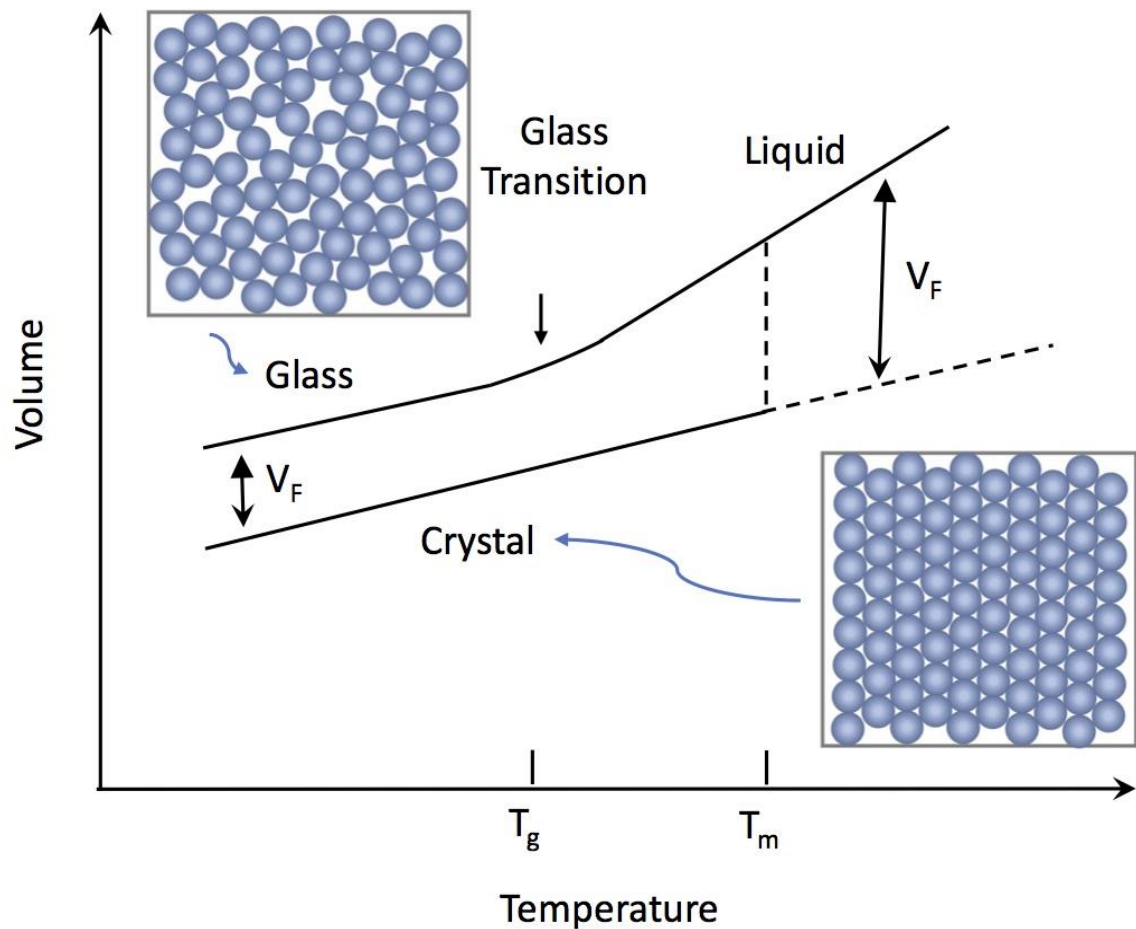


**Marcio Vinicius**

---

# Introdução à

*Estrutura dos materiais*



# Sumário

**Capítulo 1** – introdução à Ciência dos Materiais, Materiais Cristalinos e Polímeros.....03

**Capítulo 2** – Estado Cristalino, Difração de Raios-X, Alotropia e polimorfismo.....16

**Capítulo 3** – Estruturas cristalinas de materiais metálicos (CFC, CCC e HC), Materiais monocristalinos e policristalinos.....32

# Capitulo

## I

Quando pensamos em metais umas das propriedades que podemos pensar é sua *capacidade condutora*, os metais são condutivos tanto do ponto de vista eletrônico, elétrico e térmico, diferente dos metais nós temos polímeros ou materiais plásticos em sua maioria isoladores, bem como materiais cerâmicos. Uma outra propriedade que os metais possuem é sua **Ductilidade** devido as suas propriedades mecânicas.

Os materiais cerâmicos são normalmente muito frágeis. Se esses materiais possuem uma alta ductilidade significa simplesmente que eles podem ser deformados sem se partir. Assim, podem ser deformadas antes de serem quebradas.

Então a palavra *dúctil* foi descrita a partir da palavra *maleável*. Mas afinal existe alguma diferença entre essas duas palavras? O termo vem do latino *malleus*, que significa “martelo”, Materiais maleáveis são aqueles que, embora duros, podem ser *deformados pela descompressão sem fraturas*, ou seja, podem alterar significativamente seu comprimento e forma, um exemplo é o ouro que se pode malear até dez milésimos de milímetro de espessura.

A **ductilidade** é a propriedade que representa o grau de deformação que um material suporta até o momento de sua fratura. Materiais que suportam pouca ou nenhuma deformação no processo de ensaio de tração são considerados materiais frágeis. Isto é quando, por exemplo, um plástico é rasgado ao meio, esse processo entre estica-lo até rasga-lo é chamado de ductibilidade, contudo existe uma grande percentagem de moléculas ultra finas que possibilita a deformação elástica.

Outra característica que temos é a propriedade óptica, geralmente os metais são brilhantes e também opacos ou

refletores. O brilho advém do fato de serem reflexivos e por isso, são opacos. Já A maioria dos polímeros são transparentes ou semi-transparente, para os materiais cerâmicos, mais uma vez, há variedade e por isso, podem ser transparentes ou não transparentes opacos, ou podem ser semi-transparentes.

A maioria dos polímeros são isoladores e transparentes. Mas há polímeros que são condutores por isso. Há dispositivos que são importantes, tornando-os polímeros. A eletrônica flexível, são feitos de polímeros que foi por acaso condutora. Existem alguns metais que não necessariamente são dúcteis e podem ser frágeis, por exemplo, se expuser um material a um ambiente de hidrogénio, torna-se frágil.

Ao conhecer a estrutura dos materiais em diferentes escalas de comprimento, se souber qual é o ambiente local de um átomo dentro do material, se conhecer outros detalhes da estrutura, então, em princípio, pode prever as propriedades desse material em particular. Assim, a nova visão na ciência dos materiais passa realmente por essa compreensão do que é a estrutura dos materiais em vez do que é a propriedade, é o ponto de partida. Assim, quando se fala da estrutura dos materiais, o que realmente vamos falar é sobre a descrição quantitativa da estrutura material em diferentes escalas de comprimento.

### ***Então, o que entendemos por estrutura dos materiais?***

A descrição quantitativa das disposições estruturais dos materiais em diferentes escalas de comprimento. Um exemplo de material que possuem diferentes escalas de comprimento é o cristal, no cristal o que realmente nos interessa é o fato de cada átomo ser rodeado por um certo número de átomos, de outros átomos, a forma como eles estão dispostos e como são

governados pelos tipos de vínculos que formam. Outra coisa importante a notar neste caso em particular é que os átomos são dispostos de forma periódica. Portanto, se eu souber a posição deste átomo vermelho aqui, então, em princípio, posso prevê-lo e dizer-vos qual é a posição de todos os outros átomos dentro desse cristal.

Por essa razão, a primeira coisa em materiais cristalinos, temos necessidade de saber qual é o ambiente local de um átomo. Assim, quando falamos sobre a estrutura a diferentes distâncias na escala, esta é a primeira escala de comprimento de que vamos falar, é a duração das ligações dentro do próprio material. No entanto, é possível pensar no material que, por exemplo, tem um defeito. Portanto, isto seria apenas um exemplo de um deslocamento de borda. Mas é possível ver que agora há de repente esta periodicidade do arranjo do átomo é quebrada e este local estica-se em torno do deslocamento, estende-se realmente para além do primeiro par de títulos.

Outro objetivo que temos é pensar em quantos destes locais existem no material, portanto, se realmente pensar nas escalas de comprimento que estão mais longe de uma ligação particular. Esta é, portanto, a razão quando se fala, mais uma vez, a estrutura dos materiais, precisamos saber o que está a acontecer muito localmente em torno de um átomo, mas também de forma mais extensa e se o puder fazer, pode descrever a estrutura estas diferentes escalas de comprimento, você realmente têm um poder de previsão. Portanto, a razão pela qual nos preocupamos realmente com esta nova abordagem na ciência dos materiais é que podemos prever as propriedades.

É possível prever essas propriedades se souber qual é a simetria do metal, qual o tipo de ligação que os átomos formaram dentro desse material, podendo prever qual a propriedades terá. Outro exemplo é, por exemplo, se tiver um

polímero e se souber como o polímero está disposto para além de uma cadeia de polímeros, quer seja mais organizado ou amorfo, então pode prever que tipo de propriedades terá.

Como organizar e descobrir se esse polímero em particular será condutora ou não. Em princípio, a resposta é que se pode prever e calcular estas propriedades. Os materiais são feitos de átomos e esses átomos são compostos por um núcleo e elétrons, dentro da estrutura electrónica determinará de que tipo de laços que eles podem formar. Com isso podemos realmente começar a partir de vínculos que provêm da estrutura electrónica para compreender que o resultado final, a estrutura final eventualmente propriedades desse material.

Embora tenhamos o conhecimento de um resultado final e das propriedades dos materiais graças aos átomos que constituem o material, porém devemos entender que o universo é mais complexo e para solidificar essa ideia de complexidade, um exemplo é o  $\text{SiO}_2$  que pode formar uma variedade de tipos de materiais aonde parte-se do silício e do oxigénio com o resultado final variante, essa variação vai depender de como é processado o  $\text{SiO}_2$ . O processamento de materiais será muito importante para que possamos compreender a ligação mas dependendo da forma como se processa esse material, pode acabar com o material que é muito diferente em termos da estrutura e do resultado propriedades.

Para a melhor compreensão há dois exemplos de  $\text{SiO}_2$ , lembrando que em ambos os exemplos, cada átomo de silício está rodeado por quatro átomos de oxigénio. No primeiro caso, estas unidades individuais que são compostos de átomos de silício e oxigénio são então dispostos periodicamente no espaço. Portanto, o que isso significa é que posso prever exatamente onde estará cada átomo de silício e onde estarão os átomos de oxigénio. Por outro lado, neste desordenado ou não-

cristalino forma de  $\text{SiO}_2$ , cada átomo de silício é, mais uma vez, rodeado por quatro átomos de oxigênio. Mas esta periodicidade de maior alcance é quebrado, o que significa que estas unidades estruturais individuais já não estão dispostos periodicamente em todo o espaço. A estrutura resultante é muito diferente da estrutura subjacente de como os materiais olham para dentro como também para fora.

Assim, no primeiro caso, isto acontece por ser um material cristalino fazendo com que pareça muito mais do exterior. O nome dado a forma cristalina é **quartzo**, o quartzo é um dos materiais de exemplo que são originados pelo  $\text{SiO}_2$ , outro exemplo são os vidros, existem diversos tipos de vidros mas o que quero focar é o *vidro de sílica* aonde o principal componente que forma o vidro e nada mais é do que areia. Sua quantidade percentual na fórmula do vidro chega a, aproximadamente, 70%.

Algo muito semelhante entre ambos os materiais é o silício rodeado pelo mesmo número de átomos de oxigênio, mas a propriedade que possuem são diferentes, um exemplo de diferença é a densidade aonde o vidro vítreo é menos denso do que o material cristalino.

Mas afinal o que é densidade? A densidade é uma propriedade específica de cada material, a qual auxilia a identificar a composição de objetos e pode ser calculada através da razão entre massa e volume como na formula:

$$D = \frac{m}{v}$$

Mesmo que os objetos possuam a mesma massa, o que vai definir a densidade é o volume que ambos possuem, aquele que possuir o menor volume é mais denso, pois a densidade é uma



grandeza inversamente proporcional ao volume. Sendo assim, se o volume for igual, o que tiver a maior massa terá a maior densidade, já que a massa é diretamente proporcional à densidade. O fato de um objeto flutuar ou não na água, por exemplo, é influenciado por alguns fatores, sendo um deles a densidade.

No material cristalino nós temos o seu oposto que é o *material amorfo*, o material amorfo é a designação dada à estrutura que não têm ordenação espacial a longa distância, como os sólidos são regulares então as substâncias amorfas não possuem estrutura atômica definida. Esses materiais são comumente preparados ao resfriar materiais derretidos. Esse resfriamento reduz a capacidade de mobilidade das moléculas. Materiais como os metais são muito difíceis de serem preparados como rígidos amorfos. A não ser que o material tenha uma alta resistência à fusão ou uma baixa energia de cristalização a preparação de um sólido amorfo deve ser extremamente rápida.

Os materiais amorfos possuem propriedades únicas. Feitos a partir de uma rápida solidificação de ligas metálicas que apresentam fácil magnetização devida ao fato de seus átomos se encontrarem arranjos de maneira aleatória, facilitando a orientação dos domínios magnéticos. Transformadores usando núcleo de metais amorfos exibem perdas que são 60% a 70% menores que os transformadores convencionais.

Os rígidos amorfos são sólidos que não apresentam ordem estrutural num estado normal, mas somente em dimensões atômicas, com poucas unidades atômicas. Também são chamados de não-cristalinos, devido a esta desorganização, a densidade destes sólidos é inferior aos de estrutura cristalina. Alguns exemplos de matérias amorfos, plástico, vários polímeros e várias substâncias orgânicas que parecem, mas não são cristalinas.

Algo muito interessante em estrutura dos matérias são os *Polímeros*, os Polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores conhecidas como monômeros. Os monômeros são moléculas de baixa massa molecular os quais, a partir das reações de polimerização, vêm a gerar a macromolécula polimérica. As unidades repetitivas, chamadas de mero, provém da estrutura do monômero.

O número de unidades estruturais repetidas, ou seja, o número de meros que podem se verificar na estrutura de uma macromolécula, é chamado grau de polimerização. Em geral, os polímeros contêm os mesmos elementos nas mesmas proporções relativas que seus monômeros, mas em maior quantidade absoluta.

Entre os exemplos que os Polímeros possuem, nós temos **Polímeros termorrígidos, termofixos ou termoendurecíveis**

*Baquelite*: usada em tomadas, telefones antigos e no embutimento de amostras metalográficas.

*Epóxis*: usado na Indústria química, Indústria elétrica e tecnológica, Industria aeronáutica, Industria da construção civil e Pintura de pisos.

*Poliéster*: usado em carrocerias, caixas d'água, piscinas, dentre outros, na forma de plástico reforçado (fiberglass).

**Polímeros termoplásticos**

*PC - Policarbonato*

Aplicações: Cd's, garrafas, recipientes para filtros, componentes de interiores de aviões, coberturas translúcidas, divisórias, vitrines, etc.

*PU – Poliuretano*

Aplicações: Esquadrias, chapas, revestimentos, molduras, filmes, estofamento de automóveis, em móveis, isolamento

térmico em roupas impermeáveis, isolamento em refrigeradores industriais e domésticos, polias e correias.

### PVC - Policloreto de vinilo ou cloreto de polivinila

Aplicações: Telhas translúcidas, portas sanfonadas, divisórias, persianas, perfis, tubos e conexões para água, esgoto e ventilação, esquadrias, molduras para teto e parede.

### PS - Poliestireno

Aplicações: Grades de ar condicionado, gaiutas de barcos (imitação de vidro), peças de máquinas e de automóveis, fabricação de gavetas de geladeira, brinquedos, isolante térmico, matéria prima do isopor.

### PP - Polipropileno

Aplicações: brinquedos, recipientes para alimentos, remédios, produtos químicos, carcaças para eletrodomésticos, fibras, sacarias (ráfia), filmes orientados, tubos para cargas de canetas esferográficas, carpetes, seringas de injeção, material hospitalar esterilizável, autopeças (pára-choques, pedais, carcaças de baterias, lanternas, ventoinhas, ventiladores, peças diversas no habitáculo), peças para máquinas de lavar.

### PET - Polietileno Tereftalato

Aplicações: Embalagens para bebidas, refrigerantes, água mineral, alimentos, produtos de limpeza, condimentos; reciclado, presta-se a inúmeras finalidades: tecidos, fios, sacarias, vassouras.

### PMMA - Plexiglas

Aplicações: envidraçamento e nas indústrias de construção civil, automotiva e de comunicações. Muito aplicado na fabricação de fibra óptica, lentes ópticas, placas difusoras para ecrãs de cristal líquido (LCDs) e substratos de discos ópticos.

### *Polímeros sensíveis à luz*

Aplicações: Podem ser usados como tinta invisível: quando expostos ao comprimento de onda apropriado, seus monômeros são transformados e a sequência se torna legível. A mensagem aparece apenas se estiver sujeita à fonte de luz correta. Este é o primeiro exemplo de uma mensagem secreta armazenada em uma molécula.

### **Elastômeros**

*Poliisopreno: borracha semelhante à natural*

*Bunas S*

Aplicações: pneus, câmaras de ar, vedações, mangueiras de borracha.

*Buna N ou perbúnan*

*Neopreno ou poli cloropreno*

Os materiais são classificados em quatro categorias: *“Elastômeros, Termoplásticos, Termorrígidos e Fibras”*.

**Elastômeros** - são matérias que fazem parte de polímeros e são obtidas depois da reticulação (processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligados por ligações covalentes, aonde ocorre ligações entre moléculas lineares que produzem polímeros tridimensionais com uma alta massa molar), como o nome da categoria de material já fala os elastômeros possuem propriedades elásticas aonde o seu sinônimo usual é a borracha.

As forças coesivas entre as cadeias poliméricas são muito baixas, de mesma ordem de grandeza das existentes nos líquidos moleculares voláteis e nos gases, os elastômeros

possuem presença de ligações cruzadas e emaranhadas que evitam deformação permanente quando estirado.

***Termoplásticos*** - É um material polimérico sintético, que, quando sujeito à ação de calor, facilmente se deforma podendo ser remodelado e novamente solidificado mantendo a sua nova estrutura. Isto significa que, os plásticos quando divididos em *termoplásticos* e termofixos, geralmente os primeiros são altamente recicláveis aonde são geralmente ao contrário dos termofixos. Isto acontece porque as cadeias macromoleculares dos *termoplásticos* se encontram ligadas por Forças de van der Waals ou por Ligações de Hidrogênio que se quebram por acção do calor, fundindo-se o material. Ao ser novamente resfriado, voltam a ser restabelecidas as suas ligações intermoleculares, não havendo desta forma a quebra das ligações, sendo essas ligações covalentes dos monómeros que formam o que chamamos de *macromoléculas*.

Os primeiros usos dos *termoplásticos* datam ainda do século XIX. Durante o ano de 1838, o francês Victor Regnault descobre a polimerização do Policloreto de Vinila (PVC) através da luz solar. Em 1860, Alexander Parkers cria a celulóide, que viria a ser utilizada em substituição ao marfim para dentistas e também para a indústria cinematográfica. Um exemplo muito popular de uso do *termoplásticos* são os blocos de Lego.

***Termorrígidos*** - São polímeros cuja a rigidez não se altera com a temperatura, diferentemente dos termoplásticos que amolecem e fundem-se. A determinadas temperaturas, polímeros termofixos se decompõem, não então podendo ser fundidas e remoldados novamente.

Os termorrígidos são solidificados com aplicação do calor e não amolecem mais, ao contrário dos termoplásticos que utilizam a alta temperatura para a sua possível modelagem. Compreendendo as diferenças: O comportamento térmico de

polímeros pode ser verificável: um brinquedo infantil de plástico (bola ou boneca) sob o sol escaldante adquire uma consistência macia, como se estivesse derretendo. Os polímeros termoplásticos são compostos de longos fios lineares ou ramificados. A vantagem deste material está na remodelagem, pois estes plásticos podem ser reciclados várias vezes resultando em um ambiente global mais limpo e organizado.

**Fibras** - É um polímero aonde as fibras são materiais muito finos e alongados, como filamentos, que podem ser contínuos ou cortados. A classificação é dada por conta de como é esta polimerização, esse tipo de material pode ser usado dentro da manufatura são classificadas conforme a sua origem, que pode ser *natural*, *artificial* ou *sintética*.

## Exercício

1) Considere um vidro de sílica, Assumindo que se adicionar um modificador de rede ao vidro. O que acontece?

O volume livre:

- a) O volume livre aumenta (X)
- b) O volume livre permanece o mesmo
- c) O volume livre diminui

A distância de correlação:

- a) A distância de correlação aumenta

- b) A distância de correlação permanece a mesma
- c) A distância de correlação diminui (X)

2) Agora considere um copo de borato e assumir que se adiciona um modificador de rede ao copo. O que acontece ao seguinte?

O volume livre:

- a) O volume livre aumenta
- b) O volume livre permanece o mesmo
- c) O volume livre diminui (X)

A distância de correlação:

- a) A distância de correlação aumenta (X)
- b) A distância de correlação permanece a mesma
- c) A distância de correlação diminui

# Capitulo

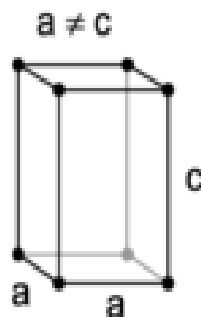
## II



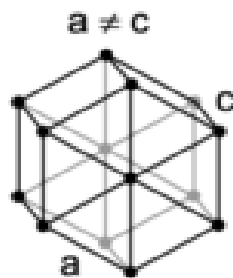
A *estrutura cristalina* é a designação dada ao conjunto de propriedades que resultam da forma como todos eles estão especialmente ordenados tanto os átomos como também as moléculas que o constituem. Note-se que apenas os sólidos cristalinos exibem esta característica, já que ela é o resultado macroscópico da existência subjacente de uma estrutura ordenada ao nível atômico, replicada no espaço ao longo de distâncias significativas face à dimensão atômica ou molecular, o que é exclusivo dos cristais.

Dentro da *estrutura cristalina* nós vamos ter os Sistemas cristalinos, isso ocorre devido aos sólidos cristalinos serem construídos a partir da repetição no espaço de uma estrutura elementar paralelepipedica denominada célula unitária. Entre esses Sistemas cristalinos nós vamos ter:

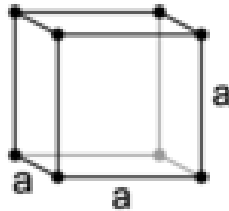
*Tetragonal* – caracteriza-se por possuir três eixos mutuamente perpendiculares, dos quais os dois horizontais são de mesmo comprimento e o vertical (eixo c) de comprimento diferente. Há um eixo quaternário de rotação e 68 grupos espaciais (o maior número possível em qualquer sistema). Todos os cristais deste sistema têm a característica de possuírem, para além de um eixo quaternário de simetria, três eixos cristalográficos perpendiculares entre si, sendo os dois horizontais de igual comprimento e o vertical de comprimento diferente. Pertencem a esse sistema os cristais, por exemplo, de zircão, rutilo, idocrásio e cassiterita.



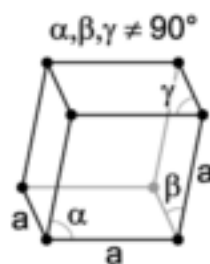
Hexagonal – caracteriza-se por três eixos horizontais, separados entre si por ângulos de  $120^\circ$  e todos com mesmo comprimento. Além deles, há um eixo vertical, perpendicular aos demais, diferente deles no comprimento e com simetria senária, o que significa que, num giro completo do cristal, a mesma imagem repete-se seis vezes. Neste sistema, há 27 grupos espaciais. Alguns autores consideram o sistema trigonal uma classe deste sistema. Pertencem ao sistema hexagonal 7% dos minerais conhecidos, entre eles apatita, berilo covellita e o famoso quartzo.



Cúbico – caracteriza-se por três eixos cristalográficos de mesmo tamanho e mutuamente perpendiculares. Possui quatro eixos ternários de rotação, o que permite um grande número de grupos espaciais (36). Como os três eixos cristalográficos têm o mesmo tamanho, os cristais desse sistema são equidimensionais, ou seja, não são nem alongados, nem achatados. O fato de o sistema chamar-se cúbico não significa que os cristais todos têm a forma de um cubo. Eles podem ser, por exemplo, octaedros, dodecaedros, etc. Os cristais do sistema cúbico têm uma característica que nenhum outro têm: isotropia térmica e óptica. Isso significa que a luz e o calor neles se propagam com a mesma velocidade, seja qual for a direção. Pertencem ao sistema cúbico os cristais de 7,8 % de todas as espécies minerais que são conhecidas, entre elas diamante, ouro, granadas, prata, espinélio, pirita e sodalita.

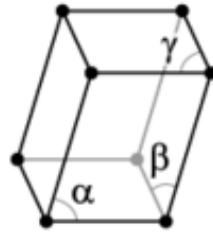


*Romboédrico* – possui três eixos cristalográficos de igual comprimento e horizontais, formando ângulos de  $120^\circ$  entre si, e um eixo vertical perpendicular aos demais, diferente deles no comprimento e com simetria ternária, permitindo 25 grupos espaciais. A única diferença entre esse sistema e o hexagonal é a simetria do eixo vertical, que aqui é ternária, ou seja, num giro completo do cristal a mesma imagem repete-se três vezes (e não seis como no sistema hexagonal). Devido a essa semelhança entre os dois sistemas, alguns autores consideram o sistema romboédrico uma subdivisão (classe) do sistema hexagonal.



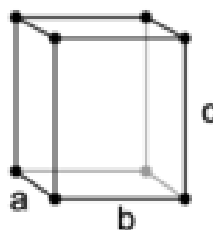
*Triclinico* – Possui três eixos cristalográficos, todos diferentes entre si, o mesmo acontecendo com os ângulos entre eles. Permite apenas dois grupos espaciais. Os cristais com este sistema caracterizam-se pela ausência de eixos ou planos de simetria, apresentando três eixos cristalográficos com comprimentos desiguais e oblíquos entre si. Compreende 9% de todas as espécies minerais que são conhecidas atualmente, como rodonita, turquesa e microclínio, por exemplo.

$$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$$



*Ortorrômbico* – caracteriza-se por três eixos cristalográficos mutuamente perpendiculares, mas cada um com um comprimento. Possui três eixos binários de rotação ou um eixo de rotação binário e dois planos de imagem reflexa. Permite 59 grupos espaciais. Produz estruturas de grande complexidade tendo como característica comum a todos os cristais deste sistema o apresentarem, ao menos, um eixo binário de simetria. Compreende 28,6 % das espécies minerais conhecidas, sendo exemplos topázio, crisoberilo e zoisita.

$$a \neq b \neq c$$

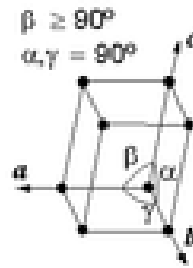


*Monoclínico* – se caracteriza por três eixos cristalográficos de comprimentos diferentes. Os ângulos  $\alpha$  e  $\gamma$  têm  $90^\circ$  e o ângulo  $\beta$ , um valor diferente deste. Tem um eixo de rotação binário e um plano reflexo.

Este sistema permite 13 grupos espaciais. Os cristais deste sistema em geral apresentam apenas um eixo de simetria binário, ou um único plano de simetria, ou a combinação de ambos.

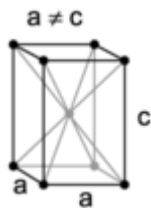
São monoclinicas 30,8% das espécies minerais, sendo este o sistema com maior número de minerais. Exemplos de

minerais monoclinicos são a jadeíta, o espodumênio, o ortoclásio, o talco e o euclásio.

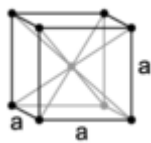


Existem outros tipos de redes Bravais relacionados aos sistemas de cristalização anteriores, entre essas redes Bravais nós temos

### Tetragonal Centrado no volume



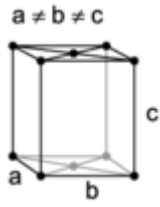
### Cúbico Centrado no volume



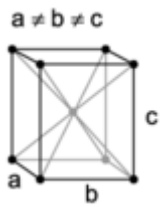
### Cúbico Centrado na face



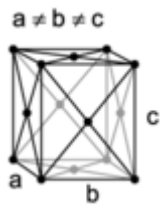
Ortorrômico Centrado na base



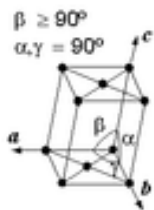
Ortorrômico Centrado no volume



Ortorrômico Centrado na face

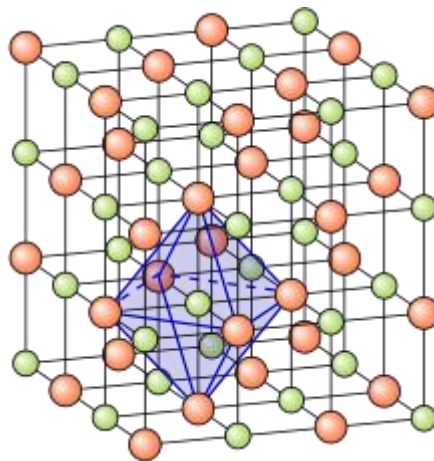


Monoclínico Centrado



Redes de Bravais, homenagem ao físico francês Auguste Bravais que demonstrou a sua existência em 1848, é a denominação dada às configurações básicas que resultam da combinação dos sistemas de cristalização com a disposição das partículas em cada uma das células unitárias de uma estrutura cristalina, sendo estas células entendidas como os paralelepípedos que constituem a menor subdivisão de uma rede cristalina que conserva as características gerais de todo o retículo, permitindo que por simples replicação da mesma se possa reconstruir o sólido cristalino completo. Para além da sua utilização em cristalografia, as redes de Bravais constituem uma importante ferramenta de análise tridimensional em geometria euclidiana.

Apesar da sua enorme diversidade, os cristais, dependendo da composição e condições de formação, assumem formas regulares e hoje facilmente dedutíveis em função das características atômicas e moleculares dos seus constituintes. Tal permite a sua fácil classificação em função de um número reduzido de parâmetros, conhecidos por *parâmetros de rede*.



Célula unitária de um cristal de sal (NaCl)

A partir desses parâmetros é possível determinar o paralelepípedo que constitui a menor subdivisão de uma rede cristalina que conserve as características gerais de todo o retículo, de modo que por simples multiplicação da mesma, se

possa reconstruir o sólido cristalino completo. Esses paralelepípedos são em geral designados por *células unitárias*.

A partir das células unitárias, e levando em conta os eixos de simetria e a posição do centro geométrico de cada elemento do cristal, é possível descrever qualquer cristal com base em diagramas designados por *redes de Bravais*, nome que homenageia Auguste Bravais (1811-1863), um dos pioneiros do seu estudo.

Nos cristais naturais, múltiplas células unitárias são substituídas por impurezas, dando a cada cristal características distintas de forma e cor. Estas impurezas têm uma importância fundamental na determinação das características dos cristais naturais, em particular dos minerais, determinando as propriedades eléctricas e ópticas, a temperatura de fusão e a reatividade química.

Para definir famílias de planos em uma rede de Bravais é utilizado o Índice Miller, o Índice Miller é feito indicando-se as coordenadas de um vetor no espaço recíproco, que é normal à família de planos. Em três dimensões, os índices de Miller são representados pela tripla entre parênteses ( $hkl$ ), onde  $h, k$  e  $l$  são inteiros com maior divisor comum igual a 1. Se algum dos inteiros é negativo, a convenção é escrever o número com uma barra em cima, no lugar do sinal de negativo.

Resumindo o que é o Índices Miller

(1) Os índices Miller são um tipo de notação cristalográfica utilizada para quantificar os planos num cristal

(2) Todos os planos paralelos de um cristal têm o mesmo índice Miller

(3) O seguinte procedimento pode ser utilizado para determinar o índice Miller de um avião:

- Ler as intercepções do plano com eixos em termos de  $a, b$  e  $c$



- Tomar a reciprocidade das intercepções
- Reduzir todas as fracções a valores inteiros
- Remover qualquer múltiplo comum
- Fechar o índice Miller entre parênteses. Não usar vírgulas entre valores: i.e., (hkl)
- Os valores negativos devem ser escritos com uma barra sobre o valor negativo, i.e., ( $\bar{h}kl$ )

Vejamos um exemplo:

(1) Começamos por escrever as intercepções do avião:

-  $1/2 \ 1/4 \ 3/4$

(2) Depois tomamos a reciprocidade das intercepções:

-  $2 \ 4 \ 4/3$

(3) Reduzimos a fração para um valor inteiro:

-  $6 \ 12 \ 4$

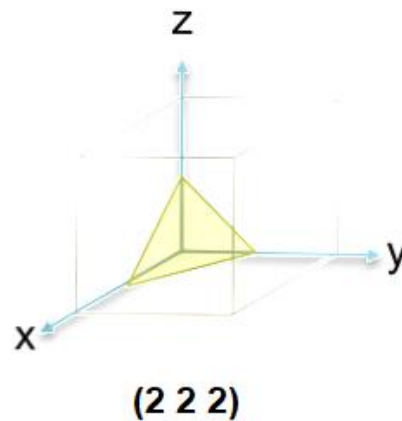
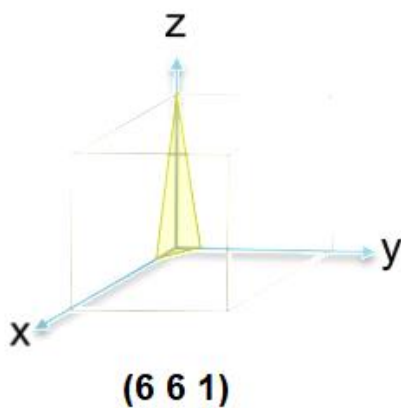
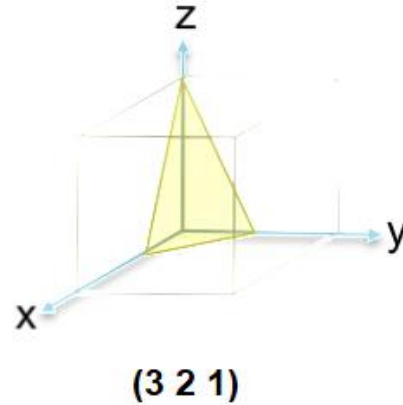
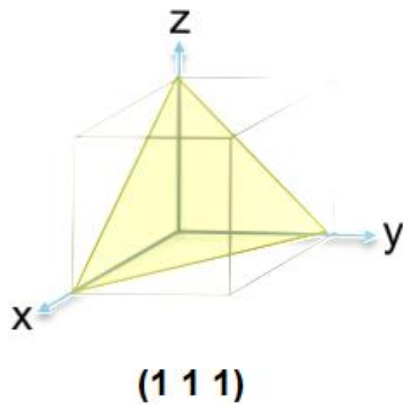
(4) Finalmente, removemos quaisquer múltiplos comuns do nosso índice Miller;

-  $3 \ 6 \ 2$

(5) Isto dá-nos um avião com o seguinte índice Miller:

- (362)

(Questão de Exemplo) Selecione os Índices Miller que correspondem aos planos de grelha mostrados abaixo.



### *Difração de raios X*

Um assunto extremamente importante que precisamos estudar na estrutura de matérias é a *Difração de raios X*, Difração de raios X é um fenômeno no qual os átomos de um cristal, em virtude de seu espaçamento uniforme, causam um padrão de interferência das ondas presentes em um feixe incidente de raios X. É uma técnica usada para determinar a estrutura atômica e molecular de um cristal, na

qual os átomos cristalinos fazem com que um feixe de raios X incidentes difracte em muitas direções específicas. Medindo os ângulos e todas as intensidades dos feixes difratados, um cristalógrafo pode produzir uma imagem tridimensional da densidade de elétrons dentro do cristal. A partir desta densidade de elétrons, as posições médias dos átomos no cristal podem ser determinadas, bem como suas ligações químicas, sua desordem e várias outras informações.

A fonte de raios-X de laboratório consiste em um tubo de vácuo no qual os elétrons são emitidos a partir de um filamento de tungstênio aquecido e acelerado por um potencial elétrico (tipicamente várias dezenas de kilovolts) para impactar um alvo de metal arrefecido a água. Quando os elétrons internos do alvo são ejetados e os exteriores caem para tomar seu lugar, os raios X são emitidos. Alguns têm uma distribuição contínua de comprimentos de onda entre cerca de  $0,5 \text{ \AA}$  e  $5 \text{ \AA}$  ("radiação branca") e alguns têm comprimentos de onda característicos dos níveis eletrônicos no alvo. Para a maioria das experiências, uma única radiação característica é selecionada usando um filtro ou monocromador. Em relação aos detectores, no passado a maioria dos trabalhos de raio-X foi feito com filme, agora são usados detectores eletrônicos. Pode utilizar-se um único ponto (por exemplo Geiger Muller, contador de cintilação ou proporcional), um detector de linha (1D) ou um detector de área (2D).

O fenômeno de difração de raios X por cristais resulta de um processo de espalhamento no qual os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem alteração no comprimento de onda. Um feixe difratado é produzido por tal dispersão somente quando certas condições geométricas são satisfeitas, o que pode ser expresso em qualquer uma de duas formas, a equação de *Bragg*, ou a de *Laue*. O padrão de difração

resultante de um cristal, que compreende tanto as posições como as intensidades dos efeitos de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não apenas para sua rápida identificação, mas também para a elucidação completa de sua estrutura. A análise das posições do efeito de difração leva imediatamente a um conhecimento do tamanho, forma e orientação da célula unitária. Para localizar as posições dos átomos individuais na célula, as intensidades devem ser medidas e analisadas. O mais importante para relacionar as posições dos átomos com as intensidades de difração é a equação do fator de estrutura. A dispersão de raios X é determinada pela densidade de elétrons dentro do cristal. Como a energia de um raio X é muito maior que a de um elétron de valência, a dispersão pode ser modelada como a dispersão de Thomson, a interação de um raio eletromagnético com um elétron livre.

A difração de raios X em pó é mais amplamente utilizada para a identificação de materiais cristalinos desconhecidos (por exemplo, minerais, compostos inorgânicos). Determinação de sólidos desconhecidos é fundamental para estudos em geologia, ciência ambiental, ciência de materiais, engenharia e biologia. Outras aplicações incluem:

- Caracterização de materiais cristalinos;
- Identificação de minerais de grão fino, tais como argilas e argilas de camada mista que são difíceis de determinar;
- Determinação das dimensões das células unitárias;
- Medição da pureza da amostra;

Com técnicas especializadas, DRX pode ser usado para:

- Determinar estruturas cristalinas usando refinamento Rietveld;
- Determinação de quantidades modais de minerais (análise quantitativa);

- Caracterizar amostras de filmes finos;
- Fazer medições de textura, como a orientação de grãos, em uma amostra policristalina;

## *Alotropia*

Alotropia é a propriedade química que permite a formação de uma ou mais substâncias simples diferentes a partir de um mesmo elemento químico. Algumas propriedades químicas dos alótropos são o oxigênio e o carbono como também muitos outros.

O oxigênio é uma propriedade encontrado na atmosfera na forma de gás oxigênio e de gás ozônio. O gás oxigênio é o segundo componente mais abundante do ar atmosférico. Ele corresponde a 21% do volume do ar seco e sem poluentes. É impossível a sobrevivência da maioria dos seres vivos sem oxigênio. É também impossível fazer a combustão de um material, como gasolina ou álcool, na ausência desse gás. O ozônio é um gás que existe em pequena quantidade no ar que respiramos, mas em maior quantidade numa altitude de 20 km a 40 km, constituindo a camada de ozônio. Ela tem um papel muito importante, pois impede que boa parte dos raios ultravioletas do Sol chegue à superfície terrestre. O excesso desses raios pode causar, no ser humano, lesões nos olhos, na pele e no sistema imunológico; além disso, nos seres fotossintetizantes, interfere na fotossíntese, diminuindo o rendimento das lavouras e matando o alimento dos peixes pequenos, o que prejudica a vida nos oceanos.

O elemento forma a substância grafite e diamante de forma natural e os fulerenos de forma artificial. O grafite é um sólido escuro e pouco resistente, apresenta massa específica de  $2,22\text{g/cm}^3$ . Do ponto de vista microscópico, é um sólido constituído pela união de enorme quantidade de átomos de carbono, e cada um deles apresenta geometria molecular

trigonal plana. Já o diamante é um sólido transparente e muito duro, apresenta massa específica de  $3,51\text{g/cm}^3$ . É a substância natural mais dura de que se tem conhecimento. Por causa disso é usado para cortar vidro e fazer brocas. Sua dureza é atribuída ao modo como os vários tetraedros de carbono se apresentam ligados.

O elemento químico fósforo forma moléculas tetratômica de fósforo branco (fórmula molecular  $\text{P}_4$ ). Trata-se de uma substância que pode queimar espontaneamente se estiver em contato com o oxigênio do ar. Por isso é guardada submersa em água. Já se teve notícia de bombas incendiárias usadas em guerras e guerrilhas que se baseavam nessa propriedade química do fósforo branco. O elemento fósforo também forma macromoléculas, isto é, moléculas muito grandes, nas quais estão presentes bilhões de átomos. Elas são representadas por  $\text{P}_n$  e pertencem à substância denominada fósforo vermelho. Esta variedade alotrópia não precisa ser guardada submersa em água, uma vez que não apresenta a propriedade de queimar espontaneamente em contato com o ar.

## *polimorfismo*

O *polimorfismo* permite que referências de tipos de classes mais abstratas representem o comportamento das classes concretas que referenciam. Assim, é possível tratar vários tipos de maneira homogênea. A característica do polimorfismo é quando duas ou mais classes distintas têm métodos de mesmo nome, de forma que uma função possa utilizar um objeto de qualquer uma das classes polimórficas, sem necessidade de tratar de forma diferenciada conforme a classe do objeto.

Polimorfismo é o fenômeno em que os sólidos, cristalizam-se em mais de uma estrutura cristalina, ou seja, podem ser constituídos de uma mesma molécula e terem estruturas tridimensionais de empacotamento cristalino bastante

distintas. Para se ter uma noção da abrangência dos polimorfos, moléculas com diferentes formas cristalinas, apresentam características físico-químicas bastante diferentes. Isso é particularmente importante no caso de fármacos polimórficos, que em termos mais específicos, constituem o mesmo princípio empacotado em diferentes formas de cristais. As diferenças entre características físico-químicas, se refletem sobretudo no padrão de desintegração/dissolução (Fase Farmacêutica) de um determinado fármaco em meio biológico. Entende-se portanto, que fármacos que apresentem cristais diferentes podem apresentar curvas de biodisponibilidade/bioequivalência bastante distintas. Isto é particularmente preocupante do ponto de vista farmacêutico, uma vez que constitui um fator preponderante na obtenção de matérias primas para fabricação de medicamentos em forma sólida. A administração de medicamentos por via oral em formulações sólidas é, em geral, a mais conveniente, segura e barata, e, portanto a mais comum. No entanto, sua eficácia terapêutica está diretamente relacionada às características do fármaco no estado sólido. Tanto a estrutura cristalina quanto o hábito cristalino e o tamanho de partícula possuem um tremendo impacto prático e comercial desde a pesquisa inicial até a manufatura do produto final.

# Capitulo

## III



## *Estruturas cristalinas de materiais metálicos (CFC, CCC e HC)*

As estruturas cristalinas de materiais metálicos ou fator de empacotamento atômico é um índice que varia de 0 a 1 e representa a fração do volume de uma célula unitária que corresponde a esferas sólidas, assumindo o modelo da esfera atômica extremamente rígida. As estruturas de materiais metálicos tem como objetivo informar quantos átomos podem ser organizados em uma estrutura cristalina e determinar a qualidade no empilhamento.

Não existem estruturas cristalinas cujo FEA é igual a 1, pois se isso ocorre não existem espaços entre os átomos nos interstícios. Se o FEA é igual a zero, então trata-se de uma estrutura amorfa.

Os empacotamentos esféricos de sistemas atômicos e seus fatores de empacotamento são Hexagonal Compacta (HC), Cúbica de Corpo Centrado (CCC) e Cúbica de Face Centrada (CFC).

*Hexagonal Compacta (HC)* – A estrutura hexagonal compacta (HC), bem mais compacta que a hexagonal simples, é caracterizada pelo fato de que cada átomo em seu nível está localizado acima ou abaixo do interstício de três átomos de níveis adjacentes. O Hexagonal Compacta (HC) está relacionado com um empacotamento compacto de esferas iguais é um arranjo denso de esferas iguais em um arranjo regular infinito.

*Cúbica de Corpo Centrado (CCC)* – A célula unitária da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) é constituída por um **cubo com 1/8 de átomo** em cada vértice e um átomo no centro do cubo, que se repete nas três dimensões formando um corpo sólido macroscópico. –vários metais apresenta a estrutura CCC: Cr, Fe, Mo, W, etc.

*Cúbica de Face Centrada (CFC)* – A célula unitária da estrutura cúbica de face centrada (CFC) é constituída por um **cubo com 1/8 de átomo** em cada vértice e meio átomo no centro de cada face, que se repete nas três dimensões formando um corpo sólido macroscópico. –vários metais apresenta a estrutura CCC: Cu, Al, Ni, Au, Pb, Pt, etc.

### ***Materiais monocristalinos e policristalinos***

Um monocrystal ou sólido monocristalino é um material no qual o retículo cristalino da amostra inteira é contínua e sem rupturas até suas bordas, sem contornos de grão. A ausência de defeitos associado com contornos de grão pode dar aos monocristais propriedades únicas, particularmente mecânicas, ópticas e elétricas, as quais podem também ser anisotrópicas, dependendo do tipo de estrutura cristalográfica. Estas propriedades, em adição os fazem preciosos em algumas gemas, são explorados em aplicações tecnológicas, especialmente em óptica e eletrônica.

Porque efeitos entrópicos favorecem a presença de algumas imperfeições na microestrutura de sólidos, tais como impurezas, tensões não uniformes e defeitos cristalográficos tais como deslocamentos, monocristais perfeitos de tamanho significativo são extremamente raros na natureza, e também são difíceis de produzir em laboratório, embora eles possam ser feitos sob condições controladas. Por outro lado, monocristais imperfeitos podem atingir enormes

tamanhos na natureza: várias espécies minerais tais como berilo, gesso e feldspatos são conhecidos por terem produzido cristais de vários metros.

O oposto de um cristal único é uma estrutura amorfa, onde a posição atômica se limita a apenas uma ordem de curto alcance. Entre os dois extremos existe o policristalino, que é composto de uma série de cristais menores, conhecidos como cristalitos, e fases paracristalinas.

Os sólidos policristais dentro da estrutura de materiais são denominados grãos ou cristalitos, com orientações cristalográficas e dimensões aleatórias, fortemente unidos entre si, que preenchem todo o volume do sólido. Uma característica muito importante em policristalinos é sua constituição que é formada por uma infinidade de cristais.

Algo que podemos citar no dia-dia que possui a influência de sólidos policristalinos é a maioria dos metais utilizados pelo homem assume geralmente a forma de policristais microscópicos, por serem policristais microscópicos possuem dimensões da ordem de grandeza de  $\mu\text{m}$ . Outros materiais podem ter policristais com dimensões da ordem de  $\text{cm}$ , portanto visíveis a olho nu.

Esta aleatoriedade de orientação e dimensões é possivelmente devida ao crescimento e condições de processamento. A textura das fibras é um exemplo de uma orientação advinda do processamento.

Quase todos os metais comuns e muitas cerâmicas são policristalinas. Os cristalitos são frequentemente referidos aos grãos, entretanto, grãos de poeira são um contexto diferente. Grão de poeira podem eles mesmos serem compostos de pequenos grãos policristalinos.

## Referencias

Polimorfismo na produção de medicamentos - ARAÚJO, Gabriel Lima Barros de; PITALUGA Jr, Altivo; ANTONIO, Selma Gutierrez; SANTOS, Carlos de Oliveira Paiva; MATOR, Jivaldo do Rosário - Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, 2012

polycrystalline graphite Arquivado em 21 de maio de 2011, no Wayback Machine. - **old.iupac.org**

Steven F. Lott, A Programmer's Introduction to Python, Building Skills in Python, Part III. Data + Processing = Objects, Chapter 22. Advanced Class Definition, Polymorphism

Jensen W.B., "The Origin of the Term Allotrope", Journal of Chemical Education, 2006, 83, 838-9

Allotrope in IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version, <http://goldbook.iupac.org/A00243.html>. Acesso Março de 2007.

Nelson, Stephen A. «Introduction and Symmetry Operations» (PDF). Consultado em 02 de Junho de 2021

Dickinson RG, Raymond AL (1923). «The Crystal Structure of Hexamethylene-Tetramine». J. Amer. Chem. Soc. **45**: 22. doi:10.1021/ja01654a003

Müller A (1923). «The X-ray Investigation of Fatty Acids». Journal of the Chemical Society (London). **123**: 2043

Saville WB, Shearer G (1925). «An X-ray Investigation of Saturated Aliphatic Ketones». Journal of the Chemical Society (London). **127**: 591

Müller A (1929). «The Connection between the Zig-Zag Structure of the Hydrocarbon Chain and the Alternation in the Properties of Odd and Even Numbered Chain Compounds». Proc. R. Soc. Lond. **124** (794): 317. Bibcode:1929RSPSA.124..317M. doi:10.1098/rspa.1929.0117

Robertson JM (1936). «An X-ray Study of the Phthalocyanines, Part II». Journal of the Chemical Society: 1195

Crowfoot Hodgkin D (1935). «X-ray Single Crystal Photographs of Insulin». Nature. **135** (3415): 591. Bibcode:1935Natur.135..591C. doi:10.1038/135591a0

Kendrew J. C.; et al. (8 de março de 1958). «A Three-Dimensional Model of the Myoglobin Molecule Obtained by X-Ray Analysis». Nature. **181**(4610): 662. Bibcode:1958Natur.181..662K. PMID 13517261. doi:10.1038/181662a0

Trillat JJ (1926). «Rayons X et Composeés organiques à longue chaine. Recherches spectrographiques sue leurs structures et leurs orientations». Annales de physique. **6**: 5

Caspari WA (1928). «Crystallography of the Aliphatic Dicarboxylic Acids». Journal of the Chemical Society (London). **?**: 3235

Müller A (1928). «X-ray Investigation of Long Chain Compounds (n. Hydrocarbons)». Proc. R. Soc. Lond. **120** (785): 437.

«The Principles of X-ray Diffraction». International Union of CRYSTALLOGRAPHY. 1999. Consultado em 25 de Agosto de 2021

Hluchy (1999). «X-ray Powder Diffraction (XRD)». Consultado em 29 de Agosto de 2021

Joachin, Christian (2009). Nanociências: a revolução invisível. Rio de Janeiro: Jorge Zahar. pp. 137–139

Neto, Claudio (2004). Análise Orgânica: métodos e procedimentos para caracterização de organoquímicos. Rio de Janeiro: UFRJ

Ronan, Colin A. (1987). História Ilustrada da Ciência. **4**. Rio de Janeiro: Jorge Zahar. p. 106. ISBN 85-85061-68-5

«Franklin's X-ray diffraction, explanation of X-ray pattern». Cold Spring Harbor Laboratory. Consultado em 02 de Setembro de 2021

«X-ray Diffraction Techniques». University of Cambridge. 2004. Consultado em 02 de Setembro de 2021

Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics (7th Edition)

Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, Solid State Physics (Harcourt: New York, 1976)

J. J. Wortman and R. A. Evans, “Young’s modulus, shear modulus, and Poisson’s ratio in silicon and germanium”, J. Applied Physics, vol. 36(1), pp. 153–156, Jan. 1965.

Rich, Jack C. (1988). The Materials and Methods of Sculpture. [S.l.]: Courier Dover Publications. p. 129. ISBN 0486257428.

CHAVES, Alaor S. (2001). Física. **4**. Rio de Janeiro: Reichmann & Affonso. p. 105. ISBN 85-87148-53-2

BRANCO, Pércio de Moraes. Dicionário de Mineralogia e Gemologia. São Paulo: Oficina de Textos, 2008. 608 p. il.

IUPAC (2002). «Nomenclature of Regular Single-Strand Organic Polymers (IUPAC Recommendations 2002)». Pure Appl. Chem. (74). págs. 1921-1956. <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/rssop> Arquivado em 14 de maio de 2011, no Wayback Machine.

Macossay, J.y Wilks, E. S.. «Nota de Nomenclatura Macromolecular No. 18: SRUs: Usando as regras». Division of Polymer Chemistry de la American Chemical Society. <http://www.polyacs.org/nomcl/mnn18sp.pdf> Arquivado em 5 de julho de 2008, no Wayback Machine..

«Secret messages hidden in light-sensitive polymers». Tech Explorist. 4 de setembro de 2019. Consultado em 10 de Março de 2021