

Cristalização e recristalização

Fernando Garcia



1 Introdução

Cristalização e recristalização são técnicas de laboratório bastante úteis, principalmente quando o foco é a obtenção e purificação de sólidos. Em laboratório, geralmente após uma síntese, usamos essas técnicas para precipitar um certo composto e depois retirar a maioria das impurezas contidas nele.

Dessa maneira, podemos dizer que, o processo isolado de cristalização é o processo que visa mais a obtenção de certo composto sólido, enquanto a recristalização é a purificação desse composto obtido. Esses dois processos que vamos abordar são complementares e fundamentais para o manejo de diversas práticas laboratoriais.

Contudo, como essa parte de técnicas de cristalização/ recristalização mexe muito com conceitos de solubilidade, faremos uma breve revisão sobre o tema. Essa revisão de solubilidade vai ajudar muito no entendimento de certas passagens desse material.

2 Revisão de solubilidade

Apesar deste tópico ser uma revisão de solubilidade, focaremos em apenas alguns pontos principais: Conceitos de coeficiente de solubilidade, classificar soluções (saturada, insaturada e supersaturada), e propriedades de soluções supersaturadas. Após essa seção, você será capaz de compreender melhor o que discutiremos na continuação do material.

2.1 Coeficiente de solubilidade

Digamos que você tenha um copo com água e comece a adicionar sal. À medida que ocorre essa adição ele vai se dissolvendo no solvente em questão (água). Porém, chega uma hora que você adiciona tanto sal que ele começa a não se dissolver mais, formando ao invés disso, um corpo de fundo. Dessa maneira, podemos deduzir que existe uma quantia máxima fixa de sal que posso adicionar àquela quantidade de água para que ele se dissolva completamente sem a formação de corpo de fundo (precipitado). Esse, senhoras e senhores, é o coeficiente de solubilidade.

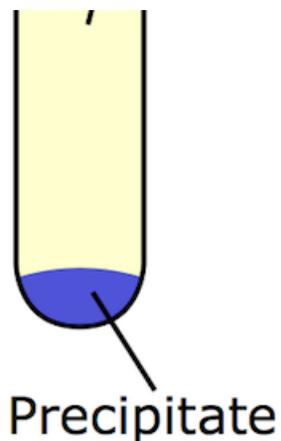


Figura 1: Exemplo de corpo de fundo

Como o coeficiente de solubilidade é a quantidade máxima de soluto que a quantidade de solvente pode dissolver, geralmente ele é calculado em soluções saturadas. Iremos discutir mais sobre soluções saturadas no próximo subtópico, contudo, podemos dizer que ela é justamente a solução na qual temos a quantidade máxima de soluto dissolvida. Por esse exato motivo ela é tão boa para o cálculo de coeficientes de solubilidade.

Assim, em soluções de caráter saturada, determinamos a solubilidade pela seguinte expressão:

$$\frac{m(\text{soluto})}{m(\text{solvente})} = S \quad (1)$$

Vale lembrar que S é constante em uma temperatura T fixa, entretanto varia com a temperatura. Isso é o que discutiremos a seguir.

2.1.1 Por que S varia com a temperatura?

A resposta é simples e está profundamente ligada à energia cinética das moléculas de solvente. Você deve concordar que, como a temperatura define o grau de agitação das partículas de certa substância, a mesma também pode indicar a energia cinética dessas mesmas partículas. Tendo em mente a teoria das colisões,

sabemos que com o aumento da energia cinética das partículas, aumentam os números de colisões das mesmas para a efetivação de uma reação ou processo físico.

Logo, deduzimos que, como a temperatura afeta a energia cinética das partículas do solvente, ela aumenta conseqüentemente o número de colisões entre as moléculas do solvente e do soluto a ser dissolvido. O contrário é válido para a diminuição da temperatura do sistema. Assim, na maioria dos casos, quando lidamos com solutos sólidos, o coeficiente de solubilidade aumenta com o aumento da temperatura.

2.2 Soluções saturadas, insaturadas e supersaturadas

Para termos uma definição mais formal sobre o que é uma solução saturada, definiremos ela da seguinte maneira: Solução saturada é aquela que possui a quantidade máxima de soluto dissolvido para aquela quantidade de solvente, ou seja, obedece a equação (1). Caso ocorra adição de soluto em soluções saturadas, ele formará um corpo de fundo certamente.

No caso de soluções insaturadas, a adição de soluto não ocasiona a formação de corpo de fundo. Muito pelo contrário, o que realmente acontece é que esse excesso adicionado se dissolve na solução. Isso é resultado de que a solução está em um estado de não saturação, ou seja, a razão entre a massa de soluto e a massa de solvente é menor que S . Assim, ainda há espaço para a dissolução de mais soluto até atingir o ponto de saturação em que a solução obedece a equação (1).

As soluções supersaturadas são um caso à parte e necessitam de um detalhamento mais específico que será dado na próxima seção, mas podemos dar uma definição mais abrangente nesta seção. Uma solução para ser classificada como supersaturada tem que ter uma massa de soluto dissolvida maior que em uma solução saturada e não possui corpo de fundo, ou seja, o S dela é maior que o coeficiente de solubilidade para aquela temperatura. Justamente por ela ser algo tão estranho assim, ela precisa ser preparada com cuidado e tratada com muito carinho.

2.3 Detalhamento de soluções supersaturadas

Para começar, lembremos que a solubilidade muda com a temperatura e, mais especificamente, aumenta com o aumento da mesma. Dessa maneira, podemos dissolver uma quantidade maior de soluto na mesma quantidade de solvente em uma temperatura maior. Assim, o preparo de uma solução supersaturada passa por

esse princípio, esquentamos uma solução, saturamos ela nessa temperatura mais alta e depois resfriamos o sistema.

Vale dizer que o resfriamento que será realizado deve ser conduzido com cuidado e sem perturbação. Ao final do resfriamento, temos a nossa solução supersaturada. A solução supersaturada preparada tem uma estabilidade muito ruim, isso é o que explicaremos a seguir.

Essa péssima estabilidade se deve ao fato de que o sistema é metaestável, ou seja, ele existe e se sustenta, mas a qualquer perturbação ele se desfaz. Uma coisa que contribui muito para isso é que ela burla o sistema, já que seu S é maior que o da saturação. Assim ela perde muita estabilidade e é muito fácil de realizar uma precipitação total do soluto presente.

3 A cristalização

Digamos que certo químico decide fazer uma prática para a síntese do ácido acetilsalicílico (AAS). Nessa síntese orgânica, temos a seguinte reação do ácido salicílico com anidrido acético para a produção do AAS:

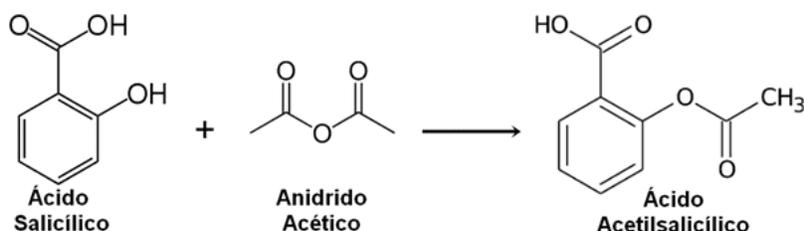


Figura 2: Reação de síntese para o AAS

Como a reação ocorre sob aquecimento (cerca de $60^{\circ}C$), o AAS gerado já é completamente solubilizado no excesso de anidrido acético (lembre que a solubilidade aumenta com a temperatura!). Assim, após o cessar da reação, não obtemos os cristais de AAS já precipitados, mas sim uma solução na qual eles se encontram dissolvidos. É nesse ponto que entra o processo de cristalização. Temos algumas maneiras de fazer um soluto cristalizar. Elas diferem um pouco entre si, porém, o princípio é o mesmo.

3.1 Precipitação em soluções supersaturadas

Digamos que temos uma solução supersaturada em um produto específico e queremos obtê-lo em sua forma sólida. Neste caso, tudo o que precisamos fazer para que ocorra a completa precipitação do soluto em questão é causar uma perturbação no sistema. Mas, o que seria essa "perturbação no sistema"? A resposta é simples, essas perturbações se referem à formação de pontos de nucleação.

3.1.1 O que são e como criar pontos de nucleação na solução?

A grosso modo, pontos de nucleação são pontos específicos onde há muita agitação, onde ocorre um atrito muito forte, ou ainda onde exista um defeito na superfície da vidraria utilizada. Além disso, pontos de nucleação também podem ser pedaços/cristais do sólido que são adicionados à solução.



Figura 3: Solução supersaturada após adição de um cristal do sólido

Resumindo tudo isso, o princípio de um ponto de nucleação é que seja um ponto onde se crie, com possível ajuda de forças externas, um princípio de retículo do sólido. A partir desse princípio de retículo teremos a cristalização de todo o soluto presente na solução. Lembre-se que isso ocorre pois o sistema da solução é muito pouco estável!

Por isso coisas como o próprio sólido em questão são bons pontos de nucleação, como mostrado na figura (3).

Lembre-se de que, o tipo de cristalização abordado aqui, funciona apenas em soluções supersaturadas. Isso ocorre pois soluções supersaturadas são sistemas metaestáveis, o que faz com que a perturbação gerada por um ponto de nucleação seja o suficiente para a precipitação de todo o soluto dissolvido. Esse efeito não ocorre em soluções saturadas ou insaturadas.

3.2 Cristalização em soluções saturadas e insaturadas

Imagine que tenhamos uma solução quente e insaturada em um certo soluto específico. Nosso objetivo é cristalizar esse soluto e tirá-lo de solução. Como fazer isso? Nesse caso em específico não vai adiantar muito a adição, ou tentativa de criação, de pontos de nucleação artificiais como em soluções supersaturadas. Isso se deve ao fato de que a solução não está num estado de supersaturação, deste modo, não temos um sistema metaestável, o que faz com que essa técnica não funcione.

Assim, temos que usar outro método para a cristalização desse soluto. Podemos fazer isso de duas maneiras: Tirando solvente do sistema ou mudando a temperatura da solução. Vejamos melhor esses dois métodos.

3.2.1 Por evaporação de solvente

O princípio para a cristalização do soluto pelo método de evaporação do solvente é bem simples. Ele consiste em tirarmos solvente da mistura, o que ocorre por aquecimento e subsequente evaporação, levando à precipitação da substância dissolvida. Essa situação ocorre pois teremos muito menos (ou nenhum) solvente restante para dissolvê-la. Para entendermos melhor, basta lembrar que a solubilidade pode ser dada pela equação (1)

Como S é constante em uma temperatura fixa, ao retirar solvente por evaporação, automaticamente aumentamos a concentração do soluto na solução até chegar no ponto de saturação. Ao chegar no ponto de saturação, e mantendo a evaporação de solvente, para manter a razão constante a $m(\text{soluto})$ deve diminuir, ou seja, uma massa M de soluto vai precipitar. Podemos utilizar esse método mesmo em soluções resfriadas ou à temperatura ambiente.

3.2.2 Por mudança de temperatura

Lembre-se de que, para termos uma solução de caráter supersaturada, necessitamos de um resfriamento lento e sem perturbações no sistema. No entanto, quando o resfriamento é realizado de uma forma mais repentina, ou até de forma lenta, mas com perturbações, temos uma precipitação do soluto em questão.

Isso ocorre pois, a solubilidade S mostrada pela equação (1) varia de acordo com a temperatura.

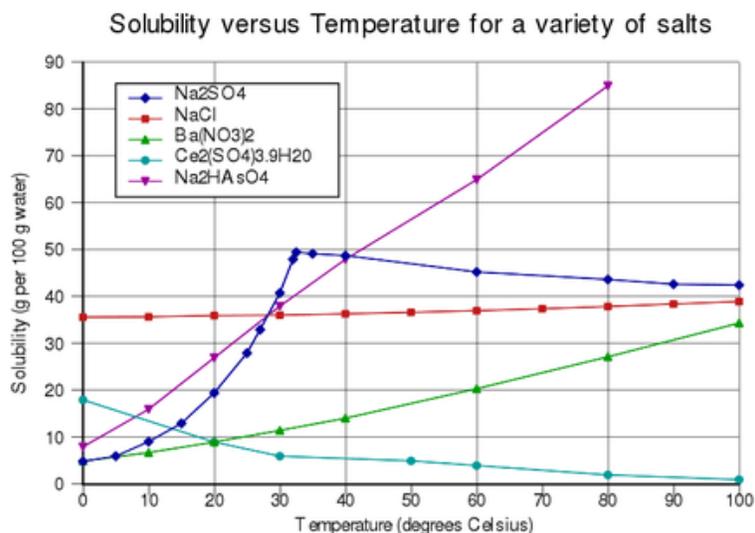


Figura 4: Gráfico de variação da solubilidade com a temperatura de alguns sais

Geralmente quase todo composto tem sua solubilidade reduzida a medida que diminuimos a temperatura do solvente, como mostra a figura (4). Assim, se tivermos um sistema a 80° com um soluto insaturado, podemos precipitá-lo ao diminuir a temperatura desse sistema. Isso pode acontecer ao se colocar o recipiente com a solução em um refrigerador, ou adicionar solvente gelado. Esse último é o método que usamos para precipitar o AAS após a sua síntese.

4 A recristalização

Agora que já vimos ao menos três métodos para cristalizar solutos em solução, veremos uma maneira bem eficaz para purificá-lo, a recristalização. Esse processo tem algumas etapas essenciais e pode ser feito com um ou mais solventes apropriados ao soluto cristalizado. Ao final da recristalização, teremos um sólido mais puro, limpo e com cristais mais "bonitos". O método que descreveremos aqui é o mais simples (e o mais usado) utilizando apenas um solvente.

4.1 Etapas da recristalização

Esse processo tem cinco etapas características, são elas: Escolha de um solvente apropriado, redissolução, filtração à quente, resfriamento seguido de filtra-

ção à frio e secagem. Cada uma delas é de suma importância para o processo como um todo. Segue o detalhamento de cada etapa:

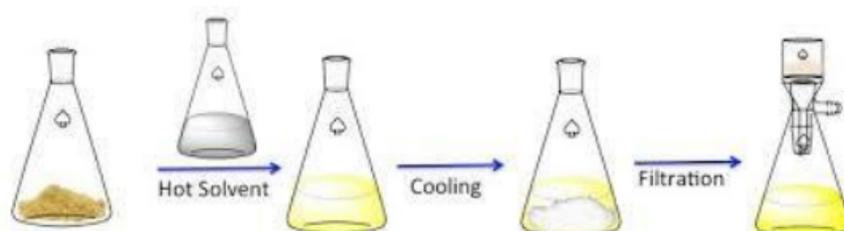


Figura 5: Esquema de uma recristalização

4.1.1 Determinando o solvente:

Para tal tarefa temos que analisar o seguinte critério: O sólido deve ser insolúvel nesse solvente à temperatura ambiente e ser solúvel à temperaturas próximas ao ponto de ebulição do solvente. Além do parâmetro citado acima, a ideia é que as impurezas sejam mais solúveis nesse solvente que o produto a ser recristalizado.

Determinamos esses parâmetros por fazer dois testes de solubilidade, um à temperatura ambiente e outro em temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente com o produto a ser recristalizado. O solvente que atender aos critérios exigidos é aquele a ser escolhido.



Figura 6: Exemplo de teste de solubilidade

4.1.2 Redissolução:

Nesse passo, pegamos o solvente que escolhemos, com base nos testes de solubilidade previamente realizados, e esquentamos até uma temperatura próxima do ponto de ebulição. Adicionamos ele ainda quente ao sólido para que ocorra a dissolução. A alta temperatura fará com que o sólido se dissolva completamente em todo o solvente adicionado.

Note que devemos adicionar uma quantidade mínima de solvente quente para que ocorra a dissolução. Isso ajuda a melhorar o rendimento da purificação, pois diminui a quantidade de soluto que permanece dissolvido no solvente após a etapa de resfriamento.

4.1.3 Filtração à quente:

Essa etapa é basicamente uma filtração da solução obtida da redissolução. Nela também fazemos uma lavagem com uma quantidade mínima de solvente quente para manter o soluto solubilizado. Deve-se ressaltar que essa etapa é opcional, ou seja, ela pode ou não ser realizada no processo de recristalização.

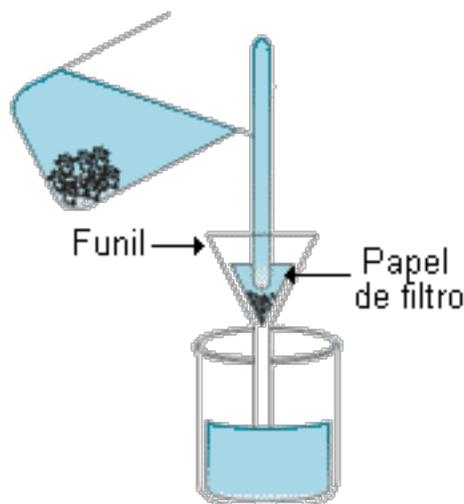


Figura 7: Esquema básico para filtração

O motivo dessa opcionalidade é justamente o fato de que essa filtração é feita para retirar impurezas insolúveis no solvente usado. Assim, caso a solução obtida do processo de redissolução não possua resíduos sólidos, essa etapa pode ser omi-

tida visando a melhora do rendimento da purificação no geral, já que cada etapa adicionada acarreta um menor rendimento para o processo em geral.

4.1.4 Resfriamento:

Nessa parte nós precipitamos o soluto de interesse, ocorrendo de fato a recristalização propriamente dita. Essa precipitação ocorre primariamente por resfriamento da solução aquecida que possuímos, já que ela não é uma solução supersaturada.

Dessa maneira, a depender do tipo de resfriamento que fazemos, podemos utilizar métodos diferentes para precipitar o nosso soluto. Caso o resfriamento seja feito de forma mais lenta e com pouca perturbação, teremos uma solução supersaturada no final, logo, podemos utilizar pontos de nucleação no sistema para que ocorra a recristalização de acordo com o que abordamos no subtópico 2.1. Contudo, se não quisermos usar esse método, podemos realizar um resfriamento mais brusco ou mais lento com agitação.

Fazemos isso ao botar o recipiente com a solução quente em um freezer ou adicionando solvente extremamente gelado, como falado no subtópico 2.2. Vale a pena dizer que, dependendo do método de resfriamento escolhido, os cristais do seu sólido podem ficar, ou não, maiores e mais vistosos. Geralmente essa "beleza" de cristais é mais obtida pelos métodos que envolvem um resfriamento mais lento, levando a formação de solução supersaturada, ou não.

4.1.5 Filtração à frio e secagem:

Após a precipitação, devemos retirar o sólido recristalizado da solução por filtração. Essa filtração é feita com a lavagem do sólido usando uma quantidade mínima de solvente frio, para evitar ao máximo a ressolubilização do produto sólido recristalizado, além da retirada do máximo de impurezas solúveis possível.

Depois disso, teremos um sólido purificado, porém, ainda com solvente. Para retirar esse solvente em excesso, passamos nosso produto recristalizado por um processo de secagem em um dissecador, ou em uma estufa. No final, obetermos cristais muito mais puros, secos e limpos do sólido.



Figura 8: Dissecador usado em secagem de produtos sólidos

5 Conclusão

Nesse material pudemos ver algumas técnicas tanto para cristalização, quanto para a recristalização. O conhecimento nesse tipo de técnica laboratorial é fundamental para o contexto de olimpíadas científicas. Espero que a partir de agora, você consiga acompanhar e entender mais profundamente certas práticas de laboratório. Bons estudos!