Remoção de gomas, resinas e materiais asfálticos.
5. Melhoramento da estabilidade ao ar e luz.

Destes objetivos, a remoção do enxofre e o melhoramento da estabilidade são os fatores que determinam, em geral, o tratamento a ser usado. Com a descoberta de que os conversores catalíticos provocam a emissão de vapores de ácido sulfúrico das descargas dos automóveis, desenvolveu-se certa pressão para eliminar ou reduzir o enxofre dos combustíveis para motores. O enxofre pode ser reduzido por: (1) hidrogenação (que também remove metais e o nitrogênio). (2) tratamento com soda cáustica. (3) tratamento com soda cáustica mais um catalisador (Merox) e (4) tratamento com etanolaminas.

Diversos processos são disponíveis para alterar o enxofre nocivo e, conseqüentemente, provocar a melhoria do odor. O tratamento doctor era o método original de “adoçar” o óleo reduzindo-lhe o odor; ainda é o método de testar a qualidade de outros tratamentos. O processo consiste em agitar o óleo com uma solução alcalina contendo plumbito de sódio e uma pequena quantidade de enxofre. Os compostos de enxofre usualmente encontrados nos óleos são mercaptanas. São eles que atribuem ao líquido um cheiro desagradável e provocam corrosão. O tratamento doctor converte os mercaptans a dissulfetos.



A oxidação dos mercaptans aos dissulfetos menos inconvenientes pode ser conseguida por muitos agentes oxidantes, por exemplo, pelo oxigênio mais um catalisador, como o cloreto de cobre. A presença do enxofre pode provocar aumento da corrosão e da poluição do ar, e também pode diminuir a eficiência do chumbo nos agentes antidetonantes. Os processos modernos visam, por isso, remover os compostos que contêm enxofre.

Exercícios

01. Sabendo-se que o alumínio, componente da alumina, catalisador de craqueamento, possui 13 prótons e número de massa 27, calcule o seu número de nêutrons e escreva seu símbolo indicando a posição correta do número de massa e do número atômico.

02. Quando um átomo perde a neutralidade elétrica ele passa a ser chamado de íon. Se o número de prótons identifica o tipo de átomo, ele pode variar quando um átomo se transforma em íon? Caso a resposta seja negativa, indique o que deve acontecer para que um átomo transforme-se em íon.

03. Diga os elementos químicos que estão presentes de forma preponderante nos seguintes materiais:

- | | |
|-------------|---------------|
| a) aço | d) transistor |
| b) petróleo | e) carvão |
| c) ar | |

04. Aponte as substâncias puras e as misturas na seguinte relação:

- | | |
|----------|-------------|
| a) ferro | d) petróleo |
| b) água | e) gasolina |
| c) ar | f) aço |

05. Qual a técnica usada para a separação de misturas homogêneas como as descritas na pergunta anterior? Explique.

06. A gasolina comercializada nos postos de serviços contém um teor padrão de álcool de 22% (volume/volume), permitido por lei. O teste utilizado para verificar esse teor é feito da seguinte maneira: em uma proveta de 100 cm³ adicionam-se 50 cm³ de gasolina, 50 cm³ de água e agita-se. Formam-se duas fases distintas, ou seja uma fase superior de gasolina e uma inferior de água mais álcool.

- a) Explique o fato de haver a formação de duas fases e não três.
- b) Qual o volume dessas duas fases?
- c) Como esse teste indica se a gasolina vendida em um determinado posto contém mais álcool que o permitido?

07. Três frascos de vidro transparente, fechados, têm formas e dimensões idênticas e contêm, cada um, a mesma massa de líquidos diferentes. Um contém água, o outro clorofórmio e o terceiro etanol. Os três líquidos são

incolors e não preenchem totalmente os frascos, os quais não têm nenhuma identificação. Sem abrir os frascos, como você faria para identificar as substâncias? A densidade de cada um dos líquidos, à temperatura ambiente é: d (água) = $1,0 \text{ g/cm}^3$; d (clorofórmio) = $1,4 \text{ g/cm}^3$; d (etanol) $0,8 \text{ g/cm}^3$.

08. Em um navio cargueiro, que estava transportando algumas toneladas de sal, houve um vazamento de óleo, contaminando toda a carga de sal. O que você faria para deixar o sal novamente em condições de uso?

09. Densidade ou massa específica, calor específico, temperatura de fusão, temperatura de ebulição e solubilidade são características suficientes para identificar uma substância? Defina substância.

10. O enferrujamento do ferro originando o fenômeno conhecido como corrosão, a queima do diesel para geração de energia, a injeção de hidróxido de cálcio em tratamento de água para elevar o pH, bem como os tratamentos MEROX e DEA/MEA são considerados processos de conversão, isto é, transformações químicas ou físicas da matéria? Explique o porque de sua escolha para cada uma das transformações acima.

11. Mencione as transformações químicas de importância para o refino de petróleo e explique, em poucas palavras, cada uma delas.

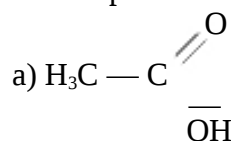
12. Que tipo de ligação química é comumente observada em produtos do petróleo? Explique o porquê.

13. O carbonato de cálcio e o carbonato de magnésio são produtos de incrustação em tubulações e equipamentos de troca térmica. Estes compostos são iônicos, covalentes ou metálicos? Explique.

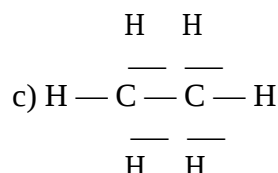
14. O aço é uma liga de ferro que contém elementos traços ou elementos de liga como: cromo, cobalto, cobre, vanádio, níquel e alguns outros dependendo do tipo de aço. Contém, também, o carbono que lhe confere dureza e resistência mecânica. Descreva o tipo de ligação entre os metais e entre o ferro e o carbono.

15. Com base na teoria das bandas eletrônicas como explicar a condutividade dos metais, o poder isolante dos não-metais (ametais) e a semicondutividade dos semimetais?

16. O que você entende por momento dipolar? Dos compostos listados escolha aqueles com momento dipolar diferente de zero.



b) HCl



17. Defina um eletrólito e dê exemplos.

18. O ácido sulfúrico (H_2SO_4) é um ácido forte. Quais os principais usos deste ácido forte em refinarias de petróleo?

19. O Hidróxido de sódio, uma base forte, é bastante utilizado em uma refinaria de petróleo. Cite seus principais usos.

20. Em uma refinaria de petróleo, qual a principal função dos seguintes sais:

- a) AlCl_3 - cloreto de alumínio;
- b) PbS - sulfeto de chumbo;
- c) NaS - sulfeto de sódio;
- d) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - sulfato férrico;
- e) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - sulfato de alumínio

21. Em uma refinaria de petróleo a água de resfriamento é sempre um aspecto importante e de cuidadosa manutenção. Deve sempre manter determinados índices de qualidade para permitir a adequada troca térmica. Dentro dessa ótica, descreva o processo de incrustação em equipamentos e sistemas de troca térmica do ponto de vista dos principais sais responsáveis por esse processo.

22. Dentre os compostos mencionados a seguir:

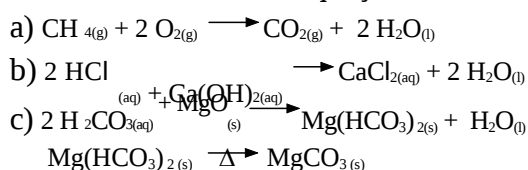
- a) CaO ; b) ClO_2 c) SO_2
- d) Al_2O_3 e) SiO_2 f) H_2O_2

comentar sua função (ácido, base, sal, óxido ou peróxido) e identificar os processos onde eles aparecem. Por exemplo: H_2SO_4 função: ácido; nome: ácido sulfúrico; processos onde é encontrado: como catalisador nas reações de esterificação, hidratação e alcoilação catalítica, e uma das principais utilizações desse ácido é na correção de pH de efluentes alcalinos.

23. As reações químicas podem ser classificadas segundo diversos critérios, entre os quais os citados na sequência. Descreva e dê exemplos de cada um deles.

- reações com liberação ou absorção de calor;
- reações de adição ou síntese;
- reações de decomposição ou análise;
- reações de deslocamento ou simples troca;
- reações de dupla troca ou permutação;
- reações de hidrólise
- reações de oxi-redução

24. Identifique o tipo de reação química que acontece em cada uma das equações abaixo:



25. Escreva uma equação balanceada para a combustão completa do octano, C_8H_{18} , um componente típico dos hidrocarbonetos da gasolina, a dióxido de carbono e vapor de água.

26. O octano, C_8H_{18} , é uma das moléculas típicas encontradas na gasolina.

- Calcule a massa molar do octano;
- Determine o número de moléculas de octano em 1000 mL de octano de massa 0,82 g.

27. Calcule a massa, em gramas, de uma molécula de água. Determine o número de moléculas de água em 1,0 g de água.

28. Foram adicionados 180 g de sulfato de alumínio - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - utilizado como floculante em sistemas de tratamento de água, obtendo-se uma solução de 10% em massa. Determinar a massa de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dissolvida.

29. Foram dissolvidos 100 g de NaOH em 20 L de efluente industrial com o objetivo de corrigir o pH para a posterior floculação. Determine a concentração da solução em g/L.

30. Foram adicionados 180 g de cloreto férrico - FeCl_3 - utilizado como floculante em sistemas de tratamento de água, em 50 litros de água. Determine a concentração molar da solução.

31. Explique o procedimento de titulação ácido-base e escolha um indicador para visualizar o procedimento.

32. Para que servem os sistemas tamponantes?

33. A indústria tem muitas aplicações para os metais, entretanto, é muito mais usual a utilização de ligas metálicas, pois elas concentram aspectos interessantes como dureza, resistência mecânica, resistência à corrosão e outros. Nesse aspecto, a formação de compostos intermetálicos tem fundamental importância. Explique como eles aparecem.

34. Fazendo uso do sistema IUPAC, dê o nome dos seguintes compostos:

- | | | |
|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| a) C_2H_6 | e) $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ | h) C_6H_{12} |
| b) C_5H_{12} | f) C_3H_6 | i) C_4H_8 |
| c) C_7H_{16} | g) C_5H_{10} | h) C_6H_{12} |
| d) CH_4 | | |

35. Sabe-se que o petróleo, em geral, não apresenta grande concentração de hidrocarbonetos aromáticos. Atualmente a maior parte do benzeno, tolueno e xileno é obtida quimicamente a partir dos alcanos do petróleo. Qual é o método de obtenção do benzeno?

36. Alguns compostos à base de parafinas são responsáveis pelo aumento da viscosidade de óleos lubrificantes. A extração ou remoção desses compostos do petróleo mediante a ação de um solvente recebe uma denominação especial. Qual é essa denominação, e qual o solvente atualmente mais utilizado?

37. Os hidrocarbonetos do petróleo são separados por destilação fracionada, resultando em gasolina como um dos produtos. A quantidade de gasolina obtida por esse meio é muito pequena. De que forma a indústria de petróleo pode aumentar a produção desse combustível. Explique sua resposta.

38. A aromatização converte um alcano em que tipo de composto? Para essa conversão, que tipo de catalisador é utilizado?

39. Você poderia supor o resultado da hidrogenação catalítica do ciclopropano em presença de níquel?

40. Quais os hidrocarbonetos que, na indústria, são designados por naftenos?

41. À luz da hidrogenação catalítica, quantos anéis contêm cada um dos seguintes hidrocarbonetos aromáticos?

- a) benzeno (C_6H_6) $\rightarrow C_6H_{12}$
b) naftaleno ($C_{10}H_8$) $\rightarrow C_{10}H_{18}$
c) tolueno (C_7H_8) $\rightarrow C_{10}H_{18}$
d) antraceno ($C_{14}H_{10}$) $\rightarrow C_{14}H_{24}$

42. Durante a Segunda Guerra Mundial, as necessidades de tolueno para a fabricação de TNT excederam consideravelmente os 100 a 150 milhões de litros produzidos, anualmente, a partir de petróleo e elcatrão de hulha. Para satisfazer esta procura, desenvolveram-se métodos de preparação de tolueno a partir de hidrocarbonetos alifáticos do petróleo. Descreva essa metodologia.

Anotações

Anexo

CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA DOS ELEMENTOS

Com massas atômicas referidas ao isótopo 12 do carbono

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	2	13	14	15	16	17	18
H 1,008 Hidrogênio	He 4,003 Hélio	B 10,81 Boro	C 12,011 Carbono	N 14,007 Nitrogênio	O 15,999 Oxigênio	F 18,998 Fluor	Ne 20,180 Neônio
Li 6,941 Lítio	Be 9,012 Berílio	Al 26,982 Alumínio	Si 28,086 Silício	P 30,974 Fósforo	S 32,06 Enxofre	Cl 35,45 Cloro	Ar 39,948 Argônio
Na 22,990 Sódio	Mg 24,305 Magnésio	Sc 44,956 Escândio	Ti 47,88 Titânio	V 50,942 Vanádio	Cr 52,00 Cromo	Mn 54,938 Manganeso	Fe 55,845 Ferro
K 39,098 Potássio	Ca 40,078 Cálcio	Y 88,906 Ítrio	Zr 91,224 Zircônio	Nb 92,906 Níbio	Mo 95,94 Molibdênio	Tc 98 Técnetio	Ru 101,07 Ródio
Rb 85,468 Rubídio	Sr 87,62 Estrôncio	Zr 91,224 Zircônio	Hf 178,49 Háfnio	Ta 180,948 Tântalo	W 183,84 Volfrâmio	Re 186,207 Rênio	Os 190,23 Ósmio
Cs 132,905 Césio	Ba 137,33 Bário	Lantanídeos	Hf 178,49 Háfnio	Ta 180,948 Tântalo	W 183,84 Volfrâmio	Re 186,207 Rênio	Os 190,23 Ósmio
Fr (223) Frâncio	Ra (226) Rádium	At (210) Astato	Po (209) Polônio	Bi 208,98 Bismuto	Pb 207,2 Chumbo	Tl 204,38 Telúrio	Hg 200,59 Mercúrio

Elementos de transição

Série de Lantanídeos

La 138,9 Lantânio	Ce 140,1 Célio	Pr 140,9 Praseodímio	Nd 144,2 Néodímio	Pm (147) Pmécio	Sm 150,4 Samarco	Eu 152 Europio	Gd (157,2) Gadolínio	Tb (158,9) Terbécio	Dy 162,5 Díscio	Ho 164,9 Hólio	Er 167,3 Erbécio	Tm 168,9 Tulácio	Yb (173) Ítrio	Lu (175) Lutécio
--------------------------------	-----------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	------------------------------	-------------------------------	-----------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	------------------------------	-----------------------------	-------------------------------	-------------------------------	-----------------------------	-------------------------------

Série de Actinídeos

Ac (227) Actínio	Th (232) Tório	Pa (231) Protactínio	U (238,03) Urânio	Np (237) Neptúlio	Pu (242) Plutónio	Am (243) Americó	Cm (247) Curvó	Bk (247) Berkeló	Cf (251) Califórnia	Es (254) Einsteinó	Fm (257) Fermió	Md (258) Mendelevó	No (259) Néobó	Lr (262) Lawrencó
-------------------------------	-----------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	-------------------------------	-----------------------------	-------------------------------	----------------------------------	---------------------------------	------------------------------	---------------------------------	-----------------------------	--------------------------------

Número Atômico

Símbolo

Massa Atômica

REFERÊNCIAS

- ABADIE, E. Processos de Refinação, RH/Universidade Corporativa, PETROBRÁS, 2001.
- ABRAHAM, H.: Asphalts and Allied Substances, 6th., Van Nostrand, 1960-1962, 5 vols.
- American Society of Lubricating Engineers. Transactions (semiannual).
- Asphalt Handbook, rev. ed., University of Maryland, Asphalt Institute, 1960.
- ATKINS, P., JONES, L. Princípios de Química. Bookman, Porto Alegre, RS, 2001.
- ATKINS, P., JONES, L. Princípios de Química. Porto Alegre: Bookman Companhia Editora, 1999.
- Bland, W. F., and R. L. Davidson: Petroleum Processing. McGraw-Hill, 1967.
- BRAITHWAITE, E. R. (ed.): Lubrication and Lubricants, Elsevier, 1967.
- CAMPBELL J. M.: Petroleum Reservoir Property Evaluation, Petroleum Publishing, 1973.
- Chemistry of Petroleum Refining (a chart), American Petroleum Institute (annual).
- CLARK, J. A.: Chronological History of Petroleum Natural Gas Industries, Clark Book, 1964.
- COUTINHO, C. B. Materiais Metálicos para Engenharia, Fundação Christiano Ottoni. Belo Horizonte, 1992.
- Curso de Formação de Operadores, PETROBRÁS, DEP/REPAR, 1986.
- DUNSTAN, NASH, BROOKS, TIZARD, Science of Petroleum. v. 1, p. 32-56, Oxford, 1938.
- EGLOFF, ALEXANDER. Petroleum Chemistry. Ind. Eng. Chem., 43, 809, 1951.
- FELTRE, R. Química Geral. 4. ed. São Paulo: Editora Moderna, v. 1, 1995.
- FRICK, T. C. (ed.): Petroleum Handbook, McGraw Hill, 1962, 2 vols.
- GALTON, L. V. G.: Technology and Economics, Noyes, 1967.
- GRIFFIN, J. M.: Capacity Measurement In Petroleum Refining, Lexington Book, 1971.
- GRUGE, W. A., and D. R. Stevens: Chemical Technology of Petroleum. 3d ed., McGraw Hill, 1960.
- GRUSE, W. A.: Motor Oils: Performance and Evaluation, Reinhold, 1967.
- GUNDERSON, R. C., and A. W. Hart: Synthetic Lubricants, Reinhold, 1962.
- HAGER, Practical Oil Geology. 6. ed. McGraw-Hill, 1951.
- HANDBOOK, Petroleum Chemicals Plant Refining, Gulf Publishing, 1965.
- HARRIS, L. M., Introduction to Deepwater Floating Drilling Operations, Petroleum Publishing, 1972.
- HENGSTEBECK, R. J.: Distillation: Principles and Design Procedures, Reinhold, 1961.
- HOBSON, G. P., and W. Pohl: Modern Petroleum Technology, Wiley, 1973.
- HOLLAND, C. D.: Multicomponent Distillation, Prentice-Hall, 1963.
- JOHNSON, J. C.: Antioxidants 1975, Synthesis and Applications, Noyes, 1975.
- JONES, H. R.: Pollution Control in the Petroleum Industry, Noyes, 1973.
- MCDERMOTT, J.: Drilling Mud and Fluid Additives, Noyes, 1973.
- MCGRAW. H. G., and M. E. Charles (eds). Origin and Refining of Petroleum, ACS, 1971.
- NELSON. Petroleum Refinery Engineering. 4. ed. McGraw-Hill, p. 9, 1958.
- NELSON-SMITH. A.: Oil Pollution and Marine Ecology, Plenum, 1973.
- NUNES, J. A. Tratamento Físico - Químico de Águas Residuárias Industriais. 3. ed. Gráfica e Editora Triunfo Ltda, Aracaju, Sergipe, 2001.
- POTTER, J.: Disaster by Oil Spills, MacMillan, 1973.
- RANNEY, M. W.: Fuel Additives, Noyes, 1974.
- _____: Lubricant Additives, Noyes, 1973.
- _____: Synthetic Lubricants, Noyes, 1972.
- Refining and Gas Processing: Worldwide Directory, 30th ed., Petroleum Publishing, 1972.
- REIS, M. Química Integral. São Paulo: Editora FTD, 1993.
- ROCQ, M. M.: U.S. Sources of Petroleum and Natural Gas Statistics. Special Libraries Association, 1961.
- ROSS, W. M.: Oil Pollution as an International Problem, University of Washington Press, 1973.
- ROSSINI. Hydrocarbons in Petroleum. Chem Eng. News, 25, 231, 1947.
- RUSSEL, C. S.: Residuals Management in Industry, Case Study of Petroleum Refining, Johns Hopkins Press, 1973.
- RUSSELL, J. B. Química Geral. 2. ed. Makron Books, v. 2, 1994.
- RUSSELL, J. B. Química Geral. 2. ed. Rio de Janeiro: Makron Books do Brasil Editora Ltda, v. 2, 1994.
- SHEREVE, R. N., Jr. BRINK, J. A. Indústria de Processos Químicos. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1977.
- SHEREVE, R. N., Jr. BRINK, J. A. Indústria de Processos Químicos. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1977.
- SITTIG, M.: Oil Spill Prevention and Removal Handbook, NOYES, 1974.
- SOLOMONS, T. W. Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 5. Edition, 1992.
- SPILLANE. L. J., and H. P. Leftin (eds.) Refining Petroleum for Chemicals, ACS, 1970.
- Technical Data Book-Petroleum Refining, Pennsylvania State University Petroleum Laboratory, API, 1966 (DL25).
- VAN VLACK, L. H. Princípio de Ciência dos Materiais. São Paulo: Edegar Blucher Ltda, 1998.
- WILLIAMS, T. J., and V. A. Lauber: Automatic Control of Petroleum Processes, Gulf Publishing, 1961.

