

FAÇA-SE FOGO! – A INVENÇÃO DOS FÓSFOROS

OS FÓSFOROS MODERNOS



Os antepassados dos humanos terão conseguido o controlo do fogo há mais de 500 mil anos mas a capacidade da sua produção só a terão atingido centenas de milhares de anos mais tarde, no Neolítico. Para isso recorreram à fricção de pedaços de madeira e à percussão do sílex sobre a pirite (e mais tarde sobre o aço). O sílex e o aço, curiosamente, constituem ainda hoje a “pedra” dos isqueiros. Entre outros métodos arcaicos de fazer fogo destacam-se também o êmbolo de fogo asiático e, posteriormente, a concentração dos raios solares através de lentes [1,2].

Os fósforos modernos são constituídos por duas partes fundamentais: a cabeça (que inicia o processo de combustão) e um palito de madeira ou de cartão ao qual se propaga a chama inicial. Os palitos são previamente tratados com uma solução de fosfato de amónio ou bórax e uma das suas extremidades é mergulhada em parafina líquida, para aumentar a inflamabilidade, após o que é coberta com uma pasta constituída maioritariamente por cerca de 50% de clorato de potássio, 4% de enxofre, 1% de dicromato de potássio, 10% de gelatina, 10% de óxido de zinco e 15-20% de vidro moído. O clorato de potássio fornece o oxigénio necessário para a ignição e combustão; o enxofre é o principal material combustível; o dicromato de potássio actua como agente oxidante; o óxido de zinco ajuda a controlar a velocidade de propagação da chama e a gelatina é o agente ligante da mistura. O vidro moído actua como ligante dos componentes fundidos. O fosfato de amónio ou o bórax destinam-se a extinguir a incandescência do palito assim que o fósforo se apaga. As cabeças dos fósforos que acendem sobre qualquer superfície contêm ainda trissulfureto de tetrafósforo (P_4S_3) para aumentar a sensibilidade à ignição sobre uma superfície áspera. Os constituintes da “lixa” da caixa de fósforos são normalmente o fósforo vermelho, misturado com vidro moído, corantes e cola.

O calor desenvolvido pela fricção, no acto de riscar o fósforo, converte o fósforo vermelho contido na lixa no seu alótropo branco, o qual entra em ignição incendiando a cabeça. Trata-se de um conjunto complexo de processos físicos e químicos que começa com uma reacção no estado sólido, iniciada pelo calor da fricção, e que é propagada por uma série de reacções exotérmicas. A energia libertada depende sobretudo da composição química da cabeça do fósforo e da sua formulação. A temperatura da chama inicial varia entre 1350 e 1950 °C atingindo um valor constante de 1500 °C durante a combustão do fósforo [2].

A DESCOBERTA DO FÓSFORO

A descoberta do fósforo, em 1669, pelo alemão Hennig Brand, veio permitir ao Homem fazer fogo por outros meios que não os mecânicos. Brand, um mercador e alquimista de Hamburgo, após muitas noites de destilações sucessivas de centenas de litros de urina, obteve uma pequena quantidade de um material ceroso desconhecido que brilhava na escuridão. Chamou-lhe “fogo frio” [3]. Não era, todavia, o material que procurava; os seus esforços tinham sido acalentados pela esperança de obter um líquido que transmutasse a prata em ouro. Achou, apesar de tudo, que aquela substância nova seria interessante pois, para além da luminosidade que emitia, ardia vigorosamente quando era sujeita a ligeiro aquecimento ou fricção. Depois de várias peripécias, e de um pequeno punhado de dinheiro, Brand revelou o segredo da obtenção do seu “fogo frio”. Assim, o fósforo (que em grego significa “portador de luz”) tornou-se progressivamente conhecido, causando assombro e excitação um pouco por toda a Europa. Os seus preços eram elevadíssimos pois era obtido em quantidades ínfimas (eram necessários dois barris de urina – aproximadamente 500 L - para obter cerca de 30 g) [4].

Robert Boyle (Figura 1), que também obtivera fósforo a partir do aquecimento do fosfito de sódio, em 1680 aplicou-o em pequenas quantidades entre as pregas de um papel áspero, conseguindo que a chama obtida fizesse arder palitos de madeira com uma cabeça de enxofre [2,4]. Estes terão sido os primeiros verdadeiros fósforos mas na época não constituíram mais do que uma mera curiosidade por não serem práticos e o fósforo ser muito dispendioso.



Figura 1 – Robert Boyle (1627-1691)

Assim, após o furor inicial, o fósforo foi progressivamente caindo no esquecimento. A sua capacidade de gerar fogo só seria recuperada cerca de 150 anos mais tarde, com a sua inclusão nos fósforos de fricção. Na década de 80 do séc.

XVIII, contudo, foram desenvolvidos alguns dispositivos de obtenção de chama baseados neste elemento. Destes, destaca-se a “vela fosfórica” (ou “fósforo etéreo”) introduzida em França em 1781. Consistia num tubo de vidro de 10 cm, selado, contendo uma fina tira de papel encerado, com a extremidade em franjas, e fósforo no fundo. O tubo, que na extremidade superior tinha um círculo marcado a diamante, era colocado em água quente para fundir o fósforo, impregnando assim o papel. Sempre que era necessária uma chama abria-se o tubo pelo círculo da extremidade e retirava-se o papel que instantaneamente se inflamava [2,4].

DISPOSITIVOS GERADORES DE CHAMA

A arte de fazer fogo continuaria por muitos anos a ser um trabalho árduo apesar das múltiplas invenções que tentavam obviar o problema. São dignas de menção as técnicas que recorriam ao uso de materiais pirofóricos sem fósforo. Estes materiais, quando finamente divididos inflamam-se por exposição ao ar, razão por que têm de ser mantidos em ampolas de vidro. Sempre que se quisesse obter uma chama bastava quebrar o vidro. Das várias receitas complexas que nos chegaram citam-se as que referem a preparação de materiais pirofóricos recorrendo a compostos como o alúmen ou o azul da prússia [4]. Foram igualmente desenvolvidos vários tipos de bombas pneumáticas (“seringas de fogo” – Figura 2A), cuja compressão do ar fazia arder a mecha contida no seu interior [2].

Entre 1775 e 1830 foram inventadas várias lâmpadas electropneumáticas, baseadas no princípio da ignição de uma pequena corrente de hidrogénio por uma faísca oriunda de um pedaço de breu (resina residual da destilação da terebintina) electricamente carregado. Uma variante destes dispositivos foi a lâmpada de Volta (Figura 2B) [2].

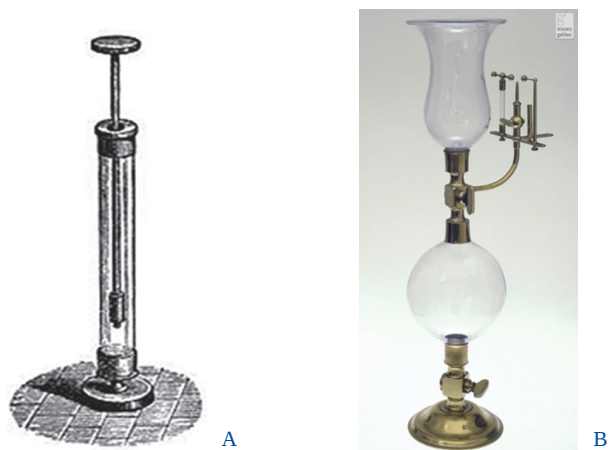


Figura 2 – (A) “Seringa de fogo” do séc. XIX, em vidro, com um êmbolo ao qual se aplicava uma mecha de um material facilmente inflamável (normalmente fibras vegetais sujeitas a uma prévia combustão incompleta ou um material esponjoso obtido do fungo *Fomes fomentarius*). (B) Lâmpada de Volta (circa 1790)

A partir de 1780 as casas dos ricos puderam contar com uma variedade de palitos de ignição por via química. Um dos inventos mais práticos e úteis foi a “caixa de luz instantânea”, inventada pelo francês Jean Chancel em 1805.

Esta caixa metálica continha um pequeno frasco de ácido sulfúrico concentrado e palitos de madeira de cedro com uma cabeça constituída por uma mistura de clorato de potássio, açúcar e uma goma ligante. Para iniciar o fogo, mergulhava-se um palito no ácido que ao libertar HClO_3 oxidava exotermicamente o açúcar, uma reacção previamente descoberta por Claude Berthollet [4,5]. O aperfeiçoamento deste método veio a culminar em 1828 com a invenção do “fósforo Prometeu” pelo inglês Samuel Jones. Tratava-se de uma pequena cápsula de vidro hermeticamente selada, cheia de uma solução de ácido sulfúrico colorida com índigo, revestida exteriormente por uma mistura de clorato de potássio, açúcar e um material ligante. Esta cápsula encontrava-se no interior de um rolo de papel idêntico ao dos cigarros. Assim que se partia o vidro com recurso a um pequeno alicate (ou aos dentes do utilizador!) o papel começava a arder (Figura 3) [2,4].



Figura 3 – “Fósforos Prometeu”

A tentativa de obter algo que produzisse facilmente lume por fricção teve um momento alto em Inglaterra em 1826, pelas mãos do farmacêutico John Walker, que criou as “Luzes de fricção”, uns palitos antepassados dos modernos fósforos (apesar de não conterem fósforo), que se incendiavam quando esfregados entre dois pedaços de papel areado. Também na sua composição entrava o clorato de potássio (com sulfureto de antimónio, goma e amido). Nunca patenteou a sua invenção e, em 1830, Samuel Jones decidiu copiá-los e vendê-los, chamando-lhes “Luciferes”. Foram os primeiros “fósforos” a ser vendidos em pequenas caixas de cartão rectangulares. Tornaram-se tão populares que ainda hoje, em países como a Holanda e a Bélgica (Flamenga), “lucifer” significa fósforo de fricção [4].

A capacidade destes palitos para originar uma chama utilizável era todavia relativamente reduzida, o que levou a que o fósforo branco passasse finalmente a ser introduzido como componente activo. Tal ficou a dever-se ao francês Charles Marc Sauria, que em 1830 o adicionou a uma formulação idêntica à dos “Luciferes”. Estava assim inventado o verdadeiro fósforo de fricção [6]. Por volta de 1835 também os norte-americanos usavam já o fósforo no fabrico de fósforos de fricção encontrando-se os métodos anteriores em pleno declínio.

FÓSFOROS DE SEGURANÇA

Apesar do perigo associado à grande inflamabilidade do fósforo branco e à sua elevada toxicidade, este foi até meados do século XIX, porém, a única forma alotrópica disponível em quantidades compatíveis com a manufactura dos fósforos.

A partir de 1839 registaram-se múltiplos casos de funcionários da indústria fosforeira que desenvolviam osteonecrose da mandíbula devido à constante exposição ao fósforo branco [7,8]. Foram também várias as vítimas mortais da ingestão de cabeças de fósforos. Esta situação só cessaria na Europa a partir de 1906, quando a Convenção de Berna proibiu o fabrico e a comercialização de fósforos contendo fósforo branco. Os EUA restringiram a partir de 1913, pela via fiscal, a sua produção e importação [5].

Em 1847 o austríaco Anton Schrötter von Kristelli (Figura 4) anunciou a obtenção do fósforo vermelho a partir da exposição do alótropo branco à luz solar sob atmosfera inerte e igualmente por aquecimento a 250° C. Na verdade, Jöns Jacob Berzelius já anteriormente tinha referido a existência de uma outra forma alotrópica do fósforo, obtida pela exposição do fósforo branco à luz. Por outro lado, alguns químicos consideravam que a forma vermelha se tratava de um óxido de fósforo [9].



Figura 4 – Anton Schrötter von Kristelli (1802-1875)

Ao estudar as propriedades do alótropo vermelho, Anton Schrötter verificou que este podia ser mantido exposto ao ar sem reagir com o oxigénio; era também menos higroscópico que a forma branca e quando misturado com clorato de potássio detonava produzindo luz embora a sua reactividade fosse menor. Todas estas características, a que se somava o facto de não ser tóxico, fizeram dele o candidato ideal para substituir o fósforo branco na indústria fosforeira.

Não tardou muito para que a indústria química se interessasse pelo método de Schrötter e, a partir de 1851, pelas mãos de Arthur Albright, a cidade de Birmingham dispôs de uma unidade industrial de produção de fósforo vermelho.

O primeiro “fósforo de segurança” foi patenteado em 1844 pelo sueco Gustaf Erik Pasch. De acordo com o método que preconizou o fósforo era colocado unicamente na superfície rugosa no exterior da caixa, diminuindo assim o risco da ignição espontânea. Adicionalmente usou o fósforo vermelho, o qual acreditava tratar-se de um óxido de fósforo. Este conceito foi posteriormente aperfeiçoado pelos dois irmãos suecos Johan Edvard e Carl Frans Lundström que, em 1855, apresentaram com grande sucesso os seus “fósforos de segurança” na Exposição Mundial de Paris [7].

Na segunda metade do século XIX apareceram diversos tipos de fósforos que se podiam acender sobre qualquer superfície mas um dos contributos mais importantes da história da indústria fosforeira deveu-se aos franceses Henri Sévène e Emile David Cahen: em 1898 introduziram o trissulfureto de tetrafósforo na composição dos fósforos. Este composto, preparado pela primeira vez pelo francês George Lemoine em 1864, para além de não ser tóxico, oferece resistência adicional à humidade. É ainda hoje o agente de ignição dos fósforos que se acendem ao serem riscados sobre qualquer superfície [8].

CURIOSIDADES

Charles Darwin referiu os “fósforos Prometeu” em *The Voyage of the Beagle* (Londres, 1839). A obra relata a segunda expedição de levantamento topográfico do navio HMS Beagle (1831-1836), que possibilitou a Darwin efectuar importantes investigações na área da biologia, geologia e antropologia.

A primeira máquina de produção de fósforos apareceu em Massachusetts (EUA) em 1851. Em 1863 os norte-americanos Anson e Ebenezer Beecher patentearam um processo de fabrico mecânico de fósforos em larga escala que esteve em uso até 1888, ano em que Ebenezer Beecher inventou uma máquina automática de produção em série (Figura 5) [10].

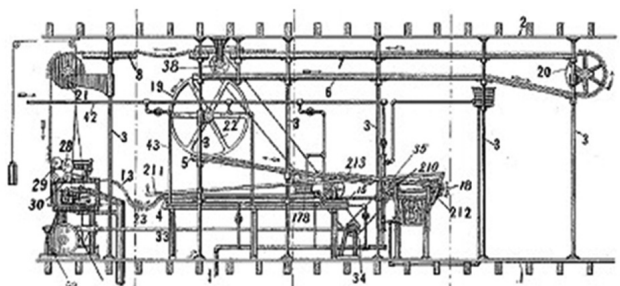


Figura 5 – Máquina automática de Ebenezer Beecher (1888) para a produção de fósforos em série

Em 1889 o norte-americano Joshua Pusey, um apreciador de charutos que achava demasiado volumosas as caixas de fósforos, principalmente se as tinha de transportar no bolso do *smoking*, inventou as bem conhecidas carteiras de fósforos de papel. Chamou-lhes “Flexíveis”; tinham a particularidade de poderem ser encontradas no escuro porque tinham uma marca pintada com tinta luminescente.

No entanto, a sua aceitação pelo público só se deu a partir de 1897, no seguimento de uma campanha publicitária le-

vada a cabo pela *Mendelson Opera Company*, que as utilizou para anunciar a abertura da temporada em Nova Iorque (Figura 6) [2]. Afinal de contas nada muito diferente do que fazem actualmente os restaurantes e bares.

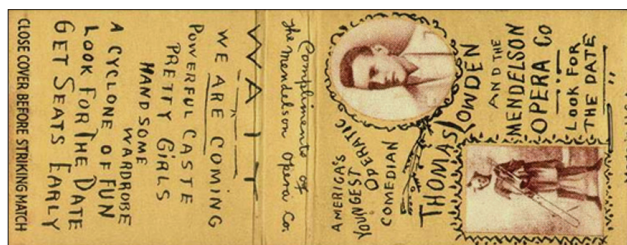


Figura 6 – Imagem de uma das primeiras carteiras de fósforos

REFERÊNCIAS

- [1] K.R. Williams, *J. Chem. Educ.* **79** (2002) 408-410
- [2] J. Wisniak, *Indian J. Chem. Technol.* **12** (2005) 369-380
- [3] M.E. Weeks, *J. Chem. Educ.* (1933) 302-306
- [4] M.F. Crass, *J. Chem. Educ.* **18** (1941) 116-120
- [5] K.R. Williams, *J. Chem. Educ.* **79** (2002) 540-542
- [6] M.F. Crass, *J. Chem. Educ.* **18** (1941) 277-282
- [7] M.F. Crass, *J. Chem. Educ.* **18** (1941) 316-319
- [8] M.F. Crass, *J. Chem. Educ.* **18** (1941) 428-431
- [9] M. Kohn, *J. Chem. Educ.* **21** (1944) 522-524
- [10] M.F. Crass, *J. Chem. Educ.* **18** (1941) 380-389

João Paulo André
(jandre@quimica.uminho.pt)

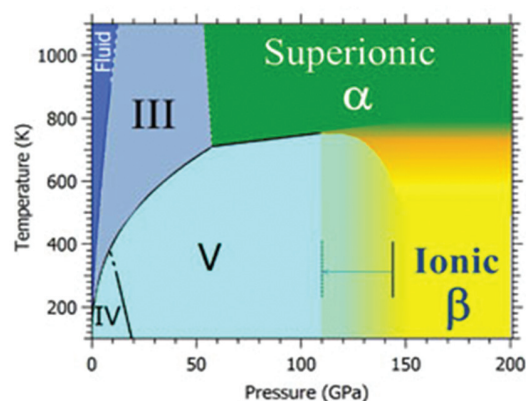
ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

FORMA CRISTALINA IÓNICA DO AMONÍACO

Um grupo de investigadores mostrou que quando o amoníaco é sujeito a uma pressão muito elevada forma um sólido iónico cristalino. Esta mudança foi prevista pela primeira vez em 2008 por cálculos teóricos, mas até agora nunca tinha sido demonstrada experimentalmente.

Uma equipa liderada por S. Ninet e F. Datchi do *Institut de Minéralogie et de Physique des Millieux Condensés*, em França, demonstrou recentemente que a temperaturas acima de 750 K e pressões superiores 60 GPa, as moléculas se dissociam para formar uma fase superiónica composta por NH_3 , NH_4^+ e NH_2^- que se comporta ao mesmo tempo como um sólido cristalino e um líquido. Em 2008, estudos teóricos já tinham previsto a existência, a baixas temperaturas e pressões elevadas, de uma fase contendo camadas alternadas de iões NH_4^+ e NH_2^- .

Agora, Ninet e Datchi descobriram fortes evidências experimentais que suportam esta teoria sujeitando NH_3 a pressões elevadas (194 GPa) à temperatura ambiente. Os resultados experimentais confirmaram a existência de amoníaco na forma iónica no estado sólido. Contudo, estes só são parcialmente concordantes com as estruturas cristalinas sugeridas no modelo estrutural previsto pelos estudos teóricos anteriores. Cálculos teóricos adicionais ajudaram a equipa a refinar o modelo e sugerem que a fase iónica a pressão elevada contém, de facto, duas formas cristalinas distintas. A forma cristalina iónica do amoníaco mostrou ser estável a baixas temperaturas,



o que contrasta com o comportamento, por exemplo da água, para a qual nenhuma fase cristalina iónica equivalente foi encontrada.

“É gratificante que a previsão tenha sido, pelo menos em parte, verificada pela experiência”, diz Artem Oganov da *State University of New York* nos EUA, cujo grupo também estuda materiais a pressão elevada. “A ionização espontânea parece ser um fenómeno bastante comum a pressão elevada”. Acrescentou ainda que estas descobertas podem ajudar a melhorar a compreensão das condições dentro de planetas gasosos gigantes que contém amoníaco, metano e água.

Ninet, Datchi e colaboradores planeiam agora refinar o diagrama de fases do amoníaco, explorando a fronteira entre as suas fases iónica e superiónica.

(adaptado de <http://www.rsc.org/chemistryworld/2014/01/ammonia-freezes-under-pressure> e de S. Ninet *et al.*, arXiv:1401.1419v1)

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)