

Coleção Química no Cotidiano

Ano Internacional da Tabela Periódica dos Elementos Químicos
Volume 12

Carlos A. L. Filgueiras

Oxigênio

Coleção Química no Cotidiano
Volume 12

Oxigênio

Carlos A. L. Filgueiras



Sociedade Brasileira de Química



United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization



2019
IYPT
International Year
of the Periodic Table
of Chemical Elements

1^a edição

São Paulo | Sociedade Brasileira de Química | 2019

© Sociedade Brasileira de Química

Coleção Química no Cotidiano

Ano Internacional da Tabela Peródica dos Elementos Químicos (IYPT2019)

Volume 12

Coordenadoras do projeto

Claudia Moraes de Rezende e Rossimiriam Pereira de Freitas

Editora-chefe

Claudia Moraes de Rezende

Revisores

Claudia Moraes de Rezende e Rossimiriam Pereira de Freitas

Arte gráfica e editoração

Cabeça de Papel Projetos e Design LTDA (www.cabecadepapel.com)

Ficha Catalográfica

Wanda Coelho e Silva (CRB/7 46)

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

F85q Filgueiras, Carlos A. L.

Oxigênio / Carlos A.L. Filgueiras – São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2019.

p.45. - (Coleção Química no Cotidiano, v. 12)

ISBN 978-85-64099-27-2

1. Química - Oxigênio. 2. Elementos Químicos. I. Filgueiras, Carlos A.L.... II. Título. III. Série.

CDD 547.7

CDU 547.9

Todos os direitos reservados – É proibida a reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por outro meio. A violação dos direitos de autor (Lei nº 5.988/73) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Sobre o autor



Graduado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (1967), doutorado em Química pela Universidade de Maryland (1972) e pós-doutorado pela Universidade de Cambridge (1980-1981), além de estágios curtos em várias universidades do Brasil e do exterior. Foi por muitos anos professor da Universidade Federal de Minas Gerais (1968-1997) e depois professor titular da Universidade Federal do Rio de Janeiro (de 1997 a 2010). No início de 2010 tornou-se pesquisador da Universidade Federal de Minas Gerais. Ensina e pesquisa na área de Química Inorgânica, com ênfase em Compostos de Coordenação e Organometálicos, atuando principalmente nos seguintes temas: organoestânicos, complexos de estanho, compostos de metais de transição, ligantes ambidentados e polibásicos e complexos bi- e trimetálicos homo- e heterometálicos. Orienta estudantes nessas áreas em todos os níveis, incluindo-se aí alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado, além de estagiários de pós-doutorado. Também trabalha em atividades de ensino e divulgação da Química e participaativamente de atividades de extensão. Uma outra vertente de seu trabalho de ensino e pesquisa que muito se ampliou nos últimos anos é no campo da História da Ciência, em que também tem pesquisado, publicado, lecionado e orientado estudantes em todos os níveis.

Prefácio

Escrever sobre o oxigênio é ao mesmo tempo um desafio e um fascínio. Este, que é o terceiro elemento mais abundante no universo, atrás apenas do hidrogênio e do hélio, e mais abundante que o quarto colocado, o carbono, é o elemento que, em sua forma molecular na atmosfera, permite a existência da vida em nosso planeta por parte de seres aeróbicos, a forma de vida mais avançada que conhecemos, e da qual somos parte. Na superfície da terra o oxigênio é o elemento mais abundante, ocorrendo como o gás que representa 21% de nossa atmosfera, além de ser o principal componente em massa da água que cobre a maior parte do planeta, e estar presente nas muitas rochas da litosfera, como óxidos, silicatos ou carbonatos, entre outras. Todavia, por mais precioso e indispensável à vida de tantos milhões de seres vivos na terra, incluindo a espécie humana, a presença de oxigênio na atmosfera é uma ocorrência relativamente tardia na história do planeta. Admite-se que, dos 4,5 bilhões de anos de existência da Terra, o oxigênio só se formou na atmosfera depois da primeira metade desse tempo. Sua presença na atmosfera está intimamente ligada à existência de vida, vida que continuamente o produz, num fenômeno intrincado e interdependente, que suscitou em Arthur Clarke o dilema lógico que assolou seus hipotéticos cientistas marcianos, como se verá abaixo.

Escrever sobre o oxigênio admite várias abordagens, inúmeras dentre elas fascinantes. Portanto, muitas das idiossincrasias do autor estarão aqui presentes, e não se fez qualquer tentativa de disfarçá-las, muito ao contrário. A tarefa de redação deste texto, solicitada pela Sociedade Brasileira de Química, veio com total liberdade de abordagem. Assim sendo, vários aspectos foram levados em conta na narrativa. Poderá haver quem sinta falta de uma Química dos compostos de oxigênio, que não está aqui presente. Esta Química, contudo, é gigantesca, e pode ser vista em inúmeros e excelentes tratados de Química descritiva. A escolha feita pelos temas aqui apresentados foi de total responsabilidade do autor. Este espera, no entanto, que os temas possam ser úteis a quem os compulsar.

Índice

Prefácio	3
Índice	6
1- Introdução	7
2- A descoberta do oxigênio: um caso espinhoso de estabelecimento de prioridades e da determinação do que significa descobrir em ciência	10
3- Origem e ocorrência do oxigênio na Terra	28
4- Ozônio	36
5- A descoberta de novos alótropos do oxigênio	42
6- A questão do paramagnetismo da molécula de oxigênio	44
7- Novos estudos sobre clusters superiores do oxigênio.....	50
Referências Bibliográficas e Notas	53

1- Introdução

O escritor britânico Arthur C. Clarke publicou em 1972 um conto que pôs a nu muitos de nossos preconceitos quando tratamos da possibilidade de vida extraterrestre. Trata-se de *Report on Planet Three (and other speculations)* (CLARKE, 1972), traduzido no Brasil como *O Terceiro Planeta*. O argumento da ficção se desenvolve nos tempos atuais, quando uma suposta Comissão Interplanetária de Arqueologia descobre numa exploração do planeta Marte um documento da Avançada Idade de Urano da extinta civilização marciana (a última), de cerca de 1500 a.C. pelo calendário da Terra.

No documento encontrado, redigido pouco antes da destruição nuclear da civilização existente no planeta vermelho, os cientistas marcianos descrevem uma exaustiva pesquisa que haviam feito sobre o terceiro planeta do sistema solar. Um de seus objetivos era tentar descobrir se havia, ou tinha havido em algum momento, vida naquele planeta. Para isso lançaram mão de observações astronômicas e de análises espectroscópicas de sua atmosfera, e compuseram o documento encontrado pelos arqueólogos interplanetários. O relatório diz que a atmosfera do terceiro planeta era muito mais abundante que a marciana; todavia, nos gases da atmosfera do planeta havia grandes quantidades do venenoso oitavo elemento mais pesado, ou seja, oxigênio, além de nitrogênio e vapor d'água. As perspectivas de vida no planeta deviam ser diminutas. A primeira dificuldade estava na atmosfera, por causa da alta

concentração de 21% daquele gás venenoso, de que felizmente não há praticamente nada na atmosfera marciana. Em Marte aquele gás, que é tão reativo, formou a imensa quantidade de óxidos de ferro que dão ao planeta sua bela cor vermelha, tão diferente do caso do terceiro planeta. A presença de quantidades tão grandes de oxigênio na superfície do terceiro planeta é um mistério, pois sendo ele tão reativo necessitaria de um mecanismo que o reciclasse e realimentasse seus teores na atmosfera. No entanto, não fora possível descobrir qual era esse mecanismo. Além do caráter altamente tóxico do oxigênio na atmosfera do terceiro planeta, é possível observar, mesmo de Marte, que às vezes ocorre uma reação extensa de materiais inflamáveis com ele, originando grandes incêndios na superfície do planeta. Felizmente, em Marte estávamos livres desse problema, pois sem oxigênio na atmosfera, não é possível a ocorrência daqueles terríveis incêndios.

O conto de Clarke mostra o dilema lógico que os tais cientistas marcianos se impuseram: se 21% da atmosfera da Terra se devem a um gás tão tóxico, não deveria haver vida no planeta. Contudo, a presença de oxigênio livre na atmosfera leva a um estado de metaestabilidade, pois, em decorrência de sua alta reatividade, esse gás só poderia existir em estado livre se houvesse um mecanismo que o produzisse continuamente, mantendo a constância de seu teor na atmosfera. A conclusão anterior da impossibilidade de vida na Terra impede que os cientistas marcianos atinem com a possível origem daquele gás.

Clarke mostra assim como muitas vezes resultados científicos podem gerar dilemas aparentemente insolúveis.

Esta é apenas uma introdução para uma discussão sobre o elemento de número atômico 8, cuja presença em forma livre nos é garantida pela existência da vida, ao ser liberado em grandes quantidades pela fotossíntese realizada pelas plantas.

2- A descoberta do oxigênio: um caso espinhoso de estabelecimento de prioridades e da determinação do que significa descobrir em ciência

Dos vários gases que compõem nossa atmosfera, os mais abundantes são o nitrogênio e o oxigênio, com a presença adicional de vapor d'água, gás carbônico, argônio e ozônio, e traços ínfimos de outros gases. O vapor d'água apresenta um teor mais ou menos constante, em virtude da facilidade com que o composto se condensa, precipitando-se, ou evapora. Desde a antiguidade até o século XVIII supunha-se que o ar era uma substância elementar. A partir do filósofo grego Empédocles surgiu a teoria dos quatro elementos, reforçada por Aristóteles e transformada em verdadeiro dogma por mais de dois milênios.

Os quatro elementos que formavam todos os compostos eram a água,

o fogo, a terra e o ar. Foi Lavoisier que liquidou com este conceito, mostrando que nenhum dos quatro representava de fato um elemento. Na conceituação lavoisiana, elemento passou a ser aquilo que não varia numa reação química, mesmo que mude de forma em diferentes espécies químicas. Assim, fogo e terra não têm sentido como “elementos”, ao passo que a água é um composto que pode ser resolvido em seus elementos constituintes, e o ar é uma mistura de substâncias elementares. Posto dessa maneira parece que a descoberta do oxigênio foi algo direto e simples. Nada mais distante da realidade, porém. A descoberta do oxigênio constitui um capítulo apaixonante da história da Química, que até hoje produz disputas e controvérsias. Por esta razão, a epopeia dessa descoberta será aqui narrada com vários pormenores.

Em 1772 o modesto mas brilhante boticário e químico sueco Carl Wilhelm Scheele (1742-1786), trabalhando com parcós recursos, a suas expensas, descobriu que vários compostos, quando aquecidos fortemente, liberam um gás que ele denominou *ar do fogo*. Em vários ensaios, Scheele descobriu que o mesmo gás podia ser produzido pelo aquecimento intenso do óxido de mercúrio, do carbonato de mercúrio, do carbonato de prata, do nitrato de magnésio e do nitrato de potássio (nomes modernos), assim como pela destilação de uma mistura de dióxido de manganês com ácido arsênico (WEEKS, LEICESTER, 1968). Este *ar do fogo* era diferente dos outros gases conhecidos: em contato com ele uma brasa arde até se consumir completamente, e o carvão em pó se inflama espontaneamente.

Scheele havia descoberto o oxigênio e várias de suas propriedades, mas não percebeu seu papel fundamental na combustão. Continuou adepto da velha teoria do flogisto, e nem sequer publicou sua descoberta empírica na época, deixando isso para cinco anos depois (FILGUEIRAS, 2002). Todavia, seu papel como um dos melhores experimentalistas do século XVIII merece sempre ser relembrado.

A teoria do flogisto havia sido iniciada no final do século XVII pelo químico alemão Johann Joachim Becher (1635-1682), mas ampliada consideravelmente por outro químico alemão, Georg Ernst Stahl (1660-1734). Esta teoria sustentava que quando um corpo inflamável ardia, ele perdia o princípio da inflamabilidade, ou flogisto. Por isso quando o carvão ou a madeira queimam sobra apenas um pouco de resíduo, pois o flogisto de que eles são ricos se desprende. No entanto, se esta teoria explicava alguns fatos qualitativamente, ela também tinha defeitos insuperáveis. Quando o fósforo queima, ou o estanho se converte em óxido, o produto de ambos os processos pesa mais que o material antes de arder. Pesando rigorosamente tanto os materiais antes de queimar, como todos os produtos de sua combustão, incluindo os gases produzidos, Lavoisier demonstrou que a combustão sempre se traduz num aumento de massa. Desta maneira ele desbancou a teoria do flogisto, mostrando que a combustão é sempre uma reação que incorpora oxigênio ao material que arde, e não a perda de alguma coisa, no caso o imaginário flogisto.

Em 1774 Lavoisier envia a Scheele um exemplar de seus *Opúsculos Físicos e Químicos* de 1773. Em 30 de setembro de 1774, Scheele responde numa carta em que agradece e sugere que ele produza o *ar do fogo* em grande escala usando suas lentes ardentes. As lentes ardentes, mostradas na **Figura 1**, eram enormes lentes de que Lavoisier se utilizava para focalizar os raios solares, obtendo altas temperaturas, e produzir a combustão de várias substâncias, como diamantes, por exemplo. Scheele sugeria que ele usasse o método de decomposição do carbonato de prata através do calor obtido pelas lentes. O processo leva à produção de prata mais gás carbônico e oxigênio. Ao passar a mistura de gases por uma solução de cal o gás carbônico é absorvido, restando apenas o oxigênio. É assim, espera o químico sueco, que “*o senhor verá quanto ar se produz durante esta redução, e se uma vela acesa pode sustentar a chama e os animais viver nele. Eu lhe serei infinitamente grato se o senhor me informar do resultado desta experiência.*”

A carta de Scheele chegou em 15 de outubro de 1774, mas jamais foi respondida. Ela só foi descoberta ao final do século 19 por Edouard Grimaux, biógrafo de Lavoisier. Até hoje muitos não perdoam a Lavoisier esta omissão para com o modesto e brilhante pesquisador nórdico (FILGUEIRAS, 2002).

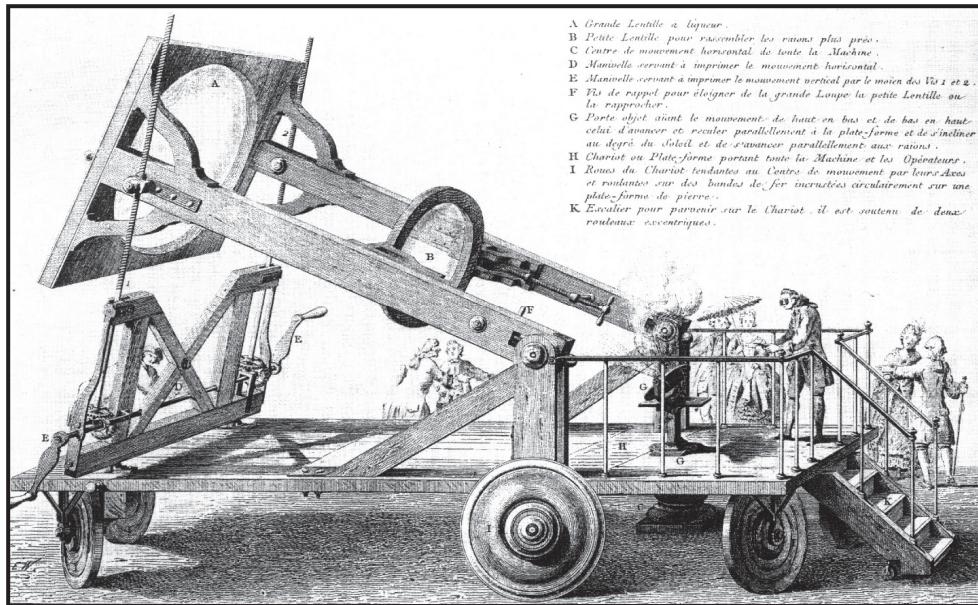


Figura 1: Lavoisier (de óculos escuros) demonstrando a combustão dos diamantes pela ação dos raios do sol focalizados por suas lentes ardentes (LAVOISIER, 1865).

Dois anos depois de Scheele haver produzido seu *ar do fogo*, em 1774 o inglês Joseph Priestley (1733-1804) obteve resultado semelhante ao do químico sueco utilizando um composto conhecido há séculos, o *mercúrio precipitado per se*. Este composto era também chamado de cal de mercúrio, hoje conhecido como óxido de mercúrio, uma substância que se pode obter facilmente pelo aquecimento prolongado do mercúrio exposto ao ar. Uma característica curiosa da cal de mercúrio é que quando ela é aquecida a uma temperatura ainda maior que aquela em que se faz sua síntese, acaba por reduzir-se a mercúrio metálico e um gás. Priestley provocou a redução da cal

de mercúrio por meio de uma lente e constatou que o gás produzido fazia com que a chama de uma vela, quando nele introduzida, ardesse com uma intensidade muito maior. Este fenômeno já havia sido observado em 1772, com o *ar nitroso* (óxido nítrico, nome atual, de fórmula NO), descoberto por ele naquele ano. No entanto o novo gás parecia provocar um aumento muito maior na luminosidade da vela. Priestley denominou o novo gás obtido da cal de mercúrio de *ar desflogisticado*, porque continha, segundo ele, menos flogisto que o ar atmosférico. O nome oxigênio, que viria a ser cunhado por Lavoisier, ainda não existia. O próprio Lavoisier o chamou inicialmente de ar puro, ar eminentemente respirável, ou ar vital. Só mais tarde ele criou o termo *oxigênio*, do grego para “eu gero ácido”, num equívoco do químico francês que julgava que todo ácido devia conter oxigênio. Só anos mais tarde se demonstrou o erro, após muitos químicos terem tentado descobrir oxigênio no ácido muriático (clorídrico), mas o nome oxigênio, mesmo equivocado, permaneceu até nossos dias. Já o inglês Priestley sempre o chamou de *ar desflogisticado*, um nome bastante arrevesado. Se o flogisto, na visão tradicional advogada por Priestley, era aquilo que se desprendia na queima do carvão, por exemplo, o carvão devia conter muito flogisto. Após a queima o ar ficava cheio de flogisto, ou flogisticado. Consequentemente, antes da queima o ar que provocava esta queima era *ar desflogisticado*, numa forma para nós bastante complicada de descrever o que Lavoisier e nós chamamos de oxigênio.

Para estabelecer claramente a distinção entre o *ar desflogisticado* e o *ar nitroso*, era preciso fazer outros experimentos, de preferência usando uma amostra de *mercúrio precipitado per se* de melhor qualidade. A oportunidade de obtê-la se apresentou em pouco, por uma providencial viagem.

No mesmo ano de 1774 Priestley vai a Paris com seu protetor, Lord Shelburne. Lá estava também um amigo, o cientista expatriado português João Jacinto de Magalhães, que vivia na Inglaterra, onde publicou várias obras científicas. Magalhães intermediou um encontro entre Priestley e Lavoisier, em que o primeiro teve a oportunidade de relatar ao colega francês seus experimentos com o *mercúrio precipitado per se*, num jantar na casa de Lavoisier, com a presença de Madame Lavoisier e vários dos mais eminentes químicos franceses.

De volta à Inglaterra, Priestley continuou suas pesquisas com uma amostra de *mercúrio precipitado per se* que lhe havia sido fornecida em Paris por Cadet, colaborador de Lavoisier, e descobriu que o gás obtido pela decomposição térmica do sal vermelho era de fato muito diferente do ar nitroso, e sustentava a combustão muito mais intensamente. Além disso, sua *bondade*, como ele dizia, era muito maior que a do ar atmosférico, facilitando a respiração muito mais que este último. Após fazer um teste com um camundongo, decidiu aplicá-lo em si próprio e, para sua surpresa, percebeu que a respiração ficava mais livre (LAVOISIER, 1865).

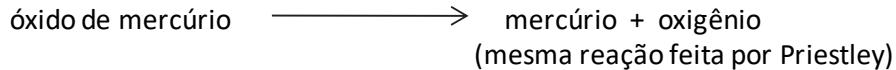
A reação desenvolvida por Priestley era simplesmente a decomposição do óxido de mercúrio por aquecimento, como a seguir:



Também em 1774 dois químicos franceses, Bayen e Cadet, haviam publicado os resultados de experimentos semelhantes com o *mercúrio precipitado per se*, dizendo que não havia necessidade de carvão para fazer a redução do sal a mercúrio metálico, ou seja, não havia necessidade de adicionar flogisto para proceder à redução.

Lavoisier se interessou vivamente pelo assunto, relacionado com suas pesquisas, e passou a trabalhar no problema. Ele fez a redução do *mercúrio precipitado per se* na ausência e na presença de carvão; no primeiro caso obteve o metal e o *ar desflogisticado* de Priestley; no segundo, o metal mais gás carbônico.

Usando apenas os nomes modernos, as reações são:



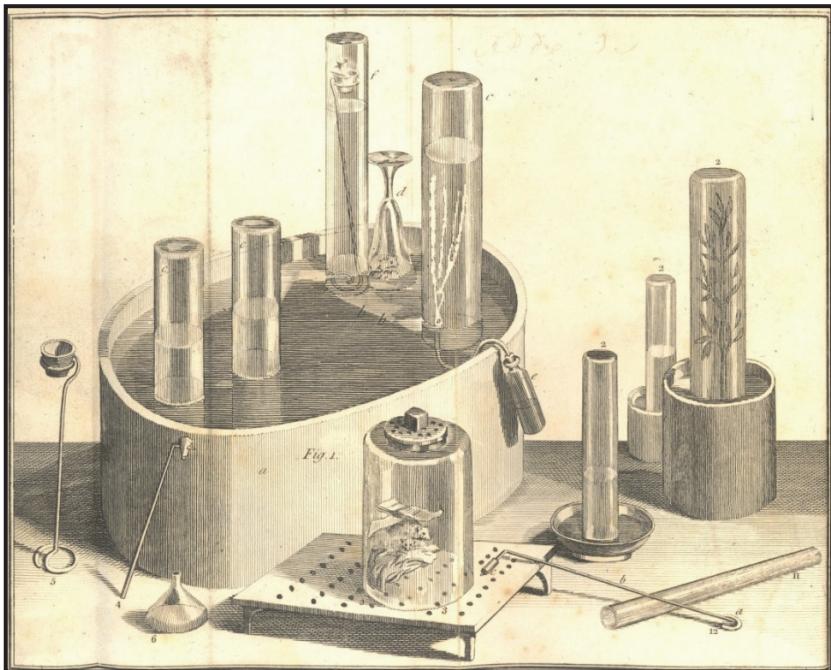


Figura 2: Equipamento usado por Priestley para estudar a composição da atmosfera e publicado por ele em 1774 e 1790 (PRIESTLEY, 1790).

Em abril de 1775, Lavoisier apresentou à Academia das Ciências de Paris seus resultados: “*o princípio que se une aos metais durante sua calcinação, e que lhes aumenta o peso e os leva ao estado de cal, não é nem uma das partes constituintes do ar, nem um ácido particular espalhado na atmosfera, é o próprio ar, inteiro, sem alteração, sem decomposição*”. Após essa sentença, um tanto obscura, prossegue dizendo que aquele ar é “*mais puro, mais respirável, se se pode usar esta expressão, que o ar da atmosfera, e mais apropriado para manter a inflamação e a combustão dos corpos*”.

Assim escreveu Lavoisier: “*comecei a suspeitar que o ar da atmosfera, ou um fluido elástico qualquer contido no ar, fosse susceptível, num grande número de circunstâncias, de se fixar, de se combinar, com os metais; que era à adição dessa substância que eram devidos os fenômenos da calcinação, o aumento de peso dos metais convertidos em cais, e talvez muitos outros fenômenos dos quais os físicos não haviam ainda dado nenhuma explicação satisfatória*” (LAVOISIER, 1865).

A forma de trabalhar de Lavoisier, que unia à descrição qualitativa dos fenômenos uma meticulosa análise quantitativa, através da medição de volumes e massas antes e depois das reações em estudo, deu à Química uma dimensão nova, de um enorme rigor.

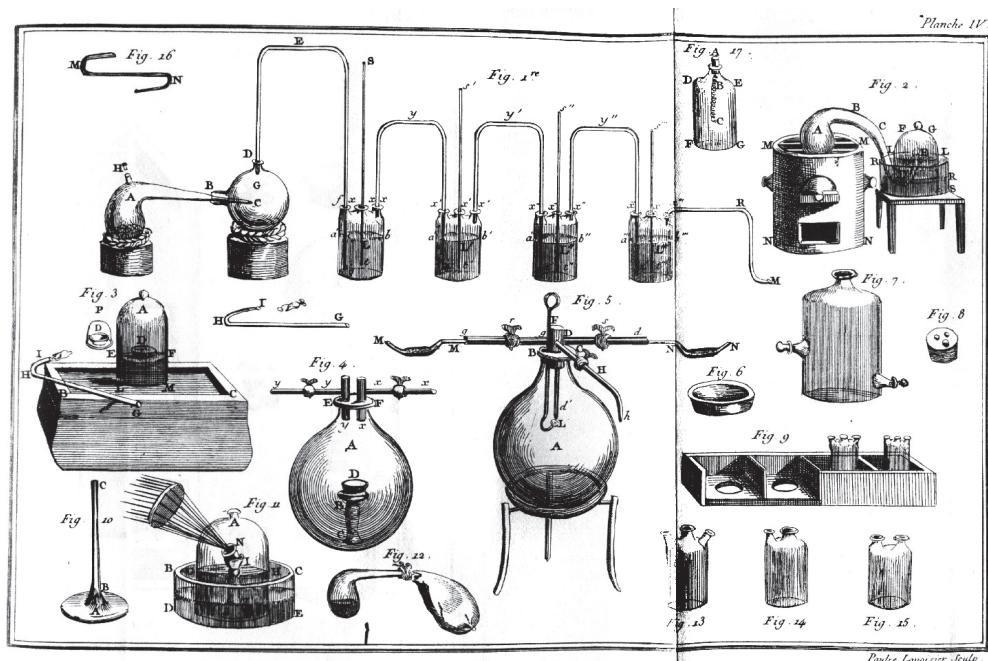


Figura 3: Desenho de Mme. Lavoisier publicado no *Traité Élémentaire de Chimie*, de 1789, em que aparecem vários dos equipamentos usados por Lavoisier. Com o rótulo de Fig. 11, vê-se à esquerda o equipamento usado para a redução de cais metálicas, como o óxido de mercúrio, por meio de uma lente que concentra os raios solares (LAVOISIER, 1864).

O trabalho de Lavoisier, apresentado sem a menção de Priestley, levou este último a uma amarga queixa contra o químico francês, que se teria apropriado de ideias comunicadas a ele em confiança numa reunião social. Esta questão da prioridade na descoberta do oxigênio é frequentemente discutida até hoje. O próprio Priestley também nunca deu a Scheele o crédito que ele merecia. Todavia, deve-se levar em consideração que Lavoisier estava trabalhando sobre a natureza da combustão e das reduções há vários anos.

Como bem observou Friedrich Engels (1820-1895) em 1884, tanto Scheele como Priestley obtiveram o oxigênio antes de Lavoisier, mas não construíram uma teoria para explicar seu papel na combustão e nas reduções como o fez o químico francês. Em suma, embora Lavoisier não tenha sido o primeiro a produzir o oxigênio, foi ele quem soube explicar o papel dessa substância nas reações químicas que se estudavam na época e, a partir daí, estabelecer as bases da Química moderna.

Lavoisier originalmente havia usado os termos de Priestley para designar os gases da atmosfera. Agora, que ele já estava certo da composição e do papel desses gases, passa a usar outros termos para designá-los. Assim, começa a chamar o *ar desflogisticado* de *ar eminentemente respirável* ou *ar vital*. Na memória apresentada à Academia das Ciências em 5 de setembro de 1777, passa a usar os termos *princípio acidificante* ou *princípio oxigínio*, que mais tarde será convertido em *oxigênio*. O *ar flogisticado*, por outro lado, é chamado de *mofeta*. Ele só introduziria o nome *azoto* mais tarde. Já o nome nitrogênio foi inventado por um outro químico francês, Chaptal. Embora o nome nitrogênio seja o mais comum no resto do mundo, na França usualmente ainda se diz azoto para designá-lo. Lavoisier podia agora não só propor uma composição qualitativa, mas também quantitativa dos gases da atmosfera: “*Quatro quintos do ar que respiramos estão no estado de mofeta, isto é, incapazes de manter a respiração dos animais; um quinto apenas do volume do ar da atmosfera é respirável*” (FILGUEIRAS, 2002).

Ainda hoje existe uma grande controvérsia quando se trata da prioridade na descoberta do oxigênio. Certamente foi Scheele o primeiro a produzi-lo na Suécia em 1772, mas ele só veio a publicar sua descoberta muito mais tarde em 1777 (SCHEELE, 1781). Na verdade, Scheele havia enviado o original a seu editor, Swederus, em 1775, mas este procrastinou e o livro só saiu em 1777, para desespero do autor. É interessante ler um trecho do prefácio escrito por Scheele: “...vemos que o fogo, este produto tão admirável da química, não poderia existir sem o ar. Eu poderia ter-me enganado, empreendendo demonstrar neste tratado que não é mais que um tratado sobre a doutrina do fogo, que existe na nossa atmosfera um ar que deve ser visto como uma parte constituinte do fogo, por contribuir materialmente à chama, e que, por causa desta propriedade, eu chamei de ar do fogo...” (SCHEELE, 1781, pp. vii-viii).

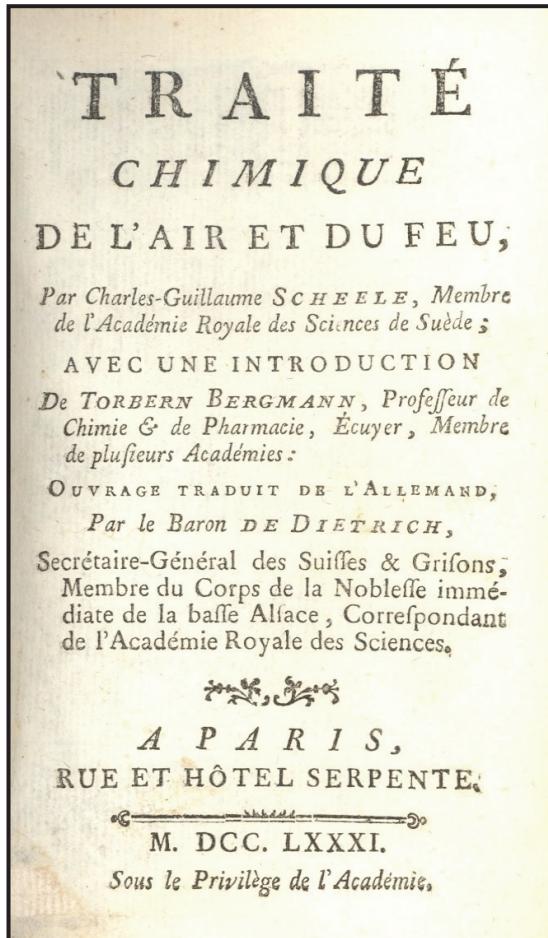


Figura 4: Frontispício da tradução francesa do livro de Scheele, *Tratado Químico do Ar e do Fogo*, em que ele relata sua descoberta do oxigênio, feita em 1772. Esta tradução francesa do livro saiu em 1781, mas o original, em alemão, é de 1777 (SCHEELE, 1781).

Já Priestley o obteve em 1774 e publicou imediatamente seus resultados (PRIESTLEY, 1775), mas com uma ideia bastante equivocada do que fosse aquele novo gás, que ele chamava de *ar desflogisticado*, como se viu. Lavoisier produziu

e publicou seus experimentos em 1775, mostrando claramente o papel do oxigênio na composição do ar, assim como na combustão. O tema da prioridade nessa descoberta capital da Química é sempre envolto em muito nacionalismo, sobretudo quando se trata da rivalidade franco-britânica. Na literatura em língua inglesa, por exemplo, não se admite que não tenha sido Priestley o autor da descoberta, o oposto acontecendo geralmente na literatura em língua francesa.

Uma opinião surpreendente se encontra em ninguém menos que no teórico socialista alemão Friedrich Engels, um século depois. No prefácio do segundo volume de *O Capital*, de Karl Marx, escrevia Engels, em 1884: “...*Priestley e Scheele haviam produzido oxigênio sem saber o que tinham nas mãos. Eles permaneceram prisioneiros das categorias flogísticas que herdaram. O elemento que estava destinado a refutar todos os pontos de vista flogísticos e a revolucionar a Química permanecia estéril em suas mãos. Mas Priestley havia comunicado seu achado a Lavoisier em Paris, e Lavoisier, por meio desta descoberta, analisou toda a Química flogística (...). Assim ele foi o primeiro a pôr toda a Química de pé, que em sua forma flogística tinha estado de cabeça para baixo. E embora não tivesse produzido oxigênio simultânea e independentemente dos outros dois, como mais tarde sustentou, ele, não obstante, é o descobridor real do oxigênio, com respeito aos outros que apenas o tinham obtido sem saber o que tinham. Marx permanece na mesma relação quanto a seus predecessores na teoria da mais-valia como Lavoisier esteve em relação a Priestley e Scheele.*” (FILGUEIRAS, 1995)

O caso da descoberta do oxigênio é um exemplo de uma inovação científica que parece estar no ar, prestes a surgir, e que desperta a atenção de vários pesquisadores em diversos lugares. Tanto Scheele como Priestley e Lavoisier tiveram papéis destacados nesse processo. Por isso, parece ser muito mais interessante concluir que a descoberta do oxigênio não se deveu a apenas uma pessoa, mas foi uma conquista coletiva por três personagens distintas em diferentes países.

Toda essa descrição da descoberta do oxigênio tem a ver com o papel fundamental do avanço que ela representou para o desenvolvimento da Química, fazendo parte daquilo que se costuma denominar Revolução Química, que estabeleceu as bases do que reconhecemos como a Química moderna. Uma consequência dessa Revolução Química foi a possibilidade de estabelecer, pela primeira vez, uma teoria atômica sob bases operacionais, e não mais puramente filosóficas como ocorrera desde a antiguidade (FILGUEIRAS, 2004).

Já no início do século XIX, a influência das descobertas da Química dos gases no final do século anterior levou ao primeiro dos estudos de John Dalton (1766-1844) sobre o assunto, a Teoria da Mistura dos Gases. Havia ao final do século XVIII um enigma que desafiava os pesquisadores. Sabia-se que a atmosfera era composta principalmente de nitrogênio e oxigênio, contendo também gás carbônico e vapor d'água. No entanto, como se relacionavam esses gases entre si? Formavam eles um composto gasoso, que podia ser decomposto durante as reações exaustivamente estudadas pelos eminentes químicos dos setecentos, ou

ao contrário estavam apenas misturados, como numa mistura de açúcar e sal? Curiosamente, a composição do ar era praticamente constante, como mostravam as abundantes observações de Dalton realizadas em lugares os mais distantes entre si. Alguns anos depois, em França, o químico Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850) viria a mostrar que a constituição percentual da atmosfera é praticamente constante até alturas consideráveis, mesmo sendo a pressão menor. Isso ele próprio determinou por meio de duas ascensões em balão, no ano de 1804, quando chegou a atingir a altitude de 7016 metros. Dalton, sob a influência de Newton, acreditava que os gases da atmosfera formassem apenas uma mistura, sem que qualquer ligação química existisse entre eles. Se isso fosse correto, por que o dióxido de carbono, mais pesado, não se concentraria nas camadas inferiores da atmosfera, seguido do vapor d'água, do oxigênio e do nitrogênio, em ordem decrescente de peso? Aqui é bom lembrar que ainda não se sabia que o oxigênio e o nitrogênio formavam espécies diatômicas O_2 e N_2 , e que a composição da água era considerada como sendo do tipo 1:1 em hidrogênio e oxigênio, ou HO. A condução da questão por Dalton é um exemplo de que muitas vezes a ciência progride não a partir de dados experimentais, mas sim de uma ideia concebida previamente pelo cientista e só então testada à luz da experiência. Tudo isso está claro em seu artigo intitulado “*Nova Teoria da Constituição dos Fluidos Aeriformes Mistos e Particularmente da Atmosfera*”, lido originalmente em 1801 na Sociedade Literária e Filosófica de Manchester e publicado no ano seguinte nas *Memórias* da sociedade. Nesta memória Dalton introduz a seguinte

proposição: “*Quando dois fluidos elásticos, denominados A e B, são misturados, não há qualquer repulsão mútua entre suas partículas, isto é, as partículas de A não repelem as de B, como elas se repelem umas às outras* (isto é, só A repele A, ou só B repele B, n. do presente autor). *Consequentemente, a pressão ou peso total sobre qualquer partícula deve-se apenas àquelas de sua própria espécie*”. Esta é uma importante lei descoberta por Dalton, conhecida como Lei das Pressões Parciais. Mais tarde ele daria um novo enunciado desta lei em termos mais práticos: “*quando a mistura de quaisquer dois ou mais gases atinge o equilíbrio, a energia elástica de cada um deles sobre a superfície do recipiente ou de qualquer líquido é precisamente a mesma como se ele fosse o único gás presente ocupando todo o espaço, e todos os outros tivessem sido retirados*”. Seu amigo William Henry (1774-1836) enunciaria esta mesma lei como: “*cada gás é um vácuo para qualquer outro gás*”. Um enunciado moderno da lei é: “*a pressão total de uma mistura de gases é igual à soma das pressões que cada um exerçeria se estivesse sozinho*”. Na realidade, os dados então disponíveis não levariam a esta generalização, mas Dalton estava convencido de sua realidade, que veio a se mostrar correta.

Anos mais tarde o próprio Dalton confessaria numa conferência proferida na *Royal Institution*, em Londres, que sua teoria atômica lhe veio a partir da Lei das Pressões Parciais. A independência de um gás em relação a outro seria devida aos diferentes tamanhos das partículas que os constituíam. Mais tarde também lhe ocorreu a ideia de que seus pesos também seriam diferentes (FILGUEIRAS, 2004).

3- Origem e ocorrência do oxigênio na Terra

O oxigênio ocorre no planeta sob várias formas, das quais as mais importantes são as rochas que o contêm, como óxidos, carbonatos, silicatos, etc., a água, o gás diatômico que constitui cerca de 21% da atmosfera terrestre, e um grande número de compostos orgânicos. O processo fundamental de produção de energia nas estrelas é a fusão nuclear de átomos de hidrogênio, formando hélio. O oxigênio, como todos os elementos mais pesados que o hélio, é produzido a partir da fusão de núcleos mais leves nos estágios finais de vida das estrelas, e na explosão das supernovas, para estrelas bem maiores que o sol. O oxigênio é de fato o terceiro elemento mais abundante no universo, atrás apenas do hidrogênio e do hélio, e seguido pelo carbono (de [https://en.wikipedia.org/wiki/Abundance of the chemical elements](https://en.wikipedia.org/wiki/Abundance_of_the_chemical_elements)). Admite-se que a Terra primitiva tenha sido formada pela acreção de asteroides, fragmentos rochosos, planetoides e cometas. Nesse caso poderia haver oxigênio na composição dessas rochas primevas. Muito se discute sobre a origem da água. Uma das hipóteses é de que ela provenha em parte de rochas ou de vulcanismo, mas sobretudo sob a forma de cometas e grandes blocos

de gelo de origem espacial (DALY *et al.*, 2018). A formação de oxigênio gasoso no planeta só ocorreu numa etapa bastante posterior, como se verá abaixo.

Atualmente, o oxigênio é o elemento mais abundante na superfície terrestre. Na superfície da lua, para cada 5 átomos presentes, 3 são de oxigênio, ou 44,6% em massa, comparáveis aos 46% na litosfera terrestre (GREENWOOD, EARNSHAW, 1986).

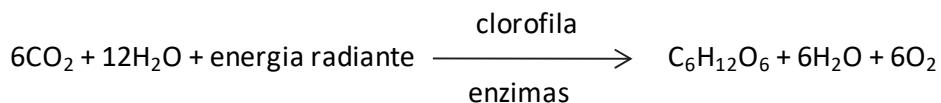
O planeta se formou há cerca de 4,5 bilhões de anos, e nele não havia oxigênio livre. Há 2,5 bilhões de anos surgiram as cianobactérias, ou cianófitas, microorganismos produtores de oxigênio por meio de fotossíntese, através da qual elas podem absorver gás carbônico e energia solar, causando a decomposição da molécula de água e a consequente liberação de oxigênio. As cianobactérias ocorrem numa enorme variedade de tipos, variando de formas unicelulares a formas filamentosas multicelulares. Elas estão entre os microorganismos mais antigos no planeta. Seu nome provém da palavra para azul em grego, *ciano*; embora elas às vezes sejam chamadas também de algas azuis, este termo não é apropriado, visto elas não serem algas propriamente. As cianobactérias foram responsáveis pela elevação do teor de oxigênio livre no planeta durante o chamado Grande Evento Oxidativo (GEO). Este oxigênio não escapou imediatamente para a atmosfera, pois o oceano primitivo era muito rico em ferro dissolvido, que se oxidou por reação com o oxigênio dissolvido na água. Isso levou à formação de camadas de óxido de ferro, como a hematita, por exemplo, que se precipitaram gerando imensas bandas,

sobretudo de óxido férrico, como existem no quadrilátero ferrífero, em Minas Gerais, ou em Carajás, no Pará. Só após esse longo processo foi possível ao oxigênio produzido pela fotossíntese escapar para a atmosfera do planeta. Até hoje as cianobactérias têm enorme importância na produção de oxigênio por fotossíntese nos oceanos (SCHIRRMEISTER *et al.*, 2013). Não há uma explicação precisa a respeito da razão do percentual de oxigênio na atmosfera, embora se saiba que ele se situe em torno de 21%.

É interessante notar como a acuidade científica de Lavoisier o levou a uma hipótese de grande sagacidade a respeito da produção de matéria vegetal pelas plantas. Em 1792 havia duas correntes de pensamento a este respeito. A primeira presumia que todo o carbono dos vegetais pré-existe na semente ou na raiz de cada planta, em desacordo com o próprio princípio de conservação da matéria. A segunda posição sustentava que o carbono utilizado na síntese da matéria orgânica pelos vegetais é retirado do húmus da terra. A Academia pediu a Lavoisier que decidisse a questão. Seu raciocínio foi ao mesmo tempo simples e brilhante: quando se queima matéria vegetal, o que ocorre é uma reação entre o oxigênio e esta matéria, produzindo gás carbônico e vapor d'água; logo, pode-se presumir uma reação inversa em que estas duas substâncias se combinem para formar a matéria vegetal, com consequente liberação de oxigênio. Esta reação inversa deve ser a proeza que as plantas realizam para sintetizar a matéria vegetal. Embora não seja possível realizar uma reação deste tipo em laboratório, a lógica aponta para esta possibilidade.

Lavoisier teve assim a primeira intuição a respeito da reação básica que ocorre na fotossíntese. Evidentemente, ele não podia acrescentar nada mais que isso, mas essa simples hipótese mostra como ele raciocinava cientificamente dentro de seus limites (FILGUEIRAS, 2002).

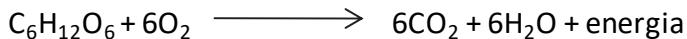
Modernamente podemos esquematizar a reação de fotossíntese, em linhas gerais, como:



O uso de traçadores isotópicos com ^{18}O demonstrou que ambos os átomos de oxigênio na molécula de O_2 produzida na fotossíntese vêm da água, ao passo que os oxigênios do carboidrato provêm do CO_2 (SCHIRRMEISTER *et al.*, 2013).

Estima-se que a cada 2 milhões de anos toda a água existente na Terra ($1,5 \times 10^9 \text{ km}^3$ de água) seja decomposta pela fotossíntese e recomposta pelos fenômenos de respiração e combustão. Já o oxigênio da atmosfera é reciclado a cada 2000 anos pelas taxas atuais (DALY, 2018, p 700).

A respiração e a combustão constituem os principais processos de retirada de oxigênio da atmosfera, como pode ser esquematizado de forma simplificada pela equação abaixo:



A **Tabela 1** mostra a composição da atmosfera terrestre, com exceção do teor de água, que varia.

Tabela 1: Composição da atmosfera (adaptado de DALY, 2018, p 701)

Discriminação	Vol %
Ar seco	100,0
N ₂	78,08
O ₂	20,95
Ar	0,93
CO ₂	0,03
Ne	$1,82 \times 10^{-3}$
He	$5,24 \times 10^{-4}$
Kr	$1,14 \times 10^{-4}$
Xe	$8,70 \times 10^{-6}$
CH ₄	$\sim 1,5 \times 10^{-4}$
H ₂	$\sim 5,0 \times 10^{-5}$
N ₂ O	$\sim 3,0 \times 10^{-5}$
CO	$\sim 1,2 \times 10^{-5}$
NH ₃	$\sim 1,0 \times 10^{-6}$
NO ₂	$\sim 1,0 \times 10^{-7}$
SO ₂	$\sim 2,0 \times 10^{-8}$
H ₂ S	$\sim 2,0 \times 10^{-8}$
O ₃	variável

As **Tabelas 2 a 6** apresentam uma série de dados relativos às propriedades do oxigênio, que é conveniente listar aqui.

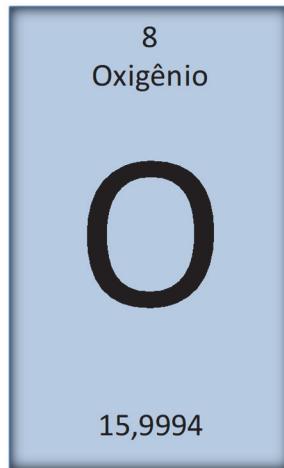


Tabela 2: Propriedades químicas do oxigênio (adaptado de EMSLEY, 1991)

Gás incolor e inodoro. Altamente reativo, formando óxidos com todos os elementos exceto He, Ne, Ar e Kr. Medianamente solúvel em água (30,8 mL.L⁻¹ a 293K).		
Eletronegatividade (eV): 3,44 (Pauling); 3,50 (Allred e Rochow)		
Carga efetiva nuclear: 4,55 (Slater)		
Potenciais padrão de redução (E⁰/V):		
	0	-I
Solução ácida	O_2	0,695
	H ₂ O ₂	1,763
	H ₂ O	1,229
	O_3	1,246
	O_2	
Solução básica	O_2	-0,0649
	HO ₂ ⁻	0,867
	OH ⁻	0,401
	O_3	2,075
	O_2	

Tabela 3: Distâncias e energias de ligação (adaptado de EMSLEY, 1991)

Ligaçāo covalente	Distâncias (pm)	Energies (kJ mol ⁻¹)
O-O	148	146
O=O (O ₂)	120,8	498
N-O	146	200
N=O	115	678
N≡O	106	1063

Tabela 4: Propriedades físicas (adaptado de EMSLEY, 1991)

Ponto de fusão (K): 54,8
Ponto de ebullição (K): 90,188
AH _{fusão} /kJ mol ⁻¹ : 0,44
AH _{vap} /kJ mol ⁻¹ : 6,82
Densidade/kgm ⁻³ : 2000 [sólido, p.f.]; 0,2674 [líquido, p.e.]; 1,429 [gás, 273K]

Tabela 5: Isótopos naturais estáveis do oxigênio (adaptado de EMSLEY, 1991)

Nuclídeo	Massa	Abundância	Spin	Momento	Uso
¹⁶ O	15,994915	99,76	0+		
¹⁷ O	16,999311	0,048	5/2+	-1,89379	RMN
¹⁸ O	17,999160	0,20			

Tabela 6: Dados adicionais sobre o oxigênio (adaptado de EMSLEY, 1991)

Configuração eletrônica do estado fundamental: [He]2s ² 2p ⁴
Símbolo de termo Russel-Saunders: ³ P ₂
Afinidade eletrônica (M → M⁻) / kJ mol⁻¹: 141
Energias de ionização/kJ mol⁻¹: 1. M → M ⁺ 1313,9 2. M → M ²⁺ 3388,2 3. M → M ³⁺ 5300,3 4. M → M ⁴⁺ 7469,1 5. M → M ⁵⁺ 10989,3 6. M → M ⁶⁺ 13326,2 7. M → M ⁷⁺ 71333,3 8. M → M ⁸⁺ 84076,3

4- Ozônio

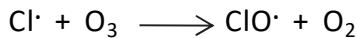
O último dos componentes da atmosfera listados na **Tabela 1** é o ozônio, O_3 , o alótropo do oxigênio conhecido há mais tempo. O ozônio é produzido na estratosfera por ação da radiação ultravioleta do sol sobre o dioxigênio, dando origem a um ciclo de reações conhecidas como ciclo do ozônio (SCHANZ *et al.*, 2014):

- 1) $O_2 + h\nu \longrightarrow 2O\cdot$
(produção do radical $O\cdot$ pela ação da radiação ultravioleta do sol sobre o dioxigênio)
- 2) $O\cdot + O_2 + h\nu \longrightarrow O_3$
(formação do ozônio na estratosfera)
- 3) $O_3 + h\nu \text{ (240-310nm)} \longrightarrow O_2 + O\cdot$
(reação inversa à reação 2)

Ao interagir com a radiação ultravioleta, o ozônio exerce um papel fundamental de proteção, impedindo que um excesso de radiação de alta energia atinja a superfície da Terra, o que causaria um efeito desastroso sobre os seres vivos.

Como mostrado, o ozônio pode ser decomposto pela radiação ultravioleta, gerando O_2 e o radical livre $O\cdot$. Então o que ocorre é um equilíbrio

delicado entre os três alótropos do oxigênio, O_2 , O e O_3 . O ozônio é encontrado na estratosfera, a camada atmosférica situada entre 10 e 50 km acima da superfície da Terra. Nas últimas décadas teve lugar um debate acirrado sobre a chamada destruição da camada de ozônio, causada pelo uso intensivo dos clorofluorocarbonetos, de fórmula geral CCl_xF_y , dos quais o mais conhecido é aquele com a composição CCl_2F_2 . Esta classe de compostos começou a ser usada desde a década de 30 do século passado. Os compostos também são conhecidos por seu nome comercial, *freon*, cunhado pela companhia americana Dupont de Nemours, assim como também pela sigla CFC's. Eles têm baixíssima toxicidade e são em geral menos voláteis que os hidrocarbonetos. Eles foram largamente usados por décadas como fluidos refrigerantes eficazes em refrigeradores, por exemplo, e também como propelentes em frascos de aerossóis. Em virtude de sua baixa volatilidade, eles tendem a concentrar-se nas camadas mais baixas da atmosfera, mas com o tempo as correntes de ar podem levá-los até a estratosfera. Se eles são praticamente inertes na troposfera, a situação muda na estratosfera, por causa da presença da radiação ultravioleta do sol. Ao serem bombardeados por esta radiação, os CFC's podem sofrer uma reação fotoquímica em que são produzidos radicais livres bastante reativos:



As equações das reações mostradas permitem visualizar como a presença de CFC's pode levar a uma diminuição na concentração de ozônio na estratosfera, permitindo, em consequência, que muita radiação ultravioleta possa chegar até a superfície. Esta radiação é bastante danosa para seres vivos, levando a uma série de consequências desastrosas, como um aumento na incidência de vários tipos de câncer. O uso indiscriminado dos CFC's levou com o tempo a um sério problema ambiental conhecido como "buraco de ozônio", em virtude de uma drástica diminuição da camada de ozônio na estratosfera em algumas regiões do planeta, sobretudo nas regiões austrais, como a Antártida e a Patagônia. Este fenômeno é recorrente, e intensifica-se todos os anos na primavera austral, ou seja, a partir de setembro. O fenômeno foi detectado primeiramente na década de 1970, e levou a um gradual declínio no uso indiscriminado de CFC's, o que, com o tempo, contribuiu para aliviar o problema. A maioria dos países proibiu o uso de CFC's como propelentes de aerossóis, por exemplo, e também como líquidos refrigerantes em geladeiras ou aparelhos de ar condicionado. Isto foi instrumental em conter o aumento do "buraco de ozônio", mas de acordo com dados recentes do Nasa Earth

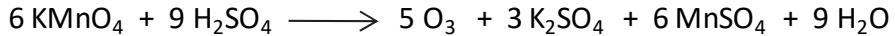
Observatory, o fenômeno ainda atingiu, na primavera de 2018, uma área de 22,9 milhões de quilômetros quadrados, quase três vezes a superfície total do Brasil. A boa notícia é que, apesar de uma alta esporádica em 2018, a área coberta pelo fenômeno foi a 13^a em extensão em 40 anos de monitoramento por satélite pela NASA (de: <https://earthobservatory.nasa.gov/images/144239/ozone-hole-is-big-but-tempered-by-cfc-reductions>). Estudos sobre este problema levaram a Academia Real das Ciências da Suécia a atribuir o Prêmio Nobel de Química de 1995 a três cientistas, Paul Crutzen, Mario Molina e F. Sherwood Rowland, por seu trabalho sobre a química atmosférica, particularmente sobre a formação e decomposição do ozônio. Na referência 22 pode-se ler na Internet a interessantíssima Conferência Nobel lida por Paul J. Crutzen ao receber o prêmio em Estocolmo (de: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1995/summary/>; de: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1995/crutzen/lecture>).

O átomo de oxigênio pode formar vários alótropos, dos quais já foram aqui mencionados três, o dioxigênio, descoberto no século XVIII, o ozônio e o radical O[:].

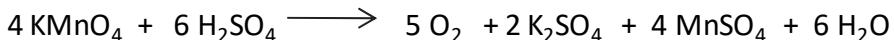
O ozônio tem um odor pungente, que às vezes se consegue sentir durante uma tempestade elétrica, uma vez que as descargas atmosféricas podem provocar sua formação ao incidirem sobre o oxigênio natural. A existência do odor característico do que havia de ser chamado ozônio tinha

sido mencionada pelo holandês Marinus van Marum desde 1785 em experimentos com eletricidade, mas seu reconhecimento como uma nova substância química só foi estabelecido em 1839 pelo alemão-suíço Christian Schönbein na Universidade de Basileia. Ao fazer experimentos de eletrólise da água, Schönbein percebeu o forte odor característico do ozônio e conseguiu demonstrar seu caráter como uma nova substância. Ele também cunhou a palavra ozônio, do grego para “cheirar” (IHDE, 1964).

Existem muitas maneiras de preparar o ozônio no laboratório, as quais podem ser vistas na maioria dos manuais práticos de química preparativa. Uma delas consiste em reagir num tubo de ensaio permanganato de potássio sólido com ácido sulfúrico concentrado. O ozônio se desprende rapidamente e seu cheiro característico se faz sentir. Ele pode ser testado cuidadosamente ao se pingar etanol sobre o tubo. Ocorre uma reação violentíssima, que costuma ser chamada de “lança-chamas”. A equação correspondente pode ser escrita como:



Se se usar uma solução de permanganato de potássio ao invés do sal sólido, ou ácido sulfúrico 1:1, por exemplo, a reação não produz ozônio, e sim oxigênio:



Pode-se interpretar a diferença entre estas duas reações da seguinte maneira: no primeiro caso, da produção de ozônio, formam-se 50% mais de água que no segundo (produção de oxigênio). Provavelmente por isso a presença prévia de água na mistura de reação deve deslocar o processo para o segundo caso, formando-se preferencialmente oxigênio, e não ozônio.

O termo “alotropia” (outra maneira) foi criado por Berzelius em 1840 (PARTINGTON, 2000) e passou a ser aplicado a várias substâncias, formadas pelo mesmo elemento, que se apresentam em mais de uma forma diferente, como o diamante e a grafita, além das formas descobertas nos últimos anos, como o fulereno ou o grafeno, e também o fósforo branco, vermelho, negro ou violeta, o estanho cinza e o branco, assim como o oxigênio e o ozônio (PARTINGTON, 2000).

5- A descoberta de novos alótropos do oxigênio

A descoberta de novos alótropos do oxigênio só ocorreu a partir das décadas iniciais do século XX. O químico americano Gilbert Newton Lewis foi o descobridor, em 1924, do dímero da molécula de oxigênio, O_4 , que se obtinha pela dissolução de oxigênio em nitrogênio líquido. À medida que a concentração de O_2 paramagnético aumentava, a concentração da molécula diamagnética O_4 também aumentava, até que se estabelecia um equilíbrio, como mostravam seus dados de susceptibilidade magnética.

De fato, Lewis publicou em 1924, em *Journal of the American Chemical Society*, um artigo intitulado “*O Magnetismo do Oxigênio e a Molécula de O_2* ” (LEWIS, 1924). Neste artigo ele combina aspectos experimentais e teóricos, refletindo a dificuldade da época em conciliar estes dois aspectos. Ele começa por afirmar: “*uma das propriedades características do oxigênio é seu pronunciado paramagnetismo. Isto distingue o oxigênio molecular tão fortemente de outros compostos em que se supõe o oxigênio ligado por uma ligação dupla que eu concluí recentemente que não há qualquer ligação dupla na molécula de O_2 . Ao contrário, supus que os dois elétrons que se pensava constituíssem a segunda ligação estão na realidade separados, de modo que*

cada átomo tenha um elétron desemparelhado, de acordo com a fórmula” (dada na **Figura 5**).



Figura 5: Estrutura proposta por Lewis para a molécula de O_2

De fato, “*o oxigênio tem as propriedades de uma molécula com elétrons desemparelhados, pois ele tem uma cor apreciável, e uma reatividade muito maior do que comumente se lhe atribui.*” A partir daí Lewis prevê a possibilidade de dimerização da molécula, dando o tetraoxigênio, que ele passa a discutir. Nesse período pré-quântico da química, de fato não se poderia esperar uma descrição da molécula de dioxigênio como a entendemos hoje, mas a honestidade intelectual de Lewis ao interpretar seus dados experimentais é notável. Como escreveu Linus Pauling em 1984, a respeito da reação de dimerização do dioxigênio para dar o tetraoxigênio: “*ele conseguiu justificar os valores experimentais da susceptibilidade magnética das soluções de oxigênio (líquido) em nitrogênio (líquido), pela suposição de que há um equilíbrio entre moléculas paramagnéticas de dioxigênio e as moléculas diamagnéticas de tetraoxigênio, O_4 . Dos valores da susceptibilidade magnética ele foi capaz de obter a variação da energia livre padrão de Gibbs e a variação de entalpia da reação.*” (PAULING, 1984)

6- A questão do paramagnetismo da molécula de oxigênio

O paramagnetismo da molécula de oxigênio é conhecido desde a década de 20 do século passado, como mostrado acima. A explicação deste fato experimental na formulação original da Teoria de Ligações de Valência de Pauling deixava bastante a desejar. O próprio Pauling assim se expressou em seu clássico *The Nature of the Chemical Bonding*, ao descrever a situação do forte paramagnetismo da molécula (PAULING, 1960): “...Parece provável que o primeiro estado excitado da molécula, o estado ${}^1\Delta$, é representado por esta estrutura com ligação dupla (isto é, $O=O$, **estrutura A**, com dois pares não ligantes em cada átomo de oxigênio), e que o estado normal, que é mais estável por 22,4 kcal/mol, corresponde a uma estrutura em que os dois átomos estão ligados por uma ligação simples e duas ligações de três elétrons. Os números de elétrons e orbitais permitem que esta **estrutura B** se forme, em que cada oxigênio usa um de seus quatro orbitais de valência como um par não-

compartilhado, um orbital para uma ligação simples e dois orbitais para duas ligações de três elétrons.”



Figura 6: Estrutura B proposta por Pauling para a molécula de oxigênio (a estrutura A, mais simples, já está mostrada no início do parágrafo anterior).

Continua Pauling: “...Uma vez que a energia de ligação de uma ligação de três elétrons é cerca de metade daquela de uma ligação simples, a **estrutura B** deveria ter aproximadamente a mesma estabilidade que a **estrutura A**. Há outra interação a ser considerada, todavia – o acoplamento das duas ligações de três elétrons. Cada uma delas envolve um spin eletrônico desemparelhado. Os dois spins desemparelhados podem combinar-se para dar ou um estado singuleto, por oposição, ou um estado triplo, permanecendo paralelos; um destes será estabilizado pela correspondente energia de interação, e o outro desestabilizado. Os argumentos teóricos dados conduzem à conclusão de que o estado triplo deve ser mais estável, como observado. Se os dois elétrons ímpares estiverem fora de sincronia eles estarão durante uma fase de seu movimento no mesmo átomo de oxigênio, e sua interação será então maior do que quando eles estiverem em átomos diferentes. Pela primeira regra de Hund a interação é tal de forma a tornar o estado triplo mais estável que o singuleto. Um suporte vigoroso para estas ideias é dado pela existência de um estado ${}^1\Sigma$

37,8 kcal/mol menos estável que o estado normal; este pode ser identificado como o estado com a estrutura B com interação mútua desfavorável entre as duas ligações de três elétrons (spins opostos dos dois elétrons desemparelhados). A energia média do estado normal e este estado é próxima àquela do estado com uma ligação dupla.

Provavelmente é a presença de spins eletrônicos desemparelhados nas moléculas de oxigênio normais que origina a interação entre elas, um pouco mais intensa e mais definitivamente direcionada que as forças ordinárias de van der Waals, que conduz à formação de moléculas O₄(ou (O₂)₂.)

Apesar da longa argumentação de Pauling, sua explicação para a estrutura da molécula de oxigênio, contemplando o fato de ela ser paramagnética, está repleta de um certo preciosismo. Por isso, com o tempo os químicos se apegaram bem mais à explicação dada pela Teoria de Orbitais Moleculares, que de certa forma é neste caso particular de entendimento bem mais simples, como se verá. Dependendo de cada caso em estudo uma pode ser mais ou menos conveniente que a outra. Por isso é necessário conhecer as duas.

A Teoria de Orbitais Moleculares, TOM em português e MOT em inglês, é uma outra abordagem para explicar como se formam as ligações covalentes. Ela é independente da Teoria de Ligações de Valência, mas dá resultados essencialmente equivalentes. É importante conhecer e saber usar as duas teorias, pois cada uma mostra aspectos particulares do problema. Ambas são,

contudo, construções teóricas que buscam a explicação de fenômenos da natureza. Por isso, é sempre importante não perder de vista que a realidade é o fenômeno, não a teoria. Esta é sempre uma abordagem que nos permite entender a realidade do fenômeno. Na Teoria de Orbitais Moleculares, supõe-se um processo denominado Combinação Linear de Orbitais Atômicos (CLOA em português e LCAO em inglês), em que os orbitais atômicos de dois átomos que se ligam combinam-se de tal forma que levam à formação de dois orbitais moleculares, sendo um deles de menor energia que aquela dos orbitais atômicos, e um outro orbital de maior energia. Os orbitais moleculares formados podem ser de vários tipos, de acordo com sua simetria. No exemplo da molécula de oxigênio, ocorrem orbitais de tipo σ (sigma) quando eles são formados a partir de orbitais atômicos simétricos em relação a seu centro de simetria, como dois orbitais **s** ou dois orbitais **p** frente a frente, e orbitais π (pi) quando eles são antissimétricos em torno a seu centro de simetria, como a partir de dois orbitais **p** lado a lado. Os orbitais simétricos são denominados pelo índice **g**, e os antissimétricos pelo símbolo **u**. O orbital molecular de menor energia é denominado orbital ligante, e aquele de maior energia é o orbital molecular antiligante. Os orbitais moleculares antiligantes ostentam um asterisco como índice superior. Quando os átomos estão ligados, o preenchimento desigual de orbitais ligantes e antiligantes, com mais elétrons no primeiro caso, leva a uma estabilização da ligação química, pois o saldo de elétrons no orbital ligante, de menor energia, é maior. Consequentemente, a

formação de uma ligação covalente entre dois átomos tende a diminuir a energia total do sistema molecular, estabilizando-o. Como este espaço não permite uma cobertura completa sobre a formação de ligações covalentes, sugere-se ao leitor a consulta a livros que tratam do assunto de forma mais pormenorizada (HUHEEY et al, 1993). No caso da molécula de oxigênio, a **Figura 7** mostra o diagrama qualitativo de orbitais moleculares correspondente. Neste diagrama, mostra-se a ligação entre dois átomos de oxigênio, O_1 e O_{11} , para formar a molécula O_2 . Chama-se a atenção do leitor de que o saldo de elétrons em orbitais moleculares ligantes é maior que aquele em orbitais antiligantes (estes últimos assinalados por um asterisco). Na molécula de oxigênio é fácil verificar que há um total de 10 elétrons em orbitais ligantes e apenas 6 em orbitais antiligantes. Consequentemente há um saldo a mais de 4 elétrons em orbitais ligantes, o que permite a existência de duas ligações covalentes com 2 elétrons cada; ademais, o diagrama mostra que a molécula O_2 é menos energética que 2 átomos isolados de oxigênio, ou seja, a formação de ligações químicas é um processo de estabilização do sistema. Em adição, percebem-se 2 elétrons desemparelhados, o que está de acordo com o paramagnetismo que se verifica experimentalmente na molécula de oxigênio.

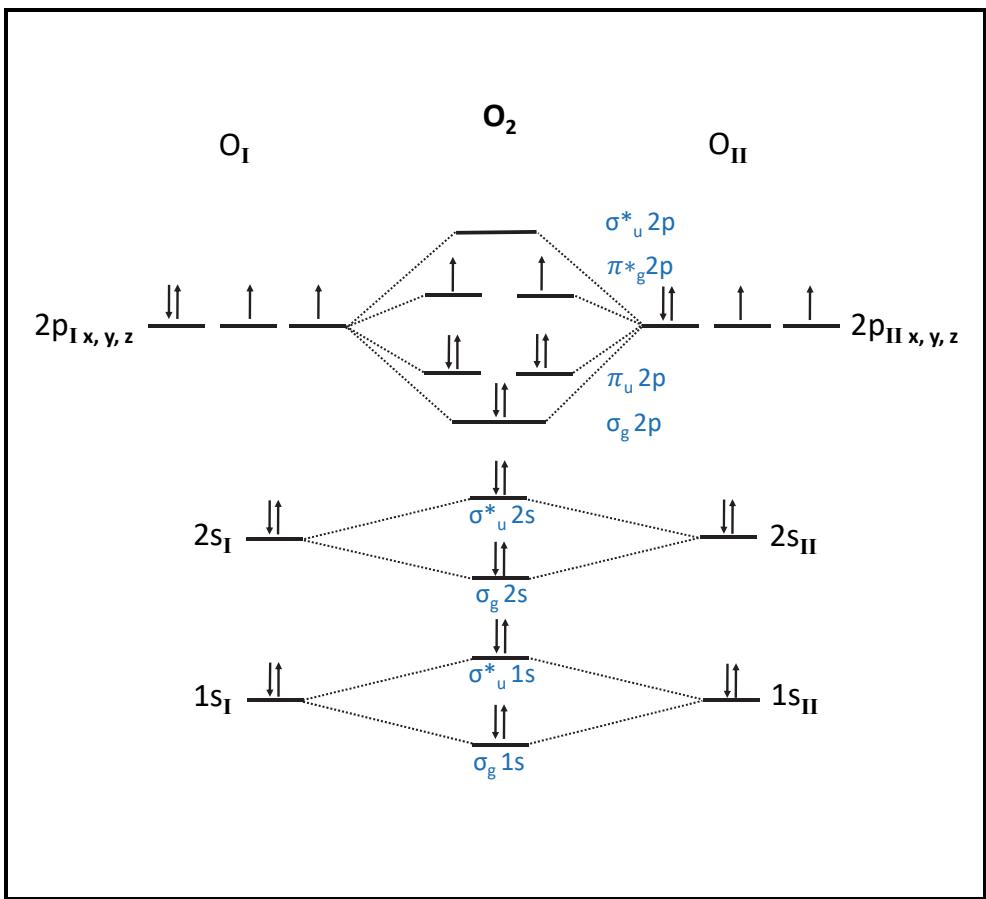


Figura 7: Diagrama qualitativo de orbitais moleculares para a molécula de O₂, mostrando a ordem de ligação 2 e o paramagnetismo da molécula. A energia cresce de baixo para cima.

7- Novos estudos sobre clusters superiores do oxigênio

A existência real do dímero de O₂ permaneceu em suspenso até o século XXI, por falta de uma comprovação direta de sua existência. Nos últimos anos, contudo, as ideias de Lewis geraram uma torrente de trabalhos de enorme interesse. Em 2001 um grupo italiano conseguiu determinar experimentalmente a existência do chamado oxozônio, O₄, por espectrometria de massas do íon O₄⁺ (CACACE *et al.*, 2001).

O grupo italiano combinou moléculas de O₂ e íons O₂⁺, transformando-os em seguida na espécie neutra correspondente O₄. Ionizando novamente esta espécie para a forma O₄⁺, foi então possível identificá-la por espectrometria de massas. Felizmente a espécie se mostrou suficientemente estável para se fazer o experimento.

Todavia, a geometria da espécie O₄ ainda não foi satisfatoriamente determinada. Ele é um cluster que pode apresentar duas estruturas calculadas distintas, uma cíclica, formando um quadrilátero reverso, com simetria D_{2d}, e outra trigonal plana, com simetria D_{3h}. Esta última é muito interessante, por completar uma sequência homóloga que engloba BO₃³⁻, CO₃²⁻ e NO₃⁻, além de ser semelhante ao SO₃ (GADZHIEV *et al.*, 2013; PRASAD *et al.*, 2009). Todavia,

o grupo responsável pelo trabalho de espectrometria de massas se inclina para uma estrutura de duas moléculas de O₂ frouxamente ligadas entre si.

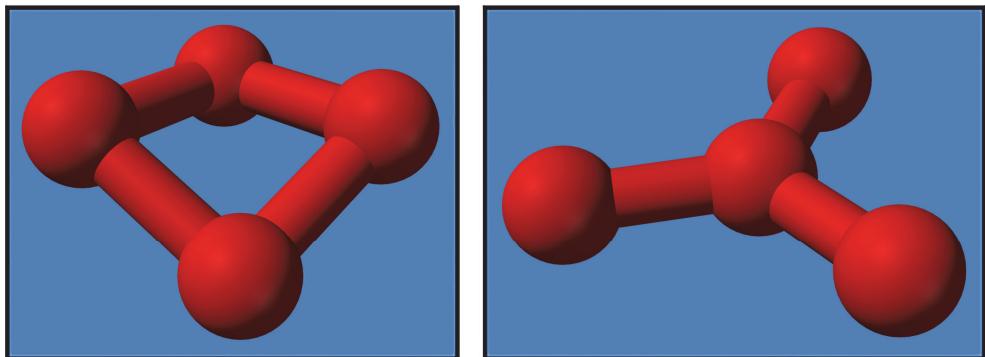


Figura 8: Representações de duas estruturas geométricas propostas teoricamente para o alótropo O₄.

A literatura recente tem também um grande número de artigos sobre alótropos ainda mais pesados do oxigênio, tanto do ponto de vista experimental como teórico, que mostram, por exemplo, a existência da forma sólida O₈, chamada de oxigênio vermelho, em pressões muito altas.

O oxigênio sólido se forma à pressão atmosférica e a uma temperatura de 54,36 K. Esta espécie, assim como o oxigênio líquido, é azul, em virtude da absorção da luz na parte de menor energia do espectro visível. Esta forma de oxigênio sólido é denominada fase α . Aplicando-se pressão ocorrem outras fases distintas. À pressão de 10 GPa ocorre uma transição de fase completamente distinta, formando-se a chamada fase ϵ , de cor vermelha, e com

grande decréscimo de volume. Embora esta fase seja conhecida desde 1979, não se conhecia nenhuma determinação teórica de sua geometria. Só em 2006 se mostrou que ela consiste no sólido O_8 , também chamado de oxigênio ϵ ou oxigênio vermelho, determinando-se sua estrutura por difração de raios X (STEUDEL, WONG, 2007). Esta estrutura está mostrada na **Figura 9**.

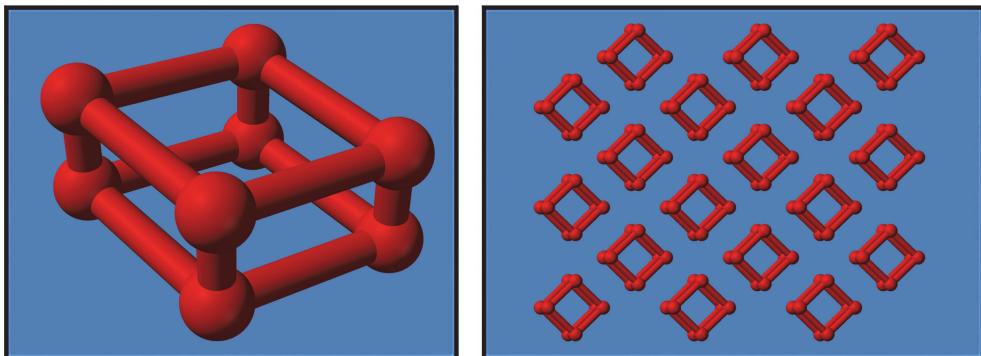


Figura 9: Estrutura do cluster O_8 , mostrando o arranjo molecular e a rede cristalina.

A pressões ainda maiores o oxigênio forma espécies bem mais exóticas. Em 1990 se descobriu a forma de oxigênio ζ , que se forma a partir de 96 GPa (AKAHAMA *et al.*, 1995; DESGRENiers *et al.*, 1990). Não se conhece sua estrutura, mas o oxigênio ζ é um cluster metálico que apresenta supercondutividade em baixas temperaturas (EDWARDS, HENSEL, 2002; SHIMIZU *et al.*, 1998).

Referências Bibliográficas e

Notas

- 1- Akahama, Y.; Kawamura, H.; Häusermann, M. H.; Shimomura, O. New High-Pressure Structural Transition of Oxygen at 96 GPa Associated with Metallization in a Molecular Solid. **Physical Reviews Letters**, 74, 4690-4694, 1995.
- 2- Cacace, F.; de Petris, G.; Troiani, A. Experimental Detection of Tetraoxygen, **Angewandte Chemie, International Edition**, 40, 4062-4065, 2001.
- 3- Clarke, Arthur C. **Report on Planet Three (and other speculations)**. N. York: Harper-Collins, 1972, pp. 1-4.
- 4- Daly, R. T.; Schultz, P. H. The delivery of water by impacts from planetary accretion to present. **Science Advances**, 4, 2632-2642, 2018.
- 5- Desgreniers, S.; Vohra, Y. K.; Ruoff, A. L. Optical Response of Very High Density Solid Oxygen to 132 GPa. **Journal of Physical chemistry**, 94, 1117-1122, 1990.
- 6- Emsley, J. **The Elements**, 2nd ed., Oxford: Clarendon Press, 1991, pp. 136-137.
- 7- Filgueiras, C. A. L. A Revolução Científica de Lavoisier: uma Verdadeira Revolução? **Química Nova**, 18, 219-224, 1995.
- 8- Filgueiras, C. A. L. **Lavoisier – O Estabelecimento da Química Moderna**. São Paulo: Odysseus, 2002, pp. 1-197. Nota: O trabalho original de Lavoisier, lido perante a Academia das Ciências de Paris em 1775 e publicado nas *Memórias da Academia* relativas àquele ano, consta do volume 2, 1862, pp. 122-128 do conjunto de suas obras publicado postumamente sob a direção de Jean-Baptiste Dumas entre 1862 e 1868.
- 9- Filgueiras, C. A. L. Duzentos Anos da Teoria de Dalton. **Química Nova na Escola**, 20, 38-44, 2004.
- 10- Gadzhiev, O. B.; Ignatov, S. K.; Kulikov, M. Y.; Feigin, A. M.; Razuvayev, A. G.; Sennikov, P. G.; Schrems, O. Structure, Energy, and Vibrational Frequencies of Oxygen Allotropes O_n ($n \leq$

6) in the Covalently Bound and van der Waals Forms: Ab Initio Study at the CCSD(T) Level. **Journal of Chemical Theory and Computation**, 9, 247-262, 2013.

11- Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. **Chemistry of the Elements**. Oxford/ N. York: Pergamon Press, 1986, p. 698.

12- <https://en.wikipedia.org/wiki/Abundance> of the chemical elements, acessado em 19/12/2018.

13- <https://earthobservatory.nasa.gov/images/144239/ozone-hole-is-big-but-tempered-by-cfc-reductions>; acessado em 20/12/2018.

14- <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1995/summary/>; acessado em 20/12/2018.

15- <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1995/crutzen/lecture>; acessado em 20/12/2018.

16- Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. **Inorganic Chemistry, Principles of Structure and reactivity**. 4th ed., N. York: Harper Collins, 1993, p. 153- 182.

17- Ihde, A. J. **The Development of Modern Chemistry**. N. Yourk: Harper and Row, 1964, pp. 364-365.

18- Lavoisier, AL. **Oeuvres**, Tome I. Paris: Imprimerie Impériale, 1864, Planche IV.

19- Lavoisier, AL. **Oeuvres**, Tome III. Paris: Imprimerie Impériale, 1865, Planche IX.

20- Lewis, G. N. The Magnetism of Oxygen and the Molecule O₄. **Journal of the American Chemical Society**, 46, 2027-2032, 1924.

21- Partington, J. R. **A history of chemistry**, reprint edition. N. York: M. Martino Publishing, 2000, vol IV, p. 191.

22- Pauling, L.. G. N. Lewis and the Chemical Bond. **Journal of the Chemical Education**, 61, 201-203, 1984.

23- Pauling, L. **The Nature of the Chemical Bond**. 3rd ed., Ithaca: Cornell University Press, 1960, pp. 352-353.

- 24- Prasad, O.; Sinha, L.; Misra, N.; Narayan, V.; Srivastava, R. K.; Mishra, H. N. Study of Electrostatic Potential Surface and Molecular Orbitals of O₄ Nano Cluster by First Principles. **Der Pharma Chemica**, 1, 79- 85, 2009.
- 25- Priestley, J. An Account of Further Discoveries in Air. **Philosophical Transactions**, 65, 384–94, 1775.
- 26- Priestley, J. **Experiments and Observations on Different Kinds of Air**. Birmingham: Thomas Pearson, 1790, vol.1.
- 27- Schanz, A.; Hocke, K.; Kämpfer, N. Daily ozone cycle in the stratosphere: global, regional and seasonal behaviour modelled with the Whole Atmosphere Community Climate Model. **Atmosphere Chemical Physics**, 14, 7645-7663, 2014.
- 28- Scheele, C.H. **Traité Chimique de l'Air et du Feu**. Paris, 1781.
- 29- Shimizu, K.; Suhara, K.; Ikumo, M.; Eremets, M. I.; Amaya, K. Superconductivity in Oxygen. **Nature**, 393, 767-769, 1998.
- 30- Schirrmeister, B. E.; de Vos, J. M.; Antonelli, A.; Bagheri, H. C. Evolution of multicellularity coincided with increased diversification of cyanobacteria and the Great Oxidation Event. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 110, 1791-1796, 2013.
- 31- Steudel, R.; Wong, M. W. Dark-Red O₈ Molecules in Solid Oxygen: Rhomboid Clusters, not S₈-like Rings. **Angewandte Chemie International Edition**, 46, 1768-1771, 2007.
- 32- Weeks, M. E.; Leicester, H. M. **Discovery of the Elements**. 7th ed. Easton: Journal of Chemical Education, 1968, p. 225.



Sociedade Brasileira de Química

Uma produção SBQ - Sociedade Brasileira de Química

www.sjq.org.br