

CRESCIMENTO DE CRISTAIS POR NUCLEAÇÃO HETEROGÉNEA: “ON THE ROCKS” REVISITED

CLEMENTINA TEIXEIRA, VÂNIA ANDRÉ, NUNO LOURENÇO E MARIA JOSÉ RODRIGUES

Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico

Centro de Química Estrutural e Departamento de Engenharia Química e Biológica

Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal.

clementina@ist.utl.pt

ABSTRACT: Crystals are of an increasing importance in our Society. In the beginning of the XXI century, Crystal Engineering started to develop, emerging from the main area of Crystallography. In spite of the dominating Bio- and Bio-logical trends in modern Technology, we cannot ignore our life on Earth (and other planets?) surrounded by natural crystals, in the composition of rocks, minerals, metals, and as the basic units of solids, a lot of them being inorganic. Therefore we must understand them, improving our knowledge on them. We can't afford to neglect the classical Sciences like Inorganic and Analytical Chemistry related to their studies: they seem as if they became out of fashion (at least in our country!), but we cannot deny their importance for understanding Mineralogy, Geology, Materials Sciences, Environmental studies, Bioinorganic Sciences (the role of metals in our bodies as active centres of enzymes...) etc.. If we neglect and dismember Chemistry, the future generations will very fast loose the skills to understand our surroundings and furthermore, their own bodies!

On the Rocks is a research project for **inorganic chemical education**, consisting on **crystal growth** on rough surfaces, (rocks, minerals, shells, metallic wires, etc.) [1-10]. These substrates, acting as “hosts”, are introduced in supersaturated solutions of chemicals, promoting a faster nucleation and **strongly stimulating** crystal growth. Only substances that can afford large single crystals easily are chosen. Mainly ionic salts fairly soluble in water have been studied, a few of them here described. The technique requires inexpensive glassware and is feasible in schools poorly equipped, under close surveillance and strict safety rules. The large single crystals embedded on the host rocks look like “minerals” (synthetic!), and their beauty is a powerful tool to attract students for Chemistry and other Sciences sharing a common interest on crystals. Many concepts can be introduced during and after the preparation of the samples, especially those regarding group chemistry, and no background on crystal growth is required. The diversity of compounds and hosts one might choose, plus the reactions and interactions that might occur between them turns the method very interesting and creative. This research project started in 1993 and two years later a large network started as a co-operative project between our University Research Centre, Industry, and many Portuguese schools with very interesting results.

Keywords: Crystal growth on rocks, synthetic “minerals”, heterogeneous nucleation, group chemistry, scientific photography.

RESUMO: O crescimento de cristais “*On the Rocks*” utiliza suportes rugosos para estimular a nucleação, a protecção dos núcleos cristalinos e o seu acesso aos nutrientes, levando à formação de grandes cristais [1-10]. Rochas, minerais e conchas são mergulhados em soluções sobressaturadas de substâncias solúveis em água, seleccionadas entre aquelas que cristalizam com relativa facilidade. A beleza dos cristais produzidos, quer na forma de grandes monocristais, maclas, agregados ou whiskers, incentiva os alunos a aprofundar os seus estudos, não só em relação aos factores intervinientes no crescimento, mas também nas áreas científicas que partilham o interesse por este tema, seja ele por aspectos ligados à purificação, produção, caracterização, ou ao estudo de propriedades apetecíveis para aplicações tecnológicas. Nesta publicação resume-se o método experimental nas suas principais componentes: o que usar como suporte; quais as substâncias que cristalizam com facilidade e qual o interesse do seu estudo; qual a técnica apropriada em cada caso; que reacções ou outros efeitos se estabelecem entre as substâncias e os suportes. Finalmente, ao fazer um levantamento do que tem sido feito, interessa-nos salientar as suas potencialidades no campo do empreendedorismo. Como complemento do trabalho experimental sugere-se a exploração de conceitos da química descritiva dos elementos, especialmente a dos metais, o que a torna muito menos árida e susceptível de memorização, pois os alunos ao começarem as suas colecções de substâncias cristalinas, têm tendência a catalogar as suas propriedades físicas e químicas, as suas fórmulas e estruturas. Curiosamente, o método foi testado pela primeira vez em 1993, numa aula de Laboratório de Química Geral de Engenharia de Materiais. Por razões históricas e não só, achamos curial a sua publicação na área de Materiais.

Palavras-chave: Crescimento de cristais, rochas ornamentais e minerais “sintéticos”, nucleação heterogénea, química descritiva dos elementos, fotografia científica.

1. INTRODUÇÃO: A IMPORTÂNCIA DE SE CHAMAR CRISTAL

O fascínio pelos cristais tem catalisado fortemente o seu estudo ao longo dos tempos. De início parte integrante da Mineralogia e Geologia (caracterização, sistemas de cristalização, gênese de minerais e rochas) e da Química (purificação de substâncias, análise estrutural, estudos de simetria, teoria de grupos, etc.), rapidamente invadiu outros campos. Hoje, o interesse pelos cristais estende-se muito para além destas áreas científicas. Temos como alguns exemplos a Física e a Engenharia dos Materiais por razões óbvias (estado sólido, metais e ligas, novos materiais); a Matemática pelos estudos de simetria, poliedros, *origami* e fractais; as artes nas suas componentes de escultura [11], fotografia científica (Fig.1), pintura e desenho [1,2,8,12] (Fig.2); a joalharia e ourivesaria (Fig.3); a indústria dos kits de brinquedos didácticos; o esoterismo dos adivinhos nas curas milagrosas com cristais...

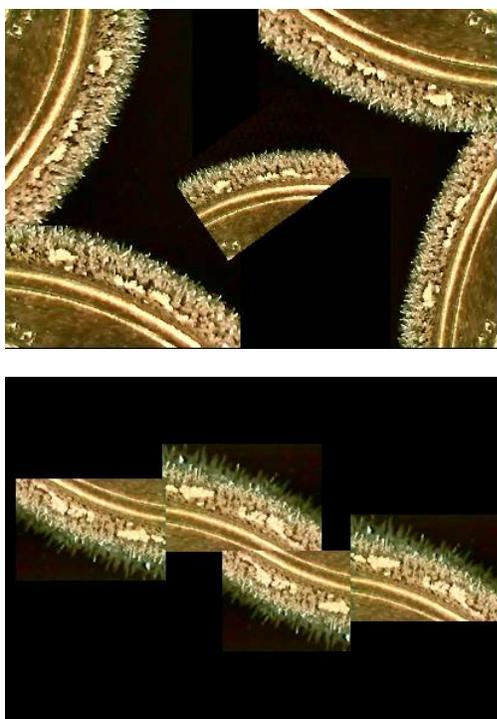


Fig.1- *“From reaction to abstraction: the redox competition for money”* (em cima). *“From reaction to abstraction: copper and silver around a coin”* (em baixo). Montagens de fotografias científicas de CT dedicadas a Manuel Amaral Fortes, 2007 [13]. Explicação no texto.

Durante muitos anos o crescimento de cristais foi entendido como uma arte, sedimentada no empirismo de quem está mais interessado em obter um cristal com determinadas características, do que em encetar o seu estudo científico, pouco acessível em termos matemáticos. De facto esta área, tal como é magnificamente descrita por Hulliger em 1994 [1,14], é dos assuntos mais complexos, nas suas vertentes de fenómenos de transferência de massa e de calor, termodinâmica, de estudo de mecanismos de nucleação,

crescimento, defeitos cristalinos, etc. Na sua abordagem este autor queixa-se do abandono a que a Química remete tudo o que diz respeito aos cristais nos livros de texto e manuais de Química Geral. Esta crítica era nessa altura mais do que pertinente.



Fig. 2- Cristais de sulfato de cobre penta-hidratado “On the Rocks”, num búzio - canilha. Pintados por Cristina Fontoura Carvalhão, professora de Educação Visual do ensino secundário. No fundo do quadro representa-se simbolicamente a espiral de crescimento da concha do molusco [12].

Hoje em dia, porém, a situação melhorou (pelo menos no nosso País [15]) e até se inverteu! Embora a evolução não seja notória na informação impressa ao nível de manuais de ensino a nível internacional, o mesmo não se passa em termos de mercado implementado na Internet. De facto, os cristais vendem muitíssimo bem a sua imagem em pequenas publicações didácticas; em portais com a descrição de receitas para a sua preparação; nas galerias de fotografia científica; nos pacotes de brinquedos didácticos, em geral comercializados na faixa etária dos oito aos dez anos [2,16].



Fig.3 - Química e Ourivesaria [17]: os metais preciosos, os minerais e as pedras sintéticas. Fotografia macro com ampliação de 10x [8]. Peça clássica de ourivesaria artesanal portuguesa, mostrando os tradicionais cristais de marcassites muito facetados (sistema cúbico), encastoados em motivos de prata de lei, da marca Águia, unidos com anéis de cobre numa pulseira. No centro, um cristal vermelho de composição desconhecida (‘pedra sintética’).

Vejamos de perto o que se passa com este último exemplo, aparentemente de grande sucesso comercial, também ele estendido às lojas de museus e grandes superfícies. Para uma criança e para a família que com certeza acompanha as suas manipulações em casa, o principal motor do interesse é a obtenção da sua colecção de pedras preciosas e “minerais” multicoloridos. Pouco sentido têm, para ela, os nomes complicados dos ingredientes que são, invariavelmente, o alumínio de potássio (KAl) e o di-hidrogenofosfato de amónio (ADP) “ammonium di-hydrogenphosphate”, dopados com diversos corantes alimentares [10,19] (Figs.4,5). Também não imaginam a intensa pesquisa subjacente à construção destes kits em termos de formulações que levam ao seu sucesso garantido.

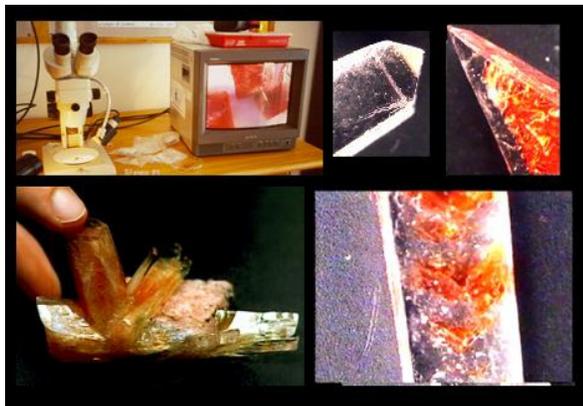


Fig. 4- Viagem ao interior da matéria [10,16,18,19]. Cristais de ADP: de cor vermelha, dopados com corante alimentar usando granito para catalisar o crescimento. Observados à lupa com diversos graus de ampliação, evidenciando a oclusão molecular da solução aquosa contendo o corante dissolvido. Em cima e ao meio, um pequeno cristal incolor de hábito prisma/pirâmide (sistema tetragonal), prisma com chapéu [19].



Fig.5-Viagem ao interior da matéria [10,18]. O alumínio de potássio $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, KAl. Cristal branco-translúcido (oclusão molecular de solvente) de hábito cúbico truncado com octaedro, aglutinando uma amostra de quartzo e um vulcanito. Cristal violeta de solução sólida de alumínio de potássio e de crómio, em vulcanito, conservando o mesmo hábito. Observação à lupa de um cristal de KAl dopado com corante

alimentar [10] retido e disperso na rede formando um triângulo. Por vezes a oclusão assume a forma geométrica de uma ventoinha ou nó de gravata. A rede cristalina rigorosa do alumínio de potássio, estrutura cúbica de faces centradas, modelo Beevers. Corresponde a uma ampliação de cem milhões de vezes, 10^8 , permitindo viajar do angström ao centímetro.

O truque das receitas não reside apenas nos compostos principais: a presença de modificadores de hábito cristalino é administrada em quantidades tão diminutas que não necessitam de ser mencionados nas listagens de ingredientes, tornadas obrigatórias em termos de segurança. A partir de 1995 os kits passaram a incluir uma pedra para catalisar o crescimento: a nucleação heterogénea, tema deste trabalho, passou a ser aplicada. Invariavelmente é utilizado o granito, o qual também pode actuar como modificador do hábito cristalino, pelo menos em relação ao ADP [1,10,19]. Embora muita investigação e conhecimento científico se escondam por trás destas preparações aparentemente tão ingénuas, o facto é que elas são sigilosas sem, contudo, serem patenteáveis. O segredo é a alma do negócio e parecem-nos que, neste caso, a comercialização e a divulgação a nível científico andam de costas às avessas. Será que é sempre assim? Onde estará a medida certa? O que fazer quando a nossa investigação tem como finalidade a divulgação e é de pendor fortemente comercial mas não susceptível de ser patenteada? Esperemos que o leitor, nas entrelinhas deste artigo, saiba inferir a nossa opinião.

Nos últimos anos a Engenharia de cristais, abençoada pelo prefixo da moda Nano, tem frutificado e cada vez mais assume um papel transversal na Cristalografia, área do conhecimento que reúne tudo quanto diz respeito a estas tão simpáticas unidades constituintes dos sólidos. Em contrapartida a Química, bode expiatório de tudo quanto o Homem fez de errado quanto à sua utilização, junta-se à Engenharia de Minas e de Materiais, desertificando-se de alunos. Agora, é a nossa vez de nos queixarmos e reunir esforços, tentando inverter esta tendência, mesmo que levados a reboque dos cristais, pois estes passaram a estar na berra e vingaram-se friamente dos químicos que durante tantos anos os remeteram a um papel secundário!

Os ingredientes de sucesso dos kits ou seja, os corantes alimentares, a sua oclusão molecular em redes cristalinas transparentes de sais iónicos, os modificadores de hábito cristalino e o facto das rochas e minerais catalisarem fortemente o desenvolvimento dos cristais, são temas susceptíveis de serem explorados conceptualmente a nível universitário [20] e com certeza que as vendas não irão por isso diminuir, desde que os preços não sejam exorbitantes e a comercialização se faça em larga escala. Essa exploração didáctica pode ser iniciada nas aulas de laboratório, de projecto ou outras, recorrendo aos multimédia; pode servir de ponto de partida para a implementação de projectos científicos em rede com as escolas, prosseguindo a investigação aplicada, simplificando as temáticas e adaptando-as aos diversos graus de ensino. Em última análise, pode conduzir ao empreendedorismo, fomentando a

ligação da indústria à Universidade e Centros de investigação, envolvendo a comunidade escolar e a própria família, em temas susceptíveis de enriquecerem o tecido empresarial e fomentarem o emprego.

2. “ON THE ROCKS”: PONTO DE PARTIDA PARA UMA GRANDE “REDE CRISTALINA”

A investigação sobre este tema começou em 1993 [21] no CQE/IST, com o envolvimento de professores, alunos e funcionários do Laboratório de Química Inorgânica (Departamento de Engenharia Química, DEQ). Os resultados foram adaptados às aulas de Laboratórios Integrados do 1º ano de Engenharia Química em 1995, “As Rochas Ornamentais no Ensino da Química” [22]. No mesmo ano foi feita a colaboração com a empresa SITAF (1995-2002), iniciando-se a comercialização dos kits “On the Rocks” [23]. Estes e outros produtos didácticos [3-7] foram projectados para aplicações dirigidas ao ensino nas escolas, tendo em vista a inserção nos currículos e na componente de projecto Área – Escola, muito para além da vertente lúdica dos kits didácticos de KAL e ADP cuja venda em supermercados começou a surgir, no nosso País, em Dezembro de 1996. O projecto ganhou então grande visibilidade com a participação em várias exposições, tendo sido galardoado com o 3º prémio de Divulgação “À Descoberta da Ciência”, Programa Galileu [24]. No entanto, a designação de “minerais sintéticos” foi muito mal recebida pelos comerciantes e geólogos, por suscitar a desconfiança do público em relação ao coleccionismo de minerais, gemas e fósseis [25]. Também o título de Rochas Ornamentais provocou confusão, pois houve quem pensasse que se tratava de um projecto de venda de mármore e granitos para decoração de interiores! Mas foi mesmo com estes títulos que em 1996 se iniciaram as Acções de Formação do PRODEP II FOCO, prolongadas até 2000, ano em que praticamente cessou, de forma generalizada, a adesão a este tipo de formação. Inicialmente destinados a professores de Química e de Física, rapidamente os cursos passaram a abranger as Ciências da Terra e da Vida, a Educação Visual, as Artes e o ramo Tecnológico. A “Rede Cristalina” foi paralelamente reforçada e propagada a inúmeras escolas pelo Programa Ciência Viva (“On the Rocks”, “Rochas Ornamentais e Minerais Sintéticos, Rede Cristalina”, etc.) a partir de 1997 (até 2002) e muitas escolas prosseguiram os seus projectos de forma autónoma, embora outras se tenham mantido ligadas à rede central. Esperamos sinceramente que na actual conjuntura os continuem a desenvolver [15, 26].

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

A nucleação heterogénea com suportes rugosos começou por ser utilizada de forma empírica associada à falsificação de minerais (vide, refs. 1,2 e outras, aí citadas).

As referências científicas mais antigas que encontramos aparecem ligadas à biocristalização [27]: mais de setenta proteínas foram cristalizadas utilizando como substratos amostras minerais. Os autores comprovam que se obtêm exemplares mais perfeitos e maiores (melhor acesso aos nutrientes), com graus de sobresaturação muito inferiores aos utilizados em ensaios de controlo feitos sem o substrato. Referem ainda alterações do hábito cristalino e até do

sistema de cristalização. O crescimento “On the Rocks” encontra-se descrito na literatura [1-10], agora acessível na Internet [1] e passar-se-á a designar neste texto por RO-NH (Rochas Ornamentais- Nucleação Heterogénea).

Os principais aspectos a considerar neste método são:

- I -As substâncias
- II - Os suportes, substratos ou hospedeiros
- III -A técnica de cristalização/crescimento
- IV -As interacções substância – suporte

3.1. As substâncias para o crescimento de cristais

Nas listagens abaixo indicadas, para além das substâncias que formam cristais RO-NH, apresentam-se também outras que podem ser representativas para a ilustração dos métodos de cristalização [1,3,28]. Também se incluem sais interessantes do ponto de vista de oclusão molecular, com ou sem substâncias coradas. Quase todos os compostos são solúveis em água. A sua selecção foi feita a partir de extensa pesquisa bibliográfica, com recolha de experiências muito simples e há muito esquecidas ou simplesmente não divulgadas, por terem valor comercial. A sistematização apresentada tem em linha de conta a classificação dos cristais formados quanto ao tipo de ligação química que apresentam e classe química a que pertencem.

3.1.1.Elementos que formam cristais metálicos

Li, Mg, Fe, Cu, Ag, Zn, Hg, Al, Sn, Pb etc. e suas ligas metálicas (Figs. 1 e 6) [3, 4, 6, 8, 9, 28]

A escolha dos metais tem em vista o estudo da sua Química Descritiva, do metal em si, das suas ligas e compostos mais comuns. Estudam-se a formação de dendrites (“árvores metálicas”) e cristais metálicos, por reacções de oxidação-redução e outras [28], jogando com a série electroquímica dos metais e respectivos potenciais de redução (reacções de deslocamento de metais, de deslocamento de hidrogénio, etc.). É feito o estudo termodinâmico de reacções a partir da exploração didáctica dos diagramas de Latimer e de Frost. Neste caso, o substrato é metálico e os cristais não se podem fixar nele. São reacções efémeras cujas imagens vale a pena registar [8,9,28,29]. As reacções podem ser realizadas em copos de precipitação como é habitual, ou apenas para efectuar um ensaio de controlo e ‘aferição da realidade’ mas é muito mais interessante fazê-lo em microescala, em pequenas placas de Petri, ou caixinhas de relógio (um ou dois centímetros) com observação à lupa estereoscópica. Os graus de ampliação usados variam entre dez e sessenta vezes. A partir daí, e ao utilizar luz polarizada e meios de iluminação mais sofisticados cai-se na abstracção. Embora com imenso valor estético, as imagens não são interpretáveis senão por peritos, perdendo-se a noção de escala e o valor científico como método de análise.

As montagens relativas à Fig.1 foram feitas a partir de fotografias que registaram a formação de cristais de prata e de nitrato de cobre (não se vê nesta figura a sua formação), a partir de soluções de nitrato de prata, em contacto com moedas de cobre. A primeira montagem sugere a forte competição entre duas bocas abertas, qual delas mais do que

pronta a engolir a moeda (reacção 1, Tabela 1). Na segunda ilustração, o mesmo motivo é disposto em fila. As imagens originais foram registradas em 2004, no Palco do Pavilhão Multiusos do Parque das Nações, Fórum Ciência Viva [18c].

Na Fig.6 apresentam-se mais alguns detalhes da mesma reacção: em cima, à esquerda, nitrato de prata e limalha de cobre preparam-se para a troca de electrões, por adição de uma gota de água; em cima e à direita, de novo as dendrites de prata na moeda, repetindo-se nas imagens de baixo o mesmo motivo, visualizando-se melhor as dendrites de prata. No centro evidencia-se uma competição entre a precipitação cristalina do iodeto de chumbo (amarelo canário, reacção 2, Tabela 1), a sua complexação por excesso de iodeto (reacção 3, que não é visível neste exemplo) e a reacção redox 4 Pb/Zn, produzindo cristais de chumbo, cobrindo o fundo da figura. Todas as fotografias e filmes foram tirados com ampliações de 10 a 15 X com lupa estereoscópica NIKON e câmara digital SONY [8,9,29]. Estas experiências bem como os equilíbrios nelas envolvidos têm sido feitas no âmbito das matérias leccionadas nas cadeiras de Química da Licenciatura em Engenharia Física Tecnológica (exploração didáctica dos diagramas de Latimer) e Química das Soluções Aquosas (Termodinâmica de soluções, potenciais químicos, teoria de Debye-Hückel, cálculo de coeficientes de actividade em reacções ácido-base, redox, precipitação, complexação). As experiências foram feitas como actividade extra-curricular, com alunos voluntários de LEFT e de Química [9, 29].

“Ao zinco, revestido de cristais de chumbo, chama-se *Árvore de Saturno*”. Na Antiguidade, os metais eram relacionados com os planetas, sendo o chumbo associado a Saturno[28]. Esta citação é mais do que apropriada ao fundo do slide, pois os cristais de chumbo observados à lupa e reflectindo a luz do iluminador fazem lembrar as estrelas observadas num telescópio.

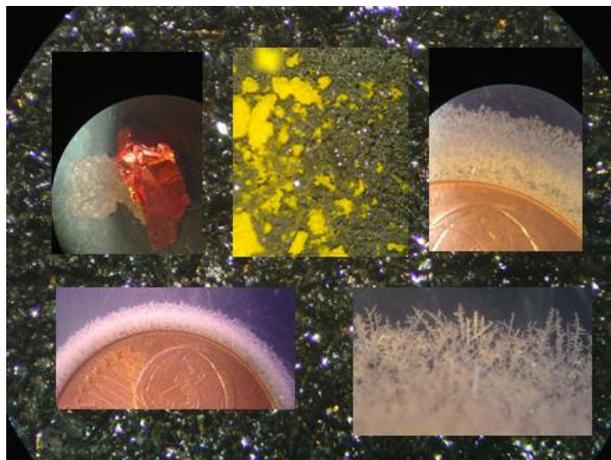


Fig.6 - “Da reacção à abstracção”, potenciais de redução combinados. Cobre, Prata, Zinco, Chumbo e respectivos sais. Fotografias de CT [29].

3.1.2. Elementos que formam cristais covalentes

Grafite, diamante, silício, estanho

Estudo teórico. Imagens de cristais e de métodos de cristalização [8,9].

3.1.3. Elementos que formam cristais moleculares

Os polimorfos de enxofre S_8
(sistema ortorrômbico e sistema monoclinico) [1,2,28]
O iodo I_2

Tabela 1-Formação de cristais por reacções de oxidação-redução, combinação de potenciais padrão de redução, eléctrodos reversíveis de 1ª espécie. Métodos de cristalização [1,6,28,29].

$\text{Cu (s)} + 2\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + 2\text{Ag (s)} \downarrow \quad (1)$ $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.90 \text{ V}; E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ V}$ Figuras 1 e 6
$2\text{KI}(\text{aq}) + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{KNO}_3(\text{aq}) + \text{PbI}_2(\text{s}) \downarrow \quad (2)$ Figura 6
$\text{PbI}_2(\text{s}) \downarrow + 2\text{I}^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{PbI}_4^{2-}(\text{aq}) \quad (3)$ (dissolução do precipitado; não é visível na fotografia) Figura 6
$\text{Zn}(\text{s}) + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + \text{Pb (s)} \downarrow \quad (4)$ $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.126 \text{ V}; E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ V}$ Figura 6
$\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \downarrow \quad (5)$ $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ V}; E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ V}$

Na Sicília e em Marrocos são frequentes as imitações do enxofre ortorrômbico, feitas com alúmen de potássio dopado com tartrazina (corante alimentar amarelo) e muitas outras, todas baseadas na semelhança de cores e de hábitos. Estas falsificações são tão ingénuas, que podem ser desmascaradas pela sua solubilidade em água: os falsos minerais são muitas vezes solúveis e os verdadeiros não. Mas, se o suporte for bem escolhido do ponto de vista geológico, e o enxofre for nele recristalizado a partir de dissulfureto de carbono (muito tóxico!), será praticamente impossível distingui-lo do enxofre mineral. Logo, o “mineral” enxofre/rocha vulcânica pode ser impunemente falsificado. O enxofre monoclinico pode formar-se em rochas de suporte vulcânicas, fundindo cristais de enxofre sublimado a 114°C e simplesmente deixando-os arrefecer, cristalização por fusão/solidificação [1,28]. Desconhecem-se falsificações no nosso País: as feiras de minerais são organizadas por Museus associados às Universidades,

havendo com certeza um forte controlo sobre a qualidade das amostras expostas.

Os cristais de iodo foram feitos apenas para exemplificar os métodos de cristalização por sublimação/deposição.

3.1.4. Alguns compostos que formam cristais moleculares

Nesta vertente tem sido explorada a formação de dendrites pela cristalização do vapor de água da atmosfera em pedaços de gelo seco CO_2 , com formação de “ácido carbónico” [29] (Fig.7); a formação de cristais de açúcar em paus de madeira; a cristalização do salol por fusão/solidificação [18c,28]; do mesmo por evaporação a partir de soluções de etanol (métodos de cristalização); a glicina em rocha vulcânica [1] e também por evaporação de soluções aquosas e observação à lupa [28]; o ácido bórico por arrefecimento de soluções sobressaturadas, etc.

Tabela 2 - Exemplos de alguns cristais moleculares estudados [1,8,9,28,29]

Substância	Tópicos estudados
Água H_2O (Fig.7)	Métodos de cristalização
Dióxido de carbono CO_2 (gelo seco)	Métodos de cristalização
Salicilato de fenilo (salol) $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOC}_6\text{H}_5$	Métodos de cristalização
Ureia NH_2CONH_2	Métodos de cristalização
Mentol	Métodos de cristalização
Naftalina	Métodos de cristalização
Cânfora	Métodos de cristalização
Ácido bórico H_3BO_3	Métodos de cristalização
Glicina $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ou glicinamónio (zwitterião) $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$	RO-NH [1,3,28] Métodos de cristalização Estrutura cristalina Beevers

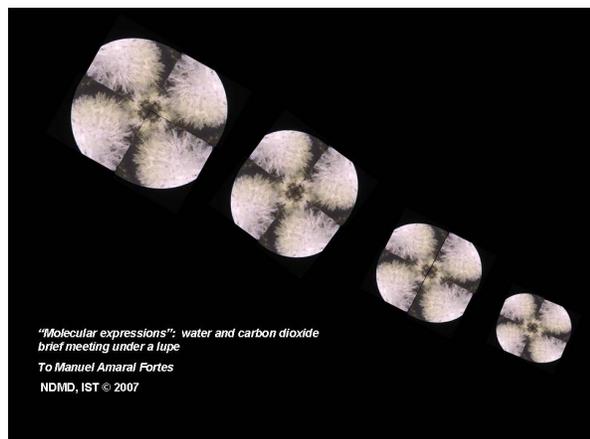


Fig.7 – “Molecular Expressions”: water and carbon dioxide brief meeting under a Lupe. De novo, pensando em Fortes. Sistema água/gelo seco. Fotografia, filmagem à lupa e montagem de CT.

3.1.5. Alguns compostos que formam cristais iônicos anidros



Fig.8-“Ionic Expressions of sodium chloride: the malta cross”. Cristais malteses de cloreto de sódio. Oclusão molecular [30,31].

São na maioria sais solúveis em água e experimentados nas diversas vertentes dos métodos de cristalização aqui abordados, Tabela 3, com especial ênfase para o cloreto de sódio: a purificação, o estudo da oclusão molecular em forma de cruz de malta, Projecto que tem vindo a ser desenvolvido no Infântário da APIST e nas aulas de LEFT desde 2003 [30, 31] (Fig.8).

Tabela 3-Cristais iônicos anidros [1,3-9,16,19,30,31]

Substância	Tópicos estudados
Cloreto de sódio NaCl (Fig.8) [30, 31]	RO-NH, Oclusão molecular Modificadores de hábito, Estrutura Beevers
Nitrato de sódio NaNO_3	Métodos de cristalização
Nitrato de potássio KNO_3	Métodos de cristalização
Permanganato de potássio KMnO_4	Métodos de cristalização
Dicromato de potássio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Métodos de cristalização RO-NH
Perclorato de potássio KClO_4	RO-NH
Di-hidrogenofosfato de potássio KH_2PO_4 (KDP)	RO-NH Modificadores de hábito; Estruturas cristalinas

Di-hidrogenofosfato de amônio (NH ₄) ₂ HPO ₄ (ADP)	RO-NH, Oclusão Modificadores de hábito; Métodos de cristalização
---	--

3.1.6. Alguns compostos que formam cristais iônicos hidratados

Tabela 4 - Cristais iônicos hidratados [1,3-10,28]

Substância	Tópicos estudados
Acetato de sódio tri-hidratado Na(CH ₃ COO)·3H ₂ O	Métodos de cristalização
Tiosulfato de sódio penta-hidratado, (hipossulfito de sódio) Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	Métodos de cristalização
Sulfatos hidratados de magnésio, zinco e níquel, MSO ₄ ·7H ₂ O (M = Mg, Zn, Ni)	RO-NH
Sulfato hidratado de níquel NiSO ₄ ·6H ₂ O	Métodos de cristalização RO-NH
Acetato de cobre hidratado Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	RO-NH
Sulfato de cobre penta-hidratado CuSO ₄ ·5H ₂ O	Métodos de cristalização RO-NH

3.1.7. Compostos que formam cristais iônicos duplos hidratados [1,3-10,18c]

Família dos alúmenes M^IM^{III}(SO₄)₂·12H₂O

(M^I = K⁺, NH₄⁺ e outros íons monovalentes; M^{III} = Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, V³⁺).

Sistema cúbico, todos isoestruturais, podendo formar soluções sólidas, Os mais conhecidos são os alúmenes de potássio KAl (Fig.5), o alúmen de crômio e o alúmen férrico.

Estudo RO-NH, oclusão, modificadores de hábito e estruturas cristalinas

Família das schönites, sais de Tutton

Sistema monoclinico, M₂^IM^{II}(SO₄)₂·6H₂O

(M^I = K⁺, NH₄⁺, M^{II} = Cu, Ni, Fe (sal de Mohr), Co, Mg, Zn, Mn); RO-NH e estruturas cristalinas

Tabela 5 - Outros cristais iônicos duplos hidratados [1-10]

Substância	Tópicos estudados
------------	-------------------

Sal de Rochelle ou sal de Seignette KNa(C ₄ H ₄ O ₆)·4H ₂ O	RO-NH, Oclusão Modificadores de hábito, métodos de cristalização, Estrutura cristalina
Acetato de cobre e cálcio hexa-hidratado CaCu(CH ₃ COO) ₄ ·6H ₂ O	RO-NH Estrutura cristalina
Cloreto de cobre e amônio di-hidratado (NH ₄) ₂ CuCl ₄ ·2H ₂ O	RO-NH
Cromato de lítio e sódio hexahidratado LiNa ₃ (CrO ₄) ₂ ·6H ₂ O, etc.	RO-NH

3.1.8. Outros complexos ou compostos de coordenação

Tabela 6 - Outros complexos [3-10]

Substância	Tópicos estudados
Hexacianoferrato de potássio K ₃ [Fe(CN) ₆] (vermelho)	RO-NH Redox
Hexacianoferrito de potássio tri -hidratado K ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O (amarelo -canário)	RO-NH Redox
Tris-oxalatoferrato de potássio tri-hidratado (actinômetro de Parker, fotossensível) K ₃ [Fe(C ₂ O ₄) ₃]·3H ₂ O (verde -alface)	RO-NH
Dicloreto de bis-ciclopentadieniltitânio(IV) (C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ (vermelho, solúvel em solventes orgânicos, levemente instável, instável à humidade)	RO-NH
Ferroceno	RO-NH

3.1.9. Soluções sólidas [1-10]

Soluções sólidas de alúmenes KAl_xCr_{1-x}Fe_y(SO₄)₂·12H₂O

Apenas com uma fase, sendo em geral solúveis em todas as proporções, sendo as mais espectaculares as soluções de sais de alúmen de potássio e alúmen de crômio que, misturadas, permitem obter todas as gradações de tonalidades violeta (Fig.5).

Soluções sólidas de schönites (NH₄)₂Co_xNi_{1-x}(SO₄)₂·6H₂O

Apenas com uma fase, sendo em geral solúveis em todas as proporções, com todas as combinações possíveis de metais, excepto a schönite de cobalto e de potássio que simplesmente arruina qualquer receita, formando diversas fases com diferentes estequiometrias e que prejudicam o aspecto das preparações finais. As cores são muito variadas: o azul do cobre, o verde do níquel, o verde do ferro (II), o vermelho do cobalto (II), o branco do zinco, a transparência do magnésio.

Soluções sólidas de Permanganato de potássio KMnO₄ e Perclorato de potássio KClO₄

Torna-se necessário ter muito cuidado com a mistura de oxidantes poderosos, caso o suporte contenha matéria oxidável, como é o caso dos vulcanitos.

3.1.10. Misturas heterogéneas

Misturas de álumenes com sais hidratados, etc., onde são visíveis mais do que uma fase [1-10].

3.2. Materiais de suporte

Os suportes do crescimento de cristais têm, em geral, superfície rugosa ou uma afinidade muito particular em relação à substância que se pretende cristalizar (por exemplo, os arames e chapas de zinco, cobre, chumbo, alumínio e prata, mesmo quando polidos, desencadeiam reacções que podem levar à formação de cristais; como já se disse, nestes casos eles não se conseguem fixar à superfície). Também são designados por substratos, hospedeiros, rochas-mãe, rochas de formação, etc. A classificação geral é apresentada na Tabela 6:

Tabela 7-Os suportes, substratos ou hospedeiros [2,6,9]

Rochas Magmáticas ou Ígneas	
Plutónicas ou intrusivas Rochas ácidas ricas em sílica e em quartzo, granitos	Vulcânicas, efusivas ou extrusivas: Basalto, pedra-pomes (sofrível) ou pomito, rochas piroclásticas, vulcanitos.
Rochas Sedimentares Arenitos, conglomerados, calcário (sofrível)	Rochas Metamórficas Quartzitos, gneisses, mármore.
Minerais: foi experimentado o quartzo [1-10]	

Rochas e outros suportes artificiais

Cimento, tijolo, materiais cerâmicos à base de gesso (nos kits de venda para a preparação de geodes); vidro com arestas vivas; tecidos rugosos (lã, flanela, estopa); metais (rede, arame, placas, limpacachimbos); madeira rugosa, pequenos troncos, etc.

Conchas Rugosas:

Múrices, ostras, búzios- canilha, pente-de-Vénus, buzinas, etc..

Embora esteja comprovada a acção eficaz dos minerais em relação à cristalização de proteínas, o seu estudo ainda não foi iniciado neste método. Apenas foram feitas preparações com quartzo (seixo da Beira, concelho de Penamacor).

3.3. Técnica de cristalização/crescimento.

Cristalização, caracterização e crescimento de cristais são áreas diferentes da Cristalografia [1]. Quem inicia o crescimento deve compreender a sua diferença em relação à técnica de cristalização entendida como técnica de purificação. Por exemplo, o NaCl é vendido no mercado na forma de granulado de pequenos cristais anédricos; sais de banho superficialmente dopados com corantes; microcristalino, no sal refinado, etc. A sua preparação na forma de grandes cristais destina-se principalmente à manufactura de janelas ópticas para espectroscopia, pois ninguém vai ao supermercado adquirir cloreto de sódio em grandes cristais de quilo! [30, 31]. No entanto, a formação de defeitos cristalinos pode ser extremamente interessante, podendo originar cristais malteses (em forma de cruz de malta) por oclusão molecular da água e ainda, pela adição de modificadores de hábito. De facto, os cristais podem assumir diferentes formas geométricas (cubos, tabulares hexagonais, octaedros, “whiskers”, etc.). A presença da água na rede cristalina pode porém levar à formação de grumos, que prejudicam o aspecto final do produto e diminuem o seu tempo de “shelf-life”, quando granulado ou microcristalino. A presença de aditivos interessantes para lhes mudar a forma geométrica pode impedir a sua comercialização no ramo alimentar, mas pode abrir nichos de mercado relativos ao “edutainment”. O mesmo acontece com o ADP: o granulado é vendido para preparações analíticas como, por exemplo, tampões, aditivo alimentar e outras aplicações. Os monocristais são usados para aplicações em optoelectrónica e devem ser muito puros, dado que se destinam a padrões de performance de Laser. Conclui-se pois que em muitos casos o crescimento deve ser ponderado em termos de requisitos quanto à pureza e factores importantes para a comercialização ou utilização.

No projecto rede cristalina faz-se de tudo: purifica-se por cristalização e recristalização; demonstram-se experimentalmente os métodos de cristalização; faz-se o crescimento RO-NH ou mesmo sem suporte; estudam-se as estruturas cristalinas. Quase todas as substâncias testadas são solúveis em água, e a técnica foi simplificada para a tornar acessível. Os processos de crescimento de cristais e de cristalização aqui seguidos impõem em geral o repouso do meio nutriente, o que contrasta muitas vezes com a

prática científica, que faz o crescimento com fluxo para garantir o melhor acesso aos nutrientes. No entanto, desta forma dispensam-se equipamentos sofisticados de controle de temperatura, agitação, evaporação, fluxo, etc. Em contrapartida, garante-se o sucesso das experiências, colocando a ênfase nas substâncias a utilizar, reforçando assim a pesquisa bibliográfica, a componente de química descritiva, a procura de dados de solubilidade, a interpretação da variação da solubilidade com a temperatura, etc..

A técnica geral é descrita a seguir [3-19].

1-A escolha do material

Escolha um copo de capacidade adequada à dimensão do suporte rugoso que vai usar (150, 250, ou 400 ml). Para isso coloque-o dentro do copo de forma a ficar folgado e afastado alguns centímetros das paredes. Deite água no copo, mesmo da torneira, de forma a cobrir completamente os suportes, deixando ainda cerca de quatro dedos até ao limite de medida do copo. Retire os suportes. Saberá pela graduação do copo o volume total aproximado de solução a preparar. Se o copo não for graduado meça o volume com uma proveta.

2- Calcule a massa de soluto a pesar e o volume de água a medir para preparar o volume total de solução estimado no ponto 1. Numa primeira aproximação, considere desprezável o volume ocupado pelo sólido.

3-Preparação dos suportes

Lave as pedras ou conchas que escolheu para suporte em água corrente, esfregando-as com uma escova de arame ou escovilhão para retirar toda a sujidade e material desagregável. Seque a(s) pedra(s) com um pano ou toalha. Se usar papel absorvente tenha o cuidado de não deixar fragmentos deste agarrados à superfície. Pese a totalidade das amostras que vai usar numa balança técnica, protegendo o prato desta com uma folha de papel. Anote a massa total das amostras no quadro de registo. Indique a composição do suporte.

4-A preparação da solução de crescimento.

Utilize uma macroespátula ou uma espátula de meia cana para retirar o produto que vai usar da embalagem (certifique-se de que estão bem secas). Pese o copo que escolheu, usando a balança técnica. Anote o peso do copo. Pese o soluto no copo e anote no quadro. Meça a quantidade de água destilada com uma proveta, evitando erros de paralaxe e anote no quadro (assuma que a densidade é $d=1,0$ para a água).

5-Faça a dissolução aquecendo e agitando com uma vareta de vidro, colocando o copo na placa de aquecimento. Meça com o termómetro a temperatura a que se deu a dissolução e registre o seu valor. Não ultrapasse os 80°C.

6-Coloque os suportes com uma tenaz dentro do copo, com a solução bem quente, completamente cobertas. Se houver ligeira ou forte efervescência, interprete-a.

7-Introduza o conjunto num banho maria, preparado com água do esquentador. Tenha cuidado para que não entre

água do banho maria pelo bico do copo. Deixe em repouso, num local onde a temperatura oscile pouco. Desta forma irá proporcionar um arrefecimento lento da solução, permitindo um maior crescimento dos cristais.

10-Na sessão seguinte, **com muito cuidado**, observe com a lanterna. Se não existirem cristais, coloque todo o conjunto no frigorífico tendo o cuidado de regular a temperatura de forma a evitar a congelação do solvente. Os melhores resultados obtêm-se quando se deixa a solução em absoluto repouso, contrariando a curiosidade do operador. Garanta que o frigorífico não é usado por outras pessoas, colocando um aviso.

11- Interrompa o crescimento retirando as preparações do frigorífico. Registe a temperatura. Pese o copo com todo o seu conteúdo. Limpe toda a superfície do copo com papel absorvente para retirar água que aí tenha condensado e anote no quadro.

12-Retire os suportes com os cristais com a tenaz e coloque-os a escorrer para dentro do mesmo copo colocando uma rede por cima deste. Deixe escorrer, lave os cristais com pequenas porções de água **gelada** e deixe secar. Pode usar um **secador a frio**. Se tiver dificuldade em retirar as pedras, utilize a espátula de madeira e as outras espátulas de forma a não partir o copo. Pese o conjunto pedras e cristais.

13- Recolha os cristais que cristalizaram fora do suporte por filtração à trompa. Pese-os depois de secos. Guarde em caixinhas rotuladas e observe-os à lupa estereoscópica. Meça o volume final de solução.

14-Se os cristais obtidos forem grandes seque-os com secador a frio e envernize-os com verniz transparente de unhas. Pode colá-los dentro de uma caixa transparente tapada e guardá-los em exposição numa vitrine ao abrigo do sol, calor intenso, pó e humidade.

15-Complete o preenchimento do quadro de resultados e represente num diagrama de variação da solubilidade com a temperatura o percurso seguido pela sua solução.

16-Guarde num recipiente as águas mães da preparação para futuras reciclagens.

Tabela 7- Registo de Resultados de Crescimento de Cristais RO-NH

Condições iniciais i
Data de início da preparação:
Massa do copo vazio/g
Massa de soluto /g- m_1
Massa do suporte/g- m_{sup}
Tipo de suporte
Volume de água /ml- v_{ag}
Volume aproximado de solução/ml-v
Massa total de todo o conjunto: copo com solução e

suporte- m_i
Temperatura inicial de preparação/°C(dissolução)
Temperatura ambiente
Outras medidas: pH, densidade, índice de refração absorvância, etc.

Condições finais f
Data do final da preparação:
Massa total (copo com solução, suporte e cristais) - m_f
Massa de água evaporada- m_{evap}
Massa de cristais fora do suporte/g
Massa de cristais no suporte/g
Massa total de cristais/g- m_c
Volume final da solução aproximado
Concentração final da solução
Tempo de crescimento e hábito dos cristais (faça um esboço, se possível)
Dimensões máxima e mínima dos cristais produzidos:
Sistema de cristalização
Houve reacção com o suporte?
Porquê?
Temperatura final da solução/°C (interrupção da cristalização)
Temperatura ambiente
pH e outras medidas

Comentários: indicar o processo que utilizou (arrefecimento, evaporação, etc.) e outros factores que considere relevantes, tais como por exemplo, se houve ou não reacção com o suporte, que tipo de crescimento de cristais obteve, etc.

Varição da solubilidade com a temperatura: anexe gráfico representando os pontos A e B, de início e fim da preparação, se possível [1,3]. Comente os resultados obtidos.

3.4-Reacções e interacções entre as substâncias e os suportes.

O método RO-NH desencadeia reacções das soluções com os suportes nelas mergulhados como é o caso das reacções de ácido-base descritas na literatura [1]: Os catiões hidratados dos metais de transição (aquacomplexos), actuam como ácidos de Brønsted, atacando suportes carbonatados e levando à formação de fases cristalinas de composição ainda não determinada. É o caso dos sais de cobre em mármore e conchas que levam à formação de agulhas microcristalinas de cor verde, de composição química idêntica à da malaquite [1]. Estas reacções podem ser muito extensas e consumir grande parte dos solutos pelo que, nesses casos, as receitas devem ser reforçadas.

As preparações que envolvem oxidantes poderosos devem ser feitas com precaução, em local bem ventilado e com uma escolha de suportes sem matéria oxidável, como já se referiu no caso das soluções de permanganato de potássio e

de perclorato de potássio, proibidas para o uso com vulcanitos.

As alterações de hábito cristalino e o efeito catalítico no crescimento já foram atrás referidos e constituem sem dúvida, um dos aspectos mais promissores para futura investigação.

4. CONCLUSÕES

Todas as preparações devem ser feitas consultando as normas de segurança relativas a cada substância e solvente, devendo-se minimizar as preparações com substâncias tóxicas, remetendo o seu estudo para os meios multimédia [1,3,8,9]. O receituário referente a cada sistema estudado encontra-se descrito na literatura aqui incluída [3].

Finalmente, resumem-se os nossos objectivos ao encetar este projecto:

- Implementar a prática da Química experimental, especialmente nas suas vertentes clássicas de Química Inorgânica, Analítica e Química descritiva dos elementos.
- Salientar o carácter multidisciplinar da cristalização/crescimento/engenharia de cristais e a sua ligação a outras áreas do conhecimento: Mineralogia e Geologia, Física, Materiais, Matemática, Arte e Educação Visual (estimular a criação de um novo ramo de artesanato com fundamentos de Química).
- Explorar o aspecto lúdico (“edutainment”) estimulando a participação da própria família, para além dos tempos lectivos, mas nunca esquecendo a exploração didáctica e conceptual.
- Promover a divulgação científica junto do público, desmascarando subtilmente a falsificação de minerais.
- Fortalecer o intercâmbio com professores de outros graus de ensino, ligando-os à Universidade e Centros de Investigação desenvolvendo a cultura de projecto.
- Melhorar a articulação dos diversos graus de ensino, estudando o mesmo tema com grau de profundidade crescente. Tornar mais harmoniosa a ligação do ensino secundário ao ensino universitário. Ligar o ensino básico e secundário ao desenvolvimento científico e tecnológico.
- Aumentar a interacção da Universidade com a sociedade.
- Desenvolver material didáctico em colaboração com empresas do sector e estabelecer parcerias com indústrias que apliquem a componente estética da Química.
- Aprofundar o tema da cristalização e engenharia de cristais, desenvolvendo a componente de investigação científica nesta área.
- E porque não partir para o Espaço Sideral e explorar o crescimento em condições de microgravidade?

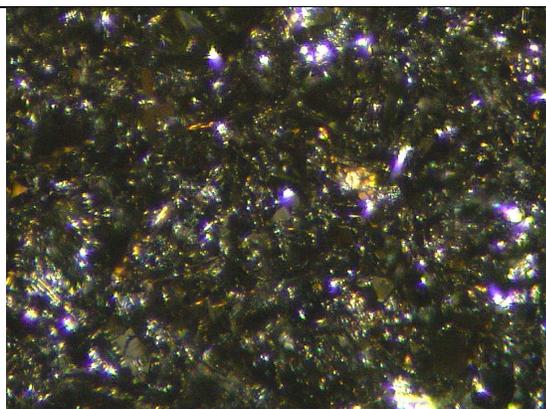


Fig.9-“From reaction to abstraction” *Metallic Expressions* Despedida de LEFT, vejam lá se não chumbam. CT.

AGRADECIMENTOS

CT agradece ao João Fareleira as sugestões relativas à fotografia científica e muitas, muitas outras. Ao Filipe Meneses, ao Tiago Entradas, ao Bruno Costa, a ajuda, o entusiasmo que partilhámos ao ver esta Química renascer, tão bonita e tão viva. À Isabel Leiria o desejo de partilhar e colaborar “Upstairs, Downstairs”. À Matilde Marques e à Raquel Aires de Barros o terem-me dado a conhecer a Química das Soluções Aquosas. Ao Luís Vilas Boas a sua visão calma e bem humorada - deixou semente. À Rita Delgado com quem aprendi tanto nas teóricas de QSA. À Sílvia Chaves a ajuda nos problemas.

Vamos todos fazer da nossa Torre uma grande Torre de Cristal!

Ao Ministério da Ciência e Tecnologia, Programa Ciência Viva o Projecto CV/ID/976.

REFERÊNCIAS E NOTAS

Ao longo do texto são usadas várias abreviaturas: A abreviatura CT corresponde às iniciais de Clementina Teixeira; KAL corresponde ao alumínio de potássio; ADP ao di-hidrogenofosfato de amónio; KDP ao di-hidrogenofosfato de potássio; RO-NH a Rochas Ornamentais - Nucleação Heterogénea.

- [1] C. Teixeira, *Os Cristais no Ensino e Divulgação da Química, Colóquio Ciências*, Fundação Calouste Gulbenkian, **25**, (2000) 20-36. Disponível para consulta na Web. Referências aí citadas.
- [2] *Ibid*, *Rochas Ornamentais e “Minerais Sintéticos”, Brincando com a Cor, Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **74**, (1999) 55-58.
- [3] *Ibid*, *O Livro das Pedras* (1996) Instituto Superior Técnico, edição da autora. Referências aí citadas.
- [4] *Ibid*, “*Experiências Interactivas Ligadas ao Tema das Rochas Ornamentais*” (1997). Manual de cursos FOCO, Instituto Superior Técnico.

- [5] *Ibid*, “*As Rochas Ornamentais e Os Minerais Sintéticos*”, *vídeo n°1*, Departamento de Engenharia Química e Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico (2000) ISBN 972-98598-0-9 (Colaboradores: N. Lourenço, S. Matos, M. J. Rodrigues, P. Ferreira da Silva, N. Sousa, Escolas Secundárias Manuel Cargaleiro e Palmela).
- [6] *Ibid*, “*On The Rocks” Crystallization on Rough Surfaces, vídeo n°2*, Departamento de Engenharia Química e Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, (2000) ISBN 972-98598-0-9 (Colaboradores: N. Lourenço, S. Matos, M. J. Rodrigues, P. Ferreira da Silva, N. Sousa).
- [7] *Ibid*, “*As Rochas Ornamentais e Os Minerais Sintéticos*”-*vídeo n°3*. Documentário -Escolas, Ciência Viva (1997) MCT (colaboradores: M. J. Rodrigues, S. Matos, N. Lourenço, I. Silva, M.C. Silvério, M. F. Coelho, A. A. Gomes, A. M. Morais, M. F. Soares, G. L. Libânio) Núcleo de Audiovisuais, Instituto Superior Técnico.
- [8] *Ibid*, *Atlas de Cristais e Crescimento de Cristais em Laboratório*, Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Dezembro de 2004 (dois CDs).
- [9] *Ibid*, *Módulos de Experiências de Química, Colectânea de Imagens*, Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Dezembro de 2004 (dois CDs).
- [10] *Ibid*, “*Pedras que Brilham*”, Fundação Eugénio de Almeida, Évora, de 5 de Outubro a 20 de Novembro de 2002. Por convite do Professor Jorge Calado, integrado no Ciclo de Conferências e Exposições “*A Pedra*”. Com a colaboração de Vânia André na observação à lupa e registo de imagem.
- [11] a) Na Escola Secundária António Arroio, de orientação artística, foram construídas muitas esculturas com corais, rochas e cristais; também o fizeram em combinação com troncos de arbustos e suportes metálicos. Estes trabalhos foram inseridos nas aulas de Técnicas Laboratoriais de Química, na sequência dos cursos do FOCO do IST, e integrados noutras disciplinas de Educação Visual. Foram feitas pinturas e desenhos de cristais com estudo de sombras. Estes desenhos são considerados, em termos de grau de dificuldade, ao nível da representação da mão humana.
 - b) Semana Aberta da Esc. Sec. António Arroio, 21-25 de Fevereiro de 2000 (Colaboração de CT).
 - c) Diversos trabalhos foram apresentados por escolas nos Fóruns do Programa Ciência Viva (pág. Web).
- [12] Colecção de pinturas e desenhos originais de Cristina Fontoura Carvalhão, expostos em permanência na Torre Sul do IST, no átrio Central do DEQB. Obras executadas durante a frequência de cursos FOCO. Nalgumas delas tenta-se captar a transparência dos

- cristais, tema muito difícil de executar no campo da pintura.
- [13] Amaral Fortes, para além de reputado Professor e Cientista do IST, era bem conhecido pelo seu incisivo sentido de humor. Sorrateiramente vinha ter comigo pregando-me grandes sustos e deleitando-se com o acompanhamento verbal dos ditos. Numa das suas brincadeiras favoritas, abordava-me de mão estendida e pedia... “uma esmolinha para o pobrezinho...” Nota de CT.
- [14] J. Hulliger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33** (1994) 143-162.
- [15] Manuais do ensino secundário em Portugal. Para analisar o impacto do projecto recomenda-se a visita do portal do Programa Ciência Viva, na sua página principal da Web. Aí se encontram listados os projectos que incluíram o método RO-NH.
- [16] C.Teixeira, V.André, A.S.D. Ferreira, E. Lago, M.F.N.N.Carvalho “On the Rocks...Occlusion of Dyes in Transparent Inorganic Crystals”, *Proceedings of the 6th European Conference on Research in Chemical Education and 2nd European Conference on Chemical Education* (2001) A. F. Cachapuz ed., Universidade de Aveiro.
- [17] *Quem sai aos seus, não degenera: os cristais sempre foram o meu bias...herdei-o do meu Avô João Baptista Cardoso, ourives, joalheiro e antiquário.* Nota de CT.
- [18] a) C. Teixeira e Vânia André -*Viagem ao Interior da Matéria, Laboratórios Abertos 2005*, Departamento de Engenharia Química, IST, 14-25 de Fevereiro de 2005:16 escolas, 800 alunos, coordenação de Raquel Aires de Barros, Matilde Marques e outros professores (página Web do DEQB, visitantes).
- b) C. Teixeira e Vânia André - *Viagem ao Interior da Matéria, Laboratórios Abertos 2006*, Departamento de Engenharia Química e Biológica, 6-17 de Fevereiro de 2006:1400 alunos, coordenação de Raquel Aires de Barros, Matilde Marques e outros professores (página Web do DEQB, visitantes).
- c) 4º Fórum Ciência Viva, 5 e 6 de Maio de 2000, Palco 3, “*Estudo da Rede Cristalina do Alúmen de Potássio*”. A apresentação incluiu também experiências em microescala realizadas em retroprojector e à lupa, manuseadas pelos autores e com a colaboração de Glória Leitão Libânio, Escola Secundária Alfredo dos Reis Silveira do Seixal. As filmagens são espectaculares e serviram de base às montagens da Fig.1.
- [19] C. Teixeira, V. André, N. Lourenço, *Crescimento de cristais de Di-Hidrogenofosfato de Amónio (ADP) por nucleação heterogénea: os bons e os maus hábitos*, submetido para publicação. Inclui protocolos de Laboratório da cadeira de Química Geral da licenciatura em Engenharia Física Tecnológica (LEFT 2003).
- [20] Metodologia seguida no Instituto Superior Técnico, na cadeira de Química da Licenciatura de Engenharia Física Tecnológica, LEFT 2003-2007 (regência de CT).
- [21] Laboratório de Química Inorgânica, licenciatura em Engenharia de Materiais (regência de CT).
- [22] Laboratórios Integrados de Engenharia Química, do IST, por sugestão do Prof. Jorge Calado.
- [23] Por convite do Prof. Epifânio da Franca do IST em Fevereiro de 1995.
- [24] Mostra de Ciência & Tecnologia “*À Descoberta da Ciência*” de 8 a 17 de Setembro de 1995, Museu da Electricidade, Lisboa, (Promovida pelo Programa Galileu e Secretaria de Estado da Juventude) -3º prémio de Divulgação.
- [25] 9ª *Feira Internacional de Minerais, Gemas e Fósseis*, Museu de História Natural da Universidade de Lisboa, de 7 a 12 de Dezembro de 1995, a convite do Dr. José Brandão.
- [26] *Rochas Ornamentais e Minerais Sintéticos – Rede Cristalina* - Saint Domenic’s International School, São Domingos de Rana 2775 Parede. Actualmente em parceria com o projecto “A Química Descobre a Criança”, CV/ID/976.
- [27] a) A. McPherson, P.J. Shlichta, *J. Crystal Growth*, **85**(1987) 206.
b) *ibid.*, *Science*, **239** (1988) 385.
- [28] C. Teixeira, N. Lourenço, S. Matos, M. J. Rodrigues, M. C. Silvério, I. Silva, M. F. Coelho, A. M. Morais, M. F. Soares, A. A. Gomes em “*Rochas Ornamentais e Minerais Sintéticos - Experiências Interactivas*”, *Metodologia do Ensino das Ciências- Investigação e Prática dos Professores* (1999) V. M. Trindade (Coord.), Secção de Educação, Departamento de Pedagogia e Educação, Universidade de Évora, 247-261.
- [29] C. Teixeira, F.Meneses, F. Burnay, B.Costa, resultados não publicados.
- [30] C. Teixeira, H. Diogo, N. Lourenço, V. André, “*Água quase tudo...e cloreto de sódio. Purificação do Cloreto de sódio*”(2003).Centro de Química Estrutural e DEQB, Instituto Superior Técnico.
- [31] C. Teixeira, V. André, S. Chaves, H. Diogo, N. Lourenço, *Growing Maltese giant crystals of sodium chloride:From the nursery to the University Chemistry Laboratory*, XX Encontro da Sociedade Portuguesa de Química, 14-16 de Dezembro de 2006, FCT-UNL, Monte da Caparica.

