

# Aula 4

## GRUPO DO BORO (GRUPO 13/III) E GRUPO DO CARBONO (GRUPO 14/IV)

### **META**

Identificar as propriedades dos elementos dos Grupos 13/III e 14/IV da tabela periódica e de seus compostos.

### **OBJETIVOS**

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
Reconhecer as propriedades dos elementos dos grupos do boro e do carbono;  
Verificar a ocorrência e obtenção dos elementos dos Grupos 13 e 14.  
Conhecer a utilização dos elementos dos Grupos 13 e 14 e seus compostos.

### **PRÉ-REQUISITOS**

Conhecimentos acerca de estrutura atômica e configuração eletrônica;  
Propriedades periódicas dos elementos.

**Eliana Midori Sussuchi**  
**Danilo Oliveira Santos**

### INTRODUÇÃO

Esta aula e os duas aulas seguintes (aulas 6 e 8) detalham as propriedades químicas dos elementos do bloco p com ênfase nos não-metais (ou ametais). O bloco *p* é uma área muito rica da tabela periódica, seus elementos mostram uma variação muito maior nas propriedades dos que os blocos *s* e *d*. Em contraste ao caráter exclusivamente metálico dos elementos dos blocos *s* e *d*, os elementos do bloco *p* vão dos metais, tal como o alumínio, aos não-metais altamente eletronegativos, tal como o flúor. Um ponto de vista único não pode cobrir adequadamente essa grande diversidade, e ajustaremos nossa perspectiva à medida que nos deslocamos no bloco. À direita do período, aumenta o número de estados de oxidação disponíveis aos elementos; assim as propriedades de oxirredução tornam-se mais importantes. Esse aspecto contrasta com aqueles mostrados pelos elementos à esquerda do bloco *p* (boro, carbono e silício), para os quais as reações oxirredução são menos importantes. Entretanto, alguns elementos do grupo do boro e do carbono compensam a falta de riqueza em suas propriedades de oxirredução pela capacidade que apresentam, em alguns casos, de formar cadeias, anéis e clusters.

Os elementos dos grupos 13/III (Grupo do boro) e 14/IV (Grupo do carbono) possuem propriedades físicas e químicas interessantes e diversas, de importância fundamental na indústria e na natureza. O grupo 13 ou III, é o primeiro grupo do bloco *p* e seus membros tem configuração eletrônica  $ns^2 np^1$ : logo, espera-se que seu número de oxidação máximo seja +3. Os números de oxidação de B e Al são +3 na maior parte de seus compostos, mas isso não ocorre com os elementos mais pesados (Figura 1).

No grupo do carbono, a camada de valência semi-preenchida desses elementos lhes dá as propriedades especiais que estabelecem a linha divisória entre os metais e os ametais. O carbono, naturalmente, apresenta um papel central na química orgânica, mas ele também forma muitos compostos binários com os metais e não-metais e uma rica gama de compostos organometálicos (compostos que possuem ligação metal-carbono). Em combinação com o oxigênio e o alumínio, o congênere do carbono, o silício, é um componente dominante dos minerais da crosta terrestre, da mesma maneira que o carbono em combinação com o hidrogênio e o oxigênio é dominante na biosfera. Os

outros elementos desses dois grupos são vitais para a alta tecnologia moderna, particularmente como semicondutores e guias de ondas de luz.

	12	13	14	15
		<b>B</b>	<b>C</b>	N
		<b>Al</b>	<b>Si</b>	P
Zn		<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	As
Cd		<b>In</b>	<b>Sn</b>	Sb
Hg		<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	Bi
		III	IV	V

(Fonte: Bibliografia 6)

Figura 1: Elementos dos grupos 13 (grupo do Boro) e grupo 14 (grupo do carbono).

## OS ELEMENTOS DOS GRUPOS

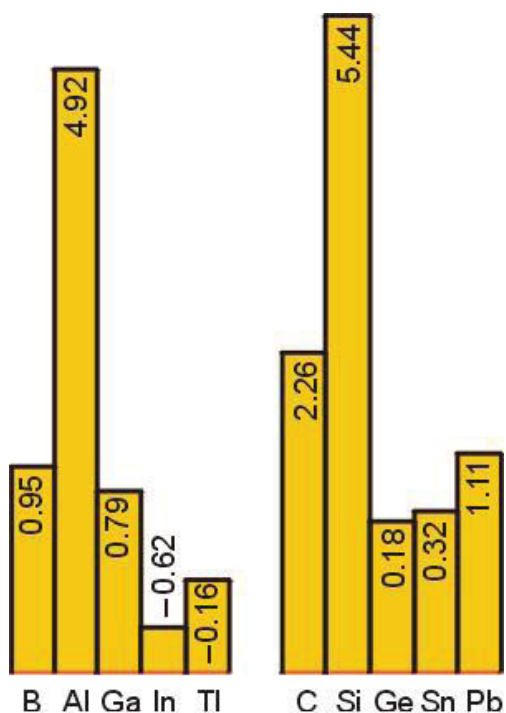
Os elementos do grupo do boro e do carbono apresentam uma ampla variação em abundância nas rochas da crosta terrestre, nos oceanos e na atmosfera. Carbono, alumínio e silício são abundantes (Figura 2), mas temos uma baixa abundância terrestre do boro, assim como a do lítio e do berílio.

Há uma ampla variação nas propriedades químicas e físicas quando descemos nos grupos 13 e 14. Os membros mais leves de cada grupo são os não-metais e os mais pesados são os metais. Similaridades químicas e físicas são particularmente pronunciadas entre o boro e seu vizinho diagonal, o silício. Em compostos, boro e silício são quimicamente “duros” e, em suas formas elementares, eles são mecanicamente “duros” e sólidos semicondutores. A ocorrência de dois ou mais polimorfos significativamente diferentes é uma característica comum dos elementos do bloco *p*, e é bem ilustrada pelo boro e carbono elementar (carbono e diamante).

As propriedades químicas do boro, do carbono, do silício e do germânio são tipicamente de não-metais. Suas eletronegatividades são similares à do hidrogênio e eles formam muitos compostos covalentes com hidrogênio e com alquilcompostos. Em contraste com o comportamento dos elementos leves, os elementos pesados tálio e chumbo possuem afinidades maiores com ânions “moles”, tais como os íons  $I^-$  e  $S^{2-}$ . Deste modo, o tálio e o chumbo são classificados como quimicamente “duros”.

A maioria dos elementos dos dois grupos, o número de oxidação do grupo (+3 para o Grupo 13/III e +4 para o Grupo 14/IV) é dominante nos compostos que estes elementos formam. As exceções principais são o tálio e o chumbo, para os quais o número de oxidação comum é duas

unidades menor que o máximo do grupo, sendo +1 pra o tálio e +2 para o chumbo. Essa estabilidade relativa do estado de oxidação mais baixo é um exemplo do efeito do par inerte.



(Fonte: Bibliografia 6)

Figura 2: Abundâncias na crosta terrestre dos elementos do Grupo 13/III e do Grupo 14/IV. Os números são os logaritmos da abundância em partes por milhão em massa.

## DIAMANTE E GRAFITE

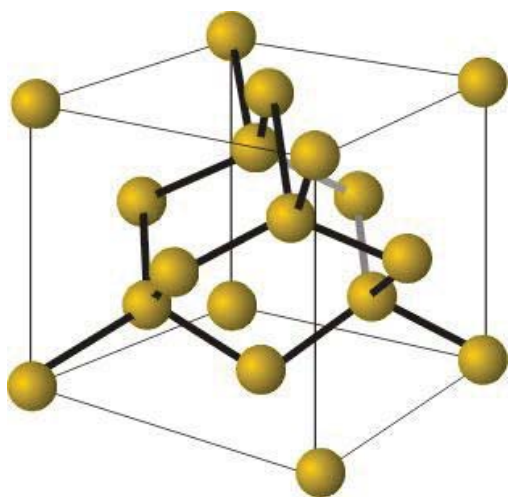
Diamante e grafite, as duas formas cristalinas do carbono elementar são notavelmente diferentes. O diamante efetivamente é um isolante elétrico; o grafite é um bom condutor. O diamante é a substância mais dura conhecida e consequentemente o melhor abrasivo; o grafite impuro (parcialmente oxidado) é escorregadio e frequentemente usado como lubrificante. Por causa de sua durabilidade, transparência e alto índice de refração, o diamante é uma das pedras preciosas mais valiosas; o grafite é mole e preto com um lustro levemente metálico e não é nem durável nem particularmente atraente. A origem dessas propriedades físicas amplamente diferentes pode ser relacionada com as estruturas e as ligações muito diferentes nesses dois polimorfos.

No diamante, cada átomo de C forma ligações simples de comprimento de 1,54 Å com quatro átomos de C adjacentes nos vértices de um tetraedro regular (Figura 3). O resultado é uma estrutura rígida, covalente, tridimensional. Por outro lado, o grafite consiste no empilhamento de camadas planares dentro da qual cada átomo de C tem três vizinhos mais próximos de 1,42 Å (Figura 4). Os planos estão amplamente separados um dos outros, o que indica que há forças mais fracas entre eles. A pronta

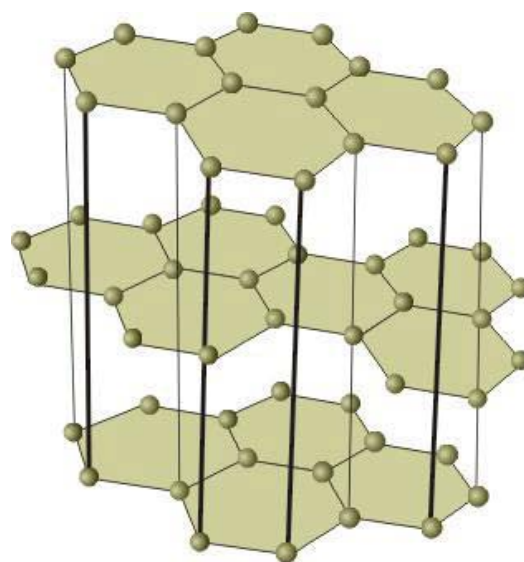
clivagem do grafite paralela aos planos de átomos (que é aumentada pela presença de impurezas) explica o uso como lubrificante sólido. O diamante pode ser clivado, mas essa arte antiga requer perícia considerável, uma vez que as forças no cristal são muito simétricas.

A conversão de diamante em grafite à temperatura e pressão ambiente é espontânea, mas não ocorre a uma velocidade observável sob condições ordinárias. O diamante é a fase mais densa; assim, ele é favorecido por pressões elevadas e grandes quantidades de diamante abrasivo são fabricados industrialmente por um processo a pressão e temperatura elevadas e catalisados por metal do bloco d. O metal d (tipicamente níquel) dissolve o grafite a 1800 °C e 70 Kbar e a fase diamante menos solúvel cristaliza a partir desta. A síntese de diamantes com qualidade de pedra preciosa é possível, mas ainda não é econômica.

Como a síntese do diamante a pressão elevada é onerosa e incômoda, um processo à baixa pressão seria altamente atrativo. De fato, sabe-se há muito tempo que cristais de diamante microscópicos podem ser formados misturados com grafite pela deposição de átomos de C sobre uma superfície quente na ausência de ar. Os átomos de C são produzidos pela pirólise do metano e o hidrogênio atômico também produzido na pirólise tem um papel importante em favorecer o diamante e não o grafite. Uma propriedade do hidrogênio atômico é que ele reage mais rapidamente com o grafite do que com o diamante para produzir hidrocarbonetos voláteis; assim, o grafite indesejável é eliminado. Embora o processo não seja totalmente perfeito, filmes de diamante sintético já são empregados em aplicações, desde o endurecimento de superfícies sujeitas à abrasão até na construção de dispositivos eletrônicos.



(Fonte: Bibliografia 6)  
Figura 3: Estrutura cúbica do diamante.

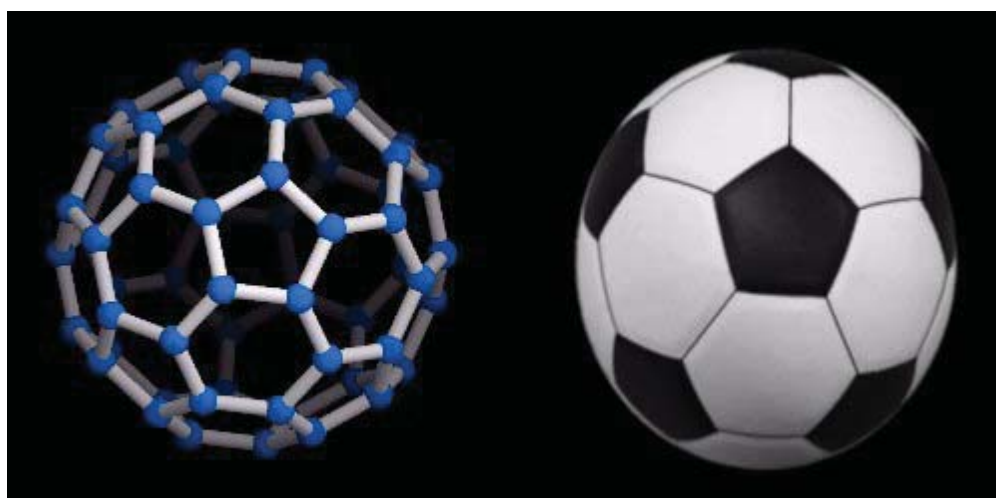


(Fonte: Bibliografia 6)  
Figura 4: Estrutura do grafite. Como indicado pelas linhas verticais, os anéis estão alinhados em planos alternados, e não em planos adjacentes.

### FULERENOS

Na década de 80 foi descoberta o *cluster*  $C_{60}$  em forma de bola de futebol, foi uma descoberta que causou muita excitação na comunidade científica. Muito desse interesse é pelo fato de que o carbono é um elemento comum e havia pouca probabilidade de serem encontradas estruturas novas de carbono molecular.

Quando um arco elétrico é fechado entres os eletrodos do carbono em uma atmosfera inerte, uma quantidade grande de fuligem é formada junto com quantidades significativas de  $C_{60}$  e quantidades muito menores de outro fulerenos. A molécula consiste de anéis de carbono de cinco e seis membros e a simetria global é icosaédrica na fase gasosa (Figura 5).

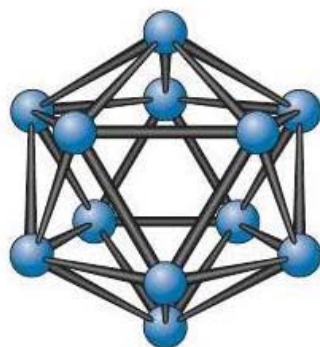


(Fonte: Bibliografia 5)

Figura 5: Estrutura do cluster  $C_{60}$  e a comparação com uma bola de futebol.

### TENDÊNCIAS DO GRUPO 13

O boro apresenta comportamento não-metálico e está classificado como um semimetal, enquanto os outros membros do grupo 13 são metais. Mas até mesmo os metais não apresentam padrão simples nos pontos de fusão, embora os seus pontos de ebulição mostrem uma tendência decrescente à medida que a massa dos elementos aumenta (TE do B = 3650 °C e TE do Ti = 1457 °C). A razão para esta falta de ordem é que cada um dos elementos no grupo é organizado de forma diferente na fase sólida. Por exemplo, em uma das suas quatro formas alotrópicas, o boro forma aglomerados de 12 átomos. Cada cluster tem um arranjo geométrico chamado um icosaedro (Figura 6). O Alumínio adota uma estrutura cúbica de face centrada, mas gálio forma uma estrutura única contendo pares de átomos. Índio e tálio cada um formam outras estruturas diferentes.



(Fonte: Bibliografia 5)  
Figura 6. Arranjo icosaedro do Boro.

Como seria de esperar, o boro, classificado como um semimetal favorece a formação da ligação covalente. No entanto, é comum a covalência entre os membros metálicos do grupo também. A razão para o comportamento covalente pode ser atribuída à elevada carga e pequeno raio de cada íon de metal. A elevada densidade de carga resultante dos íons do Grupo 13 é suficiente para polarizar quase qualquer ânion que se aproxima o suficiente para produzir uma ligação covalente. A única maneira de estabilizar o estado iônico dos elementos do Grupo 13 é hidratar o íon metálico.

É no Grupo 13 que os encontram-se os primeiros elementos com mais de um estado de oxidação. O alumínio tem o estado de oxidação +3, se a ligação é iônica ou covalente. No entanto, gálio, índio, tálio tem um segundo estado de oxidação de +1. Para gálio e índio, o estado +3 predomina, enquanto o estado +1 é mais comum para tálio.

### ASPECTOS BIOLÓGICOS DO GRUPO 13

O boro é um micronutriente essencial em plantas. O elemento desempenha um papel importante na síntese de uma das bases para a formação de RNA e nas atividades celulares, tais como a síntese de hidratos de carbono. Depois do zinco, o boro é a deficiência mais comum do solo. Culturas mais sensíveis a deficiência boro e que muitas vezes requerem suplementos de boro são alfafa, cenoura, café, algodão, amendoim, beterraba, girassol e nabo. Existe evidência crescente de que o boro é um elemento essencial para os mamíferos, possivelmente na formação dos ossos.

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na litosfera. Apesar da sua elevada presença no ambiente, é um metal altamente tóxico. No entanto, sua biodisponibilidade não é elevada, pois está sob a forma de compostos insolúveis. Peixes estão particularmente em risco de toxicidade de alumínio. Pesquisadores demonstraram que o dano às reservas de peixes em lagos acidificados não é devido ao pH mais baixo, mas as concentrações mais elevadas de íons de alumínio na água que resultam do pH mais baixo. Na verdade, uma concentração de íons de alumínio de  $5 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> é suficiente para matar peixes.

A tolerância humana de alumínio é maior, mas ainda deve ser particularmente cautelosa a ingestão de alumínio. Parte da nossa ingestão é proveniente de antiácidos contendo alumínio. É aconselhável não inalar o spray de antitranspirantes contendo alumínio, porque o íon metálico pode ser facilmente absorvido através das passagens nasais diretamente para a corrente sanguínea.

O alumínio tem o íon metálico mais comum em solos. O íon de alumínio entra nas células da raiz da planta, inibindo o metabolismo das células. Agricultores dos países mais pobres não podem pagar a aplicação regular de calcário em pó para aumentar o pH do solo e imobilizar o alumínio como um composto insolúvel. Algumas plantas são naturalmente resistentes ao alumínio porque suas raízes excretam ácido cítrico ou ácido málico no solo. Estes ácidos formar complexos com o íon de alumínio, impedindo-a de ser absorvida para as raízes. Engenheiros genéticos estão estudando a introdução de genes de geração de ácido cítrico em importantes espécies de culturas de alimentos, que esperamos levar a melhor produtividade das culturas.

O tálio é um elemento altamente tóxico em tálio (I), sua forma mais comum, e imita potássio no seu comportamento bioquímico. O tálio é amplamente distribuído na litosfera, e entra no ambiente, principalmente da queima de carvão e produção de cimento. Na fundição de minérios de chumbo, tálio é um subproduto perigoso. Por exemplo, no verão de 2001, na fundição de chumbo e zinco em Trail, British Columbia, Canadá, dezenas de trabalhadores de manutenção ficaram doentes após a exposição ao pó de tálio durante a limpeza do interior das condutas de fundição. A empresa proprietária da central também admitiu que resíduos de tálio podem ter ido para o rio Columbia.

### TENDÊNCIAS DO GRUPO 14

Os primeiros três elementos do grupo 14 tem pontos de fusão muito elevados, uma característica da rede de ligação covalente para não-metais e semimetais, enquanto que os dois metais do grupo têm pontos de fusão baixos. Todos os elementos do Grupo 14 formam compostos com correntes de átomos com eles próprios. Esta capacidade diminui descendo no grupo.

Agora que chegamos ao meio dos principais grupos, as propriedades não-metálicas estão começando a predominar. Em particular, vários estados de oxidação tornam-se comum. Todos os membros do Grupo 14 formam compostos em que eles têm um número de oxidação +4. Este estado de oxidação envolve a ligação covalente, mesmo para os dois metais do grupo. Além disso, um estado de oxidação -4 existe para os três não metais / semimetais quando se encontram ligados a elementos mais eletropositivos. Estanho e chumbo, também tem um estado de oxidação +2, que é o único estado de oxidação em que eles formam compostos iônicos. Para o silício,



não há nenhum composto comum em que esteja num estado de oxidação +2; no entanto, o estado de oxidação +2 do chumbo é mais estável e o estado +4 é fortemente oxidante. Um dos poucos exemplos comuns de carbono no estado de oxidação +2 é a redução do composto monóxido de carbono.

## ASPECTOS BIOLÓGICOS DOS ELEMENTOS DO GRUPO 14

Há muitos ciclos biogeoquímicos do planeta. O maior processo em escala é o ciclo do carbono. Das  $2 \times 10^{16}$  toneladas de carbono, a maior parte está na crosta da Terra como carbonatos, carvão e óleo. Apenas cerca de  $2,5 \times 10^{12}$  toneladas estão disponíveis como o dióxido de carbono. Todos os anos, cerca de 15 por cento do total é absorvida por plantas e algas no processo da fotossíntese, que utiliza a energia do sol para sintetizar moléculas complexas, tais como a sacarose.

Algumas plantas são consumidas pelos animais (tais como seres humanos), e uma parte da energia química armazenada é libertada durante a sua decomposição em dióxido de carbono e água. Estes dois produtos são devolvidos para a atmosfera pelo processo de respiração. No entanto, a maior parte do dióxido de carbono incorporados em plantas é retornado para a atmosfera apenas depois da morte e decomposição subsequente dos organismos vegetais. O ciclo do carbono é parcialmente em relação à saída abundante de dióxido de carbono por vulcões.

A demanda por energia levou à queima de carvão e óleo, que foram formados principalmente na era do Carbonífero. Esta combustão libera cerca de  $2,5 \times 10^{10}$  toneladas de dióxido de carbono para a atmosfera a cada ano, além do  $\text{CO}_2$  a partir de ciclos naturais. Apesar de apenas está retornando à atmosfera, o dióxido de carbono está sendo produzido em um ritmo muito rápido, e muitos cientistas estão preocupados que a taxa de retorno vai submergir mecanismos de absorção da Terra. Este tópico está atualmente sendo estudado em muitos laboratórios.

O silício é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, mas o seu papel biológico é limitado pela baixa solubilidade em água das suas formas comuns, dióxido de silício e ácido silícico,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . A um pH próximo da neutralidade, ácido silícico tem uma solubilidade de cerca de  $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . A medida que o pH aumenta, ácidos polissilícicos predominam, em seguida, as partículas coloidais de dióxido de silício hidratam. Embora a solubilidade de ácido silícico seja baixa, cerca de  $2 \times 10^{11}$  toneladas de ácido silícico entram no mar por ano. É o fornecimento contínuo de ácido silícico no mar, que permite que os organismos marinhos, tais como diatomáceas e radiolários, construam seus exoesqueletos de sílica hidratada.

Embora o silício seja um elemento essencial, a sílica absorvida no pulmão é altamente tóxica. Já mencionamos os perigos do amianto. Ela

pode causar duas doenças pulmonares graves: asbestose e mesotelioma. O pó de silicato de qualquer rocha também irá causar danos nos pulmões, no presente caso, silicose. A causa fundamental dos problemas pulmonares é devida à insolubilidade total dos silicatos. Uma vez que as partículas ficam nos pulmões, eles não saem. A irritação que eles causam, produzem cicatrizes e respostas imunes que levam ao estado de doença.

### CONCLUSÃO

Os elementos do grupo 13 incluem um não-metal, o boro, e quatro elementos que são essencialmente metálicos. A química do boro é tão diferente da dos outros elementos deste grupo que foi discutido em separado. Quimicamente, o boro é um não-metal; na sua tendência para formar ligações covalentes, tem mais semelhanças com carbono e silício do que com alumínio e os outros elementos do Grupo 13. A natureza metálica dos elementos do Grupo 13 aumenta descendo o grupo. Os elementos do Grupo 14 variam de um não-metal, carbono, para os metais, estanho e chumbo, com os elementos intervenientes que mostram comportamento de semi-metais.



### RESUMO

Neste aula, estudamos os elementos dos grupos 13 e 14 e a obtenção de seus compostos. O Boro e alumínio são membros do Grupo 13 de grande importância. O boro tem uma química única, particularmente entre os boranos. O alumínio é um dos metais mais utilizados, seu estado de oxidação +3 predomina neste grupo, mas principalmente em compostos covalentes. O alumínio é um metal anfotérico reativo. A extração de alumínio é conseguida por um método de redução elétricos. O grupo 14 contém um não-metal (carbono), dois semimetais (silício e germânio), e dois metais fracamente eletropositivos (estanho e chumbo). A ocorrência de dois ou mais polimorfos significativamente diferentes é uma característica comum dos elementos dos elementos do bloco *p*, e é bem ilustrada pelo boro e carbono elementar (carbono e diamante).

O carbono tem a química mais importante do grupo. É a variedade de oxianions, muitas das quais são encontrados em minerais, que faz com que a química de silicone interessante. As propriedades fracamente metálicas de estanho e chumbo contrasta acentuadamente com as propriedades dos metais alcalinos.



## PRÓXIMA AULA

Atividade experimental envolvendo os compostos inorgânicos de carbono e polímeros inorgânicos.



## AUTOAVALIAÇÃO

1. Explique brevemente por folhas de alumínio não oxida completamente em óxido de alumínio, embora o alumínio é um metal altamente reativo.
2. Explique por que compostos de tálio (I) são geralmente espécies iônicas, enquanto compostos de tálio (III) são mais covalentes em seu comportamento.
3. Compare e contraste a química do boro e silício..
4. Por que o alumínio é um problema ambiental particular no contexto da chuva ácida?
5. Quais são os fatores que distinguem a química do nitrogênio dos outros membros do grupo 15?
6. Contrastar o comportamento de nitrogênio e carbono, comparando as propriedades de:
  - a) metano e amônia;
  - b) eteno e hidrazina.
7. Diferencie as formas alotrópicas do carbono.

## REFERÊNCIAS

- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 3ª Edição, Editora Bookman, 2006.
- BARROS, H.L.C. **Química inorgânica, uma introdução.** Belo Horizonte: SEGRAC, 1995.
- LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa.** 5ª Edição, Editora Edgard Blücher, 1997.
- MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um curso universitário.** 4ª edição, São Paulo, Editora Edgard Bücher LTDA, 1995.
- MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Inorganic Chemistry,** 5ª edição, Editora Pearson, 2014.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry.** 2ª edição, Oxford, Oxford University Press. 1994.