

Experimentos didáticos de cristalização

Ideval Souza Costa

Museu de Geociências, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo

Fábio Ramos Dias de Andrade

Departamento de Mineralogia e Geotectônica, Instituto de Geociências, Universidade de São

ABSTRACT *DIDACTIC CRYSTALLIZATION EXPERIMENTS* This paper presents experiments with sixteen water-soluble compounds, whose saturated solutions evaporated at ambient condition to assess their ability to produce macroscopic, idiomorphic crystals. Of the compounds tested, two yielded seeds and macroscopic crystals in two weeks (copper sulfate pentahydrate, sodium chloride – coarse salt), six produced macroscopic crystals after two weeks (ammonium phosphate monobasic, sodium bromate, magnesium sulfate heptahydrate, sulfate nickel chloride hexahydrate, aluminum potassium sulphate dodecahydrate, sodium tartrate tetrahydrate and potassium), and eight did not produce macroscopic crystals (calcium acetate monohydrate, copper acetate monohydrate, analytical grade sodium chloride, sodium chromate tetrahydrate, sodium nitrate, potassium ferrocyanide trihydrate, sodium chlorate, potassium chloride). The experimental results indicate that the solutions of compounds that allow a higher degree of supersaturation, i. e. a wider metastable zone, have better performance in crystallization experiments in terms of formation of macroscopic crystals. These experiments allow addressing various topics of the National Curriculum Parameters for primary and secondary education, and higher education in disciplines as fundamental chemistry and crystallography.

KEYWORDS: crystals, crystallization, evaporation, metastability

RESUMO *Este trabalho apresenta experimentos para avaliar a capacidade de produzir cristais idiomórficos de dezesseis compostos solúveis em água, cujas soluções saturadas evaporaram em condição ambiente. Dos compostos testados, dois produziram sementes e cristais macroscópicos em duas semanas (sulfato de cobre pentahidratado, cloreto de sódio tipo sal grosso), seis produziram cristais macroscópicos após duas semanas (fosfato monobásico de amônia, bromato de sódio, sulfato de magnésio heptahidratado, sulfato de níquel hexahidratado, sulfato de alumínio e potássio dodecahidratado, tartarato de sódio e potássio tetrahidratado) e oito não produziram cristais macroscópicos (acetato de cálcio hidratado, acetato de cobre monohidratado, cloreto de sódio pureza analítica, cromato de sódio tetrahidratado, nitrato de sódio, ferrocianeto de potássio trihidratado, clorato de sódio, cloreto de potássio). Os resultados experimentais indicam que as soluções de compostos que permitem maior grau de supersaturação, ou seja, maior largura da zona metaestável, apresentam melhor desempenho nos experimentos de cristalização, em termos da formação de cristais macroscópicos idiomórficos. Estes experimentos permitem abordar diversos conteúdos dos Parâmetros Curriculares Nacionais para os Ensinos Fundamental e Médio, e do Ensino Superior, em disciplinas como cristalografia e química fundamental.*

PALAVRAS-CHAVES: cristais, cristalização, evaporação, metaestabilidade

Introdução

A primeira constatação de que a forma externa simétrica dos cristais poderia ser consequência do arranjo da matéria no interior dos cristais se deve ao dinamarquês Niels Stensen (latinizado Steno, 1638-1686) que percebeu a constância dos ângulos entre faces equivalentes em cristais de uma mesma substância. No século XVIII, René Hauy (1743-1822) propôs que os cristais pudessem ser compostos por partículas minúsculas organizadas de maneira regular, sendo as faces simétricas dos cristais expressões macroscópicas deste arranjo ordenado. Entretanto, apenas no início do século XX foi possível confirmar esta hipótese com os experimentos de difração de raios X em cristais, realizados por Max von Laue, em 1914, e posteriormente por William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, respectivamente pai e filho, em 1915.

A quase totalidade dos sólidos naturais e artificiais se encontra no estado cristalino, mas, apesar disto, a nucleação e o crescimento cristalino não fazem parte de nossa observação cotidiana. Não obstante, cristais macroscópicos idiomórficos podem ser produzidos em laboratório através de experimentos simples (e.g. Wood, 1972), pela evaporação à temperatura ambiente de soluções aquosas supersaturadas. O presente trabalho explora os cristais e o processo de cristalização quanto às suas aplicações didáticas.

Neste trabalho, foram testados compostos solúveis em água, cujas soluções supersaturadas foram analisadas quanto às taxas de crescimento cristalino e de evaporação, bem como quanto à forma dos cristais obtidos, para selecionar os mais recomendáveis para uso em ambiente escolar. Os experimentos são simples, de baixo custo e podem ser inseridos nas práticas de ciências dos Ensinos Fundamental e Médio, com diferentes abordagens de acordo com os Parâmetros Curriculares Nacionais, envolvendo conceitos como solubilidade, concentração, estequiometria, cristalização, simetria e anisotropia, entre outros. Também em cursos de nível superior é possível aplicar experimentos deste tipo.

A observação da evaporação de soluções salinas ao microscópio óptico de luz polarizada, com a consequente cristalização dos solutos, é uma prática clássica em cursos de mineralogia e cristalografia. Os experimentos aqui propostos, por sua vez, prescindem do uso do microscópio e podem ser realizados em sala de aula ou mesmo em ambien-

te doméstico, permitindo que a cristalização seja acompanhado diariamente, com o desenvolvimento das formas simétricas dos cristais macroscópicos.

Materiais e métodos

Os equipamentos utilizados nos experimentos incluem béqueres de vidro (250 ml), bastão de vidro, gaze, elástico, palitos de madeira, balança de precisão, termômetros e agitador magnético. Os compostos utilizados e suas respectivas solubilidades a 20° C estão relacionados na Tabela 1. As soluções foram preparadas por dissolução em 100 ml de água destilada à temperatura ambiente, com 10 % em peso de excesso soluto além da saturação; o excesso de soluto tem por objetivo supersaturar a solução e evitar que haja perda da semente de cristalização no momento em que esta é inserida na solução. Os experimentos foram cobertos com gaze para evitar a queda de partículas externas na solução. Os compostos usados nos experimentos são de baixo custo e têm aplicações diversas em nossa vida cotidiana, seja na farmacologia, culinária ou em indústrias de transformação. Estas aplicações fogem ao escopo deste trabalho, mas a pesquisa escolar neste campo é uma boa atividade complementar aos experimentos de cristalização.

Na primeira fase dos experimentos foram obtidas sementes de cristalização, que são pequenos cristais que posteriormente são imersos em solução para crescimento e obtenção dos cristais macroscópicos. As sementes foram obtidas a partir de solução supersaturada em repouso em recipiente aberto de vidro, com grande superfície livre para evaporação (20 x 30 cm).

As sementes obtidas foram imersas nas soluções supersaturadas para observação do crescimento cristalino, presas por linha com um nó corrediço e suspensas na solução por um palito de madeira atravessado na abertura do béquer (Figura 1).

As medidas das taxas de crescimento cristalino e de evaporação foram feitas em intervalos de 48 horas, durante duas semanas. A taxa de evaporação foi medida pesando-se o béquer com solução em balança de precisão, computando a variação em massa. A taxa de evaporação foi medida para avaliar o efeito do campo iônico do soluto sobre evaporação da água. Para efeito de comparação, em cada experimento foi monitorada em paralelo a taxa de evaporação de água destilada em um béquer de mesma capacidade, mantido nas mesmas condições ambientais do béquer com a solução salina.

Tabela 1. Sais utilizados nos experimentos de cristalização e sua solubilidade a 20° C (Haynes, 2012).

	solubilidade (g/100ml)	toxicidade
acetato de cálcio hidratado, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}\cdot\text{H}_2\text{O}$	34,7	atóxico
acetato de cobre monohidratado, $\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	8,6	média
bromato de sódio, NaBrO_3	36,4	baixa
clorato de sódio, NaClO_3	95,9	baixa
cloreto de potássio, KCl	34,2	atóxico
cloreto de sódio (pureza analítica), NaCl	35,9	atóxico
cromato de sódio tetra hidratado, $\text{Na}_2\text{CrO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	84,0	média
ferrocianeto de potássio tri hidratado, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	28,2	baixa
fosfato monobásico de amônia, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	37,4	atóxico
nitrito de sódio, NaNO_2	87,6	atóxico
sulfato de alumínio e potássio dodeca hidratado, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	12,0	atóxico
sulfato de cobre pentahidratado, $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	32,0	baixa
sulfato de magnésio hepta hidratado, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	33,7	atóxico
sulfato de níquel hexa hidratado, $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	44,4	média-alta
tartarato de sódio e potássio tetra hidratado, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	63,0	atóxico

O experimento com acetato de cobre monohidratado produziu mais de um material cristalino a partir de uma mesma solução. Estes materiais foram analisados em difratômetro de raios X Siemens D5000, com radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), no intervalo angular de 3 a $65^\circ 2\theta$, passo de $0,05^\circ$ e velocidade angular de 1 seg/passado .

Dois recursos adicionais foram testados neste trabalho para acelerar a nucleação e o crescimento, que foram a agitação da solução e a inserção de fragmentos de rocha na solução. Nos experimentos em que foi usado agitador magnético, foi colocada placa de isopor com espessura de 4 cm entre o agitador e o béquer, para evitar que o calor do aparelho interferisse no experimento. O uso de fragmentos de rocha segue a proposta de Teixeira et al. (2007), onde este fragmento estimula a nucleação cristalina e acelerar o processo de cristalização; fragmentos de granito inseridos na solução de tartarato de sódio e potássio mostraram resultados positivos.

Cristalização: nucleação e crescimento

Praticamente toda a matéria sólida conhecida, seja terrestre ou extraterrestre, se encontra no estado sólido cristalino, ou seja, seus átomos estão dispostos em arranjo periódico e ordenado em três dimensões. Vários materiais biológicos (ossos, dentes, cálculos renais) e artificiais (metais, cerâmicas) também são cristalinos. A formação espontânea de materiais altamente ordenados aparentemente

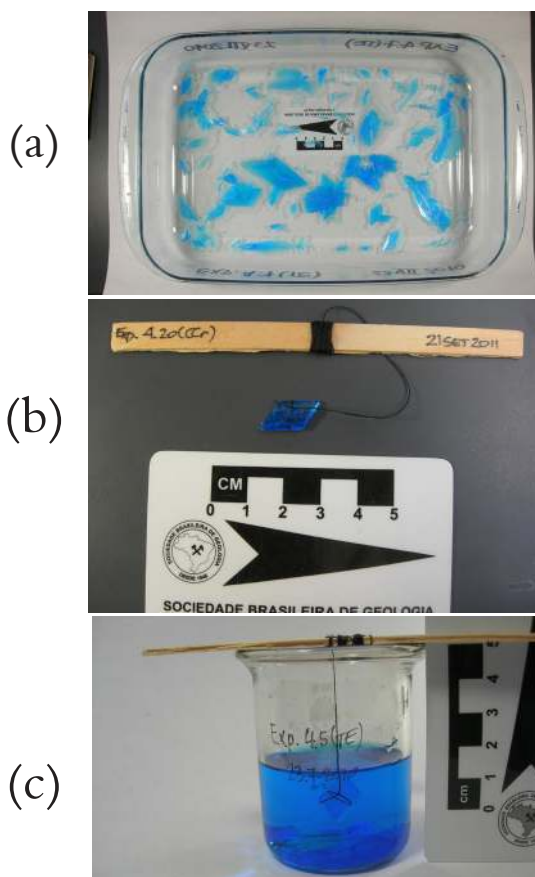


Figura 1. Etapas de um experimento de cristalização: (a) sementes de cristalização após a evaporação da solução; (b) semente selecionada para crescimento, presa à linha; (c) semente imersa na solução saturada, (d) cristal obtido, ainda fixo à linha. O exemplo é ilustrado com cristais de sulfato de cobre pentahidratado.

contraria a segunda lei da termodinâmica, segundo a qual todos os sistemas tendem a um nível máximo de entropia. A leitura da segunda lei da termodinâmica pode induzir a erros se traduzirmos entropia por desordem, no sentido de nossa percepção cotidiana. A segunda lei se refere à dissipação das diferenças de energia entre sistemas, com a minimização dos gradientes energéticos e da dissipação da energia livre dos sistemas como um todo. Neste sentido, a cristalização ocorre espontaneamente pela dissipação de energia dos sistemas, em decorrência da otimização geométrica das ligações químicas entre cátions e ânions, formando padrões tridimensionais altamente ordenados. As propriedades físicas e morfológicas dos materiais cristalinos são definidas em pela sua composição química e pela simetria de sua estrutura.

Há várias obras de referência que tratam do processo de cristalização em detalhe, dentre as quais Mullin (1972), Holden & Morrison (1982), Nývlt et al. (2001) e Sunagawa (2007). Há obras relativamente antigas, mas não menos interessantes, que tratam da cristalização para o público em geral e escolar, como Bunn (1972) e Wood (1972). Na breve revisão que segue, abordaremos de modo resumido conteúdos que podem ser usados na discussão dos experimentos de cristalização a partir de soluções aquosas supersaturadas.

A quantidade de um sólido que pode ser dissolvida em um líquido é limitada pela solubilidade, que varia de acordo com o par sólido-líquido e com as condições intensivas do ambiente, principalmente temperatura. Neste trabalho todos os experimentos foram realizados com água destilada como solvente. Os sais dissolvidos em água se dissociam em ânions e cátions, que são solvatados, ou seja, envoltos por camadas de água eletricamente orientadas em função de seus dipolos. Os íons perturbam o campo eletrostático da água na solução, que passa a ter comportamento distinto da água destilada, em aspectos como condutividade elétrica, volume específico, taxa de evaporação, entre outros.

A primeira etapa da cristalização é a nucleação, ou seja a formação de núcleos, também denominados de sementes ou gérmenes, que são pequenos cristais estáveis, a partir dos quais ocorre o crescimento. A nucleação e o crescimento ocorrem em soluções supersaturadas, seja pelo aumento na concentração (p. ex. por evaporação do solvente) ou por variações na temperatura; na maioria das soluções, a diminuição da temperatura favorece a cristalização. Há duas abordagens teóricas, não

completamente excludentes, para explicar a nucleação e o crescimento cristalino.

A teoria clássica da nucleação se baseia na termodinâmica proposta por J. W. Gibbs no século XIX, e considera a combinação das variações de energia livre de superfície e de volume dos cristais (Figura 2). A energia livre de superfície (ΔG_s) de refere à interface entre o cristal e a solução, que aumenta proporcionalmente ao quadrado do raio do cristal (r^2), com o crescimento cristalino. A energia livre de volume (ΔG_v), por outro lado, varia de modo inversamente proporcional ao cubo do raio do cristal (r^3). Na etapa que precede a nucleação em uma solução superestaurada, minúsculas partículas de estrutura ordenada, denominadas *clusters*, são formadas e redissolvidas pela solução. A instabilidade se deve ao seu pequeno tamanho, que corresponde a uma grande superfície específica em relação a um volume pequeno. Entretanto, a partir de um certo raio, denominado raio crítico, o núcleo passa a ser estável. O raio crítico (r_c , Figura 2) é o ponto onde a resultante entre a diminuição de energia livre referente ao aumento de volume supera o aumento da energia livre referente ao aumento de superfície do cristal. As relações de energia livre são discutidas em detalhe por diversos autores (e.g. Nývlt et al., 2001; Sunagawa, 2007).

Ao atingir seu raio crítico, a semente se torna estável, deixa de ser redissolvida pela solução e tende a crescer e consumir o excesso de soluto da solução supersaturada, cuja concentração retornará ao seu limite de solubilidade. As soluções em estados variados de saturação podem ser sumarizadas em um diagrama de fases esquemático (Figura 3) de concentração *versus* temperatura, onde se distinguem três campos: solução insaturada (sistema monofásico), solução supersaturada (sistema monofásico) e solução saturada coexistindo com cristais (sistema bifásico). A zona metaestável se situa entre as curvas de saturação e de supersaturação, é um campo de estabilidade aparente, no qual a solução ainda não atingiu o excesso de soluto suficiente para permitir a formação de núcleos estáveis. A largura da zona metaestável varia em função de diversos fatores, como solubilidade, taxa de resfriamento, presença de impurezas, entre outros (Nývlt et al., 2001). A supersaturação é necessária para a formação de núcleos estáveis, pois em um sistema situado exatamente sobre a curva de saturação, o consumo de soluto para a formação de núcleos cristalinos torna a solução insaturada, que redissolve estes núcleos. A supersaturação faz com

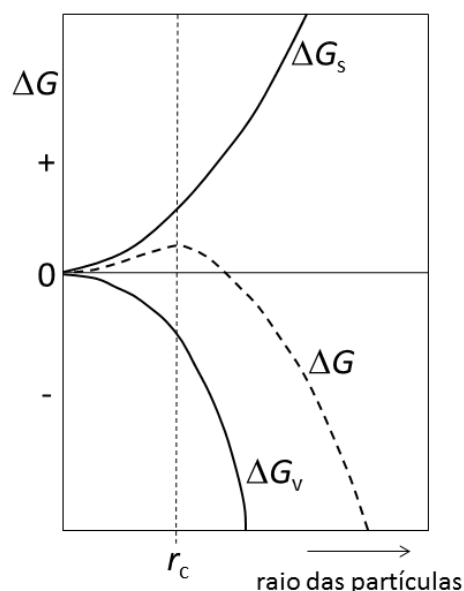


Figura 2. Diagrama esquemático indicando a variação de energia livre (ΔG , linha tracejada) resultante da variação de energia livre de volume (ΔG_v) e da energia livre de superfície (ΔG_s) em função do tamanho do cristal. O raio crítico (r_c) é o raio a partir do qual a semente passa a ser estável e a cristalização progride pela diminuição da energia livre total do sistema.

que as sementes formadas não sejam redissolvidas e a barreira energética da nucleação seja transposta. O grau de supersaturação é uma das mais importantes variáveis para a nucleação e o crescimento cristalino em soluções aquosas (e.g. Bordui, 1987). A largura da zona metaestável corresponde ao grau de supersaturação necessário para que as sementes de cristalização atinjam o raio crítico. Há sempre uma disputa entre as taxas de nucleação e de crescimento, cujo resultado varia desde um grande número de pequenos cristais até um pequeno número de cristais de maior tamanho. A partir da linha de supersaturação, com a disponibilidade de núcleos estáveis, os cristais crescem e adquirem forma resultante da combinação das energias livres individuais de cada face do cristal, o que definirá a forma final do cristal ou hábito cristalino.

A teoria clássica da cristalização, também conhecida como modelo BCF (Burton-Cabrera-

-Frank), proposta por Burton et al. (1951), considera que o crescimento se dá pela ligação sucessiva de átomos ou moléculas individuais de forma ordenada na superfície dos cristais, encaixando-se em defeitos cristalinos como degraus e deslocamentos de planos atômicos.

Os modelos não clássicos de cristalização, recentemente sumarizados por Teng (2013), baseiam-se em dados observacionais obtidos nas últimas décadas, principalmente devido aos avanços recentes na microscopia eletrônica de transmissão e no imageamento de alta resolução. Este modelo considera que a cristalização ocorre pela coalescência de nanopartículas ou *clusters* de átomos ou moléculas, que inicialmente podem ser organizados ou não, e que se reorganizam após a coalescência, orientando-se de acordo com direções cristalográficas definidas e produzindo sólidos cristalinos homogêneos.

Chakraborty & Patey (2013) consideram que o processo de crescimento é melhor explicado pelos estágios de maturação segundo a regra de Ostwald (apud Chakraborty & Patey, 2013), ao invés da teoria clássica de crescimento. Neste modelo, os núcleos se formam em regiões onde a concentração da solução excede a concentração média, gerando um arranjo inicial pouco ordenado de íons, com teor significativo de água, que é progressivamente removida na medida em que o cristal se torna estável e cresce, adquirindo estrutura ordenada e composição estequiométrica. Na cristalização de sólidos orgânicos, como as proteínas, os cristais

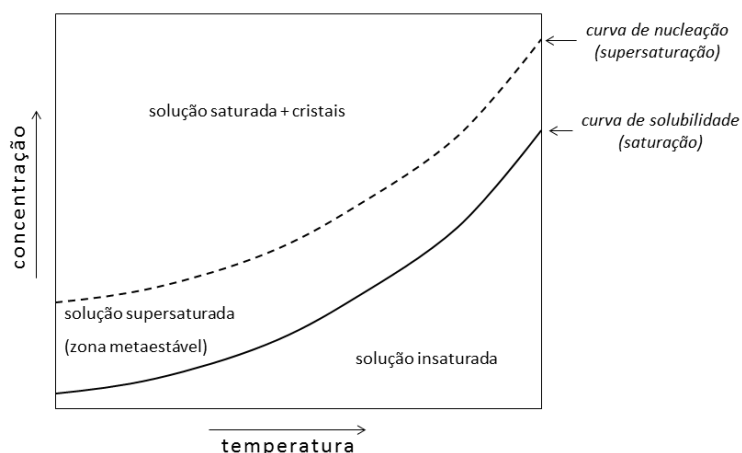


Figura 3. Diagrama de fases esquemático representando os estados de solução insaturada, supersaturada (metaestável) e saturada contendo cristais. A curva de solubilidade indica o comportamento da maioria dos compostos, cuja solubilidade aumenta com a temperatura. A curva de nucleação indica o grau de supersaturação necessário para que ocorra a nucleação de cristais – a linha é tracejada porque a largura da zona metaestável é sensível a diversos parâmetros físicos e químicos da solução.

podem inicialmente conter restos de solução em sua estrutura ainda pouco ordenada, sendo que a solução tende a ser expulsa com o progressivo aumento do grau de ordenamento da estrutura (Tilley, 2007).

A nucleação pode ser espontânea (nucleação primária) ou induzida (nucleação secundária). Para que a nucleação primária possa ocorrer é necessário haver uma supersaturação capaz de transpor a barreira energética do sistema. A nucleação secundária, por sua vez, é induzida pela introdução de núcleo já formado no sistema e requer um grau menor de supersaturação. Embora no presente trabalho tenha sido buscada a nucleação primária para a formação das sementes de cristalização, em condições experimentais não controladas a introdução de partículas de poeira e imperfeições nos recipientes agem como sítios favoráveis à nucleação, em uma situação mais próxima da nucleação secundária.

A agitação mecânica do conjunto cristal-solução aumenta as taxas de nucleação e crescimento, eliminando gradientes de concentração na solução e elevando a taxa de evaporação (Wilcox, 1983), podendo ser feita por bombeamento da solução ou por rotação do cristal. Entretanto, o crescimento cristalino acelerado tende a produzir cristais com faces estriadas e formas menos regulares.

Resultados

Cristalização

O desempenho dos sais testados nos experimentos de cristalização encontra-se resumido na

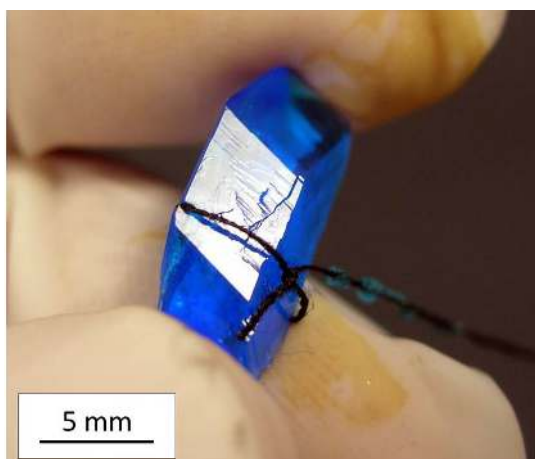


Figura 4. Cristais triclinícos idiomórficos de sulfato de cobre pentahidratado.

Tabela 2. A seguir são apresentados os principais resultados dos experimentos de cristalização de cada composto, divididos conforme seu desempenho na cristalização.

Soluções que produziram cristais macroscópicos em duas semanas

a) *Sulfato de cobre pentahidratado*: este composto permite abundante produção de sementes idiomórficas de dimensões milimétricas, após poucos dias de evaporação da solução. Entretanto, os cristais quando suspensos por linha e imersos em solução são sensíveis a oscilações em temperatura, que podem ser parcialmente dissolvidos. Este composto produz cristais azuis idiomórficos e com pinacóides bem definidos, do sistema tricliníco (Figura 4). Apesar de sua baixa toxicidade, é recomendável para experimentos didáticos, contanto que manu-

Tabela 2. Compostos agrupados conforme desempenho nos experimentos de cristalização.

resultado dos experimentos	compostos
cristais macroscópicos em duas semanas	sulfato de cobre pentahidratado cloreto de sódio (sal grosso)
cristais macroscópicos após duas semanas	fósforo monobásico de amônia bromato de sódio sulfato de níquel hexahidratado sulfato de alumínio e potássio dodecahidratado sulfato de magnésio heptahidratado tartarato de sódio e potássio tetrahidratado
agregados de cristais microscópicos	acetato de cálcio hidratado acetato de cobre monohidratado cloreto de sódio (pureza analítica) cromato de sódio tetrahidratado nitrato de sódio ferrocianeto de potássio trihidratado clorato de sódio cloreto de potássio

seado com luvas de segurança. Este composto de coloração azul intensa também ocorre na natureza como o mineral calcantita, em ambientes evaporíticos, como por exemplo nos desertos de sal do norte do Chile.

b) *Cloreto de sódio*: foram testados o cloreto de sódio de pureza analítica (PA) e o sal grosso comercial (SG). Os experimentos feitos com sal de pureza analítica não produziram sementes, entretanto, o sal grosso contém em si abundantes sementes idiomórficas, sendo, portanto, recomendável para experimentos didáticos de cristalização, além de ser atóxico, de baixo custo e amplamente disponível no comércio. Os cristais obtidos são cúbicos, idiomórficos a subidiomórficos, de dimensões centimétricas (Figura 5).

Soluções que produziram cristais macroscópicos após duas semanas

a) *Fosfato monobásico de amônia*: após duas semanas sem produzir sementes, a solução foi mantida em repouso nas semanas subsequentes, sem a proteção da gaze, tendo produzido cristais idiomórficos incolores, na forma de prismas tetragonais de dimensões centimétricas terminados em pirâmides (Figura 6).

b) *Tartarato de sódio e potássio*: cristais prismáticos ortorrômbicos macroscópicos se formaram após duas semanas do início do experimento, sobre um fragmento de rocha colocado no fundo do recipiente (Figura 7). Foi escolhido o maior deles (3,2 g) para ser preso a uma linha e imerso na solução supersaturada; após três dias do início do experimento, houve dissolução parcial deste cristal, que se desprende da linha e caiu no fundo do recipiente. Esta perturbação do crescimento cristalino está relacionada a oscilações na temperatura e umidade do ambiente. A solução produziu grande quantidade de cristais no fundo e nas paredes do recipiente. Por ser atóxico e produzir cristais idiomórficos, este composto é recomendável para experimentos didáticos de cristalização.

c) *Bromato de sódio*: experimentos realizados por mais de duas semanas e sem a proteção de gaze produziram sementes cristalinas idiomórficas e de tamanhos variados. Uma semente foi inserida em solução e permitiu a obtenção de cristais centimétricos idiomórficos cubo-octaédricos hipidiomórficos. Este composto é recomendável para experimentos didáticos de cristalização de duração maior que duas semanas, apesar de ser levemente

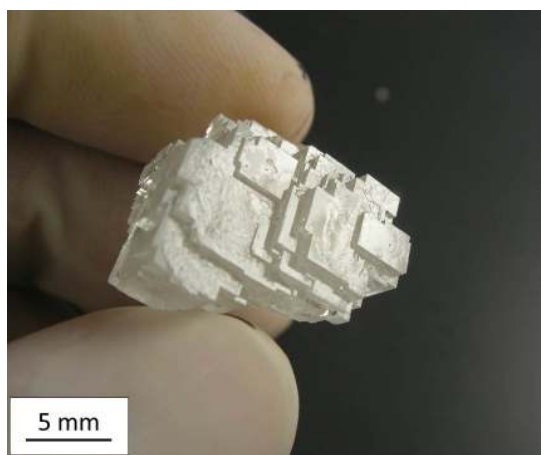


Figura 5. Cristais cúbicos de cloreto de sódio, obtidos a partir de sal grosso comercial.

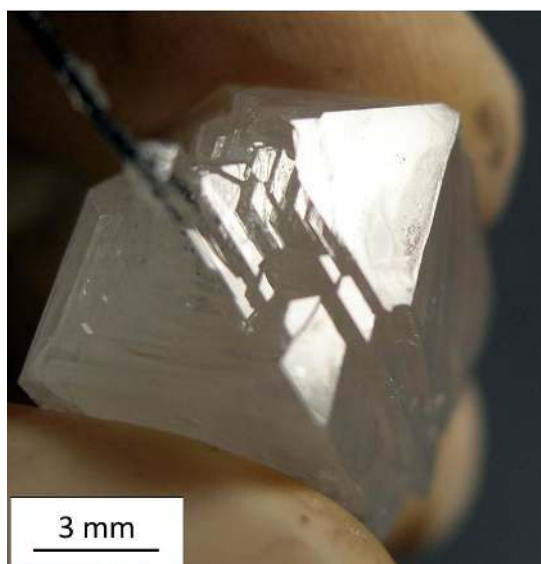


Figura 6. Cristais de fosfato monobásico de amônia, exibindo hábito prismático com terminação em pirâmide.

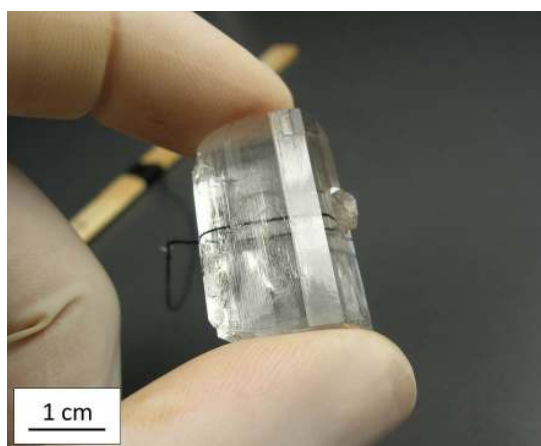


Figura 7. Cristais ortorrômbicos idiomórficos de tartarato de sódio e potássio.

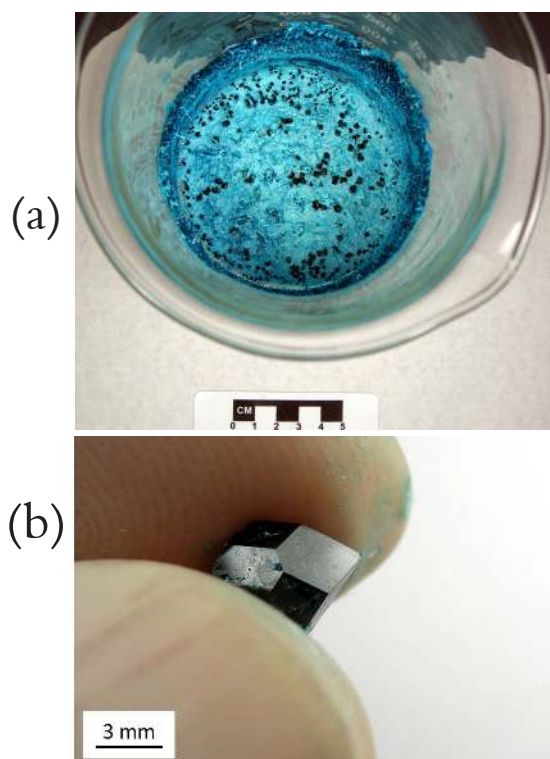


Figura 8. (a) Materiais obtidos pela cristalização a partir de solução de acetato de cobre monohidratado, na forma de cristais macroscópicos de cor azul escura envoltos por mistura cristalina fibrosa dendrítica. Os cristais macroscópicos são de acetato de cobre monohidratado, enquanto que a mistura microcristalina dendrítica é composta por mistura de acetato de cobre hidróxi-hidratado, acetato de cobre hidratado e menor quantidade de carbonato-sulfato de cobre hidróxi-hidratado. (b) Detalhe de monocristal de acetato de cobre monohidratado.

tóxico, o que exige o acompanhamento do experimento por adultos.

d) *Acetato de cobre monohidratado*: no período de duas semanas, os experimentos com este composto produziram apenas microcristais nas paredes do recipiente e na superfície da solução, que não puderam ser recuperados para experimentos de crescimento cristalino. Após 35 dias do início do experimento, com a evaporação total da água, foram observados cristais macroscópicos e idiomórficos de cor azul escura, depositados no fundo do recipiente, envoltos por agregados de cristais dendríticos de cor azul clara, revestindo a parede do recipiente (Figura 8). Os dois materiais cristalinos foram analisados por difratometria de raios X, que indicou tratarem-se de materiais distintos não apenas no hábito, mas também na composição. Os cristais macroscópicos são de acetato de cobre monohidratado ($C_4H_6CuO_4 \cdot H_2O$), enquanto que

os microcristais dendríticos são uma mistura de acetato de cobre hidróxi-hidratado ($C_2H_6Cu_2O_5 \cdot H_2O$), acetato de cobre hidratado e com quantidade subordinada de carbonato-sulfato de cobre hidróxi-hidratado ($Cu_8(SO_4)_4(CO_3)(OH)_6 \cdot 48H_2O$). A presença de pequena quantidade de sulfato no material dendrítico pode estar relacionada a contaminação atmosférica. Um possibilidade plausível é que o material dendrítico seja um precursor da cristalização; neste caso, o acetato de cobre monohidratado não teria sido produzido diretamente a partir da solução, mas sim a partir da evolução em estado sólido da mistura cristalina dendrítica, provavelmente por processos de difusão e redistribuição das fases voláteis. Este composto é recomendável para experimentos cristalização, por permitir a obtenção de mais de um produto cristalino a partir de um único composto inicial. Devido à sua toxicidade moderada, este composto não deve ser manipulado por crianças.

e) *Sulfato de magnésio heptahidratado*: após cerca de um mês do início do experimento, com a evaporação total da solução, obteve-se camada compacta de cristais prismáticos de dimensões milimétricas (Figura 9), fortemente aderida ao fundo do recipiente, impossibilitando a retirada de cristais individuais para dar prosseguimento aos experimentos de crescimento cristalino. Apesar de não ter sido possível obter cristais idiomórficos individuais, este composto produz cristais prismáticos ortorrômnicos em agregados radiais, que podem ser observados com lupa de pequeno aumento. Em suas ocorrências naturais, o sulfato de magnésio heptahidratado corresponde ao mineral epsomita e aparece com frequência como eflorescências em patologias de concreto.



Figura 9. Camada de cristais ortorrômnicos prismáticos de sulfato de magnésio heptahidratado, no fundo do recipiente.



Figura 10. Cristais de sulfato de níquel hexahidratado, com forma prismática tetragonal, terminada em pirâmide.

f) *Sulfato de níquel hexahidratado*: as sementes cristalinas deste composto foram obtidas um mês após o início da evaporação. Apesar da dificuldade na obtenção de sementes, o crescimento cristalino ocorreu em taxa elevada: dois dias após a imersão da semente na solução supersaturada, o cristal atingiu peso 125 % maior que seu peso inicial; 232 % de seu peso inicial no sexto dia; 688 % no oitavo dia; e 1318 % do peso inicial no décimo dia. Os cristais obtidos são de cor verde intensa e forma prismática tetragonal (Figura 10), atingindo dimensões de vários centímetros em poucos dias de crescimento. Ocorreu formação de microcristais nas paredes do recipiente e a formação de uma camada microcristalina sobre a solução. Pela sua toxicidade, este composto deve ser manipulado com luvas e máscara de proteção, não devendo ser manuseado por crianças. Considerando-se as condições de segurança no manuseio, este composto pode ser considerado recomendável para experimentos didáticos.

g) *Sulfato de alumínio e potássio dodecahidratado*: as sementeiras de evaporação em repouso não produziram sementes no período de duas semanas. Para o crescimento cristalino, foi escolhida uma semente (0,7 g) e inserida na solução sob ação do agitador magnético. Após um dia, a semente se despreendeu da linha. A solução foi mantida por nove dias em repouso, até que outro cristal crescesse no fundo do recipiente, que foi novamente preso à linha para

dar prosseguimento ao crescimento cristalino em suspensão. Esta segunda semente recolhida não se dissolveu e o cristal apresentou crescimento médio de 0,2 g/dia. Este composto se cristaliza no sistema cúbico, produzindo cristais cubo-octaédricos idiomórficos (Figura 11), incolores; por ser atóxico, é recomendável para experimentos didáticos.

Soluções que não produziram cristais macroscópicos

Dentre os compostos testados, os seguintes não produziram cristais macroscópicos de tamanho suficiente para serem fixados em linha e utilizados nos experimentos de cristalização: acetato de cálcio hidratado; cloreto de sódio de pureza analítica; cromato de sódio tetrahidratado; ferro-cianeto de potássio trihidratado; clorato de sódio; cloreto de potássio. As taxas de evaporação destes compostos foram medidas durante o intervalo de duas semanas.

Taxa de evaporação das soluções

Além dos experimentos de cristalização, o acompanhamento da evaporação das soluções oferece uma forma simples de demonstrar diferenças entre soluções salinas e água destilada. A taxa de evaporação das soluções foi medida em intervalos de 48 horas, mesmo nas soluções que não produziram cristais adequados. Como o ambiente não foi controlado, houve oscilações ao longo das duas semanas de duração de cada experimento e entre um experimento e outro, já que os mesmos não foram realizados simultaneamente. Para permitir a

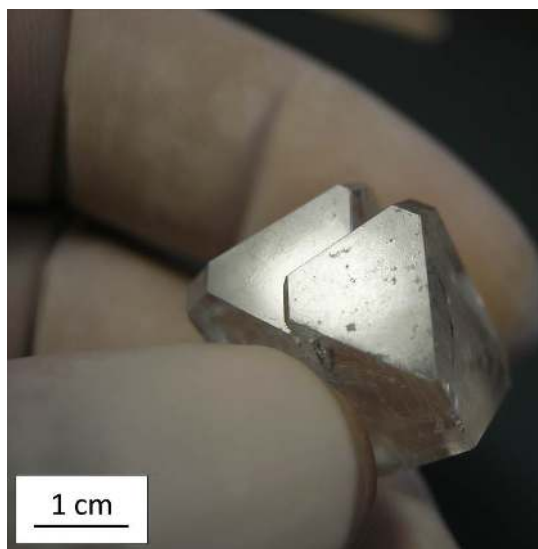


Figura 11. Cristais cubo octaédricos de sulfato de alumínio e potássio.

Tabela 3. Razão entre (A) taxa de evaporação da solução salina (ml/dia) e (B) taxa de evaporação de água destilada (ml/dia) nas mesmas condições.

	A	B	A/B
cloreto de sódio (pureza analítica)	0,43	1,53	0,28
nitrito de sódio	0,44	1,53	0,29
clorato de sódio	0,91	2,10	0,43
cloreto de sódio (sal grosso)	0,68	1,53	0,44
acetato de cálcio hidratado	0,90	1,53	0,59
sulfato de níquel hexahidratado	1,21	1,98	0,61
cloreto de potássio	1,28	1,98	0,64
cromato de sódio tetrahidratado	1,33	1,83	0,72
tartarato de sódio e potássio tetrahidratado	1,18	1,52	0,78
sulfato de magnésio heptahidratado	1,19	1,53	0,78
fosfato monobásico de amônia	1,32	1,52	0,87
bromato de sódio	1,64	1,83	0,90
acetato de cobre monohidratado	1,37	1,53	0,90
sulfato de cobre pentahidratado	1,72	1,83	0,94
ferrocianeto de potássio trihidratado	1,97	2,10	0,94
sulfato de alumínio e potássio dodecahidratado	1,52	1,53	0,99

comparação das taxas de evaporação, apesar de suas oscilações, foram mantidos, ao lado dos recipientes com as soluções, recipientes de mesma capacidade com água destilada, cuja taxa de evaporação foi medida nos mesmos intervalos. A razão da taxa de evaporação da solução pela taxa de evaporação da água destilada evaporada nas mesmas condições permite eliminar as oscilações nos valores absolutos das taxas. A Tabela 3 e a Figura 12 apresentam

as taxas médias de evaporação das soluções e da água destilada nas mesmas condições, além das razões entre elas. Neste trabalho são apresentadas apenas as taxas de evaporação em repouso, tanto da água destilada como da solução. Todas as soluções apresentaram taxas de evaporação inferiores às da taxa de evaporação da água destilada, como é de se esperar em soluções salinas (Fakir & Toerien, 2009; Kokya & Kokya, 2008).

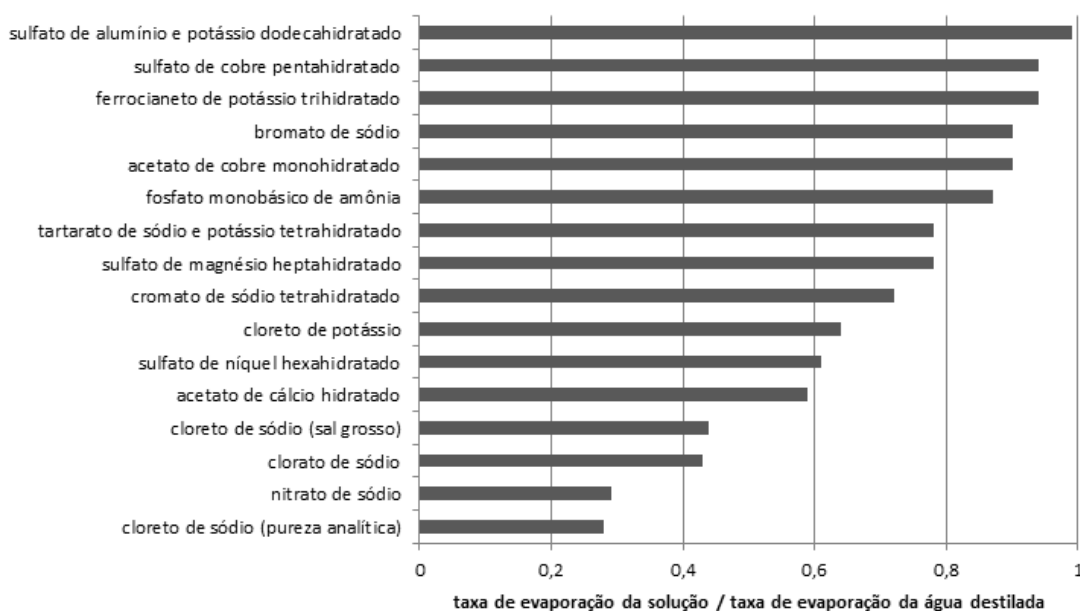


Figura 12. Razões entre as taxas médias de evaporação das soluções salinas divididas pela taxa média de evaporação de água destilada nas mesmas condições.

Aplicações didáticas de experimentos de cristalização

Os dezesseis compostos solúveis em água, testados neste trabalho, apresentaram comportamentos variados nos experimentos e cristalização. Na maioria dos casos, o período de quinze dias foi insuficiente para a obtenção de cristais macroscópicos. A escolha dos compostos testados foi arbitrária e pode ser ampliada, de acordo com o interesse e a disponibilidade do público. A realização dos experimentos em ambiente não controlado foi uma forma de reproduzir a situação mais comum em sala de aula. A realização de experimentos deste tipo em condições controladas reduz as oscilações, principalmente na taxa de crescimento cristalino, que chegou a apresentar valores negativos, nos casos onde ocorreu dissolução parcial dos cristais.

Através de experimentos simples e de baixo custo é possível **demonstrar como as formas simétricas** surgem em consequência do empacotamento ordenado dos átomos nos sólidos cristalinos. Em paralelo, os experimentos permitem demonstrar diferenças expressivas entre a evaporação da água pura e das soluções salinas, em consequência do campo iônico dos solutos.

Os experimentos de cristalização são interdisciplinares e permitem discutir conceitos fundamentais de química, física, mineralogia e cristalografia, além de exercitar práticas de matemática, desde o planejamento dos experimentos até a organização e o tratamento dos dados. A seguir estão listados tópicos dos Parâmetros Curriculares Nacionais (PCN) para os Ensinos Fundamental e Médio, que podem ser abordados com experimentos de cristalização.

PCN Ensino Fundamental

Os PCN para o Ensino Fundamental estão divididos em 10 volumes, dos quais os volumes de Matemática (vol. 3) e Ciências Naturais (vol. 4) contêm temas que podem ser tratados através de experimentos de cristalização.

Matemática: (a) poliedros; (b) elementos geométricos nas formas da natureza e em materiais criados pelo homem; (c) semelhanças e diferenças entre cubos e quadrados, paralelepípedos e retângulos, pirâmides e triângulos, esferas e círculos; (d) unidades de tempo; (e) comparação entre grandezas de mesma natureza; (f) unidades de medida; (g) identificação de quantidade (aspecto cardinal), adição, subtração, multiplicação e divisão; (h) sistema de numeração decimal; (i) coleta, organização e des-

crição dos dados; (j) interpretação e elaboração de listas, tabelas simples, de dupla entrada e gráficos de barra para comunicar a informação obtida.

Ciências Naturais: (a) conceitos científicos básicos, associados à energia, matéria, transformação, espaço, tempo, sistema, equilíbrio e vida; (b) combinar leituras, observações, experimentações, registros, etc., com a coleta, organização, comunicação e discussão de fatos e informações; (c) valorizar o trabalho em grupo, sendo capaz de ação crítica e cooperativa para a construção coletiva do conhecimento;

PCN Ensino Médio

Os PCN para o Ensino Médio 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 e Ciências da Natureza (Parte III). Apesar de os experimentos de cristalização não representarem exemplos de reações químicas propriamente ditas, as fórmulas químicas e sua estequiometria, e a dissociação iônica, permitem uma visão macroscópica dos compostos químicos.

Química: (a) códigos e símbolos da Química; (b) traduzir a linguagem discursiva em linguagem simbólica da Química e vice-versa; (c) traduzir a linguagem discursiva em outras linguagens usadas em Química: gráficos, tabelas, e relações matemáticas; (d) compreender e utilizar conceitos químicos dentro de uma visão macroscópica (lógico-empírica); (e) compreender os fatos químicos dentro de uma visão macroscópica (lógico-formal); (f) compreender dados quantitativos, estimativa e medidas, compreender relações proporcionais presentes na química; (g) reconhecer tendências e relações a partir de dados experimentais ou outros; (h) selecionar e utilizar ideias e procedimentos científicos para a resolução de problemas qualitativos e quantitativos em química, identificando e acompanhando as variáveis relevantes; (i) reconhecer ou propor a investigação de um problema em química, selecionando procedimentos experimentais pertinentes; (j) reconhecer aspectos químicos relevantes na interação individual e coletiva do ser humano com o ambiente.

Matemática: (a) ler, interpretar e utilizar representações matemáticas (tabelas, gráficos, expres-

sões, etc.); (b) transcrever mensagens matemáticas da linguagem corrente para linguagem simbólica (equações, gráficos, diagramas, fórmulas, tabelas, etc.) e vice-versa; (c) utilizar corretamente instrumentos de medição e desenho; (d) identificar problemas; (e) procurar, selecionar e interpretar informações relativas ao problema; (f) formular hipóteses e prever resultados; (g) aplicar conhecimentos e métodos matemáticos em situações reais, em especial em outras áreas de conhecimento; (h) utilizar adequadamente calculadoras e computador, reconhecendo suas limitações e potencialidades.

Ensino Superior

No ensino superior, em particular nos cursos das áreas de geologia e química, estes experimentos podem ser aplicados em matérias como química fundamental e cristalografia fundamental. Na química fundamental, são abordados tópicos relacionados à solubilidade e geometria molecular. Os experimentos de cristalização podem ser sofisticados, com a mistura de mais de um composto solúvel, para mostrar que a cristalização pode ser usada como forma de purificação de substâncias.

As aulas de cristalografia fundamental podem utilizar os cristais obtidos nos experimentos descritos para discutir os sistemas cristalinos, discutir as relações dos índices de Miller e das faces cristalinas com a forma macroscópica dos cristais, a simetria do empacotamento atômico, os números de coordenação, as regras de Pauling, geminações, entre outros.

Discussão e conclusão

Os dezesseis compostos escolhidos foram testados quanto à sua capacidade de produzir cristais macroscópicos a partir de soluções aquosas à temperatura ambiente, com o intuito de selecionar os melhores compostos para experimentos didáticos de cristalização em condições não controladas e com água destilada.

Os dois compostos que apresentaram o melhor desempenho foram o sulfato de cobre pentahidratado e o cloreto de sódio (tipo sal grosso), que produziram cristais macroscópicos idiomórficos em duas semanas. Os seis compostos que produziram sementes e cristais macroscópicos após duas semanas (fosfato monobásico de amônia, bromato de sódio, sulfato de magnésio heptahidratado, sulfato de níquel hexahidratado, sulfato de alumínio

e potássio dodecahidratado, tartarato de sódio e potássio tetrahidratado) também podem ser usados com sucesso em experimentos deste tipo. O intervalo de tempo estabelecido *a priori* de duas semanas foi insuficiente para a maioria dos experimentos realizados. As medidas em intervalos de 48 horas foram adequadas para o acompanhamento do crescimento cristalino e da taxa de evaporação. Os demais compostos produziram massas microcristalinas com a evaporação da água da solução.

A cristalização de sais em condições não controladas é de difícil análise, mesmo que comparativa, em função das fontes de ruído no sistema, principalmente as oscilações de temperatura e de umidade, que afetam a taxa de evaporação e, portanto, a taxa de incremento da supersaturação. A temperatura, além de afetar a evaporação, afeta também a solubilidade dos compostos. Outro ruído não desprezível são as partículas sólidas atmosféricas, partículas de celulose da linha e da gaze utilizadas, ranhuras nos béqueres – estas impurezas e defeitos fornecem sítios de nucleação, facilitando a transposição da barreira energética da nucleação. Um exemplo interessante do efeito das impurezas é a diferença de desempenho entre o cloreto de sódio de pureza analítica e o sal grosso comercial. O sal grosso produziu cristais macroscópicos, ao contrário do sal de pureza analítica, que formou agregados microcristalinos. Isto se deve provavelmente à presença de iodo e potássio no sal grosso, que altera o equilíbrio químico do sistema, e a presença de resíduos sólidos insolúveis, que podem favorecer a nucleação.

Quanto à taxa de evaporação, as oscilações podem ser desconsideradas através da divisão dos valores absolutos da taxa de evaporação da solução pelos valores da taxa de evaporação da água destilada nas mesmas condições (Figura 12). A taxa de evaporação das soluções é menor que a da água destilada, devido ao campo eletrostático gerado na solvatação dos íons pelas moléculas de água e do efeito dos íons sobre a tensão superficial da solução (Hribar et al., 2002; Kokya e Kokya, 2008; Kowacs et al., 2010).

As diferenças de comportamento das soluções no processo de cristalização não apresentam correlações simples com a solubilidade, com o tipo de cátion e ânion, ou com o potencial iônico; tampouco há relação entre o desempenho na cristalização e a taxa de evaporação da solução. Uma possível explicação para estas diferenças está na largura da zona metaestável. A principal força

motora da cristalização em soluções é o grau de supersaturação (Sunagawa, 2007; Kowacs et al., 2010; Bogacz & Wójcik, 2014). Como mencionado no Item 3, a zona metaestável é a região onde a solução já transpôs seu limite de solubilidade, mais ainda não atingiu a supersaturação necessária para produzir núcleos estáveis de cristalização. Mesmo em experimentos controlados é difícil definir precisamente a largura da zona metaestável, que depende da combinação de diversos fatores e da configuração experimental para sua medição. A largura da zona metaestável pode ser indicada em termos de grau de supersaturação e de grau de superresfriamento – na maioria das substâncias, a solubilidade é diretamente proporcional à temperatura. Entretanto, não há na literatura, bancos de dados sistemáticos com a largura da zona metaestável para todas as substâncias

testadas neste artigo. Dados parciais compilados por Couper et al. (2005, Capítulo 16), cobrindo alguns dos sais usados neste trabalho, revelam discrepâncias entre dados de diferentes autores para um mesmo composto.

A Tabela 4 apresenta dados de Mullin (1972) da largura da zona metaestável de alguns sais a 25 °C, expressa na forma de supersaturação máxima (ΔC , g/100 g de água) e superresfriamento máximo possível (DT , °C). Os dados mostram consistência entre a supersaturação e o desempenho nos experimentos de cristalização: compostos com bom desempenho têm supersaturação igual ou maior que 1 g/100 g de água (Figura 13). Entretanto, não há correlação entre a capacidade de superresfriamento do sistema e a produção de cristais macroscópicos. A partir do pequeno conjunto de dados disponíveis sobre a largura da zona metaestável, notamos que os sistemas mais propícios à formação de cristais macroscópicos são aqueles com zona metaestável mais larga. Compostos com zona metaestável mais estreita formam núcleos cristalinos estáveis mais facilmente, em menor grau de supersaturação; desta modo, há a formação de abundantes núcleos, que competem entre si pelo excesso de soluto a solução, produzindo grande

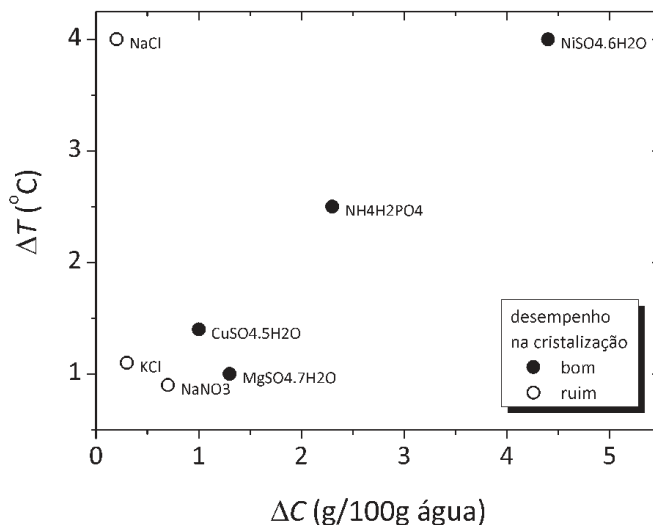


Figura 13. Largura da zona metaestável expressa na forma de máxima supersaturação (ΔC , g/100 g de água) e máximo superresfriamento (DT , °C), a 25 °C (Mullin, 1972). O desempenho dos compostos na cristalização se refere aos resultados dos experimentos didáticos deste trabalho.

quantidade de cristais de pequeno porte. Por outro lado, os compostos que atingem uma maior supersaturação são aqueles com maior dificuldade de nucleação – nestes casos, o excesso relativamente grande de soluto é consumido pelos poucos núcleos formados, produzindo cristais macroscópicos. A formação de núcleos em sistemas deste tipo pode ser facilitada pela presença de partículas e impurezas no sistema, como discutido anteriormente.

O experimento com acetato de cobre hidratado é um bom exemplo de que há materiais cristalinos solúveis em água que não se precipitam diretamente a partir de soluções saturadas aquosas. Neste experimento, foram produzidos cristais macroscópicos idiomórficos de acetato de cobre hidratado envolvidos por agregados microcristalinos composto por mistura de acetatos de cobre com graus distintos de

Tabela 4. Dados de máxima supersaturação (ΔC , g/100 g de água) e máximo superresfriamento (DT , °C) a 25 °C (Mullin, 1972) e desempenho nos experimentos didáticos de cristalização, quanto à produção de cristais idiomórficos macroscópicos.

	ΔC	DT	desempenho
CuSO ₄ .5H ₂ O	1.0	1.4	bom
MgSO ₄ .7H ₂ O	1.3	1.0	bom
NH ₄ H ₂ PO ₄	2.3	2.5	bom
NiSO ₄ .6H ₂ O	4.4	4.0	bom
KCl	0.3	1.1	ruim
NaCl	0.2	4.0	ruim
NaNO ₃	0.7	0.9	ruim

hidratação com carbonato-sulfato de cobre hidróxi-hidratado. A posição dos cristais macroscópicos no centro da massa microcristalina sugere que esta seja a precursora da cristalização do acetato de cobre hidratado.

Os experimentos de cristalização são uma rica fonte de conteúdos didáticos, que podem ser explorados em diferentes níveis de escolaridade.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Pró-Reitoria de Cultura e Extensão Universitária da Universidade de São Paulo (PRCEU-USP), por recursos alocados no projeto pelo Edital de Fomento às Iniciativas de Cultura e Extensão (processo 2009.1.242.44.6; Laboratório Interativo: Experimentos Didáticos de Cristalização).

Referências

- Bogacz W., Wójcik J. 2014. The metastable zone of aqueous solutions. *CHEMIK*, **68**(3):198-201
- Bordui P. 1987. Growth of large single crystals from aqueous solution: a review. *Journal of crystal growth*, **85**:199-205.
- Brasil, Ministério da Educação. Secretaria de Educação Fundamental. 1997a. *Parâmetros curriculares nacionais: introdução aos parâmetros curriculares nacionais*. Brasília: Ministério da Educação. 126p.
- Brasil, Ministério da Educação. Secretaria de Educação Fundamental. 1997b. *Parâmetros curriculares nacionais: ciências naturais, Ensino de primeira a quarta séries*. Brasília: Ministério da Educação. 136p.
- Brasil, Ministério da Educação. Secretaria de Educação Fundamental. 1997c. *Parâmetros curriculares nacionais: parte III - ciências da natureza, matemática e suas tecnologias, Ensino Médio*. Brasília: Ministério da Educação. 58p.
- Brasil, Ministério da Educação. Secretaria de Educação Fundamental. 1998. *Parâmetros curriculares nacionais: ciências naturais, Ensino de quinta a oitava séries*. Brasília: Ministério da Educação. 138p.
- Bunn C.W. 1972. *Cristais: seu papel na natureza e na ciência*. São Paulo: Cia. Ed. Nacional. 292p.
- Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C. 1951. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Royal Society of London Philosophical Transactions*, **A243**:299-358.
- Chakraborty, D., Patey, G. N. 2013. How crystals nucleate and grow in aqueous NaCl solution. *J. Phys. Chem. Letters*, **4**:573-578.
- Couper, J. R., Penney, W. R., Fair, J. R., Walas, S. M. 2005. *Chemical process equipment: selection and design*, 2nd ed., Burlington: Gulf Professional Publishing, 814p.
- Fakir P. D., Toerien A. 2009. Evaporation rates on brine produced during membrane treatment of mine water. In: Intern. Mine Water Conf., Pretoria, South Africa. *Abstracts...* Pretoria: Cilla Taylor Conferences. pp. 666-670.
- Haynes W.M. 2012. *Handbook of Chemistry and Physics*, 93rd ed. Boca Raton: CRC. Section 5, 205p.
- Holden A., Morrison P. 1982. *Crystals and Crystal Growing*. Cambridge: MIT. 318p.
- Hribar B., Southall N.T., Vlachy V., Dill K.A. 2002. How ions affect the structure of water. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**:12302-12311.
- Kokya B. A., Kokya T. A. 2008. Proposing a formula for evaporation measurement from salt water resources. *Hydrological Processes*, **22**:2005-2012.
- Koxacs, M., Prieto, M., Putnis, A. 2010. Kinetics of crystal nucleation in ionic solutions: electrostatics and hydration forces. *Geochim. Cosmoch. Acta*, **74**:469-481.
- Mullin J. W. 1972. *Crystallization*, 2nd ed. London: Butterworth-Heinemann. 471p.
- Nývlt J., Hostomský J., Giulietti M. 2001. *Cristalização*. São Carlos: Edufscar. 160p.
- Sunagawa I. 2007. *Crystals: growth, morphology and perfection*. Cambridge: Univ. Press, 295p.
- Teng H.H. 2013. How ions and molecules organize to form crystals. *Elements*, **9**:189-194.
- 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*, **19**(1/2):66-77.
- Tilley R.J.D. 2007. *Crystals and crystal structures*. London: John Wiley & Sons. 255p.
- Wilcox W.R. 1983. Influence of convection on the growth of crystals from solutions. *J. Crystal Growth*, **65**:133-142.
- Wood E. A. 1972. *Crystals. A handbook for school teachers*. Commission on Crystallographic Teaching of the International Union of Crystallography (IUCr). URL: http://www.iucr.org/__data/assets/pdf_file/0004/15862/20.pdf, Acesso em 19/07/2014.