

MÉTODO DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS POR EVAPORAÇÃO DE SOLUÇÃO AQUOSA

GILBERTO CARLOS SANZOVO* e RUTE HELENA TREVISAN SANZOVO*

RESUMO

Este trabalho, inédito no Laboratório de Cristais do Departamento de Física da UEL, tem por objetivo o crescimento de cristais relativamente grandes de $NiCl_2 \cdot 2H_2O$, pelo método de crescimento por evaporação aquosa.

INTRODUÇÃO

As técnicas de crescimento de cristais, apesar de serem um tanto simples e não tão novas, sempre serão de interesse do físico, do ponto de vista que seu domínio lhe traz muitas facilidades na obtenção dos cristais, que são largamente utilizados em suas pesquisas.

Um cristal aparece quando uma substância passa de um estado para outro, isto é, no curso de uma transformação de fase.

Existem três condições básicas sob as quais ocorre a cristalização: a) mudança da fase gasosa para a fase sólida; b) mudança da fase gasosa para a fase líquida e c) mudança de uma fase sólida para outra fase sólida.

Quando a cristalização ocorre como no primeiro caso, diz-se que ocorreu um crescimento de cristal por evaporação de uma solução aquosa. É este o método estudado a seguir.

TEORIA DO CRESCIMENTO DE CRISTAIS POR EVAPORAÇÃO DE SOLUÇÕES

O processo de crescimento de cristais a partir de soluções é uma técnica fácil, mas trabalhosa. Os cuidados que se deve ter tanto na preparação da solução a ser crescida, quanto no processo de evaporação da mesma são muitos. Neste método, mantém-se a solução, já preparada em banho maria, a uma determinada temperatura constante, chamada temperatura de crescimento. Depois de um determinado tempo haverá a formação dos chamados germes cristalinos (cristais pequeníssimos), que começarão a crescer gradativamente, de maneira ordenada ou ao acaso, formando um sólido amorfo.

A formação do germe cristalino dá-se pelo fenômeno conhecido por nucleação. O processo de nucleação é caracterizado através das funções termodinâmicas de superfície. SOMORJAI⁽⁷⁾, em seus "Fundamentos de Química de Superfície" define essas funções termodinâmicas como sendo "excesso das propriedades termodinâmicas de volume que aparece pela presença de superfícies ao redor da fase condensada das gemas cristalinas".

Os fenômenos de condensação que dão origem aos germes cristalinos, são explicados pelo valor negativo da energia livre total (energia livre mínima correspondente à fase mais estável), resultado do balanceamento das energias livres: superficial (positiva) e da formação da fase condensada (negativa).

Após a formação do germe cristalino, milhões de moléculas provindas da solução arranjam-se de forma ordenada e precisa, formando a rede cristalina, em posição por acomodações mútuas ou adicionam-se à superfície do germe cristalino. O crescimento não pode ser observado ao microscópio eletrônico; apesar disso, já foram feitas análises do crescimento com amostras em dessecadores e concluiu-se que o crescimento se dá a partir do centro da face cristalina de cada cristal.

A velocidade do crescimento depende da forma, do tamanho dos íons formadores do cristal e da força a que esses íons, moléculas ou átomos unem-se. BUNN⁽²⁾ acrescenta o fator energia

de ativação à velocidade no crescimento dos cristais.

O crescimento médio dos cristais pode ser controlado, controlando-se a evaporação da solução. Observou-se nas experiências de crescimento que, quanto mais lentamente se processa a evaporação, menor o número de germes cristalinos formados e, conseqüentemente, maior a dimensão dos cristais obtidos.

CRESCIMENTO DO CRISTAL DE $NiCl_2 \cdot 2H_2O$

Para o crescimento de cristais utilizando o método de evaporação de solução aquosa, um sistema simples foi montado no Laboratório de Física do Estado Sólido da UEL. O sistema tem como constituintes básicos os elementos:

- uma cuba (1);
- um termostato (2);
- um termômetro (3);
- um reservatório de água (4);
- um erlenmayer (5).

O sistema encontra-se em um local isolado de vibrações que possam prejudicar o crescimento dos cristais e o seu esquema pode ser observado na figura 1.

A cuba, de material acrílico resistente, é o sustentáculo do sistema e possui uma capacidade para aproximadamente 42 litros de água destilada. O termostato possui a função de manter todo o sistema a uma temperatura constante. É muito sensível e se constitui como agente para a verificação e controle da temperatura de crescimento.

O uso do reservatório de água é de

* Professores do Departamento de Física — CCE — UEL, Londrina-Paraná-Brasil.

grande importância para o sistema, pois supre a possível evaporação de água da cuba. É acoplado a uma válvula de nível com uma bóia que indicam e controlam o nível de água.

O erlenmayer contém a solução. É rigorosamente preso à cuba e imerso em banho maria. É vedado com papel filtro ou com rolha de cortiça, evitando com isso a presença de impurezas que possam prejudicar a formação dos germes cristalinos e, conseqüentemente, do cristal; tendo também a função de retardar a evaporação da solução, que deve ser muito lenta. O erlenmayer pode ser substituído por um becker.

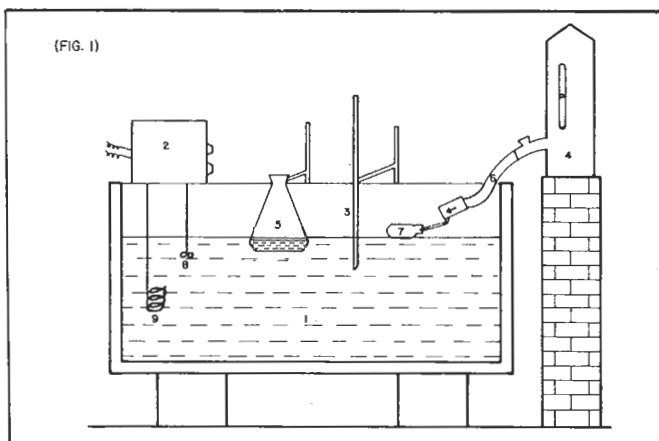
O Cloreto de Níquel Di-hidratado — $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — foi crescido neste sistema. Possuindo uma estrutura cristalina monoclinica de grupo especial $12/m$ e com constantes de rede cristalinas $a_0 = 6,9093 \text{ \AA}$, $b_0 = 6,8858$, $c_0 = 8,8292 \text{ \AA}$, com $\beta_0 = 92,246^\circ$ e $Z = 4$, pode-se imaginá-lo como tendo o íon níquel octaedricamente coordenado por quatro íons de cloro e por duas moléculas de água⁽⁵⁾. (ver fig. 2).

O $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ possui uma transição de fase cristalográfica de primeira ordem, à temperatura $T_0 = (230 \pm 20) \text{ K}$. Ele é um cristal higroscópico de difícil manuseio e, neste trabalho, foi crescido a partir de uma solução aquosa

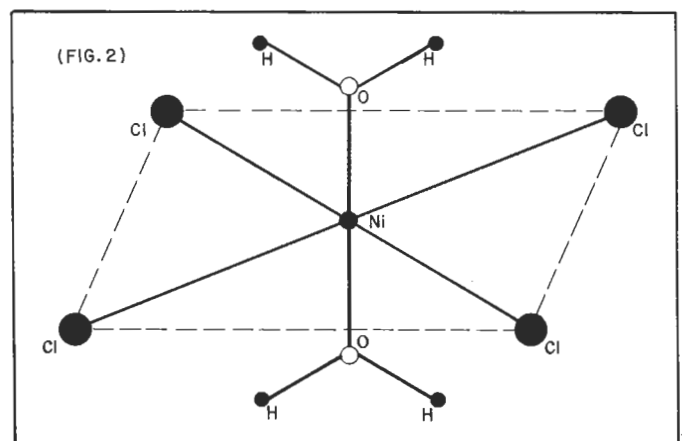
mantida à temperatura de $(70 \pm 1)^\circ\text{C}$. A solução foi preparada na razão molar de 1:3 de soluções de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl}$ ⁽⁴⁾.

Os cristais obtidos possuíam coloração amarelo-esverdeado e os maiores obtidos tinham dimensões de aproximadamente $4,0 \times 0,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$. (ver foto).

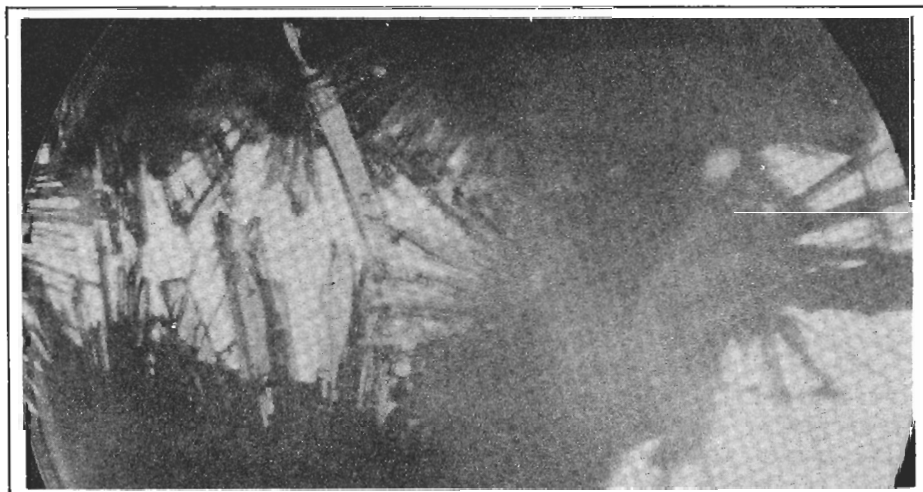
Os cristais assim obtidos foram submetidos à análise de raios-X (Método de Debye-Scherrer) para confirmação de sua constituição. Constatou-se serem realmente cristais de $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Estas análises foram feitas submetendo os pequenos cristais à um banho de parafina devido a sua higroscopicidade.



Mostra a esquematização do sistema de crescimento de cristais por evaporação de solução aquosa. Nele encontra-se enumerado os elementos básicos bem como os elementos auxiliares do sistema



Mostra a unidade octaédrica do $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cristais crescido no sistema de crescimento de cristais



Cristais de $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crescidos no sistema de crescimento com Mag. (100:1)

ABSTRACT

We present in this paper results of our pioneer attempts at Crystal Growth in Department of Physics, UEL. The work is aimed at growing relatively by crystals of $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ using "Evaporation of Aqueous Solution Technique".

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BONGAARTS, A.L.M. et alii. Phase transition in $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Physics letters*, 41 (5): aug., 1972.
2. BUNN, C. *Cristais: seu papel na natureza e na ciência*. São Paulo, Ed. Nacional, USP, s.d.
3. FLINT, Y. *Essentials of Crystallography*. Moscow, Peace Publishers, s.d.
4. JURAITIS, K.R. *Estudo da transição de fase estrutural do $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . São Paulo, Instituto de Física da USP, 1978. Tese (Mestr.) Inst. Física, USP – São Paulo.
5. MOROSIN, B. An X-Ray diffracton study on nickel (II). Chloride dihydrate. *Acta Cryst.*, 23: 630, 1967.
6. POLGAR, L.G. et alii. Anomalous behavior of the low temperature magnetic specific heat of $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Physical Review B*, 5 (5): mar., 1972.
7. SOMORJAI, G.A. *Fundamentos de química de superfície*. Madrid, Alhambra, s.d.
8. SWOSTE, C.H.; BOTTERMAN, A.C.; MILLENAAR, J.; IONGE, N. The magnetic phase diagram and exchange parameters in $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Journal Chem. Phys.*, 66 (11): 1977.
9. TARJAN, I. & MATRAI, M. *Laboratory Manual on Crystal Growth*. Budapest, Akademiai, 1972.