



Francisco Jorge Aleluia Canhoto

Licenciado em Ciências da Engenharia Física

**Desenvolvimento de um Sistema para o
Crescimento de Cristais com Propriedades
de Óptica não-linear de KDP**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientador: Paulo António Martins Ferreira Ribeiro,
Professor Auxiliar,
Universidade Nova de Lisboa

Co-orientadora: Maria de Fátima Guerreiro da Silva
Campos Raposo,
Professor Associado,
Universidade Nova de Lisboa

Júri

Presidente: Doutor Yuri Fonseca da Silva Nunes
Arguente: Doutora Joana Dória Vaz Pinto
Vogal: Doutor Paulo António Martins Ferreira Ribeiro



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2018

Desenvolvimento de um Sistema para o Crescimento de Cristais com Propriedades de Óptica não-linear de KDP

Copyright © Francisco Jorge Aleluia Canhoto, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero manifestar os meus mais sinceros agradecimentos ao meu orientador de dissertação, Professor Doutor Paulo Ribeiro, e à minha co-orientadora, Professora Doutora Maria Raposo, por toda a disponibilidade e dedicação no decorrer deste último semestre e pela oportunidade de integração no Grupo de Sistemas Moleculares Funcionais do Centro de Física e Investigação Tecnológica.

Em segundo lugar quero agradecer à Professora Doutora Susana Sério do Grupo de Física Molecular, Plasmas e Aplicações do Centro de Física e Investigação Tecnológica pela autorização para utilizar o excicador indispensável para o crescimento das sementes de cristal, ao Bruno do Laboratório de Lasers Solares pela ajuda no tratamento do cristal de KDP obtido, ao Sr. Faustino e ao Sr. Eduardo da Oficina do Departamento de Física pela fabricação da plataforma de aço inoxidável e à Filipa do Grupo de Sistemas Moleculares Funcionais do Centro de Física e Investigação Tecnológica pela permissão para utilizar o sal de KDP imprescindível para o crescimento do cristal.

Quero gratificar os meus colegas de laboratório: Hugo Costa, João Brás e Bárbara Oliveira, os colegas do Grupo de Ciência de Superfícies e Tecnologia de Vácuo do Centro de Física e Investigação Tecnológica: Ricardo Silva, Ivo Figueiredo, Cristiano Dionízio, Rúben Aguincha e Gonçalo Alves e a minha colega Adriana Elias do Laboratório de Criogenia pelos bons momentos passados no decorrer deste último semestre.

Ao resto dos meus amigos, quero agradecer pela amizade e momentos partilhados.

Agradeço à minha família pelo apoio dado ao longo da minha vida e de todo o meu percurso académico.

Por último agradeço à Fundação para a Ciência e a Tecnologia - FCT pelo projecto UID/FIS/00068/2013.

A todos muito obrigado.

RESUMO

A produção de cristais com propriedades de óptica não-linear de dihidrogenofosfato de potássio (KDP) tem sido objecto de estudo ao longo dos anos. O principal interesse pelos cristais de KDP advém da grande variedade de aplicações tecnológicas, nomeadamente nas áreas da fotónica e dos lasers. Entre as aplicações em que são mais utilizados, os cristais de KDP destacam-se em fotónica no controlo de luz fazendo uso das suas propriedades electroópticas, sendo por excelência cristais utilizados para comutação e conversão de frequência. A produção de cristais de KDP com grandes dimensões envolve a utilização de sistemas com grandes volumes de solução, o que exige o uso de grandes quantidades de matéria-prima. Nesta perspectiva importa desenvolver metodologias e instrumentação adequadas que permitam a obtenção de cristais em pequenos reactores apropriados para funcionar em laboratório. A presente dissertação descreve o desenvolvimento de um sistema de cristalização que possibilita a produção de cristais de KDP transparentes e uniformes a partir de uma semente de cristal num cristalizador de vidro do tipo *Holden* pelo método de redução de temperatura, a partir de um volume pequeno de solução saturada. O sistema desenvolvido é constituído por um reactor de vidro onde é colocada a solução de KDP, uma plataforma rotativa de aço inoxidável que serve como suporte da semente de cristal colocada dentro da solução e um banho termostaticado que é usado para o controlo da temperatura cuja taxa de redução é controlada a partir de um computador, através de uma interface gráfica. Este sistema permitiu a produção de cristais de KDP perfeitos com dimensões $5 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$, o que é corroborado pelo coeficiente electroóptico medido r_{63} de $(10,7 \pm 1,5) \text{ pm/V}$ com um desvio de 0,9%.

Palavras-chave: Método de redução de temperatura, solução saturada, cristalizador do tipo *Holden*, cristais de KDP, coeficiente electroóptico, óptica não-linear

ABSTRACT

The production of crystals with non-linear optical properties of potassium dihydrogen phosphate (KDP) has been studied over the years. The main interest for KDP crystals comes from the wide variety of technological applications, namely in the areas of photonics and lasers. Among the applications in which they are most used, KDP crystals stand out in photonics in the control of light making use of its electro-optical properties being par excellence crystals used for switching and frequency conversion. The production of KDP crystals with large dimensions involves the use of systems with large volumes of solution, which requires the use of large quantities of raw material. In this perspective it is important to develop proper methodologies and instrumentation that enable to obtain crystals in small reactors suitable for laboratory operation. This dissertation describes the development of a crystallization system which enables the production of transparent and uniform KDP crystals from a crystal seed in a *Holden* type glass crystallizer by the temperature reduction method, from a small volume of saturated solution. The developed system consists of a glass reactor where the KDP solution is placed, a rotating stainless steel platform that serves as a support for the crystal seed placed in the solution and a thermostated bath that is used to control the temperature, whose rate of reduction is controlled from a computer, through a graphical interface. This system allowed the production of perfect KDP crystals of dimensions $5 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$ which is corroborated by the measured electro-optical coefficient r_{63} of $(10,7 \pm 1,5) \text{ pm/V}$ with a deviation of 0,9%.

Keywords: Temperature reduction method, saturated solution, Holden-type crystallizer, KDP crystals, electro-optic coefficient, non-linear optics

ÍNDICE

| | |
|---|-------------|
| Lista de Figuras | xiii |
| Lista de Tabelas | xv |
| Siglas | xvii |
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Propriedades e Estrutura Cristalina do KDP | 5 |
| 3 Processos de Cristalização a partir de Solução | 9 |
| 3.1 Cristalização por Redução de Temperatura | 10 |
| 3.2 Cristalização por Evaporação de Solvente | 11 |
| 3.3 Tipos de Nucleação | 12 |
| 3.3.1 Nucleação Primária | 12 |
| 3.3.2 Nucleação Secundária | 13 |
| 3.4 Adsorção de Impurezas | 14 |
| 4 Sistemas de Cristalização a partir de Solução | 15 |
| 4.1 Sistema de Cristalização por Circulação de Solução | 15 |
| 4.2 Sistema de Cristalização por Evaporação de Solvente | 16 |
| 4.3 Sistema de Cristalização por Redução de Temperatura | 17 |
| 5 Efeito Electroóptico | 19 |
| 6 Descrição do Sistema de Cristalização | 21 |
| 6.1 Constituintes do Sistema | 22 |
| 6.1.1 Reactor | 22 |
| 6.1.2 Motor | 22 |
| 6.1.3 Plataforma de Cristalização | 24 |
| 6.1.4 Banho Termostatizado | 25 |
| 6.2 Programação do Banho Termostatizado | 26 |
| 6.2.1 Comunicação em Série | 26 |
| 6.2.2 Ciclo da Taxa de Redução de Temperatura | 27 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 6.2.3 | Interface Gráfica | 27 |
| 7 | Produção do Cristal de KDP | 29 |
| 7.1 | Crescimento das Sementes de Cristal | 31 |
| 7.1.1 | Procedimento Experimental | 31 |
| 7.2 | Crescimento do Cristal | 32 |
| 7.2.1 | Procedimento Experimental | 33 |
| 8 | Validação do Sistema de Cristalização | 37 |
| 8.1 | Medição do Coeficiente Electroóptico do Cristal de KDP | 37 |
| 9 | Conclusão | 41 |
| | Bibliografia | 43 |
| A | Tabelas | 47 |
| A.1 | Tabela dos valores medidos de tensão aplicada e de velocidade de rotação do motor | 47 |
| A.2 | Tabela dos valores medidos de temperatura e de tempo | 48 |
| B | Desenhos Técnicos | 49 |
| C | Código da Programação | 53 |
| D | Equações | 61 |
| D.1 | Equação do Cálculo do Desvio | 61 |
| D.2 | Equação do Cálculo de $\delta(r_{63})$ | 61 |
| D.3 | Equação do Cálculo da Incerteza Relativa | 61 |
| I | Especificações Técnicas do Sal de KDP | 63 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Ilustração do elipsóide de índices do cristal de KDP [13]. | 6 |
| 2.2 | Representação da célula unitária do cristal de KDP. Adaptada de [16]. | 6 |
| 2.3 | Representação da estrutura química bidimensional do KDP [17]. | 7 |
| 2.4 | Ilustração da forma do cristal de KDP. Adaptada de [18]. | 7 |
| 3.1 | Representação da sobressaturação em função da temperatura para diferentes taxas de crescimento de cristais de KDP de 10 a 50 mm/dia. Adaptada de [2, 10]. | 10 |
| 3.2 | Esquema ilustrativo das fases da cristalização. Adaptada de [27]. | 10 |
| 3.3 | Diagrama de fases numa interface sólido-líquido. Adaptada de [28]. | 11 |
| 3.4 | Ilustração de um núcleo numa superfície com um determinado ângulo de contacto (θ). Adaptada de [31]. | 13 |
| 3.5 | Ilustração da forma do cristal de KDP formado com um efeito de "tapering". Adaptada de [6]. | 14 |
| 4.1 | Esquema representativo do sistema utilizado para o crescimento de cristais pelo método de circulação de solução. | 16 |
| 4.2 | Esquema representativo do crescimento de cristais pelo método de evaporação de solvente. | 17 |
| 4.3 | Esquema do sistema de cristalização utilizado por Zaitzeva <i>et al.</i> : 1 - Controlador térmico, 2 - Plataforma, 3 - Reactor, 4 - Tampa de selagem, 5 - Agitador, 6 - Aquecedor, 7 - Banho térmico. Adaptado de [11]. | 17 |
| 5.1 | Ilustração de um meio electroóptico usado como um retardador colocado entre dois polarizadores cruzados. Adaptada de [35]. | 20 |
| 6.1 | Esquema representativo do sistema desenvolvido para o crescimento de cristais pelo método de redução de temperatura: 1 - Banho termostaticado, 2 - Reactor, 3 - Plataforma, 4 - Semente de cristal, 5 - Motor, 6 - Computador. | 21 |
| 6.2 | Imagem do reactor utilizado para a cristalização. | 22 |
| 6.3 | Imagem do motor utilizado para transmitir movimento de rotação à plataforma. | 22 |
| 6.4 | Esquema do divisor de tensão, utilizado para controlar a velocidade de rotação do motor. | 23 |

| | | |
|------|---|----|
| 6.5 | Representação gráfica da calibração feita entre a tensão aplicada ao motor e a sua velocidade de rotação. | 23 |
| 6.6 | Vista de lado (a) e vista de cima (b) da plataforma. | 24 |
| 6.7 | Imagem do conjunto do reactor, motor e plataforma. | 24 |
| 6.8 | Imagem do banho termostaticado com tampa adaptada para o reactor utilizado. | 25 |
| 6.9 | Imagem do sistema de cristalização implementado. | 25 |
| 6.10 | Esquema explicativo da programação efectuada para controlo de temperatura do banho termostaticado. | 26 |
| 6.11 | Ilustração da interface gráfica desenvolvida para o controlo da temperatura do banho termostaticado. | 27 |
| 7.1 | Representação gráfica da curva da inércia térmica do sistema. | 29 |
| 7.2 | Gráfico de pormenor para temperaturas entre 45 °C e 36 °C. | 30 |
| 7.3 | Imagem da montagem experimental para a obtenção da solução de KDP. | 31 |
| 7.4 | Imagem do sistema de vácuo utilizado para a obtenção das sementes de cristal. | 31 |
| 7.5 | Conjunto das sementes de cristal obtidas após a evaporação do solvente (a) e imagem microscópica de uma dessas sementes de cristal com uma ampliação de 4x (b). | 32 |
| 7.6 | Imagem ilustrativa da filtragem da solução. | 33 |
| 7.7 | Imagem da semente colada no disco inferior da plataforma. | 34 |
| 7.8 | Imagem do cristal de KDP obtido no disco inferior da plataforma. | 34 |
| 7.9 | Imagem do cristal de KDP polido. | 35 |
| 8.1 | Ilustração da configuração para a medição do coeficiente electroóptico r_{63} num cristal de KDP. Adaptada de [13]. | 37 |
| 8.2 | Esquema da montagem experimental utilizada para a medição do coeficiente electroóptico r_{63} do cristal de KDP. | 38 |
| 8.3 | Imagem da montagem experimental utilizada para a medição do coeficiente electroóptico r_{63} do cristal de KDP. | 38 |
| 8.4 | Ilustração da incidência do cone de luz no cristal de KDP. | 39 |
| 8.5 | Imagem da cruz de malta observada após o alinhamento de todos os componentes. | 39 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Propriedades físicas do cristal de KDP. Adaptada de [13]. | 5 |
| 2.2 | Propriedades electroópticas do cristal de KDP. Adaptada de [13, 14]. | 5 |
| 8.1 | Valores dos coeficientes electroópticos padrão e obtido e do desvio, de $\delta(r_{63})$ e da incerteza relativa. | 40 |
| A.1 | Valores medidos de tensão aplicada e de velocidade de rotação do motor. | 47 |
| A.2 | Valores medidos de temperatura e de tempo. | 48 |

SIGLAS

| | |
|-------|---|
| a.C. | antes de Cristo. |
| AC | Corrente Alternada. |
| ASCII | Código Padrão Americano para o Intercâmbio de Informação. |
| DC | Corrente Contínua. |
| EDTA | Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético. |
| He-Ne | Hélio-Néon. |
| KDP | Dihidrogenofosfato de Potássio. |
| NTA | Ácido Nitrilotriacético. |
| RS | Padrão Recomendado. |

INTRODUÇÃO

O crescimento de cristais começou a ser praticado desde a antiguidade em 1500 a.C. com a obtenção de cristais de açúcar e de sal. No entanto, a abordagem científica desta área só foi feita em 1611 quando *Kepler* correlacionou a morfologia e a estrutura dos cristais [1]. As ideias básicas da cinética de crescimento de cristais foram formuladas entre 1922 e 1928 e o interesse pelo seu crescimento começou na 2ª guerra mundial quando se começaram a produzir cristais de grandes dimensões. Com o avanço tecnológico, a atenção dos cientistas focou-se no crescimento de cristais com elevado grau de pureza e de boa qualidade óptica e na compreensão da sua formação. Actualmente já se pode falar de nanocristais que exibem características físico-químicas desejáveis e de estudos de crescimento de cristais no espaço e na ausência de gravidade. Desta forma o crescimento de cristais e o desenvolvimento de novos procedimentos e instrumentação têm uma grande importância na ciência e na tecnologia, em particular na área da óptica [1].

Um dos materiais amplamente utilizados em dispositivos ópticos é o dihidrogenofosfato de potássio (KDP). Devido às suas características eléctricas e ópticas e à sua facilidade de cristalização, o composto e os cristais de KDP sempre foram alvo de investigação ao longo dos anos tendo uma grande variedade de aplicações. Actualmente este tipo de cristais são amplamente utilizados em investigação científica e em aplicações industriais no controlo de parâmetros associados à luz e relacionados com o efeito electroóptico, devido principalmente à sua transparência, resistência ao dano por radiação laser e não-linearidades de segunda ordem relativas elevadas [2]. O efeito electroóptico é um efeito óptico não-linear de segunda ordem que se manifesta numa dependência do índice de refração do meio com um campo eléctrico externo a ele aplicado. Os cristais de KDP apresentam coeficientes electroópticos r_{63} de 10,6 pm/V [3]. Para além disso fornecem um meio para conversão de radiação laser em diferentes faixas do espectro electromagnético, já que apresentam propriedades de geração de segunda harmónica [4, 5]. Deste modo os

cristais de KDP podem ser aplicados em dispositivos de modulação de luz e conversão de frequências por permitirem a produção de feixes com frequências duplicadas que possibilitam o desenvolvimento de fontes de luz na região do infravermelho ao ultravioleta para espectroscopia óptica, pelo que é de grande importância desenvolver metodologias e instrumentação que possibilitem o crescimento rápido de cristais de KDP com boa qualidade óptica [6].

No crescimento de cristais de KDP de dimensões da ordem do centímetro por técnicas tradicionais, a sua principal limitação é a baixa taxa de crescimento de cerca de 0,5 a 1 mm/dia que, apesar de permitir a produção de cristais com boa qualidade óptica, resulta num tempo de crescimento longo. A investigação de novas técnicas para o crescimento rápido de cristais de KDP começou no início dos anos 80 com uma mudança radical do equipamento de cristalização convencional utilizado na altura, com o objectivo de conseguir um controlo mais rigoroso das condições hidrodinâmicas e da alta sobressaturação de forma a evitar a formação de defeitos no cristal e a ocorrência de nucleação espontânea [7, 8]. Em 1984, na Universidade do Estado de Moscovo, foi aplicada uma nova técnica de crescimento rápido de cristais a partir de uma semente de cristal baseada na redução gradual de temperatura da solução e rotação da semente de cristal (cristalizador do tipo *Holden*). Esta técnica permitiu a obtenção de cristais de KDP sem defeitos visíveis e sem ocorrência de nucleação espontânea [2]. Mais tarde, em 1997, este método foi adaptado por *Zaitseva et al.* [9–11] com o intuito de produzir cristais em larga escala para serem utilizados na *National Ignition Facility* do *Lawrence Livermore National Laboratory*, localizado na Califórnia. Estes autores propuseram que, para além do transporte de massa para a superfície do cristal, o principal factor que influencia a taxa de crescimento do cristal é a sobressaturação da solução. Baseados neste conceito, *Zaitseva et al.* [9–11] conseguiram crescer cristais de KDP com massas superiores a 300 Kg, com boa qualidade óptica e com uma taxa de crescimento constante e mais rápida numa ordem de grandeza, a partir de soluções com volumes superiores a 100 L, comparativamente com técnicas convencionais, a partir de sementes de cristal colocadas num cristalizador do tipo *Holden* com alta sobressaturação da solução e redução lenta de temperatura.

Outro factor importante que influencia o crescimento de cristais de KDP por alta sobressaturação é a adsorção de impurezas provenientes do próprio sal de KDP ou da própria água. Mais recentemente têm surgido estudos relacionados com a influência de aditivos orgânicos na solução no crescimento de cristais de KDP, a partir de uma semente de cristal a alta sobressaturação. Num estudo realizado em 2014 por *Zhu et al.* [12] verificou-se que alguns aditivos orgânicos, como o NTA e o EDTA, melhoram a estabilidade da solução e promovem o crescimento das faces prismáticas dos cristais de KDP por ligações destes aditivos com as impurezas, o que diminui o efeito destas no crescimento dos cristais. Para além disso verificou-se também uma melhoria de algumas propriedades ópticas dos cristais como um aumento da transmitância da radiação ultravioleta e da resistência ao dano por radiação laser.

A presente dissertação descreve o desenvolvimento de um sistema para o crescimento

de cristais com propriedades de óptica não-linear de KDP. Em investigação, são convenientes sistemas que permitam a produção de cristais a partir de pequenos volumes de solução, já que a sua produção de grandes dimensões envolve a utilização de sistemas com grandes volumes de solução, não adequados para laboratório. Assim, o objetivo deste trabalho foi obter cristais com dimensões da ordem de $5 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$. Os cristais são obtidos a partir de uma semente de cristal em solução saturada num cristalizador de vidro do tipo *Holden*, colocado num banho termostaticado cuja taxa de redução de temperatura é controlada a partir de um computador, através de uma interface gráfica.

Neste capítulo fez-se uma breve introdução da importância dos cristais de KDP na ciência e na tecnologia e abordaram-se os principais problemas inerentes ao crescimento de cristais de KDP a partir de solução saturada.

No capítulo 2 são descritas as propriedades e a estrutura cristalina do KDP e a forma que os cristais de KDP tendem a adquirir como influência das impurezas que são adsorvidas nas suas faces.

No capítulo 3 são explicados os dois principais processos de crescimento de cristais de KDP bem como os factores que influenciam a sua formação.

No capítulo 4 são apresentados os três principais tipos de sistemas utilizados no crescimento de cristais de KDP a partir de solução, a complexidade dos equipamentos utilizados em cada um deles e as suas vantagens e desvantagens.

No capítulo 5 é explicado o efeito electroóptico e demonstrada a medição do coeficiente electroóptico de um meio electroóptico colocado entre dois polarizadores cruzados.

No capítulo 6 é feita a descrição de todo o sistema de crescimento de cristais de KDP desenvolvido, bem como da programação do banho termostaticado.

No capítulo 7 é exposto o procedimento efectuado para a obtenção das sementes e o crescimento do cristal de KDP.

No capítulo 8 é feita a validação do sistema desenvolvido através da medição do coeficiente electroóptico r_{63} do cristal de KDP obtido.

Por fim, no capítulo 9, são apresentadas as conclusões do trabalho desenvolvido e propostas referentes a trabalhos futuros que possam vir a complementar o trabalho realizado.

PROPRIEDADES E ESTRUTURA CRISTALINA DO KDP

Na tabela 2.1 estão representadas algumas propriedades físicas do cristal de KDP.

Tabela 2.1: Propriedades físicas do cristal de KDP. Adaptada de [13].

| Simetria | Densidade | Classe | Higroscopicidade |
|----------------------------|-------------------------|----------|------------------|
| Tetragonal ($\bar{4}2m$) | 2,338 g/cm ³ | Uniaxial | Higroscópico |

O cristal de KDP é higroscópico pelo que não deve ser manuseado sem recurso a luvas ou exposto durante longos períodos de tempo à humidade atmosférica. Para além disso, tem baixa dureza, é frágil e sensível a choques térmicos [6]. Não tem centro de simetria, tem uma densidade de 2,338 g/cm³ e apresenta uma estrutura tetragonal estável para temperaturas entre -150 °C e 190 °C.

Para além das suas propriedades físicas, os cristais de KDP também apresentam propriedades electroópticas. Na tabela 2.2 encontram-se representadas algumas delas.

Tabela 2.2: Propriedades electroópticas do cristal de KDP. Adaptada de [13, 14].

| Fórmula Química | Coefficientes Electroópticos | Permissividade Eléctrica Relativa | Índices de Refracção |
|---------------------------------|---|--|----------------------------------|
| KH ₂ PO ₄ | $r_{41} = 8,6$ pm/V $r_{63} = 10,6$ pm/V | $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 42$ $\epsilon_{33} = 21$ | $n_0 = 1,5074$ $n_e = 1,4673$ |

Sendo o cristal de KDP uniaxial, $n_x = n_y = n_0$ e $n_z = n_e$, em que n_0 e n_e são os índices de refração ordinário e extraordinário do cristal de KDP. Uma ilustração do elipsóide de índices do cristal de KDP encontra-se representado na figura 2.1.

Pelos índices de *Miller*, é possível prever que os planos correspondentes às faces piramidais {101} e às faces prismáticas {100} são os únicos a contribuir para a forma do cristal

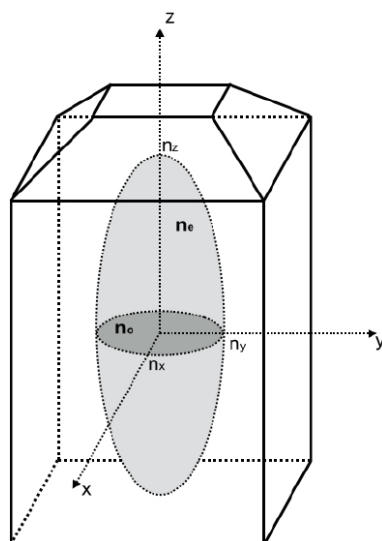


Figura 2.1: Ilustração do elipsóide de índices do cristal de KDP [13].

de KDP. Os parâmetros da rede cristalina do KDP tetragonal são $a = b = 7,453 \text{ \AA}$ e $c = 6,973 \text{ \AA}$ [15]. Na figura 2.2 encontra-se representada a célula unitária do cristal de KDP.

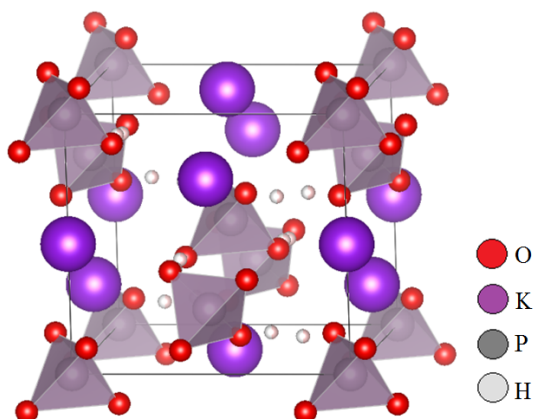


Figura 2.2: Representação da célula unitária do cristal de KDP. Adaptada de [16].

A estrutura química do KDP apresenta três tipos de ligações: duas ligações covalentes simples O-H e três P-O, uma ligação covalente dupla P=O e uma ligação iônica K-O, como é ilustrado no esquema da figura 2.3.

No final dos anos 90, através do uso da técnica de difração de raios-X, *De Vries et al.* [18, 19] determinaram a estrutura das superfícies do cristal de KDP no ar, em vácuo e em solução e concluíram que as superfícies das faces piramidais são terminadas por íons K^+ enquanto as superfícies das faces prismáticas são terminadas por filas alternadas de íons K^+ e íons $H_2PO_4^-$. Desta forma o crescimento das faces piramidais é menos influenciado por impurezas, como os íons de Fe^{3+} e Cr^{3+} , comparativamente com as faces prismáticas dado que as faces piramidais são compostas apenas por íons positivos, o que

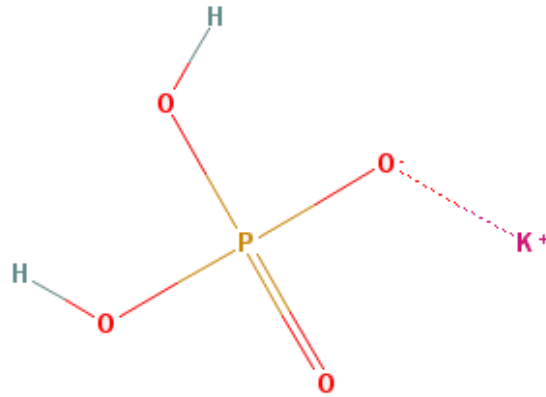


Figura 2.3: Representação da estrutura química bidimensional do KDP [17].

constitui uma barreira à adsorção [20, 21]. Noutro estudo publicado em 2005 verificou-se que a exposição de cristais de KDP a soluções aquosas com diferentes pH's influencia o crescimento das faces prismáticas e piramidais de forma diferente, sendo que as mudanças estruturais são maiores nas faces piramidais, o que se deve à concorrência entre as ligações do K^+ e do H_3O^+ [22]. A forma que os cristais de KDP tendem a adquirir são consequência desta influência no crescimento do cristal, pelo que este vai ter uma forma mais alongada na direcção paralela às faces prismáticas. Na figura 2.4 encontra-se representada a forma do cristal de KDP.

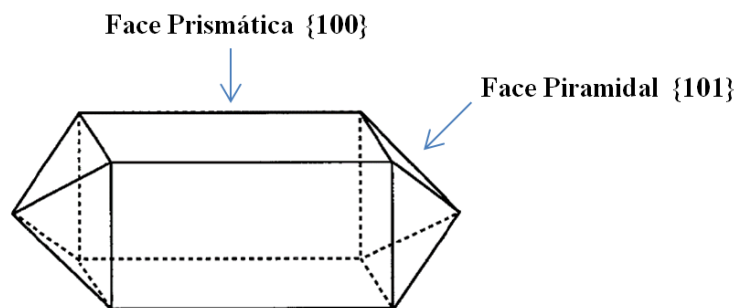


Figura 2.4: Ilustração da forma do cristal de KDP. Adaptada de [18].

PROCESSOS DE CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DE SOLUÇÃO

A cristalização é o processo de formação de um cristal com uma estrutura altamente regular a partir de um gás, líquido ou sólido amorfo. Um cristal é um sólido cuja estrutura interna é a repetição de uma célula unitária, que ao nível macroscópico se traduz em faces planas e ângulos bem definidos. Na formação de um cristal estão presentes dois factores: a tendência das partículas para se distribuírem ordenadamente de forma a constituírem uma estrutura cristalina e a tendência de dissolução pela agitação térmica das partículas dissolvidas em solução. O quanto estes dois factores pesam na formação do cristal depende das condições de crescimento do mesmo, como a composição química, a temperatura e a concentração [23–26]. Para haver cristalização a partir de uma solução é necessário haver sobressaturação da mesma, isto é, a concentração de solução tem de ser superior à solubilidade para uma determinada temperatura. A sobressaturação pode ser calculada através da equação 3.1:

$$\sigma = \frac{C - C_s}{C_s} \times 100 \quad (3.1)$$

em que C é a concentração de solução num determinado instante e C_s é a concentração de solução em equilíbrio de saturação [6, 23].

Na figura 3.1 encontra-se representada a sobressaturação em função da temperatura para diferentes taxas de crescimento de cristais de KDP. Pode-se constatar que as curvas representadas têm um declive negativo, significando que a sobressaturação diminui com o aumento da temperatura para que a taxa de crescimento do cristal seja constante. Para uma dada temperatura, à medida que a taxa de crescimento aumenta, a sobressaturação também aumenta [10].

Para a maior parte das substâncias a solubilidade aumenta com a temperatura, ao

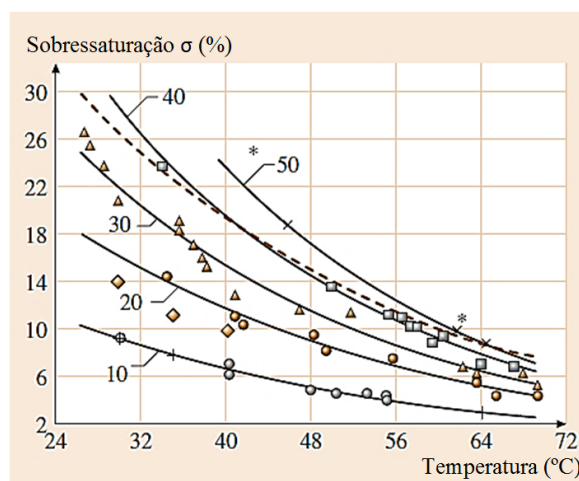


Figura 3.1: Representação da sobressaturação em função da temperatura para diferentes taxas de crescimento de cristais de KDP de 10 a 50 mm/dia. Adaptada de [2, 10].

contrário da sobressaturação. Tendo isso em conta é possível criar as condições necessárias para que ocorra cristalização. A cristalização divide-se essencialmente em duas fases: nucleação e crescimento do cristal. O processo de cristalização encontra-se representado pictoricamente na figura 3.2.

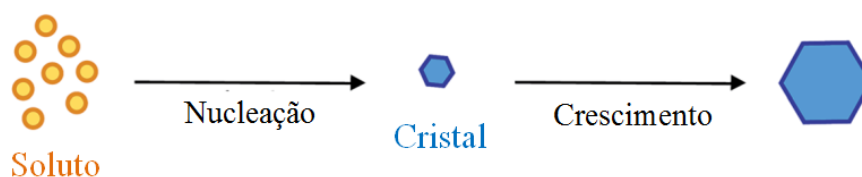


Figura 3.2: Esquema ilustrativo das fases da cristalização. Adaptada de [27].

A nucleação ocorre quando as moléculas de soluto se ligam quimicamente dando origem a cristais muito pequenos ou sementes de cristal. O crescimento do cristal acontece quando as moléculas do soluto que precipita, se rearranjam ao longo do tempo por forma a criar uma estrutura cristalina de qualidade a partir de uma semente de cristal. Na figura 3.3 encontra-se representado o diagrama de fases para uma interface sólido-líquido.

O gráfico da figura 3.3 está dividido em duas regiões: a região não saturada e a região sobressaturada. Esta última é constituída pela região metaestável e a região instável. A cristalização pode ocorrer principalmente por meio de dois processos: redução de temperatura, que corresponde à linha constituída pelos pontos A, B e C ou evaporação de solvente, que corresponde à linha constituída pelos pontos A, D e E.

3.1 Cristalização por Redução de Temperatura

Fazendo uma análise do diagrama de fases da figura 3.3 e seguindo a linha constituída pelos pontos A, B e C, o ponto A encontra-se na região estável em que a concentração

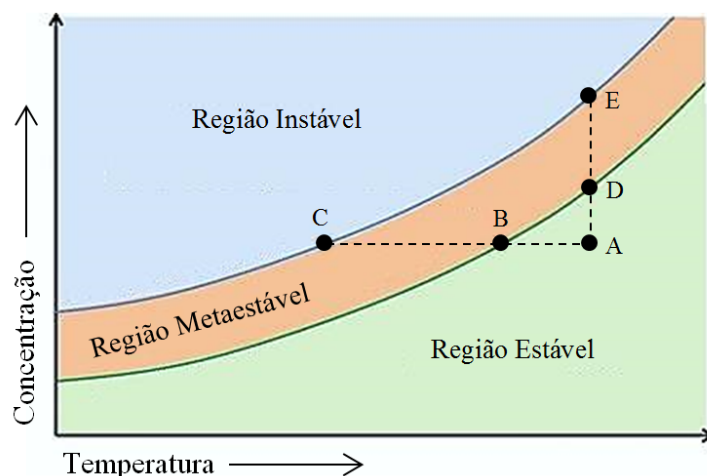


Figura 3.3: Diagrama de fases numa interface sólido-líquido. Adaptada de [28].

de solução está abaixo da solubilidade para uma dada temperatura, isto é, a solução está insaturada e a cristalização não pode ocorrer. Com uma diminuição da temperatura entra-se na zona metaestável (a partir do ponto B) em que a solução passa a estar saturada e há a possibilidade de crescimento de um cristal se houver uma semente de cristal já presente em solução. Nesta região a probabilidade de haver nucleação, ou seja, a formação de novos cristais, é baixa. Diminuindo ainda mais a temperatura, entra-se na região instável (a partir do ponto C) em que a probabilidade de ocorrer nucleação é alta. Assim, é desejável realizar-se o crescimento de um cristal mantendo-o na região metaestável controlando a taxa de redução de temperatura da solução para que haja precipitação de soluto ao longo do tempo que contribua para a cristalização. A taxa escolhida terá de ser lenta para permitir uma adsorção maior de soluto nas faces do cristal e um crescimento mais uniforme e com menos defeitos [29].

3.2 Cristalização por Evaporação de Solvente

No método de cristalização por evaporação de solvente a temperatura é constante e o solvente é evaporado de forma controlada havendo um aumento da concentração de solução para atingir a sobressaturação de acordo com a linha constituída pelos pontos A, D e E da figura 3.3. Desta forma, o soluto precipita à medida que a concentração de solução aumenta, o que é aproveitado para favorecer a cristalização. Neste tipo de cristalização o factor mais importante é o controlo da taxa de evaporação do solvente de forma a contribuir para uma diminuição dos defeitos no cristal [23, 29]. Na prática utiliza-se uma combinação dos dois métodos analisados para a formação e crescimento de cristais. O método por evaporação de solvente é normalmente utilizado para a formação das sementes de cristal e o método por redução de temperatura é aplicado no crescimento do cristal a partir de uma das sementes de cristal formadas.

3.3 Tipos de Nucleação

Um dos principais factores que influencia o crescimento de um cristal é a nucleação, isto é, a formação de novos cristais para além do cristal principal que se está a formar, o que leva a que o transporte de soluto para o cristal principal seja menor. A nucleação pode ser classificada em dois tipos: nucleação primária e nucleação secundária.

3.3.1 Nucleação Primária

A nucleação primária é um tipo de nucleação que ocorre com aparecimento de núcleos sem a existência prévia de outros núcleos. Este tipo de nucleação pode ser homogénea, em que cada núcleo é considerado como uma esfera perfeita, ou heterogénea, em que a nucleação ocorre em superfícies e os núcleos não são esferas perfeitas.

Na teoria clássica da nucleação, a taxa de nucleação homogénea de uma solução sobressaturada, isto é, a frequência de formação de um núcleo numa unidade de volume, e o período de indução, que é o tempo que decorre até ao aparecimento do primeiro cristal e que é inversamente proporcional à taxa de nucleação homogénea, são parâmetros descritos pelas equações 3.2 e 3.3, respectivamente [2, 11]:

$$J = B_1 \exp \left(\frac{16\pi\alpha^3 V^2 N_a}{3R^3 T^3 \left(\ln \frac{C}{C_0} \right)^2} \right) \quad (3.2)$$

$$\ln(t_i) = B + \frac{16\pi\alpha^3 V^2 N_a}{3R^3 T^3 \left(\ln \frac{C}{C_0} \right)^2} \quad (3.3)$$

em que B_1 e B são constantes, R é a constante dos gases perfeitos, T é a temperatura da solução, C e C_0 são, respectivamente, a concentração de solução num determinado instante e a concentração de solução em equilíbrio de saturação, α é a energia livre específica da interface entre o núcleo e o líquido circundante, V é o volume molar do cristal e N_a é a constante de *Avogadro*.

As equações 3.2 e 3.3 expressam a largura da região metaestável em termos da sobressaturação da solução e do período de indução para a nucleação homogénea. No entanto a estimativa quantitativa destes parâmetros em sistemas de cristalização reais é difícil de obter, dado que existem muitos valores desconhecidos nomeadamente o α . Na prática os sistemas de cristalização têm uma nucleação heterogénea, dado que cada núcleo numa superfície não é uma esfera perfeita [2].

Como se pode observar na figura 3.4, a área da interface sólido-líquido entre o núcleo e a solução numa superfície é menor, pelo que a barreira de energia livre, que provém da energia necessária para formar a superfície de um núcleo em crescimento, é menor, o que resulta numa nucleação heterogénea mais rápida [30].

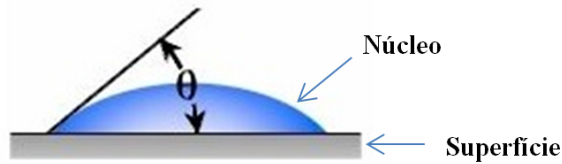


Figura 3.4: Ilustração de um núcleo numa superfície com um determinado ângulo de contacto (θ). Adaptada de [31].

Este tipo de nucleação depende de diferentes factores como:

- Limpeza insuficiente do equipamento utilizado que pode levar a cristalização devido à existência de impurezas;
- Selagem insuficiente do sistema que pode levar a diferenças de temperatura na interface entre a solução e o vapor, que tem como consequência a cristalização na superfície da solução;
- Pequenas fissuras ou cavidades existentes no equipamento utilizado que podem levar a nucleação nesses locais;
- Micropartículas que não são visíveis a olho nu e que estão imersas em solução.

Para combater a nucleação primária, para além de certificar-se que todo o equipamento está bem limpo e bem selado, recorre-se à filtragem tanto da água como do sal de KDP para evitar ao máximo qualquer tipo de impurezas existentes em ambos e micropartículas existentes em solução. Para além disso é importante o sobreaquecimento da solução a utilizar, isto é, o aquecimento a uma temperatura superior à temperatura de saturação inicial de crescimento do cristal. O sobreaquecimento é feito normalmente à temperatura de 80 °C, para o KDP, e é independente da temperatura inicial de saturação. Este valor é empírico tendo sido testado como o melhor valor para uma maior redução da nucleação primária. A ausência de sobreaquecimento pode causar o mesmo grau de instabilidade da solução que a ausência de filtragem. O sobreaquecimento permite eliminar agregados que contribuem para a instabilização da solução, dando-lhe uma energia adicional que promove a dissociação. Estes agregados são constituídos por aniões de fosfato de dihidrogénio que se ligam através de cadeias de ligações de hidrogénio e que ao associarem-se com iões positivos podem ser a causa de nucleação primária [2, 10, 32].

3.3.2 Nucleação Secundária

A nucleação secundária ocorre a partir de núcleos já existentes. Pode dever-se à presença de restos de cristais no equipamento utilizado ou ao contacto de um fragmento de cristal com algum objecto, como por exemplo o suporte da semente de cristal, deixando para trás partículas residuais que podem vir a formar cristais maiores. Pode ser também

consequência da existência de cristálitos que estão agarrados à semente inicial e que acabam por se soltar. Para reduzir este tipo de nucleação, para além do que já foi referido na subsecção 3.3.1, é possível aquecer previamente a semente que está em solução, para remover alguns cristálitos que esta possa ter [2, 10].

3.4 Adsorção de Impurezas

Outro factor importante que influencia o processo de cristalização é a adsorção de impurezas nas superfícies do cristal. Durante o processo de cristalização, há uma disputa constante por espaço nas superfícies do cristal entre as moléculas de soluto e impurezas. A área ocupada pelas impurezas nas superfícies do cristal é determinada pela concentração destas na solução e em grande parte pela energia de adsorção, sendo que a cada face está associada uma taxa de adsorção diferente [6].

A adsorção de impurezas tem influência na velocidade de crescimento do cristal e na forma que este adquire. Se as partículas de uma impureza tiverem a mesma carga que as partículas do cristal e não diferirem muito no tamanho, serão adsorvidas na mesma extensão das partículas do cristal e terão pouca influência na sua forma e velocidade de crescimento. Se as impurezas adsorvidas tiverem como consequência a formação de defeitos, a velocidade de formação do cristal pode aumentar. Algumas impurezas podem formar os seus próprios cristais dentro do cristal principal adquirindo configuração regular. O solvente pode também agir como impureza ao ser adsorvido nas superfícies do cristal, dando origem a defeitos que contribuem para um crescimento irregular [6].

No caso do KDP, as impurezas adsorvidas alteram a forma do cristal fazendo com que as faces prismáticas percam o paralelismo. Esta diferença é observável por comparação das figuras 2.4 e 3.5. A este efeito dá-se o nome de *"tapering"* [6]. Os iões como o Fe^{3+} e o Cr^{3+} são os principais responsáveis por este efeito, tal como já foi mencionado no capítulo 2. Na figura 3.5 encontra-se representada a forma do cristal de KDP com um efeito de *"tapering"*.

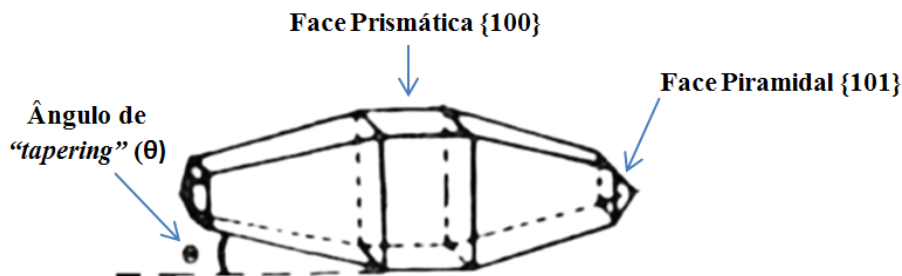


Figura 3.5: Ilustração da forma do cristal de KDP formado com um efeito de *"tapering"*. Adaptada de [6].

Para reduzir o efeito das impurezas no crescimento do cristal de KDP é importante a filtragem tanto do solvente como do sal de KDP utilizados, como já foi referido na subsecção 3.3.1.

SISTEMAS DE CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DE SOLUÇÃO

O crescimento de cristais a partir de solução é aplicado a materiais que são solúveis nalgum tipo de solvente e que se decompõem antes ou durante a fusão ou que apresentam polimorfismo a altas temperaturas. As principais vantagens deste tipo de crescimento são um melhor controlo da temperatura, a simplicidade do equipamento e o facto dos cristais apresentarem faces mais bem definidas. A desvantagem deste tipo de crescimento é de necessitar de grandes volumes de solução para o crescimento de cristais com dimensões relativamente grandes. O crescimento de cristais de KDP não é feito por métodos de solidificação e vapor porque o KDP decompõe-se a partir dos 190 °C antes de fundir. É bastante solúvel em água e apresenta um aumento da solubilidade com a temperatura o que permite que o crescimento de cristais seja feito a partir de solução aquosa [6].

O crescimento de cristais a partir de solução pode ser realizado a baixas temperaturas (até 100 °C) ou a altas temperaturas. Os principais sistemas de cristalização para este tipo de crescimento utilizam processos baseados na evaporação de solvente e na redução de temperatura, explicados no capítulo 3. No caso deste trabalho o crescimento é feito a partir de solução aquosa a baixas temperaturas com rotação do cristal pelo método de redução de temperatura, que tem como vantagem um melhor controlo das condições de crescimento e redução de defeitos no cristal obtido.

4.1 Sistema de Cristalização por Circulação de Solução

No método de crescimento de cristais por circulação de solução, a sobressaturação é mantida pela circulação da solução sobressaturada. A sobressaturação é alcançada pela diferença de temperaturas entre o reservatório de sobressaturação, onde está a solução sobressaturada, e o reservatório de crescimento onde se dá o crescimento do cristal e que

está a uma temperatura inferior [2, 33]. O equipamento utilizado para a realização deste método é complexo. Um esquema simples do sistema utilizado neste tipo de crescimento encontra-se representado na figura 4.1.

Uma variante mais simples deste método consiste na utilização de um só reservatório onde se dá o crescimento do cristal por circulação da solução a temperatura e sobresaturação constante. A sobresaturação é mantida por adição de soluto que tem como desvantagem a utilização de grandes quantidades do mesmo. Esta variante tem a vantagem do volume do reservatório não ser tão grande [2].

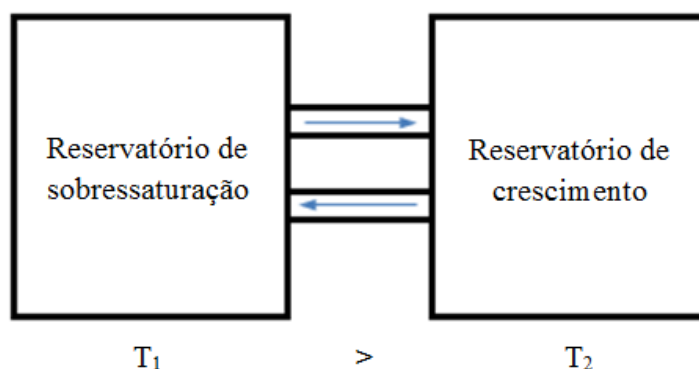


Figura 4.1: Esquema representativo do sistema utilizado para o crescimento de cristais pelo método de circulação de solução.

4.2 Sistema de Cristalização por Evaporação de Solvente

O método de crescimento de cristais por evaporação de solvente baseia-se na evaporação lenta e controlada do solvente a temperatura constante, com um consequente aumento da concentração de solução a fim de atingir a sobresaturação, e ocorrer precipitação de soluto a qual contribui para a cristalização. Este método pode ser realizado a temperaturas abaixo da temperatura de ebulição da água ou a partir de solução aquosa em ebulição. A segunda opção possibilita um aumento da velocidade de crescimento mas, por outro lado, pode levar a um aumento do aparecimento de defeitos no cristal [6]. Assim este método é normalmente utilizado para a obtenção de sementes de cristal por nucleação espontânea, a partir das quais é possível crescer cristais maiores utilizando outro tipo de processo. Tem a desvantagem de necessitar de grandes volumes de solvente para crescer cristais de grandes dimensões e da taxa de evaporação ser difícil de controlar, o que tem como consequência uma qualidade óptica mais baixa dos cristais produzidos, comparativamente com cristais obtidos pelo método de redução de temperatura. Para além disso pode ocorrer sobresaturação local que leva ao crescimento de cristais adicionais à superfície da solução, que ao caírem influenciam o crescimento do cristal [4, 34]. Um esquema simples deste tipo de crescimento encontra-se representado na figura 4.2.

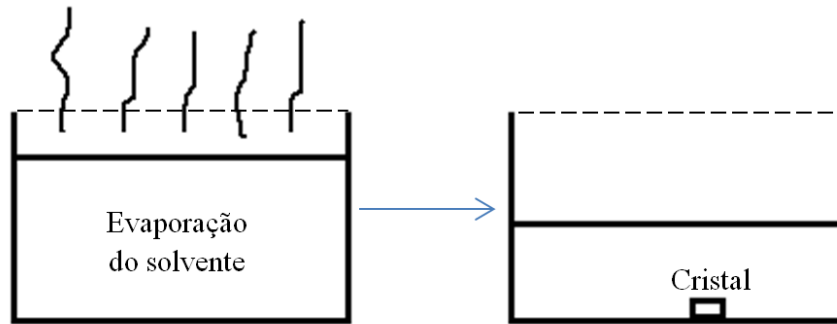


Figura 4.2: Esquema representativo do crescimento de cristais pelo método de evaporação de solvente.

4.3 Sistema de Cristalização por Redução de Temperatura

O método de crescimento de cristais por redução de temperatura baseia-se na redução lenta da temperatura da solução para que haja precipitação de soluto ao longo do tempo que contribua para a cristalização, com sobressaturação da solução a uma concentração cada vez menor. Este método é o mais utilizado para o crescimento de cristais a partir de solução não só porque o equipamento necessário para a sua realização é simples e os custos são baixos mas também porque é possível controlar com alguma precisão a taxa de arrefecimento da solução. A redução da temperatura tem de ter um controlo adequado para garantir a estabilidade da solução e minimizar a nucleação espontânea. Estas condições podem ser concretizadas através do controlo programável da temperatura ao longo do processo, o que permite um crescimento do cristal com boa qualidade óptica. A estabilidade da solução depende da taxa de arrefecimento, da pureza do soluto e do solvente, da estrutura do cristalizador e das condições hidrodinâmicas [4, 34].

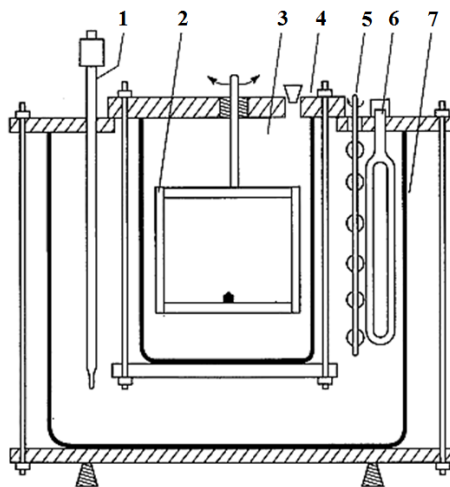


Figura 4.3: Esquema do sistema de cristalização utilizado por Zaitzeva *et al.*: 1 - Controlador térmico, 2 - Plataforma, 3 - Reactor, 4 - Tampa de selagem, 5 - Agitador, 6 - Aquecedor, 7 - Banho térmico. Adaptado de [11].

Na figura 4.3 encontra-se representado um exemplo de um sistema de cristalização, utilizado por *Zaitzeva et al.* [10, 11], o qual utiliza o processo de redução de temperatura. A solução foi preparada dissolvendo o sal de KDP em água à temperatura de saturação, dependendo da massa de cristal pretendida. A solução foi filtrada previamente e continuamente durante o processo de crescimento do cristal. Previamente ao crescimento, a solução foi aquecida a 80 °C durante pelo menos 24 h. A semente de cristal foi então colada no meio da plataforma a qual foi colocada dentro de um cristalizador vazio, lentamente aquecido até 80 °C. A solução previamente aquecida a 80 °C num recipiente à parte, foi então transferida para dentro do cristalizador vazio onde se encontrava a semente. De seguida o cristalizador com a solução foi selado e mantido a 80 °C durante 10 a 15 min, para que possíveis cristalitos agarrados à superfície da semente fossem dissolvidos. Por último a solução foi arrefecida até à temperatura de saturação e a plataforma com a semente foi posta em rotação entre 40 a 60 rpm durante o seu crescimento. A redução de temperatura foi feita de acordo com um programa que permitiu um crescimento estável à taxa de crescimento desejada.

EFEITO ELECTROÓPTICO

O efeito electroóptico consiste na variação do índice de refração de um meio por aplicação de um campo eléctrico externo de corrente contínua ou de baixa frequência. Este efeito deve-se a distorções na posição, orientação e forma das moléculas do meio causadas por forças electrostáticas, o que leva a uma alteração do momento dipolar. Existem dois tipos de efeito electroóptico: o linear (efeito de *Pockels*) e o quadrático (efeito de *Kerr*) [13].

No efeito de *Pockels* a variação do índice de refração do meio é proporcional ao campo eléctrico aplicado, enquanto no efeito de *Kerr* é proporcional ao seu quadrado. O efeito de *Pockels* observa-se apenas em meios cuja estrutura não apresenta centro de simetria e cada um desses meios designa-se por célula de *Pockels* [13].

O índice de refração de um meio electroóptico é uma função $n(E)$ do campo eléctrico aplicado E . Esta função varia com o campo eléctrico, pelo que pode ser expandida numa série de Taylor sobre $E = 0$ [35]:

$$n(E) = n + a_1 E + \frac{1}{2} a_2 E^2 + \dots \quad (5.1)$$

onde os coeficientes de expansão são $n = n(0)$, $a_1 = (dn/dE)|_{E=0}$ e $a_2 = (d^2n/dE^2)|_{E=0}$. Assim, a equação 5.1 pode ser escrita em função dos novos coeficientes de expansão $r_1 = -2a_1/n^3$ e $r_2 = -a_2/n^3$, conhecidos como os coeficientes electroópticos [35]:

$$n(E) = n - \frac{1}{2} r_1 n^3 E - \frac{1}{2} r_2 n^3 E^2 + \dots \quad (5.2)$$

De um modo geral, o terceiro termo da equação 5.2 é insignificante em comparação com o segundo termo, pelo que se pode escrever [35]:

$$n(E) \approx n - \frac{1}{2} r n^3 E \quad (5.3)$$

onde r é o coeficiente de Pockels ou coeficiente electroóptico linear. O coeficiente electroóptico mede o efeito observado para uma determinada tensão aplicada no meio.

Quando um feixe de luz atravessa um meio óptico de comprimento L ao qual é aplicado um campo eléctrico, E , ocorre uma mudança de fase $\varphi = 2\pi n(E)L/\lambda_0$, onde λ_0 é o comprimento de onda. Utilizando a equação 5.3, obtém-se [35]:

$$\varphi \approx \varphi_0 - \pi \frac{rn^3EL}{\lambda_0} \quad (5.4)$$

onde $\varphi_0 = 2\pi nL/\lambda_0$.

Se o campo eléctrico for obtido por aplicação de uma tensão V ao longo das duas faces do meio óptico separadas de d , então $E = V/d$ pelo que [35]:

$$\varphi = \varphi_0 - \pi \frac{V}{V_\pi} \quad (5.5)$$

que depende linearmente da tensão aplicada no cristal.

Se o meio electroóptico for utilizado como um retardador colocado entre dois polarizadores cruzados, como se encontra representado na figura 5.1:

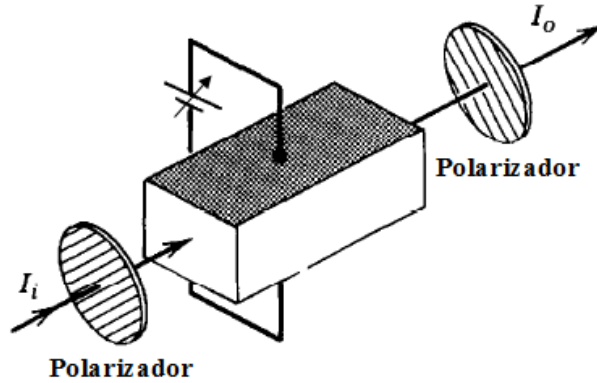


Figura 5.1: Ilustração de um meio electroóptico usado como um retardador colocado entre dois polarizadores cruzados. Adaptada de [35].

então, a transmitância do conjunto é [35]:

$$T(V) = \text{sen}^2 \left(\frac{\varphi_0}{2} - \frac{\pi}{2} \frac{V}{V_\pi} \right) \quad (5.6)$$

Se a tensão aplicada for aumentada até um valor correspondente a uma diferença de fase de π , o valor da transmitância é 1 e o parâmetro V_π , designado tensão de meia-onda, é dado por [35]:

$$V_\pi = \frac{d}{L} \frac{\lambda_0}{2rn^3} \quad (5.7)$$

Nesta conformidade, conhecidos n , λ_0 , d , L e V_π , é possível determinar o valor de r .

DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE CRISTALIZAÇÃO

O trabalho descrito nesta dissertação consistiu na construção e optimização de um sistema de crescimento de cristais de KDP a partir de solução saturada. O sistema de cristalização desenvolvido baseia-se no processo de cristalização por redução de temperatura e utiliza um cristalizador do tipo *Holden*. Optou-se por este tipo de sistema porque a qualidade dos cristais obtidos é melhor e a montagem experimental é mais simples comparativamente com os outros tipos de sistemas. O sistema é constituído por uma plataforma de aço inoxidável que serve como suporte da semente de cristal escolhida para crescimento. A plataforma está conectada ao veio de um motor eléctrico que se encontra fixado à tampa do reactor, onde é colocada a solução e onde ocorre o crescimento do cristal. O reactor é colocado dentro dum banho termostático cuja taxa de redução de temperatura é controlada a partir de um computador através de uma interface gráfica desenvolvida para o efeito. Na figura 6.1 encontra-se representado o esquema do sistema de cristalização desenvolvido.

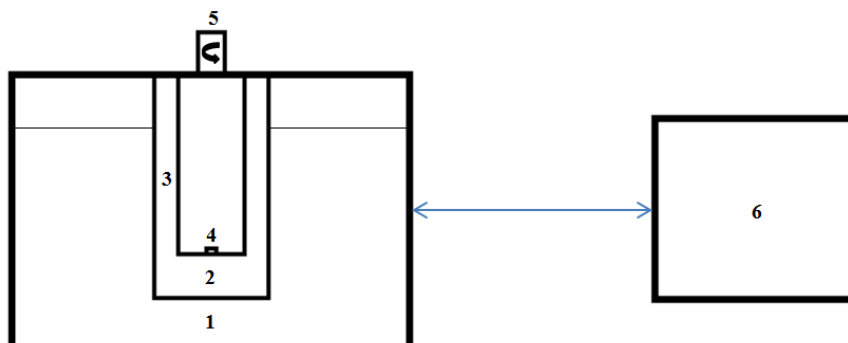


Figura 6.1: Esquema representativo do sistema desenvolvido para o crescimento de cristais pelo método de redução de temperatura: 1 - Banho termostático, 2 - Reactor, 3 - Plataforma, 4 - Semente de cristal, 5 - Motor, 6 - Computador.

6.1 Constituintes do Sistema

6.1.1 Reactor

O reactor tem uma altura de 23,5 cm e um diâmetro de 9,8 cm e é feito de vidro por ser um material fácil de lavar e por não reagir com o sal de KDP dissolvido em solução. A tampa do reactor tem um vedante de borracha que permite a sua selagem de forma a impedir perdas de calor do sistema. Foram feitos 4 furos para aparafusar o motor e outro furo no centro da tampa por onde passa o veio do motor. O tamanho do reactor possibilita a preparação de diferentes volumes de solução consoante o tamanho do cristal pretendido. O reactor encontra-se representado na figura 6.2.



Figura 6.2: Imagem do reactor utilizado para a cristalização.

6.1.2 Motor

O motor utilizado é um motor DC com caixa redutora, com uma relação de redução de 18:1, cuja velocidade de rotação é controlada consoante a tensão que lhe é aplicada. Serve como agitador da solução e permite o transporte de soluto para o seu centro, onde está colocada a semente de cristal, através da criação de um vórtice. O motor encontra-se representado na figura 6.3.



Figura 6.3: Imagem do motor utilizado para transmitir movimento de rotação à plataforma.

Para controlar a velocidade de rotação do motor utilizou-se uma fonte de tensão com entrada 100-240 V AC e saída 12 V DC. Com o objectivo de variar a velocidade de rotação do motor para diferentes ensaios de produção do cristal foi implementado um divisor de tensão constituído por uma resistência (R) de 5,6 M Ω e um potenciómetro (R_p) de 10 k Ω para reduzir a tensão de saída da fonte de alimentação de modo a ser possível controlar manualmente a tensão (V_{out}) aplicada ao motor. O esquema do divisor de tensão encontra-se representado na figura 6.4.

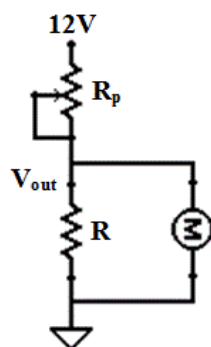


Figura 6.4: Esquema do divisor de tensão, utilizado para controlar a velocidade de rotação do motor.

Foi feita uma calibração prévia entre a tensão aplicada ao motor e a sua velocidade de rotação. Os respectivos valores foram medidos com recurso a um multímetro e a um cronómetro e encontram-se representados na tabela A.1 do apêndice A. A calibração encontra-se representada no gráfico da figura 6.5.

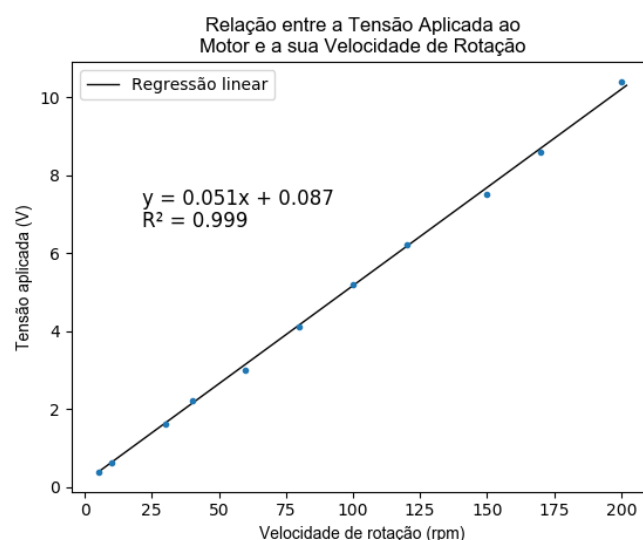


Figura 6.5: Representação gráfica da calibração feita entre a tensão aplicada ao motor e a sua velocidade de rotação.

O coeficiente de determinação, R^2 , é muito próximo de 1, pelo que a regressão linear simples é um bom ajuste dos valores medidos, como é observável na figura 6.5.

6.1.3 Plataforma de Cristalização

Foi projectada e construída uma plataforma em aço inoxidável constituída por dois discos com 5 cm de diâmetro conectados por três varões com um comprimento de 19 cm e 4 mm de diâmetro, posicionados a 120° uns dos outros. O disco superior tem um encaixe para o veio do motor que é fixo por aperto com um parafuso. O disco inferior é ajustável em altura e apertado aos varões com porcas. O ajuste em altura permite uma variação do volume de solução utilizado e possibilita que a semente que se encontra colada no disco inferior fique sempre a metade da altura do volume de solução, maximizando a adsorção de soluto. Nas figuras 6.6a e 6.6b encontra-se representada a plataforma construída.

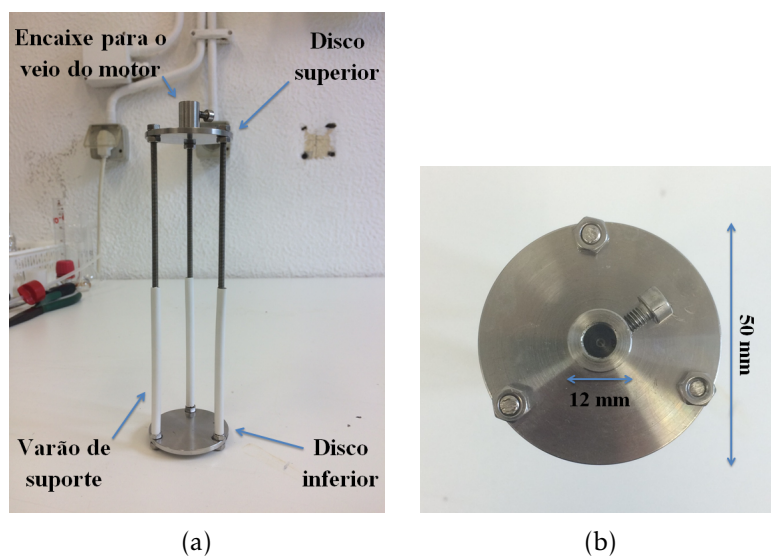


Figura 6.6: Vista de lado (a) e vista de cima (b) da plataforma.

Os desenhos técnicos do disco superior e do disco inferior da plataforma encontram-se no apêndice B. O conjunto do reactor, motor e plataforma encontra-se representado na figura 6.7.

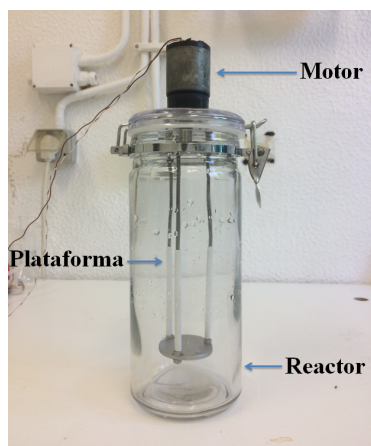


Figura 6.7: Imagem do conjunto do reactor, motor e plataforma.

6.1.4 Banho Termostatizado

Foi utilizado o banho termostatizado Ultraterm 200 da JP Selecta para controlo da temperatura da solução ao longo do processo de crescimento do cristal. O controlo da taxa de redução de temperatura do banho termostatizado é feita com recurso a uma interface gráfica que foi programada através da linguagem *Python*.

Foi ainda feita uma tampa a partir de uma chapa de aço inoxidável que serve para tapar o banho termostatizado com o objectivo de diminuir as perdas de calor e evaporação do fluido de aquecimento. Na chapa foram colocadas duas pegas de plástico e foi feito um furo no seu centro com diâmetro suficiente para encaixar o reactor. O conjunto do banho termostatizado com a tampa encontra-se representado na figura 6.8.

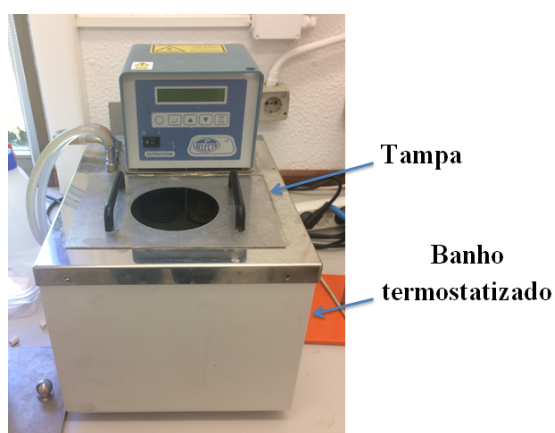


Figura 6.8: Imagem do banho termostatizado com tampa adaptada para o reactor utilizado.

Na figura 6.9 encontra-se representado o sistema de cristalização completo.

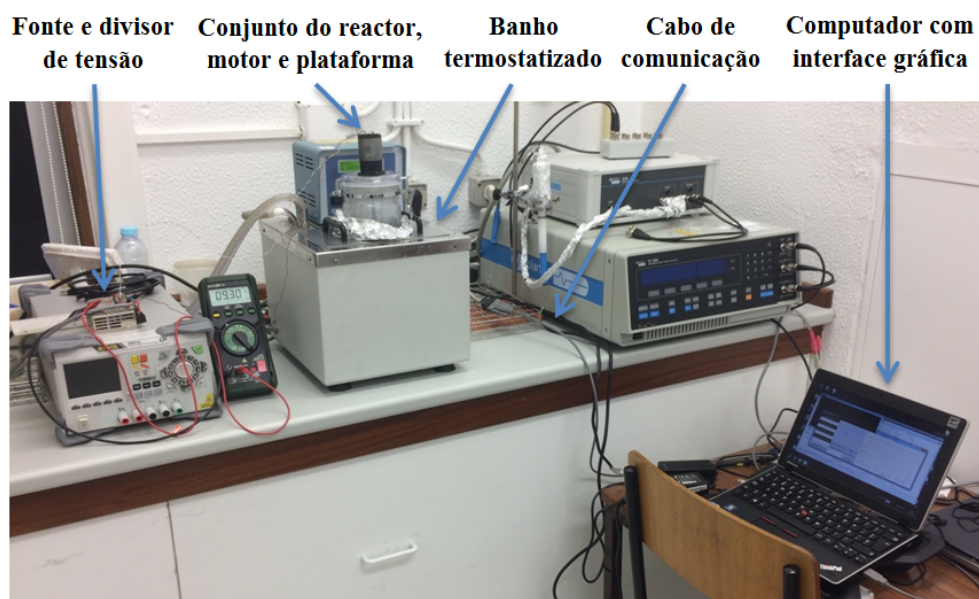


Figura 6.9: Imagem do sistema de cristalização implementado.

6.2 Programação do Banho Termostatizado

Para controlo da taxa de redução de temperatura do banho termostatizado foi programada uma interface gráfica que permite ao utilizador inserir os valores das temperaturas inicial e final do processo de crescimento do cristal e a taxa de redução de temperatura ao longo desse crescimento. O código da programação encontra-se no apêndice C. Na figura 6.10 encontra-se representado um esquema explicativo da programação efectuada.

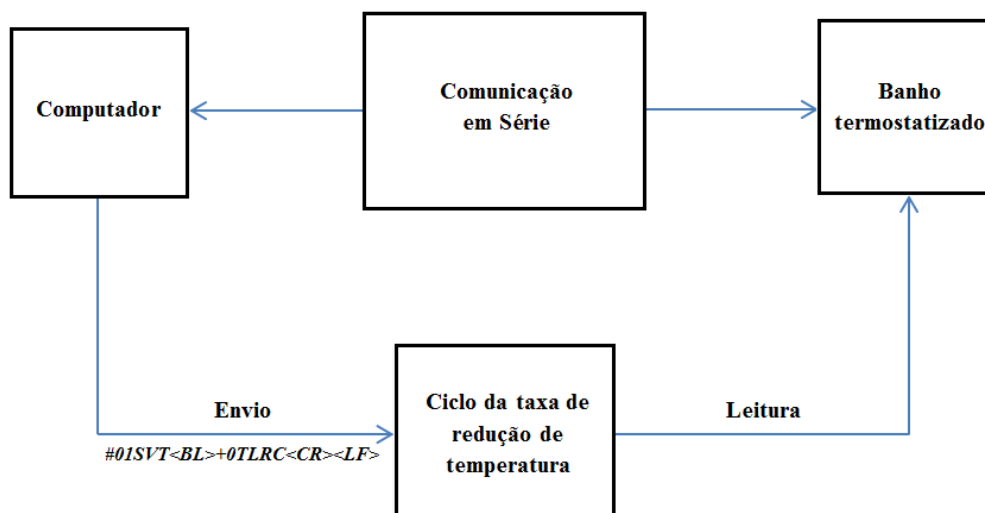


Figura 6.10: Esquema explicativo da programação efectuada para controlo de temperatura do banho termostatizado.

A programação foi feita através da linguagem *Python* e é constituída por três partes:

- Comunicação em série entre o banho termostatizado e o computador;
- Ciclo de envio do comando com a temperatura desejada ao longo do crescimento, do computador para o banho termostatizado, consoante a taxa de redução de temperatura escolhida pelo utilizador;
- Aspecto da interface.

6.2.1 Comunicação em Série

Para fazer a comunicação em série entre o banho termostatizado e o computador foi utilizado um cabo de comunicação RS-232 que permite a troca em série de dados binários entre o terminal de dados (computador) e o comunicador de dados (banho termostatizado). De acordo com as especificações do banho termostatizado, a comunicação foi configurada da seguinte forma:

- Taxa de transferência de dados de 9600 bits/s;
- 7 bits de dados, sem paridade, necessários para transmitir caracteres ASCII;

- 1 bit de stop, que tem a função de terminar a transmissão de dados;
- "no handshake" que é um protocolo de informação, cuja finalidade é de confirmar se certa instrução foi recebida pelo dispositivo.

6.2.2 Ciclo da Taxa de Redução de Temperatura

De acordo com as especificações do banho termostaticado, o modo do banho receber informação do computador consiste no envio de comandos com um determinado formato. Deste modo, para o envio de uma dada temperatura para o banho termostaticado, é necessário converter esse valor de temperatura no formato seguinte:

$$\#01SVT < BL > +0TLRC < CR >< LF >$$

em que *SVT* é o comando de envio de uma dada temperatura para o banho termostaticado, *<BL>* corresponde ao espaço, *T* corresponde à temperatura que se pretende enviar para o banho termostaticado, *LRC* é um valor que é calculado para verificar se a transmissão dos dados foi correcta e *<CR><LF>* corresponde ao *enter*.

O cálculo do *LRC* consiste em converter todos os caracteres ASCII do formato apresentado no seu valor hexadecimal e somá-los, escolher os dois caracteres mais à direita da soma obtida, subtrair FF por esse valor e por fim somar 1.

O ciclo da taxa redução de temperatura está programado para enviar um comando ao banho termostaticado, com o formato acima descrito, conforme a temperatura pretendida num determinado instante consoante a taxa de redução de temperatura escolhida.

6.2.3 Interface Gráfica

Tendo em conta tudo o que já foi explicado, a interface foi criada com o intuito de ser prática e de compreensão fácil para o utilizador e encontra-se representada na figura 6.11.

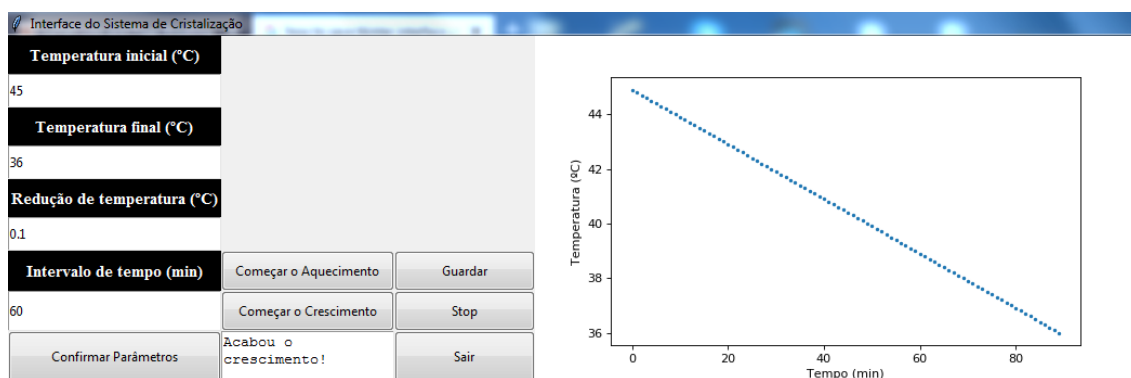


Figura 6.11: Ilustração da interface gráfica desenvolvida para o controlo da temperatura do banho termostaticado.

A interface é constituída por 6 botões, 4 *inputs*, 1 *output* e uma representação gráfica:

- Botões
 - ⇒ Confirmar Parâmetros - Faz a confirmação dos parâmetros de crescimento escolhidos;
 - ⇒ Começar o Aquecimento - Inicia o aquecimento;
 - ⇒ Começar o Crescimento - Inicia o processo de crescimento;
 - ⇒ Guardar - Grava o gráfico numa imagem *.png* e guarda os dados do gráfico num ficheiro *.txt*;
 - ⇒ Stop - Pára o processo de crescimento;
 - ⇒ Sair - Fecha a interface.
- *Inputs*
 - ⇒ Temperatura inicial (°C) - Define a temperatura inicial de crescimento;
 - ⇒ Temperatura final (°C) - Define a temperatura final de crescimento;
 - ⇒ Redução de temperatura (°C) - Define a redução de temperatura após um determinado intervalo de tempo;
 - ⇒ Intervalo de tempo (min) - Define o intervalo de tempo para a redução de temperatura.
- *Output* - Permite a visualização de instruções como o início e o final do aquecimento ou do crescimento e a temperatura a que está o banho termostaticado num determinado instante.
- Gráfico - Permite visualizar a temperatura em função do tempo e é actualizado sempre que há uma redução de temperatura.

PRODUÇÃO DO CRISTAL DE KDP

Para se aferir o sistema foi necessário medir a sua capacidade no que diz respeito à gama de temperaturas e à taxa de redução de temperatura. Para isso foi preciso determinar a curva da inércia térmica do sistema para estimar a perda de calor ao longo do tempo. Assim, recorrendo a um programa feito em *Python*, foi medida a temperatura em função do tempo, para o aquecimento do banho termostatizado até 80 °C e posterior arrefecimento até cerca de 33 °C. A respectiva dependência encontra-se representada no gráfico da figura 7.1.

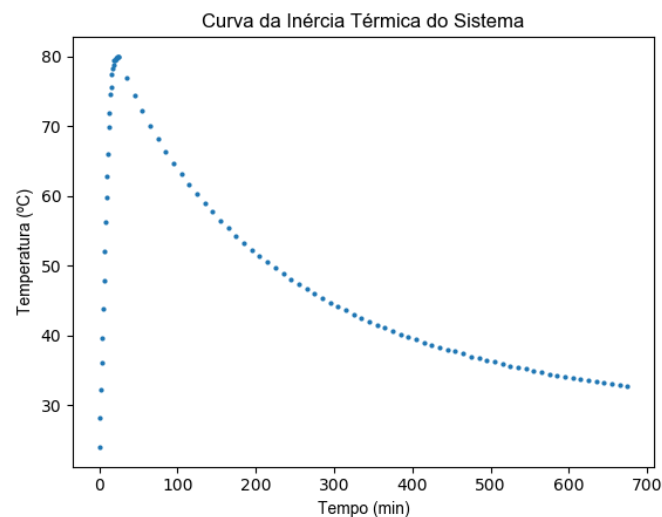


Figura 7.1: Representação gráfica da curva da inércia térmica do sistema.

Foi ainda traçado um gráfico de pormenor da temperatura em função do tempo na região entre 45 °C e 36 °C, representado na figura 7.2.

O crescimento do cristal de KDP foi realizado entre 45 °C e 36 °C. A escolha desta

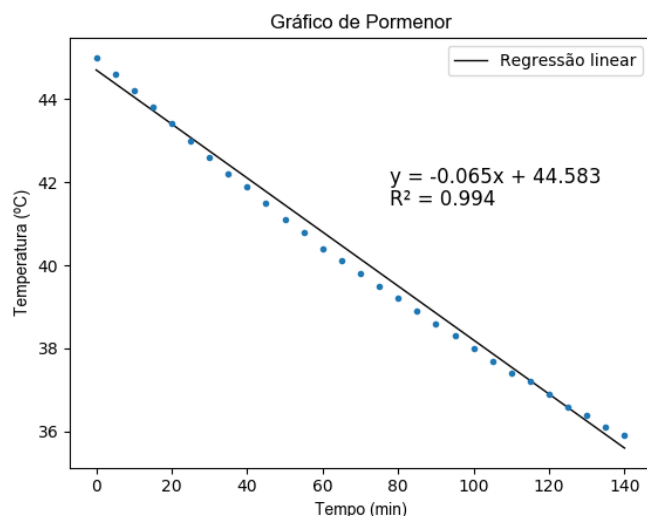


Figura 7.2: Gráfico de pormenor para temperaturas entre 45 °C e 36 °C.

gama deve-se ao facto da redução natural de temperatura do banho ser mais ou menos linear neste intervalo de temperaturas. Para além disso é preferível fazer-se o crescimento do cristal a temperaturas intermédias, isto é, a temperaturas não muito próximas da temperatura de ebulição da água, para uma maior estabilização da solução, mas também não muito próximas da temperatura ambiente, para que a taxa de redução de temperatura do banho não seja demasiado baixa. Os valores medidos de temperatura e de tempo correspondentes aos pontos do gráfico da figura 7.2 encontram-se representados na tabela A.2 do apêndice A.

Pela observação da figura 7.2 é possível constatar que o valor do coeficiente de determinação, R^2 , encontra-se muito próximo de 1, pelo que a regressão linear simples é um bom ajuste dos valores medidos. O declive da recta de ajuste é -0.065 °C/min o que equivale a uma taxa média de redução de temperatura ao longo do arrefecimento de 3.9 °C/h, pelo que qualquer taxa abaixo desta é aplicável no crescimento do cristal e para qualquer taxa acima é necessário recorrer a outro meio de arrefecimento do banho termostaticado, para além do controlo programável do banho.

Sabendo o intervalo de temperaturas e as possíveis taxas de redução de temperatura, foi possível iniciar o procedimento para a produção do cristal de KDP. Neste trabalho optou-se por não se recorrer à aplicação de aditivos orgânicos na solução com o objectivo de otimizar o sistema desenvolvido para a produção de cristais de KDP em condições de crescimento inerentes apenas ao sistema construído.

O procedimento é constituído por duas fases:

- Crescimento das sementes de cristal;
- Crescimento do cristal.

7.1 Crescimento das Sementes de Cristal

O crescimento das sementes de cristal foi feito através do processo de evaporação de solvente. As especificações técnicas do sal de KDP utilizado encontram-se no anexo I.

7.1.1 Procedimento Experimental

Começou-se por aquecer 100 g de sal de KDP em 200 ml de água bidestilada num gobelé com recurso a uma placa de aquecimento até que todo o sal se dissolvesse. Na figura 7.3 encontra-se representada uma imagem da montagem experimental para a obtenção da solução de KDP.

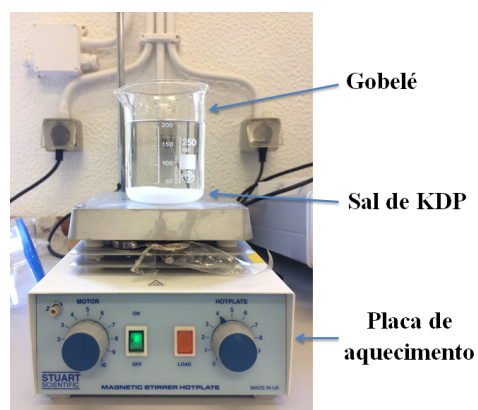


Figura 7.3: Imagem da montagem experimental para a obtenção da solução de KDP.

Após a dissolução despejou-se a solução obtida numa placa de *Petri* de vidro que foi colocada num excicador em vácuo primário para promover a evaporação do solvente. O vácuo criado permite uma diminuição da temperatura de ebulição da água, o que leva à sua evaporação rápida. Na figura 7.4 encontra-se representado o sistema de vácuo utilizado constituído por uma bomba de vácuo rotativa e o excicador.

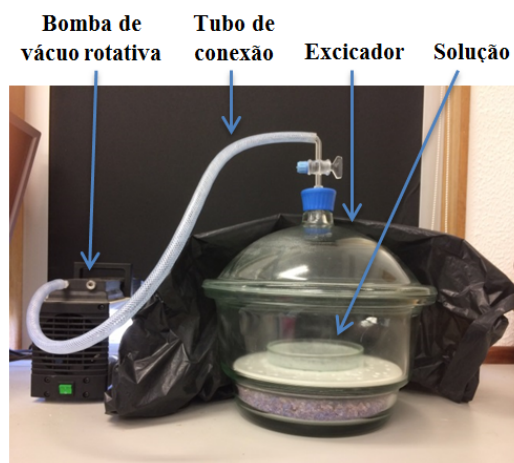


Figura 7.4: Imagem do sistema de vácuo utilizado para a obtenção das sementes de cristal.

Depois de evaporada parte do solvente foram obtidas algumas sementes de cristal de entre as quais se seleccionaram aquelas que tinham melhor transparência e uma forma semelhante à representada na figura 2.4. As sementes de cristal obtidas após a evaporação e uma imagem microscópica de uma dessas sementes com dimensões $1 \times 1 \times 3 \text{ mm}^3$ encontram-se representadas nas figuras 7.5a e 7.5b.

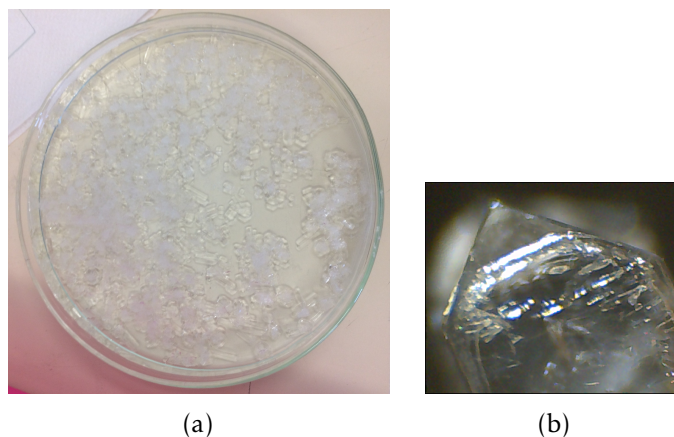


Figura 7.5: Conjunto das sementes de cristal obtidas após a evaporação do solvente (a) e imagem microscópica de uma dessas sementes de cristal com uma ampliação de 4x (b).

Após a obtenção e escolha das melhores sementes procedeu-se ao crescimento do cristal de KDP.

7.2 Crescimento do Cristal

Para o crescimento do cristal de KDP realizaram-se vários ensaios com o objectivo de testar diferentes condições de crescimento de modo a ser possível obter um cristal com a melhor qualidade óptica possível.

Nos ensaios realizados variaram-se três factores:

- Filtragem da solução;
- Processo de sobreaquecimento da solução;
- Velocidade de rotação da plataforma.

Inicialmente começou por se proceder ao crescimento de um cristal a partir de uma semente sem filtragem e sem sobreaquecimento da solução, com uma taxa de redução de temperatura de $0,1 \text{ }^\circ\text{C/h}$ e com uma velocidade de rotação da plataforma de cerca de 5 rpm. A taxa de redução de temperatura escolhida foi a mais baixa possível, tendo em conta que a resolução da escala do aparelho do banho termostaticado é de $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Optou-se por esta taxa para que a precipitação de soluto ao longo do crescimento em cada intervalo de tempo de 1 hora fosse a menor possível, de modo a que a maior parte do soluto fosse para o cristal em crescimento e não nucleasse noutros locais do reactor.

Neste primeiro ensaio verificou-se que a semente de cristal não cresceu pelo que se optou por aumentar a rotação do cristal para cerca de 180 rpm. Em teoria, a rápida rotação da plataforma permite o transporte de soluto por convecção forçada para o centro da solução onde está o cristal, contribuindo para um aumento da cristalização. Na prática, observou-se um ligeiro aumento do tamanho da semente de cristal e com a forma prevista. No entanto, houve muita nucleação tanto no fundo do reactor como nos varões que suportam a plataforma no nível da solução. Este efeito deve-se à diferença de temperatura na superfície da solução e aos vórtices que são criados nos varões pelo processo de rotação. Para resolver este problema procedeu-se à filtragem e ao sobreaquecimento da solução durante 24 h com o objectivo de reduzir a nucleação, tal como já foi explicado na subsecção 3.3.1. Para além disso cobriu-se os varões da plataforma com mangas plásticas não retrácteis para evitar a nucleação junto deles devido aos vórtices.

O ensaio final foi então realizado nas seguintes condições:

- Filtragem da solução;
- Sobreaquecimento da solução a 80 °C;
- Intervalo de temperaturas entre 45 °C e 36 °C;
- Taxa de redução de temperatura de 0,1 °C/h;
- Velocidade de rotação da plataforma de 180 rpm.

7.2.1 Procedimento Experimental

Dissolveram-se 161 g de sal de KDP em 450 ml de água bidestilada à temperatura inicial de saturação, de forma a obter uma solução saturada a 45 °C. Após a dissolução, fez-se a filtragem da solução para dentro do reactor com recurso a um funil de vidro e a papel de filtro com uma porosidade de 11 μm . Uma imagem da filtragem realizada encontra-se representada na figura 7.6.

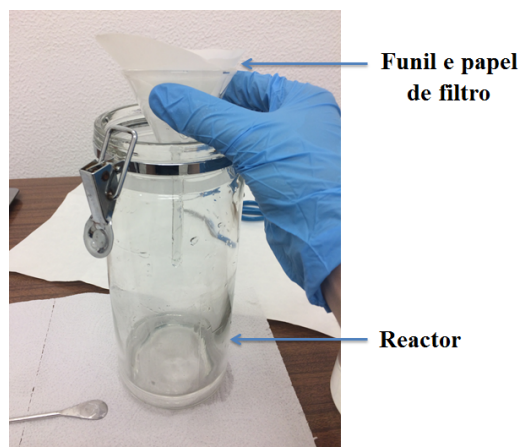


Figura 7.6: Imagem ilustrativa da filtragem da solução.

Após a filtração, procedeu-se ao sobreaquecimento da solução no banho termostático a 80 °C durante 24 h. Algumas horas antes de se iniciar o crescimento do cristal escolheu-se uma semente de cristal de entre as seleccionadas anteriormente e fixou-se a semente com silicone no centro do disco inferior da plataforma de aço inoxidável. A semente escolhida tinha dimensões 2x2x4 mm³. Uma imagem da plataforma com a semente encontra-se representada na figura 7.7.

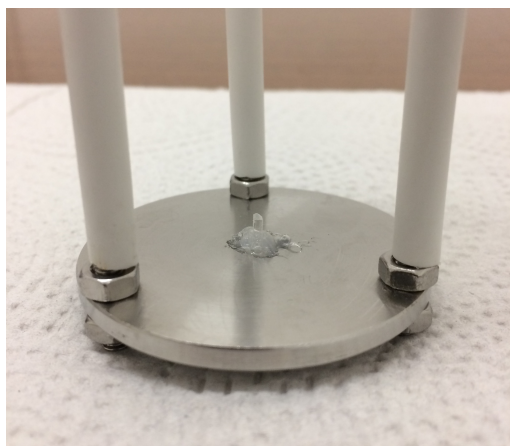


Figura 7.7: Imagem da semente colada no disco inferior da plataforma.

Deixou-se secar o silicone e após o sobreaquecimento arrefeceu-se a solução até à temperatura inicial de saturação de 45 °C. Colocou-se a plataforma com a semente dentro do reactor com a solução, com o disco de baixo a uma altura correspondente a metade do volume de solução, e iniciou-se o crescimento para um intervalo de temperaturas entre 45 °C e 36 °C, com uma taxa de redução de temperatura de 0,1 °C/h e com uma velocidade de rotação da plataforma de 180 rpm. O processo de crescimento durou 90 horas.

No final obteve-se um cristal com dimensões 5x5x15 mm³, representado na figura 7.8.



Figura 7.8: Imagem do cristal de KDP obtido no disco inferior da plataforma.

O cristal obtido é transparente e tem a forma esperada apresentando poucos ou nenhuns defeitos visíveis a olho nu, à excepção junto da semente de cristal utilizada para o seu crescimento que ficou no interior da parte de baixo do cristal formado.

Após o crescimento, procedeu-se à remoção da face piramidal do cristal, com recurso a uma lixa seca fina de granulação entre 300 e 600, e ao seu polimento, com recurso a uma lixa seca muito fina de granulação superior a 600, de forma a obter-se um cristal com uma forma prismática. Não foram utilizadas lixas de água dado que o cristal é higroscópico. A figura 7.9 mostra o cristal após o polimento com a lixa.

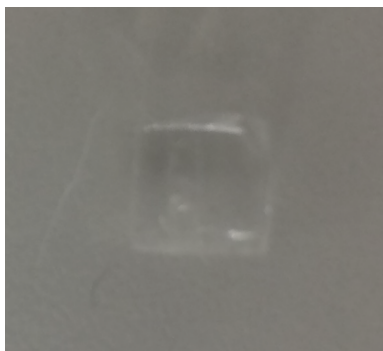


Figura 7.9: Imagem do cristal de KDP polido.

Para outros ensaios de crescimento do cristal realizados com taxas de arrefecimento superiores a $0,1 \text{ }^\circ\text{C/h}$, verificou-se um menor tamanho dos cristais de KDP obtidos comparativamente com o cristal representado na figura 7.8, o que se pode dever à maior quantidade de soluto que precipita no intervalo de uma hora e que nucleia noutros locais do reactor, não sendo todo aproveitado para o crescimento do cristal.

VALIDAÇÃO DO SISTEMA DE CRISTALIZAÇÃO

8.1 Medição do Coeficiente Electroóptico do Cristal de KDP

A matriz de coeficientes electroópticos lineares para o cristal de KDP é a seguinte [13]:

$$r_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{52} & 0 \\ 0 & 0 & r_{63} \end{bmatrix} \text{ com } \begin{cases} i = 1, \dots, 6 \\ j = 1, 2, 3 \end{cases} \quad (8.1)$$

Os coeficientes r_{41} e r_{52} são iguais pelo que existem apenas dois coeficientes independentes, o r_{41} e o r_{63} . Neste trabalho procedeu-se à medição do coeficiente electroóptico r_{63} . Esta medição é feita aplicando-se o campo eléctrico nos planos 12 ou 21 com o eixo óptico no eixo 3, como está representado na figura 8.1 [13].

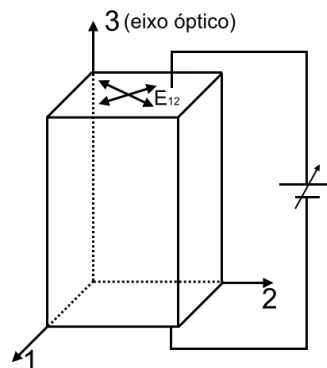


Figura 8.1: Ilustração da configuração para a medição do coeficiente electroóptico r_{63} num cristal de KDP. Adaptada de [13].

Para a medição do coeficiente electroóptico r_{63} do cristal de KDP, recorreu-se à montagem experimental representada no esquema da figura 8.2.

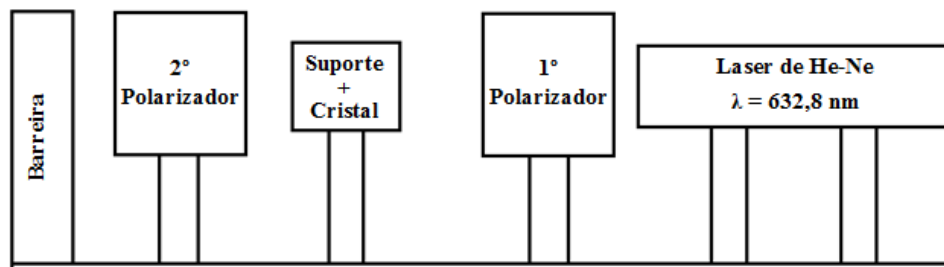


Figura 8.2: Esquema da montagem experimental utilizada para a medição do coeficiente electroóptico r_{63} do cristal de KDP.

O suporte onde está colocado o cristal é constituído por duas placas rectangulares de aço inoxidável às quais estão coladas duas placas de vidro revestidas por óxido de índio-estanho, que é um óxido transparente e condutor. A cada uma das placas de vidro foi fixado um fio de cobre com recurso a uma cola condutora de prata. O cristal encontra-se entre essas duas placas com o seu eixo óptico perpendicular à altura delas. Antes de se proceder à medição do coeficiente electroóptico, foi necessário o alinhamento do feixe laser com os restantes componentes da montagem experimental. A imagem da montagem experimental encontra-se representada na figura 8.3.



Figura 8.3: Imagem da montagem experimental utilizada para a medição do coeficiente electroóptico r_{63} do cristal de KDP.

Para se proceder ao alinhamento do eixo óptico do cristal com a direção de propagação do feixe foi feito incidir um cone de luz no cristal, observando-se um padrão de interferência entre polarizadores cruzados num ecrã, neste caso, na barreira. Para o caso do KDP, que é um cristal uniaxial, o alinhamento é aferido ajustando a posição do cristal

segundo as três dimensões x , y e z , relativamente ao cone de luz, por forma a se observar uma cruz de malta simétrica na barreira. Uma ilustração da incidência do cone de luz no cristal encontra-se representada na figura 8.4.

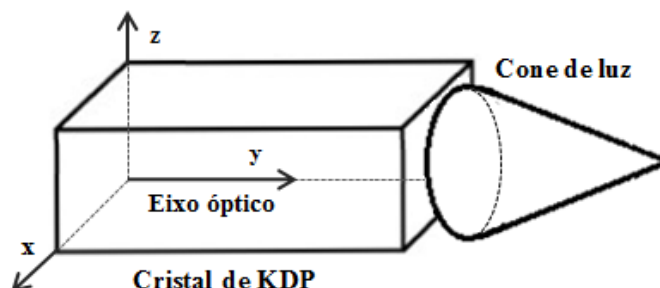


Figura 8.4: Ilustração da incidência do cone de luz no cristal de KDP.

O padrão obtido após o alinhamento encontra-se representado na imagem da figura 8.5.

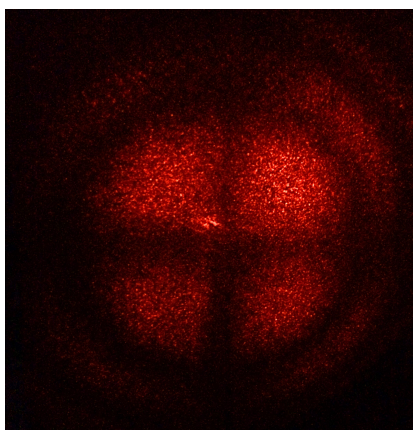


Figura 8.5: Imagem da cruz de malta observada após o alinhamento de todos os componentes.

Após feito o alinhamento foi aplicado um campo eléctrico no cristal, com recurso a uma fonte de alta tensão, por aplicação de uma diferença de potencial entre as duas placas condutoras, o que leva a uma mudança do índice de refração do cristal que se reflecte numa diferença na transmissão, por alteração da direcção de polarização da luz. A tensão aplicada foi sendo alterada até que a intensidade do feixe fosse máxima.

O valor de tensão obtido foi cerca de 8,60 kV, pelo que recorrendo à equação 5.7 e sabendo que $d = L = 0,50$ cm, $\lambda_0 = 632,8$ nm e $n = n_0 = 1,5074$, foi possível calcular o valor do coeficiente electroóptico r_{63} do cristal. Os valores dos coeficientes electroópticos padrão e obtido e os valores do desvio, da incerteza, $\delta(r_{63})$, e da incerteza relativa associadas estão representados na tabela 8.1. As equações utilizadas para o cálculo do desvio, de $\delta(r_{63})$ e da incerteza relativa encontram-se no apêndice D.

Sabendo que o valor padrão do coeficiente electroóptico r_{63} é de 10,6 pm/V para o comprimento de onda de 632,8 nm e o valor do coeficiente electroóptico obtido é de

Tabela 8.1: Valores dos coeficientes electroópticos padrão e obtido e do desvio, de $\delta(r_{63})$ e da incerteza relativa.

| Valor Padrão (pm/V) | Valor Obtido (pm/V) | Desvio (%) | $\delta(r_{63})$ (pm/V) | Incerteza Relativa (%) |
|------------------------|------------------------|---------------|----------------------------|---------------------------|
| 10,6 | 10,7 | 0,9 | 1,5 | 14,0 |

$(10,7 \pm 1,5)$ pm/V, é possível verificar que o valor padrão se encontra dentro do intervalo $[10,7 - 1,5, 10,7 + 1,5]$ pm/V = $[9,2, 12,2]$ pm/V, o que mostra que o valor obtido está em concordância com o valor padrão. A incerteza relativa obtida deve-se principalmente a erros sistemáticos causados pela imprecisão no valor da razão d/L , devido ao alinhamento imperfeito do cristal. Embora o valor da incerteza relativa seja de 14,0 %, o baixo desvio de 0,9 % do valor obtido em relação ao valor padrão e a concordância dos dois valores permitem provar o funcionamento do sistema de cristalização desenvolvido, no sentido em que este tem a capacidade de produzir cristais de KDP com boa qualidade óptica.

CONCLUSÃO

Foi desenvolvido um sistema de crescimento de cristais de KDP a partir de solução que utiliza um cristalizador do tipo *Holden*, que funciona através de um processo de redução de temperatura. O sistema é constituído por um reactor de vidro, uma plataforma rotativa de aço inoxidável e um banho termostaticado programável cuja temperatura é controlada a partir de um computador. A plataforma de aço inoxidável, que serve como suporte da semente de cristal escolhida para crescimento, está ligada a um motor que permite a rotação da semente dentro do reactor de vidro onde é colocada a solução de KDP e onde se dá o crescimento do cristal. Para controlo da taxa de redução de temperatura da solução, o reactor é colocado dentro do banho termostaticado programável. A programação foi feita em *Python* e envolveu a criação de uma interface gráfica para o utilizador.

A produção do cristal de KDP consistiu em duas fases. Na primeira fase foram produzidas sementes de cristal pelo processo de evaporação de solvente e na segunda fase foi feito o crescimento do cristal pelo processo de redução de temperatura, a partir de uma das sementes de cristal formadas. Tanto as sementes como o cristal obtido apresentam as formas previstas e regulares com transparência e poucos ou nenhuns defeitos visíveis a olho nu. De entre os vários ensaios realizados o maior cristal conseguido tem dimensões $5 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$, tendo sido obtido a partir de uma semente de cristal com dimensões $2 \times 2 \times 4 \text{ mm}^3$, o que superou as expectativas.

Para fazer a validação do sistema construído foi medido o coeficiente electroóptico r_{63} do cristal. O valor obtido foi de $(10,7 \pm 1,5) \text{ pm/V}$, que está muito próximo do valor padrão de $10,6 \text{ pm/V}$ com um desvio inferior a 5 %, o que demonstra o funcionamento do sistema de cristalização desenvolvido, no sentido em que este permite a produção de cristais de KDP com boa qualidade óptica.

De forma a dar continuidade ao projecto e otimizar ainda mais o processo de formação do cristal, podem ser aplicadas algumas melhorias ao sistema desenvolvido, como a

utilização de tubos de vidro a revestirem os varões roscados da plataforma de aço inoxidável, de forma a evitar ao máximo a criação de vórtices nos varões junto à superfície da solução, e a aplicação de aditivos orgânicos em solução, como o NTA e o EDTA, que se ligam quimicamente às impurezas e que permitem a diminuição do seu efeito no crescimento dos cristais.

Acredita-se que o desenvolvimento e implementação das melhorias referidas permitirão uma otimização do sistema construído, possibilitando a obtenção de cristais de KDP com dimensões maiores.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad e M. Dudley. “Crystal Growth Techniques and Characterization: An Overview”. Em: *Springer Handbook of Crystal Growth*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 3–16. DOI: 10.1007/978-3-540-74761-1_1. URL: http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-74761-1_1.
- [2] S.-L. Wang, X. Sun e X.-T. Tao. “Growth and Characterization of KDP and Its Analogs”. Em: *Springer Handbook of Crystal Growth*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 759–794. DOI: 10.1007/978-3-540-74761-1_22. URL: http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-74761-1_22.
- [3] J. Frejlich. *Photorefractive Materials*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007. ISBN: 9780470089064. DOI: 10.1002/0470089067. URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/0470089067>.
- [4] L. N.L. N. Rashkovich. *KDP-family single crystals*. A. Hilger, 1991, p. 202. ISBN: 9780750301053. URL: <https://www.crcpress.com/KDP---Family-Single-Crystals/Rashkovich/p/book/9780750301053>.
- [5] J. F. Nye. *Physical properties of crystals : their representation by tensors and matrices*. Clarendon Press, 1985, p. 329. ISBN: 9780198511656. URL: <https://global.oup.com/academic/product/physical-properties-of-crystals-9780198511656?cc=pt{\&}lang=en{\&}>.
- [6] B. Y. Frey. “Crescimento de Cristais de KH_2PO_4 por métodos a partir de solução aquosa”. Tese de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo, 1991.
- [7] G. Loiacono, J. Zola e G. Kostecy. “Growth of KH_2PO_4 crystals at constant temperature and supersaturation”. Em: *Journal of Crystal Growth* 62.3 (1983), pp. 545–556. ISSN: 0022-0248. DOI: 10.1016/0022-0248(83)90398-6. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024883903986>.
- [8] J. Cooper e M. Singleton. *Rapid growth of potassium dihydrogen phosphate crystals*. 1984. URL: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:17077195.

- [9] N. Zaitseva, J. De Yoreo, M. Dehaven, R. Vital, K. Montgomery, M Richardson e L. Atherton. "Rapid growth of large-scale (40–55 cm) KH_2PO_4 crystals". Em: *Journal of Crystal Growth* 180.2 (1997), pp. 255–262. ISSN: 0022-0248. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00223-6. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024897002236>.
- [10] N. Zaitseva e L. Carman. "Rapid growth of KDP-type crystals". Em: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 43.1 (2001), pp. 1–118. ISSN: 0960-8974. DOI: 10.1016/S0960-8974(01)00004-3. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960897401000043>.
- [11] N. Zaitseva, L. Rashkovich e S. Bogatyreva. "Stability of KH_2PO_4 and $\text{K}(\text{H,D})_2\text{PO}_4$ solutions at fast crystal growth rates". Em: *Journal of Crystal Growth* 148.3 (1995), pp. 276–282. ISSN: 0022-0248. DOI: 10.1016/0022-0248(94)00606-7. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024894006067>.
- [12] S. Zhu, S. Wang, J. Ding, G. Liu, D. Wang, L. Liu, W. Li, P. Huang, Q. Gu e X. Xu. "Rapid growth and optical studies of KDP crystals with organic additives". Em: *Journal of Crystal Growth* 402 (2014), pp. 48–52. ISSN: 0022-0248. DOI: 10.1016/J.JCRYSGRO.2014.04.034. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024814003352>.
- [13] G. M. Barreto. "Desenvolvimento de um Sistema para a Medição do Efeito Electroóptico". Tese de mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2015.
- [14] P. A. Ribeiro. "Caraterização Dielétrica e Electroóptica do Copolímero Acrílico Funcionalizado com o Cromóforo 4-[N-etil-N-(2-hidroxietyl)]amino-2'-cloro-4'-nitroazobenzeno". Tese de doutoramento. Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 1999.
- [15] L. Zhang, Y. Wu, Y. Liu e H. Li. "DFT study of single water molecule adsorption on the (100) and (101) surfaces of KH_2PO_4 ". Em: *RSC Advances* 7.42 (2017), pp. 26170–26178. ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/C7RA01454F. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA01454F>.
- [16] *File:KH₂PO₄ crystal structure.png - Wikimedia Commons*. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:KH2P04_crystal_structure.png (acedido em 07/01/2018).
- [17] *Potassium phosphate, monobasic | KH₂PO₄ - PubChem*. URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Potassium_dihydrogen_phosphate#section=2D-Structure (acedido em 07/01/2018).

- [18] S. A. de Vries, P. Goettkindt, S. L. Bennett, W. J. Huisman, M. J. Zwanenburg, D.-M. Smilgies, J. J. De Yoreo, W. J. P. van Enckevort, P. Bennema e E. Vlieg. "Surface Atomic Structure of KDP Crystals in Aqueous Solution: An Explanation of the Growth Shape". Em: *Physical Review Letters* 80.10 (1998), pp. 2229–2232. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.2229. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.2229>.
- [19] S. de Vries, P. Goettkindt, W. Huisman, M. Zwanenburg, R. Feidenhans'l, S. Bennett, D.-M. Smilgies, A. Stierle, J. De Yoreo, W. van Enckevort, P. Bennema e E. Vlieg. "X-ray diffraction studies of potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystal surfaces". Em: *Journal of Crystal Growth* 205.1-2 (1999), pp. 202–214. ISSN: 0022-0248. DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00249-3. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024899002493>.
- [20] B. Dam, P. Bennema e W. Van Enckevort. "The mechanism of tapering on KDP-type crystals". Em: *Journal of Crystal Growth* 74.1 (1986), pp. 118–128. ISSN: 0022-0248. DOI: 10.1016/0022-0248(86)90254-X. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002202488690254X>.
- [21] B. Dam e W. van Enckevort. "In situ observation of surface phenomena on {100} and {101} potassium dihydrogen phosphate crystals". Em: *Journal of Crystal Growth* 69.2-3 (1984), pp. 306–316. ISSN: 0022-0248. DOI: 10.1016/0022-0248(84)90337-3. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024884903373>.
- [22] D. Kaminski, N. Radenovic, M. A. Deij, W. J. P. van Enckevort e E. Vlieg. "pH-dependent liquid order at the solid-solution interface of KH_2PO_4 crystals". Em: *Physical Review B* 72.24 (2005), p. 245404. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.245404. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.245404>.
- [23] J. J. R. Júnior. "Crescimento e Cristalização Óptica de Cristais de L-Treonina e L-Lisina.HCl". Tese de mestrado. Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 1999.
- [24] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 2005, p. 680. ISBN: 9780471415268. URL: <https://www.wiley.com/en-us/Introduction+to+Solid+State+Physics%20C+8th+Edition-p-9780471415268>.
- [25] D. R. Lovett. *Tensor properties of crystals*. Institute of Physics Pub, 1999, p. 166. ISBN: 9780750306263.
- [26] T. G. Petrov, E. B. Treivus e A. P. Kasatkin. *Growing crystals from solution*. Consultants Bureau, 1971. ISBN: 0306108240.
- [27] A. Sauter, F. Roosen-Runge, F. Zhang, G. Lotze, A. Feoktystov, R. M. J. Jacobs e F. Schreiber. "On the question of two-step nucleation in protein crystallization". Em: *Faraday Discussions* 179.0 (2015), pp. 41–58. ISSN: 1359-6640. DOI: 10.1039/C4FD00225C. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4FD00225C>.

- [28] *The Theory and Practice of Pharmaceutical Technology* | Digital Textbook Library. URL: https://www.tankonyvtar.hu/en/tartalom/tamop412A/2011-0016_01_the_theory_and_practise_of_pharmaceutical_technology/ch16.html (acedido em 17/01/2018).
- [29] *Crystallization*. URL: <https://www.ethz.ch/content/dam/ethz/special-interest/mavt/process-engineering/separation-processes-laboratory-dam/documents/practicainprocessengineering2/crystallization.pdf> (acedido em 17/01/2018).
- [30] R. P. Sear. “Nucleation: theory and applications to protein solutions and colloidal suspensions”. Em: *Journal of Physics: Condensed Matter* 19.3 (2007), p. 033101. ISSN: 0953-8984. DOI: 10.1088/0953-8984/19/3/033101. URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/19/i=3/a=033101?key=crossref.dc58db57e07ad4dd93b0f4ba3408cdec>.
- [31] *ramé-hart Glossary*. URL: <http://www.ramehart.com/glossary.htm> (acedido em 27/07/2018).
- [32] V. K. Dixit, B. V. Rodrigues e H. L. Bhat. “Experimental setup for rapid crystallization using favoured chemical potential and hydrodynamic conditions”. Em: *Bulletin of Materials Science* 24.5 (2001), pp. 455–459. ISSN: 02504707. DOI: 10.1007/BF02706715.
- [33] T. Sasaki e A. Yokotani. “Growth of large KDP crystals for laser fusion experiments”. Em: *Journal of Crystal Growth* 99.1-4 (1990), pp. 820–826. ISSN: 0022-0248. DOI: 10.1016/S0022-0248(08)80033-4. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024808800334>.
- [34] *Crystal Growth from Solution*. URL: http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/27867/8/08_chapter%202.pdf (acedido em 18/01/2018).
- [35] “Electro-Optics”. Em: *Fundamentals of Photonics*. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc., pp. 696–736. DOI: 10.1002/0471213748.ch18. URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/0471213748.ch18>.



A.1 Tabela dos valores medidos de tensão aplicada e de velocidade de rotação do motor

Tabela A.1: Valores medidos de tensão aplicada e de velocidade de rotação do motor.

| Velocidade de rotação (rpm) | Tensão aplicada (V) |
|-----------------------------|---------------------|
| 5 | 0,38 |
| 10 | 0,61 |
| 30 | 1,60 |
| 40 | 2,20 |
| 60 | 3,00 |
| 80 | 4,10 |
| 100 | 5,20 |
| 120 | 6,20 |
| 150 | 7,50 |
| 170 | 8,60 |
| 200 | 10,40 |

A.2 Tabela dos valores medidos de temperatura e de tempo

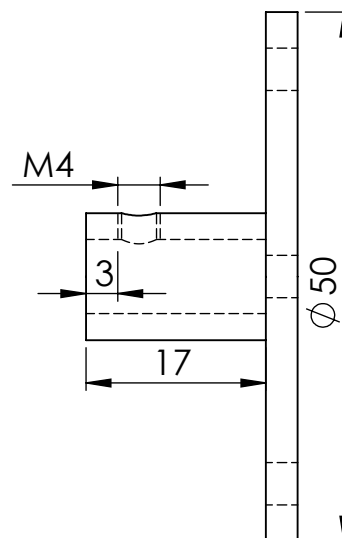
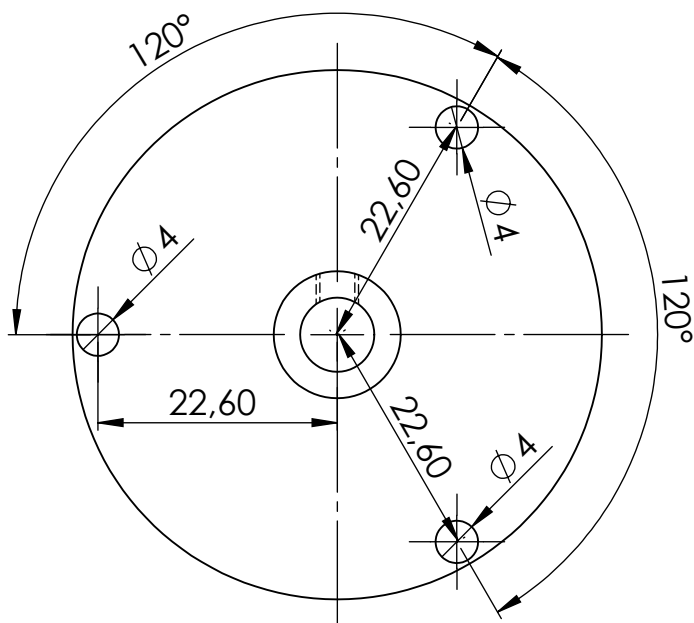
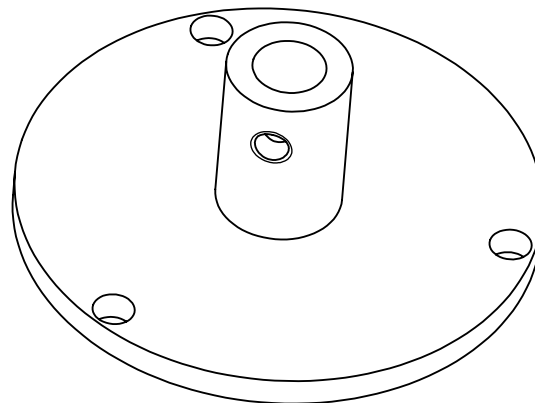
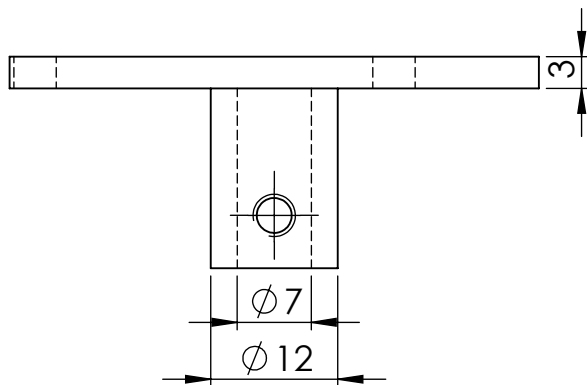
Tabela A.2: Valores medidos de temperatura e de tempo.

| Tempo (min) | Temperatura (°C) | Tempo (min) | Temperatura (°C) |
|-------------|------------------|-------------|------------------|
| 0 | 45,0 | 75 | 39,5 |
| 5 | 44,6 | 80 | 39,2 |
| 10 | 44,2 | 85 | 38,9 |
| 15 | 43,8 | 90 | 38,6 |
| 20 | 43,4 | 95 | 38,3 |
| 25 | 43,0 | 100 | 38,0 |
| 30 | 42,6 | 105 | 37,7 |
| 35 | 42,2 | 110 | 37,4 |
| 40 | 41,9 | 115 | 37,2 |
| 45 | 41,5 | 120 | 36,9 |
| 50 | 41,1 | 125 | 36,6 |
| 55 | 40,8 | 130 | 36,4 |
| 60 | 40,4 | 135 | 36,1 |
| 65 | 40,1 | 140 | 35,9 |
| 70 | 39,8 | | |

APÊNDICE



DESENHOS TÉCNICOS



SE NÃO ESPECIFICADO AS
DIMENSÕES SÃO EM MILÍMETROS

| | NOME | DATA |
|-------------|-------------------|----------|
| Desenho | Francisco Canhoto | 05/02/18 |
| Verificação | Paulo Ribeiro | 07/02/18 |

MATERIAL:

Aço Inoxidável

Grupo de Sistemas Moleculares
Funcionais do CEFITEC FCT-UNL

TÍTULO:

Disco Superior

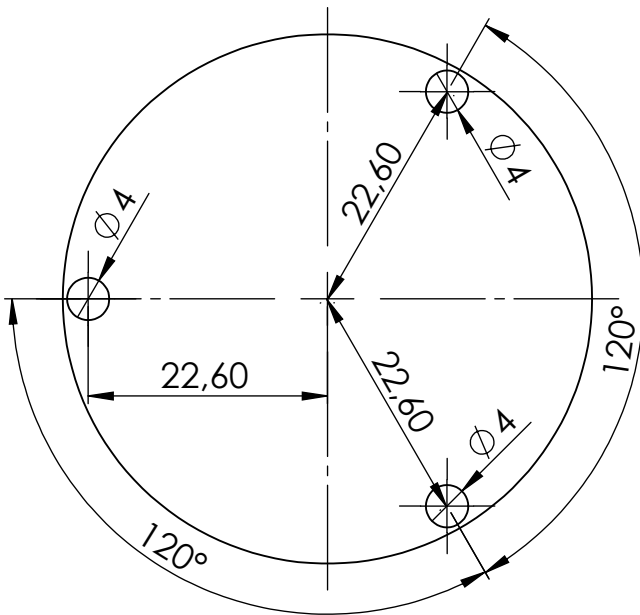
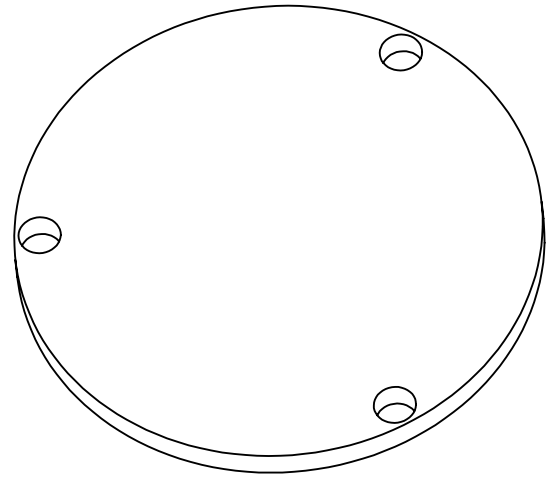
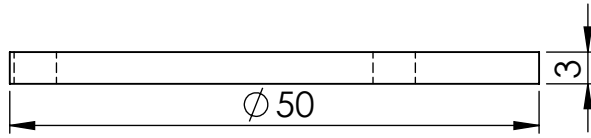
DESENHO Nº:

1

A4

ESCALA: 1.4:1

Tolerância: ± 0.1



SE NÃO ESPECIFICADO AS
DIMENSÕES SÃO EM MILÍMETROS

Grupo de Sistemas Moleculares
Funcionais do CEFITEC FCT-UNL

| | NOME | DATA |
|-------------|-------------------|----------|
| Desenho | Francisco Canhoto | 05/02/18 |
| Verificação | Paulo Ribeiro | 07/02/18 |

TÍTULO:

Disco Inferior

MATERIAL:

Aço Inoxidável

DESENHO N°:

2

A4

ESCALA: 1.4:1

Tolerância: ± 0.1

A P Ê N D I C E



CÓDIGO DA PROGRAMAÇÃO

```

import matplotlib
matplotlib.use('TkAgg')
import matplotlib.pyplot as plt
import serial
from decimal import Decimal
from matplotlib.backends.backend_tkagg import FigureCanvasTkAgg
from matplotlib.figure import Figure
from tkinter import END, Tk, Label, Entry, Text, WORD
import tkinter.ttk as ttk

ser = 0

def init_serial():

    global ser
    ser = serial.Serial()
    ser.baudrate = 9600
    ser.stopbits = serial.STOPBITS_ONE
    ser.bytesize = serial.SEVENBITS
    ser.port = "COM8"
    ser.timeout = 10
    ser.open()

init_serial()

plt.ioff()

f = Figure(figsize = (7,4), dpi = 80)
a = f.add_subplot(111)

tempos = []
temperaturas = []

suspensao = 100
espera = 0

def confirmar_parametros():
    global temp_inicial
    global temp_final
    global diminuicao_temperatura
    global intervalo_tempo_min
    global tempos
    global temperaturas
    global temp_primeira
    global count
    global count2
    global stop
    temp_inicial = round(Decimal(texto_temp_inicial.get()), 1)
    temp_primeira = round(Decimal(texto_temp_inicial.get()), 1)
    temp_final = round(Decimal(texto_temp_final.get()), 1)
    diminuicao_temperatura = round(Decimal(texto_diminuicao_temperatura.get()),
    1)
    intervalo_tempo_min = int(texto_intervalo_tempo_min.get())
    tempos = [0]
    temperaturas = [temp_inicial]
    count = 0
    count2 = 0
    stop = 0
    output.delete(0,0, END)
    output.insert(END, "Parâmetros confirmados!")

```

```

def aquecimento():
    global temp_inicial
    global suspensao
    global count
    global tempo_espera
    global stop
    if count == 0:
        output.delete(0.0, END)
        temp_digitos_inicial = list(str(temp_inicial).replace(".", ""))
        lista_elementos_inicial = ["#", "0", "1", "5", "V", "T", " ", "+", "0",
                                   temp_digitos_inicial[0],
                                   temp_digitos_inicial[1],
                                   temp_digitos_inicial[2],
                                   temp_digitos_inicial[3]]

        soma_inicial = 0
        for i in lista_elementos_inicial:
            soma_inicial += ord(i)
        resultado_inicial = list(str(hex(soma_inicial).split('x')[-1]))
        LRC_inicial = 255 - int(str(resultado_inicial[-2]) +
                               str(resultado_inicial[-1]), 16) + 1
        string_envio_inicial = ("#01SVT +0" + temp_digitos_inicial[0] +
                                temp_digitos_inicial[1] +
                                temp_digitos_inicial[2] +
                                temp_digitos_inicial[3] +
                                str(hex(LRC_inicial).split('x')[-1] + "\r\n"))
        string_envio_inicial_bytes = str.encode(string_envio_inicial.upper())
        ser.write(string_envio_inicial_bytes)
        window.update()
        tempo_espera = window.after(suspensao, aquecimento1)

    if stop == 0:
        lista_elementos_atual = ["#", "0", "1", "P", "V", "T", "?"]
        soma_atual = 0
        for i in lista_elementos_atual:
            soma_atual += ord(i)
        resultado_atual = list(str(hex(soma_atual).split('x')[-1]))
        LRC_atual = (255 - int(str(resultado_atual[-2]) +
                               str(resultado_atual[-1]), 16) + 1)
        string_envio_atual = ("#01PVT?" +
                               str(hex(LRC_atual).split('x')[-1] + "\r\n"))
        string_envio_atual_bytes = str.encode(string_envio_atual)
        ser.write(string_envio_atual_bytes)
        window.update()
        tempo_espera = window.after(suspensao, aquecimento3)

def aquecimento1():
    global tempo_espera
    global suspensao
    ser.readline()
    output.insert(END, "Começou o aquecimento!")
    window.update()
    lista_elementos_RUN = ["#", "0", "1", "R", "U", "N"]
    soma_RUN = 0
    for i in lista_elementos_RUN:
        soma_RUN += ord(i)
    resultado_RUN = list(str(hex(soma_RUN).split('x')[-1]))
    LRC_RUN = (255 - int(str(resultado_RUN[-2]) + str(resultado_RUN[-1]), 16)
              + 1)
    string_envio_RUN = "#01RUN" + str(hex(LRC_RUN).split('x')[-1] + "\r\n")

```

```

string_envio_RUN_bytes = str.encode(string_envio_RUN)
ser.write(string_envio_RUN_bytes)
window.update()
tempo_espera = window.after(suspensao, aquecimento2)

def aquecimento2():
    global tempo_espera
    global count
    ser.readline()
    count = 1
    window.update()
    tempo_espera = window.after(suspensao, aquecimento)

def aquecimento3():
    global temp_inicial
    global stop
    resposta = str(bytes.decode(ser.readline()))
    lista_resposta = list(resposta)
    if len(lista_resposta) != 0:
        for i in range(0, 4):
            lista_resposta.remove(lista_resposta[0])
        for i in range(0, 4):
            lista_resposta.pop()
        lista_resposta[lista_resposta.index(",")] = "."
        temp_atual = float("".join(lista_resposta))
        output.delete(0.0, END)
        output.insert(END, str(temp_atual) + "°C")
        window.update()
    if temp_atual >= float(temp_inicial):
        stop = 1

    tempo_espera = window.after(60000, aquecimento)

    if stop == 1 and tempo_espera:
        output.delete(0.0, END)
        output.insert(END, "Acabou o aquecimento!")
        window.update()
        window.after_cancel(tempo_espera)
        tempo_espera = None

def crescimento():
    global tempo_espera
    global espera
    global temp_inicial
    global temp_final
    global diminuicao_temperatura
    global intervalo_tempo_min
    global tempos
    global temperaturas
    global suspensao
    global count2
    global temp_primeira
    if temp_primeira == temp_inicial:
        espera = 0
        output.delete(0.0, END)
        output.insert(END, "Começou o crescimento!")
        window.update()
        tempo_espera = window.after(suspensao, crescimento1)
    else:
        tempo_espera = window.after(suspensao, crescimento2)

```

```

def crescimento1():
    global suspensao
    global tempo_espera
    lista_elementos_RUN = ["#", "0", "1", "R", "U", "N"]
    soma_RUN = 0
    for i in lista_elementos_RUN:
        soma_RUN += ord(i)
    resultado_RUN = list(str(hex(soma_RUN).split('x')[-1]))
    LRC_RUN = (255 - int(str(resultado_RUN[-2]) +
                        str(resultado_RUN[-1]), 16) + 1)
    string_envio_RUN = "#01RUN" + str(hex(LRC_RUN).split('x')[-1] + "\r\n")
    string_envio_RUN_bytes = str.encode(string_envio_RUN)
    ser.write(string_envio_RUN_bytes)
    window.update()
    tempo_espera = window.after(suspensao, crescimento2)

def crescimento2():
    global temp_inicial
    global temp_final
    global tempo_espera
    global suspensao
    global count2
    global temp_digitos_inicial
    ser.readline()
    if temp_inicial > temp_final:
        temp_inicial = round(Decimal(temp_inicial - diminuicao_temperatura), 1)
        temp_digitos_inicial = list(str(temp_inicial).replace(".", ","))
        lista_elementos_inicial = ["#", "0", "1", "S", "V", "T", " ", "+", "0",
                                   temp_digitos_inicial[0],
                                   temp_digitos_inicial[1],
                                   temp_digitos_inicial[2],
                                   temp_digitos_inicial[3]]

        soma_inicial = 0
        for i in lista_elementos_inicial:
            soma_inicial += ord(i)
        resultado_inicial = list(str(hex(soma_inicial).split('x')[-1]))
        LRC_inicial = (255 - int(str(resultado_inicial[-2]) +
                                str(resultado_inicial[-1]), 16) + 1)
        string_envio_inicial = ("#01SVT +0" + temp_digitos_inicial[0] +
                                temp_digitos_inicial[1] +
                                temp_digitos_inicial[2] +
                                temp_digitos_inicial[3] +
                                str(hex(LRC_inicial).split('x')[-1] + "\r\n"))
        string_envio_inicial_bytes = str.encode(string_envio_inicial.upper())
        ser.write(string_envio_inicial_bytes)
        window.update()
        tempo_espera = window.after(suspensao, crescimento3)

    if temp_inicial <= temp_final and tempo_espera:
        count2 += 1
        if count2 == 2:
            window.update()
            output.delete(0.0, END)
            output.insert(END, "Acabou o crescimento!")
            window.update()
            window.after_cancel(tempo_espera)
            tempo_espera = None

def crescimento3():

```

```

global tempo_espera
global suspensao
ser.readline()
lista_elementos_atual = ["#", "0", "1", "S", "V", "T", "?"]
soma_atual = 0
for i in lista_elementos_atual:
    soma_atual += ord(i)
resultado_atual = list(str(hex(soma_atual).split('x'))[-1]))
LRC_atual = (255 - int(str(resultado_atual[-2]) +
                    str(resultado_atual[-1]), 16) + 1)
string_envio_atual = ("#01SVT?" +
                    str(hex(LRC_atual).split('x'))[-1] + "\r\n"))
string_envio_atual_bytes = str.encode(string_envio_atual)
ser.write(string_envio_atual_bytes)
window.update()
tempo_espera = window.after(suspensao, crescimento4)

def crescimento4():
    global espera
    global temp_inicial
    global tempo_espera
    global temp_digitos_inicial
    resposta = str(bytes.decode(ser.readline()))
    lista_resposta = list(resposta)
    if len(lista_resposta) != 0:
        for i in range(0, 4):
            lista_resposta.remove(lista_resposta[0])
        for i in range(0, 4):
            lista_resposta.pop()
        lista_resposta[lista_resposta.index(",")] = "."
        temp_atual = float("".join(lista_resposta))
        window.update()
    if len(lista_resposta) == 0:
        temp_atual = float(temp_inicial + 1)
    if temp_atual == float(temp_inicial):
        espera += intervalo_tempo_min
        temperaturas.append(temp_inicial)
        tempos.append(espera)
        output.delete(0, END)
        output.insert(END, str(temp_inicial) + "°C")
        window.update()
        a.clear()
        a.plot(tempos, temperaturas, "o", markersize = 2)
        a.set_ylabel("Temperatura (°C)", fontsize = 10)
        a.set_xlabel("Tempo (min)", fontsize = 10)
        canvas.draw()
        tempo_espera = window.after(intervalo_tempo_min*60*1000,
                                    crescimento)
    if temp_atual != float(temp_inicial):
        temp_inicial = round(Decimal(temp_inicial + diminuicao_temperatura)
                            , 1)
        tempo_espera = window.after(suspensao, crescimento)

def STOP():
    global tempo_espera
    global suspensao

    if tempo_espera:
        window.after_cancel(tempo_espera)
        tempo_espera = None

```

```

window.update()
output.delete(0,0, END)
output.insert(END, "Stop!")
window.update()

def GUARDAR():
    global tempos
    global temperaturas
    fig = plt.figure()
    plt.plot(tempos, temperaturas, "o", markersize = 2)
    plt.xlabel("Tempo(min)")
    plt.ylabel("Temperatura(°C)")
    plt.savefig("Gráfico3.png")
    plt.close(fig)
    ficheiro = open("Valores do gráfico3.txt", "w")
    ficheiro.write("Tempo Temperatura\n")
    for index in range(len(tempos)):
        ficheiro.write(str(tempos[index]) + " " +
                       str(temperaturas[index]) + "\n")
    ficheiro.close()

def EXIT():
    global tempo_espera
    lista_elementos_STOP = ["#", "0", "1", "S", "T", "O", "P"]
    soma_STOP = 0
    for i in lista_elementos_STOP:
        soma_STOP += ord(i)
    resultado_STOP = list(str(hex(soma_STOP).split('x')[-1]))
    LRC_STOP = (255 - int(str(resultado_STOP[-2])+str(resultado_STOP[-1]), 16)
               + 1)
    string_envio_STOP = "#01STOP" + str(hex(LRC_STOP).split('x')[-1]) + "\r\n"
    string_envio_STOP_bytes = str.encode(string_envio_STOP)
    print(string_envio_STOP_bytes)
    window.update()
    tempo_espera = window.after(suspensao, EXIT1)

def EXIT1():
    ser.readline()
    window.destroy()

window = Tk()
window.title("Interface do Sistema de Cristalização")

label1 = Label(window, text = "Temperatura inicial (°C)", bg = "black",
               fg = "white", font = "Times 11 bold")
label1.grid(row = 0, column = 0, sticky = "nsew")
texto_temp_inicial = Entry(window, width = 20, bg = "white")
texto_temp_inicial.grid(row = 1, column = 0, sticky = "nsew")
label2 = Label(window, text = "Temperatura final (°C)", bg = "black",
               fg = "white", font = "Times 11 bold")
label2.grid(row = 2, column = 0, sticky = "nsew")
texto_temp_final = Entry(window, width = 20, bg = "white")
texto_temp_final.grid(row = 3, column = 0, sticky = "nsew")
label3 = Label(window, text = "Redução de temperatura (°C)", bg = "black",
               fg = "white", font = "Times 11 bold")
label3.grid(row = 4, column = 0, sticky = "nsew")
texto_diminuicao_temperatura = Entry(window, width = 20, bg = "white")
texto_diminuicao_temperatura.grid(row = 5, column = 0, sticky = "nsew")
label4 = Label(window, text = "Intervalo de tempo (min)", bg = "black",

```

```

        fg = "white", font = "Times 11 bold")
label4.grid(row = 6, column = 0, sticky = "nsew")
texto_intervalo_tempo_min = Entry(window, width = 20, bg = "white")
texto_intervalo_tempo_min.grid(row = 7, column = 0, sticky = "nsew")

botao6 = ttk.Button(window, text = "Confirmar Parâmetros", width = 20,
                    command = confirmar_parametros)
botao6.grid(row = 8, column = 0, sticky = "nsew")
botao1 = ttk.Button(window, text = "Começar o Aquecimento", width = 25,
                    command = aquecimento)
botao1.grid(row = 6, column = 1, sticky = "nsew")
botao2 = ttk.Button(window, text = "Começar o Crescimento", width = 25,
                    command = crescimento)
botao2.grid(row = 7, column = 1, sticky = "nsew")
botao3 = ttk.Button(window, text = "Stop", width = 20, command = STOP)
botao3.grid(row = 7, column = 2, sticky = "nsew")
botao4 = ttk.Button(window, text = "Guardar", width = 10, command = GUARDAR)
botao4.grid(row = 6, column = 2, sticky = "nsew")
botao5 = ttk.Button(window, text = "Sair", width = 10, command = EXIT)
botao5.grid(row = 8, column = 2, sticky = "nsew")

output = Text(window, width = 15, height = 2, wrap = WORD, bg = "white")
output.grid(row = 8, column = 1, sticky = "nsew")

canvas = FigureCanvasTkAgg(f, master = window)
canvas.get_tk_widget().grid(row = 0, rowspan = 9, column = 3, sticky = "nsew")
canvas.show()

a.set_ylabel("Temperatura (°C)", fontsize = 10)
a.set_xlabel("Tempo (min)", fontsize = 10)

w = window.winfo_width()
h = window.winfo_height()

ws = window.winfo_screenwidth()
hs = window.winfo_screenheight()

x = (ws/2) - (w/2)
y = (hs/2) - (h/2)

window.geometry('%dx%d+%d+%d' % (w, h, x, y))

a.clear()
a.plot(tempos, temperaturas, "o", markersize = 2)
a.set_ylabel("Temperatura (°C)", fontsize = 10)
a.set_xlabel("Tempo (min)", fontsize = 10)

canvas.draw()
window.mainloop()

```



EQUAÇÕES

D.1 Equação do Cálculo do Desvio

$$\text{Desvio (\%)} = \left| \frac{\text{Valor padrão} - \text{Valor obtido}}{\text{Valor padrão}} \right| \times 100 \quad (\text{D.1})$$

D.2 Equação do Cálculo de $\delta(r_{63})$

Pela lei da propagação das incertezas e usando a equação 5.7 tem-se:

$$\delta^2(r_{63}) = \left(\frac{\partial r_{63}}{\partial d} \right)^2 \times \delta^2(d) + \left(\frac{\partial r_{63}}{\partial L} \right)^2 \times \delta^2(L) + \left(\frac{\partial r_{63}}{\partial V_\pi} \right)^2 \times \delta^2(V_\pi) \quad (\text{D.2})$$

Resolvendo a equação, obtém-se:

$$\delta(r_{63}) = \sqrt{\left(\frac{1}{L} \frac{\lambda_0}{2n^3 V_\pi} \right)^2 \times \delta^2(d) + \left(\frac{-1}{L^2} \frac{d\lambda_0}{2n^3 V_\pi} \right)^2 \times \delta^2(L) + \left(\frac{-1}{V_\pi^2} \frac{d\lambda_0}{2Ln^3} \right)^2 \times \delta^2(V_\pi)} \quad (\text{D.3})$$

em que $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm} = 6,328 \times 10^{-5} \text{ cm}$ é o comprimento de onda do laser utilizado, $n = 1,5074$ é o índice de refração ordinário do cristal, $d = 0,50 \text{ cm}$ é a espessura do cristal, $L = 0,50 \text{ cm}$ é o comprimento do cristal, $V_\pi = 8,60 \text{ kV}$ é a tensão aplicada, $\delta(d) = 0,05 \text{ cm}$ é a incerteza de d , $\delta(L) = 0,05 \text{ cm}$ é a incerteza de L , $\delta(V_\pi) = 0,01 \text{ kV}$ é a incerteza de V_π e $\delta(r_{63}) = 1,5 \times 10^{-7} \text{ cm/kV} = 1,5 \text{ pm/V}$ é a incerteza associada ao valor do coeficiente electroóptico r_{63} obtido.

D.3 Equação do Cálculo da Incerteza Relativa

$$\text{Incerteza Relativa (\%)} = \left| \frac{\delta(r_{63})}{\text{Valor obtido}} \right| \times 100 \quad (\text{D.4})$$

em que $\delta(r_{63})$ é a incerteza associada ao valor do coeficiente electroóptico r_{63} obtido.

A N E X O



ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO SAL DE KDP



Specification

1.04873.1000 Potassium dihydrogen phosphate for analysis EMSURE® ISO

| | Spec. Values | |
|---|--------------|---|
| Assay (alkalimetric, calculated on dried substance) | 99.5 - 100.5 | % |
| Assay (alkalimetric; dried substance) | ≥ 99.5 | % |
| pH-value (5 %; water) | 4.2 - 4.5 | |
| Chloride (Cl) | ≤ 0.0005 | % |
| Sulfate (SO ₄) | ≤ 0.003 | % |
| Total nitrogen (N) | ≤ 0.001 | % |
| Heavy metals (as Pb) | ≤ 0.0010 | % |
| As (Arsenic) | ≤ 0.0002 | % |
| Cu (Copper) | ≤ 0.0003 | % |
| Fe (Iron) | ≤ 0.0010 | % |
| Na (Sodium) | ≤ 0.02 | % |
| Pb (Lead) | ≤ 0.001 | % |
| Reducing substances | passes test | |
| Loss on drying (110 °C) | ≤ 0.2 | % |
| Loss on drying (130 °C) | ≤ 0.2 | % |

Corresponds to ISO

Claudia Wiegand
Responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature.