



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

F 809 - Instrumentação para o Ensino

Estudo de métodos de crescimento e desenvolvimento de materiais



Aluna: Cristiane Israel de Souza

Orientador: Prof. Dr. Pascoal J. Giglio Pagliuso

Coordenador: Prof. Dr. José J. Lunazzi

Sumário

1	Resumo.....	3
2	Introdução	3
3	Importância didática	4
4	Descrição sucinta de alguns métodos de crescimento de materiais	4
	a. Crescimento por método de fusão.....	5
	b. Crescimento por método da fase de vapor.....	5
	c. Crescimento por solução aquosa	5
	d. Crescimento de cristais de proteínas	5
	e. Crescimento Epitaxial.....	6
5	Descrição detalhada dos dois métodos escolhidos para realização dos experimentos	6
	a. Método de Fluxo Metálico	6
	b. Reação de Estado Sólido.....	6
6	Procedimentos para segurança.....	6
7	Realização dos Experimentos	7
	a. Materiais e equipamentos utilizados	7
	b. Experimento I: Método de Fluxo Metálico	9
	i. Elementos utilizados.....	9
	ii. A escolha do tratamento térmico adequado.....	9
	iii. Procedimento Experimental	11
	iv. Análise dos resultados	15
	v. Breve caracterização do material obtido	17
	c. Experimento II: Reação de Estado Sólido	18
	i. Compostos utilizados.....	18
	ii. A escolha do tratamento térmico adequado.....	18
	iii. Procedimento Experimental	19
	iv. Análise dos Resultados	25
	v. Breve caracterização do material obtido	27
8	Conclusões.....	29
9	Referências	30

1 Resumo

Atualmente existe uma incessante busca por novos materiais que apresentem propriedades físicas interessantes do ponto de vista tecnológico ou acadêmico. Esse projeto tem como objetivo transmitir ao público uma idéia básica de como esses materiais podem ser sintetizados, e descrever de forma simplificada algumas de suas propriedades físicas.

Realizamos uma pesquisa sobre diferentes métodos de crescimento e desenvolvimento de materiais e escolhemos dois métodos para reproduzir o experimento:

-Método de fluxo metálico, onde realizamos com sucesso a obtenção do monocristal de $Ce_3Co_4Sn_{13}$.

-Reação de estado sólido, onde obtivemos o material cerâmico $CaCu_3Ti_4O_{12}$, que vem sendo largamente estudado devido sua constante dielétrica gigante.

2 Introdução

O rápido desenvolvimento de novos materiais e a sua importância tecnológica está levando a maioria das universidades e institutos de pesquisas a uma constante busca por esses novos materiais, dando origem a uma nova área de conhecimento denominada "ciência dos materiais". Essa nova área congrega atualmente, em todo o mundo, físicos, químicos, engenheiros e tecnólogos das mais diversas formações, com o objetivo de se obter novos materiais que apresentem propriedades interessantes, bem como o de aprimorar as propriedades dos materiais conhecidos cujos requisitos para as novas aplicações tecnológicas são crescentes. [2]

Os fenômenos de cristalização, que integram os processos de nucleação e de crescimento de cristais, constituem um segmento relativamente pequeno, entretanto, extremamente importante, na ciência de crescimento e preparação de materiais. É muito mais difícil preparar um monocristal do que um material policristalino (cerâmicas, por exemplo), pois um monocristal apresenta larga escala de ordenamento cristalino, uniformidade na composição e ausência dos contornos de grãos, (inevitavelmente presentes nas formas policristalinas dos compostos), que alteram muitas de suas propriedades físicas, como a sua absorção ótica ou espalhamento, aprisionamento de elétrons de condução, defeitos estruturais, entre outros. Os contornos de grãos também estão ausentes nos compostos amorfos como os vidros, mas a ausência de uma estrutura ordenada de longo alcance restringe suas aplicações tecnológicas. Dessa forma diversas aplicações tecnológicas só são possíveis com a utilização de monocristais.

Geralmente as pessoas não sabem como são produzidos materiais (tanto os utilizados para pesquisa de propriedades, quanto os já descobertos e utilizados em nosso cotidiano), mas nesse projeto é ensinado como produzir um monocristal e um policristal através de

métodos diferentes de crescimento de materiais, levando ao público os conhecimentos básicos para a preparação de uma amostra e ressaltando a importância da pesquisa e busca por novos materiais.

3 Importância didática

O experimento realizado tem como objetivo não apenas permitir ao estudante o aprendizado de alguns métodos para crescimento de materiais, como também permitir o estudo de processos de transporte de massa e calor, estabilidade do crescimento, segregação das impurezas.

É possível que o experimento desperte um interesse maior para que posteriormente sejam determinadas a estrutura cristalina do material e a posição dos elementos na rede, o que será uma importante aplicação da teoria aprendida em Física do Estado Sólido.

Podemos ressaltar a importância tecnológica de alguns materiais relacionando suas aplicações a dispositivos: [2]

- Circuitos Integrados eletrônicos: Si, Ge, GaAs;
- Circuitos Integrados óticos: LiNbO₃, LiTaO₃;
- Memórias Óticas: LiNbO₃:Fe; Bi₁₂TiO₂₀;
- Lasers de Estado Sólido: GaAs, Al₂O₃:Cr, Y₃Al₅O₁₂:Nd,

YLiF₄:Nd;

- Defletores Óticos e Guias de Onda: LiNbO₃;
- Detectores de Radiação;
- Supercondutores convencionais e de Altas Temperaturas:

YBaCuO, BiSrCaCuO, Nb-Se, Nb-Ti (ímãs supercondutores);

Para a grande maioria das aplicações tecnológicas são necessários monocristais homogêneos, de alta perfeição estrutural e a ausência de contaminações por impurezas incorporadas durante o processo de preparação. Esses requisitos mínimos, dificilmente são encontrados em monocristais naturais, onde o ambiente, a temperatura e outros importantes parâmetros do processo não são controlados.

Dessa forma, a área de crescimento de cristais, é a responsável pela preparação de monocristais artificiais, onde os principais parâmetros envolvidos no processo são controlados. Este campo de pesquisa se reveste, portanto, de uma enorme importância para o desenvolvimento científico tecnológico em todos os setores onde a matéria está presente em seu estado sólido.

4 Descrição sucinta de alguns métodos de crescimento de materiais

Alguns cristais podem ser produzidos através de elementos sólidos, líquidos ou fase de vapor. Uma introdução mais geral aos problemas e classificação dos métodos de crescimento de cristais é dada por Laudise (1970). Nos itens a seguir encontram-se uma descrição de alguns métodos. [1]

a. Crescimento por método de fusão

Cristalização feita pela fusão e ressolidificação dos materiais.

É possível ocorrer contaminação através do material do cadinho utilizado e da atmosfera do ambiente.

b. Crescimento por método da fase de vapor

Uma grande variedade de materiais podem ser crescidos em fase de vapor. Com certos materiais o crescimento ocorre usando sublimação - condensação.

c. Crescimento por solução aquosa

Este é o mais simples e antigo método conhecido. Enormes quantidades de materiais como açúcar, sal, e outros compostos químicos orgânicos e inorgânicos são cristalizados em uma solução em água.

Substâncias com baixa solubilidade em água podem ser crescidas por técnica de gel. O princípio fia se na lenta migração de íons constituintes.

d. Crescimento de cristais de proteínas

A chave para o entendimento de muitas funções biológicas passa pelo crescimento e posterior análise de cristais de proteína.

Nesse caso, o importante é o conhecimento sobre as macromoléculas de proteínas. Os cientistas muitas vezes conhecem a composição química destas proteínas, mas não conhecem sua estrutura que, para a mesma composição química, implicam em comportamentos totalmente distintos de acordo com esta estrutura espacial.

Através da visualização espacial é necessário detectar qual o trecho da proteína que causa o mal. Entendendo e localizando estes trechos, é possível projetar medicamentos que bloqueiem ou que tornem inativos seus efeitos.

Como as proteínas são muito pequenas, não é possível vê-las individualmente então para melhor enxergar estas peças chaves da regulação do corpo humano, os cientistas crescem cristais. Um cristal de proteína é um conjunto tridimensional de moléculas no qual cada uma possuiu a mesma orientação num mesmo ambiente químico, mantendo o mesmo tipo de relação com suas vizinhas.

Um método de crescimento de cristais que era amplamente utilizado era aquele onde se coloca uma solução salina junto com uma solução de proteína; quando as duas soluções entram em contato, o sal começava a afetar o solvente da proteína, concentrando a solução da proteína até que a mesma começasse a cristalizar, mas como os

cristais resultantes eram frágeis e pequenos descobriu se mais tarde que o uso da microgravidade produz cristais maiores e melhores estruturados do que os crescidos na Terra [3].

e. Crescimento Epitaxial

A palavra “epitaxia” vem da origem de 2 palavras gregas que significam:

epi = “sobre” e taxis = “arranjo”, assim epitaxia = “arranjo sobre”

O processo de Crescimento Epitaxial é uma técnica de deposição de fina camada monocristalina sobre substrato monocristalino, seguindo a mesma estrutura e orientação. [4]

Como exemplo dessa técnica temos a "epitaxia por feixe químico"(CBE), que permite o crescimento de filmes com espessuras de até uma camada atômica (4Å), o que possibilita a fabricação de dispositivos com estruturas quânticas.

5 Descrição detalhada dos dois métodos escolhidos para realização dos experimentos

a. Método de Fluxo Metálico

Escolhidos os elementos químicos a serem combinados para formação do composto desejado, escolhe-se um metal adequado que de preferência é um dos elementos do composto, de tal forma que ele fique em excesso em relação à proporção estequiométrica do composto e que possua baixo ponto de fusão comparado com os outros elementos.

Isso permite que o excesso do metal de fluxo possa ser separado posteriormente à formação do cristal através de um método de centrifugação.

b. Reação de Estado Sólido

Através da mistura estequiométrica de alguns óxidos que após serem macerados são elevados a altas temperaturas, ocorre um crescimento preferencial devido à associação entre as vizinhanças dos compostos utilizados.

6 Procedimentos para segurança

Para utilizar elementos e compostos químicos são necessárias algumas medidas de segurança.

A princípio deve sempre ser lido atentamente as informações contidas no rótulo do material a ser utilizado, pois ali estão as

informações sobre riscos que o produto oferece e sobre as condições em que ele deve ser utilizado.

O uso de jaleco e luvas é importante para proteção da roupa e pele, pois alguns produtos mancham, outros podem provocar queimaduras e alergias.

O uso de óculos de proteção é importante caso precise cortar algum material (para evitar que algum pedacinho possa atingir os olhos) e também quando utiliza se ácidos.

Quando trabalha se com produtos muito voláteis ou perigosos para inalação, deve se usar uma máscara e realizar a manipulação dos materiais dentro de uma capela.

7 Realização dos Experimentos

a. Materiais e equipamentos utilizados

- Cadinhos de Alumina de 2 mililitros (figura 1 mostra cadinhos de 5 mililitros)



Figura 1 –Cadinhos de Alumina

- Elementos e compostos químicos
- Balança Analítica
- Forno Tubular Convencional (figura 2)
- Centrífuga (figura 3)



Figura 2 – Forno Tubular Convencional



Figura 3 – Centrifuga

- Tubo de quartzo
- Almofariz
- Pinça e espátula
- Papel de peso
- Lã de vidro
- Prensa Hidráulica
- Bomba Rotativa (para fazer vácuo)
- Maçarico

b. Experimento I: Método de Fluxo Metálico

Escolhemos crescer o material $Ce_3Co_4Sn_{13}$

i. Elementos utilizados

- Elemento da família terra rara: Cério (Ce) – 99.9 %
- Elemento em pó: Cobalto (Co) – 99.9%
- Metal para o fluxo: Estanho (Sn) – 99.99%

ii. A escolha do tratamento térmico adequado

A escolha do tratamento térmico que o material receberá é escolhido através da análise de diagramas de fases encontrados na literatura.

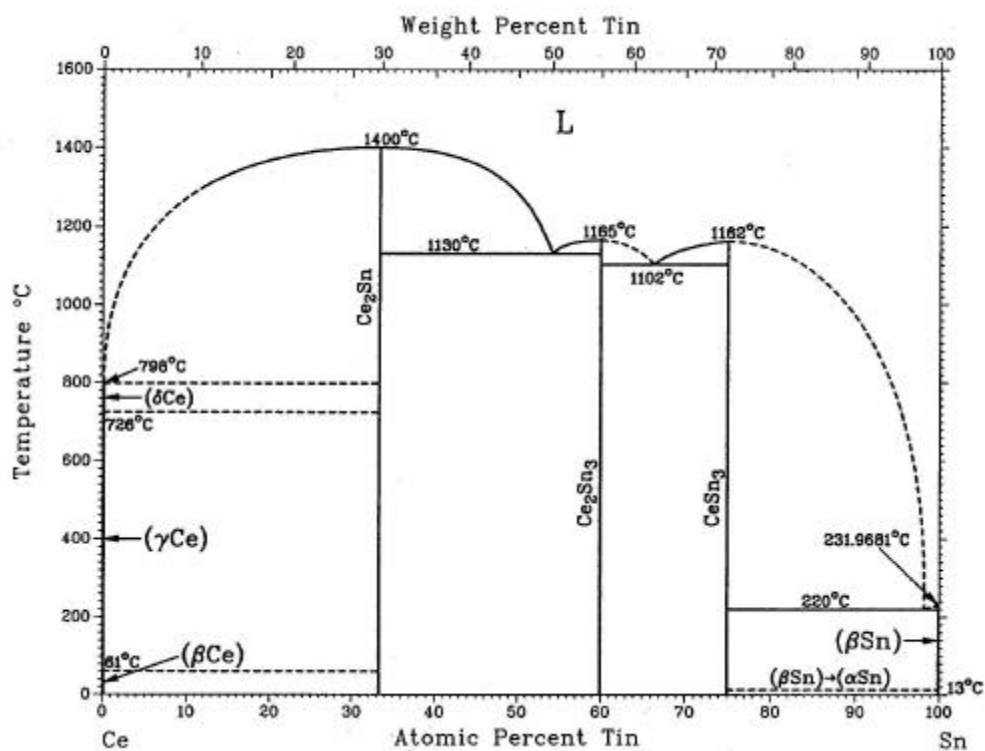


Figura 4 a - Diagrama Binário de Fase de Ce-Sn

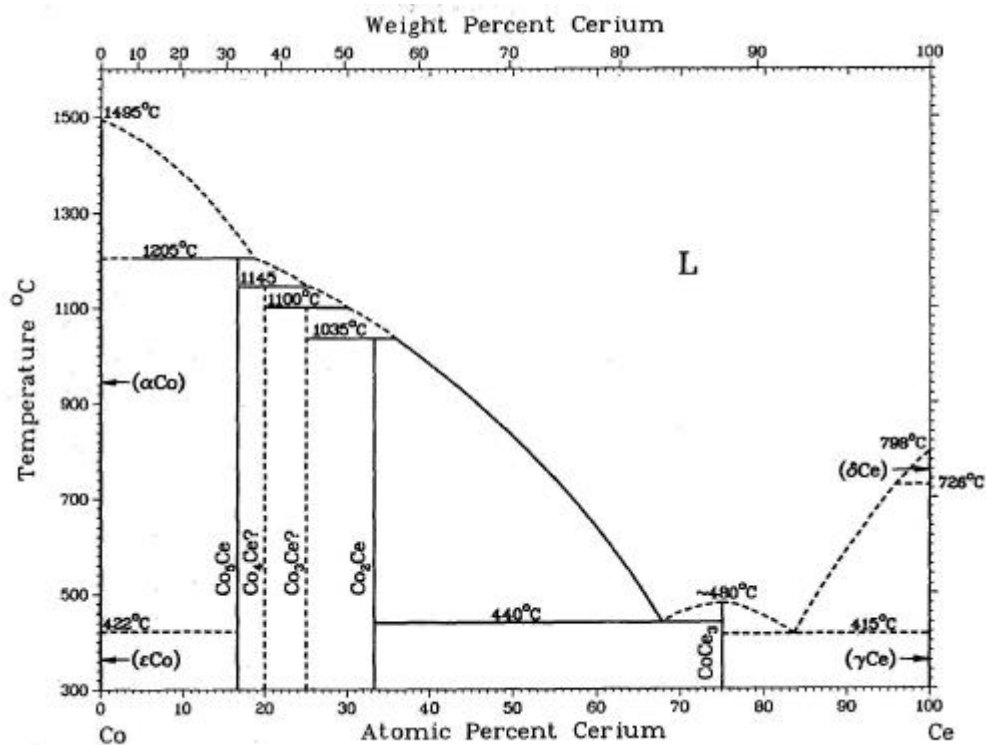


Figura 4 b – Diagrama Binário de Fase do Ce-Co

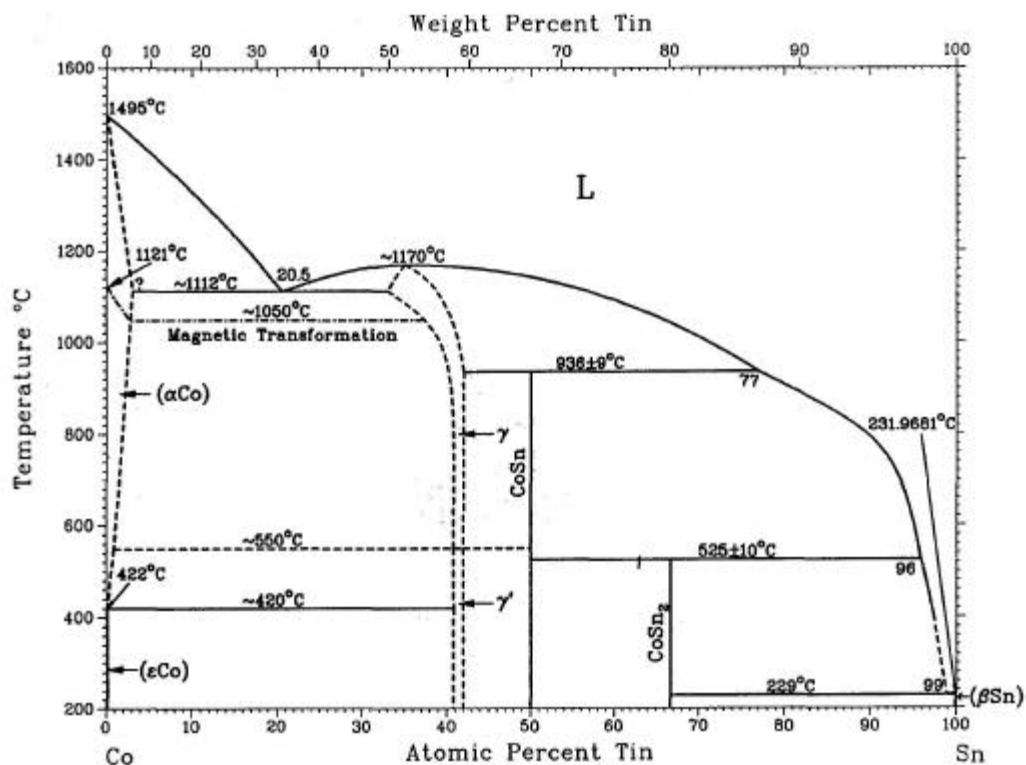


Figura 4 c – Diagrama Binário de Fase do Co-Sn

Esquema das rampas de tratamento térmico:

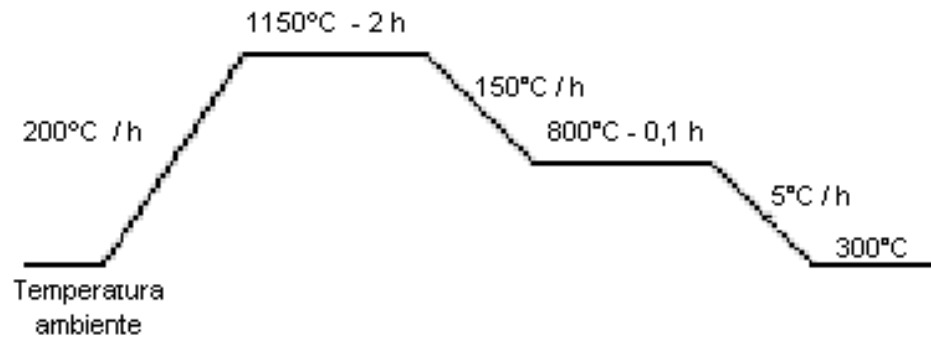
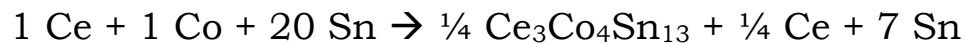


Figura 5 – Esquema do tratamento térmico

iii. Procedimento Experimental

Para utilizar o método de fluxo metálico escolhemos fazer o seguinte material: $Ce_3Co_4Sn_{13}$, que na realidade é um composto que foi sintetizado pela primeira vez (ao menos que temos conhecimento) neste trabalho.

Através da relação estequiométrica seguinte efetuamos os cálculos para as quantidades de reagentes:



Separamos um pedaço de Ce com ajuda de uma pinça e pesamos na balança analítica.

Feito isso podemos efetuar o cálculo estequiométrico e estimar as quantidades dos outros reagentes que serão adicionados.

A figura 6 mostra a balança sendo utilizada para pesagem de um elemento.

O cálculo realizado para estimar é mostrado abaixo e as quantidades utilizadas constam na tabela 1 juntamente com o erro da balança analítica.

Cálculo

O pedaço de Ce pesado tem 0,441 g.

Massas moleculares [6]:
 Ce = 140,115 g
 Co = 58,9332 g
 Sn = 118,710 g

1 Ce – 140,115 g – 0,4410g

1 Co – 58,9332 g - x g

20 Sn - 118,710 g – y g

$x = 1 * ((0,4410 * 58,9332) / 140,115) = 0,1855 \text{ g}$

$y = 20 * ((0,4410 * 118,710) / 140,115) = 7,4726 \text{ g}$

Tabela 1

Elemento	Valor Estimado (g)	Valor Experimental (g)
Ce	0,4410	0,4410 ± 0,0005
Co	0,1855	0,1856 ± 0,0005
Sn	7,4726	7,4760 ± 0,0005



Figura 6 – Pesagem de elementos na balança analítica

Depois de pesados os materiais, colocamos todos dentro de um cadinho de alumina que deve ser encapsulado num tubo de quartzo, para proteger os reagentes metálicos contra a oxidação que ocorre em altas temperaturas quando em contanto com oxigênio.

Antes de inserir o cadinho no tubo revestimos com um pouco de lã de vidro o fundo do tubo de quartzo e um pouco por cima do cadinho. No fundo, é para se evitar a quebra ocasional do cadinho devido à diferença de expansão térmica entre o cadinho e o tubo de quartzo. A lã de vidro que vai em cima funciona como rede para separar os cristais do fluxo durante a centrifugação.

Faz-se vácuo no interior do tubo de quartzo e este é selado (fechado) com o auxílio de um maçarico (figura 7).

Uso do Maçarico

Abrem-se os bujões de gás oxigênio e butano (o mesmo utilizado em fogões) que estão conectados no maçarico.

Acende-se o maçarico e aos poucos aumentamos o fluxo de O_2 até que a chama fique totalmente azul, assim está pronto para ser usado para selar o tubo.

Depois de selado podemos levar o material para receber o tratamento térmico adequado.

Colocamos o tubo de quartzo dentro de um cadinho grande que serve como suporte para manter o tubo em pé e esse sistema (tubo mais cadinho) colocamos dentro do forno tubular convencional.

O forno é programável e segue abaixo um esquema do aparelho (figura 8) e da programação a ser feita de acordo com as rampas de temperaturas que serão utilizadas no tratamento térmico. (figura 5)

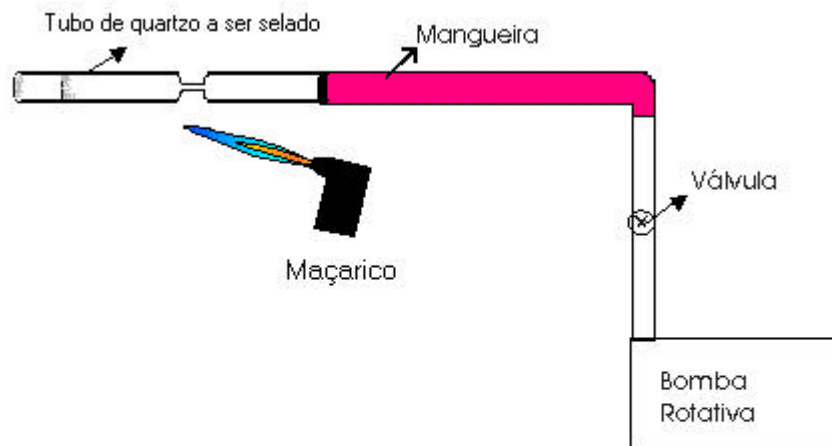


Figura 7 – Esquema da maneira de selar o tubo

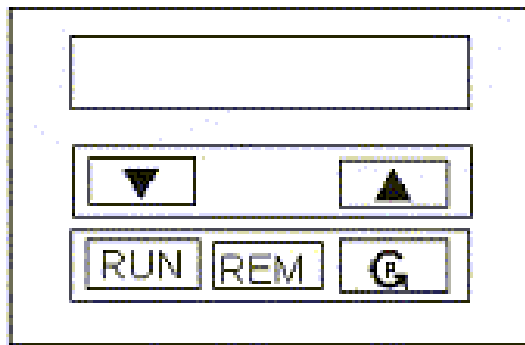


Figura 8 – Controlador do forno tubular

- 1) Pressione o botão que possui a letra “P” até surgir no display “Pr 1” (Program Ramp 1)
 - 2) Use os botões ▲ (para aumentar) e ▼ (para diminuir), e coloque 200°C (significa que a temperatura subirá 200°C por hora).
 - 3) Pressione “P” e escolha 1150°C.
 - 4) Pressione “P” (“P” deve ser pressionado sempre para mudarmos a operação a ser programada) e coloque 2 horas (tempo que o material ficara exposto por 1150°C)
 - 5) Novamente “P” e coloque 150°C (significa que a temperatura decairá 150°C por hora até a próxima temperatura escolhida)
 - 6) “P” e coloque 800°C.
 - 7) “P” e 0,1 hora (o material ficara a temperatura de 800°C por 0,1 hora).
 - 8) “P” e 5°C (decaimento de 5°C por hora)
 - 9) “P” e 300°C
 - 10) “P” e pressione o botão ▼ até que diminuindo apareça “END”
 - 11) Espere um pouco para que a programação se oculte no display e confira se realmente o que você programou está correto (para isso repita o procedimento de programar).
 - 12) Se tudo estiver correto basta pressionar o botão “RUN” para que a programação seja executada.
- Você perceberá fazendo cálculos, que o material ficará por uns 5 dias no forno.

Cálculo

Se o forno estiver à temperatura ambiente e caminhar a 200°C/h até 1150°C, estimamos que ele gastará 5,6 horas.

De 1150°C a 800°C decaindo 150°C /h, temos 2,3 horas gastas e de 800°C a 300°C decaindo 5°C /h temos 100 horas.

Somando essas horas gastas as gastas pela permanência do material à temperatura fixa, temos aproximadamente 100,2 horas, ou seja, uns 5 dias.

Quando o forno estiver à temperatura de 300°C, retiramos com muito cuidado o tubo de quartzo (como mostra a figura 8) e colocamos imediatamente na centrífuga para que o fluxo (que está líquido) separe-se do cristal formado.

Agora basta quebrar com auxílio de um martelo o tubo de quartzo, envolvendo-o num papel (para que não voem estilhaços) e retirar o cristal formado de dentro do cadinho.



Figura 9 – Retirada do material do forno

iv. Análise dos resultados

Após a retirada do cristal de dentro do cadinho, para saber se o experimento obteve sucesso, pega-se um pequeno pedaço do cristal e faz-se uma análise através da técnica de difração de raios-x.

A técnica de difração por raios-x permite a identificação do material obtido através da análise dos picos de absorção do material. (figura 10)

A análise feita mostrou que nosso experimento foi realizado com sucesso, pois identificou o material formado como sendo $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$. (Figura 11)

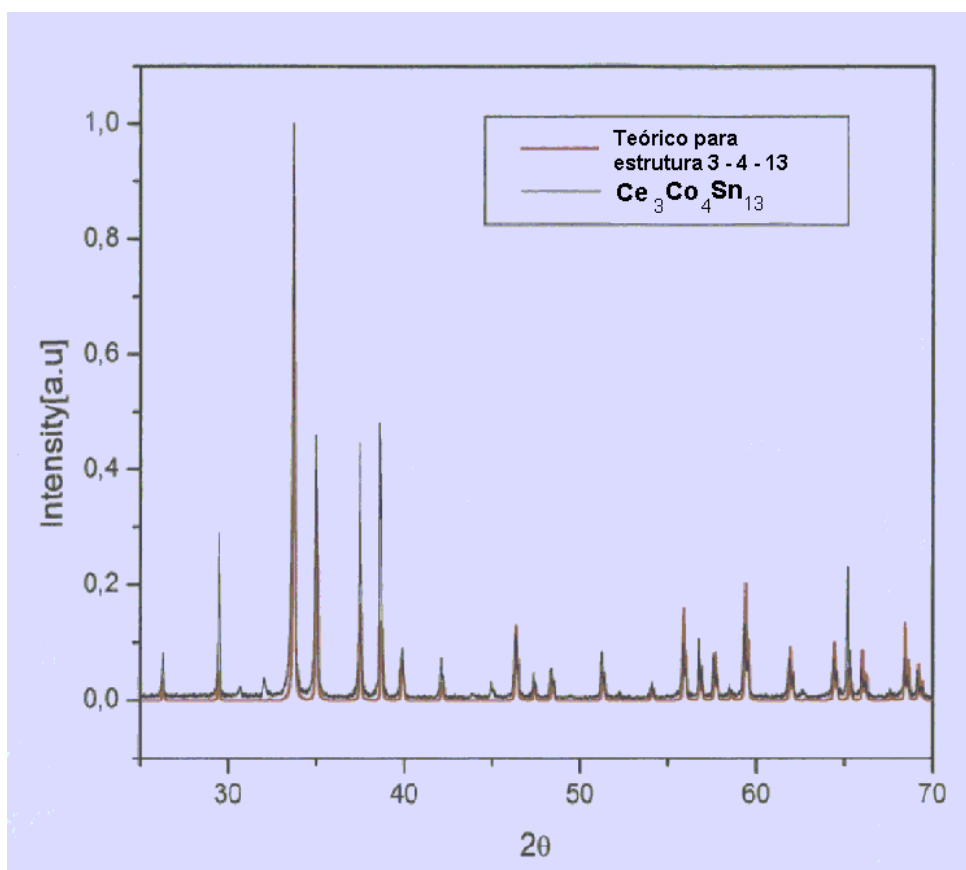


Figura 10 – Gráfico de Intensidade versus 2θ



Figura 11- Foto de um dos cristais obtidos ($5 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$)

v. Breve caracterização do material obtido

Através de softwares acoplados em diversos equipamentos em alguns laboratórios do Instituto podemos realizar posteriormente a caracterização do material.

Aqui estão apenas uns breves comentários sobre as características do material obtido.

Na figura 12 temos:

Fórmula: $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$

Estrutura cristalina: Cúbica

Grupo Espacial: Pm-3n

Dimensão da Célula unitária: $a = 9,590(5) \text{ \AA}$

Poliedros de Sn, Ce (verde) e Co (azul).

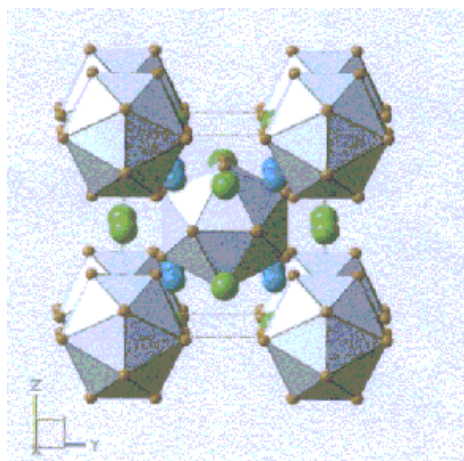


Figura 12 – Esquema estrutural do material obtido

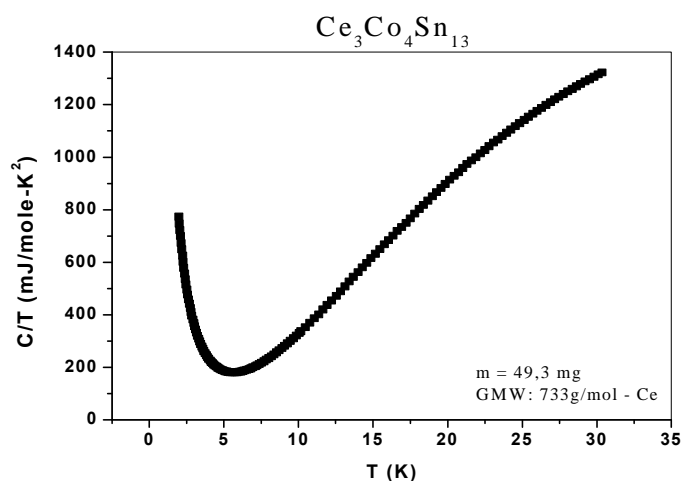


Gráfico 1: Calor específico dividido pela temperatura em função da temperatura para um monocristal de $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$

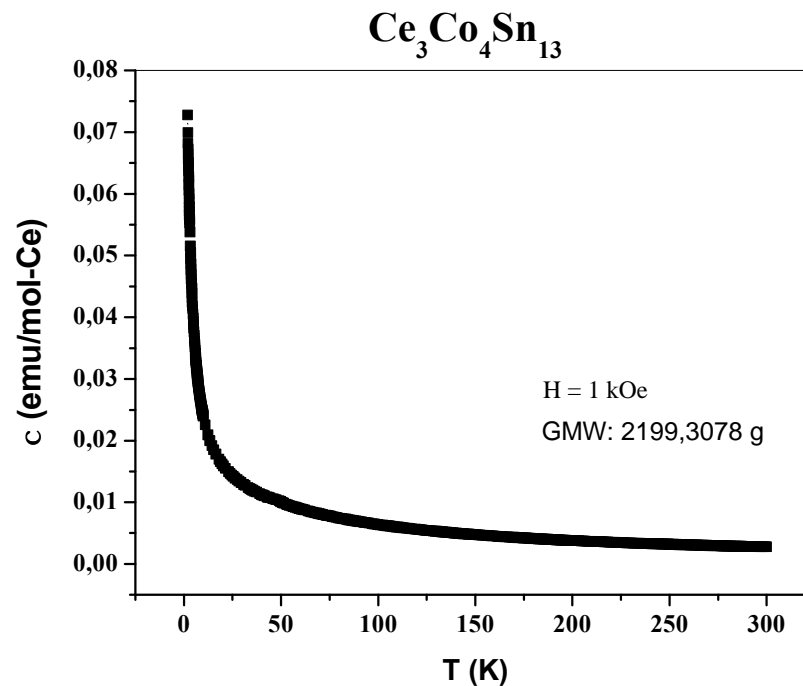


Gráfico 2: Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética de um monocristal de $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

c. Experimento II: Reação de Estado Sólido

Neste experimento faremos o material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

i. Compostos utilizados

- Dióxido de Titânio (TiO_2)
- Óxido de Cobre (CuO)
- Carbonato de Cálcio (CaCO_3)

Todos esses compostos são pós.

ii. A escolha do tratamento térmico adequado

Baseado no tratamento térmico descrito numa publicação (“Charge transfer in the high constant materials $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”) adotamos então conhecido tratamento térmico que é realizado em 2 etapas, que serão descritas melhor no item procedimento experimental.(7)

Etapa 1:

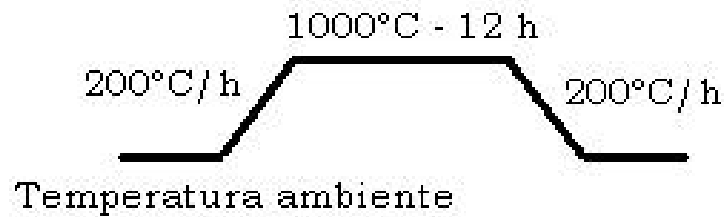


Figura 13 – rampa da primeira etapa

Etapa 2:

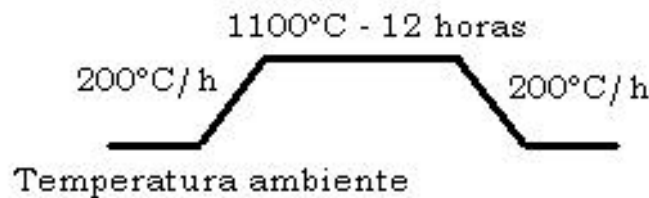
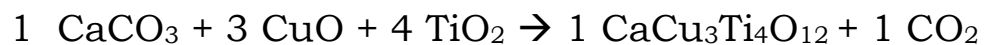


Figura 14 – rampa da etapa 2

iii. Procedimento Experimental

Para utilizar o método da reação de estado sólido escolhemos fazer o material policristalino $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, que vem sendo extensivamente estudado no momento por apresentar constante dielétrica bastante alta.

A relação estequiométrica abaixo descreve a proporção dos compostos utilizados.



Separamos os compostos a serem utilizados e iniciamos nosso experimento pesando aproximadamente 0,510 g de TiO_2 (o pó é transferido do recipiente que o contém através de uma espátula), e assim prosseguimos efetuando os cálculos estimativos das massas a serem pesadas dos compostos restantes.

O cálculo realizado para estimar é mostrado abaixo e as quantidades utilizadas constam na tabela 2 juntamente com o erro da balança analítica (que é a mesma utilizada no experimento I – ver figura 6).

Cálculo

O pó de TiO₂ tem 0,510 g.

Massas moleculares [6]: TiO₂ = 79,880g
 CuO = 79,546g
 CaCO₃ = 100,089 g

4 TiO₂ – 79,880 g – 0,5100g
 3 CuO – 79,546 g – x g
 1 CaCO₃ – 100,089 g – y g

$$x = (3 / 4) * ((0,5100 \text{ g} * 79,546 \text{ g}) / 79,880\text{g}) = 0,3809 \text{ g}$$

$$y = (1 / 4) * ((0,5100 \text{ g} * 100,089 \text{ g}) / 79,880 \text{ g}) = 0,1597 \text{ g}$$

Tabela 2

Composto	Valor Estimado (g)	Valor Experimental (g)
TiO ₂	0,5100	0,5102 ± 0,0005
CuO	0,3809	0,3813 ± 0,0005
CaCO ₃	0,1597	0,1596 ± 0,0005

Após a pesagem dos compostos, colocamos todos num almofariz e misturamos com auxílio da espátula, até que fique um pouco homogêneo.

Então prosseguimos macerando os pós com o bastão do almofariz até que a mistura esteja completamente homogênea, ou seja, onde não seja possível mais distinguir um pó do outro pela granulação e cor.

Transferimos essa mistura para um papel peso e depois para o cadinho de 2 mililitros.

Nesse caso não é preciso colocar o material dentro do tubo de quartzo, pode levar direto ao forno (pois todos têm oxigênio, logo não é preciso preocupar se com oxidação).

Esse experimento precisa ser realizado em duas etapas porque antes de realizarmos o segundo tratamento térmico (figura 14), devemos novamente macerar o material e prensá-lo em forma de pastilha para garantir uma melhor rigidez do material, o que facilita o estudo de algumas de suas propriedades físicas tais como medidas de calor específico ou resistividade elétrica.

Levamos o cadinho para o forno tubular convencional (figura 2) e programamos o forno de acordo com o esquema da etapa 1 (figura 13).

O controlador do forno é mostrado na figura 8 e nossa programação é a seguinte:

1) Pressione o botão que possui a letra “P” até surgir no display “Pr 1”(Program Ramp 1).

2) Use os botões ▲ (para aumentar) e ▼ (para diminuir), e coloque 200°C (significa que a temperatura subirá 200°C por hora).

- 3) Pressione “P” e escolha 1000°C.
- 4) Pressione “P” e coloque 12 horas (tempo que o material ficara exposto por 1000°C).
- 5) Novamente “P” e coloque 200°C (significa que a temperatura decairá 200°C por hora até a próxima temperatura escolhida).
- 6) “P” e pressione o botão ▼ até a temperatura ambiente (uns 30°C).
- 7) “P” e pressione o botão ▼ até “ END ”.
- 8) Espere um pouco para que a programação se oculte no display e confira se realmente o que você programou esta correto (para isso repita o procedimento de programar).
- 9) Se tudo estiver correto basta pressionar o botão “RUN” para que a programação seja executada.

Podemos verificar que todo esse tratamento térmico deve demorar um dia, então no dia seguinte vamos retirar a amostra do forno.

Primeiro verificamos no display do controlador se a temperatura marcada é a ambiente (colocamos 30°C, então essa temperatura que deverá ser mostrada caso o processo tenha finalizado) e se existe uma letra “E” amarela ao lado esquerdo da temperatura (indica que estamos no “END”). Se tudo estiver correto basta pressionarmos simultaneamente os botões “P” e “RUN” do display até que a letra “E” que está em amarelo desapareça (significa que o forno esta desligado).

Como estamos na temperatura ambiente podemos retirar o material do forno sem o auxílio das luvas.

O material deve ser colocado novamente no almofariz e macerado com o bastão até que fique um pó bem fininho.

Colocamos o material num papel peso e levamos para prensá-lo.

Uso da Prensa Hidráulica

Através da figura 15 é possível identificamos o cilindro vazado, a tampa de vedação da face e o pistão que serão utilizados.

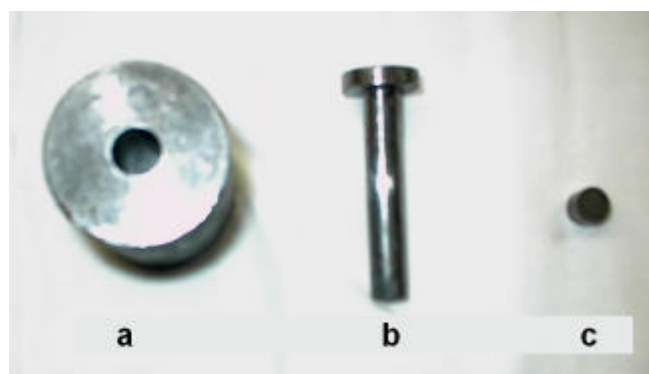


Figura 15: a= cilindro vazado ou matriz, b= pistão, c= tampinha.

Coloca se o material dentro da parte vazada da matriz, que deve estar com uma de suas faces vedada com a tampinha (figura 15c) própria do cilindro, e monta se um sistema na mesa da prensa. (figura 16)



Figura 16: Prensa Hidráulica e suas partes identificadas

Na outra face do cilindro coloca se o pistão e sobre ele uma base (figura 18 a), empurramos a alavanca para cima e para baixo (assim o sistema é pressionado e cria se pressão dentro do cilindro, pressionando o material).



Figura 17: Seqüência de prensagem do material

O movimento contínuo da alavanca é realizado até que a carga aplicada esteja 1.000 e 2.000 lbs de acordo com o manômetro utilizado.

Esperamos uns 40 segundos e continuamos a movimentar a alavanca até que o manômetro marque por volta de 12.000 lbs.

Esperamos mais uns 2 minutos, tiramos a pressão que havíamos feito sobre o material (basta soltar um pouco o parafuso indicado na figura 16 para que a pressão volte ao ambiente e apertá-lo para que a mesa fique fixa novamente).

Invertemos o processo: colocamos o cilindro (matriz) sob um outro cilindro vazado centralmente (figura 18 b), de modo que a face do cilindro vedado com a tampinha fique disposta de maneira que a tampinha fique para cair dentro do outro cilindro. (figura 19)

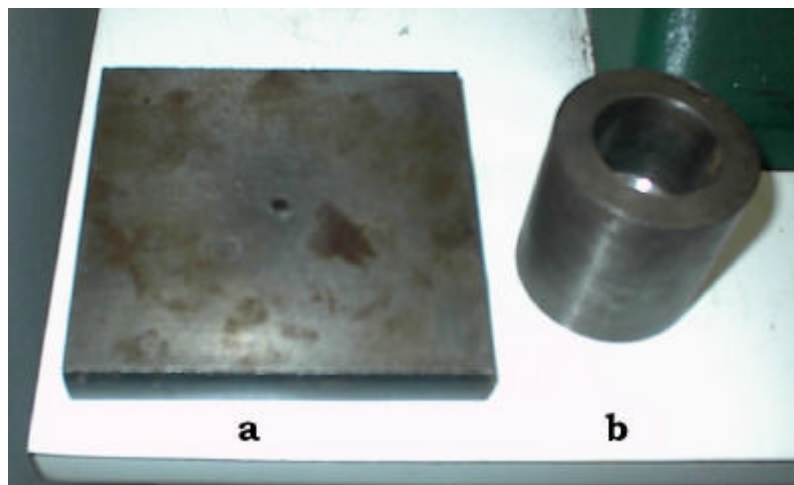


Figura 18: a= base para pressionar o pistão, b= cilindro semi vazado.



Figura 19: Esquema de disposição dos cilindros. A base da matriz está em contato com a parte semi vazada do outro cilindro

Pressionando o pistão, estaremos aumentando a pressão no material (que já está com sua forma de pastilha) e como a extremidade que o contém está livre, a tampinha se solta juntamente com a pastilha caindo dentro do outro cilindro.

Basta colocarmos a cerâmica em outro cadinho e levar ao forno novamente de acordo com o tratamento da etapa 2.

Programação para etapa 2:

- 1) Pressione o botão que possui a letra “P” até surgir no display “Pr 1”.
- 2) Use os botões ▲ e ▼ e coloque 200°C.
- 3) Pressione “P” e escolha 1100°C.
- 4) Pressione “P” e coloque 12 horas.
- 5) Novamente “P” e coloque 200°C.
- 6) “P” e pressione o botão ▼ até a temperatura ambiente.
- 7) “P” e pressione o botão ▼ até “ END ”.
- 8) Espere um pouco e não esqueça de verificar se a programação está correta.
- 9) Pressione o botão “RUN”.

O tratamento da etapa 2 demora um dia.

No dia seguinte retiramos a amostra do forno (mesmo procedimento adotado para retirarmos na etapa 1) e resta apenas analisá-la.

iv. Análise dos Resultados

Para sabermos se o material obtido é realmente o que tentamos formar, recolhemos um pedaço da pastilha e levamos para análise através da técnica de difração de raios-x.

A análise mostra que obtivemos sucesso na realização desse experimento, pois os picos de absorção do material versus 2θ (figua20) identificaram o material como $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

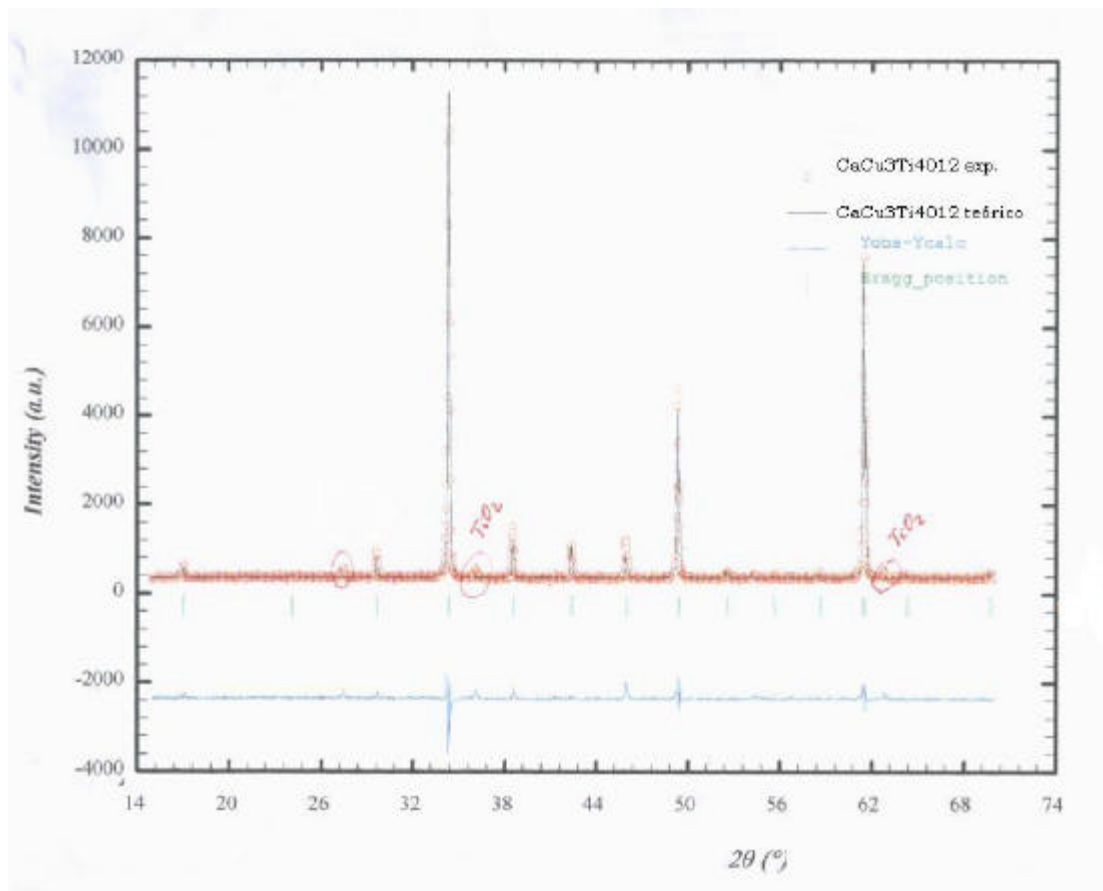


Figura 20 : Gráfico de Intensidade versus 2θ

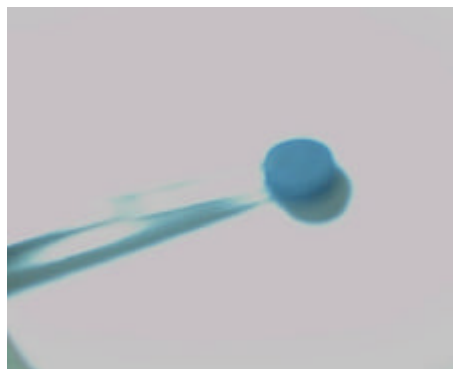


Figura 21: Foto da cerâmica de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

v. Breve caracterização do material obtido

A fim de mostrar um pouco como esses materiais posteriormente podem ser largamente estudados, apresentamos aqui uma breve caracterização realizada no laboratório do grupo de propriedades ópticas e magnéticas dos sólidos (GPOMS) do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas.

Na figura 21 temos:

Fórmula: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Estrutura cristalina: Cúbica

Grupo Espacial: $\text{Im}\bar{3}$

Dimensão da Célula unitária: $a = 7,391(1) \text{ \AA}$

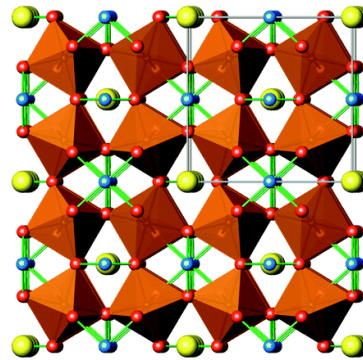


Figura 21: Várias células unitárias de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, mostram os octaedros de TiO_6 , átomos de Cu (azul) ligados por quatro átomos de oxigênio (vermelho), e grandes átomos de Ca (amarelo).

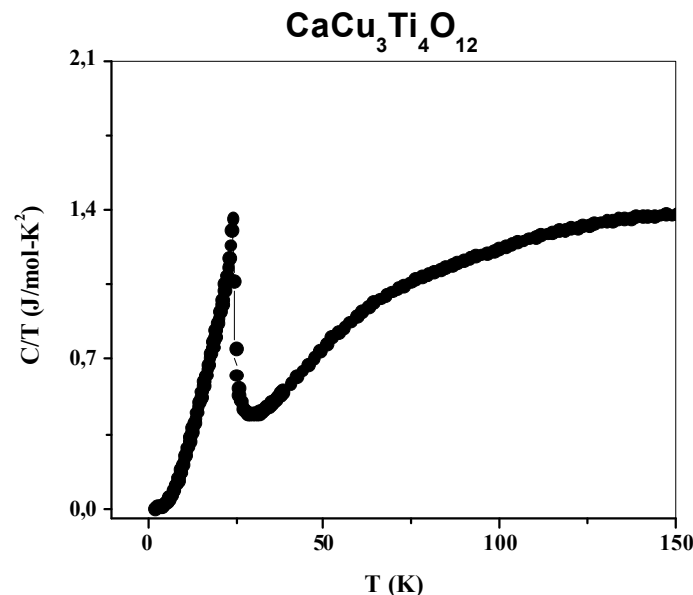


Gráfico 3: Calor específico dividido pela temperatura em função da temperatura para um policristal de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

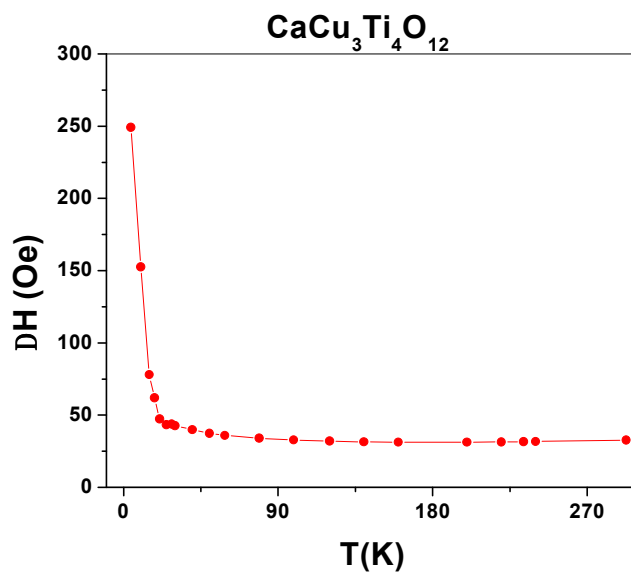


Gráfico 4: Largura de linha de RPE em função da temperatura para um policristal de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

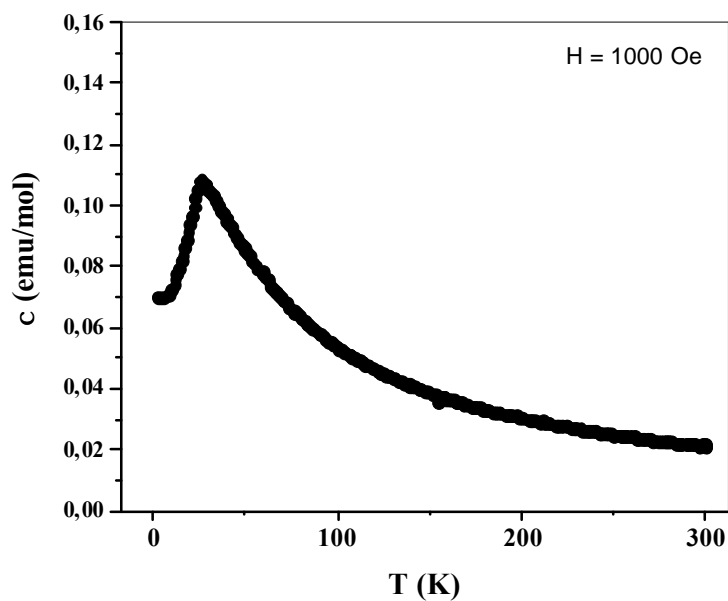


Gráfico 5: Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética de um policristal de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

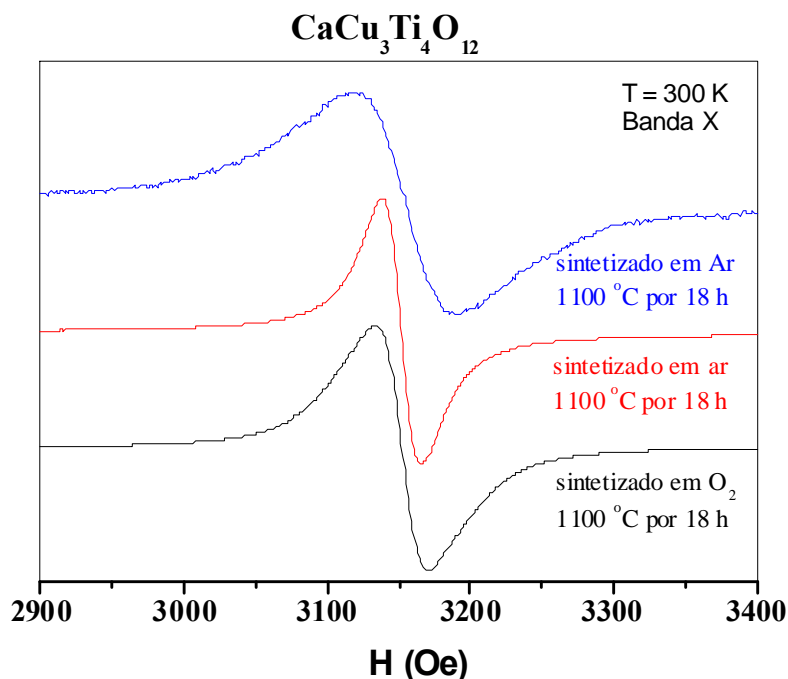


Gráfico 6: Resultados de estudos mais detalhados realizados por EPR (ressonância paramagnética eletrônica). O Gráfico mostra a derivada da absorção de microonda em função do campo magnético.

8 Conclusões

Conseguimos desenvolver os experimentos planejados, tornando possível conduzir ao público a informação de como são feitos alguns materiais que posteriormente podem ser estudados por físicos, químicos, engenheiros e tecnólogos em geral, a fim de descobrirem propriedades interessantes desses materiais e também aprimorá-las de maneira a tornar o material apropriado para novas aplicações tecnológicas.

E através da realização desses experimentos tornou-se possível também uma maior interação entre os conhecimentos adquiridos em algumas disciplinas da graduação e suas aplicações.

Além disso, acreditamos que esse trabalho poderá motivar o espírito científico e investigador dos alunos, de maneira que alguns possam vir a se interessar em desenvolver uma iniciação científica nessa área, que pode ser rica em aplicações e contém inúmeros conceitos diretamente relacionados com física do estado sólido, mecânica quântica, técnicas de laboratórios entre outros, que certamente virão contribuir para uma completa formação do aluno.

9 Referências

[1]Crystal Growth from High-Temperature Solutions, D Elwell e H. J. Schell – Academic Press, London (1975)

[2]<http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Lab/5328/CrystalG2.html> – Página do Professor Associado no Instituto de Física de São Carlos – USP, José Pedro Andreeta - contém informações sobre ciência e tecnologia e ciência e filosofia.

[3]<http://www.las.inpe.br/~cte/microgravidade/proteinas.htm> – Página do centro de tecnologias espaciais do instituto de Pesquisas Espaciais (INPE) - há uma detalhada explicação sobre a importância do crescimento de proteínas.

[4]<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/ie521/> - Página do curso regular de IE521 - Tecnologia de Circuitos Integrados ministrado pelos professores: Jacobus W. Swart, Ioshiaki Doi, José Alexandre Diniz e Stanislav Moshkalyov. O Capítulo 6 é sobre Crescimento Epitaxial.

[5]Binary Alloy Phase Diagrams – Volume 1, Thaddeus B. Massalki – American society for Metals (1987).

[6]Tabela Periódica dos Elementos

[7]A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S. M. Shapiro, Solid State Communications, 115(2000), 217-220.

Comentários do coordenador durante o desenvolvimento deste projeto:

“ Prof. José J. Lunazzi 11/09/2003 18:51:01

Aprovado com objeções: o enfoque não deve ser o aluno aprender, senão ensinar. Pode ser que para ensinar precise aprender antes, mas isso não é o fundamental para o resultado, o importante é que o relatório ensine a outro aluno, e que isto seja bem feito, completo, mais que uma simples descrição.

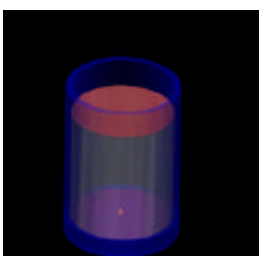
Tome muito cuidado para que esse seja o enfoque no relatório parcial, porque F 809 não é um curso de iniciação científica”.

“Prof. José J. Lunazzi 21/10/2003 18:41:17

Projeto aprovado. “

Anexos das referências [2], [3] e [4].

[2]<http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Lab/5328/CrystalG2.html>



Crescimento de Cristais

O rápido desenvolvimento de novos materiais e a sua importância tecnológica levou a maioria das universidades e institutos de pesquisa à criação de uma nova área de conhecimento denominada "ciência dos materiais". Essa nova área congrega atualmente, em todo o mundo, físicos, químicos, engenheiros e tecnólogos das mais diversas formações, com o objetivo de se obter novos materiais, bem como o de aprimorar as propriedades dos materiais conhecidos cujos requisitos para as novas aplicações tecnológicas são crescentes.

Os fenômenos de cristalização, que congregam os processos de nucleação e de crescimento de cristais, constituem uma área relativamente pequena, entretanto, importante, na ciência dos materiais. É claramente muito mais difícil preparar um monocristal do que um material policristalino (cerâmicas, por exemplo) e esse esforço só se justifica se o monocristal apresentar vantagens relevantes para as suas aplicações tecnológicas. Essas vantagens dos monocristais estão, principalmente, relacionadas com a sua anisotropia, a uniformidade na composição e na ausência dos contornos de grãos, inevitavelmente presentes nas formas policristalinas dos compostos, que alteram muitas de suas propriedades físicas, como a sua absorção óptica ou espalhamento, aprisionamento de elétrons de condução, etc.. Os contornos de grãos também estão ausentes nos compostos amorfos como os vidros, mas a ausência de uma estrutura ordenada de longo alcance restringe suas aplicações tecnológicas. Desse modo, diversas aplicações tecnológicas só são possíveis com a utilização de monocristais e estes possuem fundamental importância para o entendimento e determinação das propriedades dos compostos.

Didaticamente, podemos resumir a importância dos monocristais em:

a) Científica:

Estudo dos processos de crescimento:

- Transporte de massa e calor;
- Estabilidade de crescimento;
- Cinética de adsorção;
- Segregação de impurezas;
- etc..

Estudo dos monocristais:

- Determinação da estrutura cristalina;
- Determinação da posição dos elementos na rede cristalina;
- Determinação de defeitos estruturais e de composição e suas densidades;
- Determinação das interações rede impurezas;
- Determinação de suas propriedades físicas e químicas;
- etc..

b) Tecnológicas:

A importância tecnológica dos monocristais está estreitamente relacionada com suas aplicações em dispositivos e ornamentos, como:

-Dispositivos Tecnológicos:

- Circuitos Integrados eletrônicos: Si; Ge; GaAs; etc.;
- Circuitos Integrados óticos: LiNbO₃; LiTaO₃; etc.;
- Memórias Óticas: LiNbO₃: Fe; Bi₁₂TiO₂₀;
- Lasers de Estado Sólido: GaAs; Al₂O₃:Cr; Y₃Al₅O₁₂:Nd; YLiF₄:Nd; etc.;
- Defletores Óticos e Guias de Onda: LiNbO₃;
- Detetores de Radiação:
- Regiões do Visível e do IV:** TGS; LiTaO₃; InSb; Hg_{1-x}Cd_xTe; etc.
- Regiões dos Raios Gama e X :** NaI:Tl; Bi₄Ge₃O₁₂; BaF₂, etc.;
- Supercondutores de Altas Temperaturas: Y Ba Cu O; Bi Sr Ca Cu O, etc.;
- Janelas para a região do IV: KCl; NaCl; KBr; KRS₅; etc.;
- Ferramentas para Corte e Usinagem de Refratários: Diamante (C);

-Gemas e Ornamentos:

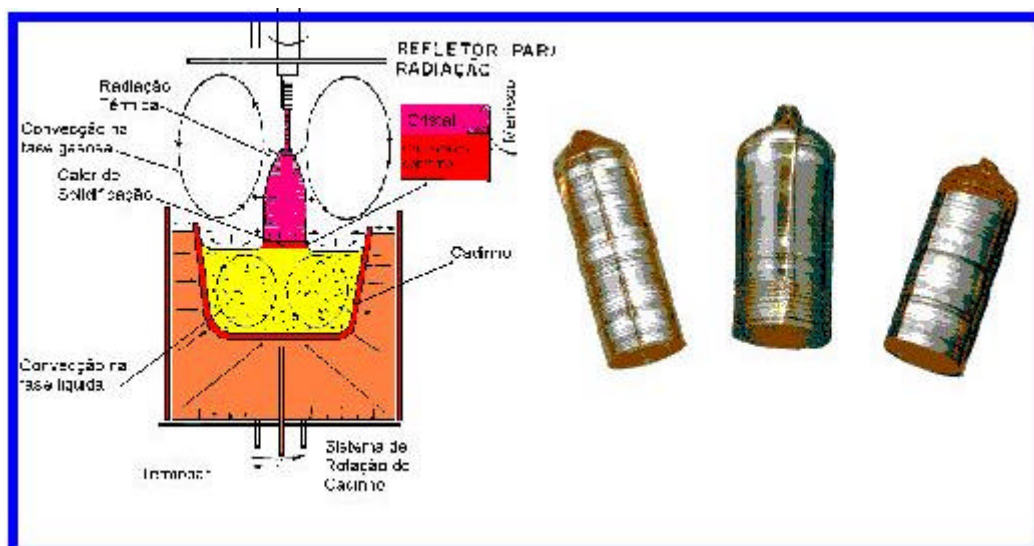
- Safira (Al₂O₃)
- Rubí (Al₂O₃:Cr)
- Alexandrita (BeAl₂O₄:Cr)
- Esmeralda {Be₃Al₂(SiO₃)₆}
- Topázio {Al₂(SiO₄):F}
- Ametista (SiO₂)
- etc..

Para a grande maioria das aplicações tecnológicas são necessários monocristais homogêneos, de alta perfeição estrutural e a ausência de contaminações por impurezas incorporadas durante o processo de preparação. Esses requisitos mínimos, dificilmente são encontrados em monocristais naturais, onde o ambiente, a temperatura e outros importantes parâmetros do processo não são controlados. Dessa forma, a área de crescimento de cristais, é a responsável pela preparação de monocristais artificiais, onde os principais parâmetros envolvidos no processo são controlados. Este campo de pesquisa se reveste, portanto, de uma enorme importância para o desenvolvimento científico tecnológico em todos os setores onde a matéria está presente em seu estado sólido.

MÉTODOS E TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE CRISTAIS

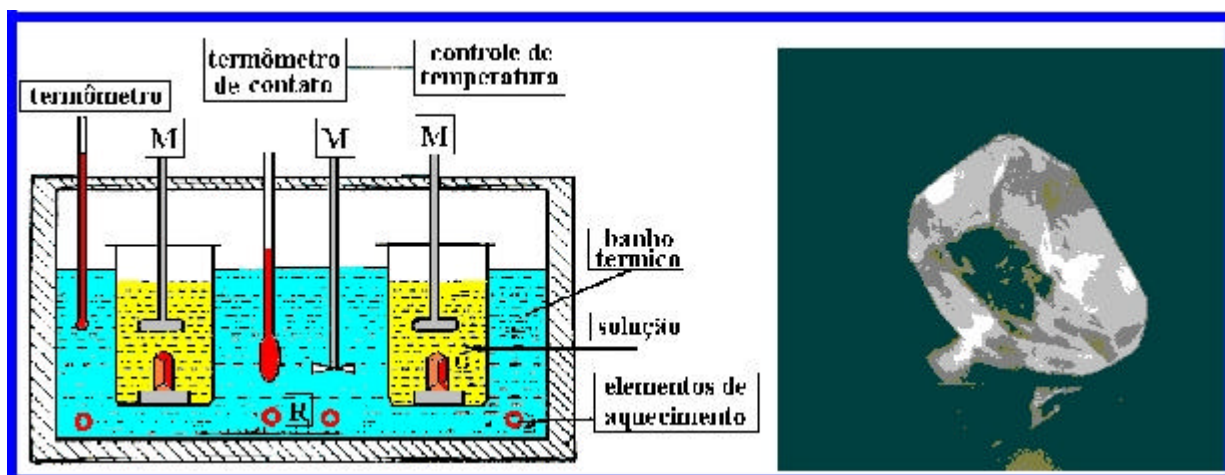
Nos processos de preparação de cristais, diversas técnicas podem ser utilizadas. É usual, entretanto, classificá-las em três categorias principais:

- Técnicas relacionadas com o método de fusão;



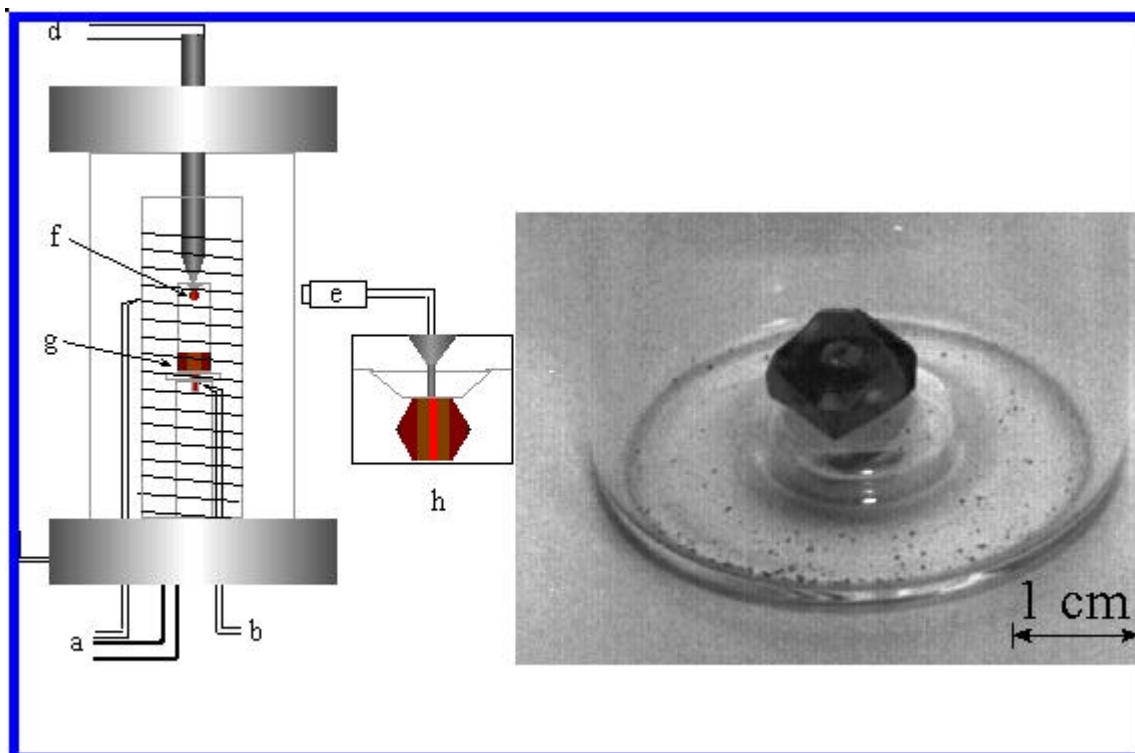
-Técnica de crescimento de cristais CZ e monocristais de LiNbO_3 preparados no DFCM-IFSC.

-Técnicas relacionadas com o método de solução;



-Técnica de crescimento de cristais por solução e monocristal de TGS crescido no DFCM-IFSC.

-Técnicas relacionadas com o crescimento da fase de vapor.



-Técnica de crescimento de cristais da fase de vapor e cristal de HgI_2 crescido no DFCM-IFSC.

Essa classificação se deve, principalmente, à similaridade dos mecanismos de crescimento associados ao processo. Estudos detalhados dos processos de crescimento mostram que, enquanto no método de fusão o mecanismo predominante é quase sempre o de transporte de calor e de massa, nos métodos de solução ou da fase de vapor, a cinética de adsorção possui normalmente contribuição mais relevante.

A seleção do melhor método para a preparação de um monocristal está, entretanto, intimamente relacionada com as propriedades físicas e químicas do composto e as propriedades que se deseja preservar nos monocristais. Se a propriedade que se deseja preservar é, por exemplo, a perfeição estrutural, então o melhor método será o de solução, onde os monocristais desenvolvem faces naturais e, normalmente, possuem uma menor densidade de defeitos estruturais devido, principalmente, ao crescimento lento e a ausência de grandes gradientes térmicos. Se, entretanto, a propriedade que se deseja preservar é fortemente afetada por impurezas oriundas da solução, então o método de fusão deve ser utilizado. Esse compromisso entre a pureza e a perfeição estrutural estará sempre presente na escolha dos métodos de preparação.

A possibilidade de escolha do método e da técnica a ser utilizada na preparação de um determinado monocristal nem sempre é possível uma vez que as propriedades termodinâmicas dos compostos envolvidos nos processos (que podem ser obtidas dos diagramas de fase e das condições de equilíbrio químico) normalmente restringem as técnicas que podem ser adotadas na sua preparação.

As principais características dos compostos preparados por esses métodos estão sumarizados na Tabela I.

TABELA I

	Método de Fusão	Método de Solução	Método de Vapor
Temperatura de crescimento	Temperatura de fusão	Menor que a temperatura de fusão	Menor que a temperatura de fusão
Composição entre as fases	Similar	Diferente	Similar ou diferente
Velocidade de crescimento	Alta (mm/hora)	Baixa (mm/dia)	Baixa (mm/dia)
Forma geométrica dos cristais	Determinada pela técnica utilizada	Faces naturais	Faces naturais
Pureza e perfeição estrutural dos cristais	Alta pureza e baixa perfeição estrutural	Alta perfeição estrutural e baixa pureza	Alta pureza e alta perfeição estrutural

Laboratório do Grupo de Crescimento de Cristais do DFCM é a mais importante fonte de amostras monocristalinas do Brasil, onde a pesquisa na preparação de amostras de cristais convencionais, novos materiais cristalinos e fibras monocristalinas estão em contínuo desenvolvimento através de programas de cooperação internacional, cursos de graduação, de pós-graduação para a formação de mestres e doutores nesta área do conhecimento.

Texto extraído do Livro
CRISTALIZAÇÃO - Teoria e Prática
 por Prof. José Pedro Andreetta.

[3] <http://www.las.inpe.br/~cte/microgravidade/proteinas.htm>

Crescimento de Cristais de Proteínas

A chave para o entendimento de muitas funções biológicas passa pelo crescimento e posterior análise de cristais de proteína. Milhões de dólares e de horas tem sido investidos para produzir pequenos cristais que, se quase perfeitos em sua estrutura, podem revelar informações importantes sobre a estrutura molecular das proteínas. Deve-se ter em mente que os cristais em si pouco valem e, uma vez que os dados sejam deles extraídos, podem ser descartados, pois é o conhecimento sobre as macromoléculas de proteínas que é fundamental. Existem mais de 100.000 variedades de proteínas cujas funções vão do transporte do oxigênio e de outros produtos químicos através do sangue, da formação de componentes de músculos e de pele até, o mais importante para as pesquisas atuais, a luta contra doenças. Alguns locais em certas proteínas, quando modificados ou deformados, podem causar doenças ou outras funções indevidas, do mesmo modo que organismos externos também podem afetar o funcionamento correto de certos processos. Os cientistas muitas vezes conhecem a composição química destas proteínas mas não conhecem sua estrutura que, para a mesma composição química, implicam em comportamentos totalmente distintos de acordo com esta estrutura espacial. A partir da visualização espacial é necessário detectar qual o trecho da proteína que causa o mal. Entendendo e localizando estes locais, pode-se projetar medicamentos que bloqueiem ou que tornem inativos seus efeitos. O problema é que as proteínas são tão pequenas que não é possível vê-las individualmente, quanto mais encontrar nelas locais específicos, ou seja, é muito difícil determinar sua estrutura atômica. Para melhor enxergar estas peças chaves da regulação do corpo humano, os cientistas crescem cristais. Um cristal de proteína é um conjunto tridimensional de moléculas no qual cada uma possui a mesma orientação num mesmo ambiente químico, mantendo o mesmo tipo de relação com suas vizinhas. O efeito que existe ao se conseguir colocar todas estas moléculas nesse arranjo é o da amplificação. Uma molécula solitária produz um sinal tão fraco que é impossível de detectar; mas como todas as moléculas do cristal estão fazendo exatamente a mesma coisa no mesmo exato instante de tempo, o sinal é amplificado sendo então

passível de detecção e, a partir dele, desvendar o sinal de uma única molécula. Quanto mais ordenadas forem as moléculas do cristal, melhor o nível de sinal e melhor a informação que poderá ser passada aos projetistas de medicamentos.

A primeira observação sobre a cristalização de uma proteína foi feita por F. L. Hünefeld em 1840 na Universidade de Leipzig na Alemanha, trabalhando com hemoglobina. Logo em seguida outros grupos começaram a crescer cristais de hemoglobina através da diluição de corpúsculos sanguíneos em água ou éter, deixando a solução evaporar-se lentamente. Desde então, os cientistas não pararam mais de crescer cristais de proteína com o único propósito de purificá-las.

A partir de 1930 os pesquisadores entenderam a importância dos cristais como fontes de informação sobre a estrutura das moléculas de proteínas e começaram a utilizar a técnica de difração de raios-x. O feixe de raios-x incide sobre o cristal que o espalha em pequenos pontos de luz que impressionam um filme, e a figura de difração formada por estes pontos esta relacionada com a estrutura da molécula. Os especialistas em difração de raios-x passaram os anos 60 investigando milhares de cristais de proteínas. Por volta de 1970, com o aperfeiçoamento e digitalização das técnicas de difração, chegou-se à conclusão de que os cristais existentes não mais atendiam a precisão de medida agora alcançada. Eram necessários novos métodos para crescer cristais com maior qualidade.

Um método de crescimento de cristais que já era amplamente utilizado é aquele onde se coloca uma solução salina junto com uma solução de proteína; quando as duas soluções entram em contato, o sal começa a afetar o solvente da proteína, concentrando a solução da proteína até que a mesma comece a se cristalizar. Os cristais resultantes eram, no entanto, frágeis e pequenos.

Suspeitou-se que a causa para a produção de cristais de baixa qualidade era a convecção constitucional que ocorre devido a diferença de densidades sob a ação gravitacional (ver [Convecção](#)).

A convecção constitucional acontece quando as moléculas de proteínas se difundem da solução se adicionando ordenadamente à rede do cristal que está sendo crescido. A fração da solução que está mais próxima das bordas do cristal fica então com uma concentração de proteína menor (região de depleção) que a do resto da solução, e portando com menor densidade. Esta solução menos densa tende a subir, enquanto a solução mais densa tende a afundar sob a influência da aceleração da gravidade, criando fluxos convectivos perto do cristal. Estas correntes de convecção são deletérias pois podem alterar a orientação e posição das moléculas de proteína quando elas estão se adicionando à rede cristalina, causando desordem no cristal.

Convecção constitucional (ou induzida por diferença de densidades) que ocorre quando uma molécula de proteína vinda da solução próxima do cristal se incorpora à rede cristalina. A camada de solução em torno do cristal (região ou zona de depleção) fica com uma concentração menor, e portanto menos densa, de proteína, forçando a camada a subir. O restante mais denso da solução afunda devido a aceleração da gravidade g , criando fluxos que dificultam a introdução ordenada de novas moléculas de proteína ao cristal.

Outro efeito adverso no crescimento de cristais em ambiente gravitacional é a sedimentação.

Pequenos cristais se deslocam para o fundo de uma gota da solução quando adquirem uma massa maior do que àquela suportada pela gota em suspensão. Quando isto acontece, cristais parcialmente formados podem cair no topo um do outro formando diferentes sítios de nucleação que continuarão a crescer individualmente, não permitindo o crescimento de um único cristal (monocristal) de alta qualidade necessário aos estudos de difratometria.

O primeiro experimento em microgravidade, para testar a importância dos efeitos de convecção na qualidade dos cristais de proteína, foi feita na Inglaterra a bordo de um foguete de sondagem num vôo de apenas seis minutos. O vídeo do experimento mostrou que o crescimento do cristal foi bem diferente dos obtidos em gravidade terrestre, provando que a redução dos fluxos convectivos permitiu a incorporação das moléculas através apenas de processos de difusão. A seguir a NASA enviou no Space Shuttle, enzimas de beta-galactosidase e proteínas de lisozima, para melhor estudar os fenômenos de cristalização em microgravidade. Ambos os cristais crescidos no espaço se

apresentaram maiores e de melhor qualidade. Com a seqüência de vários experimentos posteriores se comprovou a real vantagem do crescimento de proteínas na ausência da gravidade.

À direita, uma foto de cristais de insulina crescidos em microgravidade que se apresentam maiores e mais bem estruturados do que aqueles da mesma proteína crescidos na Terra (foto à esquerda), que resulta em cristais menores e não tão bem ordenados. Com os cristais de insulina crescidos no espaço é possível um estudo cristalográfico muito mais apurado para determinação de sua forma e função, importantes para o tratamento da diabetes.

Várias questões foram então abertas sobre o crescimento de cristais de proteína: como o fluxo do fluido afeta o crescimento? Como a microgravidade poderia reduzir a nucleação, que na Terra tende a acontecer muito rápida, e produzir muitos cristais de pequeno tamanho em vez de apenas alguns poucos de grandes proporções? Quais novos tipos de técnicas e equipamentos poderiam ser utilizados em microgravidade para otimizar os resultados e aumentar o número de amostras transportadas?

Um equipamento disponível pela NASA desde de 1995, o Equipamento para Cristalização de Proteínas em Microgravidade (PCAM), aumentou a capacidade de transporte e facilitou carregamento de amostras para o vôo. Com ele foi possível obter cristais de proteína muito maiores e mais perfeitos possibilitando determinar, posteriormente, estruturas e sítios ativos nunca antes visualizados.

As outras questões continuam sendo investigadas até hoje. O crescimento de uma proteína se inicia com uma solução supersaturada, isto é, com uma quantidade de moléculas de proteína maior do que aquela possível de se dissolver em um dado solvente, o que torna o sistema termodinamicamente instável. O problema é então conhecer a solubilidade ideal de uma determinada proteína para que o cristal cresça da melhor forma possível. Normalmente em laboratórios no solo, isto pode ser determinado por tentativa e erro; é porém muito custoso, senão impossível no espaço. Já existem, no entanto, métodos que determinam, através da luz de um laser espalhada pela solução, qual diluição é mais favorável à cristalização.

Uma vez determinada a melhor solução, geralmente é empregado um de dois métodos para o crescimento de proteínas: difusão de vapor ou difusão líquido/líquido. Ambos objetivam equilibrar a solução da proteína e a de um precipitante. No PCAM o método utilizado é o de difusão de vapor, onde uma gota da solução da proteína sofre uma certa evaporação, para torná-la mais concentrada, criando um sítio de nucleação para a posterior formação do cristal. Já a técnica de difusão líquido/líquido, emprega uma célula com duas câmaras separadas, e consiste na difusão de uma solução salina, ou de algum outro precipitante, de um dos compartimentos para o outro compartimento onde se encontra a solução de proteína. Conforme a concentração de sal aumenta, a água da solução de proteína é retirada, fazendo com que sua concentração aumente e ela comece a se cristalizar.

Sistema utilizado para crescimento de cristais de proteínas em microgravidade, por difusão de vapor, fabricado pela Spacehab, Inc. Possui cerca de mil células de crescimento que são acondicionadas em uma gaveta (locker) no veículo orbital, mantida em temperaturas controladas. Estes tipos de equipamentos, costumam possuir perfis de evaporação e gradientes de temperatura controlados.

Quando o cristal cresce aparece uma competição entre a cinética de transporte e a cinética de ligação das moléculas; conforme as moléculas se aproximam da superfície do cristal, elas tem que se ligar fortemente ao mesmo para que se obtenha um cristal de alta qualidade.

Este é um dos principais estudos feitos atualmente, tanto do ponto de vista teórico como experimental, utilizando-se técnicas de difração de raios-x e microscópios de força atômica. Questões como de que forma são feitas as ligações de moléculas individuais na superfície do cristal, quais as forças envolvidas, qual sua velocidade de crescimento, estão sendo respondidas com o auxílio da microgravidade. O nível de supersaturação e a taxa de crescimento afetam o arranjo cristalográfico e a quantidade de defeitos que ocorrem nos cristais.

Foto de um cristal de proteína obtida com um microscópio de força atômica (AFM), revelando um defeito de deslocação do tipo hélice dupla em sua superfície.

Difração de raios-x de um cristal de proteína com estrutura bem ordenada, criando um padrão de pontos bem definidos no filme, permitindo que um modelo da molécula de proteína seja gerado por computador.

O raio-x interage com a nuvem de elétrons que forma a estrutura externa de cada átomo da molécula de proteína. Num cristal imperfeito o aspecto dos pontos de difração é difuso. Uma figura de difração de raios-x bem definida como a mostrada acima, permite a construção de um mapa da densidade de elétrons, através do qual é possível determinar a estrutura espacial da proteína e gerar modelos por computador. Estes modelos permitem o entendimento do funcionamento da proteína e também a determinação de sítios e áreas receptoras ativas, que controlam sua função e ação no desenrolar de,

por exemplo, uma doença. A partir deste conhecimento a pesquisa farmacêutica pode projetar moléculas que se encaixem nos sítios ativos da proteína, bloqueando sua ação, sem afetar o resto do corpo.

Exemplos de modelos de proteínas que estão sendo investigados para o projeto de drogas farmacêuticas são a insulina e o estafilococo tipo A, um dos principais causadores de infecção hospitalar. Atualmente cerca de 185 diferentes tipos de proteínas, RNA, DNA e vírus são pesquisados apenas no programa de microgravidade da NASA. Com o início da operação da Estação Espacial Internacional, prevê-se uma atividade ainda muito maior neste setor.

Cristais que crescem devagar em microgravidade, terão agora um tempo muito maior para se desenvolverem completamente, com a vantagem de não passarem pelos freqüentes distúrbios de aceleração (g-jitters) que ocorrem no Space Shuttle. Ficará também mais viável o acompanhamento dos resultados, podendo repetir-se várias vezes os experimentos com os ajustes necessários para se obter cristais melhores e maiores para que se possa utilizar, inclusive, técnicas de difração de neutrons que, interagindo diretamente com o núcleo dos átomos ao contrário da difração de raios-x, que interage com suas nuvens eletrônicas, poderá evidenciar com maior precisão os sítios ativos das proteínas.

Também novas facilidades estão sendo planejadas para a ISS: espera-se ter a bordo, entre outros equipamentos, microscópios de força atômica e até um laboratório completo de crescimento de proteínas com gerador de raios-x de baixa potência para análise in situ dos cristais de proteína crescidos em microgravidade. Desta forma não seria mais necessário trazer os cristais de proteína para a Terra com todos os riscos do transporte e do tempo de espera de retorno, podendo serem analisados diretamente no espaço e suas imagens transmitidas para a Terra.

[4]]<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/ie521/>

IE521 - Tecnologia de Circuitos Integrados

[Planejamento_2003 \(doc\)](#)

[Faça o download da ementa](#)

[MOS.ZIP](#)

[Lista de Exercícios](#)

[Questionario e exercicios](#)

Material didático		
Capítulo 1	Texto	PPT
	Cap. 01	Evolução
Capítulo 2	Texto	PPT
		Processo MOS CCS
		Processo NMOS
Capítulo 3	Texto	PPT
	Cap 07	Escalamento

	Cap 08	Processo CMOS
Capítulo 4	Texto	PPT
	Cap04 (EE 511)	Cristalografia
Capítulo 5	Texto	PPT
	Cap 05 (EE 511)	Obtenção de Cristais de Si
Capítulo 6	Texto	PPT
		Crescimento Epitaxial
Capítulo 8	Texto	PPT
		Difusão de Dopantes em Si
Capítulo 9	Texto	PPT
		Implantacao de íons
Capítulo 10	Texto	PPT
	Plasma Etching	Plasma
Capítulo 11	Texto	PPT
		CVD I
		CVD II
Capítulo 12	Texto	PPT
		PVD I
		PVD-II
Capítulo 13	Texto	PPT
		Corrosão I
		Corrosão II
Capítulo 14	Texto	PPT
		Litografia I
		Litografia II
Capítulo 15	Texto	PPT
		Limpeza e corossão I
Capítulo 16	Texto	PPT
		Back-End I
		Back-End II