

INCORPORAÇÃO DE IMPUREZAS EM CRISTAIS DE KCl

por

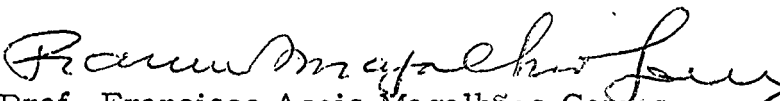
Jésus de Oliveira

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO CENTRAL DE FÍSICA

Cidade Universitária — Belo Horizonte

ESTA TESE FOI APROVADA PELA COMISSÃO EXAMINADORA,
CONSTITUÍDA DOS PROFESSORES FRANCISCO DE ASSIS MAGALHÃES
GOMES; RAMAYANA GAZZINELLI E MILTON CAMPOS, EM 26 DE SE-
TEMBRO DE 1967, EM ARGUIÇÃO A QUE SE SUBMETEU O CANDIDATO
NO INSTITUTO DE FÍSICA.


Prof. Francisco Assis Magalhães Gomes
DIRETOR.

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de
Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do
Grau de Mestre em Física

1967

I N D I C E

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - TEORIAS SÔBRE O CRESCIMENTO DE CRISTAIS	1
2.1. Teorias Estáticas	1
2.2. Teoria Cinético-Molecular	3
3 - TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS POR FUSÃO	5
3.1. Método de Kiroupolos	6
3.2. Método de Bridgman	6
4 - EFEITO DE IMPUREZAS NO CRISTAL	6
5 - MECANISMO DE REJEIÇÃO DE IMPUREZAS	7
6 - PREVISÃO TEÓRICA DA DISTRIBUIÇÃO DE IMPUREZAS EM CRISTAIS CRES- CIDOS POR FUSÃO	7
6.1. Cristais Crescidos pelo Método de Kiroupolos	7
6.2. Cristais Crescidos pelo Método de Bridgman	9
7 - ALGUMAS PROPRIEDADES DOS SAIS USADOS	10
7.1. Algumas Propriedades do KCl	10
7.2. Algumas Propriedades do AgCl	10
7.3. Algumas Propriedades do $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10
7.4. Dados Relativos aos Sais Usados	10

8 - DADOS EXPERIMENTAIS	11
8.1. Preparação dos Cristais	11
8.2. Cristais Dopados com Prata	11
8.3. Cristais Dopados com Cálcio	12
9 - DISCUSSÃO	12
10 - CONCLUSÃO	15
AGRADECIMENTOS	16
BIBLIOGRAFIA	17
TABELAS	19
FIGURAS	27

INCORPORAÇÃO DE IMPUREZAS EM CRISTAIS DE KCl

1. INTRODUÇÃO

O problema da formação e crescimento de cristais tem grande interesse técnico e acadêmico. Desde épocas remotas, mereceu a atenção de estudiosos. Assírios e egípcios fizeram tentativas de imitar pedras preciosas (1). É um assunto vasto e complexo, sendo ainda, o conhecimento do mesmo fragmentário e incompleto, apesar do grande número de pesquisas realizadas no campo. Kepler, Huygens, Hooke, Hally formularam as primeiras teorias relativas à forma dos cristais (2). Gibbs, Curie, Wulff, Bravais estabeleceram uma teoria sobre o crescimento de cristais que poderíamos classificar de estática. Kossel, Stranski, Volmer, Burton, Cabrera e Frank estabeleceram a teoria cinético-molecular (4).

A influência de impurezas no crescimento dos cristais, bem como a maneira pela qual esta é rejeitada, ou incorporada ao cristal, tem merecido a atenção de muitos investigadores (3, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13).

Neste trabalho faremos um resumo das teorias sobre crescimento de cristais, efeito de impurezas e sua rejeição, e estudaremos experimentalmente a rejeição de ions de Ag e de Ca em cristais de KCl.

2. TEORIAS SOBRE O CRESCIMENTO DE CRISTAIS (2,4,8)

2.1. Teorias Estáticas

Os cristais podem se formar por :

- a) resfriamento ou evaporação de soluções saturadas.
- b) Solidificação de líquidos.

c) condensação de vapor

d) recristalização

Em todos êstes casos, salvo recristalização, trata-se da formação de uma fase nova, isto é, será sempre necessário que um pequeno cristal se forme e cresça. Segundo Gibbs (4,8) uma fase cuja estabilidade está em questão, e cuja pressão é p , torna-se instável em relação a uma outra fase à pressão p' quando se forma uma massa esférica, germe, de raio crítico r dado por :

$$r = \frac{2\sigma}{p - p'}, \text{ sendo } \sigma \text{ a tensão interfacial.}$$

Um germe, tendo dimensões inferiores, tem probabilidade grande de desaparecer.

As teorias mais antigas sôbre crescimento de cristais eram principalmente explicações da forma dos cristais ; não se procurava descrever o mecanismo do crescimento. Curie estabeleceu uma teoria, que era uma adaptação da teoria dos líquidos de Gauss. Não levava em conta o arranjo atômico na superfície do cristal. Propunha que havia ligação íntima entre a forma cristalina e a energia de superfície do sólido. Segundo a teoria de Gauss o trabalho virtual nos fenômenos capilares se dividia numa função de volume e numa função de superfície, (8). Como os cristais são praticamente incompressíveis, a função de volume torna-se desprezível, ficando, o trabalho virtual das fôrças capilares, proporcional apenas à variação das áreas das superfícies. A constante capilar, característica da superfície de separação de dois meios, é a energia necessária para aumentar a superfície de uma unidade de área. Segundo Curie deveríamos ter :

$$\sum \sigma^i S_i \text{ igual a um mínimo.}$$

Sendo σ^i a constante capilar da i ésima face, S_i a sua área.

Wulff introduziu a noção de velocidade de crescimento e definiu para uma mesma face duas velocidades distintas : uma normal e uma tangencial. Formulou um teorema, baseado na teoria de Curie, segundo o qual, um

crystal teria energia de superfície mínima se as distâncias d_1, d_2, \dots, d_n , de um ponto do interior do mesmo às faces, fôsem proporcionais a $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ respectivamente, ou, sendo v_1, v_2, \dots, v_n as velocidades normais de crescimento, deveríamos ter:

$$\frac{d_1}{v_1} = \frac{d_2}{v_2} = \dots = \frac{d_n}{v_n}$$

o que nos permite determinar a forma que um cristal terá, a partir de sua forma presente.

Bravais, baseado nas suas pesquisas sôbre rêdes cristalinas formulou a hipótese de que um cristal é limitado por faces de grande densidade de reticular. As faces se desenvolvem paralelamente, de acôrdo com a lei da constância dos ângulos.

As teorias de Wulff e Bravais são derivadas da teoria de Curie.

2.2. Teoria Cinético-Molecular

Kossel, Stranski e Volmer (4) formulam uma teoria que procura explicar a cinética e o mecanismo do crescimento. Utilizam um modelo simplificado de cristal, chamado cristal de Kossel, que nada mais é do que uma retomada das idéias de Haüy. O cristal é cúbico e as moléculas, ou unidade de crescimento, são supostas pequenos cubos elementares. Segundo Haüy (9) a clivagem sucessiva de um cristal levaria à unidade cristalina, que êle chamou "molecule integrante". Explicou, por meio de sua teoria não só a formação das faces paralelas aos planos de clivagem, mas também, a formação de faces oblíquas a êstes, as quais supunha serem formadas por omissão regular de filas de unidades (moléculas integrantes) em camadas sucessivas. Neste modelo as faces, ou são compactos, ou não o são. As faces compactas podem ser completas ou apresentarem degraus. As unidades de crescimento poderiam ocupar três posições diferentes na superfície de um cristal (sítios ou lugares de Kossel) fig. nº 1. Pode-se mostrar que, para cristais iônicos, a posição III é mais favorável que II e esta mais que I (4). Colocando ou tirando íons na posição III pode-se formar ou dissolver um cristal. As fa-

ces não compactas possuem sempre lugares de Kossel do tipo III ; as faces compactas só os possuem quando há degraus, mas os degraus desaparecem quando a face fica acabada. Como é então que o cristal continua a crescer ? Poderíamos pensar que uma nova face compacta começasse por unidades de crescimento colocadas na posição I . A Experiência entretanto não autoriza este ponto de vista (Volmer et Esterma - (4).

A experiência de Volmer indica que "átomos" colocados na posição I, sobre uma face compacta são móveis e migram até encontrar um lugar do tipo III (4). Então uma nova face compacta só começa a se formar se houver a formação de um embrião de degrau ou germe secundário. Volmer imaginou então o seguinte mecanismo de crescimento de cristais a partir de vapor (sublimação) :

a) os "átomos" que chegam do vapor, a uma camada compacta do cristal, perdem um pouco de sua energia cinética, o que os impede de deixá-la, migraram até encontrar um lugar tipo III, ou receber uma energia que lhes permita evaporarem-se.

b) Pode haver absorção de "átomos" num degrau e difusão ao longo do mesmo.

c) Absorção direta num lugar tipo III

d) Para se formar uma nova camada sobre um plano compacto é necessário o aparecimento de germes secundários. A observação de difusão foi realizada por Kowarski, e experiências que mostram que o crescimento é feito por planos compactos, foram realizadas por Marcelin e Kowarski, Taylor e Langmuir (4). Frenkel (4) considera que os degraus devem possuir paredes reentrentes e salientes, que ele chama kink (rugosidade) ; que as faces não seriam nunca rigorosamente planas, devido à agitação térmica e que as rugosidades das faces ocasionariam o aparecimento de degraus, o que tornaria possível o crescimento sem necessidade dos germes secundários.

Analisando (4) as hipóteses (a) o cristal é ideal (b) as faces compactas são rigorosamente planas, Burton e Cabrera concluíram que os germes secundários eram absolutamente necessários para que um cristal cres-

esse, mas como se constata que os cristais crescem a super-saturação inferior à necessária ao aparecimento de número suficiente de germes secundários, é preciso admitir que degraus que não resultariam de agitação térmica estão presentes nas faces.

F. C. Franck (4) mostrou que os degraus, necessários ao crescimento, poderiam ser fornecidos por arestas expostas, devidas a deslocamentos presentes no cristal. Uma aresta exposta teria a forma mostrada na figura nº 2. As unidades de crescimento se colocariam de tal modo que resultariam espirais que rodariam em torno do ponto de emergência. Estes podem ser observados experimentalmente (2,4).

Resumindo, vemos que as teorias principais sobre crescimento de cristal são : a teoria (de KosseI - Stransk - Volmer) cinético-molecular, de cristais ideais perfeitos ; e a teoria do crescimento de cristais imperfeitos (deslocação). Estas teorias não abandonam as idéias de energia mínima de Curie. A primeira teoria (cinético-molecular) ignora as imperfeições, supõe o cristal perfeito com superfícies rigorosamente planas, o que acarreta a necessidade da existência de germes secundários, sendo isto uma dificuldade, pois está em desacôrdo com a experiência. A teoria das deslocações, pelo contrário, supõe que imperfeições estão presentes no cristal e que estas são importantes para o crescimento, pois assim, a existência de germes secundários torna-se desnecessária. As duas teorias não se contradizem.

3. TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS POR FUSÃO

Os métodos principais empregados para crescer cristais por fusão são:

a) Kiropoulos

b) Brigdman

c) Verneil

O fundamento destes métodos é o fenômeno de seleção, isto é : se por exemplo no fundo de um recipiente surgir ao mesmo tempo uma grande quantidade

de cristais pequenos, só um sobrevive (2) e continua a crescer.

3.1. Método de Kiropoulos (1,2)

Consiste em manter o material fundido a uma temperatura ligeiramente superior à temperatura de fusão da substância e em provocar a cristalização através de uma semente refrigerada introduzida no material fundido que é puxada por um sistema mecânico. Trata-se de um forno elétrico F (fig.nº 3) um cadinho C, um sistema refrigerante (R) e um sistema puxador (P). O sistema de refrigeração é feito de tubos cilíndricos coaxiais, de aço inoxidável, através dos quais se estabelece um fluxo de água. Quando a substância está fundida introduz-se a semente no líquido. O calor é retirado da semente por meio de fluxo de água. O cristal é deslocado lentamente para cima pelo sistema puxador (P) que se constitui de um motor elétrico que enrola um arame em roldanas; este arame faz deslocar a semente e o sistema refrigerador.

3.2. Método de Bridgman (1,2)

Consiste em fazer baixar o fundido num cadinho através de um gradiente brusco de temperatura. A cristalização começa no capilar onde se produz a seleção. (fig.nº 4)

4. EFEITO DE IMPUREZAS NO CRISTAL

As impurezas podem alterar a forma, uniformidade e crescimento dos cristais. Os modos, pelos quais as impurezas podem afetar o crescimento dos cristais são:

- a) por incorporação ao cristal ;
- b) por absorção em certas faces, retardando ou acelerando seu crescimento ;
- c) alterando as energias de superfícies de uma face em relação a outras ou ao meio.

N. N. Sheftal (6) conclui, baseado na teoria cinético-molecular que, partículas de impureza externas ao cristal podem alterar a solu-

bilidade e a taxa de crescimento do mesmo, mas não alteram sua estrutura. Enquanto que partículas incorporadas ao cristal produzem distúrbios locais na rede cristalina. Conclui também, segundo a teoria das deslocções, que estas além de dispensarem a existência de germes secundários, ocasionam a incorporação de impurezas.

5. MECANISMO DE REJEIÇÃO DE IMPUREZAS

Os cristais respondem à ação do meio pela força de cristalização que tende a impedir a incorporação ao cristal de partículas estranhas (6). Esta força de cristalização (pressão) pode ser explicada (teoria cinético-molecular) como devida à tendência de ordenação no cristal. As partículas são atraídas para camadas incompletas, mantendo sem crescimento tangencial. Se as partículas pudessem se juntar no cristal em qualquer ordem a força de cristalização não apareceria. Se a pressão de cristalização diminuir, impurezas podem ser mais facilmente incorporadas ao cristal. A pressão de cristalização é diminuída quando:

a) as partículas de impureza são compatíveis com as partículas do cristal (quanto maior a semelhança mais fácil será a incorporação).

b) existe diferença de supersaturação suficientemente grande, na frente de cristalização (6).

E. Flint (2) explica a incorporação de impurezas nos cristais formados por solução, supondo que as camadas são formadas pela adição de agregados cristalinos de dimensões ligeiramente diferentes. Estes agregados sendo depositados sobre uma camada deixam alguns espaços livres que se encheram de "água-mãe" e impurezas. N. N. Sheftal explica a inclusão de "água-mãe" em cristais de sacarose de maneira semelhante (6).

6. PREVISÃO TEÓRICA DA DISTRIBUIÇÃO DE IMPUREZAS EM CRISTAIS CRESCIDOS POR FUSÃO

6.1. Cristais Crescidos pelo Método de Kiroupolos

Como a velocidade da frente de cristalização é pequena, a

8.
 cristalização é quase estacionária e a fase líquida estará, em todos os instantes, em equilíbrio, com o sólido, na superfície de separação. A zona de fusão torna-se enriquecida de impurezas, se a impureza for menos solúvel no sólido que no líquido. A impureza se distribuirá na fase líquida, ou por difusão, ou por convecção natural (5). No método de Kiropoulos as condições são tais que é razoável supor que a convecção predomina, consequentemente, a distribuição de impurezas, na fase líquida, torna-se uniforme. Num dado instante, em que a fase sólida tem massa m , uma camada sólida de massa dm está se formando. É razoável supor que a concentração de impurezas da camada dm seja proporcional à concentração de impurezas na fase fundida (3,8), isto é :

$$C_s = \frac{dy}{dx} = k C_f = k \frac{b-y}{a-x} \quad (I)$$

y - massa da impureza no cristal

x - massa do componente principal no cristal

a - massa do componente principal na mistura inicial.

b - massa da impureza na mistura inicial.

k - coeficiente de rejeição

De (I) obtemos :

$$\frac{dy}{b-y} = k \frac{dx}{a-x} \quad (II)$$

Integrando (II) e resolvendo em relação a y tem-se

$$y = b - \frac{b}{a^k} (a-x)^k$$

ou

$$y = b \left[1 - \left(1 - \frac{x}{a} \right)^k \right] \quad (III)$$

Derivando (III) em relação a x tem-se

$$\frac{dy}{dx} = \frac{kb}{a} \left(1 - \frac{x}{a} \right)^{k-1} \quad \text{ou}$$

$$C_s = k C_o \left(1 - \frac{x}{a} \right)^{k-1} \quad (IV)$$

Em (IV) fizemos $\frac{b}{a} = C_0$, concentração inicial de impureza. Como a massa de impurezas incorporada ao cristal é muito pequena em relação à massa do cristal num dado instante, podemos considerar sem grande erro

$$x \approx m \quad (V)$$

Então,

$$C_s = k C_0 \left(1 - \frac{m}{a} \right)^{k-1} \quad (VI)$$

Tomando logaritmos teremos

$$\lg C_s = (k-1) \lg \left(1 - \frac{m}{a} \right) + \lg (k C_0) \quad (VII)$$

6.2. Cristais Crescidos pelo Método de Bridgman

Jules Pauly (3) verificou que em cristais de KNO_3 com impurezas de $NaNO_3$, a distribuição de íons Na obedece à mesma lei deduzida no parágrafo anterior, observou também o referido autor que se a cristalização fôsse lenta a distribuição de impureza era constante em todos os pontos da fase sólida. Atribuiu o fato ao efeito da difusão.

No método de Bridgman, a temperatura é mais elevada na parte superior; o crescimento é vertical e para cima; a densidade do fundido com impureza é maior do que a do fundido puro; a superfície de cristalização é horizontal, a taxa de crescimento é pequena. A. I. Landau (5), considerando estas condições, conclui que não haverá, neste caso, convecção. Então a distribuição de impurezas no fundente e no cristal é devida apenas à difusão. Usando a equação de difusão e condições de fronteira convenientes, empregando métodos numéricos A. I. Landau (5) conclui que as impurezas devem-se distribuir, no cristal crescido pelo método de Bridgman, segundo a curva na figura nº 5, sendo as regiões A e B desta figura descritas pela equação:

$$C_s(x) = k C_0 + C_0 (1-k) \left(1 - e^{-k \frac{v}{D} x} \right)$$

x é contado a partir do ponto em que começa a cristalização. Os resultados

de Pauly parecem estar de acôrdo, em parte, com os de A.I. Landau.

7. ALGUMAS PROPRIEDADES DOS SAIS USADOS

7.1. Algumas Propriedades do KCl

O cloreto de potássio cristaliza no sistema cúbico de face centrada. Sua simetria é análoga à do cloreto de sódio ; a aresta do cubo elementar é de $6,276 \text{ \AA}$, as distâncias interatômicas $2,78 \text{ \AA}$, energia reticular de 163 a 171 Kcal/mol, energia superficial 163 a 171 Kcal/mol e calor de fusão $6,27 \text{ Kcal/mol}$ (9a)

7.2. Algumas Propriedades do AgCl

O cloreto de prata cristaliza no sistema cúbico de face centrada, do tipo do cloreto de sódio ; o comprimento da aresta do cubo elementar é $5,547 \text{ \AA}$. Nesta malha a distância prata-cloro medida é $2,77 \text{ \AA}$ e a calculada, na hipótese de uma rede puramente iônica, é $3,07 \text{ \AA}$. A temperatura de fusão é 455° (9 b)

7.3. Algumas Propriedades do $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tem malha tetragonal, sendo

$$a = 7,19 \text{ \AA}$$

$$b = 5,85 \text{ \AA}$$

7.4. Dados Relativos aos Sais Usados

KCl fornecido por J. T. Baker Chemical

Procedência E. U. A.

Análise do Lote (Dados do fabricante)

Dosagem (KCl)	99,9
Perda por secagem a 105°C	0,06
Matérias insolúveis	0,003
PH da Solução a 5% (25°C)	5,5
Iodeto (I)	0,001
Brometo (Br)	0,004

	11.
Clorato e Nitrato (como NO_3)	0,001
Sulfato (SO_4)	0,001
Fosfato (PO_4)	0,001
Composto nitrogenado (como N)	0,0004
Bário (Ba)	0,001
Precipitado de cálcio, magnésio e R_2O_3	0,003
Metais pesado (como Pb)	0,0002
Ferro (Fe)	0,002

AgCl fornecido por Carlo Erba

Procedência : Itália

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fornecido por Coleman & Bell Co.

Procedência : E. U. A.

Análise (Dados do fabricante)

Limites máximos de impurezas

Materias insolúveis e NH_4OH ppt	menos de	0,015 %
Alcalinidade (como $\text{Ca}(\text{OH})_2$)		0,02 %
Acidez (como HCl)	menos de	0,01 %
Nitrato (NO_3)	menos de	0,003 %
Amônia (NH_3)		0,010
Ferro (Fe)		0,001 %
Metais pesados (como Pb)		0,0005 %
Bário (Ba)		0,005 %
Magnésio		0,50

8. DADOS EXPERIMENTAIS

8.1. Preparação dos Cristais

8.2. Cristais Dopados com Prata

Os cristais foram crescidos pelo método de Kiroupolos. Preparamos três cristais de KCl, puxados a uma taxa de $4,9 \text{ mm/h}$, com 0,5%, 1% e 2%, em peso de AgCl. Usamos cerca de 80 g de KCl para cada cristal. Obtemos mono-cristais bem transparentes que clivavam muito bem. Os planos de clivagem eram perpendiculares aos eixos dos cristais. Nossas amostras foram

obtidas cortando-se os cristais segundo os planos de clivagem.

Os cristais de 0,5% e 1% de AgCl foram partidos mais ou menos ao meio, ao longo do eixo e cortados segundo os planos de clivagem em várias amostras. Os planos de clivagem do cristal de 0,5% AgCl eram oblíquos em relação ao eixo do mesmo. O tempo de crescimento dos cristais foi de cerca de 5 horas. A dosagem de prata foi feita por ativação. Os resultados são apresentados nas tabelas 1,2,3.

8.3. Cristais Dopados com Cálcio

Preparamos, pelo método de Kiroupolos cristais de KCl, puxados a 4,9 mm/h com 0,5% 2% e 1% de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e com 1%, puxados a 3,2mm/h e 7,9 mm/h. Obtivemos mono cristais bons. Dividimo-los por clivagem em partes perpendiculares aos eixos dos cristais. A dosagem de cálcio foi feita por absorção atômica no espectrômetro Perkin-Elmer nº 303. Os resultados são apresentados nas tabelas 4,5,6,7 e 8.

9. DISCUSSÃO

Os gráficos da concentração em função da fração solidificada, figuras nº 6 e 8, sugerem que a relação (VI) é verificada, uma vez que se vê claramente que C_s tende para valores muito grandes quando m/a tende para um; e C_s tende para um valor constante quando m/a tende para zero. No entanto, na figura nº 7, vemos que C_s atinge valores grandes nas proximidades de $m/a = 0,5$ o que não está de acordo com o indicado pela referida relação. A figura nº 16 também sugere a verificação da relação, porém com menor evidência. Os gráficos dos logaritmos da concentração em função dos logaritmos de $(1 - m/a)$ também parecem verificar a relação. Entretanto verificamos que os k obtidos pela intersecção b e pelo coeficiente angular m das retas não coincidem; sendo as vezes diferentes até de uma ordem de grandeza. Depois de rejeitar certos pontos verificamos ser possível obter retas dentro da região determinada pelos desvios da intersecção e do coeficiente angular (determinados pelos mínimos quadrados) que nos permitem obter coerência entre os valores de k_b e k_m (k_m e k_b são respectivamente k obtidos a partir do coeficiente angular m , e k obtido da intersecção b da reta com o eixo dos $\log C_s$). Depositamos mais confiança em k_b porque:

a) podemos obter k_m , mudando a inclinação da reta entre os pontos, que diferem até de uma ordem de grandeza.

b) k deve ser um número muito pequeno, (fig.nº 18) da ordem de 10^{-2} portanto muito menor, na maioria dos casos, que os desvios padrões em m (o erro de k_m é da ordem do erro em m .@ erro em k_b é da ordem de k vezes o erro em b que por sua vez é, em via de regra, muito menor, que o erro em m ; pois em m, k entra como parcela e b é o logarítimo $C_0 k$)

Para construção das figuras 9, 10, 11, 12, 14 e 15, determinamos, pelo método dos mínimos quadrados, qual era a melhor reta ; primeiro considerando todos os pontos, depois rejeitando alguns. Os pontos que foram rejeitados no segundo cálculo, estão representados por pontos cheios. O critério que empregamos para rejeitar pontos foi o seguinte:

Como supusemos que a relação (VI) era válida traçamos no gráfico a reta que nos dava k_m e k_b iguais. Observávamos os pontos que mais se afastavam desta reta, repetíamos a determinação de b e de m , rejeitando estes pontos. Como verificamos que o desvio padrão de b é, em via de regra, muito menor que o desvio padrão de m , consideramos b da segunda determinação como o mais aceitável e determinávamos os coeficientes angulares, a partir de k_b que tornavam k_b e k_m iguais. Vimos que quase sempre esta reta caiu dentro da região determinada pela melhor reta, considerando os desvios padrões de m e de b , pelo método dos mínimos quadrados. É interessante notar que para o caso em k_m e k_b obtidos pelo método dos mínimos quadrados, são mais próximos, o desvio de m é bem pequeno, e da mesma ordem de grandeza que o desvio padrão de b e a região de desvio é bastante estreita e quase se confunde com a reta que torna k_m e k_b iguais fig. nº 12. Quase sempre os primeiros e os últimos pontos (correspondentes às primeiras e últimas camadas do cristal) são os que mais se afastam da melhor reta. Em muitos casos m leva a resultados, para k_m desprovidos de quaisquer significados. Não continuamos a rejeitar pontos até obter um m compatível com k_b porque observamos que m é mais sensível aos ajustes que b (logo seria possível ajustar m) e como a reta que tinha m satisfatório já caía praticamente na região aceitável determinamos k a partir de b .

Ao considerar os valores de C_0 (concentração inicial da

impureza na fase fundida) levamos em conta a percentagem de Ca e Ag nos sais usados, assim consideramos 27% de Cálcio no $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 75% de Prata no AgCl . Nos cálculos, estas relações foram observadas. Nas figuras 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 e 17 as linhas descontínuas limitam a região em que pode cair a melhor reta rejeitando-se os valores representados por pontos cheios. Os cálculos foram feitos em um Computador IBM 1130.

Os valores obtidos de k para o caso de a impureza ser o cálcio e para o caso de ser a prata foram muito próximos e muito pequenos (da ordem de 10^{-2}).

Nossos resultados diferem de cerca de uma ordem de grandeza dos resultados obtidos por Pauly (3) para a incorporação de Ag ao KNO_3 e por Guasti (7) para a incorporação de Ag ao NaCl . A figura nº 18 parece confirmar que realmente k é muito pequeno, pois sendo k da ordem de 10^{-2} deveríamos esperar que

$$C_s (1 - m/a) \approx k C_0 = \text{constante}$$

o que a figura nº 18 realmente mostra. Para o cristal com 1% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ temos

$$k C_0 = 0,022 \times 27\% \times 10^{-2} = 59,4 \mu\text{g/g}$$

o que coincide com o valor obtido no dito gráfico.

Esperávamos que k dependesse da taxa na qual os cristais são puxados. Guasti(7) verificou esta dependência para cristais de NaCl com impureza de Ag. Nossos resultados não autorizam conclusão. Nos parece que a percentagem inicial de impureza, não influe no valor de k o que se pode esperar da relação VI, talvez porque tenhamos usado concentrações longe de possível saturação. As tabelas 2a e 2b mostram que a distribuição de impurezas numa amostra não é uniforme.

Em resumo achamos que nossos dados verificam a relação VI e não nos permitem tirar conclusão sobre o efeito da variação da taxa na qual os cristais são puxados.

10. CONCLUSÃO

Obtivemos bons cristais de KCl cujo diâmetro máximo era aproximadamente 40 mm e altura 30 e 50 mm. Estudamos a incorporação de íons de cálcio e de prata aos mesmos.

A maioria dos nossos resultados confirma a relação:

$$C_s = k \cdot C_0 (1 - m/a)^{k-1}$$

o valor de k que obtivemos é muito pequeno, estando em desacôrdo com trabalhos anteriores (3, 7).

O fato de nossos resultados diferirem dos resultados de Pauly (3) não é muito surpreendente uma vez que êste autor obteve seus cristais por método diferente. Nossos resultados não nos permitem tirar conclusões a respeito da influência da taxa na qual os cristais são puxados e nem sôbre a influência da natureza do íon.

A G R A D E C I M E N T O S

Agradeço :

Ao Prof. Ramayana Gazzinelli a orientação, os conselhos e a sugestão deste trabalho;

Ao Prof. Milton Campos, Diretor do I.P.R. a permissão de realizar este trabalho nos Laboratórios do I.P.R.;

Aos Profs. Harry Gomes, Brício Theodolindo da S. Pereira, Geraldo Mathias Ribeiro, J. C. Machado, pelas discussões que tivemos;

Ao Prof. Márcio Quintão Moreno as sugestões e correções da redação;

Aos Químicos Moema Gonçalves Alvarenga, Eucler Paniago, Maria Josephina B. Fernandes e ao pessoal do laboratório de Radioquímica e do Reator do I.P.R. pela colaboração e realização das dosagens químicas;

Ao Engenheiro Manoel Lopes Siqueira pela programação e ao Centro de Cálculo Numérico da Escola de Engenharia da UFMG pelos cálculos numéricos;

A Alcenir Soares dos Reis e à Secção Gráfica do I.P.R. pela impressão deste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - E. A. WITE - GEC Journal
Vol. 31, n° 1 - pag.43
- 2 - E. FLINT - Principios de Cristalografia
Editorial Paz - Moscou - Cap.I
- 3 - JULES PAULY - Entrainement D'impuretés Lors de la
Cristalization.
Ann. Phys. (Paris) ser 13 vol. 1
1003 - 40 (nov-dec) - 1956
- 4 - W. DEKEYSER & S. AMELINCKX - Les Dislocations et la Croissance des
Cristaux.
Masson & Cie. - Paris 1955
- 5 - A. I. LANDAU - Effect of Impurity Diffusion in the Melt
on the Distribution in the Crystal During
Directed Crystallization - Reports of the
First Conference on Crystal Growth, Insti
tute of Crystallography - URSS -
5 a 10 de março de 1956
Chapman & Hall Ltd. - London
- 6 - N. N. SHEFTAL - Real Crystal Formation
Reports of the First Conference on Crystal
Growth, Institute of Crystallography- URSS
5 a 10 de março de 1956
Chapman & Hall Ltd. - London

- 7 - M. V. GUASTI e E. MUÑOZ P. - Comision Nacional de Energia Nuclear
México - nº 192, F - 160
outubro 1965
- 8 - H. E. BUCKLEY - Cristal Growth
John Wiley & Sons, Inc.
New York - 1951
- 9 - F. C. PHILIPS - An Introduction to Crystallography
Longmans - Bristol - 1955
- 10 - PAUL PASCAL - a) Traité de Chimie Minerale
Tome II
Masson et Cie - Paris - 1957

b) Traité de Chimie Minerale
Tome III
Masson et Cie - Paris - 1957
- 11 - MIREILLE BENVENISTE - Elaboration et Dopage de Cristaux de
Fluorure de Lithium et Etude Preliminaire
du Rôle des Impuretés
Paris - 1963

Tabela nº 1 - KCl com 0,5 % AgCl - $v = 4,9$ mm/h

19.

Amostra	Massa da Amostra (g)	Massa Solidificada (g)	Fração solidificada (m/a)	Concentração de Ag na amostra ($\mu\text{g/g}$)
1	6,89	6,89	$19 \cdot 10^{-2}$	163
2	6,12	13,0	36	122
3	5,49	18,5	51	180
4	5,61	24,1	66	220
5	4,54	28,7	78	354
6	3,86	32,5	89	414
7	2,15	34,7	95	313
8	1,89	36,6	100	577

Consideramos, no cálculo da fração (m/a) $a = 36,6$ g

Tabela nº 2 - KCl com 1% AgCl - $v = 4,9$ mm/h

Amostra	Massa da Amostra (g)	Massa Solidificada (g)	Fração solidificada (m/a)	Concentração de Ag na amostra ($\mu\text{g/g}$)
1	1,61	1,61	$4 \cdot 10^{-2}$	167
2	2,31	3,92	10	130
3	2,48	6,40	16	161
4	4,10	10,5	26	266
5	3,75	14,2	36	400
6	4,83	19,1	48	443
7	3,23	22,3	56	576
8	5,80	28,1	70	609
9	4,01	32,1	80	320
10	3,84	36,0	88	-
11	0,95	36,9	92	-
12	0,65	37,6	94	-

Consideramos, no cálculo da fração (m/a), $a = 40$ g metade da massa inicial.

Tabela nº 2-a - Amostra 9 da Tabela 2

A m o s t r a	Concentração de Ag na amostra $\mu\text{g/g}$
a	353
b	176
c	336
d	282
e	479

Tabela nº 2-b - KCl 1% AgCl - $v = 4,9 \text{ mm/h}$

A m o s t r a	Massa da Amostra (g)	Concentração de Ag na Amostra ($\mu\text{g/g}$)
1	0,216	475
2	0,228	266
3	0,344	258
4	0,309	266
5	0,309	-
6	0,489	149
7	0,278	193
8	0,329	274
9	0,308	225
10	0,201	241

Tabela nº 3 - KCl com 2% AgCl - $v = 4,9$ mm/h

Amostra	Massa da Amostra (g)	Massa Solidificada (g)	Fração Solidificada (m/a)	Concentração de Ag na amostra ($\mu\text{g/g}$)
1	4,19	4,19	$5 \cdot 10^{-2}$	461
2	2,71	6,89	9	443
3	3,23	10,1	13	668
4	2,84	13,0	16	704
5	1,88	14,8	19	730
6	1,87	16,7	21	-
7	2,19	19,2	24	752
8	4,55	23,7	30	-
9	4,52	28,3	35	814
10	3,56	31,8	40	-
11	3,62	35,4	44	948
12	4,67	40,1	50	1.000
13	2,48	42,6	53	850
14	3,30	45,9	57	-
15	3,58	49,5	62	-
16	2,90	52,4	66	-
17	4,14	56,5	71	1.824
18	2,13	58,6	73	1.095
19	1,31	60,0	75	1.320
20	1,45	74,4	93	2.019
21	2,18	76,6	96	2.120
22	1,58	78,2	98	-
23	0,49	78,7	98	-

Tabela nº 4 - KCl com 0,5% de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $v = 4,9 \text{ mm/h}$

22.

Amostra	Massa da Amostra (g)	Massa Solidificada (g)	Fração Solidificada (m/a)	Concentração de Cálcio na Amostra ($\frac{\text{mg}}{\text{g}}$)
1	2,54	2,54	$3 \cdot 10^{-2}$	11
2	3,58	6,12	8	-
3	1,08	7,20	9	110
4	2,13	9,33	12	29
5	2,65	12,98	16	32
6	2,25	15,22	19	30
7	2,42	17,65	22	47
8	2,37	19,72	25	37
9	2,46	22,18	28	47
10	2,35	24,53	31	51
11	2,71	27,24	34	65
12	2,66	29,90	37	66
13	3,47	33,37	42	67
14	2,57	35,94	45	67
15	2,97	38,91	49	72
16	2,31	41,22	52	64
17	2,10	43,31	54	52
18	2,87	46,19	58	99
19	3,25	49,44	62	65
20	2,62	52,06	65	108
21	2,95	55,00	69	122
22	2,89	57,89	72	139
23	2,74	60,63	76	168
24	2,84	63,47	79	1.072
25	4,30	67,77	87	2.073

Massa inicial de KCl 80 g.

Tabela nº 15 - KCl com 1% CaCl₂·2H₂O - v = 3,2, mm/h - Massa Inicial 174g

Amostra	Massa da Amostra (g)	Massa Solidificada (g)	Fração Solidificada (m/a)	Concentração de Ca na amostra ($\mu\text{g/g}$)
1	3,82	3,82	0,05	59
2	2,33	6,15	0,08	56
3	2,11	8,26	0,11	22
4	2,76	11,02	0,15	88
5	3,15	14,18	0,19	81
6	3,52	17,50	0,24	65
7	3,25	20,75	0,28	82
8	4,27	25,02	0,34	90
9	4,04	29,06	0,39	96
10	3,49	32,55	0,44	95
11	3,13	35,68	0,48	73
12	3,16	38,84	0,53	120
13	4,12	42,96	0,58	133
14	3,64	46,60	0,63	156
15	2,83	49,43	0,67	187
16	3,37	52,80	0,71	170
17	3,09	55,89	0,76	221
18	2,31	58,20	0,79	321
19	3,13	61,33	0,83	467
20	2,26	64,59	0,87	1.506
21	2,59	67,18	0,91	2.770

Tabela nº 6 - KCl com 1% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $v = 4,9$ mm/h - Massa Inicial $a = 85\text{g}$

Amostra	Massa da Amostra (g)	Massa Solidificada (g)	Fração Solidificada (m/a)	Concentração de Ca na Amostra ($\mu\text{g/g}$)
1	2,19	2,19	0,03	50
2	2,13	4,31	0,05	66
3	2,51	6,82	0,08	68
4	3,38	10,2	0,12	92
5	3,52	13,7	0,16	142
6	3,05	16,8	0,20	131
7	4,01	20,8	0,24	135
8	5,80	26,6	0,31	128
9	3,31	29,9	0,35	181
10	2,89	32,8	0,38	225
11	4,37	37,2	0,43	190
12	4,32	41,5	0,48	430
13	3,56	45,1	0,53	1.320
14	5,59	50,6	0,59	1.234
15	9,44	60,1	0,70	

Tabela nº 7 - KCl com 1% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $v = 7,9$ mm/h - Massa Inicial 70g

Amostra	Massa da Amostra (g)	Massa Solidificada (g)	Fração Solidificada (m/a)	Concentração de Ca na Amostra ($\mu\text{g/g}$)
1	3,77	3,77	0,05	139
2	3,94	7,72	0,11	88
3	2,32	10,03	0,14	90
4	5,95	15,98	0,23	89
5	2,70	18,68	0,27	129
6	2,73	21,41	0,31	109
7	2,63	24,04	0,34	159
8	2,46	26,50	0,38	184
9	2,63	29,13	0,42	175
10	2,89	32,02	0,46	199
11	2,02	36,06	0,52	190
12	4,73	40,79	0,58	99
13	3,27	44,06	0,63	180
14	4,04	48,11	0,69	179
15	3,07	51,18	0,73	204

Tabela nº 8 - KCl com 2% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $v = 4,9$ mm/h Massa Inicial $a=80\text{g}$

Amostra	Massa da Amostra (g)	Massa Solidificada (g)	Fração Solidificada (m/a)	Concentração de Ca na Amostra ($\mu\text{g/g}$)
1	2,19	2,19	0,03	107
2	2,15	4,34	0,05	55
3	2,17	6,46	0,08	64
4	1,79	8,26	0,10	105
5	1,54	9,79	0,12	97
6	0,57	10,36	0,13	207
7	0,60	10,96	0,13	245
8	0,56	11,52	0,14	143
9	0,79	12,31	0,15	382
10	0,78	13,08	0,16	408
11	0,53	13,62	0,17	732
12	0,49	14,11	0,17	1.092
13	1,10	15,20	0,19	1.904

Nota: A 1ª amostra continha uma camada policristalina.

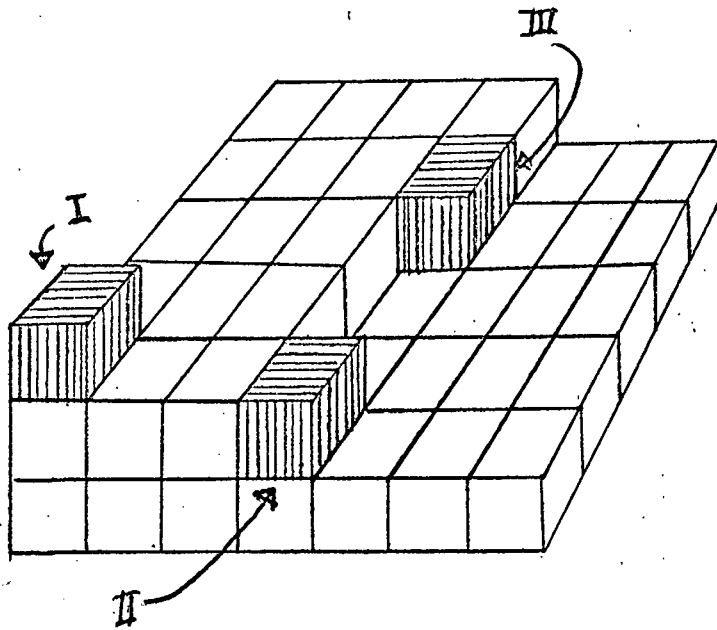


Fig. nº 1. - Tipos de Sítios sôbre uma Face Compacta de um Cristal de Kossel

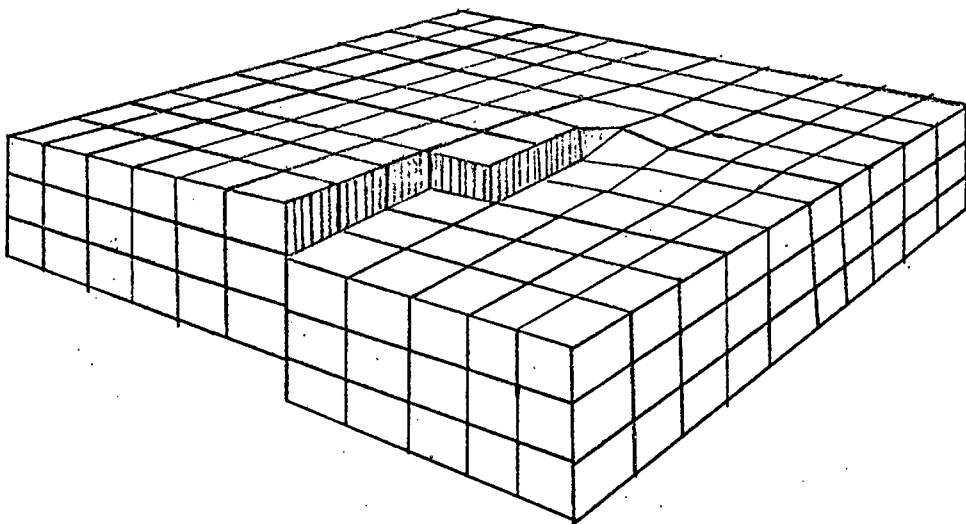


Fig.nº 2 - Deslocação exposta

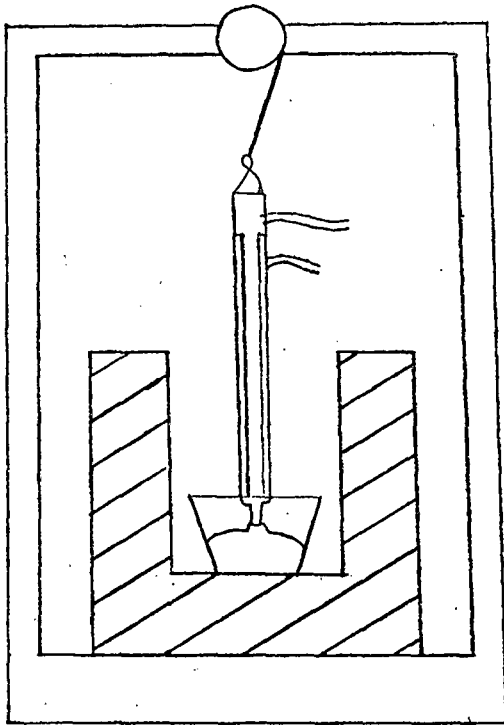


Fig.nº 3 - Forno de Kiroupolos

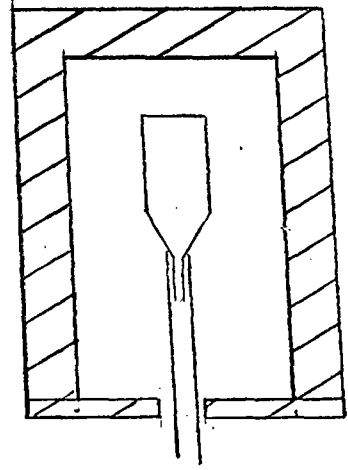


Fig.nº 4 - Forno de Bridgman

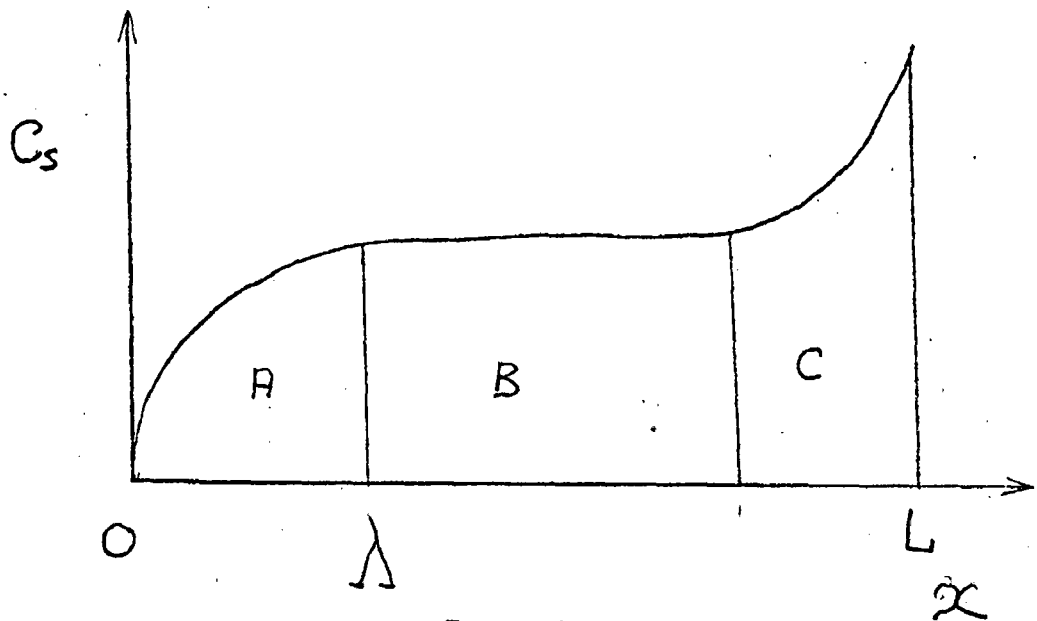


Fig. nº 5

Distribuição de Impurezas em cristais crescidos pelo Método de Bridgman

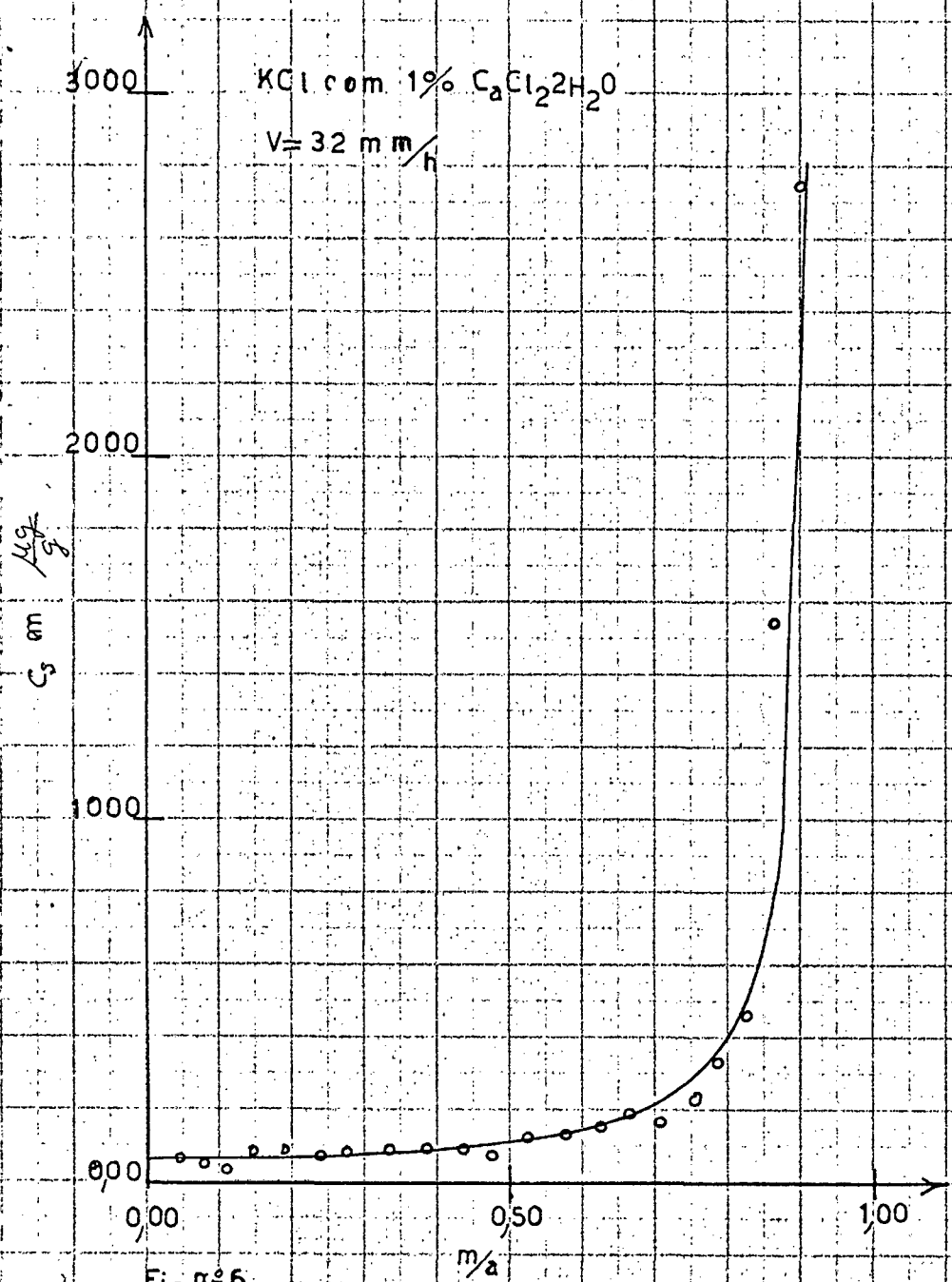


Fig nº 6
 1126

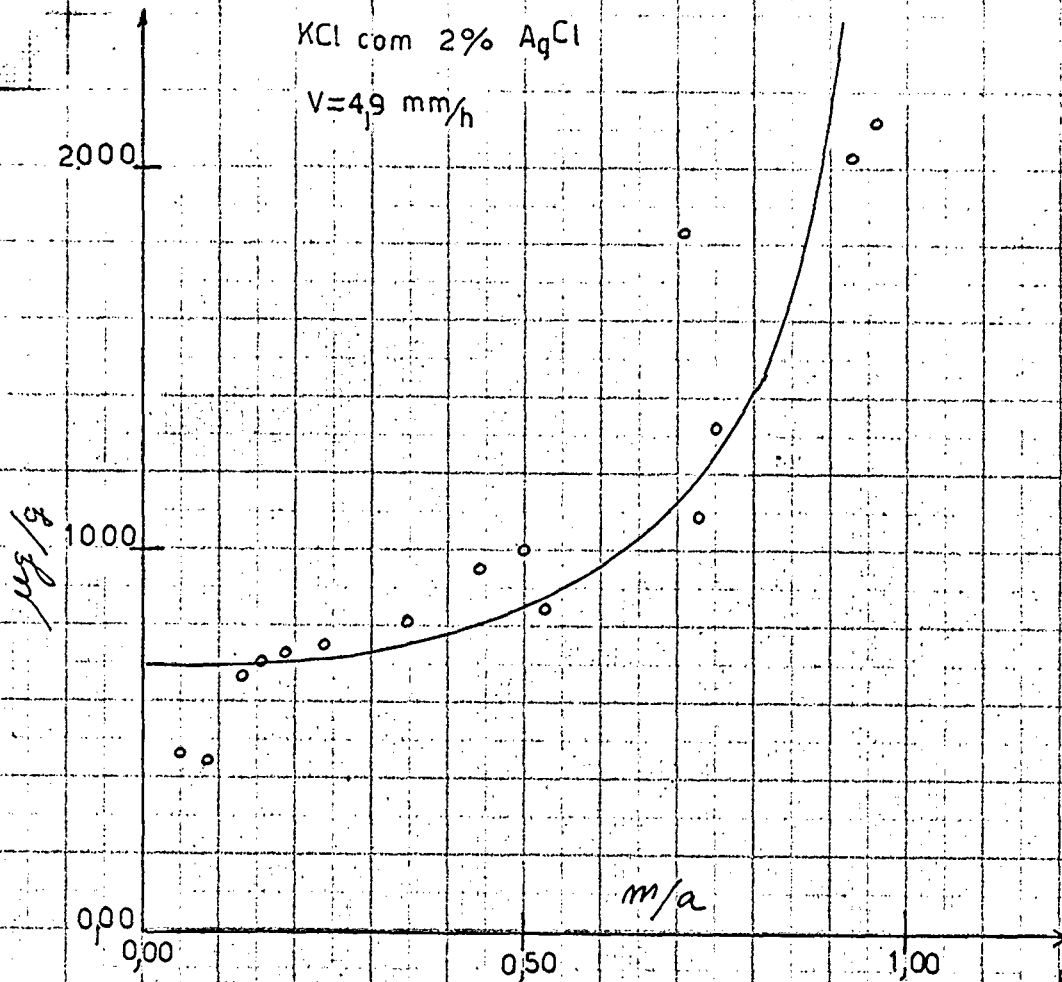


Fig nº 16

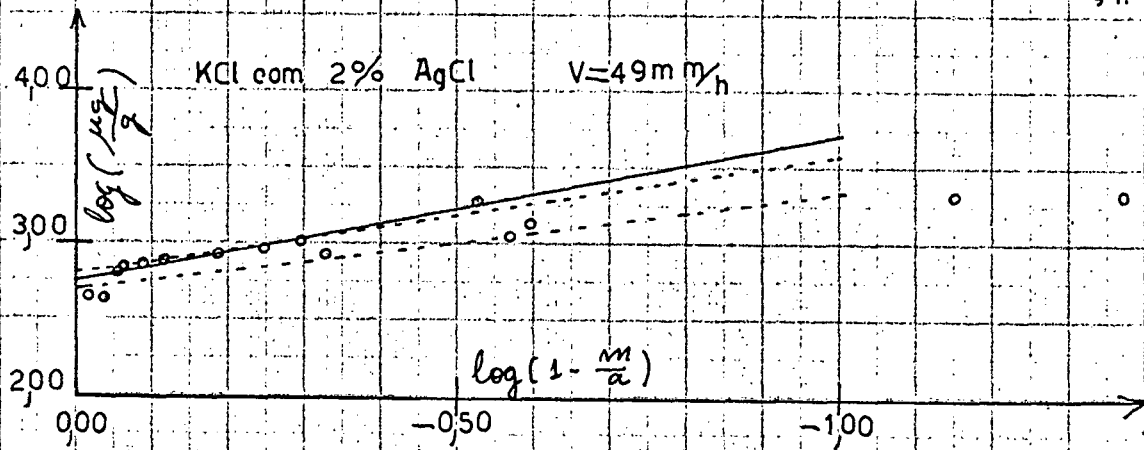


Fig nº 17

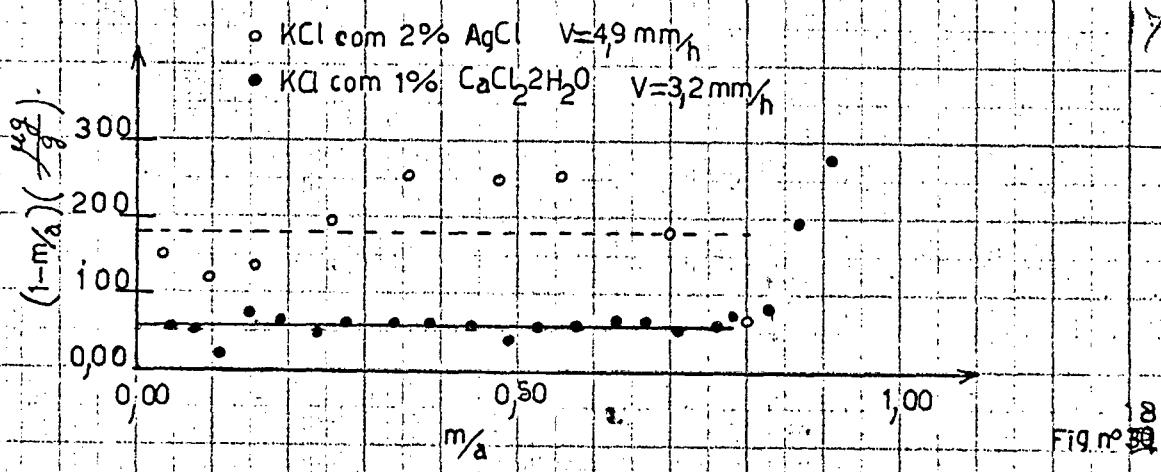


Fig nº 18