

“On the Rocks”

CLEMENTINA TEIXEIRA, ANTONIETA SANTANA E CONCEIÇÃO MESQUITA¹

INTRODUÇÃO

Se o leitor pensa que lhe vamos dar a receita de um novo cocktail engana-se: vamos sim proporcionar-lhe um aperitivo atractivo para o ensino da Química básica e não só, quicá um novo passatempo que pode partilhar com os seus filhos e amigos. A ideia é simples e de resultados rápidos: trata-se de recrutar sobre pedras e outros materiais tais como conchas, arame, redes metálicas e vidro, produtos químicos de cores diversas, capazes de desenvolver cristais com relativa facilidade. Apenas se ensaiaram sais iónicos de metais de transição solúveis em água. Tenciona-se, porém, numa fase posterior, estender este trabalho a compostos orgânicos e complexos de metais de transição, empregando outros solventes e técnicas mais sofisticadas.

O impacto deste método foi enorme quando testado a diversos níveis, desde a criancinha de tenra idade, até ao colega Professor Universitário, passando pelo aluno do 1º ano de Química Geral da Universidade para quem, invariavelmente, a Química é um fardo demasiado pesado de transportar. Hoje em dia as rochas ornamentais estão na moda e a ocupação de tempos livres com “hobbies” diversos também. É comum num passeio à montanha ou à praia, adultos e crianças ocuparem-se frequentemente na recolha de conchas e pedras que ficam como recordações disto e daquilo. Estas são, na nossa opinião, as causas próximas para que esta ideia tenha ampla aceitação. Os mais pacientes e amantes do perfeccionismo, terão aqui a oportunidade de aperfeiçoar as receitas que abaixo se descrevem, na tentativa de obter cristais ainda maiores, de substâncias com cores mais exóticas ou mais difíceis de cristalizar. Para aqueles que nele pensam com um cifão em cada olho uma advertência que, na realidade, é geral: o método obriga a manusear compostos tóxicos em elevadas concentrações. Uma exposição prolongada e a execução destes trabalhos em locais inadequados para o efeito pode causar sérios danos de saúde, provocando alergias, dermatites e conjuntivites, para não falar em envenenamentos! Siga portanto à risca os conselhos que aqui se dão para evitar situações desagradáveis e

prefira um laboratório para local de execução deste trabalho.

Para finalizar, não pretendemos reivindicar a originalidade do método: na realidade ele é usado com fins lucrativos na Sicília, ou seja, para explorar os turistas visitantes do vulcão Etna que, inadvertidamente, ou por falta de conhecimentos em Química, confundem pedaços de magma ornamentado com cristais de sulfato de cobre com rochas verdadeiras. Apenas pretendemos, como pessoas que se interessam pelo ensino, divulgar a Química de uma forma atractiva e menos penosa na sua aprendizagem.

OS COMPOSTOS E AS PEDRAS, O QUE ESCOLHER?

Os processos de crescimento de cristais são objecto de contínua pesquisa, como o comprovam as inúmeras publicações sobre o assunto [1,2]. Este método, ou seja, a recristalização sobre pedras e outros materiais, permite obter cristais bem desenvolvidos de forma rápida, simples e atractiva em apenas algumas horas, com material corrente de laboratório, por simples arrefecimento de soluções saturadas. Os cristais podem, em alguns casos, atingir dimensões consideráveis (dois a três centímetros). Este processo poderá ainda permitir obter cristais de maiores dimensões por optimização das condições de arrefecimento e concentrações utilizadas para cada tipo de rocha. As pedras deverão ser **rugosas e de superfície irregular** para estimular a cristalização, proporcionando assim, sobre a sua superfície, grande número de núcleos para crescimento de cristais. Mármore sem polimento, calcário comum de calcetar as ruas, granito, cimento, basalto e em especial lava consolidada, foram os materiais ensaiados. Poder-se-á também utilizar pedra-pomes, que deverá ser fixada com cola no fundo do cristalizador, evitando que venha para a superfície, devido à sua baixa densidade. Tal como já se indicou, também se pode utilizar como suporte fragmentos, tubos ou varetas de vidro, arames e rede de metal.

Foram testados os seguintes compostos, todos solúveis em água e suas misturas:

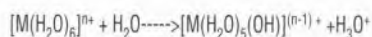
- 1 - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (azul) ou CuSO_4 anidro*;
 - 2 - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (verde)**;
 - 3 - $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (azul escuro esverdeado)**;
 - 4 - $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (rosa avermelhado);
 - 5 - $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (azul claro);
 - 6 - $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (verde), **Figura a)**;
 - 7 - $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (rosa avermelhado), **Figura b)**;
 - 8 - $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (vermelho), **Figura c)**;
 - 9 - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (amarelo)**. Alúmens de fórmula geral $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 - 10 - alúmen de potássio, $\text{M}^{\text{I}}=\text{K}$, $\text{M}^{\text{III}}=\text{Al}$ (incolores), **Figura d)**;
 - 11 - alúmen de ferro, $\text{M}^{\text{I}}=\text{NH}_4^+$, $\text{M}^{\text{III}}=\text{Fe}$ (amarelo pálido)** , **Figura e)**;
 - 12 - alúmen de crómio, $\text{M}^{\text{I}}=\text{K}$, $\text{M}^{\text{III}}=\text{Cr}$, (vermelho escuro quase preto)*;
- Misturas de sais:
- 13 - 1 e 2 (todos os tons de mistura do azul e do verde)**;
 - 14 - 1 e 10 (ténue cor de azul);
 - 15 - 1 e 11 (verde)**;
 - 16 - 10 e 12 (cor de ametista), **Figura f)**;
 - 17 - 2 e 11 (verde)**;
 - 18 - 1, 10 e 12;
 - 19 - 1, 2 e 12*.

*eflorescente;

** muito eflorescente

Para as soluções mistas contendo mais do que um metal, verificou-se que, em alguns casos, os compostos ensaiados podem formar soluções sólidas, dependendo da semelhança dos respectivos sistemas de cristalização. O caso mais espectacular é o das misturas de álúmens de crómio e de potássio (16), em quaisquer proporções, com cristais bem desenvolvidos, dado que possuem o mesmo sistema de cristalização, o cúbico. No caso da mistura 14, os sistemas já são diferentes e a solubilidade do sulfato de cobre (sistema triclinico) no álúmen de potássio é baixa, como se conclui pela tênue cor azul dos cristais obtidos, com dimensões apreciáveis e cristalizando de forma idêntica à do álúmen de potássio. A mistura de três componentes (18), ou seja, os álúmens de crómio, potássio e o sulfato de cobre, apresenta uma mistura de dois tipos de cristais: pequenos de cor levemente azul, e grandes, cor de ametista, demonstrando a dita preferência por sistemas de cristalização semelhantes. Outro exemplo é o das misturas 13, sulfatos de cobre e de níquel: formam soluções sólidas com cristais bem desenvolvidos, com um sistema de cristalização completamente diferente do do níquel. Nas misturas destes dois sulfatos com o álúmen de crómio (mistura 19), verificou-se, por observação ao microscópio, que apenas se formam cristais pouco desenvolvidos de cor verde (níquel e cobre) e que o crómio cristaliza à parte. Também é de realçar que, aparentemente, e pelo tamanho dos cristais obtidos, a solubilidade dos sulfatos de cobre e de níquel em álúmen de ferro é muito maior do que em álúmen de potássio, misturas 15 e 17, respectivamente. Estas misturas ou/ soluções, reflectem as propriedades dos seus componentes: por exemplo, todas as composições de sulfato de níquel são eflorescentes, embora menos do que o sal puro. É comum, aliás, a composição deste sal vir indicada como $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, frisando bem este carácter.

Ao fazer soluções aquosas destes sais, formam-se os catiões hidratados $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ que, como se sabe, são ácidos de Brönsted, sofrendo a protólise



e reagindo fortemente com alguns tipos de rocha, em especial com aquelas que

contêm carbonatos e silicatos, de carácter básico. Observa-se então a libertação de gás (CO_2) que, em alguns casos, é espectacular, quando se sobrepõe à libertação de ar em rochas porosas. Tor-na-se então necessário reforçar a receita utilizada para observar a cristalização rápida. Os exemplos mais ilustrativos são as reacções do álúmen de ferro com mármore e conchas, que ficam de cor amarelo-laranja, provavelmente devido à formação de espécies $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ e outros hidróxidos. Também o álúmen de crómio, ao reagir fortemente com carbonatos e cimento apresenta decomposição, formando um sal microcristalino verde, e só por adição de mais composto é que se consegue a sua cristalização.

DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE EXECUÇÃO

As preparações devem ser feitas utilizando obrigatoriamente bata, óculos de segurança e luvas e de preferência numa hotte ou local bem ventilado. Nunca esfregue os olhos ou a pele, pois pode provocar o aparecimento de alergias.

Os materiais de suporte devem ser lavados previamente e se necessário mergulhados em soluções diluídas de ácido clorídrico (1:10), para remover terra, musgo, ferrugem, etc.. Utilize uma escova, se necessário.

A receita mágica que funciona para quase todos os casos é de **100 g de sal para 200 ml de solução**: após pesagem, o sal é dissolvido em água destilada, a ferver, até prefazer um volume total aproximado de 200 ml. Agitar vigorosamente com uma vareta de vidro e aquecer moderadamente até dissolução completa. **Não utilize recipientes ou material metálico** pois poderá desencadear reacções de oxidação-redução e outras, contaminando as soluções. Introduza as pedras nesse mesmo recipiente, ou verta a solução para cristalizadores (ou outros recipientes) onde previamente colocou as pedras. Se trabalhar com vários tipos de pedra, separe-os por vários cristalizadores ou recipientes. Obterá melhores resultados se utilizar um balão de boca larga, em Pyrex, pois a forma do recipiente irá diminuir a velocidade de evaporação (condensação nas paredes). Para a retardar poderá também cobrir o

recipiente com papel de filtro perfurado. Para obter cristais de grandes dimensões, coloque o recipiente dentro de outro de maior capacidade com água quente e introduza este conjunto numa caixa de esferovite em local onde a temperatura oscile pouco. Deixe arrefecer o mais lentamente possível até à temperatura ambiente e introduza depois o conjunto no frigorífico, baixando gradualmente a sua temperatura, mas sempre acima de 0°C . Quanto mais tempo esperar, maiores dimensões atingirão os cristais. Para preparações rápidas pode dispensar o frigorífico e a caixa de esferovite. Mal se atinja a temperatura ambiente (25°C) serão já visíveis os cristais. Retire-os com uma pinça, separando aqueles que se tenham aglutinado. Deixe-os secar ao ar, em cima de papel de filtro, durante um dia. Não utilize calor ou secadores, pois a grande maioria destes compostos são eflorescentes, perdendo rapidamente a água de cristalização. Depois de secos deve aplicar uma camada de verniz celulósico ou simples verniz transparente para unhas, que ajudará a fixação dos cristais e retardará a sua decomposição. Lembre-se de que os cristais são solúveis em água e evite locais húmidos para os conservar. As águas mães desta preparação poderão ser utilizadas mais do que uma vez, mas os cristais de "segundas águas" não serão tão perfeitos e brilhantes. Também a pureza do sal utilizado irá repercutir-se na qualidade dos cristais obtidos. Filtre sempre à trompa a solução a reciclar ou pelo menos decante-a de resíduos resultantes da reacção com a rocha. Para acelerar a secagem pode lavar os cristais com etanol, acetona e éter etílico, mas ensaie primeiro a sua solubilidade nestes compostos.

Para os ensaios com metais, latão, arame zincado, redes metálicas, irão ocorrer reacções de oxidação-redução: por exemplo o sulfato de cobre com arame de zinco irá reduzir-se a cobre(I) e a cobre metálico, a solução mudará de cor para verde, poderá ocorrer a precipitação de hidróxidos ou sais de zinco (esbranquiçados) e será visível a libertação de hidrogénio. Estes processos irão competir com o processo de cristalização e para conseguir os efeitos desejados deverá usar soluções mais concentradas.

Caso esteja interessado em aumentar o tamanho dos cristais obtidos,

poderá consegui-lo adicionando pequenas porções da solução inicial ao recipiente contendo as pedras, para compensar as perdas por evaporação. Não faça as adições a temperaturas elevadas pois poderá provocar a dissolução dos cristais já formados. Poderá prolongar este processo de crescimento durante meses como se descreve na ref.2, utilizando a rocha com cristais como "semente" em vez da conhecida técnica do fio. Tal como aí vem descrito é muito importante evitar oscilações do recipiente.

Esta receita genérica foi experimentada num laboratório durante o Inverno, em que a temperatura ambiente chega a atingir os três graus durante a noite. Poderá ter que ajustar estas receitas para a temperatura do seu local de trabalho. O emprego de soluções menos concentradas poderá levar ao aparecimento de cristais de maiores dimensões em menor número e poderá levar a efeitos especiais nos casos em que há reacções: tal é o caso do sulfato de níquel e do sulfato de cobre e amónio hidratados, em que a rocha fica coberta de pequenos microcristais adquirindo um aspecto aveludado, (a composição destes microcristais não foi determinada).

OS DETALHES DO MÉTODO

A receita genérica vem indicada no parágrafo anterior, com excepção da mistura **15** (100 g de **1** e 75 g de **11**) e da mistura **17** (100 g de **2** e 65 g de **11**). No entanto, para algumas das alíneas obtiveram-se cristais maiores com soluções mais diluídas (massa para 200 ml de solução):

1 - 90 g; **3** - 20 g; **6** - 50 g; **10** - 40 g; **11** - 70 g; **12** - 65 g; **16** - 40 g de **10** e 20 g de **12**.

Os sulfatos duplos de amónio e M^{II} ($M = Cu, Ni$ e Co) foram preparados por precipitação de uma solução (200 ml) contendo as quantidades estequiométricas do sulfato do metal e de sulfato de amónio (0.22, 0.10 e 0.11 moles para o $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ e $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ respectivamente).

AS EXPERIÊNCIAS FALHADAS

Se tenciona explorar mais compostos, verifique primeiro se se encon-

tram comercializados e quais as suas propriedades [3]. Evite os que são deliquescentes, tais como os nitratos de cobre, níquel, cobalto(II), o cloreto e o sulfato de cobalto(II), etc., pois mesmo que cristalizem bem, não os poderá preservar. O mesmo é extensivo a compostos sensíveis à luz ou facilmente oxidáveis como o sã, por exemplo, os sais de ferro(II). Quanto à preservação dos que aqui foram apresentados, para além do que acima se disse, poderá recuperar alguns dos cristais eflorescentes se os mergulhar de novo numa solução saturada por algumas horas. A longo prazo os que oferecem mais garantias são o alúmen de potássio e o sulfato de cobre.

Com as experiências "falhadas", ou seja, com as pedras em que apenas obteve microcristais, poderá ainda obter jardins químicos [4] espectaculares com os cristais de silicatos crescendo sobre as pedras: para isso mergulhe as pedras com os microcristais numa solução de silicato de sódio a 40% (p/p) num recipiente de vidro de forma alta e deixe-o em repouso. Poderá ainda adicionar outros sais hidratados ao conjunto, tais como nitratos, cloretos, acetatos dos metais acima indicados e também de ferro (II), (III) e de manganês(II).

UMA PROPOSTA DE ENSINO

Com este método o professor poderá introduzir uma grande diversidade de conceitos básicos, para além das técnicas elementares envolvidas numa recristalização, ou seja, pesagem, dissolução, filtração à trompa, lavagem de precipitados e secagem. A lista de conceitos é demasiado vasta para que possamos dar-lhe uma orientação específica, a qual irá depender, com é óbvio, do grau de preparação dos alunos. Limitamo-nos, assim, a fazer uma listagem tão completa quanto possível desses conceitos, deixando ao leitor o cuidado da sua escolha:

— misturas, soluções e processos para exprimir concentrações;

— solubilidade em água de compostos iónicos, forças intermoleculares, variação da solubilidade com a temperatura, dissoluções endotérmicas e exotérmicas;

— soluções saturadas, produtos de solubilidade, reacções de precipitação;

— compostos anidros e hidratados, água de cristalização, substâncias higroscópicas, deliquescentes e eflorescentes;

— reacções de ácido-base, a noção e medição de pH, o ataque de carbonatos em meio ácido;

— noção de composto de coordenação, aquocomplexos e o seu carácter ácido; a origem da cor de complexos de metais de transição;

— reacções de oxidação-redução, oxidantes e redutores.

Poderá ainda introduzir os princípios básicos da famosa "marcha de análise", utilizando as misturas de sais acima descritas, para identificação dos catiões metálicos envolvidos, como por exemplo, a reacção do aluminon com o alumínio(III), a reacção do níquel(II) com a dimetilglioxima, a reacção do cobre(II) com o iodeto de potássio, etc..

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Universidade dos Açores, Departamento de Ciências Agrárias, o envio de pedras vulcânicas e ao Instituto Superior Técnico, Departamento de Química, o financiamento deste trabalho. Ao Eng^o F. Marques Dias, do Centro de Electrodinâmica do Complexo Interdisciplinar I, agradecemos a execução das fotografias.

¹Dep. de Eng. Química,
Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco
Pais 1096 Lisboa Codex

BIBLIOGRAFIA

1. A. Holden, P. Singer, *Crystal and Crystal Growing*, Doubleday Anchor Books, New York, 1960, p 93-104.
2. L. Mullin, *Chemistry Experiments for Children*, Dover Publications, Inc., New York, 1968.
3. M. Windholz, S. Budavai, R.S. Blumetti, E.S. Otterbein, ed. *The Merck Index*, 10th ed., Merck & Co. Inc., New York, 1983.
4. D. B. Phillips, *J.Chem. Educ.*, **65**, (1988) 453.

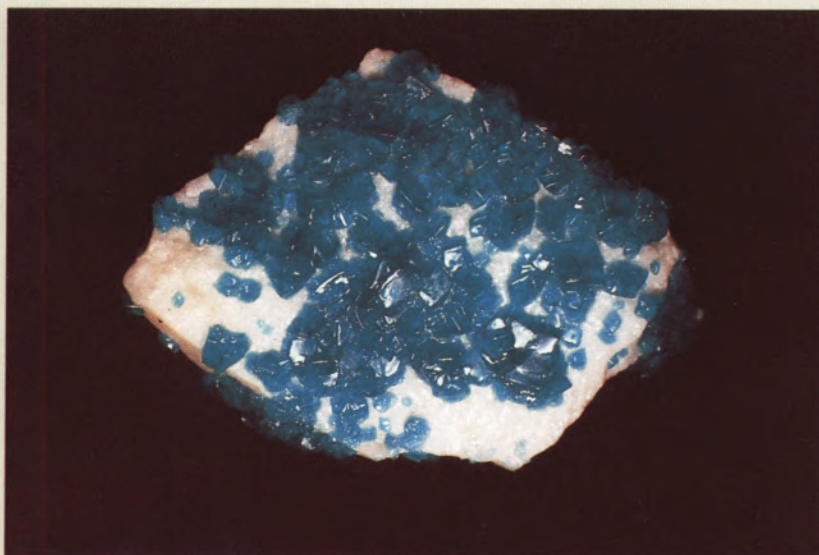


Figura a). $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Figura b). $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Figura c). $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



Figura d). Alúmen de potássio $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$



Figura e). Alúmen de ferro $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$



Figura f). Mistura de álúmens de potássio $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ e de crómio $Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Superior sensibilidade GC/MS para qualquer amostra.



**A nova PLACA-ELECTRÓNICA (WAVE-BOARD)
aplicada no SATURN 3 introduz padrões que nenhum
quadrupolo de bancada é capaz de igualar.**

De certeza que não estará interessado em comprar um novo GC/MS de bancada sem primeiro se inteirar da nova tecnologia da Placa Electrónica (WAVE-BOARD) usada no SATURN 3.

Esta proporciona a sensibilidade e selectividade que precisa mesmo quando das mais complexas aplicações.
Peça-nos literatura e lista de referências.

varian 

Representantes:

EMÍLIO DE AZEVEDO
CAMPOS & CA., LDA.

NO PORTO
Rua Senhora da Penha,
110-114
4450 Matosinhos
Telef.: (02) 9531183
Fax: (02) 9531430

EM LISBOA
Rua Antero de Quental,
17-1º / 1100 Lisboa
Telef.: (01) 3520194
Fax: (01) 353382

