UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS IGc/USP

**NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO CRISTALINO:
EXPERIMENTOS DIDÁTICOS DE CRISTALIZAÇÃO**

Aluno: Ideval Souza Costa

Orientador: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

(versão corrigida)

São Paulo – Brasil

2012

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação do
Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Costa, Ideval Souza

Nucleação e crescimento cristalino: experimentos
didáticos de cristalização. - São Paulo, 2012

198 p.: il.

Dissertação (Mestrado) : IGc/USP

Orient.: Andrade, Fábio Ramos Dias de

1. Nucleação 2. Cristalização 3. Solução iônica
4. Experimentos didáticos 5. Zona metaestável I.
Título

**Ao meu pai Seu Diocílio (*in memorian*)
e minha mãe Dona Hildeth**

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Professor Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade, meu amigo acima de tudo, por toda dedicação, sabedoria, ensinamentos, calma e bom senso. Portador de uma paciência infinita soube suportar meus altos e baixos nunca desistindo de me orientar, acreditando sempre no potencial que nem eu mesmo sabia que tinha. “Quando crescer, quero ser como ele”.

No meio da minha luta para conseguir este mestrado, conheci uma senhora que mesmo estando comigo por pouco tempo, sempre acreditou em mim. Não me faltaram por parte dela, palavras nem qualquer gesto de incentivo. Ela se foi no meio da luta, mas não posso deixar de agradecer o amor e a confiança, obrigado Dona Nair.

Agradeço à minha mãe, muito obrigado por tudo, sua presença sua confiança, sua luta e dedicação em cuidar de cada detalhe para que eu chegasse até aqui. Não vou conseguir expressar minha gratidão...muito obrigado.

Agradeço ao meu pai, por cada palavra de incentivo, cada centavo investido, cada oração. Veio de longe para São Paulo, se casou e teve três filhos. Mesmo sendo o primeiro deles, não me tratou de maneira diferente dos outros dois. Para os três investiu atenção e dinheiro da mesma forma, com a mesma dedicação, com o mesmo suor.

Trabalhou por muitos anos, até se aposentar, em um banco como escriturário. Mais tarde eu soube que todo décimo terceiro era gasto com material escolar. Realmente, não me lembro de ver meu pai organizando uma viagem, comprando um imóvel ou um carro. O salário curto era para o alimento, as roupas, o aluguel da casa e o material escolar. Durante toda a vida acadêmica nunca me faltou o uniforme novo, o par de sapatos que tinha que durar o ano todo, lápis, livros, ou uma mala para carregá-los. Muitas vezes as coisas não eram como queria, mas de uma certa maneira, eu sabia desde cedo que aquilo era adquirido com sacrifício.

Mesmo com uma presença, por vezes autoritária, não me lembro de sentir medo em mostrar-lhe uma nota baixa. Quando acontecia a resposta era imediata: estude para melhorar na próxima. Ele repassava a responsabilidade, e a "obrigação" de se tirar uma nota boa era só minha, e se eu tinha que melhorar, era para mim e não para ele, isso ele sempre deixou muito claro. Consegui dessa maneira me fazer sentir prazer em estudar, sentimento que possuo até hoje.

Estudei até o segundo grau sem nunca repetir de ano. Não era um aluno brilhante, era dedicado, o que me ajudava muito. Terminando o segundo grau, hoje ensino médio, ficou no meu coração a vontade de fazer faculdade. Pensei em medicina, estudei biologia marinha, mas foi aqui na geologia que me encontrei e sou feliz. Ele não me viu terminar a graduação, nem está aqui agora vendo me tornar um mestre, mas sinto ele perto de mim. Com certeza sem entender muito sobre o assunto desta dissertação, mas feliz em ver que consegui. Esta era sua frase favorita: Estude para ser alguém na vida...pois bem meu pai, hoje eu sou geólogo e mestre, obrigado.

Abstract

The present work proposed and discusses didactical experiments of crystallization of ionic salts in aqueous solutions. Fifteen salts have been chosen and tested for their capacity of producing idiomorphic crystals from saturated aqueous solution. Only five of them produced macroscopic crystals: sodium chlorate, aluminum sulphate, potassium sodium tartrate, copper sulphate and nickel sulphate (toxic). Detailed procedures are proposed for the realization of didactic experiments of this type.

Given its didactical character, targeted at different educational levels, the experiments were made with distilled water at ambient conditions. Based on the crystallization experiments, fundamental concepts of chemistry, physics and crystallography were approached, such as salt, solute, water, solvent, ionic solution, solubility coefficient, concentration, saturation, super saturation, metastable zone, nucleation, free energy, temperature, weight measures, evaporation, crystal growth, crystalline forms and symmetry.

Resumo

Esta dissertação se baseou no estudo do crescimento de cristais em soluções iônicas aquosas supersaturadas, analisando a partir de experimentos didáticos de cristalização, o comportamento e o crescimento dos cristais em solução. Foram escolhidos quinze sais iônicos solúveis em água para observar seu comportamento durante o processo de evaporação, avaliando a capacidade de produzir cristais idiomórficos a partir de soluções aquosas saturadas. Apenas cinco dos quinze sais produziram cristais: cloreto de sódio, sulfato de alumínio, tartarato de sódio e potássio, sulfato de cobre II e sulfato de níquel (tóxico). Foram propostas regras básicas para a realização de experimentos didáticos deste tipo.

Por ter um fundamento pedagógico, destinado aos diversos níveis de ensino, estes experimentos foram preparados com água destilada e em condições ambiente. A partir dos experimentos didáticos de cristalização são abordados conceitos fundamentais de química, física e cristalografia, tais como sal, soluto, água, solvente, solução iônica, coeficiente de solubilidade, concentração, saturação, supersaturação, zona metaestável, nucleação, energia livre, temperatura, medidas em peso, evaporação, crescimento cristalino, simetria e formas cristalinas.

SUMÁRIO

1. Introdução	21
2. Objetivos	22
3. Materiais e métodos	23
4. Revisão bibliográfica.....	26
5.Resultados	67
5.1 - Acetato de Cálcio.....	67
5.2 - Fosfato monobásico de amônia.....	73
5.3 - Tartarato de sódio e potássio.....	78
5.4 - Sulfato de cobre II.....	88
5.5 - Cloreto de sódio	97
5.6 - Cromato de sódio tetra-hidratado.....	110
5.7 - Bromato de sódio	114
5.8 - Acetato de cobre mono-hidratado	119
5.9 - Nitrato de sódio.....	127
5.10 - Sulfato de magnésio hepta-hidratado.....	132
5.11 - Sulfato de níquel hexa-hidratado	137
5.12 - Sulfato de Alumínio e Potássio.....	147
5.13 - Ferrocianeto de potássio	157
5.14 - Clorato de sódio	162
5.15 - Cloreto de potássio.....	166
6. Experimentos e aplicações didáticas	171
7. Discussão.....	181
8. Conclusões	187

Sumario de tabelas

Tabela 1. Sais utilizados nos experimentos de cristalização e sua solubilidade. Fonte IUPAC (2011)	25
Tabela 2. Raios iônicos e eletronegatividade. Fonte: Krauskopf, (1972).....	33
Tabela 3. Sólidos com mesmo volume e formas variadas. Fonte: Guinier (1996).....	39
Tabela 4. Limite de solubilidade de sólidos na água à temperatura ambiente (em gramas dissolvidos em 100 ml de água pura). Fonte: Guinier (1996)	45
Tabela 5. – Características do acetato de cálcio. Fonte: www.IUPAC (2012).....	68
Tabela 6. Dados de evaporação de solução de acetato de cálcio (área de evaporação 38,46 cm ²): A – Em repouso com suporte; B – em repouso I; C – em repouso II.	69
Tabela 7. Características do fosfato monobásico de amônia. Fonte: IUPAC (2012)74	
Tabela 8. Dados de evaporação de solução do fosfato monobásico de amônia (área de evaporação 38,46 cm ²): A – Em repouso com suporte, B – Em repouso I, C – Em repouso II.	75
Tabela 9. Características do tartarato de sódio e potássio. Fonte: IUPAC (2012)	78
Tabela 10. Dados de evaporação de solução de tartarato de sódio e potássio (área de evaporação 38,46 cm ²): A – Em repouso com suporte, B – Em repouso I, C – Em repouso II.	79
Tabela 11. Dados de evaporação de solução de tartarato de sódio e potássio (área de evaporação 38,46 cm ²): D – Experimento de crescimento cristalino em repouso.	80
Tabela 12. Resultado da observação final do experimento de crescimento cristalino do tartarato de sódio e potássio em repouso com suporte, treze dias a mais do que há duas semanas programadas de observação.	81
Tabela 13. Medidas da semente e do volume da solução do experimento de tartarato de sódio e potássio em repouso.....	83
Tabela 14. – Características do Sulfato de cobre II. Fonte: IUPAC (2012)	89
Tabela 15. Dados de evaporação de solução de sulfato de cobre II (área de evaporação 38,46 cm ²): A – Em repouso com suporte, B – Em repouso I, C – Em repouso II.	90
Tabela 16. Dados de evaporação de solução de sulfato de cobre II (área de evaporação 38,46 cm ²): D – Crescimento cristalino em repouso e da água destilada.....	91

Tabela 17. Medidas da semente e do volume da solução do experimento crescimento cristalino em repouso do sulfato de cobre II.....	93
Tabela 18. – Características do cloreto de sódio. Fonte: IUPAC (2012)	98
Tabela 19. Dados de evaporação do cloreto de sódio pureza analítica (PA) (área de evaporação 38,46 cm ²): A – em repouso com suporte, B – em repouso I, C – em repouso II.	99
Tabela 20. Dados de evaporação de solução de cloreto de sódio sal grosso (SG) (área de evaporação 38,46 cm ²): A – crescimento cristalino em repouso; B – Crescimento cristalino com agitação.	100
Tabela 21. Medidas da semente e do volume da solução do experimento com cloreto de sódio (SG) Crescimento cristalino em repouso.....	103
Tabela 22. Medidas da semente e do volume da solução do experimento crescimento cristalino do cloreto de sódio com agitação (SG).....	106
Tabela 23. – Características do cromato de sódio tetra-hidratado. Fonte: IUPAC (2012).....	111
Tabela 24. Dados de evaporação de solução de cromato de sódio tetra-hidratado (área de evaporação 38,46 cm ²): A – Em repouso com suporte; B – Em repouso I; C – Em repouso II.	112
Tabela 25. – Características do bromato de sódio. Fonte: IUPAC (2012)	115
Tabela 26. - Dados de evaporação de solução de bromato de sódio (área de evaporação 38,46 cm ²): A – Em repouso com suporte, B – Em repouso I, C – Em repouso II.	116
Tabela 27. – Características do acetato de cobre mono-hidratado. Fonte: IUPAC (2012).....	120
Tabela 28. Dados de evaporação de solução de acetato de cobre hidratado (área de evaporação 38,46 cm ²): A – em repouso com suporte, B – em repouso I, C – em repouso II.	121
Tabela 29. – Características do nitrato de sódio. Fonte: IUPAC (2012)	128
Tabela 30. Dados de evaporação de solução de nitrato de sódio (área de evaporação 38,46 cm ²): A – Em repouso com suporte, B – Em repouso I, C – Em repouso II.	129
Tabela 31. – Características do sulfato de magnésio hepta-hidratado. Fonte: IUPAC (2012)	133
Tabela 32. Dados de evaporação de solução de sulfato de magnésio hepta-hidratado (área de evaporação 38,46 cm ²): A – em repouso com suporte, B – em repouso I, C – em repouso II.	134
Tabela 33. – Características do Sulfato de níquel hexa-hidratado. Fonte: IUPAC (2012).....	138

Tabela 34. Dados de evaporação de solução de sulfato de níquel hexa-hidratado (área de evaporação 38,46 cm ²): A – Em repouso com suporte, B – Em repouso I, C – Em repouso II.	139
Tabela 35. Dados de evaporação de solução de sulfato de níquel hexa-hidratado (área de evaporação 38,46 cm ²): D – Crescimento cristalino em repouso.....	140
Tabela 36. Medidas da semente e do volume da solução do experimento de crescimento cristalino em repouso do sulfato de níquel hepta hidratado.	144
Tabela 37. Características do sulfato de alumínio e potássio dodeca-hidratado. Fonte: IUPAC (2012)	148
Tabela 38. Dados de evaporação de solução de sulfato de alumínio e potássio (área de evaporação 38,46 cm ²): A – Em repouso com suporte, B – Em repouso I, C – Em repouso II.	149
Tabela 39. Dados de evaporação do experimento de crescimento cristalino com agitação de sulfato de alumínio e potássio (área de evaporação 38,46 cm ²): D – Crescimento cristalino com agitação.	149
Tabela 40. Medidas da semente e do volume da solução do experimento de crescimento cristalino com agitação do sulfato de alumínio e potássio.	150
Tabela 41. Características do ferrocianeto de potássio. Fonte: IUPAC (2012).....	158
Tabela 42. Dados dos experimentos em repouso de evaporação de solução de ferrocianeto de potássio (área de evaporação 38,46 cm ²): A – sementeira em repouso, B – em repouso I, C – em repouso II.	159
Tabela 43. Características do clorato de sódio. Fonte: IUPAC (2012)	163
Tabela 44. Dados de evaporação do clorato de sódio (área de evaporação 38,46 cm ²): A – sementeira em repouso, B – em repouso I, C – em repouso II.	164
Tabela 45. Características do cloreto de potássio. Fonte: IUPAC (2012).....	167
Tabela 46. Dados de evaporação de solução de cloreto de potássio (área de evaporação 38,46 cm ²): A – sementeira em repouso, B – em repouso I, C – em repouso II.	168
Tabela 47. Matemática para o ensino fundamental, (MEC/SEF, 1997b, 1998).	173
Tabela 48. Ciências Naturais para o ensino fundamental, (MEC/SEF, 1997b).	175
Tabela 49. Química para o ensino médio, (MEC/SEF, 1997c).	177
Tabela 50. Matemática para o ensino médio, (MEC/SEF, 1997c).	179

Sumario de figuras

Figura 1. Arranjo dos íons na estrutura do NaCl. As dimensões e distâncias relativas não estão em escala. Fonte: Krauskopf, (1972)	26
Figura 2. Arranjo dos íons na estrutura do NaCl, com dimensões desenhadas em escala. Fonte: Krauskopf, (1972)	27
Figura 3. Raios dos íons comuns em minerais constituintes de rochas. Fonte: Krauskopf, (1972)	29
Figura 4. Relação entre a razão de raio e número de coordenação em duas dimensões. Fonte: Krauskopf (1972).....	30
Figura 5. Estrutura da molécula da água. Em torno dos núcleos de O e H foram desenhadas esferas com os raios de Van der Waals dos átomos. Fonte: Guinier (1996)	34
Figura 6. A estrutura básica de um cristal de gelo é formada por uma molécula de água envolvida por outras quatro, situadas nos vértices de um tetraedro. Dois átomos de oxigênio vizinhos estão ligados por pontes de hidrogênio (L.Salem, <i>molécule La Merveilleuse, Interéditions</i> , 1979).Fonte: Guinier (1996)	35
Figura 7. Movimento browniano de juma partícula de 0,5µm de diâmetro, em suspensão na água. Para três experiências sucessivas, a projeção horizontal da trajetória de uma dada partícula é marcada a cada 30 segundos (experiências de J.Perrin, <i>Les Atomes</i> , P.U.F.,1970). Fonte: Guinier (1996)	37
Figura 8. Uma molécula é ligada a suas vizinhas por forças de Van der Waals. Quando a molécula está na superfície, as forças têm uma resultante F perpendicular à superfície e dirigida para o interior. Fonte: Guinier (1996)	39
Figura 9. Exemplos de fenômenos de capilaridade. (a). Ascensão da água num tubo fino (3 cm para a água num tubo de 1 mm de diâmetro); (b). formação da gota na saída de um conta-gotas. Fonte: Guinier (1996).....	40
Figura 10. Diagrama de equilíbrio de uma mistura água-álcool isobutílico. Um estado (T,c) cujo ponto representativo está acima da curva é uma solução homogênea. Abaixo da curva há separação, ou seja, coexistência de duas fases, de concentração c_1 e c_2 , que são as soluções homogêneas limites à temperatura T . Fonte: Guinier (1996)	43
Figura 11. Esquema do íon Cr^{3+} solvatado com seis moléculas de água. Fonte: Guinier (1996)	48
Figura 12. Volume de uma solução de SO_4Mg em 1000cm^3 de água em função da massa de sal dissolvido (Lewis e Randall, <i>Thermodynamique</i> , MacGraw Hill). Fonte: Guinier (1996)	49

Figura 13. – Diagrama esquemático mostrando a dependência da energia livre de Gibbs com o tamanho da partícula. ΔG , energia livre; r representa o tamanho da partícula, e r_c é o tamanho crítico; ΔG_v variação de energia para o volume proporcional a r^3 ; ΔG_s variação de energia para a superfície proporcional a r^2 . Fonte: Sunagawa, (2005).....	53
Figura 14. – Diagrama de solubilidade e supersaturação. As letras maiúsculas representam estados e trajetórias possíveis – discussão no texto. Fonte: Mullin (1993).....	56
Figura 15. – Demonstração dos estados de Instabilidade, Estabilidade e Metaestabilidade. Fonte: Mullin, (1993)	57
Figura 16. - Diagrama de fases de um sistema binário condensado com a fronteira da zona metaestável representada. (ΔW) equivale à variação de concentração, (ΔT) é a variação de temperatura e W_{eq} é a curva de solubilidade. Fonte: Nývlt et al (2001)	58
Figura 17. – Taxas de crescimento das faces de dois cristais. Fonte: Mullin (1961)....	62
Figura 18. – Modelo de crescimento de cristais sem deslocamentos: (a)migração para local desejado; (b) camada completa; (c) nucleação de superfície. Fonte: Mullin (1961).....	63
Figura 19. – Desenvolvimento de uma espiral de crescimento a partir de um deslocamento do tipo parafuso. Fonte: Mullin (1961)	64
Figura 20. – Forças de concentração dirigida em cristalização a partir de solução supersaturada. Fonte: Mullin (1961)	66
Figura 21. Curva de solubilidade do acetato de cálcio, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Fonte:IUPAC (2012)	67
Figura 22. Gráfico comparativo da taxa de evaporação da solução de acetato de cálcio e água destilada.	69
Figura 23. Prisma tetragonal. Fonte Neves et al (2011).....	70
Figura 24. Fotos do experimento em repouso com suporte do acetato de cálcio; (a) foto em 16/out/2011; (b) foto em 22/out/2011; (c) foto da parede do recipiente em 22/out/2011; (d) sementes recolhidas das paredes do recipiente.....	71
Figura 25. Fotos do experimento em repouso I, acetato de cálcio. (a) Sementes escolhidas e colocadas para secar; (b) Semente amarrada com uma linha; (c) a (h) Procedimento de mergulho da semente em solução para observação do crescimento cristalino que ao contrário se dissolveu completamente.	72
Figura 26. Curva de solubilidade do fosfato monobásico de amônia, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Fonte: IUPAC (2012)	74
Figura 27. Taxas de evaporação dos experimentos de fosfato monobásico de amônia e da água destilada.	75

Figura 28. Prisma tetragonal de base quadrada. Fonte Neves et al (2011).....	76
Figura 29. Representação da forma cristalina de um prisma tetragonal bipiramidal de base quadrada produzida pelo fosfato monobásico de amônia.....	76
Figura 30. Cristais de fosfato monobásico de amônia obtidos em experimentos aleatórios: (a) Resultado final, cristais apresentando o sistema cristalino tetragonal, característico deste sal; (b), (c) e (d) Faces caracterizando o sistema cristalino deste sal.....	77
Figura 31. Taxas de evaporação dos experimentos de tartarato de sódio e potássio e da água destilada.	79
Figura 32. Taxa de evaporação entre a água destilada e crescimento cristalino em repouso do tartarato de sódio e potássio.	80
Figura 33. Fotos do experimento do tartarato de sódio e potássio em repouso com suporte: (a) Cristais formados no suporte de granito; (b) Cristais no suporte e no fundo do recipiente; (c) Cristal no fundo do recipiente; (d) Suporte com cristais retirados e secos para medidas e encerramento do experimento; (e) Cristal geminado produzido no fundo do recipiente; (f) Cristal com as características do sistema ortorrômbico.....	82
Figura 34. Crescimento da semente gerada pelo experimento crescimento cristalino do tartarato de sódio e potássio em repouso.	84
Figura 35. Fotos do experimento de crescimento cristalino do tartarato de sódio e potássio em repouso. (a) Semente escolhida no mesmo experimento; (b) Semente imersa na solução; (c) Corpo de fundo com sementes bem formadas; (d) Semente em crescimento; (e) Semente dissolvida 3 dias depois; (f) Semente caída da linha onde estava presa e depositada no fundo do recipiente.	84
Figura 36. Fotos do experimento de crescimento cristalino do tartarato de sódio e potássio em repouso (a) Linha presa naturalmente na semente; (b) Detalhe das imperfeições em uma das faces do cristal causado pela sua dissolução; (c) Cristal amarrado para novo procedimento; (d) Dissolução do cristal preso a linha; (e) Cristal caído no fundo do recipiente; (f) Detalhe do crescimento do corpo de fundo e de cristais nas paredes do recipiente.	85
Figura 37. Conjunto de pinacóides. Fonte: Neves et al (2011)	86
Figura 38. Conjunto de pinacóides.	86
Figura 39. Gráfico da taxa de crescimento do tartarato de sódio e potássio.	87
Figura 40. Fotos de cristais idiomórficos produzidos pelo sal tartarato de sódio e potássio. (a), (b), (c) e (d) Cristais apresentando características do sistema ortorrômbico.....	88
Figura 41. Curva de solubilidade do sulfato de cobre II. Fonte: IUPAC (2012).....	89
Figura 42. Gráfico comparativo entre as taxas de evaporação dos experimentos com sulfato de cobre II e da água destilada.....	90

Figura 43. Taxas de evaporação do experimento de crescimento cristalino em repouso com sulfato de cobre II e da água destilada.....	91
Figura 44. – Fotos do experimento de crescimento cristalino em repouso do sulfato de cobre II (a) Semente pesando 0,33g, primeira tentativa; (b) Semente pesando 0,38g, segunda tentativa; (c) Semente pesando 0,54g, terceira tentativa; (d) Semente pesando 1,17g, quarta tentativa; (e) Cristal caído no fundo do recipiente, quinta tentativa; (f) Cristal recolhido e preparado para dar prosseguimento ao experimento.	92
Figura 45. Crescimento cristalino da semente de sulfato de cobre II gerada no experimento.	93
Figura 46. Taxa de crescimento cristalino em repouso do sulfato de cobre II.	94
Figura 47. Fotos do experimento de crescimento cristalino em repouso do sulfato de cobre II. (a) e (b) detalhe do espaço vazio entre a semente e a linha, resultado de dissolução parcial; (c) e (d) Linha completamente envolvida pelo crescimento do cristal.	95
Figura 48. Pinacóide triclinico. Fonte: Neves et al (2011).....	96
Figura 49. (a) e (b) Faces bem formadas classificando o sulfato de cobre II como bom para utilização como recurso didático.	96
Figura 50. Curva de solubilidade do cloreto de sódio. Fonte: IUPAC (2012)	97
Figura 51. Taxas de evaporação dos experimentos com cloreto de sódio pureza analítica (PA) e da água destilada.	99
Figura 52. Taxas de evaporação dos experimentos com cloreto de sódio comercial sal grosso (SG) e da água destilada.	100
Figura 53. – Fotos do experimento de crescimento cristalino em repouso do cloreto de sódio (SG), (a) Semente pesando 0,12g, escolhida por ser mais bem formada; (b) Detalhes da semente antes de ser inserida na solução; (c) Início do experimento com a presença de corpos de fundo; (d) Crescimento de micro cristais no fundo do recipiente na segunda medida; (e) Detalhe do envolvimento da linha pelo crescimento do cristal; (f) Cristal recolhido com 74 % a mais que o peso inicial.....	102
Figura 54. Crescimento cristalino da semente de cloreto de sódio sal grosso (SG) em experimento de crescimento cristalino em repouso.....	103
Figura 55. Taxa de crescimento do experimento de crescimento cristalino em repouso do cloreto de sódio (SG).....	104
Figura 56. Fotos do experimento crescimento cristalino com agitação do cloreto de sódio sal grosso (SG). (a) Semente escolhida; (b) Solução no agitador magnético isolado por placa de isopor; (c) Dissolução parcial da semente; (d) Retirada da semente para medidas; (e) e (f) Faces cúbicas de crescimento cristalino.	105

Figura 57. Crescimento cristalino em experimento com agitação do cloreto de sódio sal grosso (SG).....	106
Figura 58. Taxa de crescimento do experimento de crescimento cristalino com agitação mecânica do cloreto de sódio (SG).....	107
Figura 59. Representação esquemática de um núcleo de NaCl em um lago salino em evaporação. Os núcleos, como desenhado, consistem apenas em 125 íons (Na^+ e Cl^-) regularmente empacotados. Íons adicionais serão acrescentados, em um arranjo ordenado, no exterior do cubo nuclear, permitindo-o, assim, que cresça até formar um cristal maior. A escala usada para o tamanho iônico é a unidade angstrom ($1\text{\AA} = 10^{-8}\text{ cm}$). Um cristal cúbico de NaCl, 1cm ao longo de cada aresta, contém aproximadamente 10^{23} átomos. Fonte (Klein e Dutrow, 2012).....	108
Figura 60. (a) Uma seção através de um canto de um cristal de NaCl mostrando íons bem ligados, densamente empacotados na parte interna do cristal e ligações químicas incompletas nas superfícies externas do cristal (~ representa ligações incompletas e = representa completas). (b) Uma superfície do cristal mostrando um degrau summicróscópico. A fixação de íons na localização de tais degraus diminui a energia da superfície do cristal. Essa energia é o resultado cumulativo de ligações não completadas. (c) Grupos submicroscópicos de átomos, mostrados como blocos, fixados às três superfícies externas de um cristal. Tais blocos criam degraus para a fixação de novas camadas de íons na superfície externa do cristal. Fonte: (Kleine Dutrow, 2012).....	109
Figura 61. Cristal de cloreto de sódio e suas estruturas macroscópicas de crescimento.	109
Figura 62. (a) e (b) Faces bem formadas do sistema cristalino cúbico, classificando o cloreto de sódio (SG) como recomendável para utilização em experimentos didáticos de cristalização.	110
Figura 63. Curva de solubilidade do cromato de sódio tetra-hidratado, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Fonte: IUPAC (2012)	111
Figura 64. Gráfico comparativo da taxa de evaporação da solução de cromato de sódio tetra-hidratado e água destilada.....	112
Figura 65. Fotografia representativa do experimento com cromato de sódio tetra-hidratado. (a) foto no final do experimento sem nenhum cristal formado; (b) foto demonstrando que nem nas paredes do recipiente micro-cristais foram formados.	113
Figura 66. Pinacóide ortorrômbico. Fonte: Neves et al (2011)	113
Figura 67. Curva de solubilidade do bromato de sódio. Fonte: IUPAC (2012).....	115
Figura 68. Taxas de evaporação do bromato de sódio e da água destilada.	116
Figura 69. (a) Sementes produzidas pela solução de bromato de sódio; (b) Semente mostrando seu tamanho inicial através da linha envolvida pelo cristal.....	117

Figura 70. Cubo. Fonte: Neves et al (2011)	118
Figura 71. Octaedro com respectivos índices de Miller e eixos cristalográficos. Fonte: (Klein, 2007).....	118
Figura 72. Representação da forma cristalina do bromato de sódio. A face em destaque dos dois cristais escolhidos pode ser classificada como a face (111) do índice de Miller..	119
Figura 73. Taxas de evaporação acetato de cobre hidratado e da água destilada.....	121
Figura 74. (a) Micro cristais de acetato de cobre hidratado nas paredes do recipiente e na superfície da solução; (b) Agregado de cristais recolhido 20 dias após o término do experimento.	122
Figura 75. Fotos de experimentos em repouso do acetato de cobre mono-hidratado. (a) Micro cristais nas paredes do recipiente e na superfície da solução; (b) Conglomerado recolhido 20 dias após o término do experimento.	123
Figura 76. Difrátogramas sobrepostos dos cristais obtidos a partir da solução de acetato de cobre hidratado.	124
Figura 77. Difrátograma do material macrocristalino prismático, indicando ser composto por acetato de cobre hidratado. Os cristais obtidos a partir da solução de acetato de cobre hidratado ($C_4H_6CuO_4 \cdot H_2O$), com a presença de uma pequena quantidade de acetato de cobre hidróxi-hidratado ($C_2H_6Cu_2O_5 \cdot H_2O$), cujos picos de difração se encontram indexados no gráfico.....	125
Figura 78. Difrátograma do material microcristalino associado ao acetato de cobre hidratado. O material é uma mistura com predominância de acetato de cobre hidróxi-hidratado ($C_2H_6Cu_2O_5 \cdot H_2O$), com acetato de cobre hidratado ($C_4H_6CuO_4 \cdot H_2O$) e uma quantidade subordinada de carbonato-sulfato de cobre hidróxi-hidratado ($Cu_8(SO_4)_4(CO_3)(OH)_6 \cdot 48H_2O$), cujos picos de difração se encontram indexados no gráfico.....	125
Figura 79. Sistema monoclinico. Fonte: Neves et al (2011).	126
Figura 80. (a) Cristal pequeno de acetato de cobre; (b) faces do cristal idiomórfico de acetato de cobre.....	126
Figura 81. Curva de solubilidade do nitrato de sódio. Fonte: IUPAC (2012).....	128
Figura 82. Recipiente revestido por micro cristais de nitrato de sódio treze dias após o término do período de duas semanas de observação, sem a proteção da gaze.	130
Figura 83. Taxas de evaporação do nitrato de sódio e da água destilada.	130
Figura 84. (a) Micro cristais de nitrato de sódio nas paredes do recipiente, três dias após o término do período de observação; (b) Detalhe de micro cristais; (c) e (d) Revestimento completo pelo crescimento dendrítico de micro cristais e nitrato de sódio.....	131

Figura 85. Sistema trigonal ou romboédrico. Fonte: Neves et al (2011).	132
Figura 86. Curva de solubilidade do sulfato de magnésio hepta-hidratado. Fonte: IUPAC (2012)	133
Figura 87. Taxas de evaporação do sulfato de magnésio hepta-hidratado e da água destilada.	134
Figura 88. Camada de cristais aciculares de sulfato de magnésio hepta-hidratado formada no fundo do recipiente.	135
Figura 89. (a) Solução homogênea de sulfato de magnésio hepta-hidratado; (b) Experimento em repouso com suporte, sem corpo de fundo; (c) Fina camada de sulfato de magnésio cristalizado na superfície da solução; (d) Pequenos cristais formados dezoito dias depois; (e) Cristais crescidos no fundo do recipiente; (f) Revestimento de micro cristais de sulfato de magnésio hepta hidratado.	136
Figura 90. Sistema monoclinico. Fonte: Neves et al (2011).	137
Figura 91. Curva de solubilidade do sulfato de níquel hexa-hidratado. Fonte: IUPAC (2012)	138
Figura 92. Taxas de evaporação dos experimentos em repouso do sulfato de níquel hepta hidratado e da água destilada.	139
Figura 93. Taxas de evaporação do experimento de crescimento cristalino do sulfato de níquel hepta hidratado e da água destilada.	140
Figura 94. (a) A semente escolhida $m=0,72\text{g}$; (b) O preparo para o início do experimento; (c) Segunda medida do cristal; (d) Detalhe do envolvimento da linha pela semente; (e) Micro cristais nas paredes do recipiente; (f) Terceira medida, com 232 % a mais do seu peso inicial.	142
Figura 95. (a) Secagem da semente do cristal do sulfato de níquel hepta hidratado para medidas; (b), (c) e (d) Chegada a 10,21 g em peso, sua medida maior; (e) Crescimento cristalino na linha de sustentação; (f) Parada de crescimento cristalino nas paredes do recipiente.	143
Figura 96. (a) Sétima medida, perda de 13 % em massa; (b) Perda das características iniciais de formação.	144
Figura 97. Crescimento cristalino da semente gerada pelo experimento de crescimento cristalino em repouso do sulfato de níquel hepta hidratado.	145
Figura 98. Taxa de crescimento do sulfato de níquel hepta hidratado em repouso.	145
Figura 99. Prisma tetragonal. Fonte Neves et al (2011)	146
Figura 100. Prisma tetragonal e pirâmide tetragonal.	146

Figura 101. Curva de solubilidade do sulfato de alumínio e potássio, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. fonte: IUPAC (2012).	147
Figura 102. Taxas de evaporação dos experimentos em repouso de sulfato de alumínio e potássio e da água destilada.	150
Figura 103. Taxa de crescimento cristalino da semente gerada no experimento (Agitação).	151
Figura 104. Gráfico do crescimento cristalino do sulfato de alumínio e potássio em experimento com agitação.	151
Figura 105. Fotos do experimento de crescimento cristalino com agitação. (a) Crescimento de sementes no fundo do recipiente. (b), (c) e (d) Semente escolhida, medida e presa à linha de sustentação; (e) e (f) Semente inserida na solução.	152
Figura 106. (a) Crescimento cristalino de sulfato de alumínio e potássio na linha que suporta o cristal. (b) Presença de corpo de fundo. (c) Cristal retirado para medidas. (d) Observação da linha que suporta o cristal, evidência de crescimento cristalino. (e) Cristal de corpo de fundo. (f) Produto final após 2 semanas de observação e medidas.	153
Figura 107. (a) Apresentação de face perfeita do cristal de sulfato de alumínio e potássio. (b).Apresentação de um cubo-octaedro e uma face que desaparecerá com o crescimento cristalino. (c) Cristal geminado com face perfeita. (d) Octaedros sobre postos. Exp. 12.8 (Agitação).	154
Figura 108. Cubo octaedro. Fonte: Neves et al (2011).	155
Figura 109. Octaedro com respectivos índices de Miller e eixos cristalográficos. Fonte: Klein e Dutrow (2007),	155
Figura 110. Sucessivos estágios de crescimento de um cristal imaginário de duas dimensões. Fonte: Holden e Morrison (1982).	156
Figura 111. Representação da forma cristalina de sulfato de alumínio e potássio. A face em destaque pode ser classificada como a face do índice de Miller (111) forma {111}... ..	156
Figura 112. Curva de solubilidade do ferrocianeto de potássio ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$) . Fonte: IUPAC (2012)	157
Figura 113. Gráfico comparativo da taxa de evaporação do ferrocianeto de potássio e da água destilada.	159
Figura 114. (a) Experimento em repouso do ferrocianeto de potássio com suporte, 12 dias depois; (b) Cristais na superfície do suporte, 21 dias depois final; (c) Solução com corpo de fundo; (d) Cristais nas paredes internas do recipiente; (e) e (f) Detalhes dos cristais dendríticos nas paredes do recipiente.	161
Figura 115. Sistema monoclinico. Fonte: Neves et al (2011).	162

Figura 116. Curva de solubilidade do clorato de sódio NaClO_3 . Fonte: IUPAC (2012)	163
Figura 117. Gráfico comparativo da taxa de evaporação do clorato de sódio e da água destilada.	164
Figura 118. (a) Experimento em repouso do clorato de sódio com suporte logo após o preparo; (b), (d) e (f) Solução homogênea; (c) e (d) Solução com corpo de fundo.	165
Figura 119. Curva de solubilidade do cloreto de potássio (KCl). Fonte: IUPAC (2012)	166
Figura 120. Gráfico comparativo da taxa de evaporação do cloreto de potássio e da água destilada.	168
Figura 121. (a), (b), (c) e (d) Micro cristais se desenvolvendo na superfície dos experimentos com o cloreto de potássio.	169
Figura 122. Cubo. Fonte: Neves et al (2011).	170
Figura 123. Curva de solubilidade do sal (linha contínua) e a região na qual a nucleação e o crescimento ocorrem (Zona metaestável ou região de Miers entre a linha contínua e a linha pontilhada). No caso de uma solução, a força motriz do crescimento corresponde à diferença entre a concentração C_∞ e a temperatura de equilíbrio T_E da solução saturada, e a concentração C à temperatura de crescimento T_G . (Sunagawa, 2005)	182

1. Introdução

O que é um cristal?

Na antiguidade, Pitágoras usava a palavra cristal pressupondo perfeição, harmonia e beleza; Platão relacionava os cristais a cinco poliedros, fogo (tetraedro), terra (cubo), ar (Octaedro), água (hexaedro) e o modelo do Universo (dodecaedro) (Sunagawa, 2007). Na Idade Média pensava-se que o cristal fosse a forma permanente do gelo, endurecido pelo intenso frio das montanhas; daí o nome “cristal” que provém do grego e significa gelo transparente (Bunn, 1972). No século XVII, Steno (Niels Stensen, 1638-1686) percebeu que os ângulos entre as faces correspondentes em cristais de uma mesma substância são iguais em todos os cristais, estabelecendo assim a lei da constância dos ângulos interfaciais; esta foi uma primeira constatação de que a forma externa simétrica dos cristais é uma consequência do arranjo regular da matéria no interior dos cristais.

No século XVIII, René Haüy (1743-1822) propôs que os cristais pudessem ser compostos por partículas (muito pequenas para serem vistas a olho nu) empilhadas de maneira regular, sendo as várias faces de qualquer cristal expressões macroscópicas deste arranjo ordenado.

No século XX, a ciência mostrou que esta hipótese estava correta. Novos métodos para estudar a estrutura das substâncias, como a difração de raios X, mostraram que a ideia do empilhamento regular era coerente com os estudos anteriores.

Com o desenvolvimento da química, nos últimos 150 anos, grande soma de evidências foi acumulada em favor dessa hipótese. Desde então, o homem vem estudando os átomos, as moléculas e as ligações químicas que em conjunto formam estruturas rígidas organizadas com formas regulares e simétricas, conhecidas como cristais.

Apesar da quase totalidade dos sólidos naturais e artificiais estarem no estado cristalino, é relativamente incomum a observação direta do crescimento cristalino, em particular no caso dos cristais macroscópicos idiomórficos. Entretanto é possível observar a formação de cristais em laboratório através de experimentos de sais solúveis em água em solução supersaturada. Este trabalho procura demonstrar, a formação de cristais por evaporação à temperatura ambiente em um período de duas semanas.

A beleza dos cristais produzidos quer na forma de cristais macroscópicos individuais, geminados ou agregados, incentiva os alunos ou o público em geral a aprofundar os estudos, não só em relação aos fatores que tomam parte no crescimento, mas também nas áreas

correlatas ao tema, seja ele por aspectos ligados à purificação, produção e caracterização do cristal, ou ao estudo de propriedades cristalográficas, além de aplicações tecnológicas (Teixeira et al., 2007).

2. Objetivos

Este trabalho pretende através de experimentos de cristalização a partir de soluções saturadas em água destilada, identificar entre os quinze sais testados, quais produzem cristais num período de duas semanas em condições naturais de temperatura e pressão.

Os objetivos deste trabalho são:

- Testar substâncias (sais) solúveis em água quanto à sua capacidade de produzir cristais macroscópicos a partir de soluções aquosas saturadas em condições normais de temperatura e pressão;
- Definir a taxa de cristalização dos sais testados e a taxa de evaporação das soluções saturadas, buscando relacionar estas grandezas com as propriedades químicas e físicas dos reagentes;
- Descrever os experimentos de cristalização para que eles possam ser reproduzidos em ambiente escolar, considerando sua inserção no currículo de ciências do ensino fundamental e médio, de acordo com os parâmetros curriculares nacionais;
- A partir destas atividades testadas, propor atividades práticas didáticas correlatas envolvendo solubilidade, concentração, cristalização, simetria e propriedades ópticas, entre outros conceitos de química, física e matemática.

Os procedimentos utilizados e os resultados obtidos servirão para incrementar didaticamente o que é proposto pelos Parâmetros Curriculares Nacionais para os níveis de ensino fundamental, médio e alguns cursos de nível superior.

3. Materiais e métodos

A aparelhagem utilizada nos experimentos realizados consiste em béqueres de vidro de volume 250 ml marca Satelit HS 100, bastão de vidro, gaze, elástico, palitos de madeira, balança de precisão marca Marte, modelo BL3200H de capacidade máxima 3.200 g e mínima de 0,5 g e dois termômetros, um para temperatura ambiente e outro para a solução. Foi utilizado também um agitador magnético de marca Fisatom com velocidade máxima de 9.000 RPM, acompanhado por uma “pílula” metálica de 1,5 cm de comprimento revestida por plástico.

Os sais utilizados estão relacionados na tabela 1 e as soluções foram preparadas para todos os experimentos por dissolução em 100 ml de água destilada à temperatura ambiente (25°C) na proporção indicada pela solubilidade de cada sal (tabela 1).

Abaixo a relação do procedimento em laboratório para todos os experimentos:

- Utilização de 100 ml de água destilada no preparo de todas as soluções;
- Com o auxílio da curva de solubilidade, buscar a quantidade de soluto a 20°C;
- Acrescentar mais 10 % do sal à solução;
- Preparar a solução à temperatura ambiente;
- Cobrir com gaze o experimento para reduzir a interferência de poeira, ou outros agentes externos;
- As medições foram feitas de 48 em 48 horas, durante 2 semanas;
- Os experimentos foram fotografados;
- Ao final de cada experimento foi confeccionado um relatório minucioso.

Para cada sal foram realizados quatro tipos de experimentos denominados, “em repouso com suporte”, “em repouso I”, “em repouso II” e com o surgimento da semente “com agitação”.

Nos experimentos de sementeira em repouso com suporte, um fragmento de rocha foi introduzido nas soluções com objetivo de estimular a nucleação cristalina. Segundo Teixeira, et.al (2007), este procedimento acelera o processo de cristalização e produz cristais geometricamente perfeitos que crescem agregados ao suporte cristalino. Esta técnica tenta estabelecer quais os sais que se cristalizam com facilidade e que reações ou outros efeitos ocorrem entre as substâncias e os suportes.

Com o surgimento das sementes, foram realizados mais três tipos de experimentos denominados agora como crescimento cristalino em repouso, em repouso com suporte e

crescimento cristalino com agitação. Para o crescimento cristalino em repouso e com agitação, as sementes de cristais foram presas por uma linha com um nó correção e suspensas na própria solução por um palito de madeira, que fica atravessado na abertura do recipiente. Já no experimento de crescimento cristalino em repouso com suporte, o crescimento da semente ocorre no fragmento cristalino inserido no começo da preparação do experimento.

Após o preparo, os recipientes com as soluções foram cobertos por uma gaze, para evitar qualquer interferência externa, e colocados em repouso para evaporação do solvente em temperatura ambiente. As soluções foram monitoradas por duas semanas e as medidas de taxa de evaporação (e de cristalização se houver) feitas de 48 em 48 horas.

Neste período as soluções foram pesadas, para medir a taxa de evaporação e os cristais eventualmente produzidos, foram também pesados e fotografados.

No experimento de cristalização da solução de acetato de cobre observou-se a formação de cristais com hábito e cor distintos, dos quais foram feitos difratogramas de raios X em difratômetro D5000, radiação K alfa de cobre, no intervalo angular de 3 a $65^\circ 2 - \theta$, passo $0,05^\circ$ e velocidade angular 1 segundo/ passo.

Tabela 1. Sais utilizados nos experimentos de cristalização e sua solubilidade. Fonte IUPAC (2011)

	Sais	Fórmula química	Solubilidade (g/100ml)	Diagrama de Hommel (NFPA 704)	Fabricante
1	Acetato de Cálcio Hidratado	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$	34,7		Casa Americana
2	Fosfato Monobásico de Amônia	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	35,7		Casa Americana
3	Tartarato de Sódio e Potássio Tetrahidratado.	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	63,0	-	Casa Americana
4	Sulfato de Cobre II Penta hidratado	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	32,0		Casa Americana
5A	Cloreto de Sódio (pureza analítica)	NaCl	35,9		Casa Americana
5B	Cloreto de Sódio (sal grosso)	NaCl	35,9		Comercial
6	Cromato de Sódio Tetrahidratado	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	84,0		Casa Americana
7	Bromato de Sódio	NaBrO_3	36,4		Casa Americana
8	Acetato de Cobre mono-hidratado	$\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8,6		Casa Americana
9	Nitrato de Sódio	NaNO_3	87,6		Casa Americana
10	Sulfato de Magnésio Heptahidratado	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	33,7	-	Casa Americana
11	Sulfato de Níquel Hexa-hidratado	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	44,4	-	Casa Americana
12	Sulfato de Alumínio e Potássio Hidratado.	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	12,0	-	Vetec Química fina
13	Ferrocianeto de Potássio	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	28,2		Casa Americana
14	Clorato de Sódio	NaClO_3	95,9		Casa Americana
15	Cloreto de Potássio	KCl	34,2		Casa Americana

Na tabela de características de cada sal aparece um símbolo conhecido como diagrama de Hommel, mundialmente conhecido pelo código NFPA 704. É uma simbologia empregada pela Associação Nacional para Proteção contra Incêndios dos EUA (em inglês: *National Fire Protection Association*). Nela, são utilizados losangos que expressam tipos de risco em graus que variam de 0 a 4, cada qual especificado por uma cor (branco, azul, amarelo e vermelho), que representam, respectivamente, *riscos específicos*, *risco à saúde*, *reatividade* e *inflamabilidade* (www.wikipedia.org).

4. Revisão bibliográfica

4.1. A estrutura iônica

O arranjo dos íons na estrutura do NaCl, por exemplo, é ilustrado pela figura 1 mostrando um modelo cúbico, onde os íons de Na^+ alternam com Cl^- , e onde cada Na^+ está rodeado por seis íons Cl^- nos cantos do octaedro e cada Cl^- rodeado por seis Na^+ . Devemos considerar os íons em contato com os seus vizinhos imediatos de tal maneira que todo o volume do cristal esteja ocupado, exceto os espaços entre as esferas.

Figura 1. Arranjo dos íons na estrutura do NaCl. As dimensões e distâncias relativas não estão em escala. Fonte: Krauskopf, (1972)

Sabemos que os íons de Na^+ e Cl^- não são pequenas esferas como estão representados nos diagramas deste texto. Basicamente um íon simples consiste num núcleo positivo,

composto por prótons e nêutrons cercados por elétrons negativos. Tanto o núcleo quanto os elétrons são muito pequenos em relação à distância que os separam, esta distância representa um grande vazio (figura 1).

Figura 2. Arranjo dos íons na estrutura do NaCl, com dimensões desenhadas em escala. Fonte: Krauskopf, (1972)

A carga positiva do sódio (Na^+) significa que seu núcleo tem uma carga positiva (um próton) a mais que os elétrons circundantes, enquanto que a carga negativa do cloro (Cl^-) demonstra que ele tem um elétron a mais (figura 2). As dificuldades aparecem quando tentamos definir os arranjos e os movimentos dos elétrons. O comportamento dos elétrons não permite descrever seus movimentos como minúsculas partículas realizando órbitas em torno do núcleo, como os planetas o fazem em torno do Sol.

Para o nosso estudo, é preciso lembrar que o íon consiste essencialmente em cargas elétricas e seus “limites” são os limites dos campos elétricos. Os íons também não se comportam exatamente como esferas rígidas, nem nos fornecem valores precisos de seus raios e volumes.

O tamanho de um íon é um conceito útil na discussão das estruturas cristalinas. Podemos fazer os cálculos com o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$). Este número, hoje mais conhecido como constante de Avogadro, tem esse nome em homenagem ao físico italiano que viveu no século XVIII chamado Amadeo Avogadro. Baseando-se na hipótese sobre o número de moléculas de uma amostra gasosa, ele conseguiu explicar por que os gases se combinam em volumes que mantêm as mesmas proporções entre si e ainda concluiu que os gases nitrogênio, oxigênio e hidrogênio se encontram na natureza na forma diatômica, ou seja, H_2 , N_2 e O_2 . Amadeo, utilizando-se de informações já conhecidas e dos resultados das experiências que ele próprio realizou, formulou, no ano de 1811, uma hipótese relacionada ao número de moléculas existentes em uma amostra de gás, a qual mais tarde ficou conhecida

como a Lei de Avogadro. Esta hipótese diz que volumes iguais, de gases diferentes e à mesma temperatura e pressão, possuem o mesmo número de moléculas.

Apesar de se saber que isso era verdade, não se tinha ideia exata de quanto seria o número de moléculas existentes em uma determinada massa gasosa. Esse número de moléculas passou a ser chamado de número de Avogadro. No início do século XX, o professor de físico-química da Universidade de Paris, Jean Baptiste Perrin, realizou vários experimentos que o levaram a conclusão de que o valor do número de Avogadro estaria entre $6,5 \times 10^{23}$ e $7,2 \times 10^{23}$ moléculas em cada mol de substância. Tempos mais tarde, após verificações mais precisas descobriu-se que o valor de Avogadro é igual a $6,02 \times 10^{23}$ moléculas/mol.

Continuando com o exemplo do cloreto de sódio, se o utilizarmos como números de cristais iônicos de NaCl ou de íons de Na^+ , podemos ter uma ideia da ordem de grandeza das dimensões dos íons por um cálculo relativamente simples. O peso molecular do NaCl é de 58,5g e a densidade é de $2,6 \text{ g/cm}^3$, o que significa que estes íons ocupam um volume de $58,5/2,6$, ou seja, aproximadamente 27 cm^3 . Se assumirmos que os dois íons têm aproximadamente o mesmo tamanho, o volume de cada íon seria:

$$\frac{27}{2 \times 6,02 \times 10^{23}} = 22 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

O diâmetro de um íon seria então a raiz cúbica deste número, ou seja, $2,8 \times 10^{-8} \text{ cm}$ e o raio $1,4 \times 10^{-8} \text{ cm}$ (geralmente indicado por $1,4 \text{ \AA} = 1,4 \text{ \AAngstrom}$). Concluimos então que os raios não são iguais, sendo o raio do Cl^- igual a $1,8 \text{ \AA}$ e o raio do Na^+ aproximadamente $1,0 \text{ \AA}$ (Krauskopf, 1972).

A figura 3 mostra graficamente os valores dos raios de alguns dos íons mais comuns. Estes raios foram calculados na hipótese de que o íon tem coordenação octaédrica. Para outros tipos de coordenação (por exemplo, tetraédrica, como no diamante) os raios seriam diferentes. No caso do alumínio, o raio “octaédrico” é $0,51 \text{ \AA}$, já o raio “tetraédrico” é aproximadamente $0,49 \text{ \AA}$. A coordenação octaédrica é mais utilizada para cátions de interesse geológico e representa uma boa média entre os extremos encontrados nos cristais, daí serem os mais úteis.

Cátions	Raios		Coordenação com O=	Aniões
K ⁺	1,33 A		8, 12
Ca ⁺⁺	0,99 A		6, 8	
Na ⁺	0,97 A		6, 8
Mn ⁺⁺	0,80 A		6	
Fe ⁺⁺	0,74 A		6
Ti ⁺⁺	0,68 A		6	
Mg ⁺⁺	0,66 A		6
Fe ³⁺	0,64 A		6	
Al ³⁺	0,51 A		4, 6	
Si ⁺⁺	0,42 A		4	
C ⁺⁺	0,16 A		3	

Figura 3. Raios dos íons comuns em minerais constituintes de rochas. Fonte: Krauskopf, (1972)

Um arranjo como a estrutura NaCl representa o modelo mais estável, isto é, arranjo no qual as forças entre partículas são máximas, ou a energia potencial é mínima.

As propriedades macroscópicas são consequência do arranjo interno dos íons, em particular na simetria, na clivagem e no efeito da luz polarizada. No caso do cloreto de sódio o formato cúbico dos cristais de halita reflete-se nos três planos de clivagem perpendiculares entre si, e na capacidade da luz atravessar estes cristais com a mesma velocidade em todas as direções.

Estas propriedades dos sólidos estão relacionadas ao arranjo geométrico dos íons considerados graficamente como esferas duras e minúsculas.

A hipótese mais provável para esta afirmação é que uma dada combinação de íons formará uma estrutura na qual os íons estão agrupados da forma mais compacta possível, pois isto faria com que as forças de interação fossem máximas. Para ser tão compacto o arranjo do agrupamento dependeria das dimensões relativas dos ânions e dos cátions.

Nesta hipótese, o problema é geométrico, ou seja, como dispor as esferas de tamanho diferentes de tal forma que seu arranjo seja o mais compacto possível. Dois exemplos são mostrados na (figura 4).

Figura 4. Relação entre a razão de raio e número de coordenação em duas dimensões. Fonte: Krauskopf (1972).

A geometria sólida nos fornece ainda as seguintes regras para estruturas tridimensionais, conhecidas como regras de Pauling:

- Se a relação entre os raios (raio do cátion dividido pelo raio do ânion) estiver entre 0,41 e 0,73, o arranjo mais compacto será aquele em que cada íon está cercado por seis íons de sinal contrário, como por exemplo, relação dos raios $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 0,54$.
- Se a relação de raios estiver entre 0,73 e 1,0 à máxima compactação será obtida quando cada íon estiver cercado por oito íons de sinal contrário, como por exemplo, relação de raios $\text{Cs}^+/\text{Cl}^- = 0,92$.
- Se a relação de raios estiver entre 0,22 e 0,41 cada íon poderá estar cercado por apenas quatro íons de sinal contrário, como por exemplo, relação de raios $\text{Zn}^{++}/\text{S}^{--} = 0,40$.

Em relação à nomenclatura: dizemos por exemplo, que no cloreto de sódio, com um arranjo de seis íons em torno de cada íon de sinal contrário, o cátion tem um número de coordenação igual a seis. Sua estrutura é chamada então de octaédrica, pois os seis íons que envolvem um íon central estão localizados nos vértices de um octaedro.

Outro exemplo é o da esfalerita que tem estrutura tetraédrica e o íon zinco tem número de coordenação igual a quatro (Krauskopf, 1972).

4.2. Tipos de ligações químicas

Em compostos de caráter iônico simples, a característica essencial deste tipo de ligação é a completa remoção do elétron mais afastado de um dos átomos e sua incorporação na estrutura do outro, provocando neste último uma carga negativa e deixando uma carga positiva para o que completa a ligação. Há ligações, nas quais os elétrons são parcialmente compartilhados pelos átomos em lugar de serem transferidos de um átomo para outro. Neste caso, o par de elétrons centrais é igualmente partilhado por ambos os átomos, dando a cada um uma camada externa estável de oito elétrons. Ligações químicas deste tipo, consistindo em pares de elétrons pertencentes conjuntamente a átomos adjacentes, são chamadas de ligações covalentes. Os compostos com ligações covalentes diferem dos compostos iônicos, de uma maneira geral, por sua baixa solubilidade na água e por sua incapacidade de conduzir a corrente elétrica quando fundidos.

Na maioria das substâncias, as ligações não são nem puramente iônicas nem puramente covalentes, mas apresentam um caráter intermediário, ou seja, o par de elétrons entre átomos adjacentes pode ser considerado como ligeiramente deslocado em direção a um dos átomos, continuando, porém, ligado a ambos.

O termo polar significa que uma das extremidades da ligação é relativamente mais positiva que a outra. A água é um caso interessante, pois a polaridade das duas ligações não compensa uma à outra. Este fato mostra então que, a molécula de água não tem uma estrutura linear e sim angular. Na molécula de água os quatro pares de elétrons em torno do núcleo do oxigênio estão localizados nos vértices de um tetraedro; o ângulo entre as ligações O-H é de $104,5^\circ$ valor próximo ao ângulo teórico do tetraedro, que é de $109^\circ 28'$. Por conta desta não linearidade, um lado da molécula apresenta uma carga negativa e o outro uma carga positiva (Krauskopf, 1972).

Muitos compostos polares são solúveis na água, mas, geralmente, não tendem a se ionizar fortemente como no caso do açúcar e do álcool. Já alguns compostos polares, entretanto, se dissolvem na água, produzindo íons. E é com estes compostos iônicos que esta dissertação está embasada, pois muitos sais são solúveis em água.

4.3. Eletronegatividade

Eletronegatividade basicamente é a capacidade que um átomo tem de atrair elétrons de outro átomo quando os dois formam uma ligação química. Assim, um átomo que quando isolado, possui grande potencial de ionização e grande afinidade eletrônica também apresentará, quando ligado a outro átomo, grande atração por elétrons, ou seja, terá alta eletronegatividade.

A eletronegatividade depende de dois fatores: tamanho do átomo e número de elétrons na última camada. O primeiro fator demonstra que quanto menor é o átomo, maior é a sua capacidade de atrair elétrons, já que a distância destes núcleos é menor. O segundo se deve à tendência que os átomos possuem de se tornarem mais estáveis quando completam oito elétrons na última camada, ou camada de valência.

Átomos com maior número de elétrons na última camada exercem maior atração sobre os elétrons de outros átomos. É o balanço entre esses fatores que determina qual, dentre dois átomos, é o mais eletronegativo. Por exemplo, o cloro tem sete elétrons na última camada e o oxigênio, seis. Se fosse considerado apenas esse fator, o cloro seria mais eletronegativo que o oxigênio por precisar de apenas um elétron para completar o octeto.

Entretanto, o átomo de oxigênio é tão menor que o de cloro que essa característica acaba por superar o outro fator. Como resultado, o oxigênio se revela mais eletronegativo que o cloro. De modo geral, quanto menor o átomo e maior o número de elétrons na última camada, maior é sua eletronegatividade.

A eletronegatividade de um elemento está relacionada com o seu potencial de ionização (para cátions) e com sua afinidade eletrônica (para ânions), mas a correlação não é simples.

Dois exemplos de conjuntos de números indicando eletronegatividade são apresentados na (tabela 2). Um conjunto, (na coluna “eletronegatividade”) consiste em valores calculados por Pauling (1960 apud Krauskopf, 1972) a partir das forças de ligação medidas pelos calores de formação com uma gama arbitrária de valores desde 0,7(menor) para o Césio (Cs) até 4,0(maior) para o Flúor (F). O outro conjunto (“Porcentagem de caráter iônico”) é baseado nas eletronegatividades calculadas por Povarennykh (1956 apud Krauskopf, 1972) a partir dos potenciais de ionização e das afinidades eletrônicas; os números não representam as eletronegatividades em si, mas porcentagem do caráter iônico das ligações com o oxigênio, a partir das eletronegatividades calculadas por Smith (1963 apud Krauskopf, 1972).

Tabela 2. Raios iônicos e eletronegatividade. Fonte: Krauskopf, (1972)

Elemento	Íon	Raio para nº de coordenação 6	Números de coordenação observados	Eletronegatividade	Caráter iônico aproximado da ligação com oxigênio, %
Alumínio	Al ³⁺⁺	0,51	4,6	1,5	60
Antimônio	Sb ³⁺	0,76	6	-	66
	Sb ⁵⁺	0,62	4,6	1,9	48
Arsênico	As ³⁺	0,58	4,6	-	60
	As ⁵⁺	0,46	4	2,0	38
Bário	Ba ⁺⁺	1,34	8-12	0,9	84
Bérblio	Be ⁺⁺	0,35	4	1,5	63
Bismuto	Bi ³⁺	0,96	6,8	1,9	66
Boro	B ³⁺	0,23(0,21,0,22)	3,4	2,0	43
Bromo	Br ⁻	1,96	-	2,8	-
Cádimo	Cd ⁺⁺	0,97	6,8	1,7	66
Cálcio	Ca ⁺⁺	0,99	6,8	1,0	79
Carbono	C ⁴⁺	0,16(0,15)	3	2,5	23
Cério	Ce ³⁺	1,07	6,8	1,1	74
Césio	Cs ⁺	1,67(1,82)	12	0,7	89
Cloro	Cl ⁻	1,81	-	3,0	-
Cromo	Cr ³⁺	0,63	6	1,6	53
	Cr ⁶⁺	0,52	4	-	23
Cobalto	Co ⁺⁺	0,72	6	1,8	65
Cobre	Cu ⁺	0,96	6,8	1,9	71
	Cu ⁺⁺	0,72	6	2,0	57
Flúor	F ⁻	1,36	-	4,0	-
Gálio	Ga ³⁺	0,62	4,6	1,6	-
Germânio	Ge ⁴⁺	0,53	4	1,8	57
Ouro	Au ⁺	1,37	8-12	2,4	49
Háfnio	Hf ⁴⁺	0,78	6	1,3	62
Índio	In ³⁺	0,81	6	1,7	70
Iôdo	I ⁻	2,20	-	2,5	62

Através dos números de Pauling (1960) (apud Krauskopf 1972), pode-se generalizar que uma ligação formada por dois átomos da tabela é quase que puramente covalente se as eletronegatividades forem semelhantes e preponderantemente iônicas, e forem muito diferentes.

Como os dois conjuntos de números representam duas maneiras diferentes de calcular a eletronegatividade, a concordância está longe de ser perfeita.

Concluimos então que a eletronegatividade é um conceito útil, mas no qual não podemos confiar integralmente para prever de forma correta o caráter das ligações e os números de coordenação de todos os tipos de compostos (Krauskopf, 1972).

4.4. Estrutura da água

Na estrutura da água no estado líquido (figura 5), o átomo de oxigênio está ligado a dois átomos de hidrogênio ou, mais exatamente, a dois prótons, situados a $0,97\text{\AA}$, ao longo de dois eixos que formam um ângulo de $104,5^\circ$. A ligação é feita pelos elétrons de valência do oxigênio e pelos elétrons dos dois átomos de hidrogênio.

Figura 5. Estrutura da molécula da água. Em torno dos núcleos de O e H foram desenhadas esferas com os raios de Van der Waals dos átomos. Fonte: Guinier (1996)

Na estrutura do gelo, água no estado sólido (figura 6), os átomos de oxigênio estão dispostos, cada um com quatro vizinhos situados nos vértices de um tetraedro a uma distância de $2,76\text{\AA}$. O próton está ligado ao átomo vizinho mediante uma ligação conhecida como ponte de hidrogênio. Os átomos de hidrogênio estão situados sobre os segmentos (O-O), mas dois deles se acham perto do átomo central; reproduzindo assim a molécula de água livre. O ângulo H-O-H aumenta então para 110° em vez de $104,5^\circ$ como na disposição do estado líquido.

Figura 6. O motivo básico de um cristal de gelo é formado por uma molécula de água envolvida por outras quatro, situadas nos vértices de um tetraedro. Dois átomos de oxigênio vizinhos estão ligados por pontes de hidrogênio (L.Salem, *molécule La Merveilleuse, Interéditions, 1979*). Fonte: Guinier (1996)

Quando o gelo se funde, na água líquida encontramos juntos arranjos de moléculas de água semelhantes aos arranjos regulares do cristal, mas nem todas as moléculas estão ligadas entre si por ligações fixas. Por conta disso, algumas se aproximam, formando configurações irregulares mais compactas.

A diferença de densidade entre o gelo e a água está relacionada a uma organização específica entre as moléculas quando ocorre o processo de solidificação, criando um espaço vazio entre elas. É essa expansão que faz com que o volume aumente diminuindo dessa forma a densidade do gelo relativamente à da água. Essa anomalia do comportamento da água se deve ao fato de o gelo não ter uma estrutura compacta. Quando a temperatura da água aumenta a partir de 0°C, sua estrutura se afasta progressivamente da do gelo e a sua densidade aumenta. Esse efeito predomina sobre a dilatação térmica normal de todo líquido atingindo o máximo de densidade a 4°C (Atkins et al., 2001).

O aumento do volume da água quando ela se solidifica tem uma importância considerável para nossas condições de vida na Terra, em particular devido ao fato de o gelo flutuar nos oceanos (Guinier, 1996).

4.5. A agitação térmica nos líquidos

Tanto para o líquido quanto para qualquer outro estado da matéria, não existe um modelo estático, pois as moléculas estão submetidas à inevitável agitação térmica.

As moléculas nos líquidos, porém, estão tão comprimidas entre si que seus movimentos não podem ser tão livres como nos gases. Muitas, “engaioladas” entre moléculas vizinhas, só podem vibrar em torno de um centro quase fixo, pois logo que uma molécula se afasta da posição mais favorável, considerando o seu ambiente, a ação das outras moléculas próximas tende a fazer com que ela volte à posição anterior. Dois líquidos miscíveis, por exemplo álcool e água mistura-se lentamente, mesmo se o líquido não for agitado. Assim se determina que uma molécula de água a 20°C, depois de um segundo, encontra-se em média a 0,04mm da sua posição inicial; e depois de 100 segundos, a 0,4 mm. A 50°C essas distâncias seriam respectivamente 0,08 e 0,8 mm. Apenas comparando, no ar a 20°C, a molécula se afasta em média 6 mm em um segundo, o que revela a diferença de liberdade dos movimentos moleculares no líquido e no gás (Guinier, 1996).

Outra manifestação, em nossa escala, da agitação térmica molecular no líquido é o *movimento browniano*. É um movimento perpétuo, que acontece num sistema isolado, à temperatura rigorosamente uniforme e constante, logo sem intervenção de energia exterior. Se uma partícula é imersa num líquido, ela se choca continuamente com as suas moléculas. Considerando a desordem desses movimentos, essas ações se compensam exatamente se um número bastante grande desses choques acontece simultaneamente. Porém, se a partícula for muito pequena ($< 1\mu\text{m}$), o número de moléculas vizinhas será suficientemente pequeno para que, a cada instante, não haja exata compensação dos choques. De fato, observa-se no microscópio a partícula sacudida de maneira totalmente irregular (figura 7).

Figura 7. Movimento browniano de uma partícula de $0,5\mu\text{m}$ de diâmetro, em suspensão na água. Para três experiências sucessivas, a projeção horizontal da trajetória de uma dada partícula é marcada a cada 30 segundos (experiências de J.Perrin, *Les Atomes*, P.U.F.,1970). Fonte: Guinier (1996)

No sólido cristalizado, pelo contrário, os átomos permanecem em torno de pontos fixos, determinados pela estrutura regular do cristal. A agitação térmica se reduz a uma vibração em torno de seus centros, em direção aos quais são levados pela ação de seus numerosos primeiros vizinhos. Praticamente, os átomos não poderiam migrar se não houvesse sítios com ausência de átomos, ou vacâncias, que sempre permitem certa mobilidade. A difusão, passagem de uma molécula de um local para outro seguindo um gradiente de concentração, é sempre lenta e se produz somente a altas temperaturas (da ordem do micrômetro por hora a 800°C).

O caso do líquido é intermediário, pois uma molécula “encaixada” entre seus vizinhos executa oscilações num espaço reduzido e bem definido, mas, devido às próprias irregularidades da estrutura, no decorrer dos movimentos moleculares pode ocorrer um salto da molécula central para uma posição acessível vizinha e, por repetição do processo, ela poderá difundir a uma velocidade mais lenta do que nos gases, mas mais rápida se comparada com a velocidade observada no sólido.

Devemos, portanto, completar o nosso modelo estático da estrutura do líquido, incluindo o seu aspecto dinâmico. Os átomos, encostados uns aos outros, estão em movimento perpétuo; a vizinhança de um dado átomo se modifica constantemente e os átomos intercambiam suas posições, mantendo-se em média sempre empacotados (Guinier, 1996).

4.6. Coesão no líquido e tensão superficial

Uma massa líquida não tem forma própria, sua superfície exterior pode ser facilmente deformada sob pequenas ações externas. Tentaremos entender esse comportamento a partir do modelo de estrutura atômica.

Quando a massa do líquido se deforma, a matéria permanece coesa e seu volume permanece constante. A força de coesão entre as moléculas do líquido as mantém em contato e as impede de dispersar. Nos líquidos formados por moléculas de gases raros, as forças são de *Van der Waals* (entre duas moléculas idênticas existe uma força atrativa que decresce rapidamente com a distância); em outros líquidos, em particular naqueles formados por moléculas orgânicas, as forças são as *ligações hidrogênio* (ligação química caracterizada por uma ligação covalente entre hidrogênio e uma ligação covalente com o oxigênio (O), nitrogênio (N) ou flúor (F)). Nos sais iônicos fundidos, como NaCl, ocorrem interações eletrostáticas, porque nesse caso as “partículas” são íons Na^+ e Cl^- . Nos metais fundidos, do mesmo modo que nos cristais metálicos, a ligação é feita pelos elétrons de valência que são livres.

No estado líquido, a agitação térmica dos átomos é forte demais para que as forças de ligação mantenham as moléculas numa estrutura permanente e regular, como seria o caso se a temperatura fosse inferior à fusão. As forças conseguem manter as moléculas num conjunto compacto e coeso sem, entretanto, impedir que umas deslizem sobre as outras.

Dois elementos intervêm na determinação da forma de equilíbrio de uma massa líquida: a *tensão superficial* e a ação da *gravidade* (peso), sendo apenas o primeiro uma propriedade intrínseca do estado líquido.

Toda molécula situada na superfície de um líquido está submetida à atração de suas vizinhas, mas, ao contrário do que acontece com uma molécula no meio líquido, todas essas forças estão aplicadas de um mesmo lado. Logo elas têm uma resultante que aponta para o interior do líquido (figura 8).

Figura 8. Uma molécula é ligada a suas vizinhas por forças de Van der Waals. Quando a molécula está na superfície, as forças têm uma resultante F perpendicular à superfície e dirigida para o interior. Fonte: Guinier (1996)

O volume líquido é, assim, submetido a uma pressão exterior, como se estivesse envolvido por uma *membrana elástica tensa*. A tendência natural dessa membrana é reduzir sua superfície. O resultado, devido à tensão superficial, é que a massa líquida tende a adotar a forma esférica que, para um dado volume, minimiza a superfície. A tabela 3 apresenta alguns exemplos de sólidos com o mesmo volume e formas variadas, com suas superfícies relativas, todas superiores à forma esférica (Guinier, 1996).

Tabela 3. Sólidos com mesmo volume e formas variadas. Fonte: Guinier (1996)

Superfície relativa de corpos com o mesmo volume e formas variadas.

Natureza do sólido	Volume	Superfície	Superfície do volume unitário
Cubo de aresta a	a^3	$6 a^2$	6
Tetraedro regular de aresta b	$(\sqrt{2}/12) b^3$	$\sqrt{3} b^2$	7,20
Cilindro de diâmetro e altura c	$(\pi/4) c^3$	$(3/2) \pi c^2$	5,54
Esfera de diâmetro d	$(\pi/6) d^3$	πd^2	4,84

Quando um líquido toca numa parede sólida passa a existir interações entre as duas substâncias, ou o líquido molha a superfície ou é repelido por ela. Se a superfície sólida estiver límpida a gota se esparrama sobre ele molhando-o, se estiver gordurosa permanece com a sua forma original. As forças de contato são a causa do fenômeno chamado capilaridade.

O líquido é um fluído com peso e é deformável, isto é, assume a forma de equilíbrio de acordo com as leis as quais está associado, por isso ocupa o fundo do recipiente que o contém limitado por uma superfície livre horizontal. Estas propriedades características do líquido, vem da estrutura do próprio líquido (deformável), e da existência do campo gravitacional.

Na prática a forma é determinada pelo conjunto de duas ações: do peso e das forças superficiais (Guinier, 1996). Assim, por ser circundada na periferia por uma membrana, sua superfície não se forma rigorosamente horizontal, apresentando-se como convexa ou côncava de acordo com o caso.

Na figura 9 nota-se que quando um tubo de espessura capilar é mergulhado na água, ela sobe no tubo acima do nível exterior. A formação da gota na extremidade de um conta-gotas é o resultado das ações opostas da gravidade e da tensão superficial (Guinier, 1996).

Figura 9. Exemplos de fenômenos de capilaridade. A. Ascensão da água num tubo fino (3 cm para a água num tubo de 1 mm de diâmetro); b. formação da gota na saída de um conta-gotas. Fonte: Guinier (1996)

Porém, se a ação da gravidade estiver ausente, restam apenas as forças superficiais. Vem daí os fenômenos diferentes de nossa experiência cotidiana como, por exemplo, a massa de um líquido adota no ar onde flutua a forma de uma esfera, já em um recipiente pela ação da gravidade, sua forma depende das paredes que ele molha (Guinier, 1996).

4.7. Viscosidade dos líquidos

A viscosidade de um líquido mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo das diferentes partes desse líquido (resistência ao fluxo).

Vamos ver agora o que acontece quando o líquido não está em equilíbrio, ou seja quando ele escoar. A massa se deforma, mas permanece coesa, portanto, as moléculas continuam em contato e deslizam umas sobre as outras. Esses movimentos produzem atrito. Quanto maior o atrito, mais viscoso (ou, inversamente, menos fluido) é o líquido.

Consideremos o exemplo de um líquido em movimento num tubo cilíndrico. O que é característico é que a velocidade de deslocamento varia na seção do tubo, da periferia para o centro. As moléculas em contato com a parede do tubo aderem à sua superfície permanecendo imóveis; a velocidade aumenta quando a distância até a parede cresce e é máxima no centro do tubo.

De maneira experimental, a viscosidade se define quantitativamente por um coeficiente que pode ser avaliado de duas maneiras: medindo o fluxo em um tubo retilíneo de seção e de comprimento conhecidos, no qual o líquido é posto em movimento mediante uma diferença de pressão. Intuitivamente se pode prever que quanto mais viscoso é o líquido, tanto menor é o fluxo no tubo. Ou pode-se também medir a velocidade de queda de uma esfera através do líquido. Sabemos que uma esfera cai rapidamente através de um líquido pouco viscoso, como o éter, e muito lentamente através de um óleo espesso.

4.8. Mistura

Dois gases quaisquer, que não reajam quimicamente entre si, misturam-se em qualquer proporção relativa para formar um gás *homogêneo* tão logo sejam postos em contato. As propriedades da mistura são fáceis de prever porque cada um dos gases se comporta como se estivesse só.

Pelo contrário, dois sólidos cristalizados que não reagem quimicamente um com o outro têm estruturas tão bem determinadas e tão rígidas que é impossível fundi-los. Eles só podem ser justapostos, sem se penetrarem mutuamente. Existe ainda, o caso excepcional de certos metais que são fortemente prensados um contra o outro a altas temperaturas, eles se soldam entre si se suas superfícies são planas e *muito limpas*. Os átomos de um dos metais difundem no outro e se forma, na espessura de alguns centésimos de milímetro, uma camada intermediária de solução sólida ou de compostos intermediários.

Existem numerosos líquidos que se misturam entre si em qualquer proporção. Se eles estão imóveis, a mistura acontece espontaneamente, de forma bastante lenta, se agitada a mistura acontece mais rapidamente. O resultado é um líquido perfeitamente homogêneo, como, por exemplo, água e álcool.

Pelo contrário, há pares de líquidos que são absolutamente *imiscíveis*. Se, por exemplo, vertemos óleo em água, o óleo mais leve, flutua e forma uma camada sem água em cima de uma camada de água sem óleo; mesmo após uma agitação violenta, essas duas camadas se formam novamente. Se os dois líquidos têm a mesma densidade, como o óleo de silicone em água salgada, a massa do óleo flutua na água em situação de ausência de gravidade, já que o empuxo de Arquimedes equilibra exatamente o seu peso.

Enfim pode também ocorrer uma “*separação*” parcial. É o caso da mistura água-álcool isobutílico. À temperatura de 20°C, quando se adiciona álcool na água, a mistura é homogênea até a concentração de 4% em massa; quando se adiciona água ao álcool, o limite para a mistura homogênea é de 11% de água. Para concentrações intermediárias, o líquido forma duas camadas separadas, que correspondem respectivamente às duas soluções-limites de 4% e 89%. Quando a temperatura aumenta, as concentrações limites se aproximam uma da outra, e a partir de 130°C há miscibilidade completa entre a água e o álcool isobutílico em qualquer proporção (figura 10).

Figura 10. Diagrama de equilíbrio de uma mistura água-álcool isobutílico. Um estado (T, c) cujo ponto representativo está acima da curva é uma solução homogênea. Abaixo da curva há separação, ou seja, coexistência de duas fases, de concentração c_1 e c_2 , que são as soluções homogêneas limites à temperatura T .

Fonte: Guinier (1996)

Não se pode, quando se trata de líquidos, prever ou simplesmente explicar, a partir da estrutura molecular de seus componentes, o comportamento das misturas. Mesmo assim, elas fornecem imagens que facilitam a compreensão de certos fatos observados na vida cotidiana.

A ideia básica é que, como as moléculas comprimidas no líquido estão em desordem, é possível substituir algumas delas por moléculas diferentes sem desmontar sua composição, como aconteceriam num sólido cristalizado em estrutura rígida. A substituição é mais bem suportada quando as duas moléculas têm a forma e tamanhos parecidos. Sobretudo é importante que as forças de atração entre os dois tipos de moléculas sejam similares (mesma natureza, intensidade comparável). Pode-se entender por que, nestas condições, uma mistura homogênea é possível.

Se cada uma das moléculas tem uma afinidade bem maior por suas similares do que pelas de outra espécie, elas podem suportar apenas uma baixa proporção de moléculas diferentes, ou mesmo nenhuma, entre as suas primeiras vizinhas. Há, então, imiscibilidade ou, pelo menos, uma limitação da concentração das misturas homogêneas, a partir de cada um dos dois líquidos puros. Essas duas misturas-limites coexistem sem se perturbarem uma a outra: é a *separação parcial*. Quando a temperatura aumenta, a desordem estrutural cresce devido à agitação térmica das moléculas; em geral os limites de solubilidade aumentam porque uma

das moléculas pode aceitar um número maior de moléculas diferentes na sua vizinhança próxima. Em alguns casos, pode-se mesmo atingir uma miscibilidade completa acima de uma dada temperatura.

Os átomos de mercúrio, por exemplo, com suas ligações de tipo metálica produzidas por elétrons não localizados, e as moléculas de água, com suas ligações de tipo pontes de hidrogênio, formam líquidos perfeitamente imiscíveis.

Ao contrário, a água, substância importante para realização dos experimentos desta dissertação, tem afinidade pelos líquidos polares como ela mesma, ou seja, pelos líquidos cujas moléculas contêm dipolos de cargas elétricas + e -, como radicais O-H ou C. Devido a suas ações eletrostáticas, esses dipolos têm um papel importante nas interações entre moléculas polares e lhes conferem uma característica comum. Assim a água se mistura em qualquer proporção com álcool etílico. No entanto o pentanol ($C_4H_9CH_2OH$) é praticamente insolúvel. Essa diferença de solubilidade se deve à grande diferença de tamanho entre a pequena molécula de água e a volumosa molécula de pentanol.

Há também miscibilidade completa entre moléculas não polares, como o benzeno e o hexano (C_6H_{14}). Em contrapartida não se misturam: a água, polar, com o benzeno, não polar; nem a água com os hidrocarbonetos, como por exemplo, a gasolina Guinier (1996).

4.9. Solução de um sólido em um líquido

Quando se trata de matéria condensada no estado desordenado, no caso uma solução, um esquema geral qualitativo apresenta-se sem dificuldades. Enquanto que uma teoria quantitativa não descreve com precisão o conjunto das propriedades físicas de uma solução, pois os detalhes de sua estrutura são complexos demais.

Mesmo assim a experiência nos ensina que todo o sólido mergulhado em um líquido se dissolve até que a concentração atinja o “limite de solubilidade”. Esse limite varia muito, dependendo da natureza do par sólido-líquido; alguns sólidos são praticamente insolúveis, e outros, muito solúveis. A tabela 4 dá valores da solubilidade de alguns sólidos comuns na água, inclusive nesta dissertação o cloreto de sódio descrito nesta tabela faz parte da relação dos quinze sais estudados.

Tabela 4. Limite de solubilidade de sólidos na água à temperatura ambiente (em gramas dissolvidos em 100g de água pura). Fonte: Guinier (1996)

Ordem de Grandeza	Alguns exemplos	
	Acetato de amônio	945
Muito solúvel	Iodeto de cálcio	750
	Cloreto de antimônio	600
	Açúcar	204
	Nitrato de prata	120
	Cloreto de sódio	35
Solúvel	Cloreto de mercúrio	7
	Gipso	0,24
	Carbonato de cálcio	$1,5 \cdot 10^{-3}$
	Cloreto mercurioso	$0,2 \cdot 10^{-3}$
Quase insolúvel	Sulfato de bário	$0,2 \cdot 10^{-3}$
	Carbonato de chumbo	$0,1 \cdot 10^{-3}$

Considerando-se o papel desempenhado pela água na Terra, através da chuva, dos rios e dos oceanos, o grau de solubilidade na água é uma propriedade determinante para todas as substâncias. Assim os minerais na superfície terrestre não “desapareceram” porque são muito pouco solúveis. Por sua vez, as águas naturais nunca são puras; elas são soluções, mais ou menos diluídas, de substâncias com as quais estiveram em contato. Algumas águas minerais contêm 0,3 gramas de sais dissolvidos por litro, outras são bem mais pesadas, chegam a ter de 5 a 8 gramas por litro.

4.10. Dissolução de um sólido: Estrutura da solução

Quando um ácido e uma base são misturados, o íon de hidrogênio do ácido se combina com o íon hidroxila da base para formar água. O ânion remanescente do ácido e o cátion da base formam um sal, o qual pode precipitar ou permanecer na solução dependendo da sua solubilidade.

Certas substâncias são denominadas sais quando são compostas por íons. Por exemplo, ácido clorídrico forma cloretos, ácido sulfúrico forma sulfato, ácido carbônico forma carbonato, e ácido silícico forma silicatos. A ocorrência natural desses sais e de outros ácidos são minerais que formam as rochas da crosta terrestre. Os únicos minerais que não são sais são os óxidos, hidróxidos e elementos nativos.

Quando sais se dissolvem na água, eles se dissociam em ânions e cátions do ácido e da base dos quais eles são derivados. Compostos iônicos naturais de sais podem também se formar, mas sua abundância é baixa na maioria dos casos. Quando um sal forma uma solução saturada, existe um estado de equilíbrio entre os íons na solução e alguns excedentes de sais remanescentes do estado sólido. Assim, a Lei da Ação das Massas pode ser usada para calcular as atividades dos íons numa solução saturada e deste modo, a solubilidade do sal, Faure (1991).

Consideremos agora um líquido, como a água, em presença de um sólido solúvel em água. Em cada uma das fases, as moléculas (ou, geralmente para o sólido, as “partículas” constituintes) estão em estado de agitação permanente. Por conta deste estado, algumas escapam da superfície do sólido e penetram no líquido e, ao mesmo tempo, outras abandonam o líquido e se depositam no sólido. O equilíbrio se estabelece quando os dois fluxos se compensam. Sendo o número de moléculas capturadas pelo sólido proporcional ao número de choques na sua superfície, é natural admitir que o fluxo emergente do líquido seja proporcional à concentração de moléculas dissolvidas, ou taxa de saturação. Ao contrário do líquido, o fluxo emergente do sólido tem um valor determinado, porque a estrutura deste é fixa, e a concentração na solução insuficientemente elevada para ter qualquer influência. Logo um equilíbrio, determinado pelo limite de solubilidade será observado para substâncias a temperaturas dadas, a uma concentração determinada.

Para tentar explicar as diferenças de solubilidade em função da natureza das espécies presentes, devemos, em primeiro lugar, descrever a estrutura da solução (Guinier, 1996). Estudaremos a solução aquosa, considerada a mais importante para a pesquisa e conclusão deste trabalho.

4.11. Solubilidade dos cristais iônicos

A outra classe de sólidos é aquela que não apresenta moléculas no cristal, mas átomos ligados entre si por ligações covalentes ou iônicas.

Os cristais covalentes são insolúveis, pois para arrancar um átomo do cristal seria necessário romper uma ligação muito forte, despendendo uma grande quantidade de energia, a qual não poderia ser recuperada pela ligação do átomo com a molécula da água.

Por sua vez, os cristais iônicos podem ser solúveis ou até mesmo muito solúveis. Em contato com a água, os íons positivos e negativos, ligados ao cristal por forças eletrostáticas, dispersam-se na água. O que chamamos de “dissociação eletrolítica” é, na realidade, uma dispersão. Por exemplo, no cristal de cloreto de sódio a molécula de NaCl não existe, há somente um empilhamento compacto e regular de íons Na^+ e Cl^- alternados. Na água, a força de atração entre cargas de sinais opostos é consideravelmente reduzida se comparada à força que se exerce entre as mesmas cargas à mesma distância no vácuo. Portanto os íons têm uma tendência muito menor a se aproximar.

Entretanto, outro fato importante intervém: na água, os íons não permanecem “nus”. Devido ao campo elétrico produzido pela carga em torno deles, os dipolos elétricos das moléculas de água são atraídos, formando assim uma camada envolvendo os íons. Esse é o caso de íons pequenos que, para carga equivalente, produzem um campo elétrico mais intenso. Portanto os íons de sinais opostos, protegidos por suas camadas de moléculas de água, estão impedidos de se aproximar o suficiente para que a atração eletrostática entre eles se torne intensa. Dessa maneira então, eles permanecem dispersos em solução na água.

Esse fenômeno de “solvatação” ou “hidratação” dos íons é revelado através de uma observação bastante convincente. Para arrancar do cristal de KCl (um dos sais estudados) um par de íons isolados K^+ e Cl^- , é necessário fornecer uma energia igual a 685 kJ/mol. Ora a dissolução do cristal na água não precisa de mais do que uma quantidade de calor de 12 kJ/mol. Isso significa que quase toda a energia associada à dispersão dos íons é recuperada pela formação dos íons solvatados. Estes são, portanto, conjuntos muito estáveis, já que a energia de coesão do íon e das moléculas de água que o envolvem é de uma ordem de grandeza comparável à de coesão dos íons no cristal. Em geral, a estrutura dos íons solvatados não é bem definida, salvo em alguns casos simples. Sabe-se que o íon Cr^{3+} é rodeado por seis moléculas de água que formam um octaedro regular (figura 11).

Figura 11. Esquema do íon Cr^{3+} solvatado com seis moléculas de água. Fonte: Guinier (1996)

Segundo Guinier (1996), uma solução iônica não é simplesmente água contendo íons, esses íons perturbam fortemente a estrutura da água pura por efeitos eletrostáticos, e também geométricos, quando os íons têm um tamanho bastante diferente do de uma molécula de água. Na primeira camada em torno do íon, as moléculas de água estão rigidamente ligadas por forças eletrostáticas.

4.12. Propriedades físicas das soluções

As diferenças de estrutura entre a água e a solução, seja ela iônica ou molecular, permitem entender por que a solução tem propriedades específicas claramente diferentes das da água pura, mesmo se a concentração dos íons for bastante baixa.

Por exemplo, o volume da solução não é, em geral, igual à soma dos volumes da água e do sólido que ela dissolveu, porque o volume ocupado pelas moléculas ou pelos íons dissolvidos não é igual ao do sólido, e também porque a água, cuja estrutura é perturbada na vizinhança das partículas dispersas, já não tem a sua densidade normal. Quando adicionamos, por exemplo, oito gramas de sulfato de magnésio (sal estudado nesta dissertação), de volume igual a 3cm^3 no estado seco, a mil gramas de água (volume a 18°C igual a $1001,35\text{ cm}^3$), o sal se dissolve e o volume total da solução é menor que o da água pura como demonstra a figura 12.

Figura 12. Volume de uma solução de SO_4Mg em 1000cm³ de água em função da massa de sal dissolvido (Lewis e Randall, *Thermodynamique*, MacGraw Hill). Fonte: Guinier (1996)

Da mesma maneira, a *viscosidade* é alterada porque os atritos entre as moléculas de água não são os mesmos tanto para as moléculas da água pura quanto para as que se encontram nas regiões de estrutura perturbada pelas moléculas dissolvidas.

As soluções iônicas ou eletrólitos são condutores de eletricidade, e os portadores de carga são os íons positivos e negativos, que se deslocam sob a influência de um campo elétrico criado por uma diferença de potencial entre dois eletrodos. O valor da condutividade depende das resistências que os íons encontram na sua migração. Porém, levando-se em conta a constituição complexa dos íons solvatados, as perturbações da estrutura da água que eles provocam e as interações eletrostáticas, é fácil imaginar quão grande é a dificuldade para elaborar uma teoria rigorosa. De fato, ainda que inúmeros trabalhos tenham sido consagrados aos eletrólitos desde a introdução da noção de íon, ainda não se explica exatamente as medidas das condutividades em função da natureza do eletrólito, nem suas variações com a temperatura, a concentração etc (Guinier, 1996)

4.13. A cristalização, uma introdução

Como realizado nos experimentos desta dissertação, consideremos uma solução saturada, em equilíbrio, ao ar livre. Se deixarmos evaporar o líquido solvente, a concentração do corpo dissolvido aumenta e ultrapassa o limite de solubilidade, aumentando seu grau de saturação. Para retornar ao equilíbrio, certa quantidade de sólido deve separar-se e “*depositar-se*”. É assim, por exemplo, que se produz o sal de cozinha, mediante a evaporação da água do

mar nas salinas, e que se produziram cristais nos experimentos de cristalização. Este fenômeno é chamado de cristalização, ou o inverso da dissolução.

A cristalização pode ser realizada por outro método. No caso geral, a solubilidade decresce quando a temperatura diminui, portanto, se a temperatura de uma solução saturada é diminuída, o sólido se deposita até que a concentração da solução reencontre seu valor limite à nova temperatura.

Por outro desses procedimentos, cria-se uma situação na qual as moléculas dissolvidas são mais numerosas do que o líquido pode suportar. Tão logo duas delas se encontram, elas tendem a coalescer, reduzindo as interações com as moléculas de solvente. Outras moléculas podem, em seguida, unir-se às duas primeiras e, sempre ao acaso, o pequeno “aglomerado” ou “cluster” de moléculas cresce, podendo assumir a configuração de um pequeno cristal da substância dissolvida: é um embrião, ou semente de cristal.

O pequeno embrião cristalino, caso tenha-se formado, tem bastante probabilidade de voltar a se dissolver. Porém ele pode também crescer pela adição de novas moléculas que tomam seus lugares no edifício regular do cristal. Ao atingir um “tamanho crítico”, o embrião se torna um *germe* estável: ele não desaparece e tende a crescer. Assim se formam os pequenos cristais, cujo conjunto constitui a fase sólida nascente; sua massa aumenta até que a concentração da solução alcance o limite de solubilidade, comprovado em alguns dos experimentos realizados.

Numa solução existem pontos privilegiados para o aparecimento de sementes cristalinas: irregularidades na parede do recipiente, poeira imersa no líquido etc. Para os trabalhos realizados foram tomadas medidas para minimizar estas interferências, como cobertura dos recipientes com gaze. Se o número de sementes que se formam simultaneamente for muito grande, haverá muitos cristais, e o volume total que deve depositar-se estará dividido entre um grande número de pequenos cristais, em geral separados uns dos outros. Os cristais podem também grudar-se uns aos outros, obtendo-se assim uma massa sólida policristalina. Se as sementes forem menos numerosas, para a mesma quantidade de sólido depositada, os grãos serão maiores: as faces dos cristais individuais podem ser percebidas a olho nu. Enfim, se se consegue apenas uma semente, obtém-se um cristal único que cresce formando faces planas, devido à anisotropia das velocidades de crescimento. Nos experimentos de crescimento cristalino estas sementes foram recolhidas, imersas na solução e penduradas por uma linha para observação de seu crescimento.

Esse é um dos procedimentos a ser realizados em experimentos didáticos de cristalização e de fabricação sintética dos cristais. Em uma solução saturada, mantida a temperatura rigorosamente constante (dentro de variações inferiores a $1/100^{\circ}\text{C}$, dependendo do soluto), evita-se a formação de sementes tomando cuidado na purificação da solução e operando com recipientes muito limpos. Suspende-se então, um pequeno cristal da substância dissolvida, que fará o papel de semente única ou cristal único na solução. A solução é agitada cautelosamente para uniformizar sua concentração, e a semente, girada continuamente (algumas revoluções por minuto). A evaporação é mantida a uma velocidade bastante lenta. Em algumas semanas podem-se obter cristais sem defeitos de vários centímetros. Nos experimentos de crescimento cristalino com agitação, ao invés de rotacionar a semente, a solução foi agitada por uma “pílula” magnética inserida e rotacionada na solução. Assim se preparam os grandes cristais de fosfato ácido de amônio, dos quais são cortadas as lentes para aparelhos de infravermelho. Os cristais de quartzo são preparados a partir de uma solução de sílica em água sodada, à temperatura de 500°C e sob pressão de 1000 bares. Os cristais obtidos, mais puros e mais perfeitos que a maioria dos cristais naturais de quartzo são utilizados na indústria eletrônica, e na relojoeira.

4.14. Solução iônica

Numa solução iônica, as moléculas da água e “partículas” do sólido apresentam-se em estado de agitação perpétua. Enquanto algumas moléculas abandonam o líquido e se depositam no sólido, outras escapam do sólido e penetram no líquido. O equilíbrio só acontecerá quando os dois fluxos se compensarem. Dois eventos ocorrerão: ou o cristal cresce ou se dissolve na solução. É correto afirmar que o número de moléculas capturadas pelo sólido é proporcional ao número de choques da superfície, e que o fluxo de líquido é proporcional à concentração. É a partir desse processo que estudaremos os princípios da nucleação e crescimento cristalino.

É dada ênfase a processos de cristalização a partir de soluções, ainda que os conceitos tenham aplicação similar nos sistemas de cristalização envolvendo reações no estado sólido.

Supersaturação e super-resfriamento são as duas condições necessárias para alcançar a cristalização de fase sólida em soluções líquidas ou gasosas puras. A primeira é um estado de uma solução onde há sempre o excesso de soluto, necessário para nucleação, que pode ser obtido também por resfriamento, evaporação (no caso deste trabalho) ou por adição de um precipitante diluente (Mullin, 1961).

O grau de saturação, também conhecido como desvio de equilíbrio da condição saturada, é fator primordial para controlar o processo de deposição. Sempre em diferentes regiões de um sistema de cristalização ocorre a formação de núcleos de cristal.

O coeficiente de solubilidade (C_s), é a quantidade máxima, em gramas, de soluto que se dissolve numa quantidade fixa de solvente, sem considerar precipitados e corpos de fundo, a uma dada temperatura, cuja variação nos fornece a curva de solubilidade.

4.15. Nucleação

Segundo Nývlt et al (2001), antes de começar o processo de cristalização podem existir na solução corpos sólidos muito pequenos de escala molecular conhecidos como centros de cristalização e é a partir destes corpos que a cristalização acontece. A nucleação pode então ocorrer espontaneamente, ou ser induzida artificialmente. Estes processos são conhecidos como nucleação primária e secundária, respectivamente.

4.16. Nucleação Primária

No processo de nucleação primária ou espontânea, um núcleo estável pode se formar na solução somente a partir de um determinado grau de supersaturação. A solubilidade de partículas muito pequenas depende de seu tamanho, pois os menores cristais são mais solúveis que os maiores, devido à sua maior superfície específica.

De acordo com o processo da nucleação, minúsculos grupos de partículas (chamados *clusters*) são formados na solução. Quando os *clusters*, conhecidos também como unidades elementares de construção do cristal, atingem um tamanho crítico r_c na figura 4.13, correspondente ao seu grau de solubilidade, suas forças atrativas prevalecem sobre a ação de partículas próximas, presentes na solução. Neste momento forma-se o núcleo que permanece estável e continua a crescer, transformando-se em um cristal.

A taxa de nucleação é o número de núcleos gerados por unidade de tempo, em um volume ou massa de solução. A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) que acompanha a formação de uma nova partícula de comprimento (L) pode ser descrita pela equação:

$$\Delta G = \frac{-\alpha L^3 \Delta \mu}{v + \beta L^2 \sigma_{sl}}$$

Onde ($\Delta\mu$) representa a variação do potencial químico que acompanha a transferência de uma partícula do líquido à fase sólida, (v) é o volume molar, (α) e (β) são, respectivamente, os fatores de forma de volume e de superfície e σ_{sl} representa a calor específico. O numerador ($-\alpha L^3 \Delta\mu$) da equação representa a variação da energia livre de Gibbs em função do volume da partícula (núcleo); o denominador ($v + \beta L^2 \sigma_{sl}$) corresponde à variação de energia em função da variação de área da partícula (núcleo). A dependência da energia livre de Gibbs com o tamanho do *cluster* passa por um máximo (figura 13) que corresponde ao tamanho do núcleo inicial (Nývlt et al,2001).

Figura 13. – Diagrama esquemático mostrando a dependência da energia livre de Gibbs com o tamanho da partícula. ΔG , energia livre; r representa o tamanho da partícula, e r_c é o tamanho crítico; ΔG_v variação de energia para o volume proporcional a r^3 ; ΔG_s variação de energia para a superfície proporcional a r^2 . Fonte: Sunagawa, (2005)

4.17. Nucleação secundária

É necessária uma taxa de supersaturação muito elevada para romper a barreira energética da nucleação primária. Já a nucleação secundária por sua vez, é induzida pela introdução de núcleo no sistema e por isto requer uma taxa de supersaturação menor, mas ainda elevada para garantir um crescimento cristalino regular.

Existem alguns fatores que são possíveis fontes de formação de novos cristais neste tipo de nucleação. O atrito e quebra dos núcleos já formados, causados pela colisão com o

agitador e as paredes do recipiente, por exemplo, são os fatores mais importantes. Diferente dos experimentos em repouso, nesta dissertação alguns experimentos foram realizados com o agitador mecânico para análise do crescimento cristalino com este recurso.

Segundo Nývlt et al (2001), alguns destes mecanismos são conhecidos e às vezes atuam simultaneamente, sendo eles:

- a) Nucleação secundária aparente (quando núcleos são introduzidos na solução através de um cristal). Deve-se lembrar que o princípio deste tipo de nucleação é utilizado nos experimentos para elaboração desta dissertação. Nesse caso a nucleação inicial ocorre ao submergir um cristal seco na solução supersaturada. Na superfície desse cristal há monocristais que após a submersão na solução, começam a se soltar servindo então como núcleos de crescimento. Este não é um evento isolado, pois o próprio cristal cresce atraindo para si moléculas de soluto da solução.
- b) Nucleação por contato, causado pelo contato entre a solução e o cristal introduzido. Este tipo de nucleação baseia-se no fato de que a superfície do núcleo em formação não é completamente lisa e contém inúmeras imperfeições chamadas “montes e vales” microscópicos. Comparada a uma superfície lisa, o impacto de outro corpo sólido com estes “montes e vales”, atua em uma área superficial menor. Neste tipo também é necessário distinguir entre o macro atrito, que produz frações cristalinas de mesmo tamanho dos cristais presentes, e os de micro abrasão, que produz cristais finos comparáveis em tamanho a núcleos primários. Nas soluções com taxa de supersaturação elevada podem também se formarem dendritos na superfície do cristal originado pelo crescimento do núcleo.
- c) Nucleação na camada intermediária (interface cristal-solução). A camada intermediária é a camada líquida aderida à superfície do núcleo cristalino por forças eletrostáticas. A nucleação que acontece nesta camada é subdividida nos seguintes grupos:
 - Nucleação vegetativa: Formação de *clusters* que podem ser removidos naturalmente para a solução, gerando assim novos núcleos cristalinos;
 - Força apresentada pela superfície do cristal: Causa mudança na estrutura da solução aderida, por exemplo, moléculas do soluto aderem ao núcleo cristalino levando à diminuição da solubilidade do mesmo e a uma supersaturação local maior nas vizinhanças do cristal.

- Mecanismos do gradiente de impureza: A superfície próxima do cristal apresenta concentrações relativas menores que a concentração da solução e se a impureza retarda a nucleação, as condições próximas à superfície do cristal favorecerão o surgimento de novos núcleos cristalinos.

Segundo Nývlt et al (2001), diante de tudo isso é importante também considerar o efeito da taxa de supersaturação na nucleação secundária:

- As micro-rugosidades das sementes aumentam com a taxa de supersaturação, aumentando assim a probabilidade de os *clusters* se soltarem em uma colisão.
- O número de núcleos “sobreviventes”, ou que não se dissolveram, aumenta em altas taxas de supersaturação, pois o tamanho crítico do núcleo é inversamente proporcional à variação de concentração (ΔW), ou seja, quanto maior a supersaturação, menor é o tamanho dos núcleos que conseguem sobreviver.
- Por último, taxas de supersaturação mais elevadas fazem com que as camadas adjacentes à superfície do cristal se tornem mais espessas contendo assim um maior número de *clusters*.

4.18. Energia Livre

A energia livre nos dá uma medida quantitativa da *estabilidade ou instabilidade* de um sistema. Uma mistura de substâncias tal que todas as possíveis reações entre elas apresentem uma variação de energia livre igual a zero, não pode mudar, sendo, consequentemente, estável.

Segundo Krauskopf (1972), uma mistura que permitisse reações com variações de energia livre (ΔG) negativas seria instável e a grandeza das possíveis variações de energia livre indicaria o grau de instabilidade. Devemos então acentuar que tal tipo de estabilidade refere-se somente a possíveis variações de energia e não à velocidade com que estas variações de energia ocorrem na realidade. Um pedaço de carvão exposto ao ar, por exemplo, é aparentemente estável, mas a estabilidade é devida somente à lentidão com que o carvão reage com o oxigênio à temperatura ambiente. Por outro lado, um pedaço de quartzo é estável em contato com o ar, mas por uma razão diferente, pois não existem reações possíveis entre o quartzo e os componentes do ar que deem variações negativas de energia livre (ΔG). O conceito de estabilidade será mencionado em relação à variação de energia. A estabilidade

aparente de algumas misturas, devido à baixa velocidade de reação, é denominada como metaestabilidade (Krauskopf, 1972).

4.19. Solução estável, metaestável e instável

Segundo Nývlt et al (2001), Ostwald denominou os estados possíveis de uma solução como estável, metaestável e instável. As variáveis físicas que podem favorecer a supersaturação são a temperatura e a concentração, representadas neste gráfico na figura 14 (Miers 1927 in Mullin, 1961).

Figura 14. – Diagrama de solubilidade e supersaturação As letras maiúsculas representam estados e trajetórias possíveis – discussão no texto. Fonte: Mullin (1961)

Na figura 14 encontramos a descrição da situação em que a temperatura é variável e a concentração constante. Neste caso, com a diminuição da temperatura a solução passa de insaturada (A), atinge a curva de saturação (B), passa pela curva de nucleação (C) e chega a zona de solução saturada com cristais numa trajetória em linha reta.

Já com a temperatura constante, a solução insaturada (A) sai da zona estável, atinge a curva de saturação (B') onde a solução está saturada e segue em direção a linha de nucleação, representada aqui pela letra (C') também em linha reta. Para que isto aconteça é necessário que haja evaporação da solução para que a concentração aumente.

Quando a temperatura e a concentração variam, a trajetória da solução sai da zona estável, solução insaturada (A) e segue em direção a curva de saturação (B'') atingindo a curva de nucleação (C'') realizando um desenho curvilíneo.

Os níveis de energia desses diferentes estados podem ser representados pela simples analogia de um bloco de tijolo assentado sobre uma superfície plana, embora esse quadro provavelmente simplifique a situação (figura 15).

Figura 15. – Demonstração dos estados de Instabilidade, Estabilidade e Metaestabilidade. Fonte: Mullin, (1961)

O nível de energia potencial em cada uma das várias posições do tijolo é representado aqui pela altura do centro de gravidade acima de um ponto arbitrário da superfície plana. Casos A e E representam o estado de menor energia, ou estado de máxima estabilidade, o que pode ser comparado ao caso de uma solução saturada ou de um cristal. O caso C também é um estado estável, mas representa um nível de energia mais elevado do que A ou E. Um tijolo nessa posição não pode suportar qualquer grande deslocamento sem reverter para as posições A ou E, por isso pode ser considerado metaestável. Esta condição é semelhante, por conseguinte, ao estado de metaestabilidade de uma solução supersaturada. Casos B e D representam estados instáveis, e também os mais altos níveis de energia do sistema. Qualquer deslocamento faria o tijolo ajustar-se em uma posição mais estável. Estes casos podem ser tomados para representar uma solução supersaturada instável que tenderia a nucleação espontânea.

As diferentes situações energéticas determinam o fenômeno de nucleação espontânea. As transformações espontâneas ocorrem quando há uma variação negativa de energia livre (ΔG), ou seja, quando os produtos têm menor energia que os reagentes.

Se houver condensação, o movimento das moléculas no líquido formado é menor (mais restrito) que no gás; este excesso de energia é liberado no momento da condensação e podemos dizer que o líquido tem menos energia interna que o gás. O caso análogo é dado na cristalização, na transição líquido sólido (Mullin,1961).

4.20. Zona Metaestável

O diagrama de fases de um sistema binário sólido-líquido que possui uma dependência positiva da solubilidade com a temperatura, é mostrado esquematicamente na (figura 16).

Figura 16. - Diagrama de fases de um sistema binário condensado com a fronteira da zona metaestável representada. ΔW equivale à variação de concentração, (ΔT) é a variação de temperatura e W_{eq} é a curva de solubilidade. Fonte: Nývlt et al (2001)

O resfriamento de uma solução insaturada parte do ponto A e passa pelo ponto B pertencente à curva de solubilidade W_{eq} . Nesse ponto, a solução está saturada e deverá estar em equilíbrio com a fase sólida correspondente, se houver. O resfriamento subsequente leva ao estado em que a concentração do soluto é maior que a correspondente ao equilíbrio e a solução está, então, supersaturada. Apesar disso, nenhuma formação espontânea de cristais ocorre de imediato, ou seja, não há formação até que o ponto C seja atingido. Esse ponto denota o limite da zona metaestável sob dadas condições. A fronteira da zona metaestável pode ser expressa pelo máximo sub-resfriamento atingido, $\Delta T_{m\acute{a}x}$ (segmento BC), ou pela correspondente supersaturação máxima atingida, $\Delta W_{m\acute{a}x}$ (segmento CD).

A criação da supersaturação ao longo de BC corresponde à variação da temperatura. Quando a solução passa por uma evaporação isotérmica a interseção DC ocorrerá. Quando a

fronteira da zona metaestável, quase paralela à curva de solubilidade, ultrapassa o ponto C, a solução torna-se instável e a fase sólida imediatamente se forma.

Para qualquer grau de supersaturação, o tamanho crítico adequado ao núcleo corresponde à igual probabilidade do núcleo crescer ou desintegrar-se. A barreira energética correspondente à formação do núcleo depende, primeiramente, da pureza física da solução, pois a presença de partículas sólidas catalisa a nucleação e, portanto, diminui a barreira energética.

A nucleação pode ser investigada utilizando-se o método isotérmico (temperatura constante) ou com a variação da temperatura (ΔT). Com o método isotérmico, o tempo de indução da nucleação t_N é medido para a dada supersaturação da solução. A supersaturação deve ser atingida rapidamente e o tempo t_N é medido até que os primeiros cristais visíveis apareçam. Uma definição exata desse tempo não pode ser feita, pois o tamanho das partículas observáveis depende do método de medida adotado pelo pesquisador (pessoal, equipamento, sistema, propriedade medida ou observada e iluminação). O resultado das medidas fornece a dependência do período de indução t_N com a variação de concentração ΔW da solução.

O método (ΔT) de variação de temperatura de medida da largura da zona metaestável é usualmente realizado de forma que, a solução saturada com concentração determinada seja resfriada com uma velocidade ou uma taxa de resfriamento constante, até que os primeiros cristais visíveis possam ser detectados. A supersaturação aumenta até o momento que os cristais já formados comecem a absorver a supersaturação criada, de forma que a fronteira da zona metaestável garante que a velocidade de supersaturação seja sempre compensada pela massa de cristais gerada pela velocidade de nucleação.

Segundo Nývlt et al (2001), a zona metaestável é afetada por alguns fatores, sendo os mais importantes:

- 1) efeito da temperatura: a largura da zona metaestável diminui com o aumento da temperatura de saturação da solução;
- 2) a presença de partículas sólidas ou de poeira de cristais tem um importante efeito de reduzir largura da zona metaestável, pois facilita significativamente a nucleação;
- 3) efeito da história térmica da solução: soluções mantidas por diversas horas em temperaturas acima de suas temperaturas de equilíbrio apresentam zonas metaestáveis mais largas, isto é, possuem velocidades de nucleação menores quando comparadas a soluções cujas temperaturas não excedam suas temperaturas de saturação;

- 4) efeito de ação mecânica na solução: agitação, vibração, impacto e ultrassom transferem energia mecânica à solução, diminuindo a largura da zona metaestável. Soluções estagnadas possuem zonas metaestáveis mais largas que soluções agitadas;
- 5) efeito de impurezas solúveis: alguns aditivos interferem de maneira direta na largura da zona metaestável. Se o aditivo possui um íon em comum com o soluto, a largura é análoga ao produto de solubilidade, se não possui, a largura pode ser afetada em ambas as direções. É bom lembrar que a atividade de um aditivo depende também de sua concentração. Aditivos orgânicos, como os polímeros solúveis, alargam a zona metaestável, entretanto, os surfactantes tornam a zona mais estreita. Os aditivos inorgânicos possuem a habilidade de formar complexos fortes, alargando assim a zona metaestável, sendo seu efeito maior quanto mais estável for o complexo.

4.21. Crescimento cristalino

Segundo Mullin (1961), tão logo os núcleos se tornam estáveis, eles começam a crescer em cristais de tamanho visível. Três fatores controlam a taxa de crescimento: ‘energia de superfície’, ‘difusão’ e ‘teorias de adsorção da camada’. Mullin (1961) apresenta uma breve revisão da evolução da teoria sobre crescimento cristalino, onde destaca os seguintes avanços: As teorias de energia da superfície baseiam-se na postulação de Gibbs (1878) e Curie (1885) (apud Mullin 1961) na qual se explica que a forma de um cristal em crescimento assume é a que tem uma energia superficial mínima. As teorias de difusão originadas por Noyes e Whitney (1897) e Nernst (1904) (apud Mullin 1961) presumem que a matéria é continuamente depositada em uma face cristalina a uma taxa proporcional à diferença de concentração entre o ponto de deposição e a maior parte da solução. A análise matemática da operação é semelhante à usada para outros processos de difusão e transferência de massa. Em 1922, Volmer (apud Mullin 1961) sugeriu que o crescimento do cristal é um processo descontínuo, ocorrendo por adsorção, camada por camada, sobre a superfície do cristal.

4.22. Teoria da energia de superfície

Uma gota isolada de um fluido é mais estável quando a sua **energia livre** de superfície e, portanto, sua área, é mínima. Gibbs (1878) (apud Mullin 1961) sugeriu que o crescimento de um cristal pode ser considerado como um caso especial deste princípio, ou seja, a energia livre total de um cristal em equilíbrio com a solução a temperatura e pressão constantes seria mínima para um determinado volume ou área.

Se o volume de energia livre por unidade de volume é constante durante todo o crescimento do cristal, então:

$${}_1^n \sum a_i g_i = \text{mínima}.$$

Onde (a_i) é a área da i -ésima face de um cristal delimitada por (n) faces, e (g_i) é a energia livre por unidade de área da face (Mullin, 1961). Portanto, se um cristal cresce em um meio supersaturado este deve evoluir para uma 'forma de equilíbrio', ou seja, o desenvolvimento das várias faces deve garantir que todo o cristal tenha uma superfície total de mínima energia livre para um determinado volume.

Wulff (apud Mullin 1961) mostrou que a forma de equilíbrio de um cristal está relacionada com as energias livres das faces. Ele então sugeriu que as faces de um cristal poderiam crescer em taxas proporcionais às suas respectivas superfícies de energia.

Laue (apud Mullin 1961) alterou a teoria de Wulff, ressaltando que todas as possíveis combinações de faces devem ser consideradas para determinar qual a superfície total das energias livre representa um valor mínimo. Wulff também tinha indicado, no entanto, que a taxa de crescimento de uma face seria inversamente proporcional à densidade do retículo cristalino, de modo que as faces poderiam crescer rapidamente e posteriormente desaparecer.

A velocidade de crescimento de uma face de cristal é medida pela taxa de movimento em uma direção perpendicular à face. A fim de manter constantes os ângulos interfaciais no cristal (lei de Haüy), os deslocamentos sucessivos de uma face durante o crescimento ou a dissolução devem ser paralelos entre si. Exceto para o caso especial de um cristal geometricamente regular, a velocidade de crescimento vai variar de face para face. A figura 17(a) mostra o caso ideal de um cristal que mantém seu padrão geométrico à medida que cresce. As três faces iguais A crescem a uma taxa idêntica, a face menor B cresce mais rapidamente, enquanto a menor face, C, cresce numa taxa ainda maior. Quando um cristal deste tipo se dissolve em uma solução, a face C se dissolve em uma velocidade maior que as demais. A Figura 17(b) mostra as várias fases de crescimento de um cristal. A face menor B, que cresce muito mais rápido do que a face A, vai desaparecer progressivamente do cristal.

Nos primeiros experimentos já realizados no Laboratório Interativo de Cristalização (L.I.C) do Museu de Geociências IGc/USP, relacionados ao tema desta dissertação de mestrado, pode-se observar o que foi descrito na Figura 17, em solução supersaturada de tartarato de sódio e potássio, sulfato de cobre, sulfato de níquel e sulfato de alumínio e

potássio todos com graus de pureza analítica, apenas com o cloreto de sódio comercial se obteve o resultado esperado. Foram preparadas soluções supersaturadas em temperatura ambiente. As soluções então foram colocadas em recipientes para o desenvolvimento de cristais (nucleação primária), que depois de recolhidos e secos, foram imersos nas mesmas soluções em outro recipiente, suspensos por uma linha. Após todo esse procedimento a solução foi colocada em repouso para evaporação natural e consequente crescimento do cristal. Pode-se observar neste segundo momento o crescimento de outros cristais no fundo do recipiente constatando assim um processo de (nucleação secundária).

Figura 17. – Taxas de crescimento das faces de dois cristais. Fonte: Mullin (1961)

Na prática, um cristal nem sempre mantém a similaridade geométrica durante o crescimento; a face menor, a que cresce mais rápido, com frequência é eliminada, e este modo de crescimento de cristal é conhecido como ‘sobreposição’.

4.23. Leis da teoria de adsorção

Adsorção é a fixação de duas ou mais moléculas de uma substância na superfície de um sólido. Segundo Mullin (1961), o mecanismo de crescimento de cristal com base na existência de uma camada de adsorção de átomos ou moléculas de soluto em uma face de cristal foi sugerido pela primeira vez por Volmer. O breve relato dado aqui servirá apenas para indicar como uma face de cristal pode ser introduzida e como imperfeições em cristais podem ser criadas.

Figura 18. – Modelo de crescimento de cristais sem deslocamentos: (a) migração para local desejado; (b) camada completa; (c) nucleação de superfície. Fonte: Mullin (1961)

Átomos ou moléculas na vizinhança de uma face de cristal tendem a unir-se com a superfície em posições onde as forças atrativas são maiores, ou seja, elas migrarão para posições em que um número máximo de elementos está localizado (figura 18 a). Esta construção continuará até que a superfície plana esteja concluída por inteiro (figura 18 b). Antes da face do cristal continuar a crescer, ou seja, antes que mais uma camada seja construída de novo, outro ‘centro de cristalização’ deve aparecer na superfície plana, e implicar que um núcleo, geralmente chamado de núcleo bidimensional, seja criado (figura 4.18 c). Estas estruturas estão ilustradas pela cristalização do cloreto de sódio comercial, sal grosso.

Raros cristais crescem na forma ideal, sem imperfeições. No que diz respeito à estrutura em si, os átomos ou íons ‘estranhos’ podem substituir certos elementos da estrutura, ou eles podem ser incluídos intersticialmente na estrutura do cristal. Alguns dos elementos da estrutura podem ser deslocados, deixando sítios vagos na estrutura. Outro tipo de falha, chamada de deslocamento, consiste em irregularidades geométricas na estrutura do cristal.

Um tipo de defeito que ocorre na formação de um cristal é o crescimento de uma face em parafuso (figura 19 a). Durante o processo de deposição do soluto na superfície do cristal, um modo de se desenvolver a face se estende por toda sua superfície. A presença de uma estrutura em parafuso de deslocamento numa face do cristal elimina a necessidade da formação sucessiva de núcleos bidimensionais após cada camada ser completada. Uma vez que um deslocamento em parafuso foi formado, a face do cristal cresce formando uma estrutura parecida com uma escada em espiral. Como uma face plana nunca pode aparecer sob estas condições, não há necessidade para a ocorrência de nucleação e o crescimento pode continuar ininterrupto em um grau muito baixo de supersaturação, muito inferior à exigida

para o crescimento espontâneo bidimensional. Na Figura 19 o esquema indica as fases sucessivas no desenvolvimento de uma espiral de crescimento a partir de um deslocamento em parafuso. A curvatura da espiral não pode exceder um valor máximo, determinado pelo raio de cristal.

Figura 19. – Desenvolvimento de uma espiral de crescimento a partir de um deslocamento do tipo parafuso.

Fonte: Mullin (1961)

4.24. Teoria da difusão

Noyes e Whitney (apud Mullin, 1961) consideram que a deposição de resíduos sólidos na face de um cristal de crescimento é essencialmente um processo de difusão. Eles também assumem que a cristalização é o inverso da dissolução, e que as taxas de ambos os processos são regidos pela diferença entre a concentração na superfície sólida e a concentração de grande parte da solução. Uma equação para a este tipo de cristalização foi proposta na forma:

$$\frac{dm}{dt} = k_m \cdot A(c - c^*)$$

Onde:

m = massa do sólido depositado no tempo (t)

A = área da face do cristal

c = soluto em solução concentrada (supersaturada)

c^* = equilíbrio entre concentração e saturação

k_m = coeficiente de massa transferida

Partindo então do pressuposto de que haveria uma película fina de líquido laminar adjacente à face de crescimento de cristal, através da qual as moléculas do soluto seriam

difusas, Nernst (apud Mullin, 1961) modificou a equação (3) pela equação (4) para incorporar o efeito da difusão:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{x} \cdot A(c - c^*)$$

Onde:

D =coeficiente de difusão do soluto

x =espessura do filme laminar

A espessura do filme laminar, depende da velocidade relativa sólido-líquido, ou seja, do grau de agitação da solução. Uma película de espessura variando de 20 a 150 μ foi medida em cristais estacionários em solução aquosa estagnada (Mullin, 1961), entretanto Marc (apud Mullin, 1961) constatou em seus experimentos que a espessura do filme foi praticamente zero em soluções agitadas. Enquanto este fato implicaria numa taxa quase infinita de crescimento em soluções agitadas, apenas o conceito de filme laminar de difusão não é suficiente para explicar o mecanismo de crescimento de cristais.

Também foi demonstrada nos experimentos de Marc (apud Mullin, 1961), uma cristalização que não é necessariamente o inverso da dissolução. Constatou-se que o soluto dissolve-se geralmente a uma taxa mais rápida do que se cristaliza, sob as mesmas condições de temperatura e concentração.

Outra descoberta importante foi feita por Miers (apud Mullin, 1961), que determinou, por meio de medições do índice de refração, as concentrações de solução próximas das faces dos cristais de cloreto de sódio crescendo em solução aquosa supersaturada. Ele demonstrou que a solução em contato com uma face de cristal em crescimento não está saturada, mas supersaturada.

Em um processo de difusão, as moléculas do soluto são transportadas através da solução para a superfície do cristal acontecendo uma reação e organizando assim, as moléculas do soluto na estrutura cristalina. A representação desse processo é mostrada na figura 20, onde as forças motrizes raramente serão de igual magnitude, e a queda de concentração em toda a película laminar não é necessariamente linear.

Figura 20. – Forças de concentração dirigida em cristalização a partir de solução supersaturada. Fonte: Mullin (1961)

Alguns sais apresentam taxas de crescimento ligeiramente maiores comparados com outros tipos de sais. Além disso, o valor da taxa de crescimento, varia de face para face em um cristal. Valores de coeficiente de massa transferida por difusão também podem ser diferentes para diferentes faces do mesmo cristal, mas os valores médios da quantidade são mais frequentemente medidos.

5.Resultados

5.1 - Acetato de Cálcio

Seu nome padrão é o acetato de cálcio, enquanto etanoato de cálcio é o nome sistemático do IUPAC. A forma anidra é muito higroscópica, por isso a forma mono hidratada $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, é a mais comum.

De acordo com o diagrama de Hommel (tabela 5), este sal é classificado como atóxico, a exposição pode causar irritação, mas apenas danos residuais leves, e apresenta uma curva de solubilidade (figura 21) que indica uma relação inversamente proporcional entre a concentração (saturação) e a temperatura.

Figura 21. Curva de solubilidade do acetato de cálcio, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Fonte: IUPAC (2012)

Tabela 5. – Características do Acetato de Cálcio. Fonte: IUPAC (2012)

Nome IUPAC	Etanoato de cálcio
Nome padrão	Acetato de cálcio
Identificadores	
Abreviação	Ca(OAc*) ₂ *Ac – ácido acético
Número CAS (Chemical Abstracts Service)	5743-26-0
Propriedades	
Fórmula Química	Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O
Massa Molar	158,14 g/mol ⁻¹
Aparência	Sólido branco higroscópio
Densidade	1,5 g/cm ³
Ponto de fusão	160°C
Solubilidade em água	34,7 g/100ml (20°C)
Solubilidade	Parcialmente solúvel em metanol, insolúvel em acetona, etanol e banzeno.
Estrutura	
Estrutura cristalina	Tetragonal
Farmacologia – Riscos associados	
NFPA 704 (National Fire Protection Association)*

A média da taxa de evaporação foi praticamente a mesma entre as soluções, como pode ser observadas na tabela 5.2 colunas A, B, C. Já a coluna da H₂O destilada a taxa de evaporação aumentou cerca de 42%, (figura 1.2) demonstrando o quanto a presença de um sal em solução interfere na taxa de evaporação da solução, causado principalmente pelo fenômeno de solvatação. A sementeira para cristalização em solução com agitação também ficou em repouso, mas não forneceu nenhuma semente para dar prosseguimento ao experimento. Neste caso não foi utilizado o agitador magnético para análise da taxa de crescimento cristalino e taxa de evaporação.

Tabela 6. Dados de evaporação de solução de acetato de cálcio (área de evaporação 38,46 cm²): A – Em repouso com suporte; B – em repouso I; C – em repouso II.

Tempo (dias)	T (°C)	A		B		C		H ₂ O Destilada
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Taxa * (g/dia)
0	22	138,70	-	138,42	-	138,71	-	-
2	25	136,52	1,09	136,39	1,02	136,91	0,90	1,97
4	24	134,91	0,95	134,42	1,00	135,11	0,90	1,85
6	23	133,18	0,92	132,27	1,03	133,50	0,87	1,52
8	24	131,91	0,85	131,13	0,91	132,35	0,80	1,49
10	22	130,85	0,78	130,02	0,84	131,30	0,74	1,37
12	21	128,96	0,81	127,79	0,89	129,30	0,78	1,27
14	22	126,49	0,87	125,12	0,95	126,82	0,85	1,25
Média		-	0,95		0,90	-	0,83	1,53

Figura 22. Gráfico comparativo da taxa de evaporação da solução de acetato de cálcio e água destilada.

Apesar de não ter produzido cristais idiomórficos, este sal pertence ao sistema cristalino tetragonal (tabela 5).

Os cristais tetragonais apresentam duas constantes paramétricas idênticas entre si e uma diferente ($a=b \neq c$) e constantes angulares iguais ao ângulo reto ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). (Apresentam como forma fundamental o prisma reto de base quadrada (figura 23), da qual deriva uma série de formas, escalenoedro, trapezoedro, pirâmide, pinacoide, doma, pédion e biesfenoide).

Figura 23. Prisma tetragonal. Fonte Neves et al (2011)

O experimento com este sal não resultou em cristais macroscópicos com faces visíveis e bem definidas (figura 24). A fase sólida precipitada se caracteriza por agregados microcristalinos formados nas bordas do béquer em função da evaporação. Alguns cristais foram retirados com cuidado (figura 24(d)), mas por serem muito frágeis, não se conseguiu manuseá-los para qualquer tipo de procedimento.

A taxa de evaporação média da solução com acetato de cálcio é de 0,89 ml/dia, significativamente menor que a da água para as mesmas condições 1,53 ml/dia.

Figura 24. Fotos do experimento 1.3 em repouso com suporte do acetato de cálcio; (a) foto em 16/out/2011; (b) foto em 22/out/2011; (c) foto da parede do recipiente em 22/out/2011; (d) sementes recolhidas das paredes do recipiente.

Figura 25. Fotos do experimento 1.5 em repouso I, acetato de cálcio. (a) Sementes escolhidas e colocadas para secar; (b) Semente amarrada com uma linha; (c) a (h) Procedimento de mergulho da semente em solução para observação do crescimento cristalino que ao contrário se dissolveu completamente.

Alguns cristais, que no caso deste sal são na verdade agregados microcristalinos que cresceram naturalmente nas paredes do recipiente foram recolhidos cuidadosamente e secos em papel toalha para dar prosseguimento ao experimento de crescimento cristalino em repouso (figura 25 (a)). A solução é a mesma do experimento de onde foram retiradas as sementes. O agregado de aproximadamente um centímetro foi amarrado por uma linha e mergulhado em solução (figura 25 (c)). Num período de vinte e um minutos o agregado se dissolveu não dando nenhuma possibilidade de crescimento (figura 25 (d) a (h)). Este sal não produz cristais e sim agregados microcristalino que não se desenvolvem quando mergulhados em solução.

Por ser atóxico este sal é recomendável para experimentos didáticos com o objetivo de se medir e comparar as taxas de evaporação e não para observação do crescimento cristalino.

5.2 Fosfato monobásico de amônia

Fosfato monobásico de amônio, ou fosfato de monoamônio, citado às vezes como ADP, do inglês *ammonium dihydrogen phosphate*, é um composto químico de fórmula $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, formado quando uma solução de ácido fosfórico é adicionada à amônia até a solução ficar levemente ácida. Este sal é frequentemente usado na composição de fertilizantes agrícolas secos, pois supre o solo com os elementos nitrogênio e fósforo numa forma que é absorvido pelas plantas. Este composto é também um componente do pó de alguns extintores de incêndio "secos". Por ser atóxico, de acordo com o diagrama de Hommel (tabela 2.1), é comercializado para fins educativos e recreativos, em pacotes com o fosfato colorido artificialmente.

Figura 26. Curva de solubilidade do fosfato monobásico de amônia, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Fonte: IUPAC (2012)

Tabela 7. Características do fosfato monobásico de amônia. Fonte: IUPAC (2012)

Nome IUPAC	Diidrogeno fosfato de amônio
Outros nomes	Fosfato monobásico de amônia
Identificadores	
Número CAS (Chemical Abstracts Service)	7722-76-1
Propriedades	
Fórmula Química	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
Massa Molar	115,03 g/mol ⁻¹
Aparência	Cristais brancos tetragonais
Densidade	1,8 g/cm ³
Ponto de fusão	190°C
Solubilidade em água	37,4 g/100ml (20°C)
Estrutura	
Estrutura cristalina	Tetragonal
Farmacologia – Riscos associados	
NFPA 704 (National Fire Protection Association)*	

A média da taxa de evaporação foi praticamente a mesma, como pode ser observados na tabela 8 colunas A, B, C, de onde se concluiu que o sal nos experimentos em repouso interferiu num aumento de apenas 13% na taxa de evaporação. Por conta do fenômeno da solvatação, moléculas do soluto envolvidas pelas moléculas do solvente, a solução apresenta taxa de evaporação menor que a da água destilada.

Tabela 8. Dados de evaporação de solução do fosfato monobásico de amônia (área de evaporação 38,46 cm²): A – Em repouso com suporte, B – Em repouso I, C – Em repouso II.

Tempo (dias)	T (°C)	A		B		C		H ₂ O Destilada
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (ml/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (ml/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (ml/dia)	Taxa * (ml/dia)
0	23	139,79	-	140,11	-	140,13	-	-
2	26	137,48	1,16	138,03	1,04	137,77	1,18	1,20
4	24	134,38	1,35	135,12	1,25	135,12	1,25	1,44
6	23	131,75	1,34	132,50	1,27	132,51	1,27	1,50
8	24	128,17	1,45	129,41	1,34	129,30	1,35	1,61
10	22	125,37	1,44	126,63	1,35	126,60	1,35	1,63
12	21	122,58	1,43	123,85	1,36	123,71	1,37	1,67
14	23	119,84	1,43	121,19	1,35	121,04	1,36	1,63
Média		-	1,28		1,37	-	1,31	1,52

Figura 27. Taxas de evaporação dos experimentos de Fosfato monobásico de amônia e da água destilada.

Tanto os experimentos em repouso I e II, quanto o experimento em repouso com suporte não produziram sementes no período programado de duas semanas.

De acordo com a tabela 7, este sal pertence ao sistema cristalino tetragonal. Os cristais quadráticos apresentam duas constantes paramétricas idênticas entre si e uma diferente ($a=b \neq c$) e constantes angulares iguais ao ângulo reto ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). (Apresentam como forma fundamental o prisma reto de base quadrada (figura 28), da qual deriva uma série de formas, escalenoedro, trapezoedro, pirâmide, pinacoide, doma, pédion e biesfenoide). Este sal produz cristais típicos desse sistema cristalino (figura 29), se submetidos ao período maior que duas semanas de observação.

Figura 28. Prisma tetragonal. Fonte Neves et al (2011)

Figura 29. Representação da forma cristalina de um prisma tetragonal bipiramidal de base quadrada produzida pelo fosfato monobásico de amônia.

No caso dos experimentos citados acima, observou-se que duas semanas não foram suficientes para evaporar o solvente e atingir o grau de concentração de sal necessária para obtenção de um cristal idiomórfico. As fotos incluídas a seguir são de experimentos com o mesmo sal em condições semelhantes quanto ao preparo do experimento, mas sem o limite de duas semanas, e a proteção do recipiente com gaze (figura 30). Por não controlar o registro dos experimentos, a taxa de crescimento e a taxa de evaporação não foram medidas.

Figura 30. Cristais de fosfato monobásico de amônia obtidos em experimentos aleatórios: (a) Resultado final, cristais apresentando o sistema cristalino tetragonal, característico deste sal; (b), (c) e (d) Faces caracterizando o sistema cristalino deste sal.

5.3 Tartarato de sódio e potássio

Tartarato de sódio e potássio é um sal duplo preparado pela primeira vez em 1675 por um farmacêutico chamado, Pierre Seignette, de La Rochelle, uma cidade da França. Como resultado o sal ficou também conhecido como sal de Seignette ou sal de La Rochelle.

É um sal atóxico incolor a branco azulado cristalizando no sistema ortorrômbico. Sua fórmula é $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, é levemente solúvel em álcool, e completamente solúvel em água. Tem sido usado medicinalmente como um purgativo, mas nos anos atuais, suas propriedades piezelétricas tem sido mais importante na fabricação de equipamentos com componentes na qual seja necessário uma sensibilidade a pressão. Em síntese orgânica, é usado em trabalhos em meios aquosos para romper emulsões, particularmente nas quais um reagente hidreto baseado em alumínio foi usado.

Tabela 9. Características do Tartarato de sódio e potássio. Fonte: IUPAC (2012)

Nome IUPAC	Tartarato de sódio e potássio
Outros nomes	Sal de Rochelle ou Signete
Identificadores	
Número CAS (Chemical Abstracts Service)	304-59-6
Propriedades	
Fórmula Química	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Massa Molar	$282,1 \text{ g/mol}^{-1}$
Aparência	Sal incolor a branco azulado
Densidade	$1,79 \text{ g/cm}^3$
Ponto de fusão	75°C
Ponto de ebulição	220°C
Solubilidade em água	63 g/100ml (20°C)
Solubilidade	Levemente solúvel em álcool
Estrutura	
Estrutura cristalina	Ortorrômbico

A média total da taxa de evaporação entre os experimentos em repouso é de 1,18 ml/dia apresentado nas colunas A, B e C, da tabela 10. Já a taxa de evaporação do experimento de crescimento cristalino em repouso diminuiu 33%, coluna D da tabela 11. A água destilada apresentou uma taxa de evaporação maior causada pela ausência do sal.

Tabela 10. Dados de evaporação de solução de Tartarato de sódio e potássio (área de evaporação 38,46 cm²): A – Em repouso com suporte, B – Em repouso I, C – Em repouso II.

Tempo (dias)	T (°C)	A		B		C		H ₂ O Destilada
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (ml/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (ml/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (ml/dia)	Taxa * (ml/dia)
0	22	169,64	-	169,83	-	169,63	-	-
2	25	167,56	1,04	167,93	0,95	167,69	0,97	1,20
4	24	164,64	1,25	165,28	1,14	165,08	1,14	1,44
6	23	162,36	1,21	163,05	1,13	162,70	1,16	1,50
8	24	159,27	1,30	160,18	1,21	159,97	1,21	1,61
10	22	156,58	1,31	157,70	1,21	157,77	1,19	1,63
12	21	154,25	1,28	154,98	1,24	155,33	1,19	1,67
14	22	152,17	1,25	152,52	1,24	153,07	1,18	1,63
Média		-	1,23	-	1,16	-	1,15	1,52

Figura 31. Taxas de evaporação dos experimentos e da água destilada.

Tanto o experimento em repouso quanto a sementeira em repouso com suporte não produziram sementes no período de duas semanas.

Tabela 11. Dados de evaporação de solução de Tartarato de sódio e potássio (área de evaporação 38,46 cm²): D – Experimento de crescimento cristalino em repouso.

D		H₂O Destilada
Massa (g)	Taxa de Evaporação (ml/dia)	Taxa * (g/dia)
126,75	-	-
121,75	0,50	1,20
120,29	0,61	1,44
116,63	1,02	1,50
112,71	1,26	1,61
110,65	1,21	1,63
107,02	1,31	1,67
105,10	1,26	1,63
-	1,02	1,52

Figura 32. Taxa de evaporação entre a água destilada e crescimento cristalino em repouso.

Entretanto no experimento em repouso com suporte, alguns cristais cresceram no suporte e no fundo do recipiente (tabela 11 e figura 33). Mesmo sem acompanhar de 48 em 48 horas como no início, pois já havia completado o período de duas semanas, o experimento não foi desfeito e continuou da mesma forma por mais 13 dias como da maneira inicial, em repouso, a temperatura ambiente e com o recipiente coberto por uma gaze. A média da taxa de evaporação aumentou 33% nos 13 dias a mais do período de observação passando de 1,23 g/dia para 1,83 g/dia.

Tabela 12. Resultado da observação final do experimento de crescimento cristalino em repouso com suporte, treze dias a mais do que há duas semanas programadas de observação.

Experimentos em repouso com suporte	
Volume inicial da solução	152,17 ml
Volume final da solução	128,30 ml
Evaporação	23,87 ml
Massa do suporte	28,59 g
Massa do cristal produzido no suporte	6,57 g
Massa do cristal produzido no fundo do recipiente	2,01 g
Massa total de cristais produzidos	8,58 g

Figura 33. Fotos do experimento em repouso com suporte: (a) Cristais formados no suporte de granito; (b) Cristais no suporte e no fundo do recipiente; (c) Cristal no fundo do recipiente; (d) Suporte com cristais retirados e secos para medidas e encerramento do experimento; (e) Cristal geminado produzido no fundo do recipiente; (f) Cristal com as características do sistema ortorrômbico.

Crescimento cristalino em repouso

Foi escolhido um cristal de massa 3,18 g, o maior entre todos os formados no fundo do recipiente do experimento em repouso (figura 35 (a)). Este cristal foi preso a uma linha e imerso na solução (figura 35 (b)). Dois dias depois aumentou o número de cristais “bem formados” como corpo de fundo (figura 35 (c)) e uma fina camada de micro cristais também cresceu nas paredes do recipiente.

Na primeira medida (figura 34), já se observa o crescimento da semente, pois a linha que o sustenta já foi envolvida pelo cristal (figura 35 (d)). Entretanto, apenas três dias depois do início do experimento, na segunda medida (figura 34), foi observada uma pequena dissolução da semente em crescimento. É possível que tenha havido uma disputa de íons entre a semente e os cristais do fundo do recipiente, causando a dissolução do cristal suspenso na solução (figura 35 (e)).

Na terceira medida (figura 34) a semente continuou dissolvendo até cair da linha. Esta semente foi deixada no fundo do recipiente (figura 35 (f)).

Tabela 13. Medidas da semente e do volume da solução do experimento em repouso.

Medidas (dias).	Solução (ml)	Semente (g)
0	126,75	3,18
2	121,75	5,45
4	120,29	3,08
6	116,63	2,27
8	112,71	1,57
10	110,65	2,14
12	107,02	2,33
14	105,10	0,86
Δ	21,65	2,32

Figura 34. Crescimento da semente gerada pelo experimento crescimento cristalino em repouso.

Figura 35. Fotos do experimento de crescimento cristalino em repouso. (a) Semente escolhida no mesmo experimento; (b) Semente imersa na solução; (c) Corpo de fundo com sementes bem formadas; (d) Semente em crescimento; (e) Semente dissolvida 3 dias depois; (f) Semente caída da linha onde estava presa e depositada no fundo do recipiente.

A semente não foi recolhida, no sexto dia de observação, e a linha permaneceu imersa na solução. Este procedimento foi tomado para observar o comportamento da semente quanto a possibilidade de sua dissolução ou não. Observa-se também o crescimento de cristais bem formados na linha que o sustentava e ainda mergulhada na solução (figura 36 (a)).

Na figura 36 (b), se pode observar a dissolução de uma das faces do cristal, oito dias depois do início do experimento. O cristal não se dissolveu inteiramente sendo então recolhido, pendurado novamente e imerso na solução (figura 36 (c)).

Depois de pendurada a semente dissolveu novamente caindo no fundo do recipiente, o experimento foi observado por duas semanas como foi previsto, e foi encerrado em seguida sendo recolhida a solução e as sementes (figura 36 (d)). A solução produziu uma quantidade grande de cristais no fundo do recipiente e nas paredes do recipiente como pode ser observado na figura 36 (e) e (f).

Figura 36. Fotos do experimento de crescimento cristalino em repouso (a) Linha presa naturalmente na semente; (b) Detalhe das imperfeições em uma das faces do cristal causado pela sua dissolução; (c) Cristal amarrado para novo procedimento; (d) Dissolução do cristal preso a linha; (e) Cristal caído no fundo do recipiente; (f) Detalhe do crescimento do corpo de fundo e de cristais nas paredes do recipiente.

Os cristais ortorrômnicos apresentam constantes paramétricas diferentes entre si ($a \neq b \neq c$) e constantes angulares idênticas ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Têm como forma fundamental o paralelepípedo rômico (figura 37), da qual deriva uma série de formas (bipirâmide, pirâmide, escalenoedro, biesfenoide, prisma, pinacoide, doma e pédion). O sal produziu cristais que demonstraram ser deste sistema cristalino, como demonstrado na figura 38, observa-se no detalhe o quanto o cristal cresceu envolto à linha de sustentação.

Figura 37. Conjunto de pinacóides. Fonte: Neves et al (2011)

Figura 38. Conjunto de pinacóides.

Diferente do experimento em repouso com suporte, quando os cristais cresceram e não dissolveram até o final do experimento, o experimento crescimento cristalino em repouso não se comportou da mesma forma. A semente bem formada no fundo do recipiente se dissolveu quando pendurada e imersa na mesma solução. Não ocorreu nenhum evento que pudesse tirar do curso o que foi proposto. A temperatura ambiente se manteve na média esperada (tabela 9) durante as duas semanas e a solução foi coberta pela gaze durante este período. Esperava-se que a semente crescesse linearmente por um tempo determinado, o que não ocorre de acordo com o gráfico apresentado na figura 39.

Figura 39. Gráfico da taxa de crescimento do tartarato de sódio e potássio.

A taxa de crescimento é muito variável não mantendo um padrão definido (figura 39). Dissolveu e cresceu de maneira aleatória durante o período programado de observação. Por ser atóxico e produzir cristais idiomórficos (figura 40), este sal é classificado como recomendável para experimentos didáticos de cristalização, desde que se estenda para mais de duas semanas o período de observação.

O sal tartarato de sódio e potássio tetra-hidratado produz cristais que apresentam características do sistema cristalino ortorrômbico (figura 37).

Figura 40. Fotos de cristais idiomórficos produzidos pelo sal tartarato de sódio e potássio. (a), (b), (c) e (d) Cristais apresentando características do sistema ortorrômbico.

5.4 Sulfato de cobre II

Sulfato de Cobre (II) ou Sulfato Cúprico é um composto químico cuja fórmula é CuSO_4 . Este sal existe sob algumas formas, que se diferem pelo seu grau de hidratação. Na sua forma anidra ele se apresenta como um pó de coloração verde opaca ou cinzento, enquanto na sua forma penta-hidratada mais encontrada ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), utilizada nestes experimentos, este sal é azul brilhante. A forma anidra ocorre sob a forma de um mineral raro chamado de calcocianita. A forma hidratada (penta-hidratado) ocorre na natureza como calcantita. De acordo com o diagrama de Hommel (tabela 14), este sal oferece baixo risco a saúde, causando danos residuais não é inflamável e tem baixa reatividade, classificando este se não for manuseado com luvas e se a exposição for prolongada e persistente, sendo mesmo assim recomendável para experimentos didáticos de cristalização.

Figura 41. Curva de solubilidade do sulfato de cobre II. Fonte: IUPAC (2012)

Tabela 14. – Características do Sulfato de cobre II. Fonte: IUPAC (2012)

Nome IUPAC	Sulfato de cobre II
Outros nomes	Fosfato monobásico de amônia
Identificadores	
Número CAS (Chemical Abstracts Service)	7758-99-8
Propriedades	
Fórmula Química	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Massa Molar	159,59 g/mol ⁻¹
Aparência	Cristais azuis
Densidade	2,284 g/cm ³
Ponto de fusão	150°C
Solubilidade em água	32,0 g/100ml (20°C)
Estrutura	
Estrutura cristalina	Triclínico
Farmacologia – Riscos associados	
NFPA 704 (National Fire Protection Association) – Diagrama de Hommel	

A taxa de evaporação foi praticamente a mesma para todos os experimentos (tabela 15) exceto para o experimento de crescimento cristalino em repouso, representado pela coluna D da tabela 16. Na figura 43 pode-se observar que a taxa de evaporação começou pequena, se igualando ao longo do tempo com os outros experimentos e mantendo aproximadamente a mesma média do experimento em repouso representado pela coluna B da tabela 15. A taxa de evaporação da água destilada foi maior, mantendo o pressuposto de que a água evapora mais que qualquer solução salina, estando no mesmo estado de repouso e nas mesmas condições ambientais.

Tabela 15. Dados de evaporação de solução de sulfato de cobre II (área de evaporação 38,46 cm²): A – Em repouso com suporte, B – Em repouso I, C – Em repouso II.

Tempo (dias)	T (°C)	A		B		C		H ₂ O Destilada
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Taxa * (ml/dia)
0	22	135,61	-	135,68	-	136,15	-	-
2	25	132,36	1,63	132,66	1,51	132,91	1,62	1,62
4	24	128,16	1,86	128,84	1,71	129,06	1,77	1,92
6	23	124,91	1,78	125,67	1,67	125,74	1,74	1,84
8	24	121,94	1,71	122,95	1,59	122,82	1,67	1,76
10	22	118,33	1,73	119,15	1,65	119,06	1,71	1,83
12	21	113,61	1,83	113,97	1,81	113,58	1,88	1,98
14	22	111,19	1,74	111,62	1,72	110,66	1,82	1,89
Média		-	1,76	-	1,67	-	1,74	1,83

Figura 42. Gráfico comparativo entre as taxas de evaporação dos experimentos com sulfato de cobre II e da água destilada.

Tabela 16. Dados de evaporação de solução de sulfato de cobre II (área de evaporação 38,46 cm²): D – Crescimento cristalino em repouso e da água destilada.

D		H ₂ O Destilada
Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Taxa * (g/dia)
128,17	-	-
126,36	0,90	1,62
123,31	1,22	1,92
119,58	1,43	1,84
113,93	1,78	1,76
111,10	1,71	1,83
107,68	1,71	1,98
104,09	1,72	1,89
-	1,52	1,83

Figura 43. Taxas de evaporação do experimento de crescimento cristalino em repouso e da água destilada.

Logo após o preparo do experimento para crescimento cristalino em repouso, uma semente foi introduzida com o objetivo de medir a taxa de crescimento do cristal no período de duas semanas. Foram feitas cinco tentativas até que se chegasse ao objetivo desejado (figura 44).

A primeira semente (figura 44 (a)) se dissolveu um dia após sua introdução. A segunda (figura 44 (b)) se dissolveu num período de poucas horas após sua introdução. A terceira (figura 44 (c)) se dissolveu em aproximadamente três horas. A quarta (figura 44(d) e (e)), caiu da linha e foi recuperada no dia seguinte. Esta mesma semente foi amarrada e pendurada novamente na solução. Um dia após este procedimento a semente não dissolveu dando prosseguimento ao experimento, com a semente sustentada por uma linha e observada por duas semanas.

Figura 44. – Fotos do experimento de crescimento cristalino em repouso do sulfato de cobre II (a) Semente pesando 0,33g, primeira tentativa; (b) Semente pesando 0,38g, segunda tentativa; (c) Semente pesando 0,54g, terceira tentativa; (d) Semente pesando 1,17g, quarta tentativa; (e) Cristal caído no fundo do recipiente, quinta tentativa; (f) Cristal recolhido e preparado para dar prosseguimento ao experimento.

Tabela 17. Medidas da semente e do volume da solução do experimento crescimento cristalino em repouso.

Medidas (dias).	Solução (ml)	Semente (g)
0	128,17	0,72
2	126,36	0,76
4	123,31	0,57
6	119,58	0,54
8	113,93	0,82
10	111,10	0,96
12	107,68	1,14
14	104,09	1,35
Δ	24,08	0,63

Figura 45. Crescimento cristalino da semente gerada no experimento.

Figura 46. Taxa de crescimento cristalino em repouso do sulfato de cobre II.

Crescimento cristalino em repouso

A semente foi mergulhada na solução pesando 0,72g e dissolveu 0,18g em seis dias, observa-se na foto espaço vazio entre a linha e o cristal (figura 47 (a) e (b)). Mesmo com este resultado a semente foi recolocada na solução sem qualquer evento que interferisse na concentração da solução. Após esta perda de massa, a semente voltou a se desenvolver numa taxa crescente (figura 46) até o final do experimento quando se constatou um acréscimo de 46% a mais ao peso inicial. Observa-se nas fotos da figura 47 (c) e (d), a linha totalmente envolvida pelo cristal, comprovando seu desenvolvimento.

Figura 47. Fotos do experimento de crescimento cristalino em repouso do sulfato de cobre II. (a) e (b) detalhe do espaço vazio entre a semente e a linha, resultado de dissolução parcial; (c) e (d) Linha completamente envolvida pelo crescimento do cristal.

Os próprios cristais produzidos nestes experimentos, apresentam-se semelhantes a figura 48, tendo como forma fundamental o paralelepípedo de constantes paramétricas ($a \neq b \neq c$) e angulares ($\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$) da qual derivam pinacóides triclinicos. Cristais típicos desse sistema cristalino podem ser observados na figura 49 (a) e (b).

Figura 48. Pinacóide triclínico. Fonte: Neves et al (2011)

Figura 49. (a) e (b) Faces bem formadas classificando o sal como bom para utilização como recurso didático.

Constata-se que através dos dados apresentados pela tabela 15, a taxa de evaporação das soluções deste experimento, apresenta-se relativamente menor que a taxa de evaporação de água destilada. Nas condições em que foram realizados conclui-se que o aumento da salinidade afeta o processo de evaporação, em relação à água destilada, resultado da influência da solvatação.

No experimento de crescimento cristalino em repouso, apesar da leve dissolução da semente, o cristal retomou seu crescimento normal como era esperado.

Apesar da toxicidade baixa, recomendando a utilização de luvas para o manuseio dos cristais, este sal produziu cristais idiomórficos num período relativamente curto, classificando-o assim como recomendável para realização de experimentos didáticos de cristalização.

5.5 – Cloreto de sódio

O cloreto de sódio, popularmente conhecido como sal ou sal de cozinha, é uma substância largamente utilizada formada na proporção de um átomo de cloro para cada átomo de sódio. O cloreto de sódio, de fórmula química NaCl, é essencial para a vida animal e é também um importante conservante de alimentos além de ser um popular tempero.

O sal é produzido em diversas formas: sal não refinado (como o sal grosso), sal refinado (sal de cozinha), sal iodado e o sal com pureza analítica (não utilizado na vida cotidiana). Todos os tipos nas condições normais apresentam-se como sólido cristalino e branco.

Para estes experimentos foram utilizados dois tipos de sal: o sal grosso comercial (SG) e o sal pureza analítica (PA). Os experimentos feitos com sal de pureza analítica não produziram sementes, entretanto, o sal grosso demonstrou ser recomendável para experimentos didáticos de cristalização, pois forneceram sementes idiomórficas, além de não ser tóxico, ser barato e muito fácil de ser encontrado. De acordo com o diagrama de Hommel (tabela 18) este sal apresenta baixo risco à saúde, classificando-o como recomendável para experimentos didáticos de cristalização.

Figura 50. Curva de solubilidade do cloreto de sódio (NaCl). Fonte: IUPAC (2012)

Tabela 18. – Características do cloreto de sódio. Fonte: IUPAC (2012)

Nome IUPAC	Cloreto de sódio
Outros nomes	Sal comum; sal de cozinha.
Identificadores	
Número CAS (Chemical Abstracts Service)	7647-14-5
Propriedades	
Fórmula Química	NaCl
Massa Molar	58,44 g/mol ⁻¹
Aparência	Branco ou incolor, sólido ou líquido.
Densidade	2,165 g/cm ³
Ponto de fusão	801°C
Solubilidade em água	35,9 g/100 ml (20°C)
Estrutura	
Estrutura cristalina	Cúbica
Farmacologia – Riscos associados	
NFPA 704 (National Fire Protection Association) – Diagrama de Hommel

Cloreto de sódio pureza analítica (PA)

Comparando a taxa de evaporação da solução de cloreto de sódio com a taxa da água destilada, num mesmo período de duas semanas de observação, constatou-se que a taxa da água é 72% maior, e a taxa entre os três experimentos se mantiveram praticamente a mesma.

Não houve crescimento de sementes em nenhum dos experimentos, no período de duas semanas de observação, sendo então observada apenas a taxa de evaporação (figura 51).

Tabela 19. Dados de evaporação do cloreto de sódio pureza analítica (PA) (área de evaporação 38,46 cm²): A – em repouso com suporte, B – em repouso I, C – em repouso II.

Tempo (dias)	T (°C)	A		B		C		H ₂ O Destilada
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Taxa * (g/dia)
0	23	139,77	-	139,63	-	139,59	-	-
2	26	138,41	0,68	138,32	0,66	138,26	0,67	1,97
4	24	137,27	0,63	137,15	0,62	137,19	0,60	1,85
6	23	136,86	0,48	136,78	0,47	136,85	0,46	1,52
8	24	136,57	0,40	136,53	0,39	136,57	0,38	1,49
10	22	136,23	0,35	136,24	0,34	136,26	0,33	1,37
12	21	136,38	0,28	136,44	0,27	136,42	0,26	1,27
14	23	136,32	0,25	136,4	0,23	136,37	0,23	1,25
Média		-	0,44		0,42	-	0,42	1,53

Figura 51. Taxas de evaporação dos experimentos com cloreto de sódio pureza analítica (PA) e da água destilada.

Cloreto de sódio comercial, sal grosso (SG)

A taxa de evaporação do experimento de crescimento cristalino com agitação demonstrou ser muito maior comparado ao experimento de crescimento em repouso e a água destilada, como pode ser observada na tabela 20 coluna B. A energia fornecida por este recurso, acelerou a evaporação da água da solução.

No experimento de crescimento cristalino em repouso, a presença da semente aumentou em cerca de 40% a taxa de evaporação, comparada ao experimento com pureza analítica sem semente.

Na figura 52 observa-se a diferença entre as taxas de evaporação dos dois experimentos e a água destilada.

Tabela 20. Dados de evaporação de solução de cloreto de sódio sal grosso (SG) (área de evaporação 38,46 cm²):

A – crescimento cristalino em repouso; B – Crescimento cristalino com agitação.

Tempo (dias)	T (°C)	A		B		H ₂ O Destilada
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Taxa * (g/dia)
0	23	118,23	-	299,37	-	-
2	26	117,18	0,52	289,92	4,72	1,97
4	24	115,77	0,62	284,16	3,80	1,85
6	23	114,58	0,61	279,03	3,39	1,52
8	24	112,85	0,67	273,32	3,26	1,49
10	22	109,91	0,83	269,24	3,01	1,37
12	21	109,15	0,76	267,14	2,69	1,27
14	23	108,20	0,52	263,54	2,56	1,25
Média		-	0,68	-	3,35	1,53

Figura 52. Taxas de evaporação dos experimentos com cloreto de sódio comercial sal grosso (SG) e da água destilada.

Crescimento cristalino em repouso sal grosso (SG)

Para este experimento foi escolhida semente já formada na própria solução. Entre as que foram retiradas, foi escolhido a que estava mais bem formada sem geminações, as outras sementes foram recolocadas na solução para continuidade do experimento (figura 53 (a), (b) e (c)). A semente não dissolveu e ainda produziu micro cristais no fundo do recipiente, dois dias após o início do experimento (figura 53 (d)).

No oitavo dia, quinta medida, o cristal já tomou a forma de um cubo comprovando o sistema cristalino característico deste sal (tabela 18). Nota-se a linha sendo envolvida pelo crescimento da semente (figura 53 (e)).

No final do experimento observa-se o crescimento intenso de cristais na linha, e nas paredes do recipiente, além da boa formação do cristal que cresceu 74 % do seu tamanho inicial em duas semanas de observação (figura 53 (f)).

Na tabela 21 observa-se o decréscimo de 8,5 % em volume de solução, causado pela evaporação natural e o aumento da massa da semente, comprovado pelo crescimento cristalino (figura 54).

Figura 53. – Fotos do experimento de crescimento cristalino em repouso (SG), (a) Semente pesando 0,12g, escolhida por ser mais bem formada; (b) Detalhes da semente antes de ser inserida na solução; (c) Início do experimento com a presença de corpos de fundo; (d) Crescimento de micro cristais no fundo do recipiente na segunda medida; (e) Detalhe do envolvimento da linha pelo crescimento do cristal; (f) Cristal recolhido com 74 % a mais que o peso inicial.

Tabela 21. Medidas da semente e do volume da solução do experimento com cloreto de sódio (SG) (Crescimento cristalino em repouso).

Medidas (dias)	Solução (ml)	Semente (g)
0	118,23	0,12
2	117,18	0,19
4	115,77	0,21
6	114,58	0,27
8	112,85	0,30
10	109,91	0,41
12	109,15	0,45
14	108,20	0,47
Δ	10,03	0,35

Figura 54. Crescimento cristalino da semente de cloreto de sódio sal grosso (SG) em experimento de crescimento cristalino em repouso.

Figura 55. Taxa de crescimento cristalino do experimento em repouso do cloreto de sódio (SG).

Nota-se que a taxa de crescimento é praticamente constante durante as duas semanas de observação, apresentando uma média de 0,03 g/dia (figura 55).

Crescimento cristalino com agitação sal grosso (SG)

Foi escolhida uma semente produzida por outros experimentos de cloreto de sódio (SG) já pesando 5,62 g (figura 56 (a)). A proposta foi inserir a semente e ligar o agitador magnético por duas semanas ininterruptamente (figura 56 (b)). Nota-se uma placa de isopor com espessura de 4 cm, entre o agitador e o recipiente, para evitar que o calor gerado pelo aparelho, interfira no resultado do experimento. Após dois dias, na segunda medida a semente não havia dissolvido mantendo curiosamente a mesma massa inicial, podendo assim prosseguir ao experimento.

Oito dias depois, na quinta medida observou-se uma perda de 3% de massa para em seguida crescer normalmente até o final do experimento (figura 56 (c)).

Na semente retirada para medidas observa-se que os cristais que cresceram na linha foram retirados cuidadosamente com água destilada para uma pesagem mais precisa (figura 56 (d)).

O cristal se desenvolveu, respeitando o sistema cristalino cúbico característico deste sal, comprovando ser um sal recomendável para experimentos didáticos de cristalização (figura 56 (e) e (f)).

Figura 56. Fotos do experimento crescimento cristalino com agitação sal grosso (SG). (a) Semente escolhida; (b) Solução no agitador magnético isolado por placa de isopor; (c) Dissolução parcial da semente; (d) Retirada da semente para medidas; (e) e (f) Faces cúbicas de crescimento cristalino.

Na tabela 22 observa-se a perda de 12 % da solução por evaporação natural, 3,5 % a mais do que o experimento em repouso nas mesmas condições de pressão e temperatura.

Tabela 22. Medidas da semente e do volume da solução do experimento crescimento cristalino com agitação (SG).

Medidas (dias)	Solução (ml)	Semente (g)
	299,37	5,62
2	289,92	5,62
4	284,16	5,74
6	279,03	5,65
8	273,32	5,56
10	269,24	5,82
12	267,14	6,07
14	263,54	6,13
Δ	35,83	0,51

Figura 57. Crescimento cristalino em experimento com agitação e sal grosso (SG).

Figura 58. Taxa de crescimento do experimento de crescimento cristalino com agitação mecânica do cloreto de sódio (SG).

Nota-se que a taxa de crescimento é praticamente constante durante as duas semanas de observação, apresentando uma média de 0,02 g/dia, mesmo sofrendo perda de massa durante o experimento (figura 55).

Nos experimentos com o sal de pureza analítica (PA), não foi produzido nenhum cristal no período de duas semanas. A taxa de evaporação foi praticamente a mesma para as sementeiras em repouso, diferente da taxa de evaporação da água destilada que chegou a ser 72 % maior em massa perdida. O cloreto de sódio (PA) demonstrou ser um tipo de sal que interfere muito na taxa de evaporação da solução. De acordo com o que foi visto nestes experimentos conclui-se que o cloreto de sódio (PA), só é recomendável para experimentos didáticos de cristalização se for adotado um tempo maior que as duas semanas de observação.

Ao contrário, nos experimentos com sal grosso (SG) comercial, foram produzidas sementes tanto para o procedimento em repouso quanto para o procedimento com agitação mecânica. Com agitação a taxa de evaporação e de crescimento cristalino foram maiores em 72% e 31% respectivamente no período de duas semanas de observação. Apesar de perder 12% de sua massa durante o período de observação (figura 57), conclui-se que a agitação contribui significativamente para o aumento da taxa de evaporação e crescimento cristalino.

No experimento de crescimento em repouso, o cristal cresceu linearmente e apresentou numa taxa praticamente constante até o final do experimento (figuras 54 e 55).

Os experimentos demonstraram que o sal grosso comercial (SG) é recomendável para os experimentos didáticos de cristalização (figura 62).

O crescimento cristalino obtido pelos experimentos com este tipo de sal é representado pelo esquema que mostra a formação de núcleos de cloreto de sódio, NaCl, dissolvido em água (figura 59).

Figura 59. Representação esquemática de um núcleo de NaCl em um lago salino em evaporação. Os núcleos, como desenhado, consistem apenas em 125 íons (Na^+ e Cl^-) regularmente empacotados. Íons adicionais serão acrescentados, em um arranjo ordenado, no exterior do cubo nuclear, permitindo-o, assim, que cresça até formar um cristal maior. A escala usada para o tamanho iônico é a unidade angstrom ($1\text{\AA} = 10^{-8}\text{ cm}$). Um cristal cúbico de NaCl, 1cm ao longo de cada aresta, contém aproximadamente 10^{23} átomos. Fonte (Klein e Dutrow, 2012)

À medida que a solução evapora, ela passa a conter cada vez mais Na^+ e Cl^- por unidade de volume. Por fim a água não pode mais reter todo o Na^+ e o Cl^- em solução, e o NaCl sólido começa a se precipitar. Se a evaporação da solução for muito lenta, os íons de sódio e de cloro irão agrupar-se para formar um ou mais cristais com formas características, comumente compartilhando uma orientação cristalográfica. Por outro lado, se a evaporação for rápida, muitos núcleos se formam resultando em cristais pequenos, aleatoriamente orientados (e.g. Klein e Dutrow, 2012)

Abaixo esquema apresentando as várias estruturas de um crescimento cristalino (figura 60), e uma foto de um dos experimentos comprovando tais estruturas de crescimento em escala macroscópica (figura 61).

Figura 60. (a) Uma seção através de um canto de um cristal de NaCl mostrando íons bem ligados, densamente empacotados na parte interna do cristal e ligações químicas incompletas nas superfícies externas do cristal (representa ligações incompletas e = representa completas). (b) Uma superfície do cristal mostrando um degrau microscópico. A fixação de íons na localização de tais degraus diminui a energia da superfície do cristal. Essa energia é o resultado cumulativo de ligações não completadas. (c) Grupos submicroscópicos de átomos, mostrados como blocos, fixados às três superfícies externas de um cristal. Tais blocos criam degraus para a fixação de novas camadas de íons na superfície externa do cristal. Fonte: (Klein e Dutrow, 2012)

Figura 61. Cristal de cloreto de sódio e suas estruturas macroscópicas de crescimento.

Os cristais isométricos apresentam igualdade em suas constantes lineares ($a=b=c$) e angulares ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), e tem como forma fundamental o cubo.

As faces bem formadas dos cristais desenvolvidos por estes experimentos também foram comprovada pelo trabalho de Aquilano et. al.(2009), onde é comparada a rica morfologia obtida pelo crescimento de microcristais de halita através de soluções aquosas.

Figura 62. (a) e (b) Faces bem formadas do sistema cristalino cúbico, classificando o cloreto de sódio (SG) como recomendável para utilização em experimentos didáticos de cristalização.

5.6 – Cromato de sódio tetra-hidratado

Cromato de sódio ou cromato (IV) de sódio é o composto químico de fórmula $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Apresenta-se normalmente na forma tetra-hidratada. É um sólido cristalino amarelo inodoro. Esta substância é um forte oxidante. Decompõe-se antes de alcançar o ponto de ebulição. É higroscópico e pode formar compostos tetra-, hexa- e deca-hidratados.

De acordo com o diagrama de Hommel (tabela 23), este sal oferece médio risco à saúde, pois a exposição curta pode causar danos residuais temporários ou permanentes, não é inflamável e não é reativo. O losango branco que representa riscos específicos está preenchido pela sigla (OX), que identifica este sal como oxidante. De acordo com estas características este sal não é recomendável para experimentos didáticos de cristalização, por oferecer riscos no manuseio.

Figura 63. Curva de solubilidade do cromato de sódio tetra-hidratado, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Fonte: IUPAC (2012)

Tabela 23. – Características do cromato de sódio tetra-hidratado. Fonte: IUPAC (2012)

Nome IUPAC	Cromato de sódio tetra-hidratado
Identificadores	
Número CAS (Chemical Abstracts Service)	7775-11-3
Propriedades	
Fórmula Química	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Massa Molar	161,97 g/mol ⁻¹
Aparência	Cristais amarelos
Densidade	2,72 g/cm ³
Ponto de fusão	792°C
Solubilidade em água	84,0 g/100 ml (20°C)
Estrutura	
Estrutura cristalina	Ortorrômico
Farmacologia – Riscos associados	
Principais riscos associados	Cancerígeno se inalado
Farmacologia – Riscos associados	
NFPA 704 (National Fire Protection Association) – Diagrama de Hommel	

Nenhum dos três experimentos produziu semente cristalina. O experimento se resumiu em apenas observar e medir a taxa de evaporação das soluções e da água destilada (tabela 24).

A água destilada evaporou 28% a mais comparada aos outros experimentos. A taxa de evaporação foi a mesma das soluções na primeira medida, oscilou nas próximas três aumentando em seguida e chegando próxima a média ao final da observação no período de duas semanas (figura 64).

Tabela 24. Dados de evaporação de solução de cromato de sódio tetra-hidratado (área de evaporação 38,46 cm²):

A – Em repouso com suporte; B – Em repouso I; C – Em repouso II.

Tempo (dias)	T (°C)	A		B		C		H ₂ O Destilada
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Taxa * (g/dia)
0	23	193,11	-	192,96	-	194,01	-	-
2	26	189,53	1,79	189,57	1,70	190,72	1,65	1,62
4	24	187,21	1,48	187,41	1,39	188,43	1,40	1,92
6	23	185,17	1,32	184,99	1,33	186,35	1,28	1,84
8	24	183,18	1,24	183,21	1,22	184,59	1,18	1,76
10	22	180,96	1,22	181,15	1,18	182,53	1,15	1,83
12	21	177,24	1,32	178,02	1,25	179,53	1,21	1,98
14	23	175,29	1,27	176,33	1,19	178,00	1,14	1,89
Média		-	1,38		1,32	-	1,28	1,83

Figura 64. Gráfico comparativo da taxa de evaporação da solução de cromato de sódio tetra-hidratado e água destilada.

Figura 65. Fotografias representativas do experimento com cromato de sódio tetra-hidratado. Onde se nota que nenhum cristal foi formado.

O sistema cristalino deste sal é ortorrômbico. Nenhum cristal foi produzido para comprovar esta definição, mesmo assim, seguem abaixo as características deste sistema cristalino.

Figura 66. Pinacóide ortorrômbico. Fonte: Neves et al (2011)

O experimento com este sal não resultou em cristais nem microscópicos, geralmente se desenvolvendo nas paredes do recipiente, nem macroscópicos com faces visíveis e bem definidas no período de duas semanas de observação (figura 65 (a) e (b)).

De acordo com as características do cromato de sódio, tanto este como outros compostos de cromo hexavalente, pode ser carcinogênico, se inalado. O que não é o caso deste experimento, pois o sal é dissolvido em água destilada, à temperatura ambiente, sem em nenhum momento ser submetido a qualquer ação de fogo ou calor.

Mesmo assim conclui-se que este sal, por não produzir cristais e não oferecer segurança quanto ao seu manuseio (tabela 23), não é recomendável para experimentos didáticos de cristalização.

5.7 – Bromato de sódio

Bromato de sódio é um sal de sódio do ácido brômico. Composto inorgânico com fórmula NaBrO_3 , é um oxidante forte, usado principalmente em processos de tingimento de cabelos, como agente químico ou solvente.

De acordo com o diagrama de Hommel (tabela 25), este sal oferece baixo risco à saúde e a exposição pode causar irritação e apenas danos residuais leves, não é inflamável e não é reativo. O losango branco que representa riscos específicos está preenchido pela sigla (OX), que identifica este sal como oxidante. Estas características classificam este sal como recomendável para experimentos didáticos de cristalização, contanto que com a supervisão de adultos.

Figura 67. Curva de solubilidade do bromato de sódio. Fonte: IUPAC (2012)

Tabela 25. – Características do bromato de sódio. Fonte: IUPAC (2012)

Nome IUPAC	Bromato de sódio
Outros nomes	Bromato de sódio (V), ácido bromico, sal de sódio.
Identificadores	
Número CAS (Chemical Abstracts Service)	7789-38-0
Propriedades	
Fórmula Química	NaBrO ₃
Massa Molar	150,89 g/mol ⁻¹
Aparência	Sólido incolor ou branco
Densidade	3,339 g/cm ³
Ponto de fusão	381°C
Solubilidade em água	36,4 g/100ml (20°C)
Estrutura	
Estrutura cristalina	Cúbica
Farmacologia – Riscos associados	
NFPA 704 (National Fire Protection Association) – Diagrama de Hommel	

Este sal não produziu sementes nem nas paredes nem no fundo do recipiente, no período de duas semanas programadas. Em comparação, a água destilada evaporou 10% a mais que a solução no mesmo período e nas mesmas condições ambientais. Nas primeiras medidas, a água evaporou numa taxa menor aumentando em seguida e mantendo-se maior durante todo o tempo de observação (figura 68).

Tabela 26. - Dados de evaporação de solução de bromato de sódio (área de evaporação 38,46 cm²): A – Em repouso com suporte, B – Em repouso I, C – Em repouso II.

Tempo (dias)	T (°C)	A		B		C		H ₂ O Destilada
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Taxa * (g/dia)
0	22	140,41	-	140,78	-	140,20	-	-
2	25	136,44	1,99	137,01	1,89	136,44	1,88	1,62
4	24	133,39	1,76	134,20	1,65	133,57	1,66	1,92
6	23	130,16	1,71	131,19	1,60	130,64	1,59	1,84
8	24	127,46	1,62	128,73	1,51	128,08	1,52	1,76
10	22	124,47	1,59	125,87	1,49	125,14	1,51	1,83
12	21	120,55	1,66	121,65	1,59	120,93	1,61	1,98
14	22	117,77	1,62	119,10	1,55	118,31	1,56	1,89
Média		-	1,70	-	1,61	-	1,62	1,83

Figura 68. Taxas de evaporação do bromato de sódio e da água destilada.

Crescimento cristalino em repouso

No começo dos trabalhos desta dissertação foram realizados alguns experimentos com este sal sem critérios de observação, por um tempo mais longo e sem a proteção de gaze. Nestas condições foram produzidas algumas sementes cristalinas idiomórficas e de tamanhos variados (figura 69 (a)). Um destes cristais foi pendurado por uma linha e inserido em solução para continuidade de crescimento cristalino. O resultado foi satisfatório, pois o cristal praticamente dobrou de tamanho, como pode ser concluído pela linha que antes envolvia o cristal e agora se encontra no interior do mesmo (figura 69 (b)).

Figura 69. (a) Sementes produzidas pela solução; (b) Semente mostrando seu tamanho inicial através da linha envolvida pelo cristal.

Os cristais isométricos apresentam igualdade em suas constantes paramétricas ($a=b=c$) e angulares ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). Tem como forma fundamental o cubo representado na figura 70, da qual deriva uma série de formas, entre elas o cubo – octaedro, característico dos cristais produzidos. Esta forma está representada pelos cristais da figura 72, indicando inclusive a face de índice de Miller(111) forma {111} (figura 71).

Figura 70. Cubo. Fonte: Neves et al (2011)

Figura 71. Octaedro com respectivos índices de Miller e eixos cristalográficos. Fonte: (Klein, 2007)

A princípio os experimentos não produziram cristais durante as duas semanas de observação, sendo medida apenas a taxa de evaporação.

Com o produto dos experimentos anteriores (figura 69), e pelo fato de não ser tóxico, conclui-se que este sal é recomendável para experimentos didáticos de cristalização desde que se utilizem outros procedimentos de observação. Um tempo mais longo do que as duas semanas, por exemplo, pode ser tomado para se obter melhores resultados.

Figura 72. Representação da forma cristalina. A face em destaque dos dois cristais escolhidos pode ser classificada como a face (111) do índice de Miller.

5.8 – Acetato de cobre mono-hidratado

Acetato de cobre (II), também referido como acetato cúprico, é o composto químico com a fórmula $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4$ onde AcO^- é acetato (CH_3CO_2^-). O derivado hidratado, o qual contém uma molécula de água para cada átomo de carbono, é disponível comercialmente. $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4$ é um sólido cristalino verde escuro, enquanto o $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ é mais verde-azulado. Desde a antiguidade, acetato de cobre de alguma forma tem sido usado como fungicidas e pigmentos verdes. Hoje, $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4$ é usado como uma fonte de cobre (II) em síntese inorgânica e como um catalisador ou um agente oxidante e síntese orgânica. Acetato de cobre, como todos os compostos de cobre, emite um fulgor verde-azulado em chama.

De acordo com o diagrama de Hommel (tabela 27), este sal oferece médio risco à saúde, pois a exposição prolongada ou persistente pode causar incapacidade temporária com possíveis danos residuais, não é inflamável e não é reativo. Estas características classificam este sal como não recomendável para experimentos didáticos de cristalização com a participação de crianças, entretanto é recomendável para experimentos com o público jovem e adulto.

Tabela 27. – Características do acetato de cobre mono-hidratado. Fonte: IUPAC (2012)

Nome IUPAC	Acetato de cobre II
Outros nomes	Acetato cúprico.
Identificadores	
Número CAS (Chemical Abstracts Service)	142-71-2
Propriedades	
Fórmula Química	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Massa Molar	182,0 g/mol ⁻¹
Aparência	Sólido cristalino verde escuro
Densidade	1,88 g/cm ³
Ponto de fusão	115°C
Solubilidade em água	8,6 g/100ml (20°C)
Estrutura	
Estrutura cristalina	Monoclínica
Farmacologia – Riscos associados	
NFPA 704 (National Fire Protection Association) – Diagrama de Hommel

No período de duas semanas, os experimentos apenas produziram micro cristais muito frágeis nas paredes do recipiente e na superfície da solução, impossibilitando sua recuperação para serem utilizados no experimento de crescimento cristalino (figura 74 (a)).

A água destilada evaporou 10% a mais, comparado aos experimentos nas mesmas condições ambientais, durante as duas semanas de observação (tabela 28).

Somente vinte dias após o término do experimento em repouso II, podem-se obter pequenos cristais muito frágeis numa espécie de conglomerado, (figura 74 (b)).

Tabela 28. Dados de evaporação de solução de acetato de cobre II (área de evaporação 38,46 cm²): A – em repouso com suporte, B – em repouso I, C – em repouso II.

Tempo (dias)	T (°C)	A		B		C		H ₂ O Destilada
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Taxa * (g/dia)
0	23	109,63	-	109,61	-	110,37	-	-
2	26	106,26	1,69	106,13	1,74	106,83	1,77	1,97
4	24	103,05	1,65	102,95	1,67	103,56	1,70	1,85
6	23	101,54	1,35	101,47	1,36	101,99	1,40	1,52
8	24	98,95	1,34	99,17	1,31	99,47	1,36	1,49
10	22	97,37	1,23	97,59	1,20	97,81	1,26	1,37
12	21	96,10	1,13	96,28	1,11	96,53	1,15	1,27
14	23	93,84	1,13	93,99	1,12	94,21	1,15	1,25
Média		-	1,36	-	1,36	-	1,40	1,53

Figura 73. Taxas de evaporação acetato de cobre II e da água destilada.

A taxa de evaporação da água destilada seguiu a mesma tendência da taxa de evaporação das soluções, porém apresentando sempre aproximadamente 10% de evaporação a mais (figura 73). Cabe ressaltar que as oscilações globais, que afetam a água destilada e as soluções na mesma proporção, se devem a variações nas condições de temperatura e umidade do ambiente, pois os experimentos não foram realizados em ambiente climatizado.

Figura 74. (a) Micro cristais nas paredes do recipiente e na superfície da solução; (b) Agregado de cristais recolhido 20 dias após o término do experimento.

Num outro procedimento uma gota de solução foi colocada em uma placa de vidro e exposta à evaporação sem proteção. Após algumas horas, a solução evaporou completamente produzindo micro cristais idiomórficos de acetato de cobre, como se pode observar na figura 75 (a).

Outras soluções foram preparadas da mesma maneira e colocadas para evaporar indefinidamente, para se observar o comportamento do sal em processo de cristalização.

Após a evaporação total obteve-se dois tipos de crescimento cristalino: pequenos cristais idiomórficos no fundo e cristais dendríticos revestindo toda a parede do recipiente (figura 75 (b)). Os cristais do fundo, apesar de serem muito pequenos, foram recolhidos, para serem utilizados em outros procedimentos (figura 75 (c)).

Não se conseguiu recolher quaisquer dos cristais dendríticos, por serem muito delicados, sem consistência sólida, parecendo-se muito com uma espécie de talco, se desfazendo com qualquer tipo de contato (figura 75 (d)).

Os cristais dendríticos continuaram a crescer até o final da solução revestindo toda parte interna das paredes do recipiente (figura 75 (e) e (f)).

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Figura 75. Fotos de experimentos em repouso do acetato de cobre mono-hidratado. (a) Micro cristais nas paredes do recipiente e na superfície da solução; (b) Precipitado recolhido 20 dias após o término do experimento.

Neste experimento de cristalização observou-se a formação de cristais com hábito e cor distintos (figura 75 (b)), cristais azuis claros frágeis como o talco (microcristais) e cristais azuis escuros mais compactos com sistema cristalino definido (macrocristais prismáticos) (figura 75 (c)), dos quais foram feitos difratogramas de raios X.

Os resultados indicam que o material fino cristalizado azul claro em volta dos cristais prismáticos de acetato de cobre é bastante hidratado. Trata-se provavelmente de um precursor da cristalização do acetato de cobre. Parece que há sulfato em um dos compostos, fonte de enxofre pode ser da atmosfera ou alguma impureza no reagente (figura 76).

Os macrocristais prismáticos são de acetato de cobre (figura 77) e os microcristais são uma mistura de acetatos e carbonatos de cobre (figura 78).

Figura 76. Difratogramas sobrepostos dos cristais obtidos a partir da solução de acetato de cobre.

Figura 77. Difractograma do material macrocristalino prismático, indicando ser composto por acetato de cobre. Os cristais obtidos a partir da solução de acetato de cobre hidratado ($C_4H_6CuO_4 \cdot H_2O$), com a presença de uma pequena quantidade de acetato de cobre hidróxi-hidratado ($C_2H_6Cu_2O_5 \cdot H_2O$), cujos picos de difração se encontram indexados no gráfico.

Figura 78. Difractograma do material microcristalino associado ao acetato de cobre hidratado. O material é uma mistura com predominância de acetato de cobre hidróxi-hidratado ($C_2H_6Cu_2O_5 \cdot H_2O$), com acetato de cobre hidratado ($C_4H_6CuO_4 \cdot H_2O$) e uma quantidade subordinada de carbonato-sulfato de cobre hidróxi-hidratado ($Cu_8(SO_4)_4(CO_3)(OH)_6 \cdot 48H_2O$), cujos picos de difração se encontram indexados no gráfico.

Os cristais monoclínicos apresentam constantes paramétricas diferentes entre si ($a \neq b \neq c$); quanto às constantes angulares, duas são iguais entre si e diferentes de uma terceira ($\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$). Têm como forma fundamental o paralelepípedo monoclínico (figura 79), da qual deriva uma série de formas (prisma, doma, pinacóide e esfenóide).

Figura 79. Sistema monoclínico. Fonte: Neves et al (2011).

A figura 80 mostram cristais idiomórficos de acetato de cobre, porém muito pequenos para dar continuidade aos experimentos de crescimento cristalino.

Figura 80. (a) Cristal pequeno de acetato de cobre; (b) faces do cristal idiomórfico de acetato de cobre.

De acordo com os experimentos realizados, conclui-se que este sal não é recomendável para uso em experimentos didáticos de cristalização para o público infantil, pois além de não produzir cristais idiomórficos num tamanho suficientemente bom para dar prosseguimento aos procedimentos de crescimento cristalino num período de duas semanas, está classificada como médio no quesito riscos a saúde no diagrama de Hommel. Entretanto, para o público jovem e adulto, este experimento pode ser recomendado, pois permite observar a formação de mais de um tipo de cristal, visíveis com a utilização de uma lupa e ou mesmo à vista desarmada; o material deve ser manuseado com luvas de proteção e com o devido cuidado.

5.9 – Nitrato de sódio

O nitrato de sódio é um composto químico de fórmula NaNO_3 , cristalino inodoro e incolor. Tem semelhança com o nitrato de potássio, inclusive no comportamento químico, é solúvel em água, álcool e amônia líquida.

Utiliza-se o nitrato de sódio para fabricação de nitrato de potássio, fertilizantes, explosivos, e também é usado em algumas carnes enlatadas para preservar a cor.

De acordo com o diagrama de Hommel (tabela 29), este sal não oferece risco à saúde, é oxidante, não é inflamável nem reativo. De acordo com estas informações, este sal classifica-se como recomendável para experimentos didáticos de cristalização.

Figura 81. Curva de solubilidade do nitrato de sódio. Fonte: IUPAC (2012)

Tabela 29. – Características do nitrato de sódio. Fonte: IUPAC (2012)

Nome IUPAC	Nitrato de sódio
Outros nomes	Nitrato de soda e salitre do Chile
Identificadores	
Número CAS (Chemical Abstracts Service)	7631-99-4
Propriedades	
Fórmula Química	NaNO ₃
Massa Molar	84,99 g/mol ⁻¹
Aparência	Pó branco ou cristais incolores
Densidade	2,26 g/cm ³
Ponto de fusão	307°C
Solubilidade em água	87,6 g/100 ml (20°C)
Estrutura	
Estrutura cristalina	Trigonal
Farmacologia – Riscos associados	
NFPA 704 (National Fire Protection Association) – Diagrama de Hommel	

Este sal não produziu nenhum cristal grande o suficiente para dar prosseguimento aos experimentos de crescimento cristalino, durante as duas semanas de observação. O sal produziu apenas micro cristais dendríticos que revestiu totalmente as paredes do recipiente, treze dias após o período de observação (figura 82).

Importante salientar que o corpo de fundo não se dissolveu durante o período de programação proposto. Como não se obteve o resultado desejado, estes experimentos foram utilizados para medir a taxa de evaporação da solução (tabela 30), que em comparação com a taxa da água destilada demonstrou ser menor em 72%, mantendo praticamente o mesmo comportamento durante as duas semanas de observação, nas mesmas condições ambientais (figura 83).

Tabela 30. Dados de evaporação de solução de nitrato de sódio (área de evaporação 38,46 cm²): A – Em repouso com suporte, B – Em repouso I, C – Em repouso II.

Tempo (dias)	T (°C)	A		B		C		H ₂ O Destilada
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Taxa * (g/dia)
0	23	196,30	-	197,20	-	197,02	-	-
2	26	194,64	0,83	195,94	0,63	195,53	0,75	1,97
4	24	193,69	0,65	194,90	0,57	194,53	0,62	1,85
6	23	193,47	0,47	194,71	0,41	194,31	0,45	1,52
8	24	192,90	0,43	194,13	0,38	193,71	0,41	1,49
10	22	192,92	0,34	194,27	0,29	193,80	0,32	1,37
12	21	193,02	0,27	194,35	0,24	193,84	0,27	1,27
14	23	192,54	0,27	193,93	0,23	193,41	0,26	1,25
Média		-	0,47	-	0,40	-	0,44	1,53

Figura 82. Recipiente revestido por microcristais de nitrato de sódio treze dias após o término do período de duas semanas de observação, sem a proteção da gaze.

Figura 83. Taxas de evaporação do nitrato de sódio e da água destilada.

Após o término do período programado a solução permaneceu no recipiente por mais treze (13) dias sem a proteção da gaze e sem critério de obtenção de dados, com o objetivo de observar a possibilidade de crescimento de cristais (figura 82). Após três dias, o corpo de fundo não dissolve e micros cristais cresceram na parede interna do recipiente (figura 84 (a)). Estes cristais se desenvolveram, mas não com o tamanho suficiente para serem recolhidos e utilizados em outros procedimentos.

Com o corpo de fundo ainda presente, os micros cristais dendríticos revestem todo o recipiente, tanto interna quanto externamente após o período de treze dias a mais que as duas semanas previstas (figura 84 (b), (c) e (d)).

Figura 84. (a) Microcristais nas paredes do recipiente, três dias após o término do período de observação; (b) Detalhe de microcristais; (c) e (d) Revestimento completo pelo crescimento dendrítico de microcristais e nitrato de sódio.

Este sal não produziu cristais idiomórficos para ilustrar o sistema cristalino trigonal ao qual pertence (figura 85).

Figura 85. Sistema trigonal ou romboédrico. Fonte: Neves et al (2011).

Apesar de ser um sal atóxico, característica que o classifica bem no contexto de utilização didática, ele não é recomendável para experimentos didáticos de cristalização por não produzir cristais idiomórficos suficientemente grandes.

5.10 – Sulfato de magnésio hepta-hidratado

O sulfato de magnésio hepta-hidratado, de nome comum sal de Epsom, é um composto químico que contém magnésio, e cuja fórmula é $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Em suas ocorrências naturais, este composto corresponde ao mineral epsomita. O sulfato de magnésio anidro (MgSO_4) é usado na indústria como agente secante. É um sal atóxico muito utilizado como medicamento e comercializado livremente em farmácias com o nome comercial de sal amargo, recomendado para cuidados no aparelho digestivo, não oferecendo, portanto, nenhum risco à saúde.

Figura 86. Curva de solubilidade do sulfato de magnésio hepta-hidratado. Fonte: IUPAC (2012)

Tabela 31. – Características do sulfato de magnésio hepta-hidratado. Fonte: IUPAC (2012)

Nome IUPAC	Sulfato de magnésio heptahidratado
Outros nomes	Sal de Epsom
Identificadores	
Número CAS (Chemical Abstracts Service)	7487-88-9
Propriedades	
Fórmula Química	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Massa Molar	246,47 g/mol ⁻¹
Aparência	Sólido cristalino branco
Densidade	1,68 g/cm ³
Ponto de fusão	150°C
Solubilidade em água	33,7 g/100 ml (20°C)
Estrutura	
Estrutura cristalina	Monoclínico

Não foram obtidos cristais idiomórficos no período de duas semanas de observação, em nenhum dos três tipos de experimentos com este sal (tabela 32). A taxa de evaporação de água destilada é 22 % maior que a média das taxas de evaporação das soluções preparadas com sulfato de magnésio hepta-hidratado (figura 87).

Apenas para análise do comportamento do sal quanto à produção de cristais, foi preparado um experimento em um recipiente do tipo pirex de 70 cm² de área de evaporação, com 168,5 g de sulfato de magnésio hepta-hidratado em 500 ml de água destilada a temperatura ambiente sem proteção de gaze ou previsão de tempo para início e término de observação. Quando toda a solução evaporou obteve-se no fundo do recipiente uma camada de cristais compacta e aderente, impossibilitando a retirada de qualquer cristal para dar prosseguimento aos experimentos de crescimento cristalino (figura 88).

Tabela 32. Dados de evaporação de solução de sulfato de magnésio hepta-hidratado (área de evaporação 38,46 cm²): A – em repouso com suporte, B – em repouso I, C – em repouso II.

Tempo (dias)	T (°C)	A		B		C		H ₂ O Destilada
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Taxa * (g/dia)
0	23	137,24	-	137,70	-	137,57	-	-
2	26	133,88	1,68	134,36	1,67	134,31	1,63	1,97
4	24	131,86	1,35	132,42	1,32	132,21	1,34	1,85
6	23	129,99	1,21	130,62	1,18	130,19	1,23	1,52
8	24	127,90	1,17	128,89	1,10	128,26	1,16	1,49
10	22	126,40	1,08	127,31	1,04	126,97	1,06	1,37
12	21	125,08	1,01	126,09	0,97	125,85	0,98	1,27
14	23	122,71	1,04	123,65	1,00	123,48	1,01	1,25
Média		-	1,20	-	1,18	-	1,20	1,53

Figura 87. Taxas de evaporação do sulfato de magnésio hepta-hidratado e da água destilada.

Figura 88. Camada de cristais acicularesde sulfato de magnésio hepta-hidratado formada no fundo do recipiente.

Na preparação das soluções para experimentos em repouso e com suporte o sal foi totalmente dissolvido não deixando corpo de fundo (figura 89 (a) e (b)). Dezenove dias após o término do experimento em repouso com suporte, sem a proteção da gaze ou qualquer outro tipo de procedimento, uma fina camada de cristais revestiu a superfície da solução, aprisionando até pequena quantidade de ar (figura 89 (c)). Não se obteve nenhum cristal idiomórfico, apenas esta fina camada. Em outros experimentos, também dezenove dias após as duas semanas previstas pra observação, alguns pequenos cristais se formaram no fundo do recipiente (figura 89 (d)). Sem que fossem retirados estes cristais foram deixados em repouso por mais dez dias, quando se observou um crescimento de um agregado cristalino, enquanto micro cristais revestiam as paredes do recipiente (figura 89 (e) e (f)).

Figura 89. (a) Solução homogênea de sulfato de magnésio hepta-hidratado; (b) Experimento em repouso com suporte, sem corpo de fundo; (c) Fina camada de sulfato de magnésio cristalizado na superfície da solução; (d) Pequenos cristais formados dezoenove dias depois; (e) Cristais crescidos no fundo do recipiente; (f) Revestimento de micro cristais de sulfato de magnésio hepta hidratado.

Os cristais monoclínicos apresentam constantes paramétricas diferentes entre si ($a \neq b \neq c$); quanto às constantes angulares, duas são ortogonais e diferentes de uma terceira ($\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$). Têm como forma fundamental o paralelepípedo monoclínico (figura 90), da qual deriva uma série de formas (prisma, doma, pinacóide e esfenóide).

Figura 90. Sistema monoclínico. Fonte: Neves et al (2011).

Apesar de ser um sal atóxico, e comercializado em farmácias este cristal não é recomendado para experimentos didáticos de cristalização, se o experimento for limitado para duas semanas de observação. É certo que esta solução produz cristais idiomórficos, mas se observado por um período superior a quatro semanas, como ficou comprovado.

5.11 – Sulfato de níquel hexa-hidratado

O sulfato de níquel hexa-hidratado, ou apenas sulfato de níquel (II), é um sal de fórmula $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, solúvel em água de cor azul e fonte comum do íon Ni^{+2} utilizado no processo conhecido como galvanoplastia.

Na classificação do diagrama de Hommel, este sal oferece alto risco à saúde, pois uma breve exposição pode causar lesões temporárias ou residuais graves. Sua classificação é três no quesito riscos à saúde, numa escala de 0 a 4.

Ainda de acordo com a MSDS (em inglês: Material Safety Data Sheets), este sal é prejudicial se tragado ou inalado, causa irritação na pele, olhos e trato respiratório, podendo causar reação alérgica ou respiratória. Oferece risco de câncer, dependendo da duração e do nível de exposição.

Diante de todas estas informações, é importante citar que os experimentos foram preparados com a utilização de luvas, avental e mascaras de proteção evitando qualquer tipo de contato ou inalação. Por ser então classificado como de alto risco à saúde, independente de se produzir cristais idiomórficos ou não, este sal não é recomendável para utilização em experimentos didáticos de cristalização.

Figura 91. Curva de solubilidade do sulfato de níquel hexa-hidratado. Fonte: IUPAC (2012)

Tabela 33. – Características do Sulfato de níquel hexa-hidratado. Fonte: IUPAC (2012)

Nome IUPAC	Sulfato de níquel hexa-hidratado
Outros nomes	Sulfato de níquel (II)
Identificadores	
Número CAS (Chemical Abstracts Service)	7786-81-4
Propriedades	
Fórmula Química	NiSO ₄ .6H ₂ O
Massa Molar	262,85 g/mol ⁻¹
Aparência	Cristais verdes azulados
Densidade	2,07 g/cm ³
Ponto de fusão	53°C
Ponto de ebulição	100°C
Solubilidade em água	44,4 g/100ml (20°C)
Solubilidade	Muito solúvel em etanol e amoníaco
Estrutura	
Estrutura cristalina	Tetragonal

Não se obteve nenhum cristal idiomórfico nas duas semanas de observação em nenhum dos experimentos. Quanto à taxa de evaporação, constatou-se que a água evaporou 39 % a mais que a média da solução nas mesmas condições ambientais (tabela 34).

Tabela 34. Dados de evaporação de solução de sulfato de níquel hexa-hidratado (área de evaporação 38,46 cm²):

A – Em repouso com suporte, B – Em repouso I, C – Em repouso II.

Tempo (dias)	T (°C)	A		B		C		H ₂ O Destilada
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Taxa * (g/dia)
0	25	149,17	-	149,86	-	148,99	-	-
2	25	145,84	1,66	146,60	1,63	145,64	1,68	2,07
4	25	143,95	1,31	144,39	1,37	143,58	1,35	2,37
6	24	142,10	1,18	142,52	1,22	141,52	1,25	2,18
8	22	140,20	1,12	140,24	1,20	139,68	1,16	1,93
10	21	138,79	1,04	138,84	1,10	138,31	1,07	1,78
12	26	137,58	0,97	137,50	1,03	136,98	1,00	1,77
14	26	135,48	0,98	135,43	1,03	134,70	1,02	1,73
Média		-	1,18	-	1,23	-	1,22	1,98

Neste gráfico da figura 92 observa-se um pico de evaporação na segunda medida, e o retorno normal acompanhando o mesmo desempenho das soluções.

Figura 92. Taxas de evaporação dos experimentos de sulfato de níquel hepta hidratado em repouso e da água destilada.

Crescimento cristalino em repouso

Foi realizado um experimento para análise do crescimento cristalino com o mesmo período de duas semanas de observação, mas sem os mesmos critérios de preparação.

Uma semente foi implantada em uma solução para observação do crescimento cristalino, sem a proteção da gaze nas mesmas condições ambientais. Os dados na tabela e no gráfico indicam claramente que a solução tem uma maior taxa de evaporação que a água destilada (tabela 35).

Tabela 35. Dados de evaporação de solução de sulfato de níquel hexa-hidratado (área de evaporação 38,46 cm²):

D – Crescimento cristalino em repouso.

Tempo (dias)	T (°C)	D		H ₂ O Destilada	
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa * (g/dia)
0	25	275,66	-	100,15	-
2	25	271,29	2,19	96,01	2,07
4	25	265,68	2,50	90,66	2,37
6	24	258,94	2,79	87,05	2,18
8	22	252,83	2,85	84,68	1,93
10	21	249,85	2,58	82,31	1,78
12	26	247,99	2,31	78,97	1,77
14	26	245,90	2,13	75,91	1,73
Média		-	2,48		1,98

Figura 93. Taxas de evaporação do experimento de crescimento cristalino do sulfato de níquel hepta hidratado e da água destilada.

A solução utilizada não foi inicialmente preparada e sim obtida através de soluções de outros experimentos realizados anteriormente, e colocadas num mesmo recipiente. A semente também não foi produzida pelo mesmo experimento e sim escolhida entre as muitas obtidas anteriormente e recolhidas para este fim (figura 94 (a) e (b)).

O primeiro desafio foi esperar que a semente não se dissolvesse, acontecimento comum entre os muitos experimentos preparados com este tipo de procedimento.

Geralmente as sementes produzidas e colocadas na mesma solução de origem não se dissolvem e mantêm o crescimento normal, enquanto que sementes produzidas em outros experimentos muitas vezes não se comportam da mesma maneira quando inseridas em outras soluções, dissolvendo-se. Neste caso a semente não se dissolveu e o experimento prosseguiu sem problemas.

Na segunda medida, dois dias após o início do experimento a semente já pesava 125 % a mais do que seu peso inicial, já envolvendo a linha que a sustentava (figura 94 (c) e (d)).

Na terceira medida observou-se o crescimento de microcristais nas paredes do recipiente, e a formação de uma camada que avança em direção ao centro do recipiente, com a tendência de encobrir a solução. A semente na terceira medida já pesava 232 % a mais que o seu peso inicial (figura 94 (e) e (f)).

Figura 94. (a) A semente escolhida $m=0,72g$; (b) O preparo para o início do experimento; (c) Segunda medida do cristal; (d) Detalhe do envolvimento da linha pela semente; (e) Micro cristais nas paredes do recipiente; (f) Terceira medida, com 232 % a mais do seu peso inicial.

A semente foi seca delicadamente com papel toalha antes de ser pesada. Nesta medida, a quarta num total de oito, a semente já pesava 688 % a mais do seu peso inicial (figura 95 (a)). A partir desta medida a semente cresceu 1.318 %, chegando ao seu maior tamanho em peso com 10,21 g (figura 95 (b), (c) e (d)).

Alguns cristais idomórficos cresceram na linha que sustenta a semente. Para medir o peso da semente principal (maior), estes pequenos cristais eram retirados delicadamente por dissolução com água destilada (figura 95 (e)).

O crescimento de micro cristais não continuou, estacionando em parte da parede interna do recipiente não chegando até a borda (figura 95 (f)).

Figura 95. (a) Secagem da semente para medidas; (b), (c) e (d) Chegada a 10,21 g em peso, sua medida maior; (e) Crescimento cristalino na linha de sustentação; (f) Parada de crescimento cristalino nas paredes do recipiente.

Na sétima medida a semente perdeu 13 % do seu peso em gramas, e na oitava e última 53 %. Observa-se que na quinta medida (figura 96 (a)), as faces estão lisas e bem formadas. Já na figura 96 (b) o detalhe mostra as ranhuras resultantes da perda de massa por dissolução. Este decréscimo em massa da semente cristalina está representado na figura 97, onde se observa bem o declínio repentino da massa cristalina.

Figura 96. (a) Sétima medida, perda de 13 % em massa; (b) Perda das características iniciais de formação.

Tabela 36. Medidas da semente e do volume da solução do experimento de crescimento cristalino em repouso.

Medidas (dias).	Solução (ml)	Semente (g)
0	275,66	0,72
2	271,29	1,62
4	265,68	2,39
6	258,94	5,67
8	252,83	9,51
10	249,85	10,21
12	247,99	8,85
14	245,90	4,14
Δ	29,76	3,42

Figura 97. Crescimento cristalino da semente gerada pelo experimento de crescimento cristalino em repouso.

Figura 98. Taxa de crescimento do sulfato de níquel em repouso.

Os cristais tetragonais apresentam duas constantes paramétricas idênticas entre si e uma diferente ($a=b \neq c$) e constantes angulares iguais ao ângulo reto ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). (Apresentam como forma fundamental o prisma reto de base quadrada (figura 99), da qual deriva uma série de formas, escalenoedro, trapezoedro, pirâmide, pédion e biesfenoide). Este sal produz cristais típicos desse sistema cristalino, como pode ser observado na figura 100.

Figura 99. Prisma tetragonal de base quadrada. Fonte Neves et al (2011)

Figura 100. Prisma e pirâmide tetragonal.

Além de não produzir cristais idiomórficos no período programado, este sal não é recomendável para experimentos didáticos de cristalização, principalmente por ser tóxico, de acordo com o diagrama de MSDS (em inglês: Material Safety Data Sheets). Todos os experimentos foram feitos em um laboratório apropriado e com todos os cuidados para não se ter qualquer tipo de contato ou ser inalado. OBS: o fato de não obtermos cristais bonitos em duas semanas não é grave, porque este prazo foi estipulado de modo totalmente arbitrário, não havendo nenhum motivo para usarmos duas semanas de prazo.

5.12 – Sulfato de Alumínio e Potássio

O sal sulfato de alumínio e potássio ou alumen de potássio: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ é incolor, inodoro e atóxico. Seu sistema cristalino é cúbico e através de solução aquosa saturada fornece cristais cubo – octaédricos idiomórficos. De acordo com a curva de solubilidade representada na figura 101, pode-se dissolver 12,0 g de sal em 100 ml de água destilada a 20°C. O objetivo deste trabalho foi investigar as possibilidades de nucleação e precipitação do alumen de potássio ao longo de um intervalo de duas semanas, a uma temperatura ambiente, com vista a estabelecer se este sal é recomendado para experimentos didáticos de cristalização.

Figura 101. Curva de solubilidade do sulfato de alumínio e potássio, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. fonte: IUPAC (2012).

Tabela 37. Características do Sulfato de alumínio e potássio dodeca-hidratado. Fonte: IUPAC (2012)

Nome IUPAC	Sulfato de alumínio e potássio
Outros nomes	Alumen de potássio
Identificadores	
Número CAS (Chemical Abstracts Service)	7784-24-9
Propriedades	
Fórmula Química	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Massa Molar	258,21 g/mol ⁻¹
Aparência	Pó branco cristalino
Densidade	1,76 g/cm ³
Ponto de fusão	92-93°C
Ponto de ebulição	200°C
Solubilidade em água	12,0 g/100ml (20°C)
Solubilidade	Insolúvel em acetona
Estrutura	
Estrutura cristalina	Cúbico

A média da taxa de evaporação foi praticamente a mesma, como pode ser observadas na tabela 38 colunas A, B, C e H₂O destilada, de onde se concluiu que o sal nos experimentos em repouso não interferiu significativamente na taxa de evaporação. O experimento de crescimento cristalino com agitação apresentou o dobro de evaporação (tabela 39, coluna D) comparado a média das outras taxas (figura 102).

Tabela 38. Dados de evaporação de solução de sulfato de alumínio e potássio (área de evaporação 38,46 cm²): A – Em repouso com suporte, B – Em repouso I, C – Em repouso II.

Tempo (dias)	T (°C)	A		B		C		H ₂ O Destilada
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Taxa * (g/dia)
0	25	112,64	-	112,30	-	112,46	-	-
2	25	109,98	1,33	109,11	1,60	109,57	1,45	2,43
4	25	106,44	1,55	105,60	1,68	106,72	1,44	2,28
6	24	103,14	1,58	102,46	1,64	103,50	1,49	2,28
8	25	100,07	1,57	99,43	1,61	100,53	1,49	2,10
10	25	97,46	1,52	96,75	1,56	96,49	1,60	1,89
12	26	94,47	1,51	94,08	1,52	94,34	1,51	1,83
14	26	92,50	1,44	92,23	1,43	92,09	1,46	1,93
Média		-	1,50	-	1,58	-	1,49	1,53

Tabela 39. Dados de evaporação do experimento de crescimento cristalino com agitação de sulfato de níquel hexa-hidratado (área de evaporação 38,46 cm²): D – Crescimento cristalino com agitação.

Tempo (dias)	T (°C)	D		H ₂ O Destilada
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (ml/dia)	Taxa * (g/dia)
0	25	129,63	-	-
2	25	115,75	6,87	1,97
4	25	108,88	5,19	1,85
6	24	100,43	4,87	1,52
8	22	92,19	4,68	1,49
10	21	84,92	4,47	1,37
12	26	75,65	4,50	1,27
14	26	67,21	4,46	1,25
Média		-	5,00	1,53

Figura 102. Taxas de evaporação dos experimentos em repouso e da água destilada.

Tanto o experimento em repouso quanto em repouso com suporte não produziram sementes no período de duas semanas previstos.

O crescimento de uma semente cristalina (figura 105) só foi possível no experimento com agitação. De acordo com os dados da tabela 40, observou-se um crescimento constante, atingindo uma média de 0,22 g/dia (figura 103 e 104).

Tabela 40. Medidas da semente e do volume da solução do experimento de crescimento cristalino com agitação.

Medidas (dias)	Solução (ml)	(g)
0	129,63	0,58
2	115,75	1,07
4	108,88	1,27
6	100,43	1,80
8	92,19	2,32
10	84,92	2,87
12	75,65	3,50
14	67,21	3,83
Δ	62,42	3,25

Figura 103. Taxa de crescimento cristalino da semente gerada no experimento 12.8 (Agitação).

Figura 104. Gráfico do crescimento cristalino do sulfato de alumínio e potássio em experimento com agitação.

Crescimento cristalino com agitação

Foi escolhida uma semente de sulfato de alumínio e potássio de massa igual a 0,67g, obtida em outro experimento, e inserida na solução (Tabela 39, coluna D) para que fosse observado o crescimento cristalino com agitação. Entre o béquer e o aparelho de agitação mecânica foi colocada uma placa de isopor com espessura de 4 cm, para que o temperatura não interferisse na solução.

Vinte e quatro horas depois, a semente, com o agitador mecânico ligado, se desprende da linha na qual estava presa e caiu no fundo do recipiente se dissolvendo. O experimento não foi abortado, apenas o agitador mecânico foi desligado. A solução ficou então em repouso por nove dias, fazendo com que outro cristal crescesse no fundo do recipiente, recolhido e preso à linha para dar prosseguimento ao experimento (figura 105).

Figura 105. Fotos do experimento de crescimento cristalino com agitação do sulfato de alumínio e potássio. (a) Crescimento de sementes no fundo do recipiente. (b), (c) e (d) Semente escolhida, medida e presa à linha de sustentação; (e) e (f) Semente inserida na solução.

Esta semente foi retirada da solução, pesada (Tabela 40) e pendurada por uma linha na própria solução (figura 105 (e), (f)). Com o agitador ligado, as medidas de crescimento cristalino e da taxa de evaporação da solução foram feitas no período de duas semanas de 48 em 48 horas, como já foi descrito.

A semente recolhida da solução e presa pela linha não se dissolveu, mesmo com o agitador mecânico ligado. No período de observação surgiu pequena quantidade de corpo de fundo (figura 106 (e)). Observou-se também a ocorrência de um pequeno crescimento cristalino na linha que sustentava a semente (figura 106 (a)).

Figura 106. (a) Crescimento cristalino na linha que suporta o cristal. (b) Presença de corpo de fundo. (c) Cristal retirado para medidas. (d) Observação da linha que suporta o cristal, evidência de crescimento cristalino. (e) Cristal de corpo de fundo. (f) Produto final após 2 semanas de observação e medidas.

Após a segunda medida, quando a taxa de crescimento foi a mais baixa, o cristal continuou seu crescimento a uma taxa média de 0,22 g/dia (Figura 103). Ao final das duas semanas previstas o cristal e a solução foram recolhidos (figura 106 (f)).

Por produzir cristais idiomórficos, este sal foi classificado como bom para ser utilizado em experimentos didáticos de cristalização. O curto espaço de tempo para obtenção dos cristais e o fato de ser atóxico, são aspectos muito favoráveis para esta classificação.

Figura 107. (a) Apresentação de face perfeita do cristal. (b).Apresentação de um cubo-octaedro. (c) Cristal geminado com face perfeita. (d) Octaedros sobre postos. Exp. 12.8 (Agitação).

Através da figura 107 pode-se notar que o cristal formado pelo sulfato de alumínio de potássio pertence ao sistema cúbico ou isométrico, pois se trata de um cubo-octaedro regular de oito faces representado na figura 107 (c). Nesta foto quatro das oito faces estão bem representadas.

Os cristais isométricos apresentam igualdade em suas constantes paramétricas ($a=b=c$) e angulares ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). Tem como forma fundamental o cubo figura 108, da qual deriva uma série de formas, entre elas o cubo - octaedro.

Figura 108. Cubo-octaedro. Fonte: Neves et al (2011).

A figura 107 (c) representa a face (111) do octaedro representado na figura 109.

Figura 109. Octaedro com respectivos índices de Miller e eixos cristalográficos. Fonte: Klein e Dutrow (2007),

No caso do octaedro regular (figura 109), o plano que intercepta os três eixos nos vértices da célula ($a=b=c$) terá os índices (111), representado também na figura 111.

Na figura 110, pode-se notar os sucessivos estágios de crescimento num cristal imaginário de duas dimensões. O crescimento mais rápido de um cristal em uma dada direção pode causar o desaparecimento de algumas faces, como no caso da face y indicada na figura 110. A taxa de crescimento é indicada pelas setas (vetores) normais às faces do cristal. Como o crescimento é mais rápido na direção normal à face y , esta tende a desaparecer.

Figura 110. Sucessivos estágios de crescimento de um cristal imaginário de duas dimensões. Fonte: (Holden e Morrison (1982).

Figura 111. Representação da forma cristalina. A face em destaque pode ser classificada como a face de índice de Miller (111) forma {111}.

As soluções foram preparadas e observadas em temperatura ambiente (variando entre 20 e 25°C) e classificadas em três experimentos como sementeiras e três experimentos como crescimento cristalino, caso ocorresse o surgimento de sementes. Neste experimento os quatro métodos foram observados por duas semanas (tabelas 39 e 40), e apenas com o método da sementeira para cristalização com agitação se conseguiu chegar ao objetivo de obter a semente cristalina (figura 105), talvez porque a taxa de evaporação foi mais alta.

No caso dos experimentos em repouso, e em repouso com suporte, observou-se que duas semanas não foram suficientes para evaporar o solvente e atingir o grau de concentração de sal necessária para obtenção de um cristal.

5.13 – Ferrocianeto de potássio

O ferrocianeto de potássio é um sal neutro, caracterizado pela neutralização total de um ácido ou de uma base, sendo, portanto isento de íons H^+ e OH^- . Sua fórmula é $(K_4[Fe(CN)_6].3H_2O)$ e apresenta propriedades tóxicas de baixo grau, de acordo com o diagrama de Hommel (tabela 41). O número 1 no losango azul indica que a exposição pode causar irritação, mas apenas danos residuais leves. Ferrocianeto de potássio pode ser cristalizado a partir de uma solução supersaturada, formando o chamado "Prussiato vermelho".

Figura 112. Curva de solubilidade do ferrocianeto de potássio ($K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$) . Fonte: IUPAC (2012)

Tabela 41. Características do ferrocianeto de potássio. Fonte: IUPAC (2012)

Nome IUPAC	Hexacianoferrato (II) de potássio
Outros nomes	Ferrocianeto de tetrapotássio, tri-hidratado
Identificadores	
Número CAS (Chemical Abstracts Service)	14459-95-1
Propriedades	
Fórmula Química	$(K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O)$
Massa Molar	422,38 g/mol ⁻¹
Aparência	Grãos cristalinos amarelos brilhantes
Densidade	1,85 g/cm ³
Ponto de fusão	69 - 71°C
Solubilidade em água	28,2 g/100ml (20°C)
Solubilidade	Insolúvel em etanol e éter.
Estrutura	
Estrutura cristalina	Monoclínico
Farmacologia – Riscos associados	
NFPA 704 (National Fire Protection Association)*

Comparada às taxas de evaporação das soluções, a taxa da água destilada foi em média 6,5 % maior, mantendo praticamente o mesmo comportamento durante o tempo programado de duas semanas (figura 113).

Neste período foram realizadas apenas as medidas das taxas de evaporação, pois nenhum experimento produziu cristais idiomórficos com tamanho suficientemente grande para dar prosseguimento aos experimentos para observação do crescimento cristalino (tabela 42).

Em outros experimentos sem o cuidado da proteção da gaze e sem o critério de medidas de 48 em 48 horas, realizados apenas para analisar o comportamento do sal em solução, alguns cristais dendríticos cresceram nas paredes do recipiente.

Tabela 42. Dados dos experimentos em repouso de evaporação de solução de ferrocianeto de potássio (área de evaporação 38,46 cm²): A – sementeira em repouso, B – em repouso I, C – em repouso II.

Tempo (dias)	T (°C)	A		B		C		H ₂ O Destilada
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Taxa * (g/dia)
0	22	131,02	-	131,61	-	131,31	-	-
2	25	126,69	2,17	126,61	2,50	126,68	2,32	2,43
4	24	123,07	1,99	122,71	2,23	122,70	2,15	2,28
6	23	119,02	2,00	118,62	2,17	118,91	2,07	2,28
8	24	116,19	1,85	115,57	2,01	115,92	1,92	2,10
10	22	114,27	1,68	113,46	1,82	113,78	1,75	1,89
12	21	111,13	1,66	109,86	1,81	110,19	1,76	1,83
14	22	106,23	1,77	104,67	1,92	105,06	1,88	1,93
Média		-	1,87		2,06	-	1,98	2,10

Figura 113. Gráfico comparativo da taxa de evaporação do ferrocianeto de potássio e da água destilada.

A solução foi preparada de acordo com a curva de solubilidade do ferrocianeto de potássio (figura 112), à temperatura ambiente, aproximadamente 20°C, sem proteção de gaze e sem as duas semanas previstas para observação. Foram preparadas três soluções para experimentos em repouso com suporte, em repouso I e em repouso II, que duraram 21 dias. Para o experimento em repouso foi introduzido na solução um fragmento de feldspato. Doze dias depois se observou o crescimento de cristais dendríticos nas paredes do recipiente, e nenhum cristal no suporte (figura 114 (a)). Nove dias após esta medida, o suporte de feldspato foi removido com micro-cristais crescidos em sua superfície superior (figura 114 (b)). Os cristais formados são pequenos, chegando a ser milimétricos.

No experimento em repouso I, o sal também não foi completamente dissolvido, deixando um corpo de fundo que persistiu até o final do experimento (figura 114 (c)). Vinte e um dias depois, os cristais dendríticos das paredes do recipiente quase atingiram a borda superior do recipiente (figura 114 (d)). Estes cristais demonstraram ser muito frágeis, impedindo qualquer possibilidade de recolhimento para utilização com semente em experimento de crescimento cristalino.

Detalhes dos cristais dendríticos crescidos nas paredes internas do recipiente do experimento em repouso II (figura 114 (e) e (f)).

Figura 114. (a) Experimento em repouso com suporte, 12 dias depois; (b) Cristais na superfície do suporte, 21 dias depois final; (c) Solução com corpo de fundo; (d) Cristais nas paredes internas do recipiente; (e) e (f) Detalhes dos cristais dendríticos nas paredes do recipiente.

Os experimentos não produziram cristais idiomórficos, mas pertencem ao sistema monoclinico. Este sistema apresenta constantes paramétricas diferentes entre si ($a \neq b \neq c$); quanto às constantes angulares, duas são iguais entre si e diferentes de uma terceira ($\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$) como pode ser observado na figura 115.

Figura 115. Sistema monoclinico. Fonte: Neves et al (2011).

Apesar de ser um sal apenas levemente tóxico, de acordo com o diagrama de Hommel (tabela 41), este não é recomendável para utilização em experimentos didáticos de cristalização, por não produzir cristais idiomórficos com nenhum período de observação.

5.14 – Clorato de sódio

Clorato de sódio NaClO_3 é um agente oxidante. Ele é principalmente usado para produzir dióxido de cloro para branqueamento de polpa de celulose, mas também como herbicida e para preparar outros cloratos.

Quando puro, é um pó cristalino branco facilmente solúvel em água. É higroscópico. Decompõe-se acima dos 250°C liberando oxigênio e deixando como resíduo cloreto de sódio. É sintetizado por eletrólise de solução cloreto de sódio quente em um tanque de eletrodo agitado. Também pode ser sintetizado pela reação de gás cloro em uma solução de hidróxido de sódio quente. É então purificado por cristalização.

De acordo com o diagrama de Hommel (tabela 42) este sal representa baixo risco à saúde, sua exposição pode causar irritação e apenas danos residuais leves. Quanto à reatividade sofre alteração química violenta sob temperaturas e pressões elevadas, o que não é o caso destes experimentos pois são tratados em condições ambientais.

Figura 116. Curva de solubilidade do clorato de sódio NaClO_3 . Fonte: IUPAC (2012)

Tabela 43. Características do clorato de sódio. Fonte: IUPAC (2012)

Nome IUPAC	Clorato de sódio
Outros nomes	Clorato de sódio V
Identificadores	
Número CAS (Chemical Abstracts Service)	7775-09-9
Propriedades	
Fórmula Química	NaClO_3
Massa Molar	$106,44 \text{ g/mol}^{-1}$
Aparência	Sólido branco cristalino
Densidade	$2,49 \text{ g/cm}^3$
Ponto de fusão	248°C
Solubilidade em água	$95,9 \text{ g/100ml (20}^\circ\text{C)}$
Estrutura	
Estrutura cristalina	-
Farmacologia – Riscos associados	
NFPA 704 (National Fire Protection Association)*

Os experimentos não produziram nenhum tipo de cristal, nas duas semanas de observação, sendo efetuadas apenas as medidas das taxas de evaporação (tabela 44).

As taxas de evaporação foram diferentes para cada tipo de experimento de acordo com as colunas A, B e C da tabela 44, apresentando ao final uma média de 0,91 ml/dia. A taxa de evaporação da água destilada nas mesmas condições foi maior em 57% (figura 117).

Tabela 44. Dados de evaporação do clorato de sódio (área de evaporação 38,46 cm²): A – sementeira em repouso, B – em repouso I, C – em repouso II.

Tempo (dias)	T (°C)	A		B		C		H ₂ O Destilada
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Taxa * (g/dia)
0	25	205,78	-	205,93	-	206,03	-	-
2	26	204,24	0,77	202,49	1,72	203,20	1,42	2,43
4	26	202,49	0,82	200,30	1,41	201,40	1,16	2,28
6	25	201,08	0,78	198,40	1,26	200,15	0,98	2,28
8	23	200,42	0,67	197,51	1,05	199,42	0,83	2,10
10	20	200,21	0,56	197,18	0,88	197,37	0,87	1,89
12	23	199,40	0,53	196,35	0,80	198,69	0,61	1,83
14	26	198,06	0,55	195,00	0,78	196,05	0,71	1,93
Média		-	0,67		1,13	-	0,94	2,10

Figura 117. Gráfico comparativo da taxa de evaporação do clorato de sódio e da água destilada.

Para o experimento em repouso com suporte, foi escolhido um fragmento do mineral feldspato. No momento inicial de preparo não se conseguiu dissolver todo o sal, ficando como corpo de fundo na solução dos três experimentos (figura 118 (a), (c) e (e)). Onze dias depois na sexta medida, o sal estava completamente dissolvido, tornando as soluções homogêneas (figura 118 (b), (d) e (f)). A partir desta medida até o final, nenhum cristal se desenvolveu na solução.

Figura 118. (a) Experimento em repouso com suporte logo após o preparo; (b), (d) e (f) Solução homogênea; (c) e (d) Solução com corpo de fundo.

Apesar de ser apenas levemente tóxico, de acordo com o diagrama de Hommel (tabela 43), este sal não é recomendável para utilização em experimentos didáticos de cristalização, por não produzir cristais idiomórficos durante as duas semanas de observação. O fato de ser também higroscópico, absorvendo a umidade do ar, o exclui de qualquer possibilidade de utilização para este fim. Este detalhe pode explicar o comportamento diferenciado para cada tipo de solução (figura 117). A umidade do ar durante as duas semanas de observação pode ter interferido na taxa de evaporação, causando este comportamento observado.

5.15 – Cloreto de potássio

O cloreto de potássio (KCl) é um sal metal haleto formado pelo íon cloreto e o íon potássio. Seu uso é amplamente difundido no meio médico, como repositor do potássio no organismo. Também usado na culinária com o cloreto de sódio é vendido comercialmente como sal light, com baixo teor de sódio.

Este sal não oferece risco à saúde pois pode ser utilizado na culinária e apenas o seu excesso pode causar danos residuais leves, de acordo com o diagrama de Hommel (tabela 45).

Figura 119. Curva de solubilidade do cloreto de potássio (KCl). Fonte: IUPAC (2012)

Tabela 45. Características do cloreto de potássio. Fonte: IUPAC (2012)

Nome IUPAC	Cloreto de potássio
Outros nomes	Silvita
Identificadores	
Número CAS (Chemical Abstracts Service)	7447-40-7
Propriedades	
Fórmula Química	KCl
Massa Molar	74,55 g/mol ⁻¹
Aparência	Sólido branco cristalino
Densidade	1,98 g/cm ³
Ponto de fusão	773°C
Solubilidade em água	34,2 g/100ml (20°C)
Solubilidade	Solúvel em éter, glicerol, álcalis, e pouco solúvel em álcool.
Estrutura	
Estrutura cristalina	Cúbico
Farmacologia – Riscos associados	
NFPA 704 (National Fire Protection Association)*

Os experimentos não produziram cristais idiomórficos no período de duas semanas de observação, apenas micro cristais nas paredes do recipiente e na superfície da solução. A taxa de evaporação da água foi 35% maior comparada à média das taxas das soluções (tabela 46).

A teoria de nucleação clássica postula a existência de *clusters* moleculares em soluções supersaturadas. Li e Ogawa, (2000) estudaram as soluções iônica de cloreto de potássio e comprovou a existências destas estruturas através de procedimentos com espalhamento de ,luz.

Nos experimentos com estes sais, não foram produzidos cristais para experimentos didáticos de cristalização, e nem foi utilizado aparelhagem própria para identificação destes clusters, mas como foi comprovado, é certo que clusters moleculares estão presentes nas soluções.

Tabela 46. Dados de evaporação de solução de cloreto de potássio (área de evaporação 38,46 cm²): A – sementeira em repouso, B – em repouso I, C – em repouso II.

Tempo (dias)	T (°C)	A		B		C		H ₂ O Destilada
		Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Massa (g)	Taxa de Evaporação (g/dia)	Taxa * (g/dia)
0	25	138,32	-	138,30	-	138,42	-	-
2	25	135,67	1,33	135,36	1,47	135,44	1,49	2,07
4	25	132,33	1,50	131,66	1,66	132,02	1,60	2,37
6	24	130,20	1,35	129,43	1,48	129,51	1,49	2,18
8	22	129,10	1,15	128,26	1,26	128,38	1,26	1,93
10	21	127,76	1,06	126,98	1,13	127,03	1,14	1,78
12	26	125,81	1,04	124,89	1,12	124,88	1,13	1,77
14	26	123,93	1,03	123,15	1,08	123,11	1,09	1,73
Média		-	1,21		1,31	-	1,31	1,98

Figura 120. Gráfico comparativo da taxa de evaporação do cloreto de potássio e da água destilada.

Na preparação dos experimentos o sal não se dissolveu completamente, formando um corpo de fundo que durou todo o período de duas semanas de observação. Nove dias depois, na quinta medida das oito programadas, constatou-se o crescimento de micro cristais na superfície dos três tipos de experimento (figura 121). Os cristais maiores se depositam no fundo do recipiente, dando início ao crescimento da semente. Este processo não pode ser observado, pois o experimento foi encerrado sem que o corpo de fundo dissolvesse, dificultando a observação do crescimento.

Figura 121. (a), (b), (c) e (d) Micro cristais se desenvolvendo na superfície dos experimentos com o cloreto de potássio.

Os cristais deste sal estão classificados como pertencentes ao sistema cristalino cúbico ou isométrico. Os cristais do sistema isométricos apresentam igualdade em suas constantes paramétricas ($a=b=c$) e angulares ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). Tem como forma fundamental o cubo figura 122, da qual deriva uma série de formas.

Figura 122. Cubo. Fonte: Neves et al (2011).

Apesar de ser atóxico, este sal não é recomendável para ser utilizado em experimentos didáticos de cristalização, pelo período de observação por duas semanas. Se for adotado um tempo maior de observação, este sal poderá produzir os cristais necessários para ser utilizado.

Yamaguchi et al (1998) conseguiram produzir cristais idiomórficos num período de 32 dias, com concentração de 0-1/2000 em fração molar, numa temperatura de 40°C , com utilização de chumbo para reduzir a formação de cristais secundários (corpo de fundo), pH entre 2,0 – 4,0 e com taxa de evaporação variando entre 04, - 1,1 g/dia.

Nos experimentos desta dissertação a temperatura foi ambiente (de 20 a 25°C), não foi utilizada nenhuma substância além do sal, não medimos o pH e a taxa de evaporação atingiu uma média de 1,28 g/dia, fatores que influenciaram no resultado dos experimentos.

6. Experimentos e aplicações didáticas

Nos EUA muitos professores notaram que existiam alunos interessados em cristais. Há muitas razões para os professores encorajarem este interesse. Estudando os cristais os alunos podem realizar experimentos simples e assim ter a sensação de fazer ciência e serem cientistas, podendo assim viver a experiência de assistir algo acontecer com seus próprios experimentos. Cristais são assuntos interessantes para químicos, físicos, geólogos, biólogos e matemáticos. O estudo dos cristais faz parte de todos estes campos e trás a consciência de que a natureza não é separada da química, física, geologia, biologia e matemática (Wood, 1972).

No Brasil os professores não tratam do assunto relacionado aos cristais, enquanto lecionam nas escolas ou faculdades, muitas vezes por não conhecerem para divulgar ou por falta de oportunidade de aprender para ensinar. A proposta deste trabalho é fornecer alguns fundamentos para entender como os cristais se formam e como é fácil trabalhar com os alunos os experimentos relacionados, suprimindo assim esta deficiência.

O estudo dos cristais, como Wood (1972) destacou, traz à luz o conhecimento de diversas disciplinas, tornando este assunto interessante para qualquer aluno de qualquer nível de ensino, ou público leigo, fazendo com que a ciência fique mais perto da sociedade dando oportunidade para qualquer um praticar.

Em seu trabalho, Wood escolheu algumas substâncias para realização de experimentos que tratam de crescimentos cristalinos de maneira simples e didática.

Com o mesmo objetivo esta dissertação foi preparada para identificar dentre os quinze sais estudados quais, através de experimentos com soluções supersaturadas a temperatura ambiente, produzem cristais em um período programado de duas semanas.

Os procedimentos para preparação destas soluções com sais solúveis em água e a obtenção destes cristais contribuem para ilustrar e enriquecer o que é proposto pelos Parâmetros Curriculares Nacionais (PCN) de ensino fundamental e médio e pela grade curricular de alguns cursos de nível superior (tais como os cursos de Bacharelado em Geologia e Licenciatura em Geociências e Educação Ambiental, LIGEIA), e assim auxiliar os professores interessados em enriquecer suas aulas com este assunto interessante.

Como referência de qualidade de ensino, os Parâmetros Curriculares Nacionais (PCN) tem a função de garantir a coerência dos investimentos no sistema educacional brasileiro. Este documento possui uma natureza aberta, configurando uma proposta flexível, deixando para as escolas e os professores a tarefa de decidir como transformar a realidade educacional

estabelecida pelas autoridades governamentais. Não é um modelo curricular homogêneo e nem impositivo, ficando aberto para qualquer proposta pedagógica desde que se respeite a diversidade sociocultural das diferentes regiões do País.

É embasado neste contexto que notamos a possibilidade de se utilizar e/ ou incluir este trabalho de dissertação de mestrado nos programas curriculares, tanto do Ensino Fundamental quanto do Ensino Médio e Superior em alguns cursos, com o objetivo de complementar e incrementar o que é proposto nas escolas e universidades pelos educadores.

PCN Ensino Fundamental

Os PCN para o Ensino Fundamental – 1.^a a 4.^a série têm como objetivo estabelecer uma referência curricular e apoiar a revisão e/ ou elaboração da proposta curricular dos estados ou das escolas integrantes dos sistemas de ensino, e para – 5.^a a 8.^a série o documento estabelece, uma base nacional comum nos currículos e serve de eixo norteador na revisão ou elaboração da proposta curricular das escolas.

Para todo o ensino fundamental os parâmetros curriculares nacionais (PCN) estão divididos em 10 volumes, e apenas o volume 3 - Matemática e o volume 4 - Ciências Naturais são importantes para este estudo, pois são as disciplinas que são exploradas pela dissertação em questão.

O programa de matemática para o ensino fundamental, de acordo com o que é proposto pelos PCN, é dividido em tópicos para cada série, e em todos eles observou-se a possibilidade de utilizar esta atividade pedagógica com o intuito de complementar e ilustrar o que é ensinado nesta disciplina. Os tópicos principais no ensino fundamental são: Espaço e forma, Grandezas e medidas, Tratamento da informação e Números e operações (tabela 47).

Tabela 47. Matemática para o ensino fundamental, (MEC/SEF, 1997b, 1998).

Competências e habilidades a serem desenvolvidas em Matemática no Ensino Fundamental da 1ª à 8ª séries	
Tópico espaço de forma	
PCN	Experimentos de cristalização
- Comparação entre objetos do espaço físico e objetos geométricos (sem o uso obrigatório da nomenclatura).	- A obtenção do cristal, sendo uma figura geométrica, auxiliará neste processo de comparação.
- Reconhecimento de semelhanças e diferenças entre poliedros; percepção de elementos geométricos nas formas da natureza; identificação de figuras geométricas.	- Neste ponto cada sal produzirá um cristal com formas geométricas distintas, facilitando o reconhecimento de diferenças e semelhanças entre os poliedros.
- Observação de formas geométricas presentes em elementos naturais e nos objetos criados pelo homem (neste caso os cristais) e de suas características.	- Nota-se que no período inicial do ensino fundamental, é importante apenas a característica da observação, não sendo necessário detalhar todo o processo de preparação do experimento para obtenção do cristal. Também pode ser sugerido o uso de 2 cristais ou minerais de formas bem definidas (idiomórficos), p.ex: cubo de pirita, octaedro de magnetita; prisma de quartzo.
- Percepção de semelhanças e diferenças entre cubos e quadrados, paralelepípedos e retângulos, pirâmides e triângulos, esferas e círculos.	- Aqui fica clara a possibilidade de distinguir o que é plano do que é tridimensional, através da observação dos cristais obtidos.

Tabela 47. Matemática para o ensino fundamental, (MEC/SEF, 1997b, 1998) (continuação).

Tópico Grandezas e medidas	
PCN	Experimentos de cristalização
- Identificação de unidades de tempo (dia, semana, mês e ano utilização de calendários).	- Para obter o resultado de um experimento é necessário que se respeite o tempo previsto para sua conclusão. No caso deste trabalho duas semanas, são necessárias. Os alunos podem registrar o avanço dos experimentos ao longo do tempo.
- Comparação de grandezas de mesma natureza, por meio de estratégias pessoais e uso de instrumentos de medidas conhecidos – balança, paquímetro, recipientes de vários volumes, etc.	- Para preparar os experimentos é necessário a utilização de balanças para estimar a proporção dos sais, paquímetro para medir o crescimento dos cristais, e recipientes de diversos volumes para acondicionar as soluções.
- Reconhecimento e utilização de unidades de medidas usuais de temperatura, em problemas contextualizados.	- Dois termômetros são utilizados para registrar as variações de temperatura ao longo do tempo.
- Reconhecimento e utilização de unidades usuais de medida como metro, centímetro, quilometro, grama, miligrama, quilograma, litro, mililitro, metro quadrado, alqueire, etc.	- Centímetro para medidas dos cristais, gramas para quantidade de sal e mililitros para quantidade de solvente e solução. São utilizados balanças e recipientes graduados.
Tópico Números e Operações	
- Identificação de quantidade (aspecto cardinal), adição, subtração, multiplicação e divisão.	- Principalmente adição e subtração para o preparo das soluções e cálculos de taxa de evaporação e crescimento cristalino.
- Reconhecimento das características do sistema de numeração decimal.	- Para o tratamento dos dados, já que todo o procedimento de preparação utiliza números decimais
Tópico Tratamento da informação	
- Coleta, organização e descrição dos dados.	- Organização dos resultados em tabelas e gráficos.
- Interpretação e elaboração de listas, tabelas simples, de dupla entrada e gráficos de barra para comunicar a informação obtida.	- De maneira simples os resultados de taxas de cristalização e de evaporação podem ser interpretados.

O ensino de Ciências Naturais deverá então se organizar de forma que, ao final do ensino fundamental, os alunos tenham as seguintes capacidades enriquecidas com a proposta didática deste trabalho de dissertação (tabela 48):

Tabela 488. Ciências Naturais para o ensino fundamental, (MEC/SEF, 1997b).

Competências e habilidades a serem desenvolvidas em Ciências Naturais no Ensino Fundamental	
Capacidades enriquecidas	
PCN	Experimentos de cristalização
- Saber utilizar conceitos científicos básicos, associados à energia, matéria, transformação, espaço, tempo, sistema, equilíbrio e vida.	- Os experimentos são embasados em fórmulas químicas e alguns conceitos científicos como, dissolução, saturação, nucleação e crescimento cristalino por exemplo. A própria forma como a matéria se apresenta na natureza pode ser discutida.
- Saber combinar leituras, observações, experimentações, registros, tec., para coleta, organização, comunicação e discussão de fatos e informações.	- Registros diários durante duas semanas, coleta de dados de evaporação do solvente da solução, descrição dos acontecimentos em relatórios simples e posterior discussão dos dados.
- Valorizar o trabalho em grupo, sendo capaz de ação crítica e cooperativa para a construção coletiva do conhecimento;	- Estes experimentos podem ser executados de maneira individual ou em grupo, suscitando a construção coletiva do conhecimento.

É importante lembrar que a iniciativa de realizar este trabalho junto à grade curricular de ensino fundamental, insere não só assuntos que serão estudados detalhadamente a partir do ensino médio, como a disciplina de química, por exemplo, como também assuntos, que não são nem serão abordados em nenhum nível de ensino fundamental e médio, tais como cristalografia, mineralogia e geologia, e que podem ser introduzidos através desses experimentos de cristalização de maneira ilustrativa e didática.

Ensino Médio

Os PCN para o Ensino Médio têm por objetivo auxiliar os educadores na reflexão sobre a prática diária em sala de aula e servir de apoio ao planejamento de aulas e ao desenvolvimento do currículo da escola. Os documentos são divididos em quatro partes e estão assim apresentados:

Parte I - Bases Legais,

Parte II - Linguagens, Códigos e suas Tecnologias,

Parte III - Ciências da Natureza, Matemática e suas Tecnologias,

Parte IV - Ciências Humanas e suas Tecnologias.

Os experimentos de cristalização tratam de temas relacionados à Matemática, Física (introdutória) e Química, e de acordo com o que foi proposto ele pode ser incluído como atividade pedagógica na parte III, Ciências da Natureza, Matemática e suas Tecnologias.

A preparação dos experimentos desta dissertação de mestrado necessita de conhecimentos relacionados à matemática e química, principalmente, matérias pertencentes à grade curricular do ensino médio.

Com a obtenção de cristais, a matemática pode ser introduzida e estudada através da álgebra e da geometria e estes temas podem ser explorados em todo o ensino médio. Nesta disciplina, os experimentos de cristalização se baseiam em proporções entre substâncias, assim como a evolução dos sistemas ao longo do tempo.

Na química, além do conhecimento de técnicas de laboratório, necessário para preparação dos experimentos, no primeiro ano aborda-se temas relacionados à estrutura atômica, periodicidade química, ligações químicas, e polaridade das moléculas, pontes importantes para se entender e trabalhar com sais solúveis em água.

No segundo ano, este trabalho contribui para estudar, as substâncias e as misturas, equações químicas, funções da química inorgânica, soluções e termoquímica, enquanto que no terceiro e último ano, fica reservado o estudo da química orgânica, assunto não tratado

nesta dissertação. Neste contexto, conclui-se que a aplicação dos experimentos de cristalização se restringe aos dois primeiros anos do ensino médio.

Nas tabelas a seguir (tabelas 47 e 48) são apresentados os principais objetivos formativos, denominados competências e habilidades, que se relacionam com a proposta pedagógica deste trabalho, apontando os esforços formativos das três partes, excluindo a parte I que trata das bases legais. Dessa forma, as competências e habilidades subdivididas em representação e comunicação, investigação e compreensão e contextualização sócio cultural, uniformizam o ensino das disciplinas de química e matemática, relacionada a parte III, Ciências da Natureza, Matemática e suas Tecnologias.

Tabela 4949. Química para o ensino médio, (MEC/SEF, 1997c).

Competências e habilidades a serem desenvolvidas em Química no Ensino Médio	
Representação e comunicação	
PCN	Experimento de cristalização
- Descrever as transformações químicas em linguagens discursivas.	- O experimento apresentado envolve duas substâncias que se misturam, se transformando em uma solução. É necessário descrever esta transformação.
- Compreender os códigos e símbolos próprios da Química atual.	- São utilizados sais, com suas respectivas fórmulas químicas, que são a base para a compreensão da estequiometria.
- Traduzir a linguagem discursiva em linguagem simbólica da Química e vice-versa. Utilizar a representação simbólica das transformações químicas e reconhecer suas modificações ao longo do tempo.	- Os experimentos são preparados em soluções supersaturadas, e colocadas em repouso com o objetivo de se obter cristais. Isto demanda tempo e observação das transformações.
- Traduzir a linguagem discursiva em outras linguagens usadas em Química: gráficos, tabelas, e relações matemáticas.	- Os dados obtidos são tratados em tabelas e gráficos, quando são calculadas médias e taxas de evaporação e crescimento cristalino por dia.
- Identificar fontes de informação e formas de obter informações relevantes para o conhecimento da Química (livro, computador, jornais, manuais, etc.).	- É necessário pesquisar diversas fontes para obter os dados corretos e necessários para realização dos experimentos.

Tabela 4950. Química para o ensino médio, (MEC/SEF, 1997c) (continuação).

Investigação e compreensão	
PCN	Experimento de cristalização
- Compreender e utilizar conceitos químicos dentro de uma visão macroscópica (lógico-empírica).	- A obtenção de cristais através de soluções supersaturadas proporciona esta visão macroscópica sugerida.
- Compreender os fatos químicos dentro de uma visão macroscópica (lógico-formal).	- A dissolução de um sal, a preparação de uma solução, a evaporação do solvente e a obtenção de um cristal, proporciona uma compreensão maior dos fatos químicos envolvidos.
- Compreender dados quantitativos, estimativa e medidas, compreender relações proporcionais presentes na Química (raciocínio proporcional).	- Para a preparação de uma solução é necessário compreender dados quantitativos, já que é necessária uma proporção exata de sal e solvente para obter uma solução e atingir o objetivo.
- Reconhecer tendências e relações a partir de dados experimentais ou outros (classificação, seriação e correspondência em Química).	- Os diferentes sais têm diferentes solubilidades e as soluções têm diferentes taxas de evaporação.
- Selecionar e utilizar ideias e procedimentos científicos (leis, teorias, modelos) para a resolução de problemas qualitativos e quantitativos em Química, identificando e acompanhando as variáveis relevantes.	- Para o entendimento dos experimentos sugeridos nesta dissertação, é necessário pesquisar para conhecer algumas leis, teorias e modelos. Podemos citar a termodinâmica, energia livre, nucleação, e supersaturação.
- Reconhecer ou propor a investigação de um problema relacionado em Química, selecionando procedimentos experimentais pertinentes.	- Da mesma forma como acontece na natureza, um cristal pode ser obtido através da preparação de uma solução saturada.
Contextualização sociocultural	
PCN	Experimento de cristalização
- Reconhecer aspectos químicos relevantes na interação individual e coletiva do ser humano com o ambiente.	- Este experimento simula em tempo hábil, cerca de duas semanas, o que acontece na natureza na formação dos cristais. Isso possibilita compreender melhor o planeta Terra, pois praticamente toda matéria sólida natural ou artificial se encontra no estado cristalino.

Tabela 510. Matemática para o ensino médio, (MEC/SEF, 1997c).

Competências e habilidades a serem desenvolvidas em Matemática no Ensino Médio	
Representação e comunicação	
PCN	Experimento de cristalização
- Ler, interpretar e utilizar representações matemáticas (tabelas, gráficos, expressões, etc.).	- Todos os dados obtidos em laboratório são tratados em tabelas, gráficos, equações, expressões, etc.
- Transcrever mensagens matemáticas da linguagem corrente para linguagem simbólica (equações, gráficos, diagramas, fórmulas, tabelas, etc.) e vice-versa.	- Mesmo sendo uma dissertação embasada na Química, o aluno precisa transcrever mensagens matemáticas da linguagem corrente para linguagem simbólica e vice-versa.
- Utilizar corretamente instrumentos de medição e desenho.	- Os resultados obtidos são cristais que representam figuras geométricas. Estes cristais precisam ser medidos e por vezes desenhados, escolhendo a melhor forma gráfica de representar os resultados.
Investigação e compreensão	
PCN	Experimentos de cristalização
- Identificar o problema (compreender enunciados, formular questões etc.).	- Os problemas são a obtenção de cristais, a metaestabilidade, a nucleação e o crescimento cristalino.
- Procurar, selecionar e interpretar informações relativas ao problema.	- Todo procedimento informado, precisa ser interpretado para serem bem cumpridos.
- Formular hipóteses e prever resultados.	- Tentar prever o comportamento de um sal em solução a partir de sua composição química (cátions, íons e tipos de ligação).
Contextualização sociocultural	
PCN	Experimentos de cristalização
- Aplicar conhecimentos e métodos matemáticos em situações reais, em especial em outras áreas de conhecimento.	- Utilizar medidas, e identificar substâncias para elaborar uma receita culinária, medindo o tempo estimado para obtenção do resultado.
- Utilizar adequadamente calculadoras e computador, reconhecendo suas limitações e potencialidades.	- Todos os dados são tratados em tabelas e gráficos que são bem construídos e melhor entendidos quando são empregados em programas de computadores adequados.

Ensino Superior

No ensino superior, tomaram-se como base os cursos de bacharelado em geologia e LIGEA (Licenciatura em Geociências e Educação Ambiental), ambos os cursos oferecidos pelo Instituto de Geociências IGc/USP.

Na grade curricular do curso de Bacharelado em Geologia, este trabalho contribui no primeiro ano com matérias como química fundamental e cristalografia fundamental.

Na química fundamental, abordam-se tópicos relacionados à solubilidade, ligação química e geometria molecular. Este trabalho oferece também instrumentos para aulas de discussão em laboratórios, reconhecendo equipamentos, procedimentos e técnicas de laboratório além de saber utilizar reagentes limitantes e analisar rendimentos num determinado espaço de tempo.

Em cristalografia fundamental, com os cristais obtidos, estudam-se com propriedade temas relacionados ao estado cristalino, às leis fundamentais (Steno, Häüy), aos grupos pontuais, classes cristalinas e sistemas cristalinos, índices de Weiss – Miller, as 14 celas de Bravais, elementos de simetria do retículo, os grupos espaciais, reconhecimento de uma cela unitária, as partículas constituintes do retículo e seu empacotamento, número de coordenação, regras de Pauling, cristais não moleculares, defeitos cristalinos, geminações, além de isomorfismo e polimorfismo.

No segundo ano a Geoquímica pode ser abordada analisando a geoquímica dos processos supérgenos, onde se estuda a química das soluções aquosas e a termodinâmica aplicada a sistemas submetidos a temperatura de 25°C e pressão de 1 atm.

No curso do LIGEA (Licenciatura em Geociências e Educação Ambiental), este trabalho contribui para o primeiro ano com as matérias de química fundamental, abordando substâncias puras e misturas, solubilidade, ligação química, geometria molecular e técnicas utilizadas em laboratório.

Em Metodologia Científica em Geociências, disciplina oferecida também no primeiro ano, o trabalho permite transmitir melhor aos alunos noções sobre metodologia científica e desenvolvimento de materiais didáticos, fornecendo bases para pesquisa científica e ensino em ciências.

No terceiro ano, disciplinas intituladas, Atividades Acadêmico-Científico-Culturais I e II, este trabalho pode ser inserido e explorado de maneira significativa, já que este é o objetivo desta dissertação.

7. Discussão

O primeiro estágio no crescimento do cristal é o da nucleação, indicando que o crescimento só começa após um núcleo (ou semente) ter se formado (e.g. Klein e Dutrow, 2012).

O processo de nucleação tipicamente requer que algum grau de supersaturação seja atingido na solução. Neste caso a supersaturação é alcançada pelo aumento de concentração, através da evaporação. A formação de um monocrystal de halita (NaCl), por exemplo, é geralmente precedida pela formação aleatória de grande número de núcleos potenciais e muitos destes núcleos não se desenvolvem em cristais maiores, pois em uma solução saturada em íons existe também a tendência de núcleos serem redissolvidos, pois a própria formação destes núcleos reduz a concentração da solução e promove a dissolução.

Apenas após transpor certo grau de supersaturação, conhecido como zona metaestável, os núcleos formados não são dissolvidos e os cristais podem crescer. Para um núcleo sobreviver, ele deve crescer rápido o suficiente para reduzir sua energia superficial (expressa como a razão entre a área superficial e o volume) e, conseqüentemente, sua solubilidade. Quando um núcleo atinge um tamanho crítico por meio da rápida deposição de camadas adicionais de íons, ele tem alta chance de sobreviver e crescer até tornar-se um cristal grande (e.g. Klein e Dutrow, 2012).

Segundo Sunagawa (2005), os processos de crescimento cristalino são divididos em três etapas:

- 1) Obtenção de uma solução no estado supersaturado;
- 2) Partículas menores que um tamanho crítico, chamados "*clusters*", são formadas na solução. Estas partículas, muitas vezes se unem, ao acaso, para crescer além do tamanho crítico, e o processo que descreve esta situação é chamado de nucleação;
- 3) Uma vez que o tamanho crítico é atingido, a partícula pode crescer mais; este fato corresponde à fase de crescimento cristalino no seu sentido mais estrito.

Entre as sementes cristalinas que são formadas, aquelas que ultrapassam o tamanho crítico não se dissolvem e podem crescer mais. Como mostrado esquematicamente na fig. 13, isto acontece porque a densidade de ligação entre as partículas por unidade de área na superfície diminui com o aumento do tamanho do cristal, eventualmente atingindo um valor crítico. A figura 13 mostra essa relação em termos de variações de energia livre. A energia de nucleação é a soma da energia gasta na formação de uma partícula por coalescência atômica, -

ΔG_v , que é proporcional a r^3 , e da energia adquirida através da criação de superfície, $+\Delta G_s$, que é proporcional a r^2 , ou seja, $\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s$. Como pode ser visto nesta figura, a energia necessária para a ocorrência de nucleação aumenta à medida que aumenta o raio (r), atingindo um máximo em r_c que diminui depois por dissolução. O núcleo, que alcança a posição r_c é chamado de núcleo crítico, e r_c representa o raio do núcleo crítico, a partir do qual o crescimento cristalino é favorecido.

Uma vez que seja atingido um valor crítico para a ocorrência de nucleação e consequente crescimento cristalino, estes eventos dificilmente ocorrem, exceto em uma estreita região de distância indefinida limitada pela curva de solubilidade. Esta região localizada ao longo da curva de solubilidade é chamada de região de Miers ou zona metaestável (Figura 123).

Figura 123. Curva de solubilidade do sal (linha contínua) e a região na qual a nucleação e o crescimento ocorrem (Zona metaestável ou região de Miers entre a linha contínua e a linha pontilhada). No caso de uma solução, a força motriz do crescimento corresponde à diferença entre a concentração C_∞ e a temperatura de equilíbrio T_E da solução saturada, e a concentração C à temperatura de crescimento T_G . (Sunagawa, 2005)

Quando o raio crítico é ultrapassado, a nucleação pode ser classificada de duas maneiras: (i) "nucleação espontânea" ou "nucleação homogênea", onde nenhuma intervenção por outros fatores é necessária para que a nucleação ocorra, e (ii) "nucleação heterogênea", que ocorre pela interferência de interfaces físicas (p. ex. parede do recipiente, partículas estranhas ou impurezas). Nos experimentos em repouso com suporte, foi introduzido um fragmento de rocha para acelerar o processo de nucleação e crescimento cristalino. Para os outros experimentos, as soluções foram cobertas por uma gaze, para reduzir este tipo de

interferência e para que a nucleação fosse homogênea. Mesmo assim, segundo Sunagawa (2005), a maioria dos fenômenos de nucleação nestes sistemas pode ser considerada como heterogênea, pois sempre haverá algum tipo de interação com o recipiente da solução.

A energia crítica necessária para que ocorra a nucleação é determinada pela interação entre a energia livre de interface (superfície de um núcleo) e a evaporação.

Quanto menor a energia crítica, mais fácil a nucleação ocorre, de modo que impurezas químicas semelhantes ao cristal, degraus, desníveis e ou arranhões na superfície da parede do recipiente podem atuar como sítios de nucleação heterogênea.

A utilização de sementes de cristais permite um crescimento de início imediato, ignorando a fase de nucleação (Sunagawa, 2005). Este procedimento foi adotado nos experimentos em repouso quando foram introduzidos cristais nas soluções para observação do crescimento cristalino, medindo a taxa de crescimento. O mesmo procedimento foi adotado nos experimentos com o recurso de agitação mecânica, onde também foi medida a taxa de crescimento das sementes.

Para que ocorra o processo de nucleação e o consequente crescimento cristalino, o grau de supersaturação precisa ser atingido, pois o nível de supersaturação em massa é provavelmente a mais importante variável em uma solução aquosa para o crescimento cristalino (Bordui, 1987).

Neste trabalho foram testados quinze sais solúveis em água para se identificar quais são recomendáveis, para realização de experimentos didáticos de cristalização, considerando-se tanto sua capacidade de produzir cristais idiomórficos em um intervalo de tempo adequado quanto sua toxicidade.

De acordo com o coeficiente de solubilidade de cada sal, as soluções foram preparadas com o objetivo de se atingir a supersaturação, à temperatura e pressão ambiente. Ciente desta condição os experimentos dos quinze sais foram preparados de acordo com os respectivos coeficientes de solubilidade acrescidos de 10% em peso de sal para que não houvesse qualquer desvio desta condição.

Dos sais analisados, cinco produziram cristais e apenas o sulfato de níquel (e) foi classificado como tóxico: (a) tartarato de sódio e potássio; (b) sulfato de cobre II; (c) cloreto de sódio; (d) sulfato de alumínio e potássio e (e) sulfato de níquel. Os outros quatorze analisados não oferecem riscos à saúde.

A pequena produção de cristais nos experimentos pode ser atribuída a outros fatores tão importantes quanto a supersaturação, são eles:

- a) O tempo: O período de duas semanas, em alguns casos, demonstrou ser curto demais para obtenção de cristais. Após este período algumas soluções apresentaram resultados positivos. Segundo Bordui (1987), concomitante com o desejo de se obter cristais grandes de soluções aquosas vem a necessidade de que eles cresçam idiomórficos e com uma relativa taxa de crescimento linear. A menos que a taxa de crescimento se mantenha em um nível adequado para alcançar o objetivo desejado, o tempo é o inimigo, pois pode interferir no resultado dos experimentos dependendo do sal, das condições ambientais e da solução com que se trabalhe. No caso destes experimentos, as duas semanas programadas demonstraram ser um tempo relativamente curto comparado ao período necessário para a produção de cristais. Para alguns destes sais, ficou claro que um tempo mais longo proporcionaria condições para a formação das sementes, pois em alguns destes experimentos os cristais surgiram depois das duas semanas estabelecidas para observação. Mesmo assim, os resultados foram considerados positivos, já que se pôde medir a taxa de crescimento de alguns dos sais e comparar a taxa de evaporação de todos os experimentos com a taxa da água destilada.
- b) A umidade relativa (muito variável nos trabalhos desta dissertação, devido às condições ambientais): Segundo Navarro e Doehne. (1999), a baixa umidade relativa promove rápida evaporação de soluções salinas e aumento do nível de supersaturação. Considerando que as soluções foram preparadas com sais puros (pureza analítica) e água destilada, salvo exceção do cloreto de sódio onde foi utilizado também com sal grosso comercial, as variações na taxa de evaporação e cristalização ao longo dos experimentos devem ser devidas aos efeitos externos, ou seja, à temperatura e umidade relativa do ar. Cabe ressaltar que as variações de temperatura ambiente no laboratório foram pequenas, com mínima de 21°C e máxima de 26°C, durante as duas semanas programadas para observação, não sendo medidas as variações da umidade relativa. A umidade relativa do ar tem amplas variações em São Paulo (entre 30% e 100%), o que provavelmente influenciou os resultados. O controle da umidade relativa contribuiria para a obtenção de cristais, já que a umidade interfere significativamente no nível de supersaturação chegando a provocar a dissolução de cristais (taxa negativa de crescimento cristalino) em alguns casos, onde pode ter havido um comportamento higroscópico da solução. Se o nível de umidade é alto, a evaporação é baixa (Fakir e Toerien, 2009). Quando certo material é exposto à umidade, neste caso os

experimentos didáticos de cristalização, ele perde ou ganha água para ajustar sua própria umidade a uma condição de equilíbrio com o ambiente. Isso ocorre quando a pressão de vapor da superfície do material se iguala a pressão de vapor de água do ar que o envolve. Esta variação de pressões de vapor não foram medidas, dificultando assim estabelecer o quanto de umidade relativa o ambiente apresentava nos períodos de observação e o quanto esta variação afetou os experimentos didáticos.

- c) A taxa de evaporação: O procedimento de colocar uma gaze para evitar interferências externas (como grãos de poeira, por exemplo), pode ter reduzido a taxa de evaporação dificultando a produção de cristais em alguns experimentos. Segundo Fakir e Toerien (2009) e Kokya e Kokya, (2008), a alta salinidade da água resulta no decréscimo da taxa de evaporação, concluindo que a taxa de evaporação depende do nível de concentração e do tipo de sal presente na água. Estes experimentos didáticos de cristalização dependem exclusivamente da taxa de evaporação. Ainda segundo Fakir e Toerien (2009), o sal dissolvido na água resulta em baixa pressão de vapor e no decréscimo do potencial químico da água. Esta característica faz com que a taxa de evaporação decresça exponencialmente com o acréscimo da salinidade. Salinidade à parte, outros fatores climáticos influenciam na taxa de evaporação, a temperatura, a umidade, a radiação solar e os ventos, sendo que os experimentos foram preservados destes dois últimos fatores.

Mesmo com todas estas limitações, cristais foram obtidos de experimentos em repouso de soluções de tartarato de sódio e potássio, sulfato de cobre II, cloreto de sódio, sulfato de níquel e sulfato de alumínio e potássio. Com o recurso da agitação mecânica, foram obtidos cristais apenas das soluções de cloreto de sódio e de sulfato de alumínio e potássio.

Segundo Wilcox (1983), a agitação de cristais suspensos em solução pode causar um aumento na taxa de formação de novos cristais, chamado de "nucleação secundária". Este procedimento auxilia no crescimento cristalino, pois a agitação não deixa que um conjunto de microcristais flutue na solução, e a convecção gerada pela agitação influencia na cinética de crescimento, na estabilidade morfológica e na nucleação.

A agitação ou convecção mecânica pode ser introduzida na solução por bombeamento ou, rotacionando o aparelho no qual o cristal é seguro. Geralmente o cristal é rotacionado em torno do próprio eixo, próximo a superfície da solução, com movimentos do cristal no mesmo plano (Wilcox, 1983). No caso dos trabalhos desta dissertação, foi utilizado um agitador

magnético que movimenta a solução e não a semente, produzindo o mesmo efeito que o sugerido por Wilcox.

Na ausência de agitação mecânica e da gravidade, o crescimento cristalino por si só gera convecção. A superfície do cristal se move naturalmente, incorporando parte da solução (soluto) e rejeitando parte da solução (solvente), este movimento modifica as propriedades volumétricas da solução e do cristal, podendo assim, com esta diferença, alterar a composição da solução. Esta composição alterada pode redissolver a semente, como pôde ser comprovado nestes experimentos.

Ainda segundo Wilcox (1983), existe uma relação entre o crescimento cristalino e o processo de convecção. E aqui as afirmações são tomadas através da utilização da convecção mecânica e não da convecção natural. Alguns pontos mencionados pelo autor são:

- A relação entre a homogeneidade composicional e o processo de convecção é intrínseca;
- A convecção influencia muito na incorporação de impurezas e na composição do cristal, e o mesmo acontece com a taxa de crescimento, especialmente quando a convecção é fraca;
- A técnica da rotação acelerada do béquer, ou da solução pode ser usada para reduzir estrias e aumentar a homogeneidade do cristal em crescimento;
- Manter a supersaturação constante e aumentar a convecção faz com que a taxa de crescimento aumente;
- Foi demonstrado também que a agitação mecânica aumenta a taxa de evaporação significativamente, acelerando o processo de evaporação e consequente nucleação e possível crescimento cristalino.

Alguns materiais cristalinos não se precipitam diretamente a partir de soluções saturadas aquosas, como no caso da dolomita. Nos experimentos realizados observa-se um possível exemplo de situação deste fenômeno, na solução saturada de acetato de cobre hidratado, onde os cristais macroscópicos idiomórficos, de cor azul escura, são envoltos por um agregado microcristalino de cor azul clara (figura 75 (b)). A análise por difração de raios X (figuras 76, 77 e 78) confirmou a identificação dos cristais macroscópicos como sendo de acetato de cobre hidratado ($C_4H_6CuO_4.H_2O$), e o agregado microcristalino como sendo uma mistura de dois tipos de acetato de cobre com grãos distintos de hidratação, um deles é uma mistura com predominância de acetato de cobre hidróxi-hidratado ($C_2H_6Cu_2O_5.H_2O$), e o outro uma quantidade subordinada de carbonato sulfato de cobre hidróxi-hidratado

($\text{Cu}_8(\text{SO}_4)_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$), cujos picos de difração se encontram indexados no gráfico da figura 78. A posição dos cristais macroscópicos no centro da massa micro-cristalina sugere que esta seja a precursora da cristalização do acetato de cobre hidratado.

8. Conclusões

Os quinze sais escolhidos foram testados, de acordo com o coeficiente de solubilidade, em soluções preparadas com água destilada, à temperatura ambiente, por duas semanas, para identificar quais destes sais são recomendáveis para experimentos didáticos de cristalização. Sendo identificados, estes sais podem ser utilizados por professores dos diversos níveis de ensino em ambiente escolar e cumprir com o intuito de divulgar os vários temas científicos relacionados a esta atividade pedagógica.

Levando em conta o público alvo e o aspecto didático, foram escolhidas algumas características importantes e estabelecidas algumas regras para que o objetivo deste trabalho fosse atingido, sem que a segurança e a saúde dos alunos fossem comprometidas.

Conclui-se que os experimentos são de simples confecção, não exigindo instrumentos específicos nem um espaço próprio para isso, basta um local arejado, uma pia com água e um mínimo de critério e conhecimento para preparar os experimentos e tratar os dados.

Laboratório e instrumentos

A instrumentação é simples, sendo necessário apenas recipientes pequenos de no máximo 500 ml (béqueres de vidro ou de plástico), água destilada, uma balança de precisão em gramas, um termômetro e alguns outros objetos de fácil aquisição e manuseio, como elástico, palitos de sorvete, linha de costura e gaze. O espaço utilizado não precisa ser um laboratório, mas sim um espaço escolhido para preparação e observação dos experimentos. O único aparelho específico é o agitador mecânico para os experimentos de crescimento cristalino com agitação.

Sal

A toxicidade é um fator importante, já que estes experimentos destinam-se principalmente ao público estudantil, sendo então necessário que não se ofereça risco algum. Levando em consideração a toxicidade apresentada por todos os sais estudados, apenas o sulfato de níquel foi considerado tóxico de acordo com a MSDS (*Material Safety Data*

Sheets) (tabela 32), enquanto que os outros quatorze foram classificados como atóxicos ou de toxicidade baixa, desde que tomados alguns cuidados em seu manuseio.

Todos os sais testados são solúveis em água, à temperatura ambiente, precisando apenas que se saiba o coeficiente de solubilidade de cada um para a realização dos experimentos.

Água

O melhor tipo de água a ser utilizada é a água destilada, para evitar qualquer outro tipo de interferência salina, e para comparação das taxas de evaporação.

Temperatura

O recurso de se realizar os experimentos à temperatura ambiente evita qualquer tipo de acidente causado, por exemplo, quando da necessidade de se aquecer a água. A temperatura é controlada por termômetro de parede e outro simples para determinar a temperatura da solução.

Tempo

O tempo estabelecido para duas semanas demonstrou ser curto para alguns dos experimentos realizados. Conclui-se que um tempo maior pode produzir os cristais desejados para observação do crescimento cristalino, enquanto que as medidas de 48 em 48 horas foram muito produtivas para obtenção dos resultados e a consequente produção dos gráficos para análise do crescimento cristalino e da taxa de evaporação.

Taxa de evaporação

Na comparação entre a taxa de evaporação da água destilada e das soluções, em todas as observações, concluiu-se que a taxa de evaporação da água destilada se demonstrou maior. Devido ao fenômeno da solvatação, e a características higroscópicas de alguns sais, as soluções demonstraram ser mais resistente em deixar a água evaporar.

Mesmo assim, com o sal cloreto de sódio como sal grosso comercial (SG), a taxa de evaporação do experimento de crescimento cristalino com agitação se demonstrou muito maior, devido provavelmente ao movimento contínuo na solução causado pelo agitador mecânico, facilitando a liberação da água da solução.

Com o sulfato de níquel, a taxa de evaporação do experimento em repouso foi maior do que a taxa da água destilada, chegando a quase se igualar no final do período de

observação. Não se pode deixar de levar em consideração a umidade relativa, e a quantidade de cristais produzidos pelo experimento, fatores que poderiam afetar a taxa de evaporação.

Com o sulfato de alumínio e potássio, pode-se observar que a taxa de evaporação da água começa naturalmente maior e se iguala chegando ao final do período a apresentar uma taxa menor por três medidas. A presença de uma quantidade maior de água pode ter equiparado o comportamento relacionado à evaporação, provocando excepcionalmente uma taxa maior que a taxa da água. Não se deve esquecer das condições ambientais no que diz respeito à umidade relativa do ar.

Crescimento cristalino

O objetivo foi atingir a supersaturação através da evaporação natural da solução e consequente formação de sementes para observação do crescimento cristalino, em experimentos em repouso e com agitação mecânica. Durante o período estabelecido, concluiu-se que apenas seis dos quinze sais estudados produziram sementes sendo cinco utilizados para experimentos de crescimento cristalino e um tóxico:

- 1) Tartarato de sódio e potássio (atóxico);
- 2) Sulfato de cobre II (baixa toxicidade);
- 3) Cloreto de sódio tipo comercial sal grosso (atóxico);
- 4) Sulfato de níquel (**tóxico**);
- 5) Sulfato de alumínio e potássio (atóxico);
- 6) Acetato de cobre hidratado (atóxico).

O acetato de cobre hidratado produziu dois tipos de sementes que não foram grandes o suficiente para dar continuidade aos experimentos de crescimento cristalino, mas foram analisadas por difratogramas de raios X.

Destes sais, o sulfato de cobre II, o cloreto de sódio tipo comercial sal grosso, e o sulfato de alumínio e potássio apresentaram taxas de crescimento praticamente contínuas durante o período de observação, tanto para os experimentos em repouso quanto para os experimentos com agitação mecânica. Apenas o tartarato de sódio e potássio e o sulfato de níquel, se comportaram de maneira diferente, com variação na taxa de crescimento, e dissolução da semente no decorrer do experimento.

Simetria e formas cristalinas

Dos quinze estudados, os seis tipos de sais produziram cristais que apresentaram simetria e formas cristalinas correspondentes aos seus respectivos sistemas cristalinos. Este resultado fornece instrumentos geométricos e insere uma ciência experimental que tem como objeto de estudo a disposição dos átomos em um sólido e estuda os cristais, a cristalografia.

No final deste trabalho conclui-se que estes experimentos podem ser realizados por qualquer tipo de público interessado e contribui muito para o enriquecimento dos recursos didáticos e para a divulgação das ciências.

9) Referências bibliográficas

- Aquilano, D.; Pastero, L.; Bruno, M.; Rubbo, M. {100} and {111} forms of the NaCl crystals coexisting in growth from pure aqueous solution. 2009. *Journal of crystal growth*, 311, 399 – 403.
- Atkins, P.W.; Jones, L. 2001. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*, Bookman, Porto Alegre, 687p.
- Bordui, P. Growth of large single crystals from aqueous solution: a review. 1987. *Journal of crystal growth*, 85, 199-205.
- Bunn, C.W. 1972. *Cristais: seu papel na natureza e na ciência*. São Paulo, Ed. Nacional, EDUSP, 292 p.
- Fakir, P.D.; Toerien, A. Evaporation rates on brine produced during membrane treatment of mine water. 2009. *Abstracts of the International Mine Water Conference, Pretoria, South Africa*, 19Th – 23rd.
- Faure, G. 1991. *Principles and applications of Inorganic Geochemistry*. Macmillan Publishing Company, 600p.
- Garten, V.A.; Head, R.B. 1970. Homogeneous nucleation in aqueous solution. *Journal of Crystal Growth*, 6, 349 – 351.
- Guinier, A. 1996. *A Estrutura da matéria*. ed. USP. 324p.
- Holden, A.; Morrison, P. 1982. *Crystals and Crystal Growing*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA, 318p.
- IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry. www.iupac.org, consultado em 20/07/2011.
- Kim, S.; Myerson, A.S.; Kohl, M. 1997. Diffusion and cluster in aqueous solutions of potassium aluminium sulfate. *Journal of crystal growth*, 181, 61 – 69.
- Klein, C.; Dutrow, B. 2012. *Manual de ciência dos minerais*. 23.ed. – Porto Alegre: Bookman, 706p.
- Kokia, B.A.; Kokya, T.A. 2008. Proposing a formula for evaporation measurement from salt water resources. *Hydrological processes*, 22, 2005 – 2012.
- Krauskopf, K.B. 1972. *Introdução à Geoquímica*. v.1 e.13 ed. USP, 294p.
- Li, L.; Ogawa, T. 2000. Clusters and their properties in aqueous solutions of KDP, KCl and sugar. *Journal of crystal growth*, 211, 286 – 289.

Lopes, A.; Farela, F. 2006. Growth kinetics of potassium chloride – I: Pure aqueous solutions. *Journal of crystal growth*, 290, 213 – 219.

MEC/SEF, 1997a. Parâmetros curriculares nacionais. Secretaria de Educação Fundamental, Ministério da Educação: introdução aos parâmetros curriculares nacionais, Ensino de primeira a quarta série, Brasília, 126p.

MEC/SEF, 1997b. Parâmetros curriculares nacionais. Secretaria de Educação Fundamental, Ministério da Educação: ciências naturais, Ensino de primeira a quarta séries, Brasília, 136p.

MEC/SEF, 1997c. Parâmetros curriculares nacionais. Secretaria de Educação Fundamental, Ministério da Educação: parte III - ciências da natureza, matemática e suas tecnologias, Ensino Médio, Brasília, 58p.

MEC/SEF, 1998. Parâmetros curriculares nacionais. Secretaria de Educação Fundamental, Ministério da Educação: ciências naturais, Ensino de quinta a oitava séries, Brasília, 138p.

MSDS, Material Safety Data Sheets. www.msds.com. Consultado em 20/07/2011.

Mullin, J.W.; Záček, S. 1981. The precipitation of potassium aluminium sulphate from aqueous solution. *Journal of crystal growth*, 53, 515 – 518.

Mullin, J.W. 1961. *Crystallization*. 3rd ed. Oxford, Butterworth-Heinemann. 268p.

Navarro, C.R.; Doehne, E. 1999. Salt weathering: Influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surface Processes and Landforms*, 24, 191-209.

Neves, P.C.P.; Darcson, F.V.; Pereira, V.P. 2011. *Fundamentos de cristalografia* - 2.ed. Canoas: Ed. ULBRA, 312p.

NFPA, National Fire Protection Association. www.nfpa.org. Consultado em 20/7/2011.

Nývlt, J.; Hostomský, J.; Giulietti, M. 2001. *Cristalização*. Edufscar, São Carlos – SP, 160 p.

Sunagawa, I. 2007. *Crystals, Growth, Morphology and Perfection* – Cambridge: University Press. 295p.

Tarjan, I.; Matrai, M. (1972) Laboratory Manual on Crystal Growth. Akadémiai Kiadó, Budapest. 250p.

Teixeira, C.; André, V.; Lourenço, N.; Rodrigues, M.J. 2007. Crescimento de cristais por nucleação heterogênea: “On the rocks” Revisited. *Ciência e tecnologia dos cristais*, Vol.19, n° ½.

Wilcox, W.R. 1983. Influence of convection on the growth of crystals from solutions. *Journal of crystal growth*, 65, 133-142.

Wood, E. A. 1972. Crystals – a handbook for school teachers.

Yamaguchi, K.; Inoue, T.; Nishioka, K. 1998. Growth and perfection of KCl crystals grown from aqueous solution. *Journal of crystal growth*, 183, 409 – 416.