

Segurança em Laboratórios de Ensino ou Investigação em Química.

III – Jardim de Sílica e Outras Experiências Atractivas

M. FERNANDA N. N. CARVALHO* e CLEMENTINA TEIXEIRA**

O ensino experimental da química envolve um potencial risco mas, em muitos casos, permite uma aprendizagem com elevado carácter lúdico. Para além da perigosidade intrínseca das substâncias, algumas operações são em si mesmas perigosas e, por isso, é absolutamente essencial que a experimentação seja preparada com segurança atendendo ao critério S.O.L.- perigosidade da substância, da operação e do local de experimentação.

INTRODUÇÃO

A segurança em química é algo que, para ser eficaz, tem que fazer parte dos procedimentos naturais que o indivíduo adota perante a execução de qualquer actividade experimental. Isto é, a segurança tem que fazer parte da própria experiência e esta deverá ser imaginada e preparada tendo em conta os cuidados de segurança necessários.

Num dos anteriores artigos desta série [1] foi apresentado o conceito S.O.L., com vista a equacionar a perigosidade da substância, da operação e do local de experimentação.

A perigosidade de uma substância é facilmente identificada através de um símbolo de perigo e de frases de risco e de segurança que lhe completam o sentido. As substâncias adquiridas comercialmente têm no rótulo, por disposição legal (decreto-lei nº 82/95 de 22 de Abril), um ou mais símbolos de perigo [2]. Os catálogos comerciais dispõem em muitos casos de idêntica informação e por vezes até mesmo de informação mais completa. Assim, ao proceder à aquisição das substâncias destinadas à realização de uma experiência, facilmente se tem um primeiro contacto com o seu potencial perigo. Para além disso as firmas fornecedoras de substâncias químicas *devem* fazê-las acompanhar da respectiva ficha de segurança. É claro que na maioria dos casos tal não se verifica! Todavia, se solicitado, estamos certas de que estas serão fornecidas.

É também bom que se saiba que apenas algumas substâncias têm a respectiva ficha de segurança traduzida em português [3]. Na Internet (por exemplo, <http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/ipcs.name.html>) estão disponíveis em inglês numerosas fichas de segurança (MSDS-Material Safety Data Sheet), que podem facilmente ser consultadas e mesmo imprimidas.

Atendendo ao interesse nas novas técnicas de comunicação, por que não imaginar um primeiro contacto dos alunos nas escolas com estas fontes de informação, através da Internet?

As fichas de segurança química são formadas por vários quadros nos quais existe informação referente às propriedades físico-químicas, à perigosidade e às medidas de prevenção e segurança relativas à substância em causa. Na figura 1 apresenta-se um esquema de ficha de segurança.

A informação disponível quanto à perigosidade de uma substância (**S**), excluídas as novas substâncias produzidas em laboratórios de investigação, leva-nos a admitir que é possível fazer experimentação em química com baixo risco, *se tidos os cuidados de segurança que a perigosidade da substância justifica e que pode levar mesmo à sua substituição por outra de menor perigosidade.*

O perigo que advém do tipo de operação (**O**), bem como do local em que se procede à experimentação (**L**), são outros dos parâmetros a ter em conta na avaliação do risco.

Neste trabalho apresentaremos algumas experiências focando em particular o risco da operação.

O risco associado à execução experimental (operação)

A análise do risco associado à execução de uma operação é bem mais subjectiva do que a referente às substâncias utilizadas numa dada experiência.

De um modo geral *avalia-se o perigo de uma operação pela possibilidade de esta fugir ao controlo do operador.* Há por vezes circunstâncias que facilitam essa fuga. Vejamos alguns exemplos concretos.

O uso de material de vidro é mais perigoso do que o uso de material de plástico inerte, no que respeita à possibilidade de cortes ou estilhaços. Contudo, em certos tipos de operação, o plástico pode reagir e o derrame das substâncias nele contidas pode apresentar um risco considerável. Este primeiro exemplo serve bem para esclarecer que não se pode aconselhar sempre um ou outro tipo de material e que a operação não é independente da substância nem do método. Há, no entanto, conhecimentos que, por geralmente aceites, podem constituir procedimentos aconselháveis. Por exemplo, as soluções aquosas, desde que não se proceda ao seu aquecimento podem, com vantagem, ser manipuladas usando material de plástico. Se for necessário proceder a aquecimento a sua substituição por vidro é então aconselhada.

As substâncias aquosas corrosivas, ácidas ou básicas, não devem ser utilizadas em recipientes de metal. É o caso das soluções usadas na preparação dos “minerais sintéticos”, tema discutido no segundo artigo desta série [1], os quais nunca deverão ser preparados em recipientes metálicos [4-6] (vide, anexo A).

Os resíduos de uma qualquer acção de experimentação em química mesmo que fracamente ácidos ou básicos não deverão ser recolhidos em reservatórios de metal. Este é um aspecto ilusoriamente pouco importante mas que deve ser tido em conta para evitar derrames ou outros acidentes, particularmente se o resíduo não for reciclado ou eliminado num curto espaço de tempo.

O transvase ou transfega de substâncias perigosas, vendidas a granel, para recipientes de uso corrente é uma operação com risco para o operador, se não forem tomadas as devidas precauções (uso de material de protecção individual) e para os que as utilizem posteriormente, se o rótulo não for correctamente copiado e o recipiente de natureza idêntica ao original.

Para além de considerações gerais do tipo das referidas, algumas

NOME		ICSC: 0000	
N° CAS	Outras designações	SÍMBOLOS DE PERIGO Consultar legislação nacional	
N° REISQ			
N° FRSQ			
N° ONU			
N° das CE	Massa Atômica / Molecular:		
TIPOS DE RISCO / EXPOSIÇÃO	PERIGOS AGUDOS / SINTOMAS	PREVENÇÃO	PRIMEIROS SOCORROS / AGENTES EXTINTORES
INCÊNDIO			
EXPLOÇÃO			
EXPOSIÇÃO			
<input type="checkbox"/> INALAÇÃO			
<input type="checkbox"/> PELE			
<input type="checkbox"/> OLHOS			
<input type="checkbox"/> INGESTÃO			
TRATAMENTO DE DERRAMES		ARMAZENAMENTO	EMBALAGEM E ETIQUETAGEM
INFORMAÇÕES ADICIONAIS			
VER INFORMAÇÃO IMPORTANTE NO VERSO			
ICSC: 0000			
AVISÊNCIA LEGAL IMPORTANTE NO VERSO			

D A D O S I M P O R T A N T E S	ESTADO FÍSICO	VIAS DE EXPOSIÇÃO:
	PERIGOS QUÍMICOS	RISCOS POR INALAÇÃO:
		EFETOS DA EXPOSIÇÃO DE CURTA DURAÇÃO:
		EFETOS DA EXPOSIÇÃO DE LONGA DURAÇÃO OU REPETIDA:
	VALORES LIMITE DE EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL	
PROPRIEDADES FÍSICAS		
DADOS AMBIENTAIS		
NOTAS		
INFORMAÇÕES ADICIONAIS		
ICSC: 0000 Programa Internacional de Segurança Química - Comissões Europeias NOME		

Fig. 1 - Esquema de uma ficha de segurança [3].

das experiências vulgarmente efectuadas no ensino e divulgação da química envolvem operações perigosas do ponto de vista de exposição pessoal e mesmo ambiental. O seu risco pode e deve ser diminuído, através de uma correcta prática operatória.

A título de exemplo e sem pretensão de fazer uma escolha muito selectiva ou exaustiva, são aqui referidas algumas das experiências geralmente realizadas com o objectivo de aliciar os alunos para o estudo da química. No entanto, para que tanto demonstradores como observadores não corram riscos desnecessários, aqui ficam alguns conselhos de segurança.

Experiências com Metais

O Jardim de sílica (Jardins proibidos?...Com certeza que não!)

Uma das experiências com metais amplamente divulgada e de fácil execução é o jardim de sílica

[4,5,7-13]. É uma experiência muito antiga [9] e o resultado pode ser visualmente espectacular, figuras 2-4.

A experiência consiste em promover a precipitação ascendente de espécies vulgarmente designadas por "silicatos" de metais. O fenómeno ocorre por osmose e a velocidade do processo depende fortemente do tipo de sal utilizado e, sobretudo, da sua solubilidade em água. A espectacularidade da experiência provém da cor e da cinética de precipitação dos sais dos metais usados. No anexo B, encontram-se resumidas as principais fases envolvidas no mecanismo deste fenómeno.

Na tabela 1, estão referidos os reagentes mais comuns na preparação do jardim de sílica, com indicação do respectivo símbolo de perigo e, sempre que possível, as frases de risco e segurança associadas. Alguns destes símbolos e frases foram ante-

riormente mencionados [1]. Embora correndo o risco de repetição, consideramos que a sua inclusão, aqui, facilita a consulta por aqueles que pretendam fazer este tipo de experiência, tendo em atenção os cuidados de segurança necessários para que o risco seja aceitável.

A operação de dispersar os cristais sobre a superfície da solução de silicato de sódio é, do ponto de vista de execução, muito simples. No entanto, envolve um elevado risco de inalação de partículas das substâncias dispersadas. Qualquer pessoa, ao executar ou mesmo só ao observar esta operação, deve manter uma postura correcta, por forma a manter a boca e o nariz afastados do ponto de dispersão. Se as quantidades de substâncias usadas forem consideráveis é necessária a utilização de equipamento de protecção pessoal adequado.



Fig. 2 - Os jardins de sílica "On the Rocks", construídos com as amostras preteridas da cristalização sobre suportes rugosos [4, 7, 14]. Preparado por Palmira Ferreira da Silva, IST.



Fig. 3 - Um jardim em micro-escala (frasco de injeções) [7, 14]. Aparentemente Glauber foi o primeiro a "plantar uma árvore de ferro" em 1684 [9, 14]. Estas "árvores" são esplendidamente descritas na obra literária *Fausto*, da autoria de Thomas Mann [15]. A adição intermitente de solução de silicato de sódio a grânulos de nitrato férrico hidratado provoca este efeito nodular muito atractivo.

No sentido de diminuir o risco, uma das tendências actuais no ensino da química experimental é a implementação do "Laboratório Verde", em que se usam reagentes em muito pequenas quantidades (micro-escala, passando do mole para o micromole).

Visa-se desse modo reduzir os riscos pessoais, o custo e ainda os resíduos da experiência. De facto, reduzindo a escala de experimentação, a probabilidade de que o valor limite de tolerância para a substância seja atingido diminui também, e efectivamente, o risco dimi-

nui. Contudo, neste caso, a experimentação à micro-escala feita em frascos de injeções, figura 4, pode não constituir apreciável vantagem, e não deverá ser usada para reduzir os cuidados de protecção pessoal. Com efeito, quanto mais pequeno for o jardim de sílica menores deverão ser os cristais usados, o que impõe remexer nos pós e portanto aumenta a probabilidade de inalação por parte do experimentador. Além do mais, alguns dos sais listados na tabela 1 são deliquescentes, formando frequentemente "torrões" demasiado grandes que devem ser partidos ao executar a experiência. Assim sendo, o uso de máscara de pós e luvas é aconselhável em qualquer das escalas [2] (consideramos o uso de óculos e bata obrigatório, em quaisquer circunstâncias associadas ao trabalho laboratorial). Se esta experiência for efectuada com carácter lúdico por alunos das escolas, e nela forem incluídas substâncias perigosas, é então aconselhável que se realize na "hotte". De entre as substâncias geralmente usadas para fazer o "jardim de sílica" os sais de níquel e de uranilo (por exemplo, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) são cancerígenos e além disso estes últimos são radioactivos, pelo que deverão ser evitados.

Note-se ainda que a solução de silicato de sódio usada para promover o crescimento do "jardim" é extremamente concentrada e corrosiva. Esta solução pode fazer-se por diluição da solução comercial de silicato de sódio ($d=1.33$) ou por dissolução de metassilicato de sódio Na_2SiO_3 . Em qualquer dos casos a sua preparação exige a utilização de equipamento de protecção pessoal (bata e luvas no primeiro caso e ainda máscara de pós no segundo).

O vulcão

Uma outra experiência sempre espectacular, e bastante divulgada [8,16,17] é a decomposição do dicromato de amónio com libertação de azoto e formação de trióxido de dicrómio, a qual na sua versão mais elaborada recorre ainda à associação com o magnésio (fita) para que o vulcão adquira um maior brilho, Figura 5, (anexo C).

Tabela 1 – Substâncias utilizadas na preparação do “jardim de sílica” [4,7], sua perigosidade e conselhos de prudência^a.

Substância	Designação de Perigo	Frase de Risco	Frase de Segurança	VLE mg/m ³
Na ₂ SiO ₃	Nocivo	R 20/22-38	S 24/25	
CuSO ₄ ·5H ₂ O	Nocivo	R 22-36/38	S22	
CuCl ₂ ·2H ₂ O	Tóxico	R 25-36	S44	1
Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Nocivo	R 22-38	S 24/25	
NiSO ₄ ·6H ₂ O	Tóxico/carcinogénico ^b	R 22-40-42/43	S22-36/37	0,1 (Ni)
NiCl ₂ ·6H ₂ O	Tóxico/carcinogénico ^b	R 43-49	S53-44	
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Tóxico /Oxidante / carcinogénico ^b	R 8-22-43-49	S53	
Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4 H ₂ O	Tóxico / carcinogénico ^c	R 45-20/21/22-36/37/38	S53-45-26-27-36/37/39	
Mn SO ₄ ·H ₂ O	Tóxico ^d	R 48/20/22	S22	0,2
MnCl ₂ ·4H ₂ O	Nocivo, Irritante	R 20/21/22-36/37/38/40	S 26-27-36/37/39	
Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Oxidante	R 8-20/21/22-40	S 17-26-27-36/37/39	
FeCl ₂ ·4H ₂ O	Nocivo	R 22-38-41	S 26-26-27-36/37/39	
FeSO ₄ ·7H ₂ O	Irritante	R 22-36/37/38	S 26-36	
FeCl ₃ ·6H ₂ O	Nocivo	R 34-20/21/22	S 26-27-36/37/39	
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Irritante /oxidante	R 8-20/22-36/37/38	S 24/25	
CrCl ₃ ·6H ₂ O	Tóxico /carcinogénico ^b	R 21/22	S 24/25	0,5 (Cr)
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·xH ₂ O	Tóxico /carcinogénico ^b	R 34-20/21/22	S 26-27-28-36/37/39	0,5 (Cr)
CoSO ₄ ·7H ₂ O	Tóxico /carcinogénico ^d	R22-36/38-43-49	S 44-53	0,02 (Co)
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Tóxico ^e	R 22-49	S 24/25-44-53	0,02 (Co)
CoCl ₂ ·6H ₂ O	Tóxico ^e	R 25-45	S 24/25-44-53	0,02 (Co)
Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Tóxico ^e	R 22-49	S 24/25-44-53	
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Nocivo	R 36/38	S 17-26-27-36/37/39	
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Nocivo / Oxidante	R 22	S 24/25	
SrCl ₂ ·6H ₂ O	NR			
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	Nocivo	R 20/21/22	S 36	2
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Oxidante			
MgSO ₄ ·7H ₂ O	NR	R22-40-42/43	S22-36/37	
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Oxidante	R 8	S 24/25	
CaCl ₂ ·6H ₂ O	Irritante	R 36	S 22-24	
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Tóxico / Radioactivo	R 26/28-33	S 20/21-45	
Fenolftaleína	NR	R 36/37/38	S 26-36	

NR - Não Referido

^a Referências [24-26]. Representa-se por (- traço) a separação entre dois valores de R ou de S. ^b Actividade carcinogénica confirmada em humanos, Classe A1 (IARC). ^c Os compostos de níquel são reconhecidos como cancerígenos para humanos, embora este não se encontre descrito em particular. ^d Não carcinogénico para humanos Classe A3 (IARC). ^e Não há valores individuais disponíveis mas a ACGIH (1995) indica 0.02 mg/m³ para o Co e seus compostos inorgânicos, Classe A3 (IARC).

A operação de manuseamento de compostos sólidos em forma de pó tem sempre um risco de inalação elevado. *A probabilidade de que a substância inalada produza efeitos adversos no operador depende das respectivas características de perigosidade.*

À semelhança do que se fez para a experiência do “jardim de sílica”, na tabela 2 estão indicadas as características de perigosidade de cada uma das substâncias envolvidas na experiência do vulcão.

Aqui a operação de *empilhar o dicromato de amônio finamente dividido é uma operação com elevado risco de inalação*. O (NH₄)₂Cr₂O₇ é um sal em que o crómio se encontra no estado

de oxidação seis e como *todos os sais de Cr(VI)*, é classificado como *cancerígeno* para os humanos (classe A1 da IARC).

Durante a actividade do vulcão liberta-se grande quantidade de dióxido de azoto que arrasta consigo pequenas partículas de dicromato por reagir e óxido de crómio já formado. Se a experiência for realizada na bancada, em sistema aberto, na sua proximidade nota-se um cheiro característico o que significa que são inaladas partículas do reagente e produtos da reacção, isto é, há elevado risco para eventuais espectadores não protegidos.

A realização desta experiência ou de outras do mesmo tipo, mesmo

em pequena escala, desde que em ambiente confinado, requer, da parte do experimentador, conhecimento do perigo que as substâncias manipuladas envolvem e do risco da operação que efectua, com vista à utilização do equipamento de protecção adequada.

A manipulação de sais de Cr(VI) exige *rigorosos cuidados de segurança e a experiência do vulcão não deverá ser efectuada fora da câmara exaustora*. Mais ainda, a experiência não deverá ser realizada em grande escala e exige do experimentador/demonstrador protecção pessoal adequada (luvas, máscara de pós e bata).

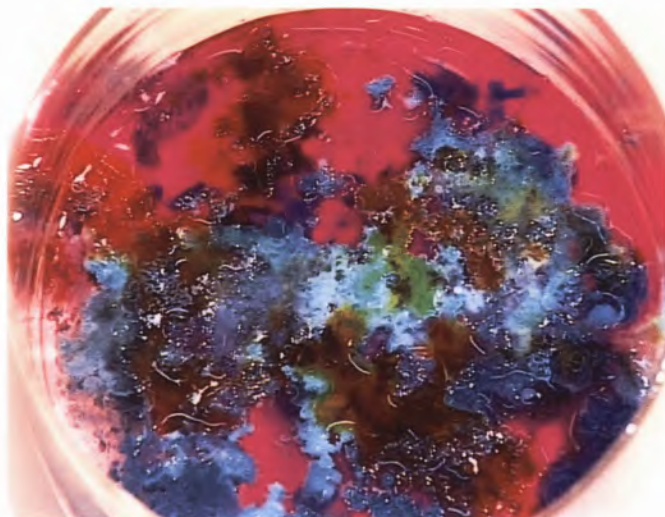


Fig. 4 - Impressionismo na Química inspirado em Van Gogh? Um jardim plano, "plantado" na superfície livre da solução de silicato de sódio [7, 8, 10, 14]. A cor carmim provém da adição de fenolftaleína. Executado na Escola Secundária Manuel Cargaleiro, Maio de 1998, Programa Ciência Viva II.



Fig. 5 - O vulcão. Executado na Escola Secundária Alfredo dos Reis Silveira, Maio de 1997, Programa Ciência Viva I [8].

O banco misterioso (*águas de cristalização*).

Uma outra experiência em que o risco está claramente associado à operação é a experiência do banco [8,18] (anexo D). Nesta experiência "faz-se magia" ao suspender um banco segurando num copo sobre ele colocado, Figura 6.

Trata-se de uma experiência aliciante e espectacular ligada ao tema

da cristalização, mas existem nela riscos químicos e riscos físicos para o experimentador.

Os riscos químicos estão associados à perigosidade das substâncias manipuladas. Os riscos físicos resultam do equipamento (material) utilizado.

Na Tabela 2 encontram-se listadas as características de perigo das substâncias envolvidas nesta experiência.

O hidróxido de bário² é um pó microcristalino, tóxico, e a sua manipulação exige o uso de máscara de pós e luvas. Além disso, durante a reacção forma-se amoníaco que é também tóxico, pelo que a experiência deverá ser efectuada em ambiente bem arejado ou na câmara exaustora.

Nesta experiência, ainda que sejam tomadas todas as medidas de protecção química, existe o perigo associado à acção física de elevar o banco, pegando no copo em que a experiência decorreu. Facilmente se reconhece que bastará o copo ser de vidro e possuir alguma fissura ou fragilidade para que possa quebrar, em consequência do peso do banco, e em contacto com a mão do experimentador possa produzir ferimentos. O derrame das substâncias contidas no copo poderá contaminar a pele do experimentador e mesmo de eventuais observadores, para além de que a sua inalação afectará todos. É pois essencial que a experiência seja precedida de uma escrupulosa verificação do material de vidro.

A caixinha mágica

A "caixinha mágica" é uma reacção de dupla substituição iónica (metátese) que também se liga ao tema da cristalização [8,19]. É feita no estado sólido e evidencia a existência da chamada "água de interposição" de um cristal, ou seja, água intersticial que fica ocluída na rede cristalina de substâncias sólidas, em cuja preparação há um passo de recristalização em solução aquosa. Consiste na formação de um sal amarelo de iodeto de chumbo por reacção de dois sais brancos, o nitrato de chumbo e o iodeto de potássio.

Tal como a experiência do banco, presta-se a ser usada em *sessões caseiras* de magia, caso seja possível dispor dos reagentes adequados. A perigosidade intrínseca das substâncias usadas é referida na tabela 2.

A mistura de dois sólidos finalmente divididos é uma operação que facilmente foge ao controle do experimentador e origina contaminação da pele e inalação de pós. O uso de máscara de pós e luvas é pois essencial para o experimentador/demonstrador.

A ingestão, por descuido ou falta de higiene, é neste caso um perigo real, já que mãos mal lavadas podem contaminar alimentos ou cigarros.

Para além do risco pessoal, os sais de chumbo representam uma contaminação séria para o ambiente e a sua eliminação e preferencialmente a sua reciclagem deverão ser efectuadas³.

Mais uma vez, esta reacção efectuada em micro-escala e em solução aquosa, por observação directa ao microscópio, permite reduzir drasticamente as quantidades de reagentes utilizadas e exemplificar a cristalização de um sal de forma muito atractiva e muito menos poluente [7].

Ora está ora não está

A experiência ora está ora não está [8,20] também se baseia no aparecimento/desaparecimento de cor. É uma experiência que envolve a manipulação de sais de mercúrio que tal como o chumbo é um metal pesado. Contudo, ao contrário da anterior, esta experiência é feita em solução o que diminui consideravelmente o risco de inalação, embora haja o risco de contaminação da pele, pelo que é aconselhá-

vel o uso de luvas. Note-se, todavia, que, a preparação das soluções a partir dos reagentes sólidos envolve o mesmo tipo de risco que já foi referido para as experiências anteriores (anexo E).

O uso de sais de mercúrio, e outros, pode ser questionável no ensino experimental da química e é sem dúvida desaconselhado por

quem desconheça os riscos pessoais e ambientais envolvidos. Todavia, convém reconhecer que o mercúrio, por exemplo, existe nos vulgares termómetros, nas pilhas e é de venda livre.

A falta de medidas atempadas no controle da deposição de metais pesados em lagos, rios e mares, é infelizmente responsável pela sua poluição.



Fig. 6 - O banco. Executado na Escola Secundária Manuel Cargaleiro, Maio de 1997, Programa Ciência Viva I [8].

Tabela 2 – Substâncias usadas em experiências para divulgação da química, sua perigosidade e conselhos de prudência^a.

Substância	Experiência	Designação de Perigo	Frase de Risco ^b	Frase de Segurança ^b	VLE mg /m ³
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	1	Explosivo / Irritante	R 8-36/37/38-43	S 28-35	0,05 (Cr)
Cr ₂ O ₃	1	Tóxico / Carcinogénico ^c	R 20/21/22-36/37/38-43	S 26-36	0,05 (Cr)
Mg	1	NR	R 11-15	S 7/8-43	
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	2	Tóxico / Corrosivo	R 20/22-34	S 26-28	0,5 (Ba)
Ba(SCN) ₂	2	NR	R 20/22-32	S 13-28	
NH ₄ SCN	2	Nocivo	R 20/21/22-32	S 2-13	
NH ₃ (gás)	2	Tóxico ^c	R 10-23	S 7/9-16-38	17
Pb(NO ₃) ₂	3	Nocivo / Oxidante	R 20/22-33	S 13-20/21	0,15
PbI ₂	3	Nocivo / Irritante	R 20/22-33	S 13-20/21	0,05 (Pb)
KI	3 / 4	Nocivo	R 63-42/43-36/37/38	S 22-26-36	
HgCl ₂	4	Tóxico	R 26/27/28-33	S1/2-7-28-29-45	0,1 ^d
HgI ₄ ²⁻	4	NR ^f			
Etanol		Inflamável	R 10-26/27/ 28-34-40	S 9-23-45	1000
Acetona		Inflamável	R 11	S 9-16-23-33	750

NR - Não Referido

1- Vulcão; 2- Banco Misterioso; 3- Caixa Mágica; 4-Ora está ora não está;

^a Referências [24-26]. Representa-se por (- traço) a separação entre dois valores de R ou de S. ^b Ver referência [1] para significado. ^c Também oxidante.

^d Referido a exposição cutânea. ^e As soluções de concentração superior a 35% têm propriedades corrosivas e irritantes. ^f Trata-se de um produto de síntese laboratorial. Na ausência de informação, os critérios de segurança devem ser os relativos aos outros compostos de Hg(II).

Conclusões

Tal como já foi referido, estas são apenas algumas das muitas experiências em que a operação de dissolver, dispersar, misturar, empilhar, suspender, etc., têm risco elevado proveniente da manipulação de substâncias ou materiais perigosos. Além disso, *algumas delas envolvem um risco por vezes subtil que pode passar despercebido por quem as faz*. Haveria outras experiências e operações que poderiam ter sido consideradas. A escolha baseou-se no facto de estas experiências estarem de certa forma ligadas ao tema da cristalização, sobre o qual se centra esta série de artigos sobre segurança. Além disso, todas elas são visualmente atractivas e por isso têm sido amplamente divulgadas no nosso País [11].

Tal como anteriormente fizemos [1,2], chama-se a atenção para que a segurança na experimentação depende, para além das substâncias, quantidades e operações envolvidas, dos cuidados de higiene e limpeza de quem a ela procede. As boas condições do local de experimentação, laboratório ou não, são essenciais para diminuir o risco.

Em certos casos, a apresentação em vídeo destas e de outras experiências efectuadas correctamente, justifica-se plenamente quando não possam ser garantidas as condições operatórias de segurança. Esta prática permite ainda mostrar os erros mais comuns e ilustrar como se opera correctamente. A divulgação em vídeo de experiências com elevado risco, quando feita de forma aliciente, pode constituir um primeiro passo para, sem perigo, atrair futuros praticantes e ainda alertar para a identificação dos comportamentos de segurança. As versões interactivas das experiências, com a ilustração dos resultados decorrentes de uma experimentação de risco, deverão, no futuro, contribuir para obviar alguns incidentes, se não mesmo, acidentes. É claro que tanto o vídeo como o software são excelentes para a divulgação da química, principalmente às camadas mais jovens. Falta-lhes porém o “paladar”,

o cheiro e a surpresa que são privilégio de quem realmente experimental!

Agradecimentos

Clementina Teixeira agradece: às entidades financiadoras do Projecto Rochas Ornamentais e Minerais Sintéticos, Programa Ciência Viva, Ministério da Ciência e da Tecnologia, P-046, PII-147, PIII-189C e PRODEP II-FOCO, Formação Contínua de Professores; à Doutora Palmira Ferreira da Silva a execução laboratorial dos jardins de sílica; às professoras das Escolas Secundárias Manuel Cargaleiro, Alfredo dos Reis Silveira e Palmela, a montagem, execução e “baptismo” da maioria das experiências comentadas nesta publicação, adaptadas do Summerlin [11].

* Segurança.

** Experiências interactivas, “Minerais Sintéticos”

¹ Consultar referência [2] para escolha do tipo de luvas e filtros para máscaras.

² A título de curiosidade refira-se que a perigosidade de uma dada substância depende francamente das suas propriedades físico-químicas, em particular da solubilidade. Assim o cloreto de bário, muito solúvel em água, é fortemente tóxico por ingestão, enquanto que o sulfato de bário, praticamente insolúvel, pode ser usado como contraste em radiografias ao estômago.

³ Este é um assunto sobejamente importante para justificar um futuro artigo desta série.

Anexo A

A preparação dos “minerais sintéticos” tem vindo a ser amplamente divulgada em publicações anteriores [1,4-8], pelo que se considera dispensável repetir sistematicamente a técnica geral da sua preparação. Apesar de envolver operações de cristalização aparentemente muito simples, tem-se constatado que, em alguns casos, estas podem fugir ao controlo do operador, sobretudo quando feitas em escolas, por alunos de faixas etárias mais baixas, ou até por operadores de outras áreas de especialização, com uma pre-

paração deficiente no âmbito da experimentação em química. A título de exemplo desastroso, felizmente sem consequências, cita-se o caso de um aluno que, entusiasmado com a preparação destas amostras revestidas com cristais, resolveu preparar soluções de sulfato de cobre em casa e numa panela de alumínio! O resultado foi um tacho convertido em passador e a solução derramada sobre a placa do fogão! Uma consulta rápida aos potenciais padrão de redução listados na série electroquímica dos metais ($E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}=0.34\text{ V}$; $E^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}=-1.66\text{ V}$), permite uma utilização pedagógica desta experiência nefasta. Todavia, o perigo da utilização de utensílios metálicos ou seus derivados nestas preparações pode ser ainda bem mais subtil. Retomando os mesmos metais, refira-se a utilização de papel de alumínio furado durante a fase de crescimento dos cristais de sulfato de cobre, a qual tem sido de prática corrente nas aulas do FOCO do IST. Embora o seu uso para controlar a evaporação do solvente seja muito mais prático face a outras alternativas (película plástica aderente, vidro de relógio ou papel de filtro), bem pode o leitor poupar-se ao trabalho de fazer os furos, pois o par redox formado $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$ disso se encarrega! Neste caso, a utilização de filme aderente bem ajustado ao copo, recorrendo se necessário a um elástico, é muito mais aconselhável, **por ser inerte**. Na Tabela 3 comentam-se as vantagens ou contra-indicações dos materiais usados no controlo da evaporação do solvente.

Vejam os outros exemplos. Sendo o alumínio um metal redutor e anfotérico, reage com ácidos e bases, oxidando-se e provocando a libertação de hidrogénio. Se os cristalizadores de uma turma inteira, tapados com este papel, forem colocados num frigorífico, durante um período longo necessário ao crescimento dos cristais, a acumulação de hidrogénio pode tornar-se significativa e perigosa, devido ao sistema automático de ignição por faísca destes electrodomésticos. Parece-nos pois que o filme plástico será a melhor solução a adoptar

Tabela 3 - Comparação dos métodos de controlo da evaporação no crescimento de cristais

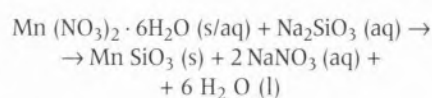
Método	Vantagens	Desvantagens
Vidro de relógio	Inerte Permite controlar a evaporação, descentrando a sua posição sobre o copo. Como é transparente permite observar melhor os cristais.	Não usar em laboratórios móveis. Parte com facilidade no transporte, originando estilhaços. A condensação da água que se evapora durante o crescimento dos cristais provoca uma perturbação que pode levar a irregularidades e imperfeições dos cristais obtidos.
Película aderente	Inerte, barato. Com furos permite a evaporação. Permite observar os cristais.	É o método ideal. Se for difícil de fixar usar elástico à volta dos copos.
Papel de filtro	Com furos permite a evaporação.	Não permite observar os cristais. Ensopa com a água do banho-maria usada na mala térmica
Papel de alumínio	É fácil de fixar e prático.	Reage com soluções básicas e outras como, por exemplo, soluções de sulfato de cobre; pode dar origem à libertação de hidrogénio. Como não é inerte é de evitar o seu uso. Não permite observar os cristais.

neste caso específico, a não ser que haja o propósito de abordar, numa aula, este tipo de reacções relativas à química descritiva do alumínio [21].

Anexo B

Na literatura [7,10-14] há várias alternativas experimentais para a preparação do jardim de sílica. No entanto, a explicação mecanística ou não é abordada ou não está desenvolvida e actualizada. De facto, os precipitados que desafiam as leis da gravidade, crescendo de forma ascendente para a superfície livre da solução, são misturas muito complexas de silicatos metálicos [4], ácido silícico ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), hidróxidos e sais básicos mistos derivados do composto inicial utilizado. Provavelmente ainda hoje não estão completamente identificados em alguns dos casos. Em vez de lhes chamarmos simplesmente “silicatos metálicos”, seria talvez preferível salientar a presença predominante dos hidróxidos e do ácido silícico. Este último constitui a famosa membrana coloidal através da qual se dá a osmose. A sua formação deve-se ao abaixamento de pH *in situ*, que resulta quer da dissolução do sal (na maioria os sais utilizados comportam-se como ácidos de Brönsted, formando soluções ácidas) quer da precipitação dos hidróxidos. A designação de “silicato metálico” é, portanto, pouco correcta na maioria dos casos, camuflando uma realidade

demasiado complexa para ser explicada a crianças ou mesmo a adolescentes ao nível do ensino secundário. Uma tentativa muito simplista de descrever este processo é através da reacção abaixo indicada, em que pelo menos o silicato metálico se encontra caracterizado e referido como tal na literatura [22,23].



Quadro 1 - Jardim de sílica - as principais fases do seu mecanismo

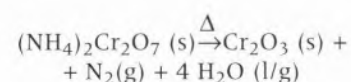
- Dissolução do sal metálico hidratado, com eventual formação de um solução ácida.
- Formação de uma membrana coloidal de ácido silícico, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, formando um “envelope” à volta do cristal (devido ao abaixamento de pH *in situ*).
- O gel funciona como uma membrana semi-permeável, permitindo a passagem, por osmose, de água e OH^- .
- Precipitação de hidróxidos do metal e de outras espécies complexas, continuando a baixar o pH *in situ*.
- Continuação da dissolução do cristal, aumento da concentração de iões metálicos do lado de dentro da membrana. Aumento da pressão osmótica e ruptura da membrana.
- Propagação do fenómeno de crescimento tubular em direcção à superfície livre do líquido, com uma pequena bolha de ar na ponta.
- Cristalização **muito lenta** tornando as formações quebradiças.

Outro erro comum diz respeito à designação de cristais atribuída às vistosas formações tubulares. Estas só se tornam cristalinas por envelhecimento muito lento, ficando então muito frágeis e quebradiças. Por isso mesmo, afirmar que nesta experiência se formam cristais não será, em geral, muito correcto. No quadro 1 apresentam-se as fases mais importantes deste processo.

Salienta-se ainda que a velocidade de crescimento ascendente destes jardins, constitui uma verdadeira escala da solubilidade dos sais metálicos em solução aquosa e esse é o fundamento da “corrida dos silicatos” [7]. Para cada metal, o nitrato e o cloreto são em geral os mais velozes, ultrapassando de longe os sulfatos. Por isso mesmo devem ser preferidos, para conseguir um efeito mais espectacular.

Anexo C

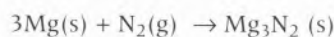
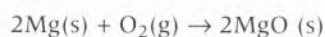
Na reacção do vulcão [16,17], a seguir indicada, podem ser utilizados os seguintes aditivos para a ignição



com vista a aumentar a espectacularidade etanol ou acetona, como

combustíveis: nitrato de potássio como alimentador de chama; a mistura permanganato de potássio e glicerina (auto-ignição); fita de magnésio como combustível e abrillantador da chama.

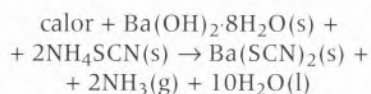
A combustão do magnésio provoca a formação simultânea do óxido e do nitreto, o que dá origem a grande libertação de energia, provocando a emissão de radiação ultravioleta.



O efeito de vulcão, embora menos espectacular, pode ser obtido por reacção de dicromato de potássio com ácido oxálico.

Anexo D

“Banco misterioso”, “Supercola”, “Água de cristalização”, são nomes comuns para designar a reacção fortemente endotérmica do hidróxido de bário com tiocianato de amónio [18]:



É uma reacção muito sugestiva para comprovar a existência de águas de hidratação ou cristalização de um cristal. Do ponto de vista termodinâmico esta reacção é espontânea, embora fortemente endotérmica, devido ao aumento de entropia que corresponde à formação de um líquido (água) e de um gás (amoníaco). A energia inicial é necessária para destruir a rede cristalina. A reacção, que envolve inicialmente dois sólidos, acaba com a formação de uma suspensão aquosa, resultante da libertação da chamada “água de constituição”. Esta experiência também está relacionada, tal como a que se segue, com a existência de “água de interposição” e pode ser feita seguindo as instruções indicadas no Quadro 2:

Quadro 2 – Águas de Cristalização

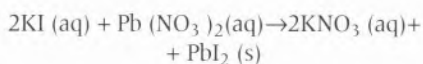
- 1- Introduzir cerca de 20 g de cristais de hidróxido de bário hidratado num copo de 50 ml (usar óculos e máscara de pó, pois o composto de bário é tóxico).
- 2- Adicionar em seguida 10 g de tiocianato de amónio (pode usar cloreto de amónio ou nitrato de amónio em vez do tiocianato).
- 3- Misturar os dois sólidos com uma espátula de madeira.
- 4- Colocar o copo sobre um pequeno bloco de madeira onde se derramou um pouco de água. Após alguns minutos o copo arrefece brutalmente e provoca a congelação da água, ficando preso ao bloco de madeira.

Aumentando as quantidades de reagentes para o dobro e utilizando um copo de vidro de cerca de 500 ml pode-se levantar um banco de madeira, se sobre ele for colocada uma folha de papel de filtro embebida em água.

Anexo E

A caixinha mágica

Nitrato de chumbo e iodeto de potássio, dois sólidos brancos, reagem no estado sólido, formando iodeto de chumbo, um sal amarelo [19]. Esta reacção feita quer no estado sólido, quer em solução, é muito utilizada ao nível do ensino secundário:

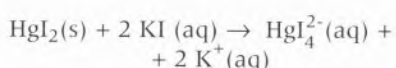
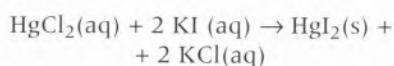


Do ponto de vista pedagógico pode ser explorada como um exemplo de reacção de precipitação por dupla substituição iónica e como ilustrativa de um dos métodos químicos de cristalização por reacção [7].

Ora está ora não está

É uma adaptação da obra de Summerlin [20] feita pelos docentes da Escola Secundária Manuel Cargaleiro. Trata-se de uma reacção de precipitação espectacular, à qual se segue uma complexação, dando origem a uma espécie incolor.

No primeiro passo, forma-se iodeto mercúrico, de cor laranja, a partir de soluções incolores de iodeto de potássio e de cloreto mercúrico. Por reacção com excesso de solução de iodeto de potássio e agitação, forma-se um complexo incolor de mercúrio.



REFERÊNCIAS

1. M.F.N.N. Carvalho, C.Teixeira, *Segurança em laboratórios de ensino de química e investigação. II—Aplicação a casos concretos. “On the Rocks...” Em segurança com Rs e Ss! - Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, 69 (1998) 14.*
2. M.F.N.N. Carvalho, *Segurança em laboratórios de ensino de química e investigação. I- Considerações gerais - Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, 69 (1998) 7.*
3. Fichas Internacionais de Segurança Química, Primeira Série, *Programa Internacional de Segurança Química (PNUA/OIT/OMS) Segurança e Saúde Industrial* EUR 12561/2 PT, 1992.
4. C. Teixeira, A. Santana, C. Mesquita, “On the Rocks”, *Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, 53 (1994) 50.*
5. C. Teixeira, *O livro das pedras. Partes I e II, 2ª edição*, Lisboa, Instituto Superior Técnico. (A primeira publicação foi feita em Setembro de 1995. Esta edição tem vindo a ser posteriormente rectificada e prevê-se que a sua edição final seja feita em 1999).
6. C. Teixeira, “On the Rocks”, *Crystallization on Rough Surfaces*, Vídeo nº2, Produção do Núcleo de Audiovisuais do Instituto Superior Técnico, Lisboa, 1997.
7. C. Teixeira, N. Lourenço, S. Matos, M. J. Rodrigues, M. C. Silvério, I. Silva, M. F. Coelho, A. M. Moraes, M. F. Soares, A. A. Gomes em “Rochas Ornamentais e Minerais Sintéticos - Experiências Interactivas”, *Metodologia do Ensino das Ciências- Investigação e Prática dos Professores*, V. M. Trindade (Coord.), Secção de Educação, Departamento de Pedagogia e Educação, Universidade de Évora, 1999, 247-261. Referências aí citadas.

8. C. Teixeira, M. J. Rodrigues, S. Matos, N. Lourenço, I. Silva, M. C. Silvério, M. F. Coelho, A. A. Gomes, A. M. Morais, M. F. Soares, G. L. Libânio, *As Rochas Ornamentais e Os Minerais Sintéticos, Documentário-Escolas, Vídeo nº 3*, Produção do Núcleo de Audiovisuais do Instituto Superior Técnico, 1997.
9. Quincke, Ann. Phys. (4) **9** (1902) 1.
10. L. V. Mullin, *Chemistry Experiments for Children*, Dover Publications Inc., New York, 1968, p. 58.
11. L. R. Summerlin, J. L. Ealy, Jr., *"Demonstrações de Química"*, vol.1, 2ª ed., SPQ, 1993, p. 42.
12. B. Z. Shakhshiri, *Chemical Demonstrations, A Handbook for Teachers of Chemistry*, The University of Wisconsin Press, vol. 3, 1989, p. 379.
13. H. W. Roesky, K. Möckel, *Chemical Curiosities*, VCH Publishers Inc., New York, NY (USA) 1996, p. 23.
14. Vídeo demonstrativo *"Jardim de Sílica e Corrida de Silicatos"*. Instituto Superior Técnico, em preparação.
15. Thomas Mann, *"Doutor Fausto"*, Publicações Dom Quixote, Lisboa, p. 26, 1996.
16. Referência 13, p. 78.
17. B. Z. Shakhshiri, *Chemical Demonstrations, A Handbook for Teachers of Chemistry*, The University of Wisconsin Press, vol. 1, 1983, p. 81.
18. Referência 11, p. 76; referência 17, p. 10.
19. Referência 11, p. 132; referência 17, p. 286.
20. Referência 11, p. 124; referência 17, p. 271.
21. "Rochas Ornamentais e Minerais Sintéticos - Uma Aplicação à Química do Alumínio", N. Lourenço, S. Madeira, S. Matos, C. Teixeira, XV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, Porto, 22-25 de Maio de 1996.
22. Sr. R. J. Lewis, *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 12th ed.; Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1993: consultar, por exemplo, a definição de silicato de cobre.
23. *The Merck Index*, 11th ed.; Merck & Company Inc., Rahway, N. J., USA, 1989.
24. G.L. Hathaway, N.H. Proctor, J.P. Hughes, *Chemical Hazards of the Workplace*, 4ª ed., ITP Van Nostrand Reinhold, 1996.
25. G. Aylward, T. Findlay, *SI Chemical Data*, 3ª ed., John Wiley & Sons, 1994.
26. Ficha de segurança quando disponível.

* Centro de Química Estrutural, Complexo I, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1049-001 Lisboa
e-mail: fernanda@alfa.ist.utl.pt
e-mail: pcclementina@alfa.ist.utl.pt



**COLABORE
COM A
SOCIEDADE**

**NÃO ATRASE O
PAGAMENTO DAS
SUAS QUOTAS**

SPQ – QUOTAS

Sócio Efectivo	5 500\$00
Sócio Estudante	3 000\$00
Sócio Casal	8 500\$00