



QUÍMICA INORGÂNICA I

ALUMÍNIO

Nome: Alumínio

Número Atômico: 13

Massa Atômica: 26,98154 uma

Símbolo Químico: Al

Configuração Eletrônica: [Ne]3s²3p¹

Abundância na Terra: 8,2x10⁴ ppm

Eletronegatividade:

- Pauling: 1,61
- Allred: 1,47
- Absoluta: 3,23 eV

Afinidade Eletrônica: 44 kJ mol⁻¹

Polarizabilidade: 8,3 Å³

Carga Nuclear Efetiva:

- Slater: 3,5
- Clementi: 4,07
- Froese Fischer: 3,64

Raio:

- Al³⁺: 53,5 pm
- Atômico: 143,1 pm
- Covalente: 125 pm
- Van der Waals: 205 pm

Energias de Ionização Sucessivas:

- Al → Al⁺ : 577,4 kJ mol⁻¹
- Al⁺ → Al²⁺ : 1816,1 kJ mol⁻¹
- Al²⁺ → Al³⁺ : 2744,1 kJ mol⁻¹
- Al³⁺ → Al⁴⁺ : 11575 kJ mol⁻¹
- Al⁴⁺ → Al⁵⁺ : 14839 kJ mol⁻¹
- Al⁵⁺ → Al⁶⁺ : 18376 kJ mol⁻¹
- Al⁶⁺ → Al⁷⁺ : 23293 kJ mol⁻¹
- Al⁷⁺ → Al⁸⁺ : 27457 kJ mol⁻¹
- Al⁸⁺ → Al⁹⁺ : 31857 kJ mol⁻¹
- Al⁹⁺ → Al¹⁰⁺ : 38459 kJ mol⁻¹

Íon Comum: Al³⁺

Densidade [298K]: 2698 kg m⁻³

Rede Cristalina: cúbica de faces centradas

Ponto de Fusão: 660,37°C

Ponto de Ebulição: 2467 °C

Condutividade Elétrica [298K]: 3,8x10⁷ Ω⁻¹m⁻¹

Condutividade Térmica [300K]: 237 W m⁻¹K⁻¹

Calor de:

- Fusão: 10,67 kJ mol⁻¹
- Vaporização: 293,72 kJ mol⁻¹
- Atomização: 326 kJ mol⁻¹

O nome do metal deriva do latim *alumen*. Em 1761, L. B. G. de Morveau propôs o nome *alumine* para a base do alúmen, e em 1787, Lavoisier identificou-o como o óxido do metal. Em 1807, Sir Humphrey Davy propôs o nome de *aluminium* para este metal, e mais tarde concordou em alterá-lo para *aluminum*. Pouco tempo depois, o nome *aluminium* (alumínio) foi adotado para concordar com a terminação do nome da maior parte dos elementos, generalizando-se esta



QUÍMICA INORGÂNICA I

designação por todo o mundo (na versão norte-americana, diz-se "aluminum"). Em 1827, o químico dinamarquês H. C. Oersted isolou, pela primeira vez, o alumínio. Para saber mais sobre a história do alumínio visite o site: <http://www.abal.org.br/aluminio/historia.asp>

Hoje, os Estados Unidos e o Canadá são os maiores produtores mundiais de alumínio. Entretanto, nenhum deles possui jazidas de bauxita em seu território, dependendo exclusivamente da importação. O Brasil tem a terceira maior reserva do minério no mundo, localizada na região amazônica, perdendo apenas para Austrália e Guiné. Além da Amazônia, o alumínio pode ser encontrado no sudeste do Brasil, na região de Poços de Caldas (MG) e Cataguases (MG).

O minério de importância industrial para obtenção do alumínio metálico e de muitos compostos de alumínio é a bauxita, que se forma em regiões tropicais e subtropicais por ação do intemperismo sobre aluminossilicatos. Apesar de ser frequentemente descrita como o minério de alumínio, a bauxita não é uma espécie mineral propriamente dita, mas um material heterogêneo formado de uma mistura de hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio ($[AlO_x(OH)_{3-2x}]$, $0 < x < 1$) contendo impurezas.

Na literatura são empregadas nomenclaturas referentes aos compostos $Al(OH)_3$ e $AlOOH$ que implicam que moléculas livres de água estão presentes na estrutura, no entanto, dados obtidos a partir de difração por raios-x, ressonância magnética nuclear e espectroscopia de absorção na região do infravermelho mostram que a "água" está presente na forma de radicais hidroxilas e não como moléculas livres de água. Portanto, é recomendado pelo *International Committee on Aluminum Hydroxides Nomenclature* que $Al(OH)_3$ e $AlOOH$ sejam referidos como trihidróxido de alumínio e oxihidróxido de alumínio, respectivamente. Recentemente, tais compostos têm sido referidos na literatura como hidróxido de alumínio e oxihidróxido de alumínio, respectivamente.

Os principais constituintes deste material são a gibbsita, $\gamma-Al(OH)_3$, e os polimorfos boehmita, $\gamma-AlO(OH)$, e diaspório, $\alpha-AlO(OH)$, sendo que as proporções das três formas variam dependendo da localização geográfica do minério. As bauxitas mais ricas em boehmita são encontradas em depósitos europeus (França e Grécia) enquanto que aquelas ricas em diaspório, na China, Hungria e Romênia. As bauxitas geologicamente mais novas possuem alto conteúdo de gibbsita, ocorrem em grandes depósitos em áreas de clima tropical como Jamaica, Brasil, Austrália, Guiné, Guiana, Suriname e Índia, e são as que apresentam maior interesse comercial.



QUÍMICA INORGÂNICA I

A elevada quantidade de energia necessária para a obtenção do alumínio reduz drasticamente o seu campo de aplicação. No entanto, o baixo custo para a sua reciclagem aumenta o seu tempo de vida útil e a estabilidade do seu valor.

A primeira utilização da bauxita para a produção de alumina (Al_2O_3) e alumínio no Brasil, em escala industrial, foi feita em 1944, durante a 2ª Grande Guerra Mundial.

O processo químico inicial utilizado por Deville (usando cloreto duplo de alumínio e sódio fundido, reduzindo-o com sódio) foi substituído, com sucesso, pelo processo eletrolítico por meio de corrente elétrica, descoberto por Paul Louis Toussaint Heroult (Normandia - França) e Charles Martin Hall (Ohio - Estados Unidos). Heroult e Hall, desenvolveram simultaneamente mas independentemente, o procedimento que marcou o início da produção do alumínio e permitiram estender o uso do alumínio para uma multiplicidade de aplicações até então economicamente inviáveis.

A recuperação do metal, a partir da reciclagem, é uma prática conhecida desde o início do século XX. Entretanto, foi a partir dos anos 60 que o processo se generalizou, mais por razões ambientais do que econômicas.

O alumínio pode ser reciclado tanto a partir de sucatas geradas por produtos de vida útil esgotada, como de sobras do processo produtivo. O alumínio reciclado pode ser obtido a partir de esquadrias de janelas, componentes automotivos, eletrodomésticos, latas de bebidas, entre outros. A reciclagem não danifica a estrutura do metal, que pode ainda ser reciclado infinitamente e reutilizado na produção de qualquer produto com o mesmo nível de qualidade de um alumínio recém produzido por mineração.

Um quilo de alumínio reciclado evita a extração de cinco quilos de bauxita e a reciclagem de uma única lata de alumínio, pode economizar a energia necessária para manter um televisor ligado durante 3 horas ou uma lâmpada de 100 watts por 20 horas.

Pelo seu valor de mercado, a sucata de alumínio permite a geração de renda para milhares de famílias brasileiras envolvidas da coleta à transformação final da sucata. Desta forma, a reciclagem do alumínio gera benefícios para o país e o meio ambiente, além de ser menos custoso de se obter do que através da sua produção por mineração.



QUÍMICA INORGÂNICA I

Existe uma lenda urbana que fala sobre a troca de anéis de lata de alumínio por cadeiras de roda, computadores, sessões de hemodiálise e outras versões. Não existe qualquer comprovação sobre alguma empresa ou instituição que tenha promovido essa troca em qualquer país do mundo.

Embora o anel também seja reciclável, ele deve ser inserido nos fornos, juntamente com as latas, pois seu tamanho reduzido faz com que o material se perca durante o transporte e peneiragem do material e, além disso, sua liga contém alto teor de magnésio, o qual apresenta alto teor de oxidação durante a refusão, inviabilizando sua reciclagem isolada.

Algumas versões da lenda, falam sobre a existência de materiais como ouro, prata ou platina na composição da lata, o que também é falso.

O alumínio não ocorre na forma elementar na natureza. Devido à sua alta afinidade pelo oxigênio, ele é encontrado como íon Al^{3+} , na forma combinada, em rochas e minerais. Embora constitua apenas cerca de 1% da massa da Terra, é o primeiro metal e o terceiro elemento químico (O = 45,5%; Si = 25,7%; Al = 8,3%; Fe = 6,2%; Ca = 4,6%; outros = 9,7% em massa) mais abundante da crosta, ou seja, da superfície que pode ser economicamente explorada pelo homem. O alumínio é encontrado em rochas ígneas, como os feldspatos (aluminossilicatos tridimensionais) e as micas (silicatos lamelares); em minerais como a criolita ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$), o espinélio (MgAl_2O_4), a granada ($[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$) e o berilo ($\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$); e no coríndon (Al_2O_3) que é o mineral que apresenta o maior teor de Al (52,9%). Muitas pedras preciosas contêm alumínio e algumas são formadas pelo próprio óxido: rubi (vermelho) e safira (incolor - safira branca, azul, púrpura, dourada ou rósea), que são formas impuras do Al_2O_3 contendo os íons Cr^{3+} e Fe^{3+} , que conferem às gemas as respectivas cores.

A desidratação do hidróxido de alumínio em temperaturas abaixo de 900°C leva à formação da γ -alumina, uma forma policristalina metaestável com uma estrutura de espinélio defeituoso e uma área superficial muito grande. (Espinélio: estruturas do tipo AB_2O_4 , o cátion A é normalmente bivalente com raio entre 0,6 e $0,8\text{\AA}$, maior do que o B, que é normalmente trivalente e com raio iônico entre 0,5 e $0,7\text{\AA}$. Na estrutura típica do espinélio, os íons A têm 4 oxigênios vizinhos, ao passo que os íons B têm 6 oxigênios ao seu redor.)





QUÍMICA INORGÂNICA I

Por causa dos sítios ácidos e básicos situados na sua superfície, este material é usado como fase sólida em cromatografia e como catalisador heterogêneo e suporte catalítico.

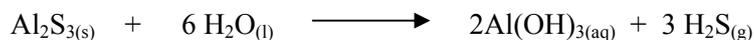
Os oxossais mais importantes do alumínio são os alúmens, $MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, onde M é um cátion monovalente tal como Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , ou NH_4^+ . Os alúmens podem ser entendidos como sais duplos contendo o cátion trivalente hidratado $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. As moléculas de água restantes formam ligações de hidrogênio entre os cátions e os íons sulfatos.

O termo alúmen é usado para descrever outros compostos de fórmula geral $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, onde M^{III} é frequentemente um íon metálico de transição *d*.

O único sulfeto de alumínio – Al_2S_3 – é preparado pela reação direta dos elementos a alta temperatura:



Este composto hidroliza rapidamente em solução aquosa:





QUÍMICA INORGÂNICA I

SILÍCIO

Nome: Silício

Número Atômico: 14

Símbolo Químico: Si

Massa Atômica: 28,0855

Eletronegatividade:

- *Pauling*: 1,9
- *Allred*: 1,74
- *Absoluta*: 4,77 eV

Eletroafinidade: 133,6 kJ mol⁻¹

Polarizabilidade: 5,4 Å³

Carga Nuclear Efetiva:

- *Slater*: 4,15
- *Clementi*: 4,29
- *Froese Fischer*: 4,48

Raios:

- *Si⁴⁺*: 26 pm
- *Atômico*: 117 pm
- *Covalente*: 117 pm
- *Van der Waals*: 200 pm
- *Si⁴⁻*: 271 pm

Energias de Ionização Sucessivas:

- *Si* → *Si⁺* : 786,5 kJ mol⁻¹
- *Si⁺* → *Si²⁺* : 15577,1 kJ mol⁻¹

- *Si²⁺* → *Si³⁺* : 3231,4 kJ mol⁻¹
- *Si³⁺* → *Si⁴⁺* : 4355,5 kJ mol⁻¹
- *Si⁴⁺* → *Si⁵⁺* : 16091 kJ mol⁻¹
- *Si⁵⁺* → *Si⁶⁺* : 19784 kJ mol⁻¹
- *Si⁶⁺* → *Si⁷⁺* : 23786 kJ mol⁻¹
- *Si⁷⁺* → *Si⁸⁺* : 29252 kJ mol⁻¹
- *Si⁸⁺* → *Si⁹⁺* : 33876 kJ mol⁻¹
- *Si⁹⁺* → *Si¹⁰⁺* : 38732 kJ mol⁻¹

Íons Comuns : *Si⁴⁺*, *Si⁴⁻*

Substância Elementar Mais Comum: Si

Origem: Natural

Estado Físico: Sólido

Densidade [298K]: 2329 kg m⁻³

Rede Cristalina: cúbica, diamante

Ponto de Fusão: 1693 K

Ponto de Ebulição: ~3550 K

Condutividade Elétrica [298K]: 1x10³ Ω⁻¹m⁻¹

Condutividade Térmica [300K]: 148 W m⁻¹K⁻¹

Calor de:

- *Fusão*: 50,6 kJ mol⁻¹
- *Vaporização*: 383,3 kJ mol⁻¹
- *Atomização*: 452 kJ mol⁻¹



QUÍMICA INORGÂNICA I

O dióxido de silício, vulgarmente chamado sílica, é um dos mais importantes compostos de silício que ocorre na Natureza, encontrado principalmente no quartzo e este, por sua vez, é muito comum e ocorre na areia, no granito, ametista, ágata, opala e em arenitos. Encontra-se sílica em quase todos os organismos vivos e é possível que o silício tenha desempenhado um papel importante, ou mesmo indispensável, no aparecimento da vida na Terra. Quando se procede à dopagem de um monocristal de silício elementar puro com pequenas quantidades de outros elementos, obtêm-se substâncias com propriedades elétricas singulares - os semicondutores. Estas substâncias se encontram em uma grande variedade de aplicações na tecnologia atual. Como algo tão simples como a areia é tão necessário para o homem ?

História

O silício elementar foi preparado pela primeira vez por Berzelius, em 1823, que colocou tetraflureto de silício na presença de potássio aquecido. Pensa-se, contudo, que Gay-Lussac e Thenard já haviam tentado obter o silício amorfo pelo mesmo método, em 1809. O que Berzelius conseguiu foi um produto mais puro, resultante de filtrações prolongadas. Também preparou silício a partir da reação de fluorossilicatos de potássio com o próprio potássio.

Na sua forma cristalina, o silício só viria a ser preparado por Deville, em 1854, através da eletrólise de cloreto de sódio-alumínio impuro com cerca de 10% de silício. Em 1907, Potter estudou a interação da sílica com o carbono, que serviu de base ao processo de obtenção de silício para fins comerciais durante quase todo o século XX.

O silício elementar é preparado comercialmente pelo aquecimento de dióxido de silício com carvão de coque em fornalhas elétricas. Para se obter silício monocristalino recorre-se ao método de Czochralski que consiste em introduzir uma *semente* cristalina em silício fundido, baixando então lentamente a temperatura para que se ocorra a cristalização.

O vidro comum utilizado para fazer janelas ou garrafas é, na sua maior parte, sílica (75%), sendo os restantes 25 % uma mistura de Na_2O (15%), CaO (8%) e Al_2O_3 (2,7%). Algumas vezes são introduzidas, no vidro, algumas "impurezas", como compostos de boro, para aumentar a resistência ao calor dando origem ao que vulgarmente é conhecido como *Pyrex*.



QUÍMICA INORGÂNICA I

Ocorrência

A elevada afinidade do silício pelo oxigênio explica a existência de uma grande variedade de silicatos minerais e compostos sintéticos de silício e oxigênio que são importantes na mineralogia, nos processos industriais e nos laboratórios.

O silício ocorre na Natureza combinado com o oxigênio, na forma de dióxido de silício ou na forma de silicatos, nunca encontrando isolado. No seu conjunto, os silicatos e a sílica, representam 27,2% (em massa) da crosta terrestre. Com exceção das fases raras a temperaturas elevadas, as estruturas dos silicatos constituem num tetraedro com o átomo de silício ocupando a posição central coordenado a átomos de oxigênio ocupando os vértices. Em geral, nos silicatos, os tetraedros compartilham os vértices e, mais raramente, arestas e faces. Na verdade, os silicatos são um grupo de compostos muito extenso, surgindo da combinação de íons metálicos ou íons negativos bastante complexos com unidades SiO_4 . Existem silicatos minerais de quase todos os metais, não metais e terras raras.

O dióxido de silício é um dos mais importantes compostos de silício que ocorre na Natureza, surgindo em três formas cristalinas distintas: α -quartzo, tridimita e cristobalita. Estas duas últimas encontram-se apenas em rochas vulcânicas e não têm aplicações industriais. Quando a primeira bomba atômica foi testada, no Novo México, surgiu outra forma cristalina de silício: a keatita, que também é encontrada nas crateras de impacto de meteoritos. O quartzo é uma substância piezoelétrica utilizada para estabilizar circuitos amplificadores, para medir potenciais elétricos muito elevados (milhares de volts) ou para medir pressões instantâneas muito elevadas. Surgem na Natureza cristais de quartzo suficientemente grandes e puros para serem utilizados com fins ópticos.

Aplicações

O silício elementar é utilizado na preparação de silicetos, na produção de ligas metálicas com ferro, alumínio, cobre e magnésio ou como agentes redutores na manufatura do aço. A liga de ferro-silício é produzida pela redução simultânea de óxido de ferro e sílica com carbono, a altas temperaturas em uma fornalha elétrica, encontrando posterior aplicação como agente redutor na produção de magnésio e crômio. A inclusão de uma pequena percentagem de silício em ligas de



QUÍMICA INORGÂNICA I

alumínio (cerca de 14%) aumenta a sua consistência e a sua resistência à corrosão provocada pela água salgada.

Quando se procede à dopagem de um monocristal de silício elementar puro com pequenas quantidades de outros elementos, como boro ou fósforo, obtêm-se substâncias com propriedades elétricas singulares - os semicondutores. Estas substâncias apresentam várias aplicações na tecnologia atual, pois dispositivos como os transistores ou os diodos, que constituem a base de qualquer circuito eletrônico digital, foram inventados com base nos semicondutores. Os semicondutores podem também ser usados em retificadores de potência ou em células solares.

Ação Biológica

Encontra-se sílica em quase todos os organismos vivos. É possível que o silício tenha desempenhado um papel importante, ou mesmo indispensável, no aparecimento da vida na Terra. O padrão de deposição de sílica nas plantas é biologicamente específico, sendo possível identificar as plantas pelo exame microscópico das partículas de sílica. A presença de sílica parece indiciar uma maior resistência da planta a diversas doenças ou insetos. As folhas das urtigas, por exemplo, estão revestidas de milhares de microcristais de silício.

Os tecidos humanos contêm normalmente 6 a 90mg de sílica por 100 gramas de tecido muscular; no entanto, esta percentagem varia muito com a idade. Os pulmões têm cerca de 10mg na infância e podem chegar a 2000 mg por 100 g de tecido na velhice.

Certas profissões, onde as pessoas estão mais expostas a poeiras ricas em silício, como os mineiros, pedreiros ou os oleiros, podem provocar doenças pulmonares graves como a silicose.

Bibliografia:

<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e01300.html>

http://pt.wikibooks.org/wiki/Livro_verde_da_reciclagem/Índice/Materiais_que_podem_ser_reciclad os/Metais/Alumínio

Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Butterworth Heinemann; Oxford, 1ª Ed., 1986.

Shrive, D.F. et al.; *Química Inorgânica*, Bookman, 4ª Ed., 2008.