

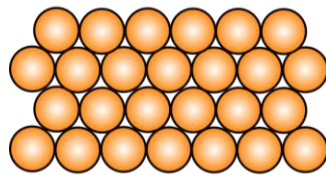
Sólidos e Material

- Um material é composto de um conjunto de átomos, íons e/ou moléculas no estado sólido, sendo que este sólido tem propriedades que o tornam de interesse comercial.

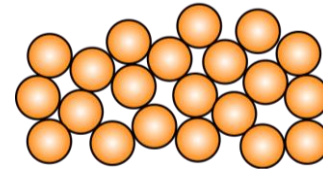
No estado sólido, os átomos, íons e/ou moléculas podem se arranjar organizadamente ou não. Ao formar sólidos com baixo índice de organização, estes sólidos são chamados de não-cristalinos, amorfos ou vítreos. O melhor exemplo de material vítreo são os vidros usados na construção civil e na indústria automobilística. Contudo, se houver uma alta organização deste arranjo de átomos, íons e/ou moléculas obtemos um sólido (ou material) cristalino.

Cristalino vs Não-Cristalino

- Sólidos, onde temos regiões (domínios) altamente organizados (cristalinos) e outros desorganizados (não-cristalinos) são chamados de semi-cristalinos. Exemplo destes materiais semicristalinos é a celulose, esta possui domínios com a mesma composição química cristalinos e outros não cristalinos.



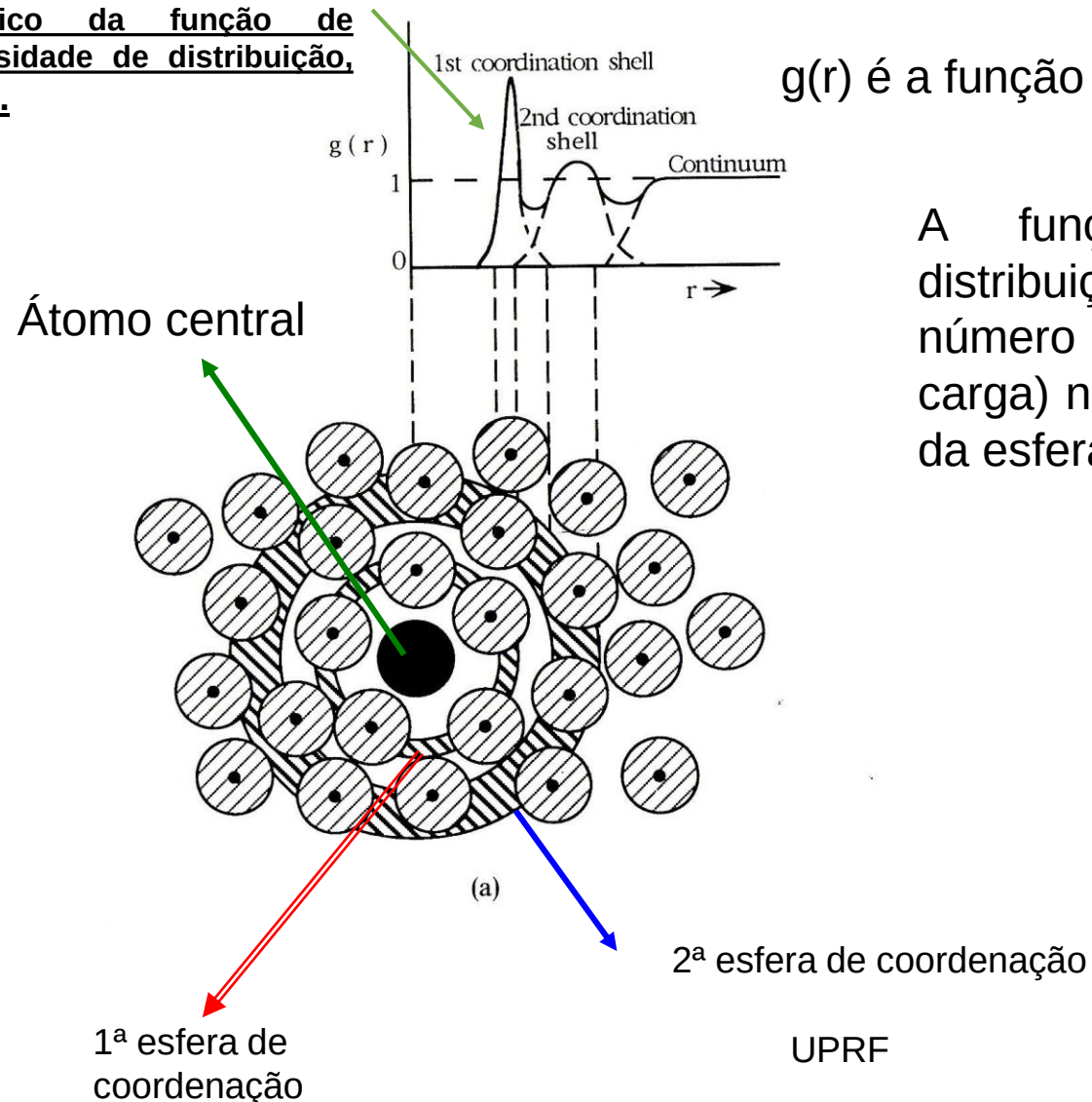
Cristalino



Não-Cristalino

Ordem nos Materiais

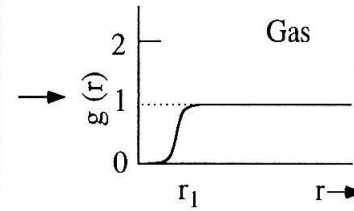
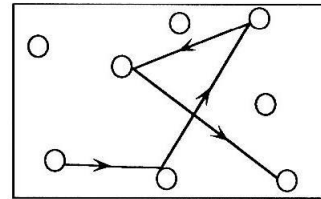
Uma alta contagem (frequência) implica num pico intenso e estreito no gráfico da função de densidade de distribuição, $g(r)$.



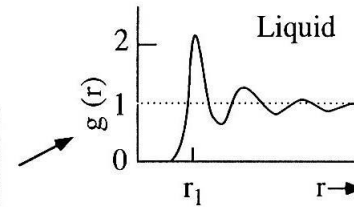
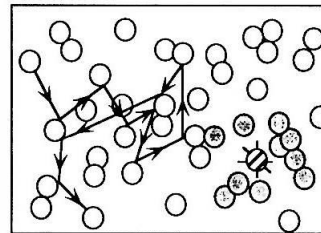
$g(r)$ é a função de densidade de distribuição

A função de densidade de distribuição realiza uma contagem do número de átomos (neutros ou com carga) na superfície de raio r a partir da esfera central em preto.

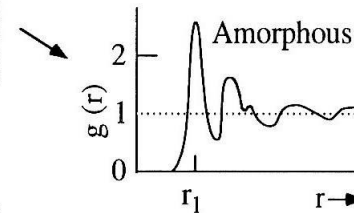
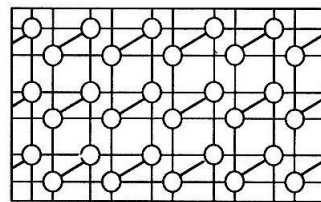
Ordem em diferentes estados da Matéria



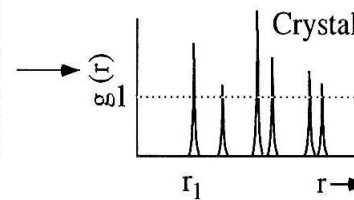
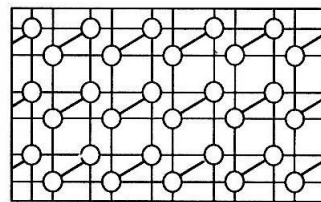
Gás



Líquido

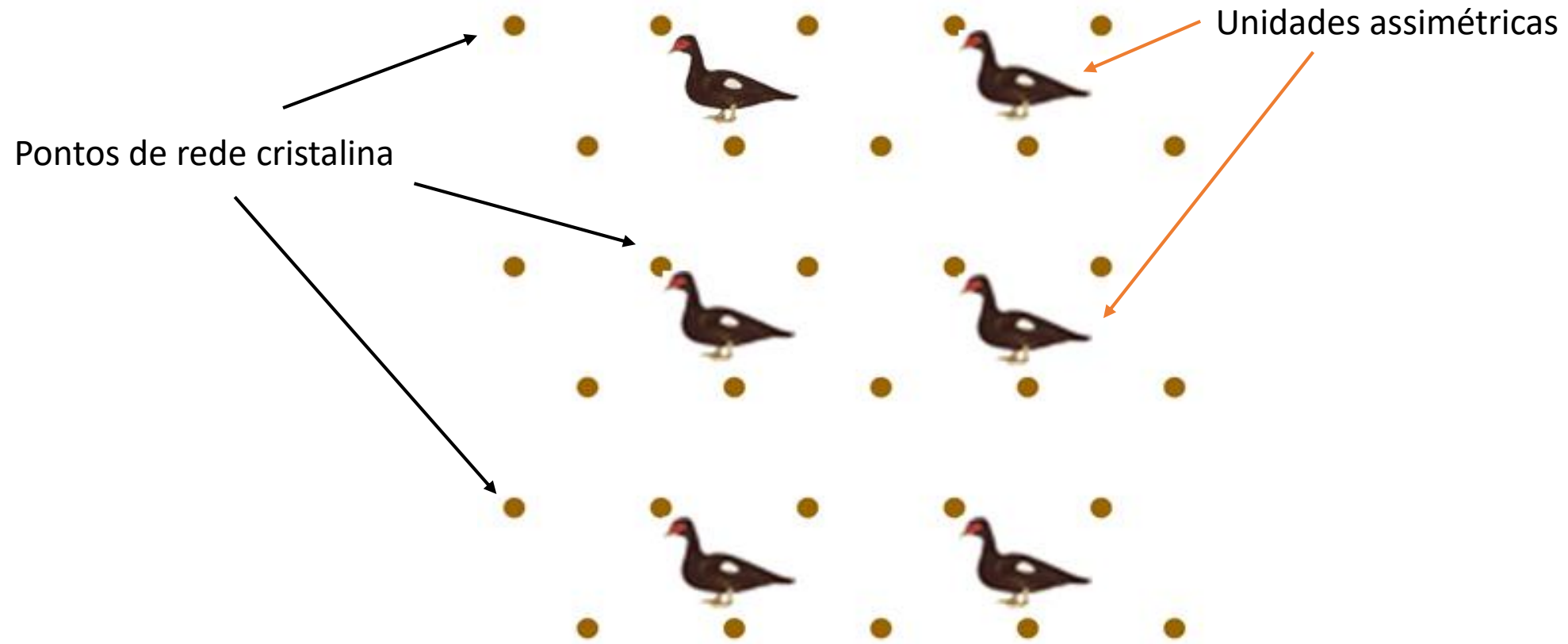


Sólido Não-cristalino



Sólido cristalino

Pontos de Rede, Rede Cristalina e Unidades Assimétricas



Introduzindo alguns Conceitos sobre Cristais

- Hábito Cristalino
- Rede Cristalina
- Célula Unitária
- Planos Cristalinos

Rede Cristalina

- É conveniente agruparmos os átomos, íons ou moléculas em unidades repetitivas, chamadas de **unidades assimétricas**, que se agrupam em torno do que chamamos de **pontos de rede**. Por translação e repetição destes pontos de rede com suas unidades assimétricas indefinidamente é formado o que chamamos de **rede cristalina**.

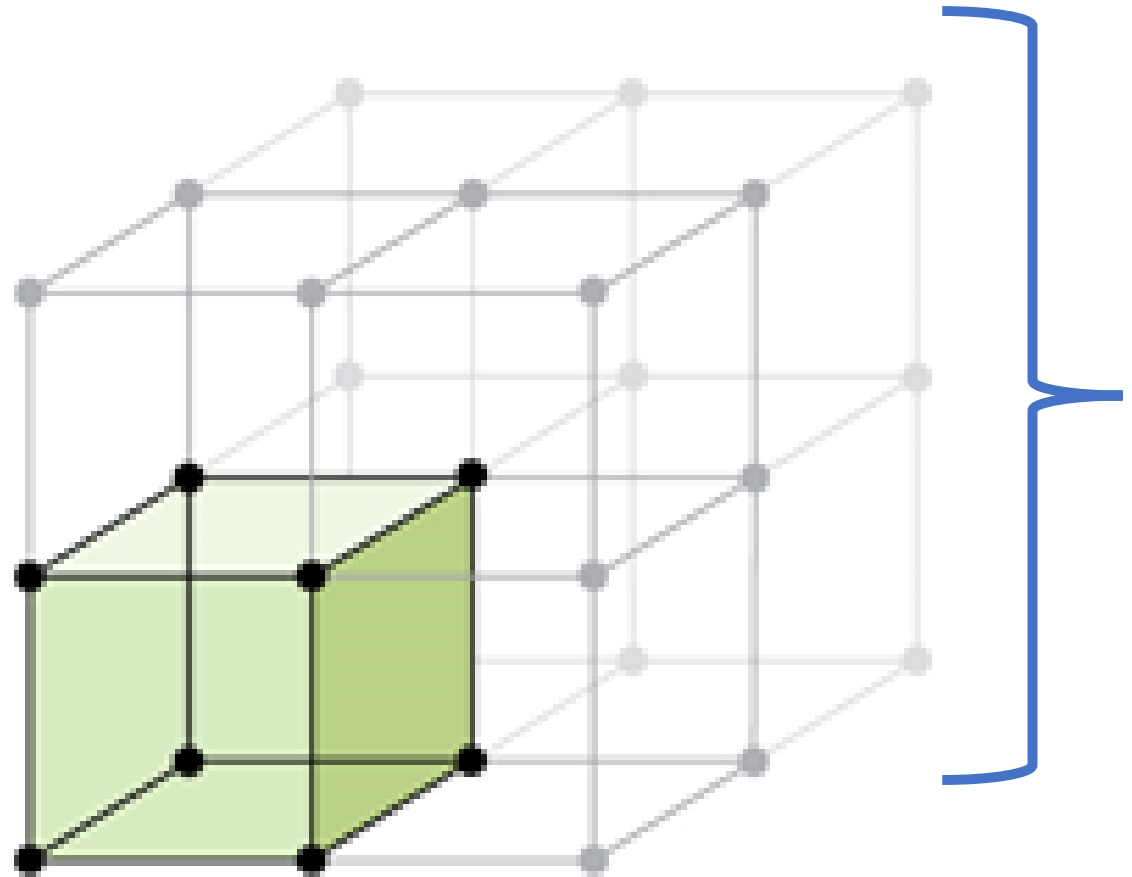
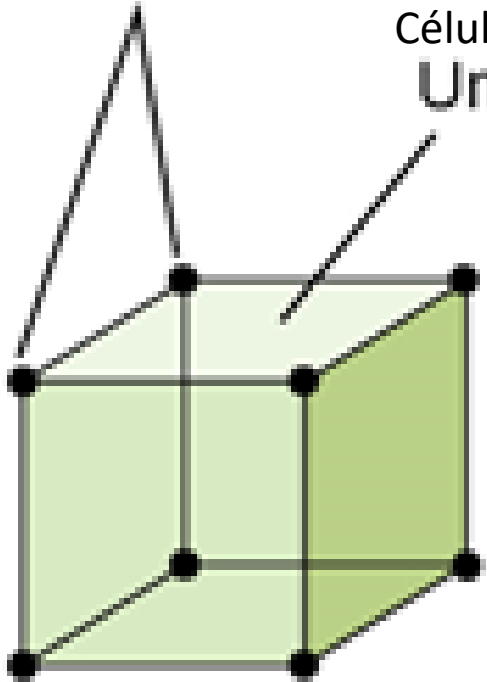
Células Unitárias

- A rede cristalina por sua vez pode ser dividida em unidades repetitivas contendo grupos de unidades assimétricas chamadas de **células unitárias**

Célula Unitária e Pontos de Rede

Pontos de rede cristalina
Lattice points

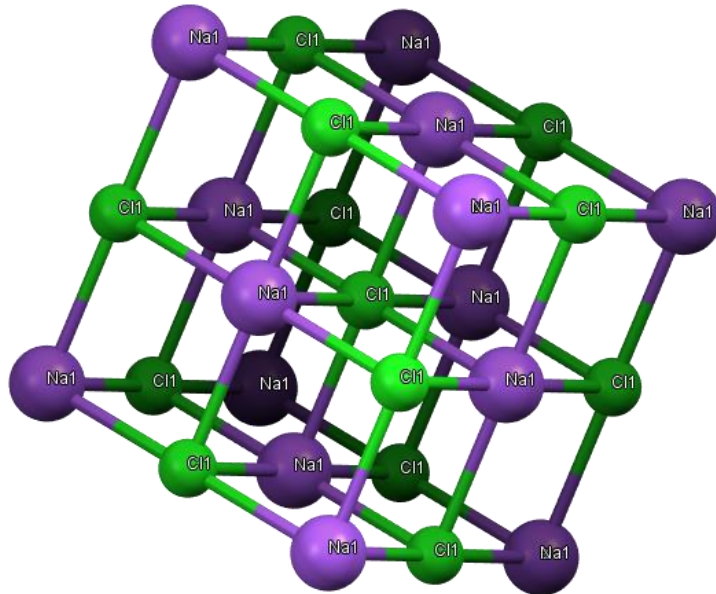
Célula Unitária
Unit cell



Rede Cristalina

Célula Unitária vs Unidade Assimétrica

Célula Unitária



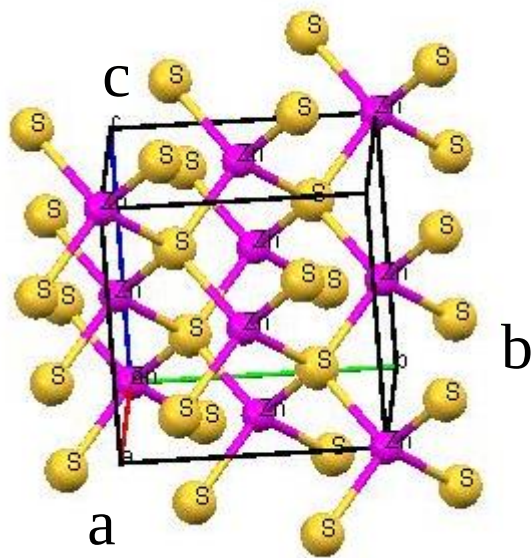
Unidade Assimétrica



Esfarelita

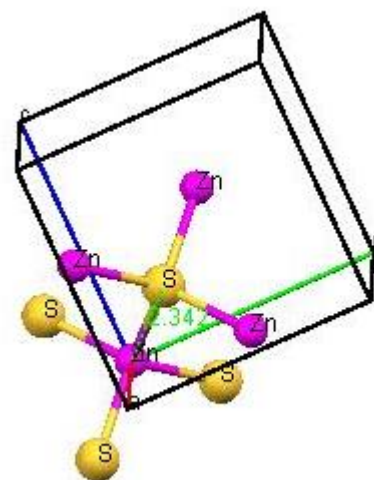
α -ZnS

Célula unitária



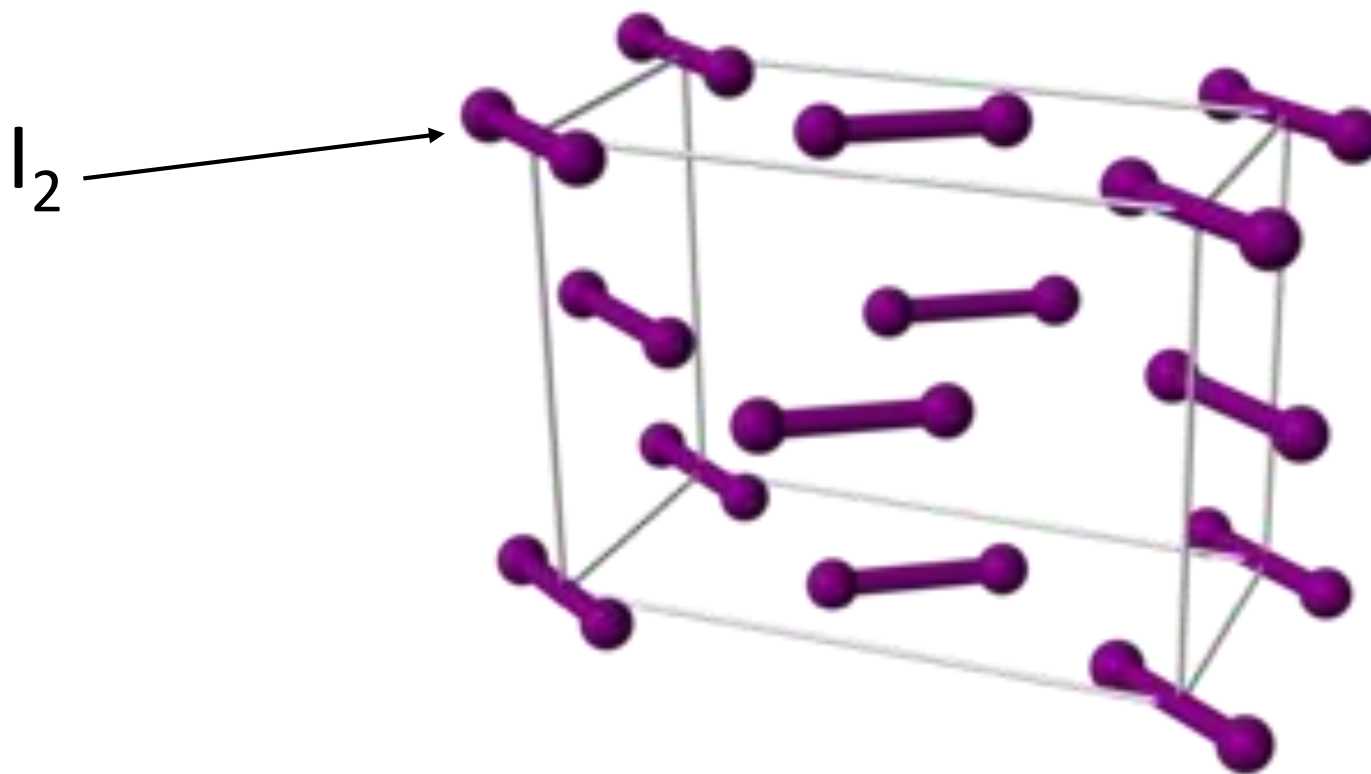
$a = 5,4060 \text{ \AA}$; $Z = 4$

Unidade Assimétrica



$\text{Zn-S} = 2,342 \text{ \AA}$

Célula Unitária do Iodo Molecular

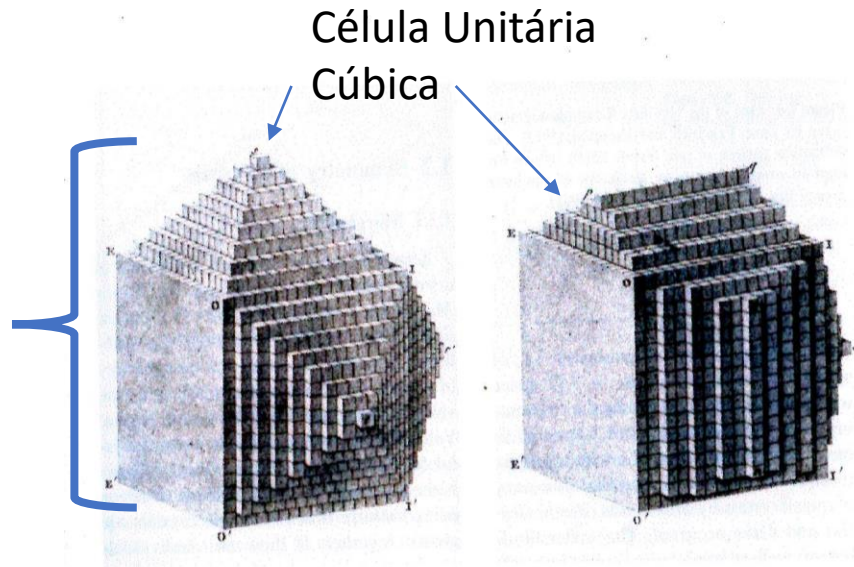


[Esta Foto](#) de Autor Desconhecido está licenciado em [CC BY-SA](#)

Célula Unitária e Hábito Cristalino

➤ Hábito Cristalino

Rede cristalina formada pelo empilhamento de diversas células unitárias cúbicas e levando a dois tipos de hábitos cristalinos.



Partindo da mesma célula unitária cúbica é possível construir hábitos cristalinos diferentes como mostra a figura acima.

Quando os hábitos cristalinos possuem faces bem definidas, estes são chamados de euédricos.

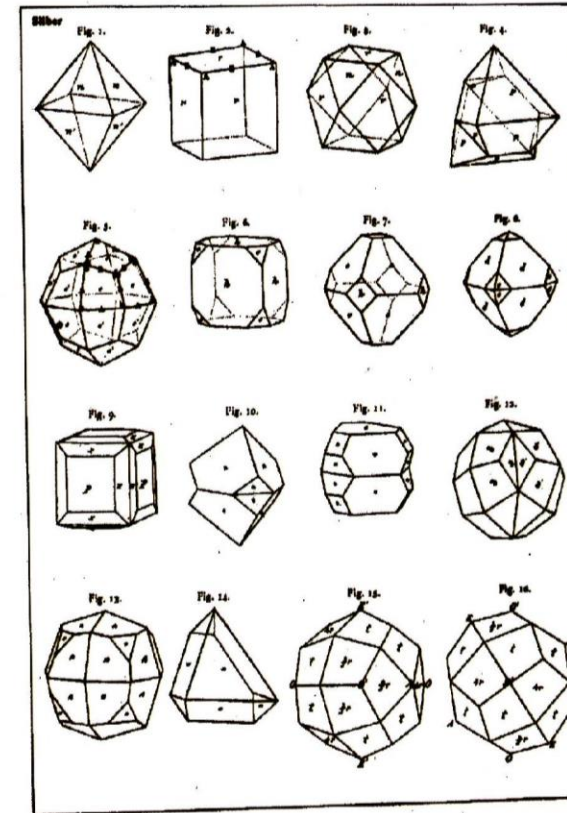
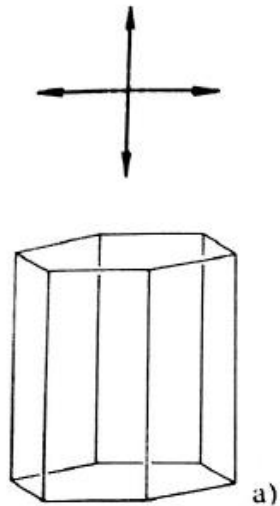


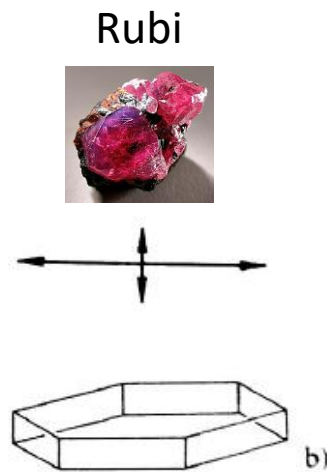
Diagrama mostrando os hábitos cristalinos observados.

Hábitos Cristalinos

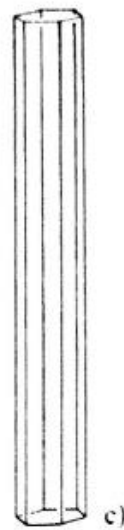
- Os 3 hábitos cristalinos principais: **equante ou euédrico (a)**, **planar ou tabular (b)** e **acicular ou prismático (c)**. O comprimento das setas ao lado das figuras indica a velocidade de crescimento das faces cristalinas na direção planar ou tabular em que as setas estão apontando.



Equante



Planar ou tabular



turmalina



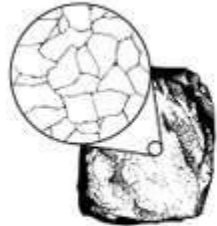
Barita

Hábito Crista de aglomerados de cristais tabulares

Acicular ou prismático

Hábitos Cristalinos

Common crystal aggregations and habits



granular,
as in marble

granular



lamellar, foliated,
micaceous,
as in mica



bladed,
as in actinolite

fibroso



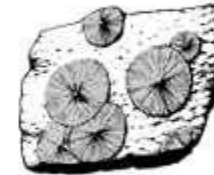
fibrous,
as in
asbestos

acicular



acicular
(needlelike)
and radiating,
as in millerite

globular



radiating and
globular,
as in wavellite



dendritic,
as in
pyrolusite

dendrítico



mammillated
and botryoidal,
as in
hematite

botroidal



colloform
and stalactitic,
as in cave
deposits

Colioforme

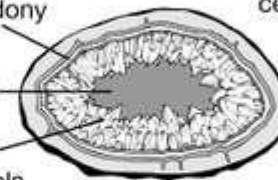
Ou

Estalactítico

chalcedony

opening

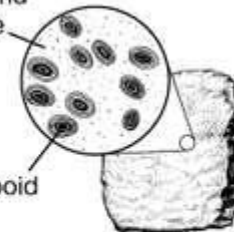
large
crystals



geode

quartz and
hematite
cement

oolid



oolitic, as in
oolitic iron ore

© Encyclopædia Britannica, Inc.

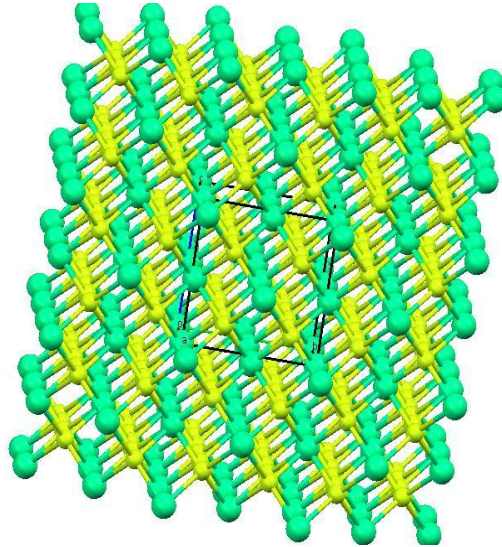
<https://www.britannica.com/science/mineral-chemical-compound/Crystal-habit-and-crystal-aggregation>

Hábito Cristalino, Rede Cristalina e Célula Unitária

Fluorita – CaF_2



Célula Unitária
do CaF_2



Rede Cristalina
 CaF_2

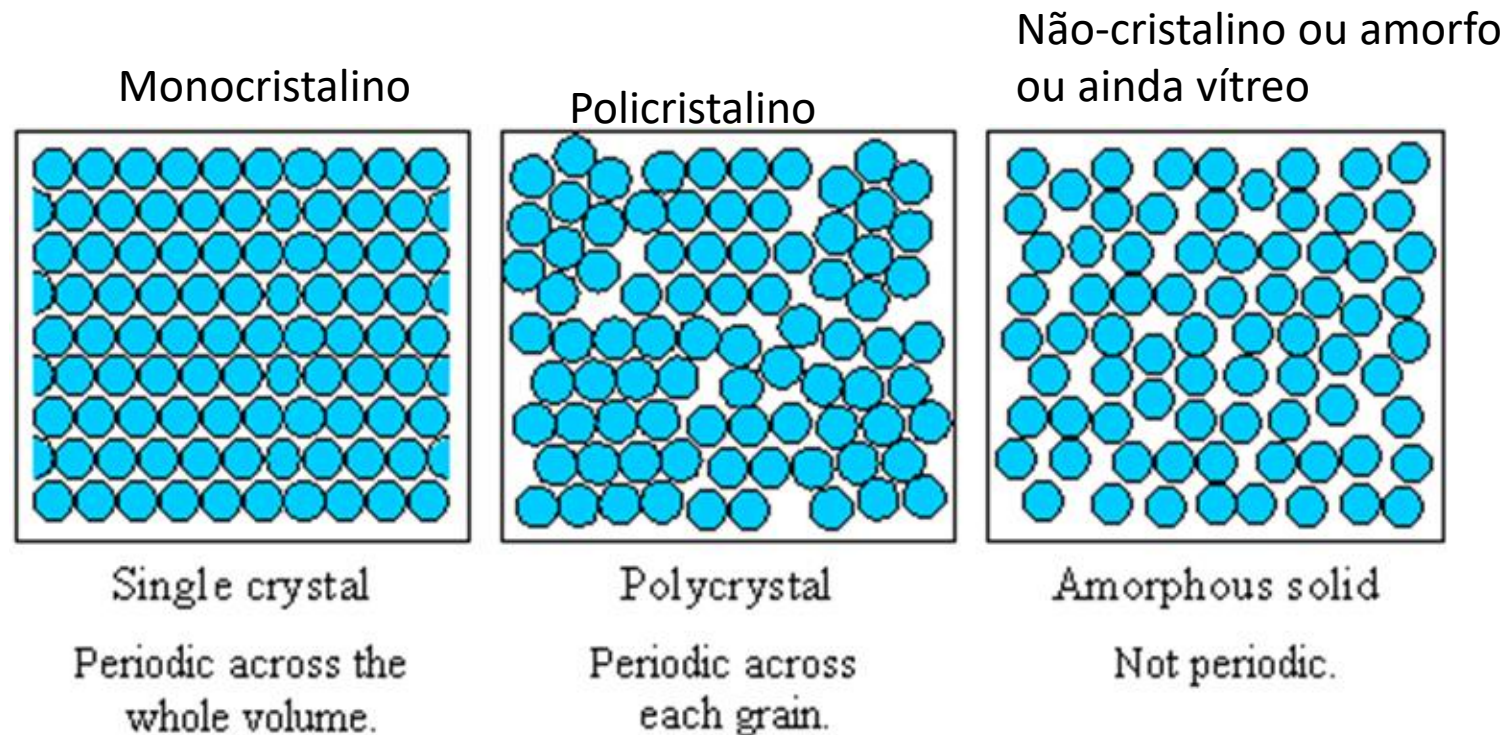


Hábito Cristalino euédrico de simetria cúbica

Sólido Monocristalino vs Policristalino

- Um sólido pode se cristalizar formando um único cristal “independente” ou formando vários cristais que podem estar unidos por faces (cristais geminados) ou isolados. Nestes dois últimos casos temos sólidos policristalinos.

Sólido Monocristalino vs Policristalino



[Esta Foto](#) de Autor Desconhecido está licenciado em [CC BY-SA-NC](#)

Monocrystal vs Cristal Geminado



[Esta Foto](#) de Autor Desconhecido está licenciado em [CC BY-SA](#)

Monocristais de Si



[Esta Foto](#) de Autor Desconhecido está licenciado em [CC BY-SA](#)

Cristais geminados de FeS (pirita)



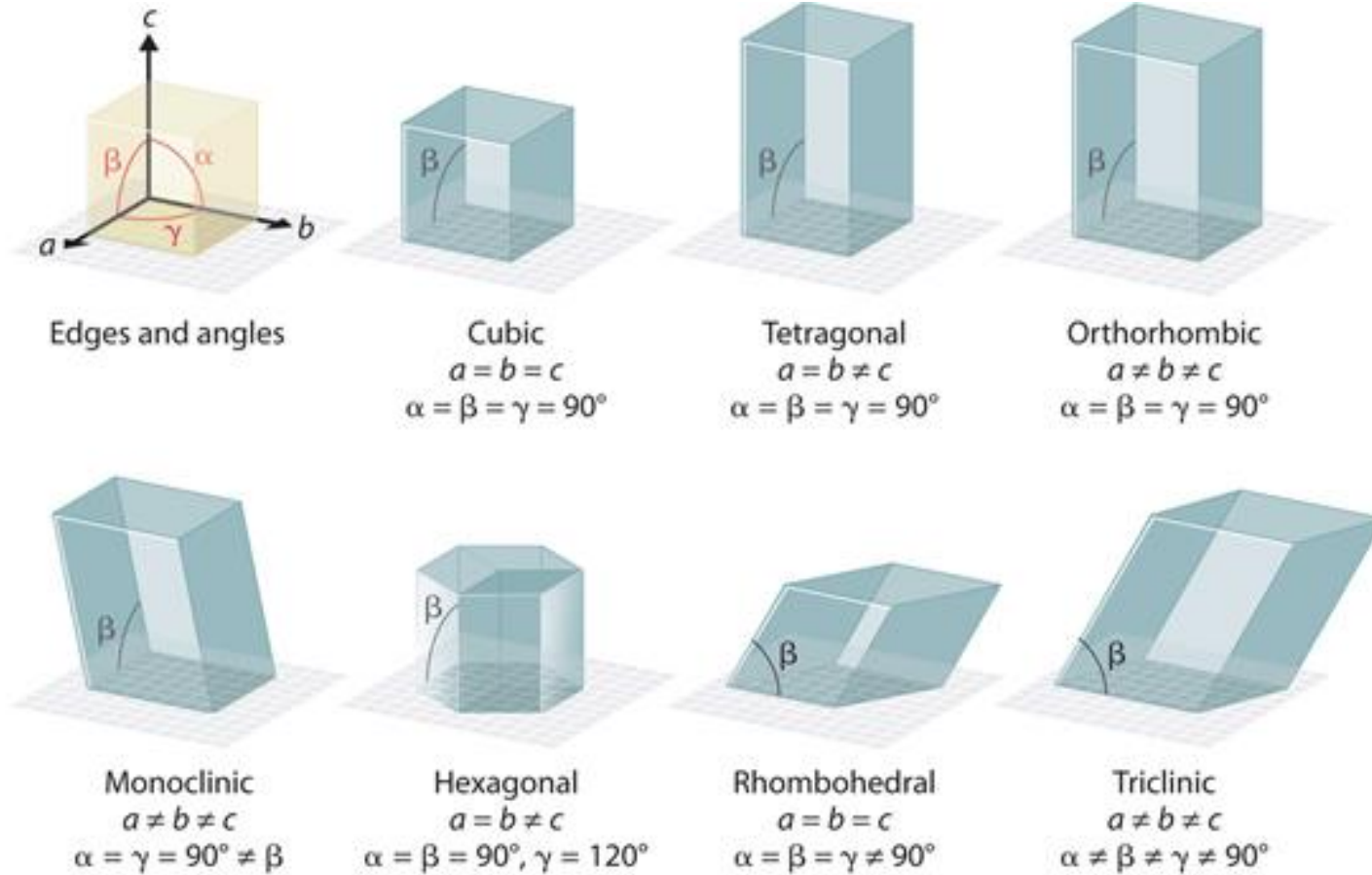
[Esta Foto](#) de Autor Desconhecido está licenciado em [CC BY-SA](#)

Pó policristalino

Sistemas Cristalinos

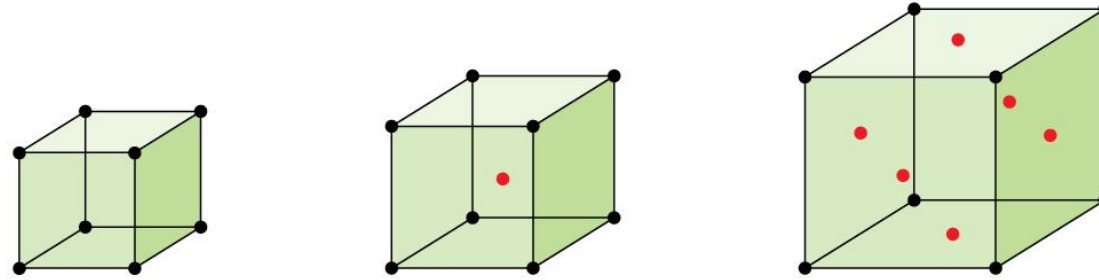
- As células unitárias são classificadas em **sete sistemas cristalinos** listados a seguir em ordem crescente de **simetria**: triclínico, monoclínico, ortorrômbico, romboédrico, tetragonal, hexagonal e cúbico.

Sistemas Cristalinos

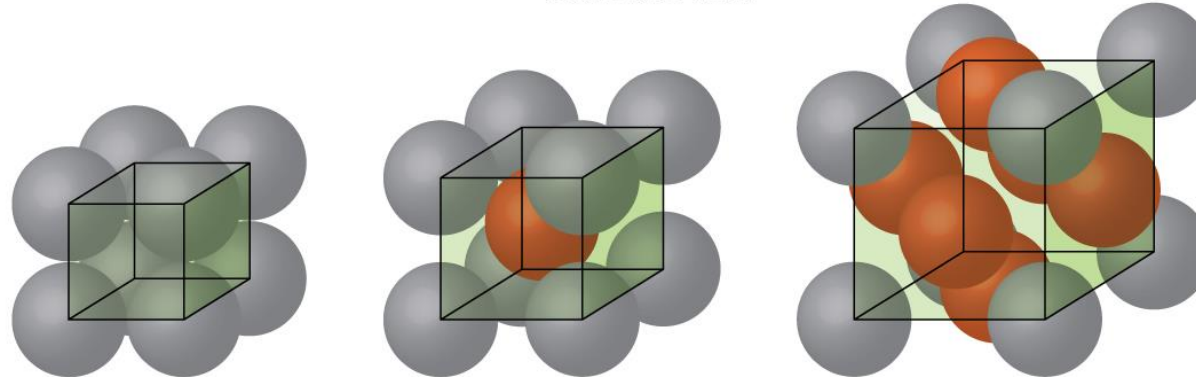


Sistemas Cristalinos Cúbicos

Lattice point locations



Cubic unit cells



Simple cubic

Body-centered cubic

Face-centered cubic

Planos Cristalinos

- O conhecimento dos planos cristalinos é importante, pois, muitas propriedades químicas (corrosão, dissolução, adsorção) e físicas (dureza, módulo de elasticidade, condutividade térmica e elétrica, entre outras) dependem da direção e do plano cristalino.

Classificando os Planos Cristalinos

Índices de Miller

Os índices de Miller são obtidos seguindo o procedimento a seguir:

- 1- Determine as coordenadas onde o plano intercepta cada um dos eixos cristalinos como na Figura 10. Para este exemplo teríamos $(1/2a, 1/2a, 1/2a)$.

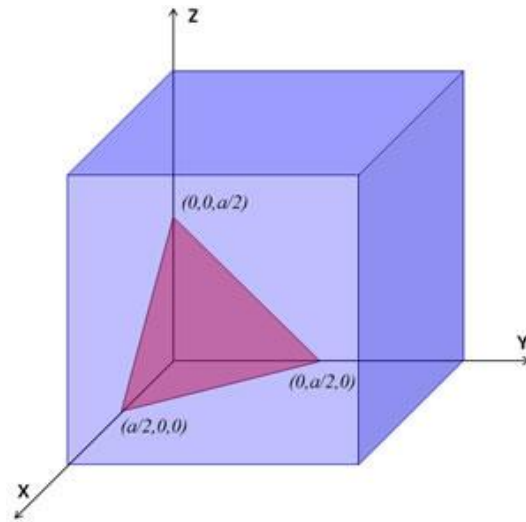


Figure 1. Exemplo de determinação das coordenadas de um plano cristalino no sistema cúbico primitivo.

<http://www.e-agps.info/angelus/cap3/coordenadas.htm>

2. Descarte os parâmetros de rede (ou seja, a) e mantenha os índices, assim se na coordenada temos $1a$ (1 vez a aresta a naquele eixo) ao final ficaremos apenas com 1. No exemplo da figura 10 teríamos os índices $(1/2, 1/2, 1/2)$. A seguir, cada índice é invertido e removemos as vírgulas entre os índices, portanto, obtemos (222) .
3. Os índices são multiplicados por um fator que os transformem no menor inteiro possível, neste caso $1/2$, e assim obtemos (111) .
4. Na eventualidade de se obter índices negativos, o sinal é colocado sobre o número.
5. Na eventualidade de um plano ser paralelo a algum eixo como no exemplo da Figura 11, obtemos uma coordenada com valor ∞ e portanto o índice correspondente será $1/\infty = 0$.

Planos Cristalinos

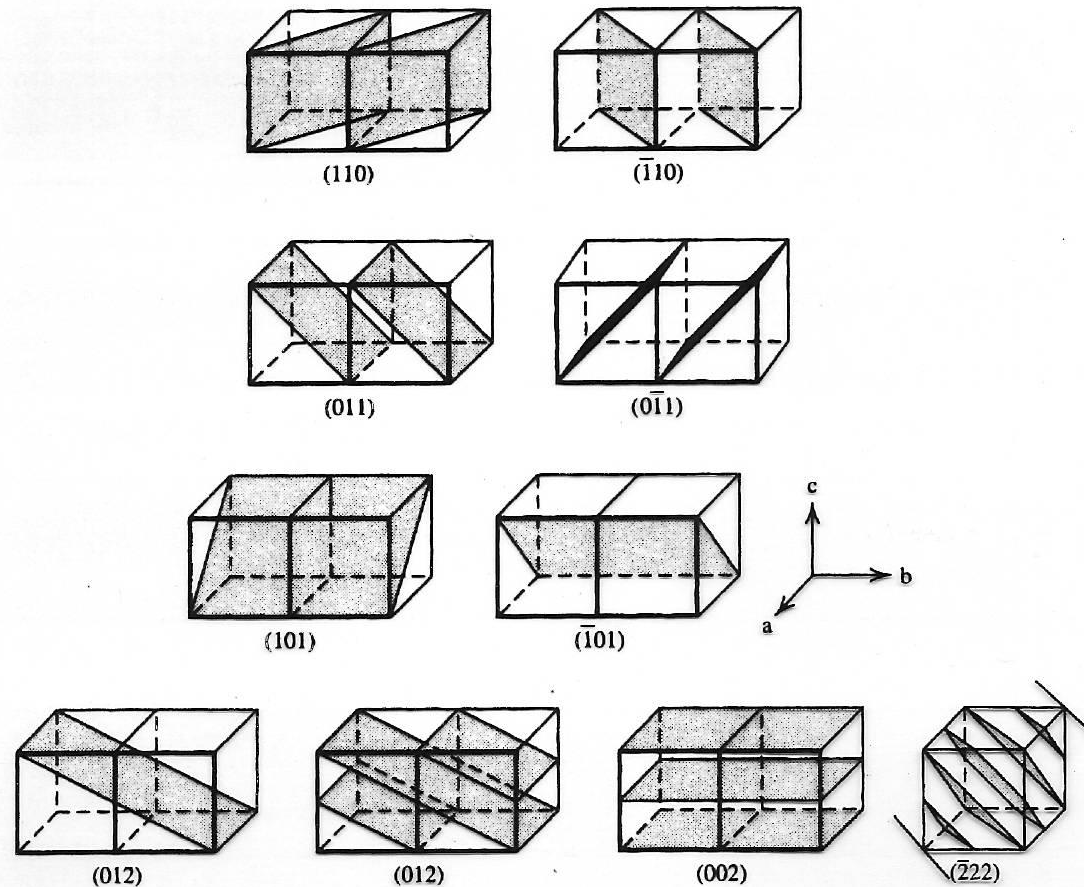
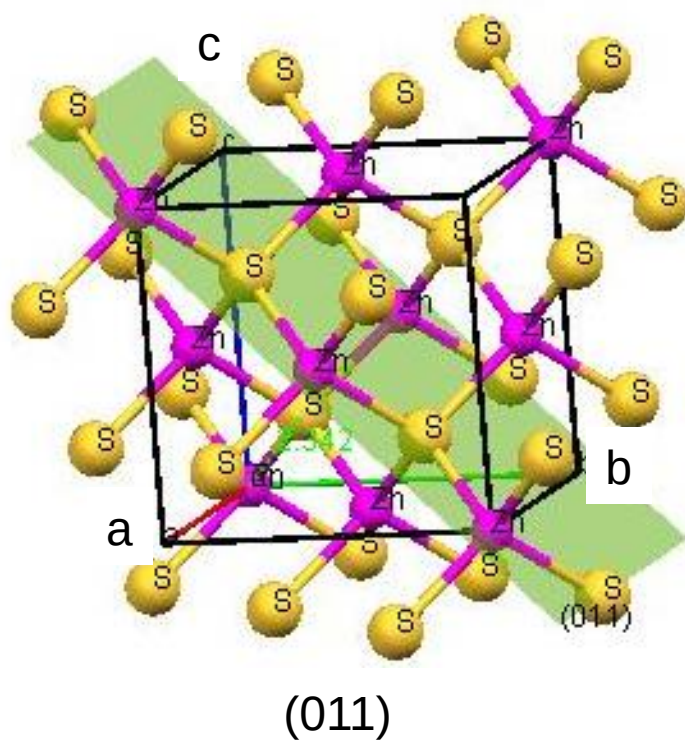


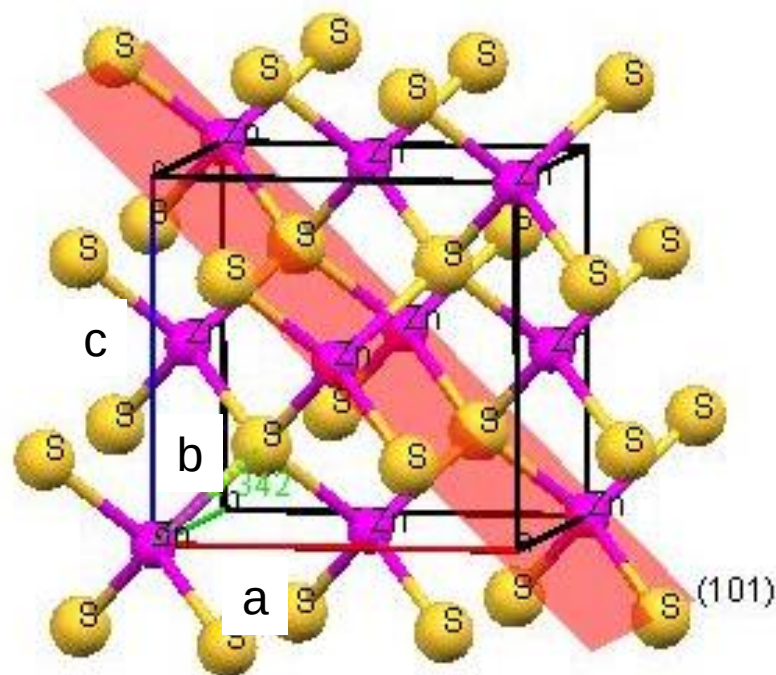
Figure 6.2 Miller indices. The $[110]$ form and others as indicated.

Esfarelita

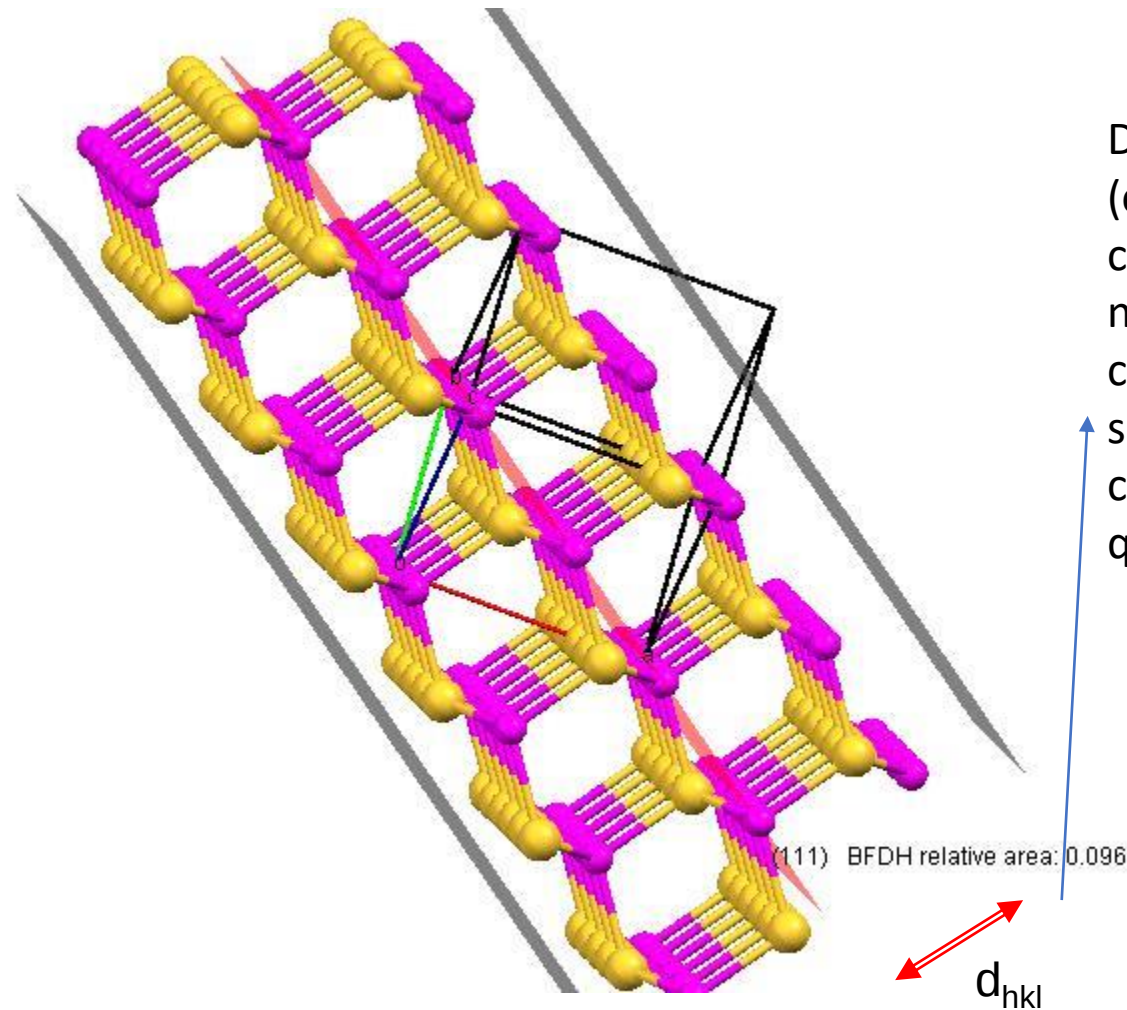
Planos Cristalinos



(hkl) índices de Muller



Distância Interplanar entre os Planos Cristalinos (d_{hkl})

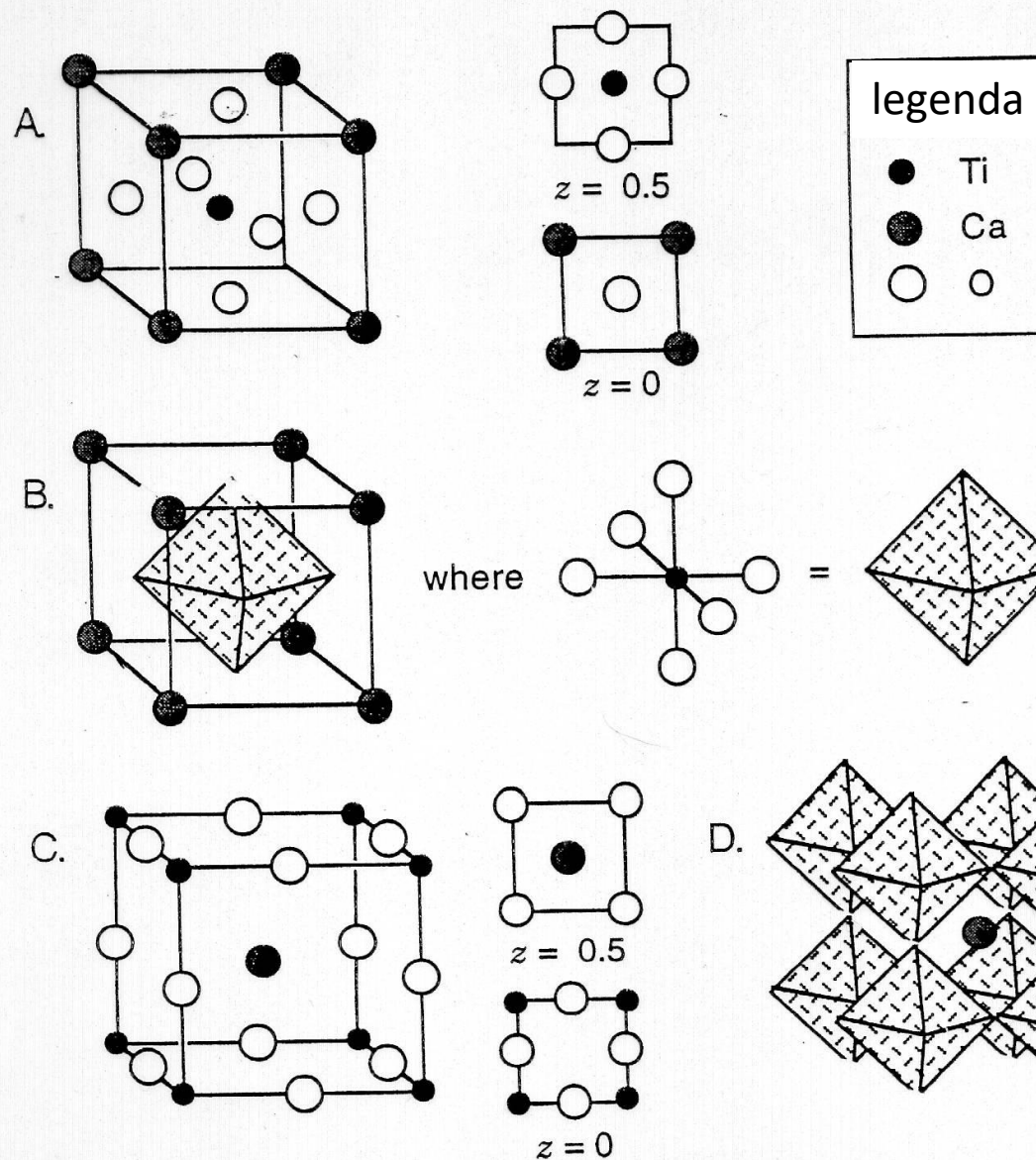


Distância interplanar (entre planos cristalinos) característica de um composto numa determinada simetria cristalina. Portanto, esta pode ser usada para identificar um composto, ou seja, para análise química qualitativa.

Ocupação dos Planos pelos Íons

Caso da Perovskita, CaTiO_3

Direção z ↑

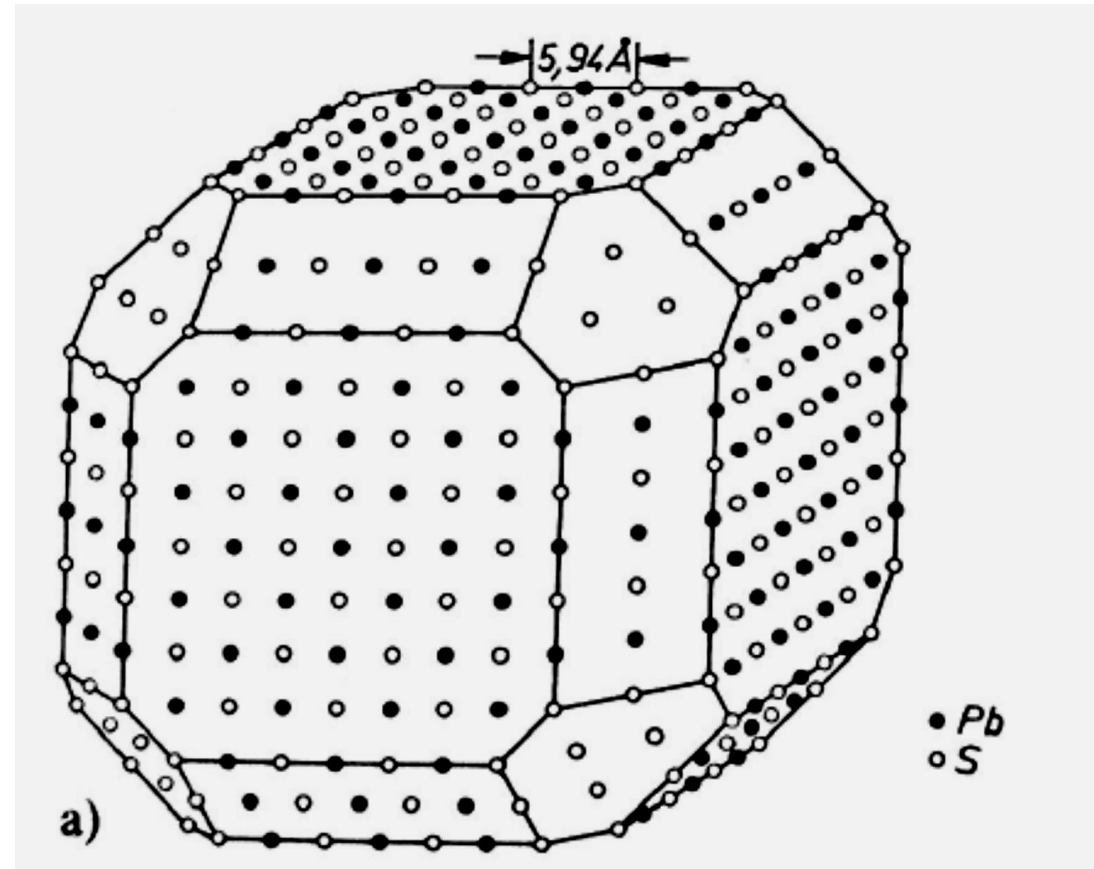
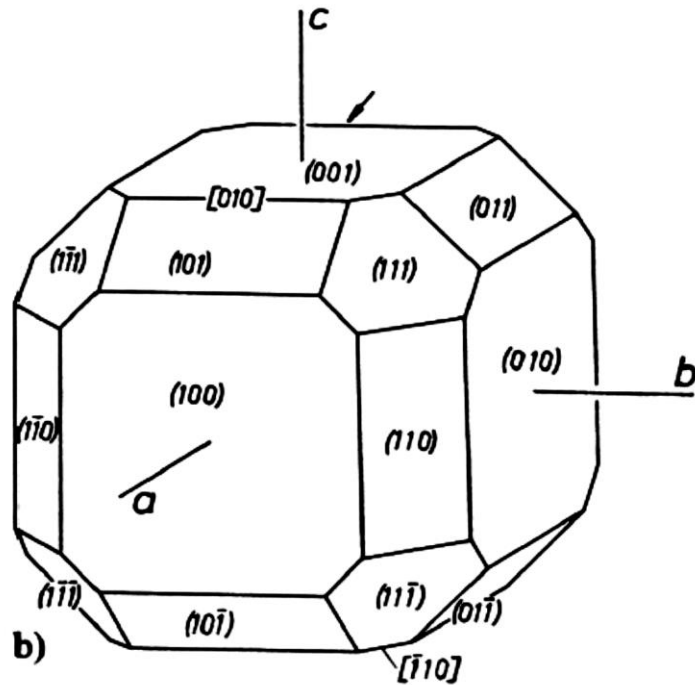


Diferentes planos possuem diferente número de átomos e diferentes átomos, ao grau de ocupação de um plano pelos átomos do sólido se dá o nome de densidade atômica de um plano.

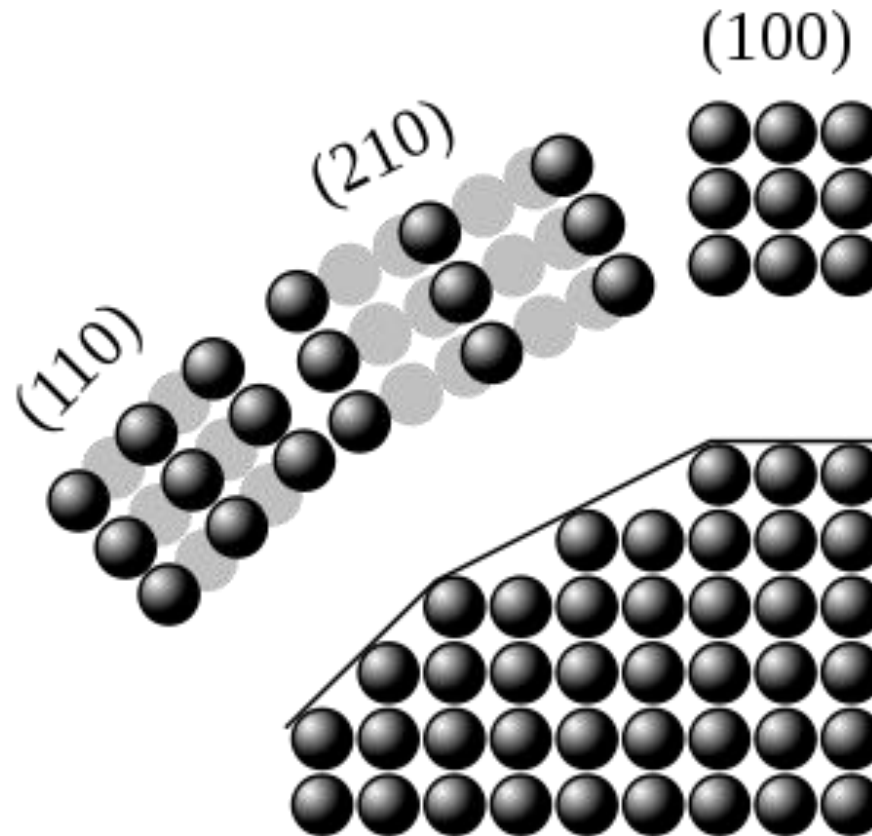
No exemplo ao lado, quando o plano é o da face inferior da célula unitária ($z=0$) temos 4 Ca^{2+} (bolas pretas) e um íon O^{2-} no centro do plano, enquanto no plano à altura de $z=0,5$ (no meio da célula unitária) temos 4 O^{2-} e 1 Ti^{+4} .

Morfologia dos Cristais

Faces Cristalinas



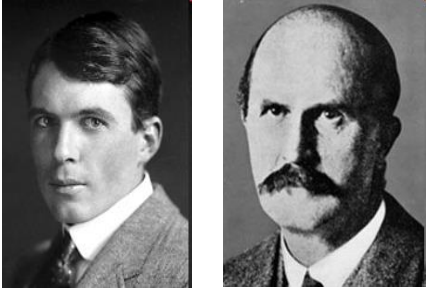
Densidade Atômica em Diferentes Planos



[Esta Foto](#) de Autor Desconhecido está licenciado em [CC BY-SA](#)

Observando Planos Cristalinos, Átomos e
Distâncias Interatômicas

Difração de Raios X



Willian Lawrence Bragg e Willian Henry Bragg
Prêmio Nobel de Física 1915

Difração de Raios X

Lei de Bragg

A difração da radiação eletromagnética por um sólido é fruto de dois fenômenos:

- a) espalhamento da radiação X pelos átomos nos planos cristalinos;
- b) interferência entre os feixes difratados.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

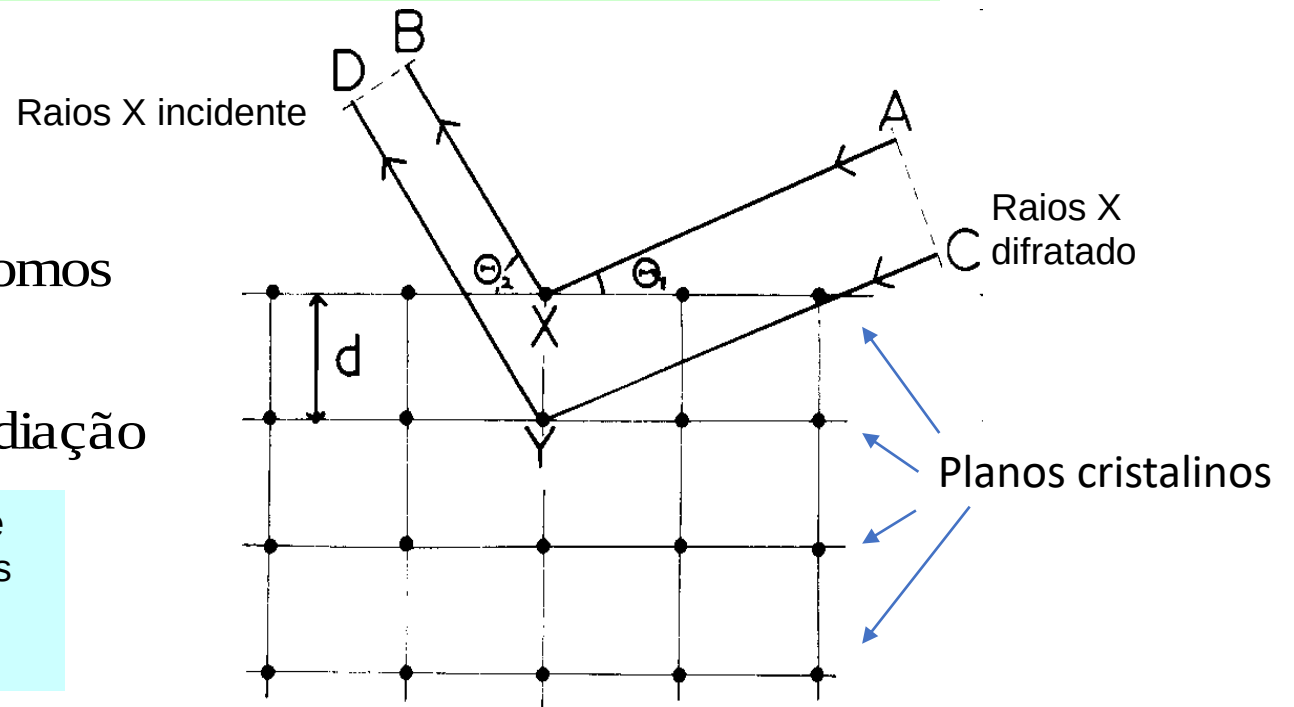
θ = ângulo de difração

d = distância entre os planos de átomos

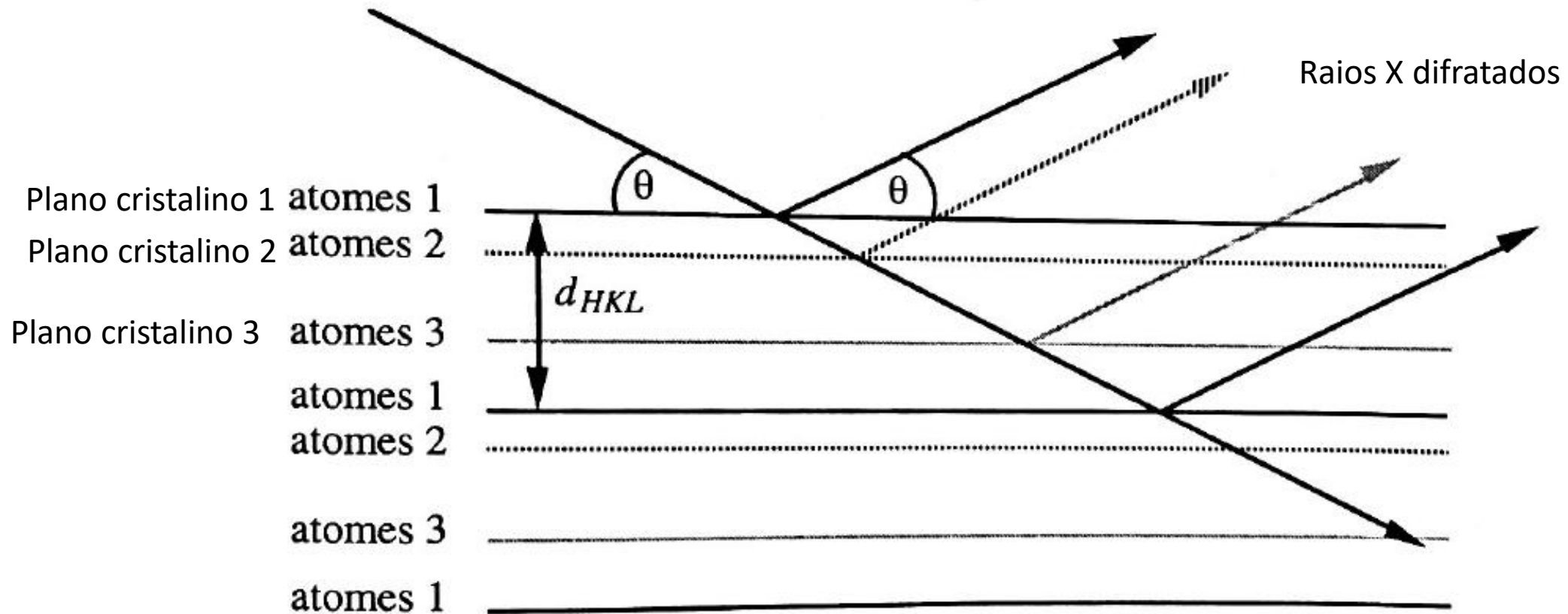
$n = 1$ (ordem de difração)

λ = comprimento de onda da radiação

A equação de Bragg nos diz qual é a condição de observação de interferência construtiva dos feixes de raios espalhados pelos planos cristalinos da rede cristalina do sólido.



Difração por Diferentes Planos Atômicos



Padrões de Difração de Sólidos

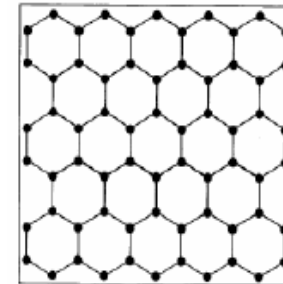
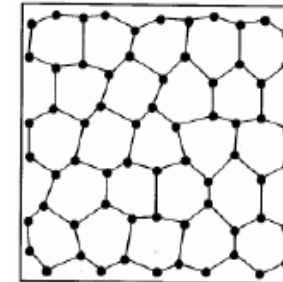
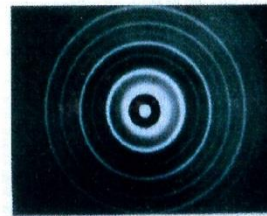
Se projetarmos os feixes de radiação sobre uma placa fotográfica que passa através do sólido obteremos um padrão de difração de círculos (halos) claros e escuros. No lugar aonde o feixe de radiação bate o filme é revelado ficando o círculo escuro.

Padrão de Difração

Não-cristalino



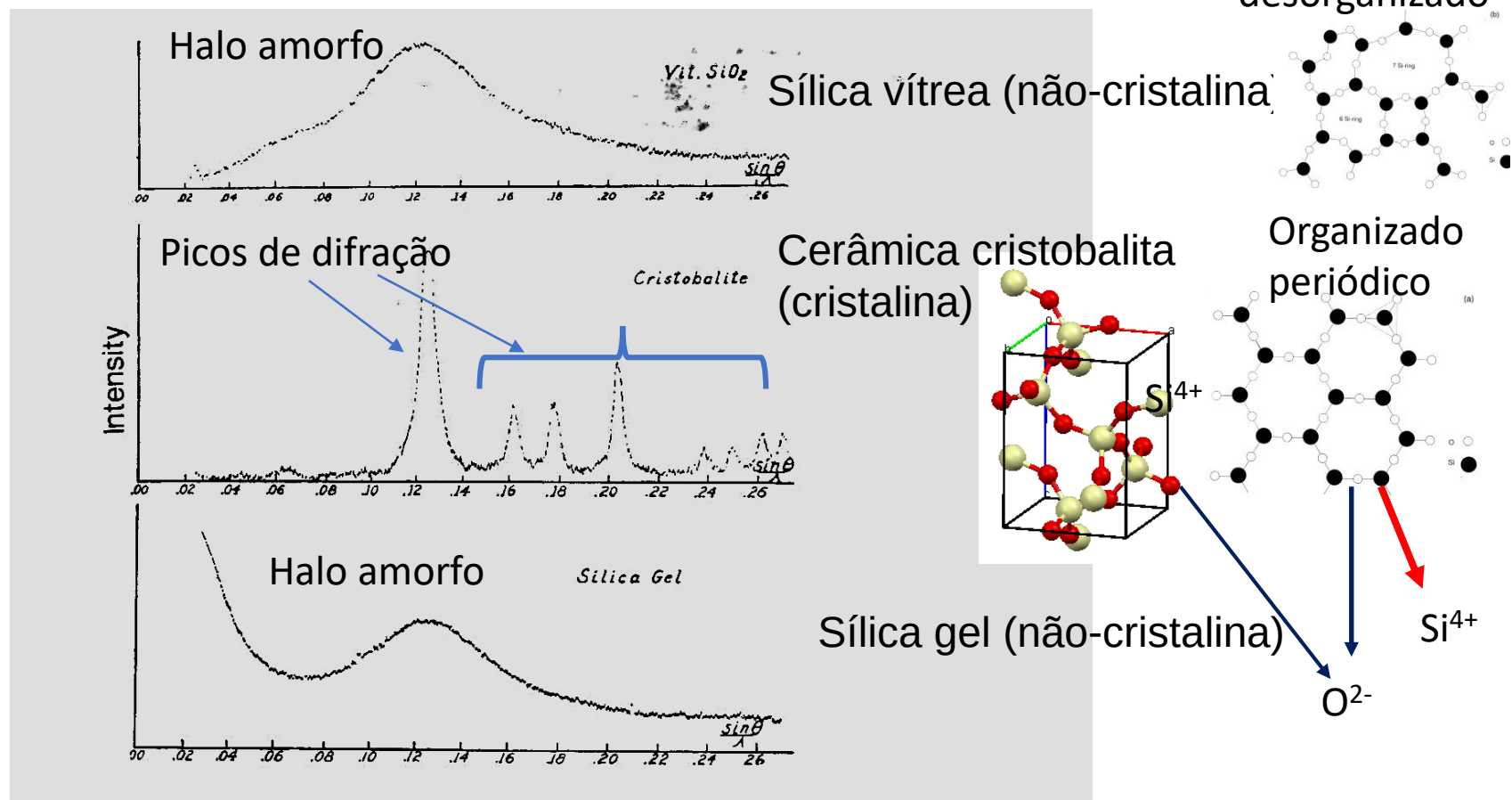
Cristalino



Difratograma de Raios- X

Não-Cristalino vs Cristalino

Composto: sílica SiO_2

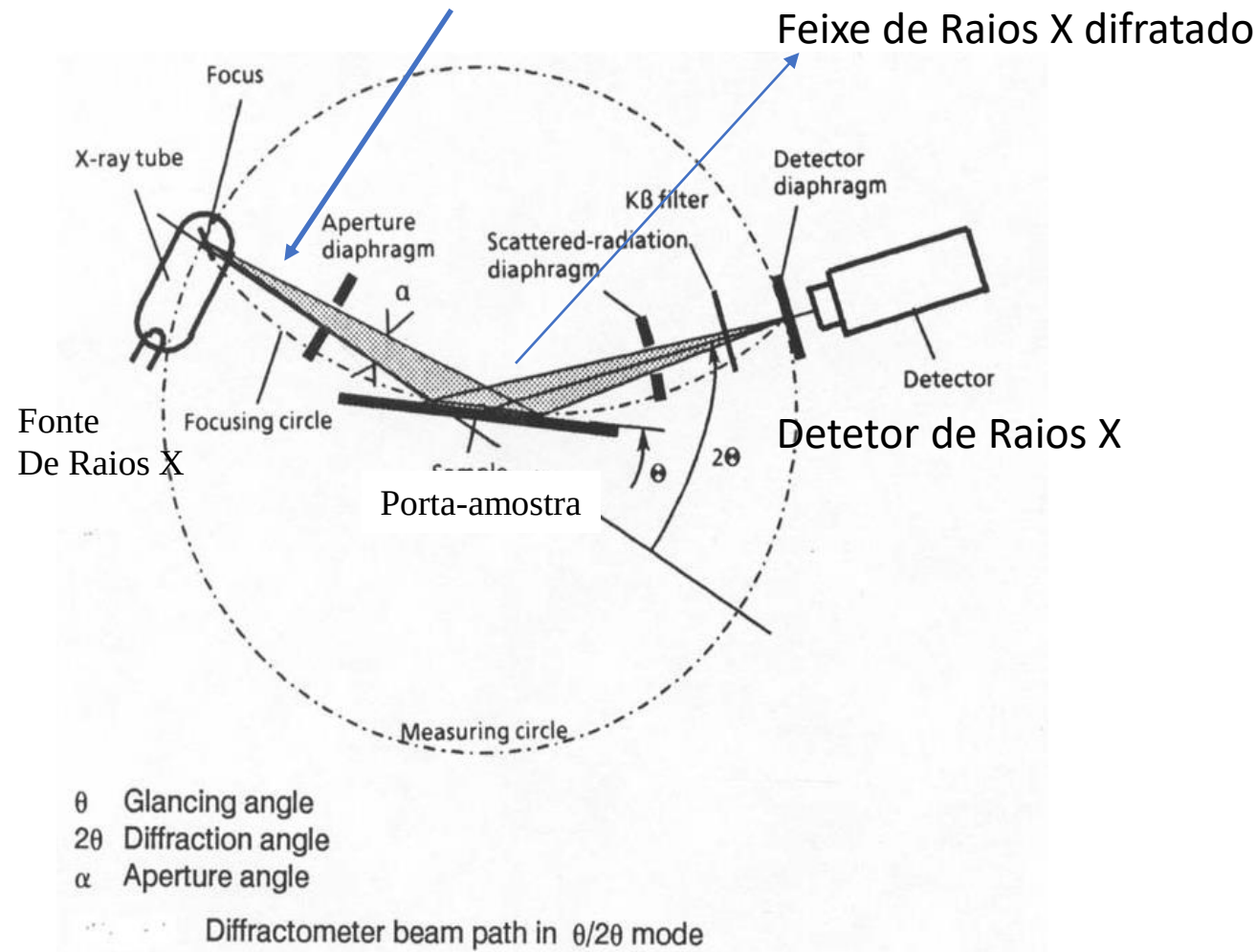


Difração de Raios X

Método do Pó

Arranjo Experimental: Geometria $\theta/2\theta$

Feixe de Raios X incidente

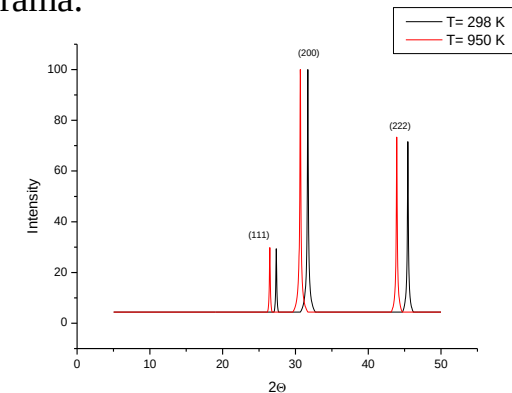


Neste arranjo experimental um detetor de raios X converte a intensidade dos raios X difratados em cada valor de ângulo de difração (θ) em intensidade de corrente elétrica. Um conversor analógico-digital converte a corrente em um sinal digital que será lido pelo computador.

Nesta geometria, dita θ - 2θ , o detetor é movimentado ao longo do ângulo θ com uma velocidade que é duas vezes a velocidade com que o porta-amostra é movimentado, enquanto a fonte de raios X permanece fixa.

O computador irá gerar uma tabela de dados com duas colunas, uma para o ângulo de difração(θ) e outra para a intensidade do pico de difração.

Ao fazermos um gráfico de 2θ contra a Intensidade do feixe de raios X difratado em cada ângulo, obtemos o Difratoograma.



Cristalinidade e Difração de Raios X

Difração de Raios X

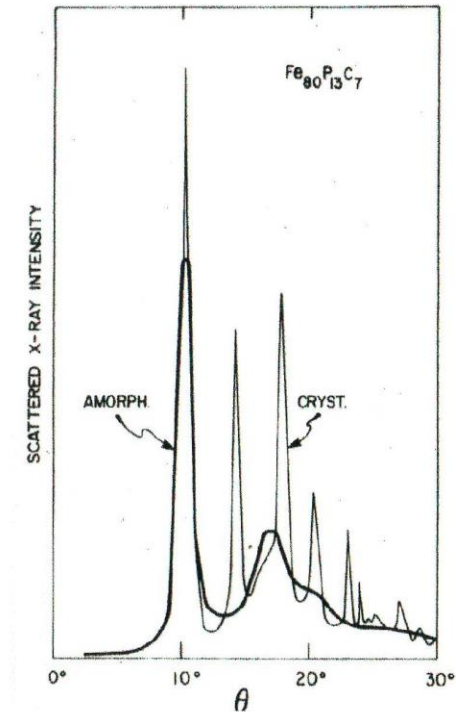
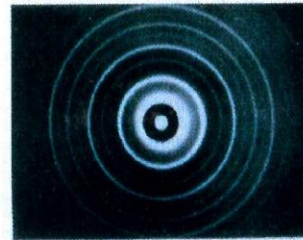
Difratograma

Padrão de Difração

Não-cristalino



Cristalino

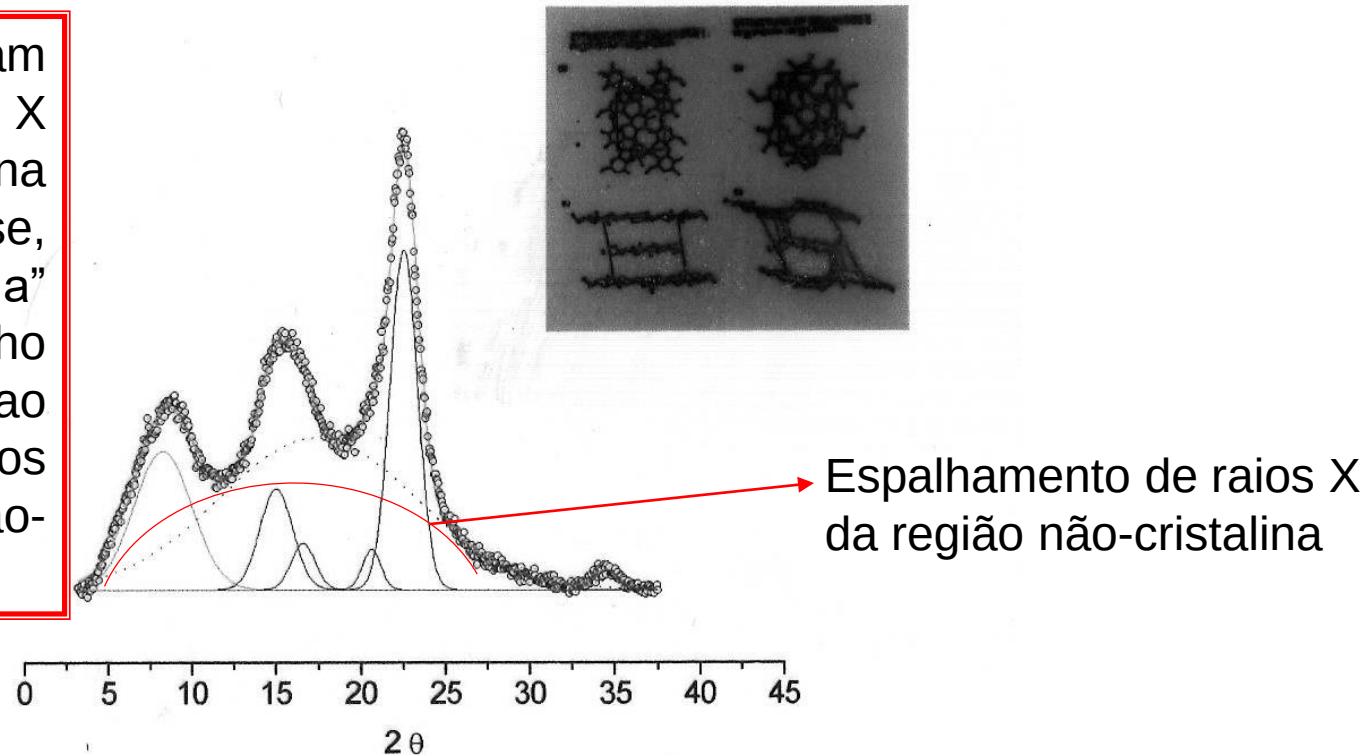


Difratograma de uma liga Não-cristalina e cristalina

Não-cristalina (ou amorfa) em linha
cheia, cristalina (linha fina).

Material Semicristalino

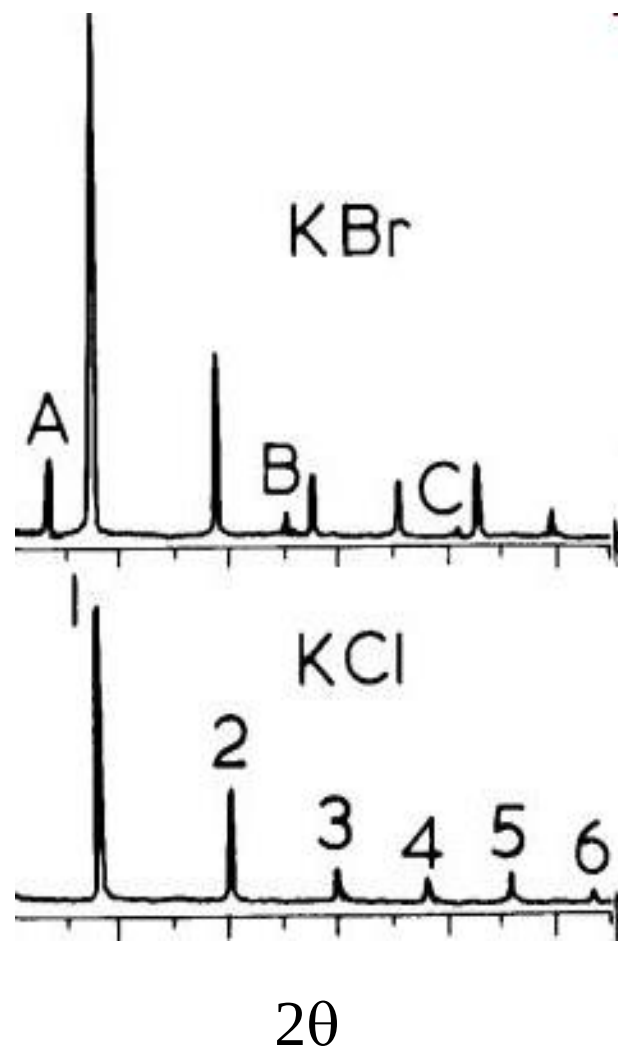
Os picos representam a difração de raios X pela região cristalina da α -celulose, enquanto, a “banda” larga em vermelho corresponde ao espalhamento de raios X pela região não-cristalina.



Difratograma da α -celulose

Difração de Raios X

Identificando Compostos



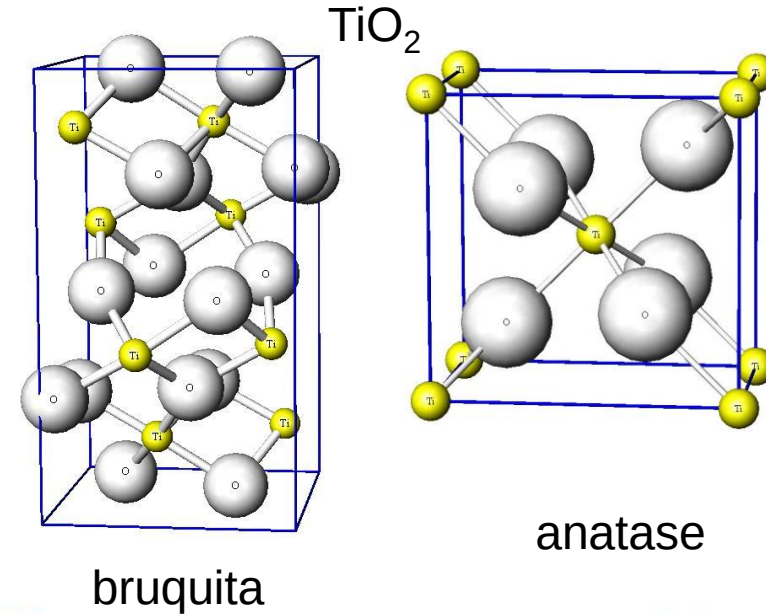
Comparando os dois difratogramas, ou seja, comprando a posição dos picos (valor de 2θ) e a intensidade normalizada dos picos (intensidade do pico dividida pela intensidade do pico mais intenso) podemos verificar que os dois gráficos (difratogramas) não são idênticos. Portanto, a listagem da posição e da intensidade normalizada dos picos de um difratograma permite a identificação do composto (material). Resumindo, o difratograma permite uma análise qualitativa dos materiais, desde que os mesmos sejam cristalinos.

Fases Cristalinas

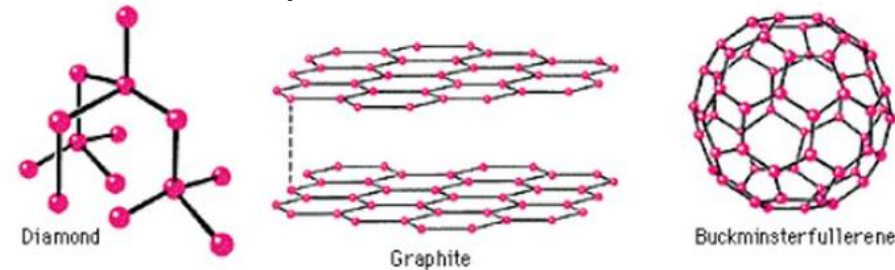
- Um mesmo material, por exemplo o ZnS, pode ter mais de um arranjo cristalino, ou seja mais de uma célula unitária. Cada célula unitária em cada fase cristalina (alótropo) gera um padrão de raios-X e um difratograma com picos que aparecem em ângulos de difração (ângulos de Bragg, θ) característicos das distâncias entre os planos cristalinos que contém os átomos da rede cristalina. Portanto, é possível comparando os difratogramas de uma amostra de composição química conhecida, por comparação com uma base de dados de difratogramas, identificar a fase cristalina do referido material.

Polimorfismo e Alotropia

Polimorfismo: Sólidos de composição química idêntica (quali- e quantitativamente) porém com redes cristalinas e células unitárias. As diferentes redes são ditas diferentes Fases Cristalinas.



Alotropia: Polimorfos de Sólidos de substâncias químicas elementares (C, Ti, S_8 , etc.), portanto, apresentam distintas Fases Cristalinas.



Difração de Raios X de Pó

