Criogenia e Condutividade

Geraldo A. Luzes Ferreira
Gerson de Souza Mól
Roberto Ribeiro da Silva

A seção "Atualidades em química" procura apresentar assuntos que mostrem como a química é uma ciência viva, seja com relação a novas descobertas, seja no que diz respeito à sempre necessária redefinição de conceitos. Este artigo explica as relações entre a criogenia e a supercondutividade dos materiais.

▶ criogenia, supercondutividade, materiais cerâmicos ◀

A liquefação do ar atmosférico e a separação de seus componentes por destilação fracionada propiciou, no início deste século, a origem de uma nova tecnologia denominada criogenia (geração de frio). Essa área abarca a produção e utilização do frio muito intenso, na faixa de temperatura de 100 graus Celsius abaixo de zero. Na Tabela 1 temos uma relação dos gases criogênicos mais comumente utilizados.

Todos os gases da Tabela 1 podem ser obtidos a partir do ar atmosférico, mas por razões econômicas o hélio é obtido em jazidas de gás natural e o gás carbônico, pela queima de gás natural ou nos processos de fermentação. Os gases criogênicos mais usados são o nitrogênio e o gás carbônico, vendidos comercialmente a preços módicos. O nitrogênio é usado rotineiramente em conservação de tecidos, embriões, esperma, óvulos etc., e o gás carbônico, em carrocinhas de sorvetes, na conservação de alimentos em acampamentos etc., com o nome comercial de gelo-seco.

O fenômeno da supercondutividade

Na virada do século, o cientista holandês Heike Kamerlingh Onnes conseguiu liquefazer o hélio. Em 1911, ao submeter o mercúrio à temperatura do hélio líquido, observou que sua resistência à passagem da corrente elétrica era nula. Onnes deu a esse fenômeno o nome de supercondutividade e, por esta descoberta, recebeu o Prêmio Nobel de Física de 1913. Descobriu também que a supercondutividade pode ser interrompida pelo aquecimento acima de determinada temperatura, pela passagem de uma corrente elétrica e pela aplicação de um campo magnético, e deu a denominação de críticos a esses parâmetros (corrente crítica, temperatura crítica e campo magnético crítico).

H.K. Onnes descobriu que a supercondutividade pode ser interrompida pelo aquecimento acima de determinada temperatura, pela passagem de uma corrente elétrica e pela aplicação de um campo magnético, o que denominou de 'parâmetros críticos'

Desde que a supercondutividade foi descoberta, milhares de cientistas e técnicos de órgãos privados e governamentais de todo o planeta têm feito um esforço incomum para superar os parâmetros críticos dos supercondutores. Até os dias de hoje, o estudo da supercondutividade propiciou a outorga de três prêmios Nobel.

Teoria da supercondutividade nos metais

A teoria da supercondutividade mais aceita para metais e ligas metálicas é chamada de BCS em homenagem a seus formuladores: J. Barden, L.N. Cooper e T.R. Schrieffer (ganhadores do Prêmio Nobel de Física de 1972). A teoria BCS diferencia as propriedades dos elétrons nos metais nos estados normal e de supercondutividade. Vamos supor uma rede cristalina metálica na qual em cada ponto de encontro da malha temos um núcleo do metal sem seus elétrons de valência (*kernel*), e portanto com carga positiva. Nessa rede, em con-

NOME	TEMPERATURA DE EBULIÇÃO °C	K
Hélio	-268,936	4,216
Neônio	-246,05	27,10
Nitrogênio	-195,8	77,4
Argônio	-185,86	87,29
Oxigênio	-182,962	90,188
Criptônio	-152,30	120,85
Xenônio	-107,0	166,1
Dióxido de Carbono - Sólido (sublima)	-78,5	194,6
Líquido (a 527 kPa)	-56,6	216,6

Tabela 1: Gases criogênicos e respectivas temperaturas de ebulição.

dições não críticas, os elétrons deslocam-se individualmente em uma direção, podendo chocar-se com impurezas, defeitos da rede cristalina ou mesmo com os núcleos, mudando assim a direção de seu fluxo e acarretando por conseqüência uma perda de corrente elétrica. Chamamos a isso aumento de resistência do condutor. Lembremos ainda que fatores externos como a temperatura também podem acarretar aumento da resistência à passagem da corrente elétrica.

A condução da corrente elétrica em metais em condições normais obedece ao princípio de exclusão de Pauli (dois elétrons não podem ocupar estados idênticos), enquanto no estado de supercondutividade os elétrons formam pares (chamados pares de Cooper), desobedecendo, portanto, tal princípio. Ao passar pela rede cristalina, um elétron desloca os íons de sua posição original e forma uma trilha (Fig. 1a). Nesse momento, devido à grande densidade de carga gerada pela maior proximidade dos íons deslocados, um outro elétron é atraído e entra na trilha do primeiro elétron, passando os dois a caminhar juntos, pois nesse ponto o efeito do segundo elétron sobre o primeiro passa a ser igual ao do primeiro sobre o segundo (Fig. 1b). Usando uma imagem pictórica de uma estrada pavimentada sem atrito, um veículo em alta velocidade puxa um segundo veículo pelo vácuo e o segundo veículo empurra o primeiro pela pressão de seu deslocamento de ar.

A condução da corrente elétrica em metais em condições normais obedece ao princípio de exclusão de Pauli, enquanto no estado de supercondutividade os elétrons formam pares, desobedecendo tal princípio

Muitos esforços têm sido feitos no sentido de melhor explicar a supercondutividade, dada a grande importância que este fenômeno tem para a eletrônica e o desenvolvimento tecnológico.

Supercondutores de alta temperatura

O modelo de supercondutividade descrito serve para metais e ligas metálicas a temperaturas muito baixas, exigindo hélio líquido e impossibilitando o uso corriqueiro desses supercondutores. Assim sendo, houve uma busca frenética para o desenvolvimento de supercondutores de alta temperatura. Hoje, 38 elementos estão envolvidos nesses esforços (Fig. 2).

Descobriu-se recentemente que certos materiais apresentam supercondutividade a 77,4 K. Esses materiais são conhecidos como materiais cerâmicos, porque são preparados da mesma forma que as cerâmicas (aquecendo-se misturas de óxidos metálicos e/ou carbonatos metálicos em um forno a altas temperaturas). Um exemplo é o óxido misto $YBa_2Cu_3O_7$, conhecido como supercondutor 1,2,3 — devido à relação de 1:2:3 entre os elementos Y, Ba e Cu. A reação envolvida em sua preparação é:

$$Y_2O_3(s) + 6CuO(s) + 4BaCO_3(s) + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow[\text{corrente de } O_2]{950\ °C\ 12\ h} 2YBa_2Cu_3O_7(s) + 4CO_2$$

Aplicações atuais da supercondutividade

Uma aplicação comercial da supercondutividade usada nos dias de hoje é a obtenção de ímãs ultrapotentes para pesquisas científicas e diagnósticos médicos. Esses superímãs são fabricados com uma liga de germânio e nióbio (Nb_3Ge) que é supercondutora a 23 K. Na medicina, a técnica que utiliza este superímã é chamada ressonância magnética nuclear (RNM) ou imagem de ressonância magnética (IRM). Este segundo nome é preferido porque a palavra nuclear, presente no primeiro, tem uma conotação negativa por ser associada à radiação nuclear. Esta

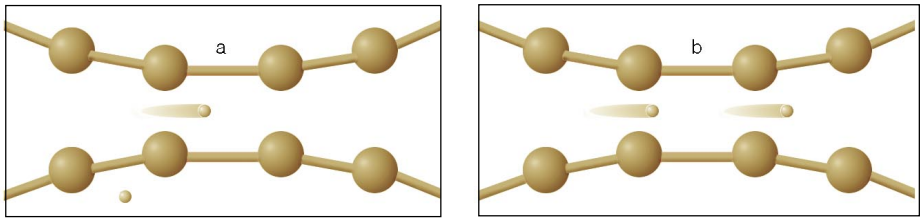

Figura 1: Modelo de condução nos supercondutores metálicos. As esferas grandes representam os núcleos e as pequenas os elétrons.

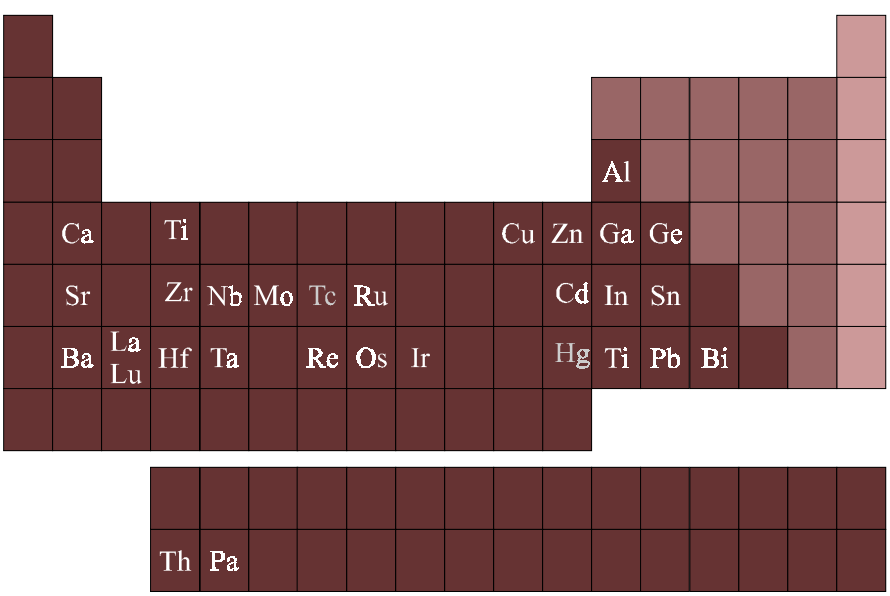

Figura 2: Elementos que se sabe apresentarem propriedades supercondutoras, como substâncias simples ou envolvidos em substâncias compostas.

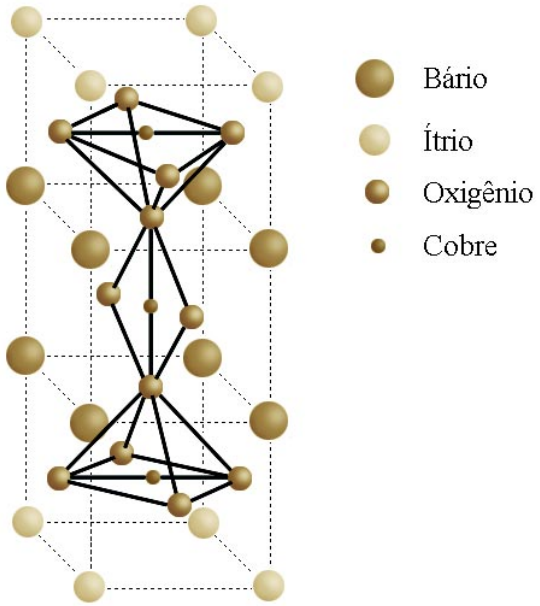

Figura 3: Estrutura cristalina do material cerâmico supercondutor 1,2,3, indicando as posições relativas dos átomos.

técnica não utiliza, contudo, nenhuma radiação prejudicial à vida. Na IRM, os átomos de hidrogênio presentes nas substâncias que constituem os tecidos dos órgãos são submetidos a um potente campo magnético e a um campo de radiofreqüência. Os spins nucleares desses átomos, nessas condições, podem absorver energia e apresentar uma mudança de orientação em relação à orientação das linhas de força do campo magnético. Essas absorções de energia são transformadas em imagens que permitem diferenciar, por exemplo, tumores de células sadias e disfunções e outras anomalias. No momento, é ainda uma técnica de diagnóstico muito cara, mas os avanços na pesquisa sobre supercondutores poderão torná-la cada vez mais barata e tornar ilimitado seu potencial.

Conclusões

Além de ser um assunto intelectualmente intrigante, uma vez que não está totalmente esclarecido, a supercondutividade é um aliado importante da indústria eletrônica do futuro. Por isso, seus domínios estendem-se a técnicos e cientistas de instituições de pesquisa das grandes indústrias. Como já mencionado, a supercondutividade já propiciou a outorga de três Prêmios Nobel (todos de física, nos anos de 1913, 1972 e 1987). Embora a explicação definitiva do fenômeno esteja em fase embrionária, seu uso já é comercial e começa a atingir o cidadão comum.

Embora a explicação definitiva da supercondutividade esteja em fase embrionária, seu uso já é comercial e começa a atingir o cidadão comum

A supercondutividade já propiciou a outorga de três Prêmios Nobel (todos de física, nos anos de 1913, 1972 e 1987). Embora a explicação definitiva do fenômeno esteja em fase embrionária, seu uso já é comercial e começa a atingir o cidadão comum

Alguns desafios mais importantes neste campo são: uma teoria tanto para metais como para materiais cerâmicos, o aumento da temperatura crítica e o desenvolvimento de uma técnica para contornar a falta de maleabilidade dos materiais cerâmicos. Talvez a luz esteja em um outro tipo de supercondutores que começa a ser desenvolvido: os polímeros supercondutores. É na síntese destes novos materiais que a química tem dado suas significativas contribuições nesta área.

Geraldo A. Luzes Ferreira é doutor em química agrícola e ambiental e professor aposentado do Departamento de Química da UnB.

Gerson de Souza Mól é mestre em química analítica e professor assistente do Departamento de Química da UFMG.

Roberto Ribeiro Silva é doutor em química orgânica e professor adjunto do Departamento de Química da UnB.

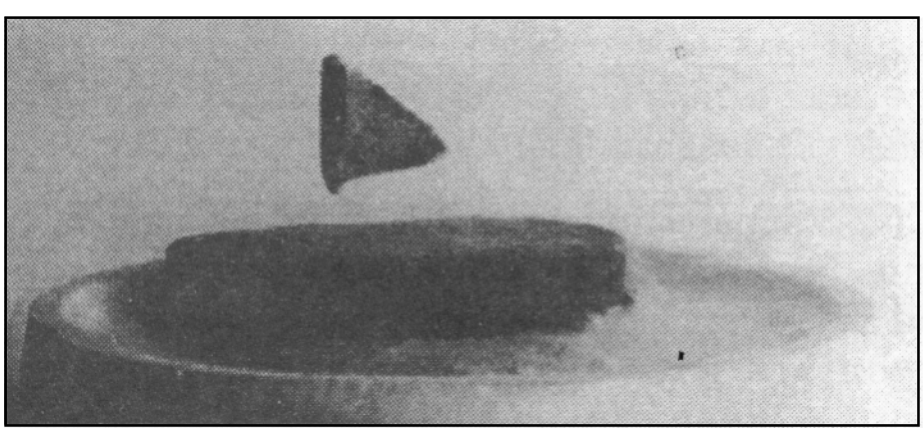

Figura 4: Fotografia de um pequeno ímã flutuando sobre um supercondutor cerâmico refrigerado por N_2 líquido. O ímã é repelido devido ao campo magnético formado pelo movimento dos elétrons (correntes superficiais) no material supercondutor (efeito Meissner).

Para saber mais

TOLENTINO, M., ROCHA-FILHO, R.C. e SILVA, R.R. *O Azul do Planeta*. São Paulo: Moderna, 1995. 119 p.

BALSEIRO, C., DE LA CRUZ, F.. *Ciência Hoje*, v. 9, n. 49, p. 26-35, dez. 1988.

COGDELL, C. D., WAYMENT, D. G., CASADONTE JR, D. J. A Convenient, one-step syntesis of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ supercondutors. *Journal of Chemical Education*, v. 72, n. 9, p. 840-841, set. 1995. [Este artigo descreve um procedimento experimental simples para a síntese do supercondutor cerâmico de ítrio, bário, cobre e oxigênio.]