



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Escola Politécnica

DCTM - Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais

Ciência dos Materiais

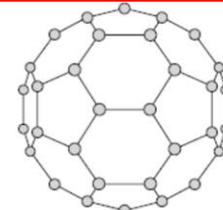
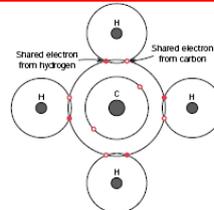
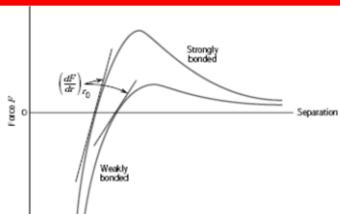
Unidade III

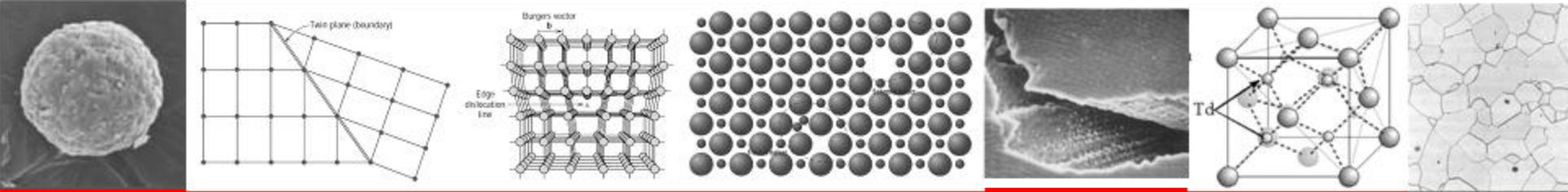
Propriedades Térmicas, Propriedades Elétricas,
Propriedades Ópticas, Polímeros

Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla

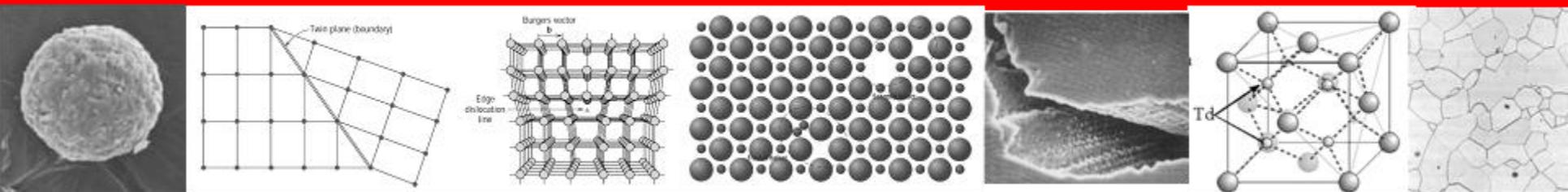
marceloscilla@gmail.com

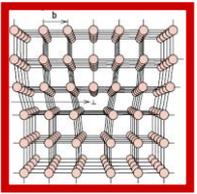
IA		IIB										IIB										IIB										IIB										IIB																																																																																																																																																													
1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18		19		20		21		22		23		24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36		37		38		39		40		41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53		54		55		56		57		58		59		60		61		62		63		64		65		66		67		68		69		70		71		72		73		74		75		76		77		78		79		80		81		82		83		84		85		86		87		88		89		90		91		92		93		94		95		96		97		98		99		100	
1	H	2	He	3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne	11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe	55	Cs	56	Ba	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tm	66	Yb	67	Lu	68	Hf	69	Ta	70	W	71	Re	72	Os	73	Ir	74	Pt	75	Au	76	Hg	77	Tl	78	Pb	79	Bi	80	Po	81	At	82	Rn	83	Fr	84	Ra	85	Ac	86	Th	87	Pa	88	U	89	Np	90	Pu	91	Am	92	Cm	93	Bk	94	Cf	95	Es	96	Fm	97	Mendelevium	98	Ununseptium	99	Ununseptium	100	Ununseptium





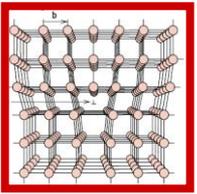
Propriedades Térmicas





Introdução

- Entende-se por “Propriedades Térmicas” a resposta de um material à troca de calor com o meio.
- O que acontece quando fornecemos calor a um corpo?
 - O volume (ou seja, altura, largura e profundidade) se altera;
 - A sua temperatura aumenta;
 - calor pode ser transmitido;
 - O material emite radiação (térmica);
 - Transformações de fases podem ocorrer.

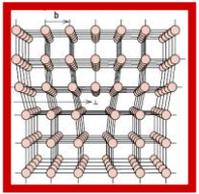


Capacidade Calorífica

- Capacidade térmica, C , é a energia absorvida por um mol de material (quantidade de calor) necessária para elevar a temperatura do mesmo em um grau (cal/mol.K ou J/mol.K).

$$C = \left(\frac{dQ}{dT} \right)$$

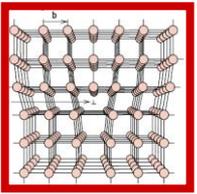
- Frequentemente utiliza-se o termo calor específico que é a capacidade térmica por unidade de massa (J/Kg.K);
- O calor específico pode ser medido a volume constante (CV) ou a pressão constante (CP) com:
 $CP > CV$ e $CP - CV \cong 0$ para a maioria dos sólidos.



Capacidade Calorífica

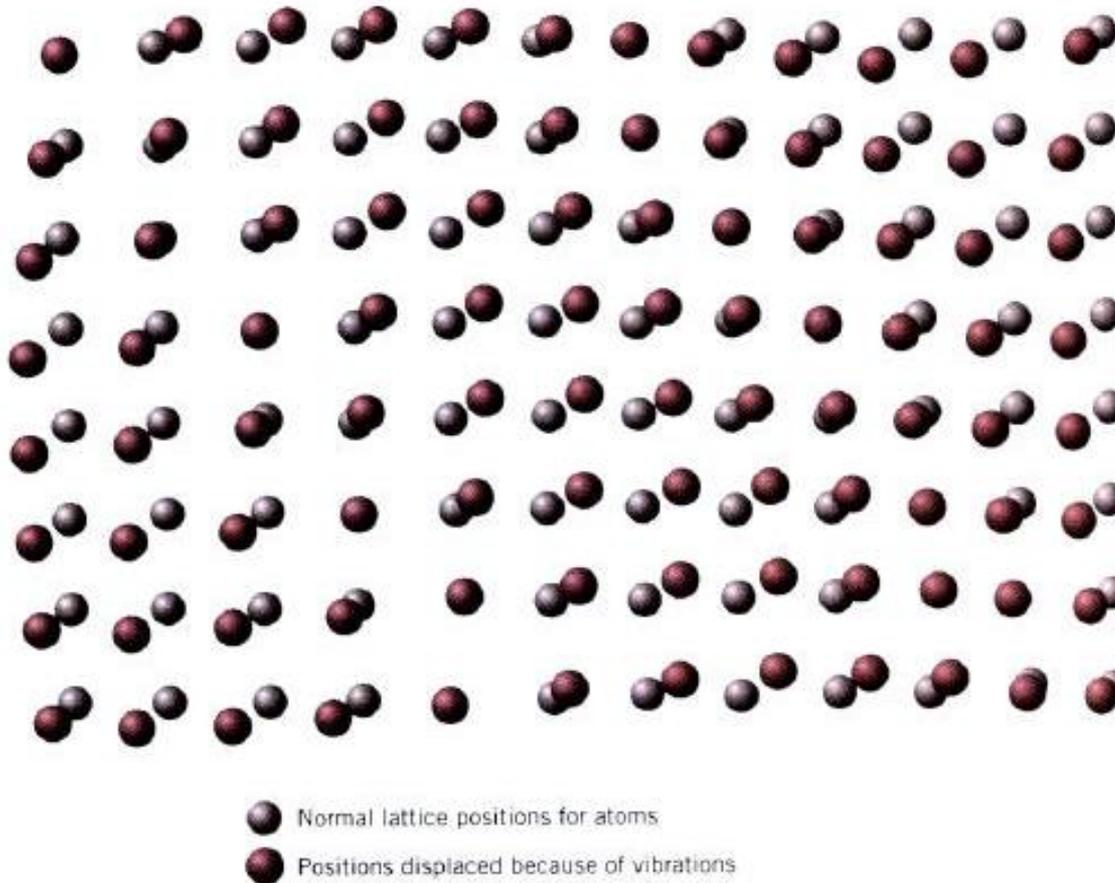
- **Capacidade Calorífica Vibracional**

- Principal forma de assimilação de energia térmica: aumento da energia vibracional dos átomos;
- A energia vibracional de um material consiste de uma série de ondas elásticas de comprimento de onda muito pequeno e frequências muito altas, que se propagam através do material com a velocidade do som;
- A energia vibracional é quantizada, e um quantum desta energia é chamado fônon;
- O fônon é análogo ao quantum de radiação eletromagnética, o fóton;
- O espalhamento dos elétrons livres que ocorre durante a condução elétrica é devido às ondas vibracionais.

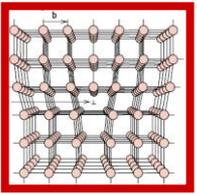


Capacidade Calorífica

- Capacidade Calorífica Vibracional

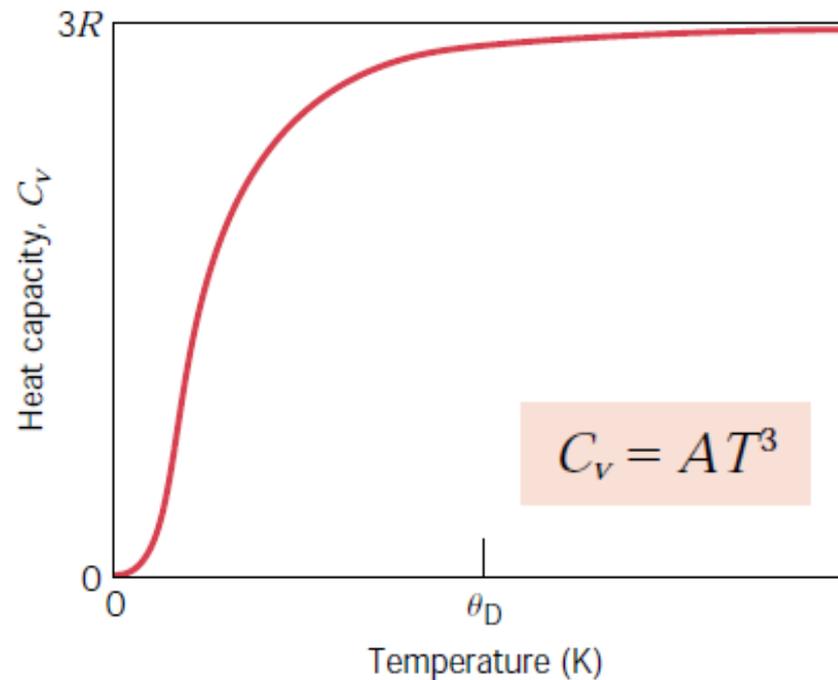


Geração de ondas elásticas em um cristal por meio de vibração atômica

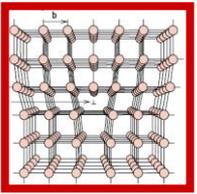


Capacidade Calorífica

- Dependência da Temperatura



- Temperatura de Debye (θ_D): temperatura acima da qual o valor de C_v se estabiliza e se iguala a $3R$.
 R = constante dos gases (= 8,31 J/mol.K)



Capacidade Calorífica

- Outras Contribuições

- Contribuição Eletrônica;

Absorção de energia através do aumento da sua energia cinética;

Elétrons livres acima da energia de Fermi.

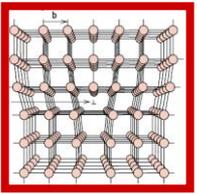
- Aleatorização de spins eletrônicos quando o material é aquecido acima da sua temperatura de Curie.

$$C_{vtotal} = \underbrace{\frac{12}{5} \pi^4 \frac{Nk}{\theta_D^3} T^3}_{\text{vibracional}} + \underbrace{\frac{\pi^2}{2} \frac{Nk}{T_F} T}_{\text{eletrônico}}$$

vibracional

eletrônico





Expansão Térmica

- A maioria dos sólidos aumenta suas dimensões ao serem aquecidos e diminuem ao serem resfriados.

$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_l (T_f - T_0)$$

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta T$$

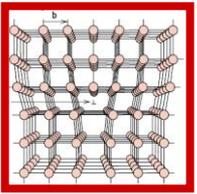
coeficiente de expansão térmica linear

- Em termos de variação de volume pode-se escrever:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T$$

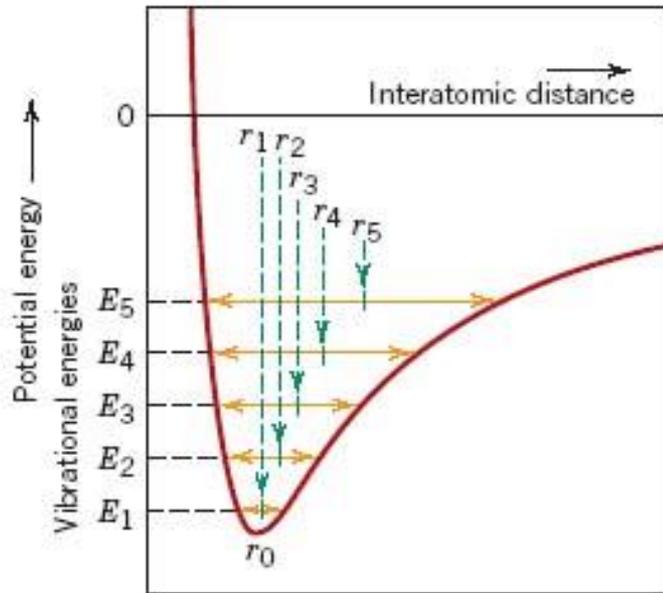
coeficiente de expansão térmica volumétrico

- α_L e α_V são propriedades dos materiais.
- para muitos materiais cristalinos α_L é anisotrópico (depende da direção cristalográfica).
- $\alpha_V \approx 3 \alpha_L$

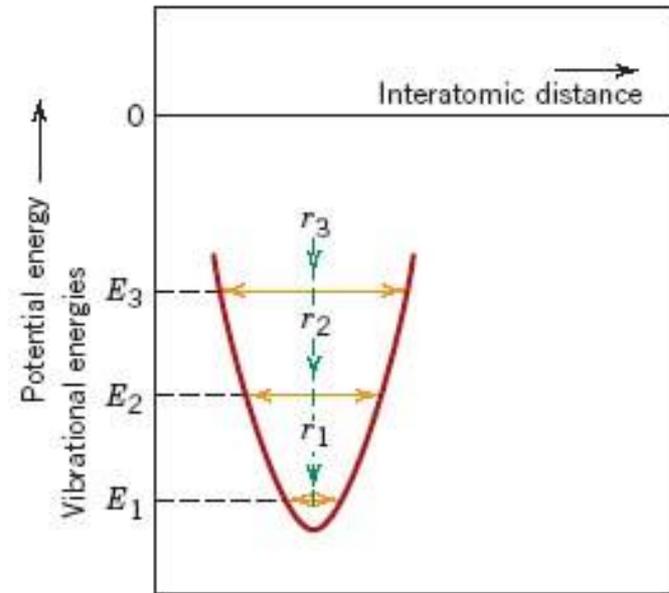


Expansão Térmica

- Escala Atômica



(a)



(b)

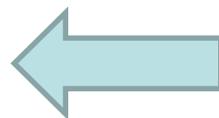
Aumento de energia



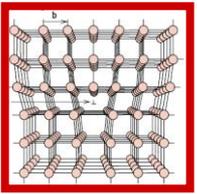
Aumento da vibração
(Potencial assimétrico)



Dilatação



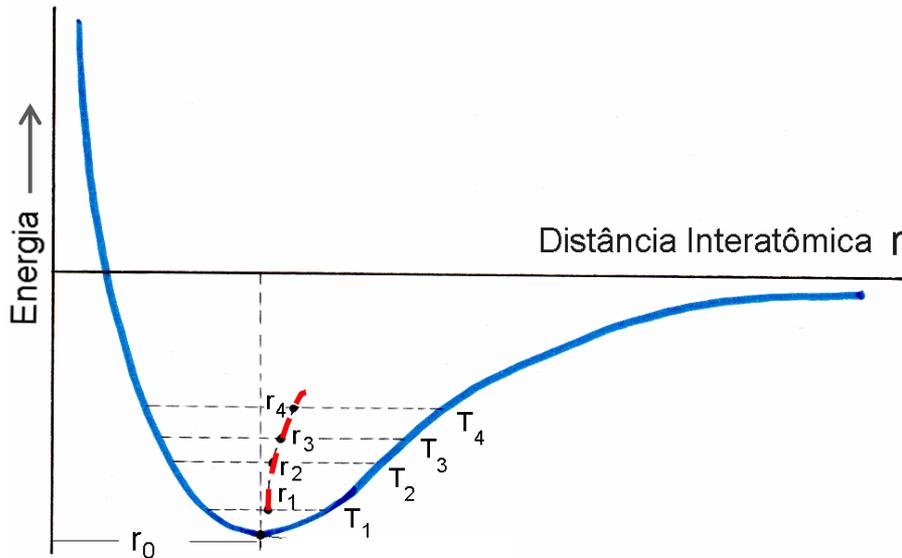
Aumento da distância interatômica



Expansão Térmica

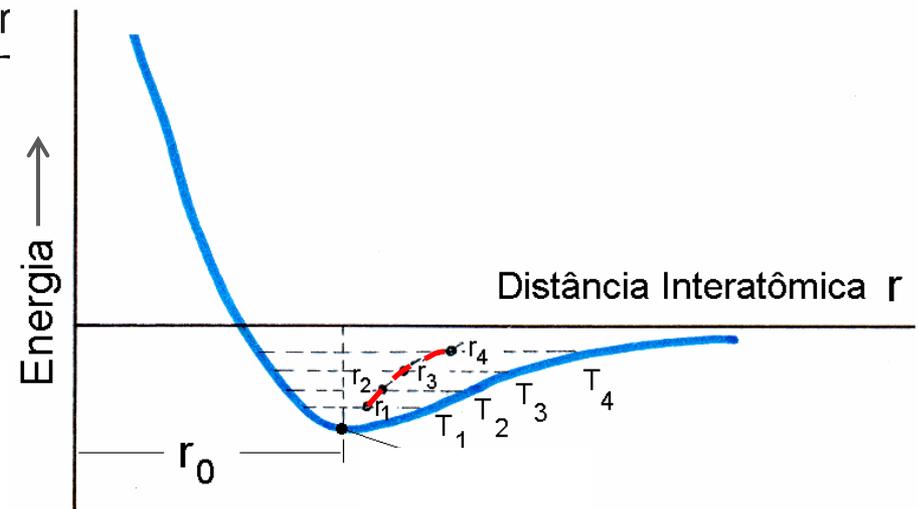
- **Relação entre Dilatação Térmica e a Curva de Energia de Ligação**

Energia de ligação elevada (poço mais profundo) e curva mais simétrica - menor coeficiente de expansão térmica

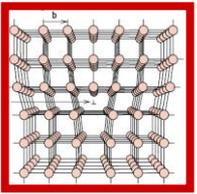


$$T_4 > T_3 > T_2 > T_1 > 0 \text{ K}$$

$$r_4 > r_3 > r_2 > r_1 > r_0$$



Baixa energia de ligação e curva mais assimétrica - maior coeficiente de expansão térmica



Expansão Térmica

- Relação entre Dilatação Térmica e Temperatura de Fusão - Curva de Energia de Ligação

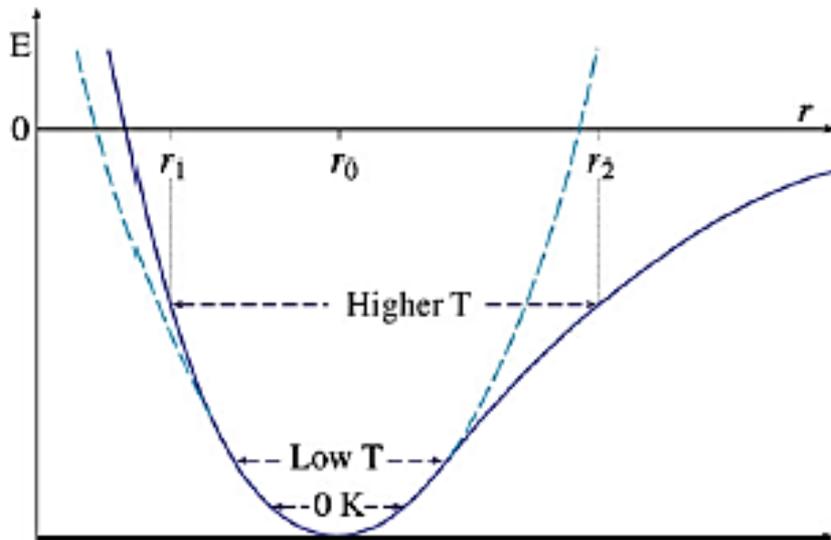


FIGURE 34.10. Typical bond-energy curve.

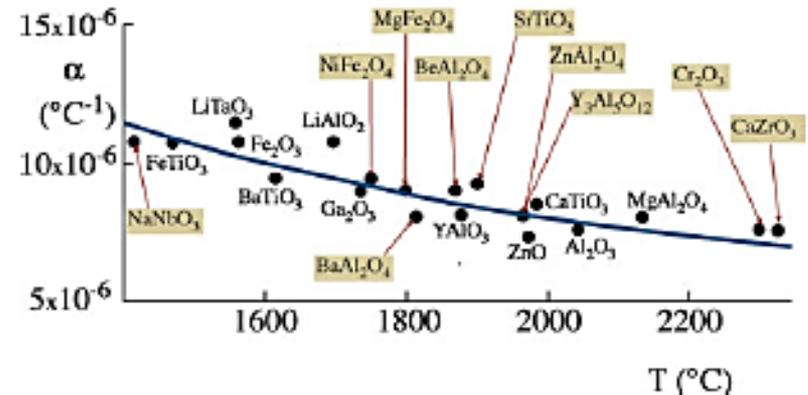
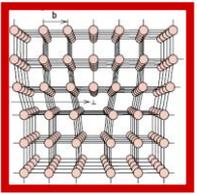
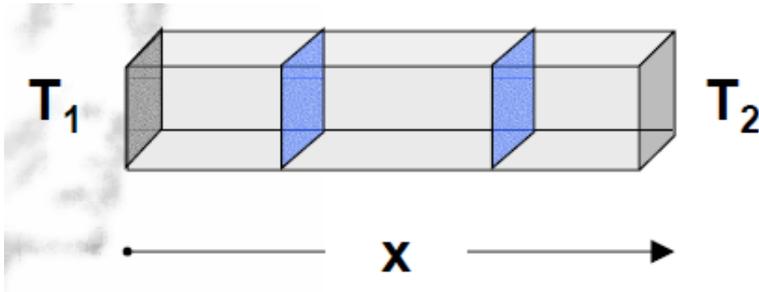


FIGURE 34.11. Plot of an average coefficient of thermal expansion versus melting temperature for many ceramics.



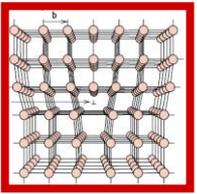
Condutividade Térmica

- **Condução térmica:** fenômeno pelo qual o calor é transportado em um material de regiões de alta temperatura para regiões de baixa temperatura;



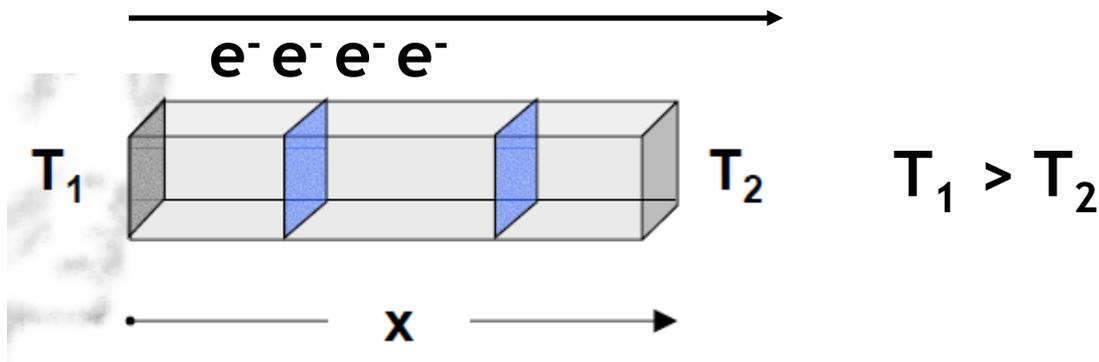
$$J_Q = -K \frac{dT}{dx}$$

- **Condutividade térmica:** capacidade de um material de transferir calor.
- $q \rightarrow$ fluxo de calor (W/m^2)
- $K \rightarrow$ condutividade térmica ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)
- $dT/dx \rightarrow$ gradiente de temperatura através do meio.

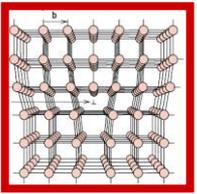


Condutividade Térmica

- Mecanismos da Condução de Calor.
- Condutividade Térmica por elétrons (K_e)



- Colisões com fônons \rightarrow parte da energia cinética dos elétrons livres é transferida (na forma de energia vibracional) para os átomos contidos nessas regiões frias, o que resulta em aumento da temperatura.
- Quanto maior a concentração de elétrons livres, maior a condutividade térmica.



Condutividade Térmica

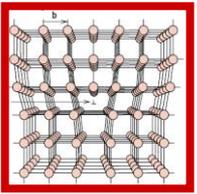
- **Mecanismos da Condução de Calor.**

- **Condutividade Térmica por fônons ou reticular (K_r)**

A condução de calor pode ocorrer também através de vibrações da rede atômica. O transporte de energia térmica associada aos fônons se dá na mesma direção das ondas de vibração.

- **A condutividade térmica (K) de um material é a soma da condutividade por elétrons (K_e) e a por fônons (K_r):**

$$K = K_e + K_r$$

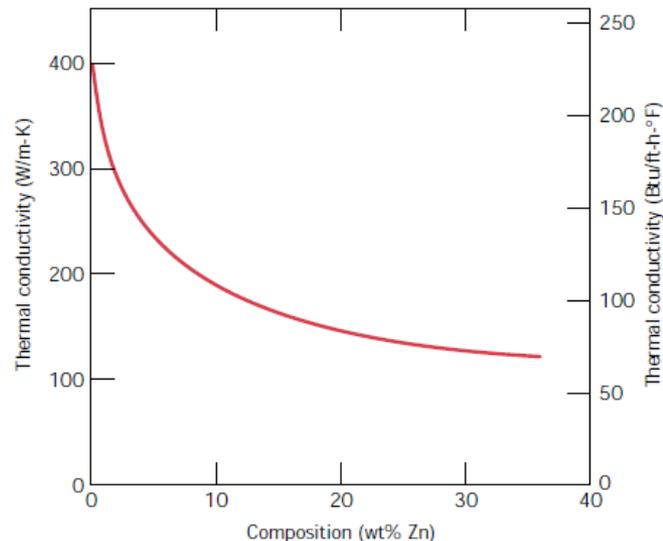


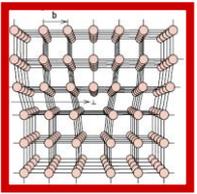
Condutividade Térmica

- **Metais.**

- Mecanismo eletrônico predominante;
- Elevada condutividade Térmica;
- Adição de impurezas → ↓ condutividade térmica.

Impurezas atuam como centros de espalhamento ou dispersão, reduzindo a eficiência do movimento dos elétrons.





Condutividade Térmica

- **Cerâmicas.**

- Normalmente isolantes térmicos (poucos e^- livres);

- Fônons: principal mecanismo ($K_r > K_e$);

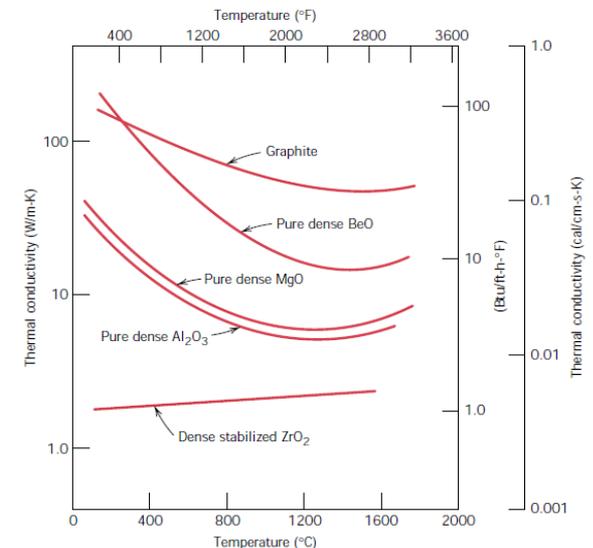
- Vidros e cerâmicas amorfas: menor condutividade;

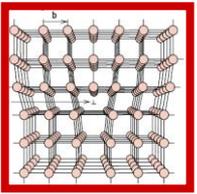
Nas cerâmicas cristalinas, o retículo é mais ordenado, logo, há menor espalhamento dos fônons.

- **Maior T \rightarrow menor condutividade;**

Em temperaturas mais elevadas, ocorre a transferência de calor por radiação.

- **Porosidade \rightarrow menor condutividade.**



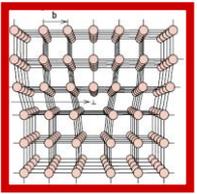


Condutividade Térmica

- **Polímeros.**

- Transferência de energia ocorre através da vibração e da rotação das moléculas da cadeia;
- Isolantes Térmicos;
- Porosidade → menor condutividade;
- ↑ cristalinidade → ↑ condutividade térmica.

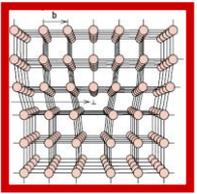
Vibração mais ordenada.



Condutividade Térmica

Propriedades Térmicas de Alguns Materiais

Material	C_p (J/kg-K)	α [($^{\circ}\text{C}$) $^{-1}$ x 10^{-6}]	k (W/m-K)
Alumínio	900	23,6	247
Ferro	448	11,8	80
Aço inoxidável AISI 316	502	16,0	15,9
Tungstênio	138	4,5	178
Alumina (Al_2O_3)	775	7,6	39
Vidro comum	840	9,0	1,7
Vidro Pyrex	850	3,3	1,4
Polietileno (PE)	1850	106 - 198	0,46 - 0,50
Teflon (PTFE)	1050	126 - 216	0,25

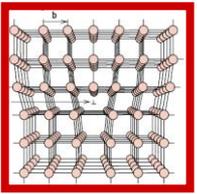


Tensões Térmicas

- Tensões induzidas em um corpo como resultado de variações na temperatura.
- 1) Tensões resultantes da restrição de expansões e contrações térmicas.

$$\sigma = E\alpha_l(T_0 - T_f) = E\alpha_l\Delta T$$

- 2) Tensões resultantes de gradientes de temperatura.
 - f(tamanho, forma, condutividade e taxa de variação).
- 3) Choque Térmico em Materiais Frágeis.
 - Resistência ao choque térmico (RCT)
 - \uparrow RCT \rightarrow \uparrow resistência à fratura, \uparrow condutividade, \downarrow E e α



Tensões Térmicas

- **Exemplo**

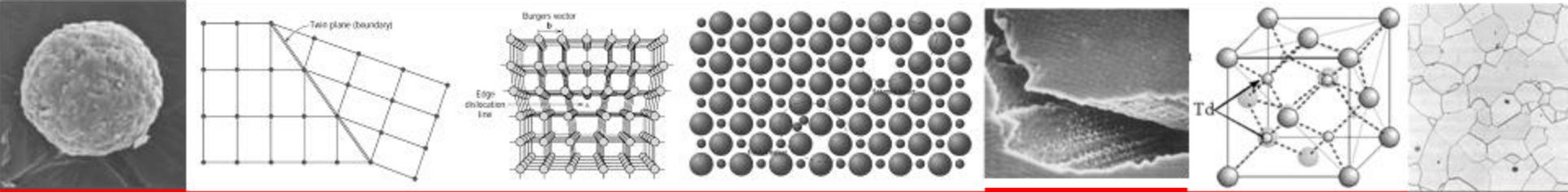
- Um bastão de latão deve ser usado para uma aplicação que exige que as suas extremidades sejam mantidas rígidas. Se o bastão está livre de tensões à temperatura ambiente (20 °C), qual a temperatura máxima segundo a qual o bastão pode ser aquecido sem que seja excedida uma tensão de compressão de 172 MPa?

Dado: $E = 100 \text{ GPa}$ e $\alpha = 20 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

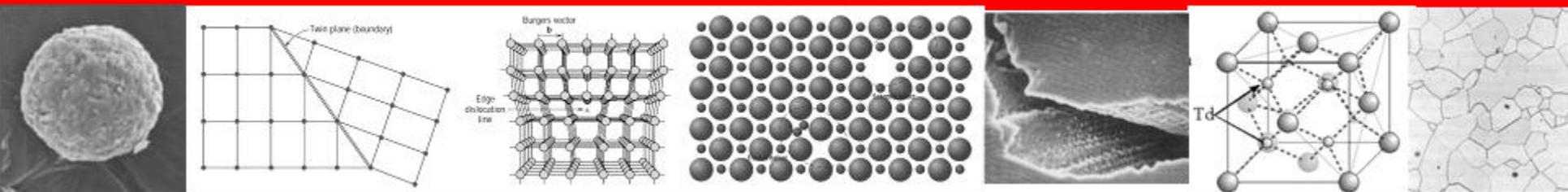
- **Resposta**

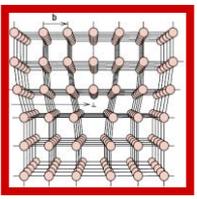
106 °C

$$\begin{aligned} T_f &= T_0 - \frac{\sigma}{E\alpha} \\ &= 20^\circ - \frac{-172 \text{ MPa}}{(100 \times 10^3 \text{ MPa})[20 \times 10^{-6} (\text{ }^\circ\text{C})^{-1}]} \\ &= 20^\circ\text{C} + 86^\circ\text{C} = 106^\circ\text{C} \text{ (223}^\circ\text{F)} \end{aligned}$$



Propriedades Elébricas





Introdução

Condutividade Elétrica (inverso da resistividade)

Condutividade Elétrica

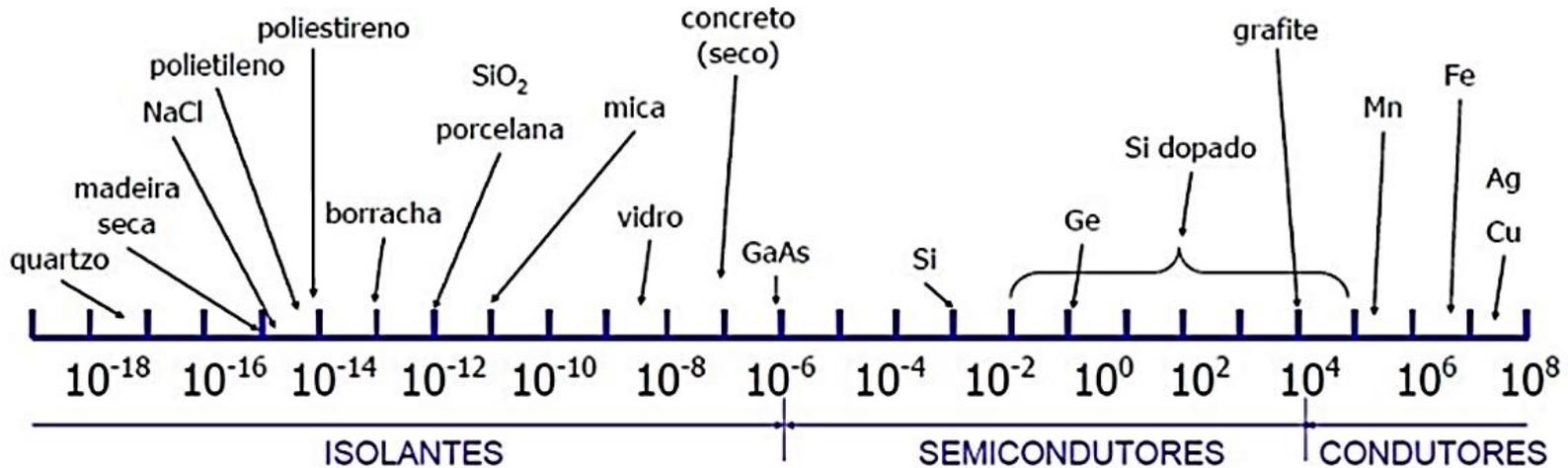
$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Lei de Ohm (Densidade de Corrente, Condutividade, Campo Elétrico)

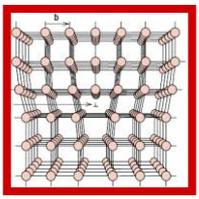
$$J = \sigma \varepsilon$$

Intensidade Campo Elétrico

$$\varepsilon = \frac{V}{l}$$



27 ordens de grandeza!!!



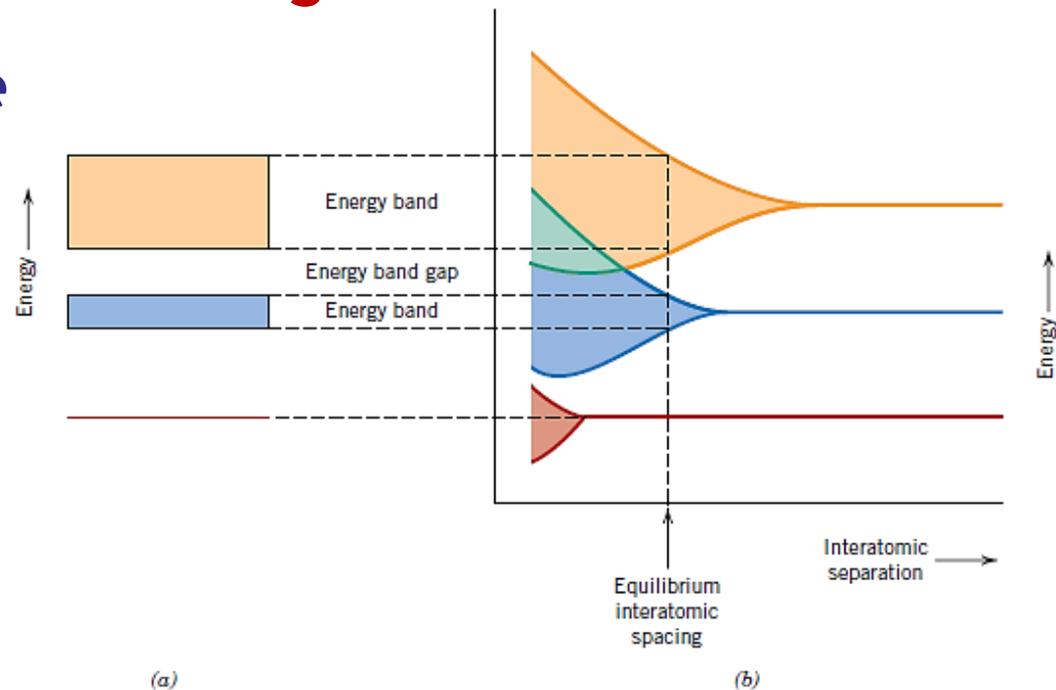
Condução Elétrica

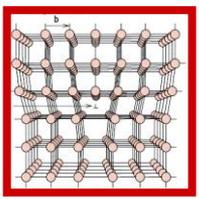
- **Estrutura das Bandas de Energia nos Sólidos**

Número de elétrons disponíveis para participar do processo de condução (elétrons livres).

- **Mas o que é uma “banda de energia eletrônica”?**

É uma série de estados de energia dos elétrons que têm energias próximas na separação interatômica de equilíbrio.

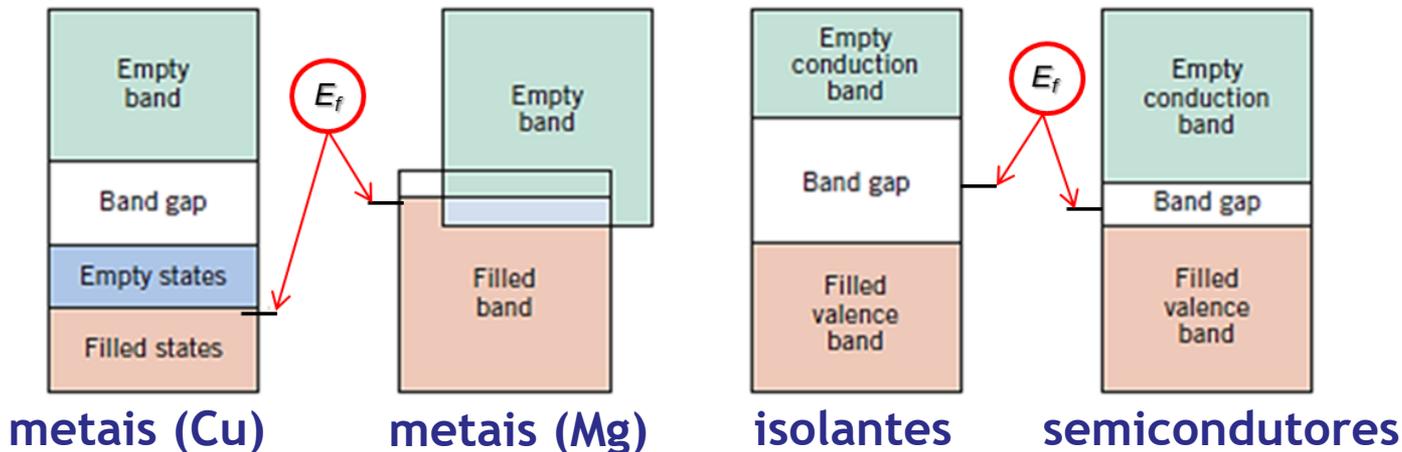


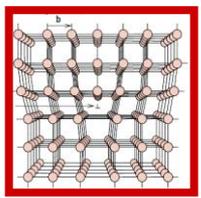


Condução Elétrica

- Quatro tipos diferentes de estruturas de bandas são possíveis a 0 K.

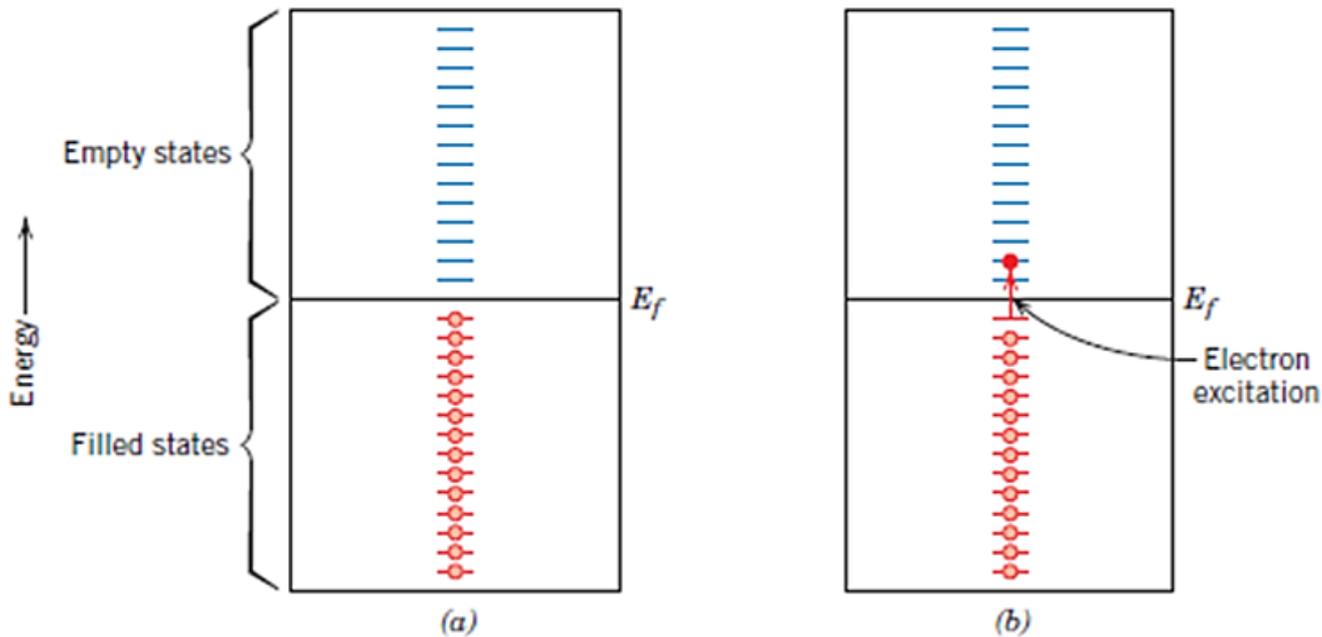
Energia de Fermi (E_f): Nos metais é a energia correspondente ao eletrônico preenchido mais elevado a 0 K, nos isolantes e semicondutores, dentro do espaçamento entre as bandas.





Condução Elétrica

- Condução em Termos de Bandas e Modelos de Ligação Atômica



Metais

↓

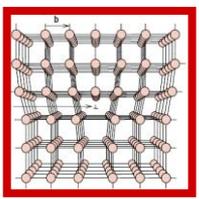
ligação metálica

↓

**pouca energia
“excitação”**

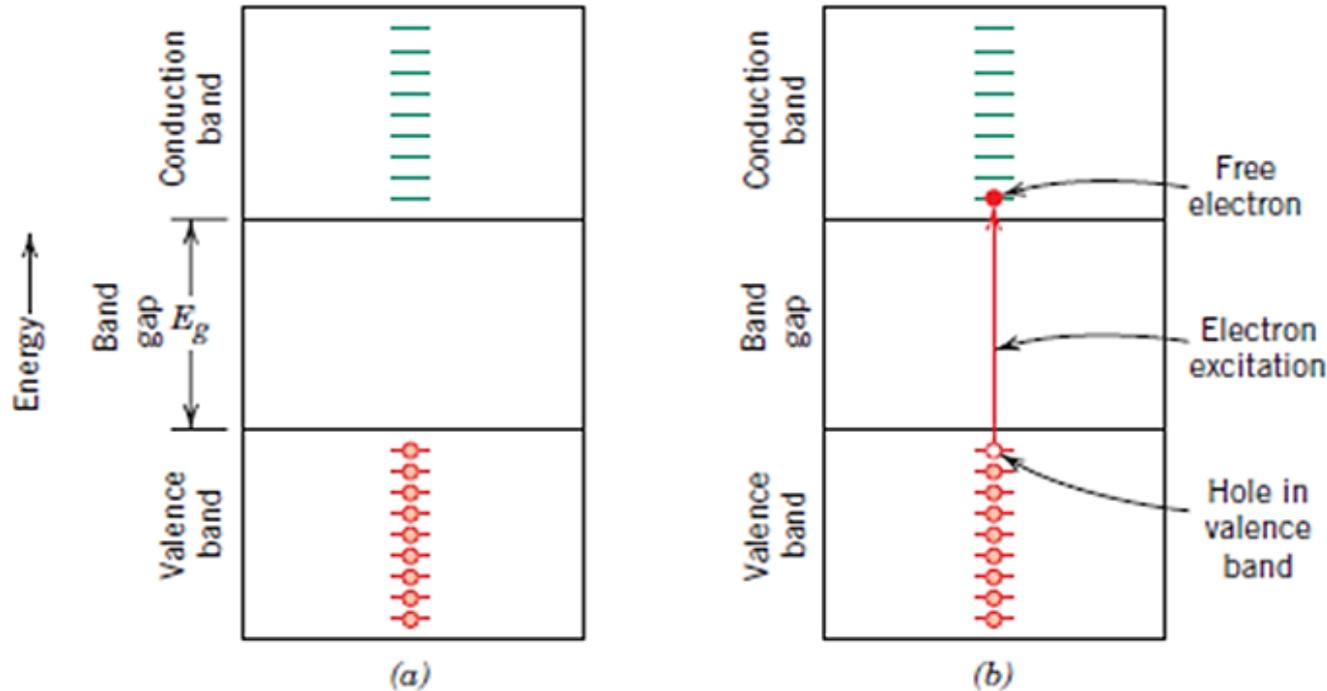
↓

**alta
condutividade**



Condução Elétrica

- Condução em Termos de Bandas e Modelos de Ligação Atômica



Isolantes e
semicondutores



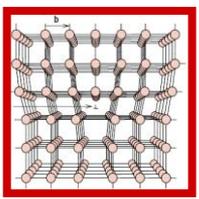
ligação iônica
ou covalente



energia
“excitação”
térmica



baixa ou nenhuma
condutividade



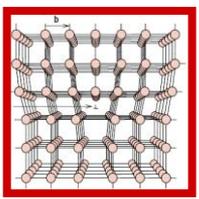
Condução Elétrica

- **Mobilidade Eletrônica**

Segundo a mecânica quântica não existe nenhuma interação entre elétrons em aceleração e os átomos em um **retículo cristalino perfeito**.

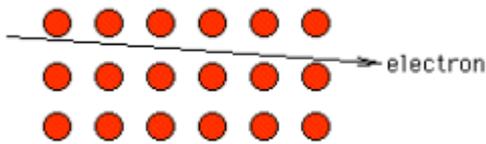
Assim todos os **elétrons livres devem acelerar enquanto o campo elétrico é aplicado**, fazendo com que a corrente elétrica aumente continuamente, no entanto, sabemos que a **corrente atinge um valor constante**.

Por quê?

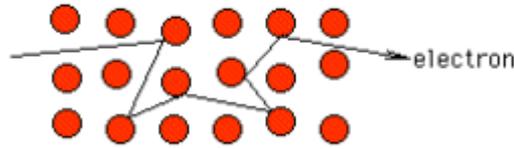


Condução Elétrica

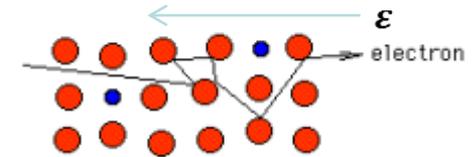
- Mobilidade Eletrônica



movimento é em um reticulado cristalino perfeito (baixa temperatura)



movimento é em temperatura mais alta



movimento é em uma estrutura com impurezas

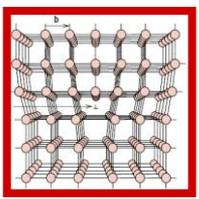
Velocidade de arraste: $V_a = \mu_e \epsilon$,

Onde: μ_e é chamado de mobilidade eletrônica ($m^2/V.s$)

Condutividade: $\sigma = n|e|\mu_e$,

Onde: $|e|$ é o módulo de carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}C$)

n é o número de elétrons livres



Condução Elétrica

- Resistividade Elétrica dos Metais

Regra de Mathiessen: $\rho_{total} = \rho_t + \rho_i + \rho_d$

Resistividade
térmica

$$\rho_t = \rho_0 + aT$$

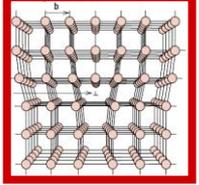
$a, T, A = \text{constantes}$

Resistividade
“impurezas”

$$\rho_i = AC_i(1 - C_i)$$

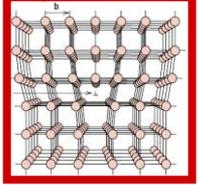
Resistividade
“deformação”

aumento das discordâncias
(efeito pequeno)



Condução Elétrica

- **Semicondutividade**
- A condutividade elétrica dos materiais semicondutores não é tão elevada quanto a dos metais, entretanto eles apresentam certas características elétricas especiais destinadas a aplicações específicas.
- As propriedades elétricas destes materiais são extremamente sensíveis a presença de impurezas.



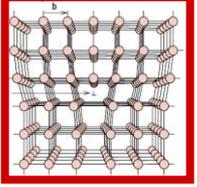
Condução Elétrica

- **Semicondutividade**

Existem dois tipos de semicondutores:

- **Semicondutores Intrínsecos:** o comportamento elétrico é baseado na estrutura eletrônica relacionada com o material puro (sem impurezas).

Semicondutores Extrínsecos: neste caso as características elétricas são determinadas pelos átomos de impurezas.

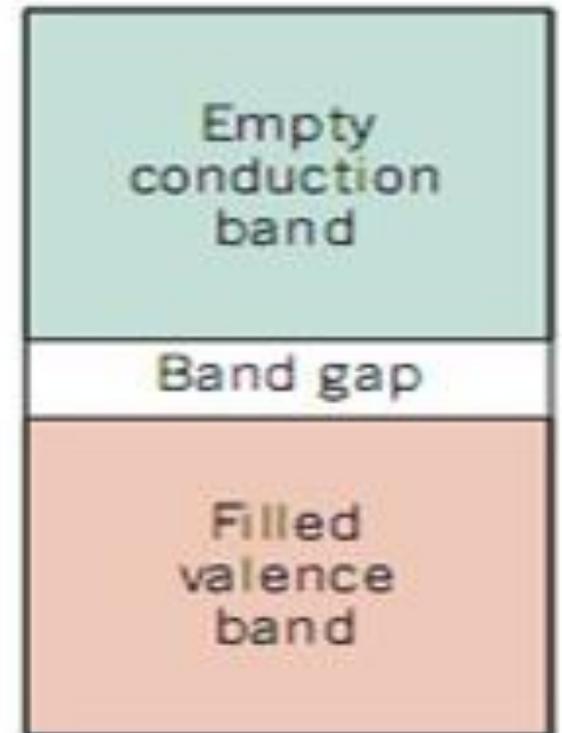


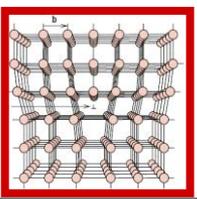
Condução Elétrica

- **Semicondutividade**
- **Semicondutores Intrínsecos**

Os semicondutores intrínsecos são caracterizados por apresentarem a estrutura de banda mostrada na figura.

A 0 K apresentam a banda de valência completamente preenchida e separada da banda de condução por uma banda proibida.





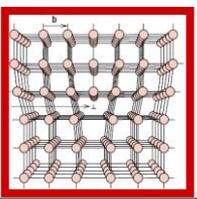
Condução Elétrica

- Semicondutividade
- Semicondutores Intrínsecos

Os dois semicondutores mais importantes são o silício (Si) e o germânio (Ge) com o *GAP* de energia de 0,7 eV e 1,1 eV, respectivamente.

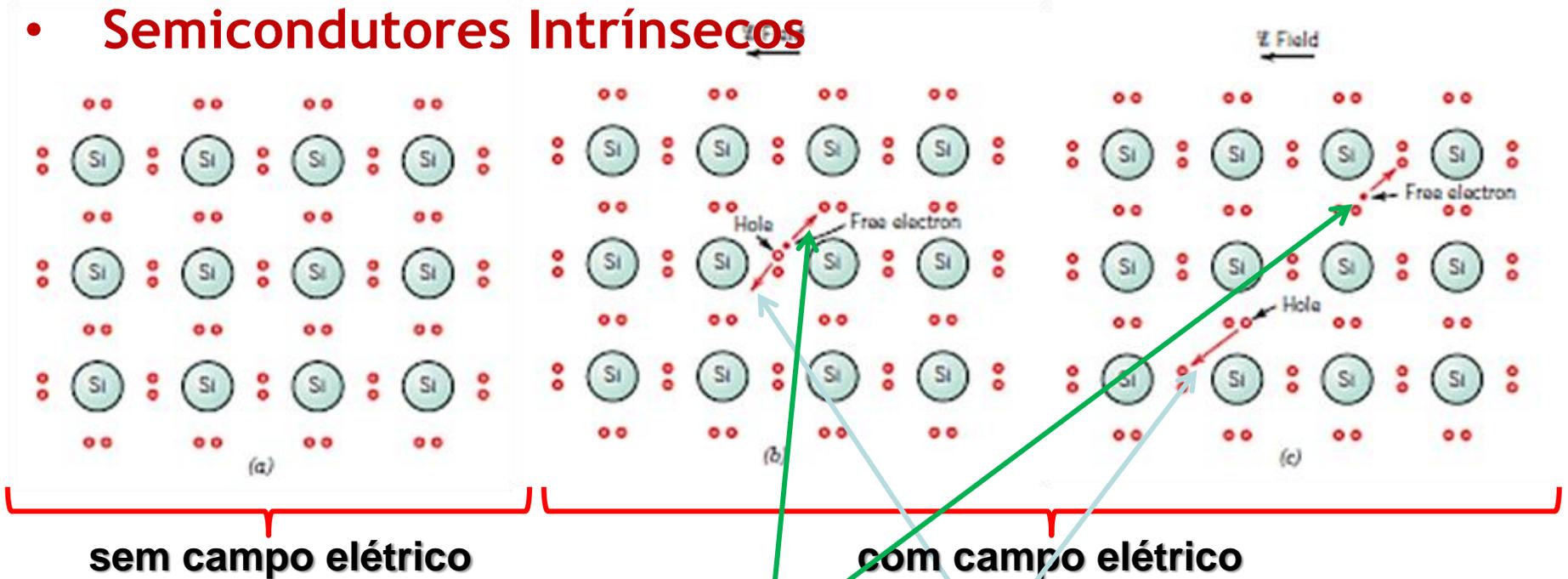
Band Gap Energies, Electron and Hole Mobilities, and Intrinsic Electrical Conductivities at Room Temperature for Semiconducting Materials

<i>Material</i>	<i>Band Gap (eV)</i>	<i>Electrical Conductivity</i> [($\Omega \cdot m$) ⁻¹]	<i>Electron Mobility</i> (m ² /V·s)	<i>Hole Mobility</i> (m ² /V·s)
Elemental				
Si	1.11	4×10^{-4}	0.14	0.05
Ge	0.67	2.2	0.38	0.18
III-V Compounds				
GaP	2.25	—	0.03	0.015
GaAs	1.42	10^{-6}	0.85	0.04
InSb	0.17	2×10^4	7.7	0.07
II-VI Compounds				
CdS	2.40	—	0.03	—
ZnTe	2.26	—	0.03	0.01



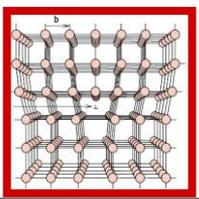
Condução Elétrica

- Semicondutividade
- Semicondutores Intrínsecos



$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_b$$

Onde, p é o número de buracos por metro quadrado
 μ_b é a mobilidade dos buracos

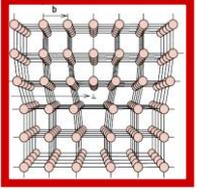


Condução Elétrica

- Semicondutividade
- Semicondutores Extrínsecos

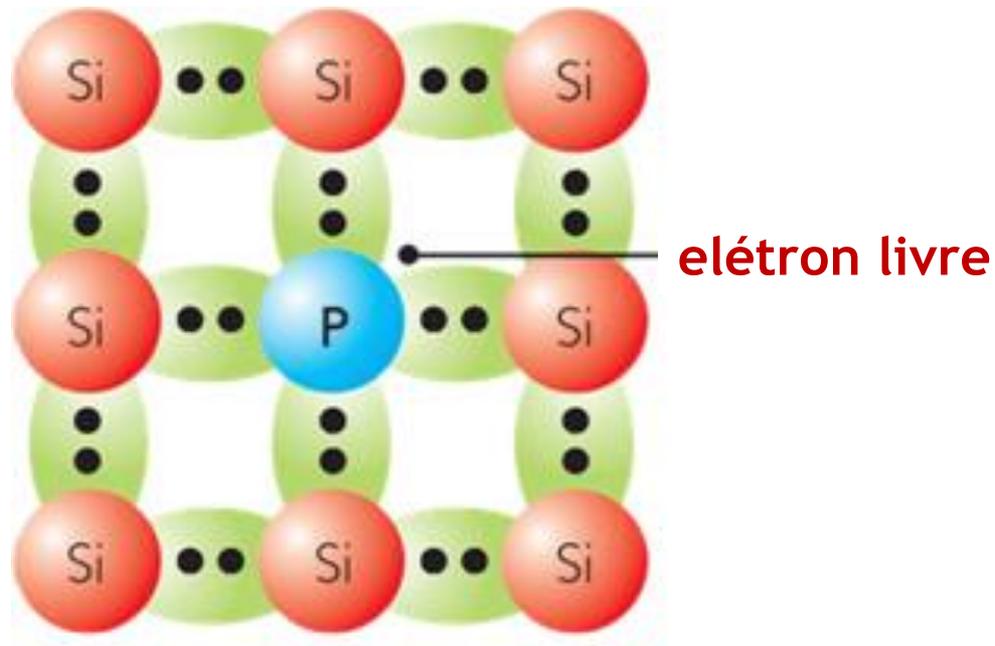
Neste caso as características elétricas são determinadas pelos átomos de impurezas. É o caso de praticamente todos os semicondutores comerciais.

Os semicondutores extrínsecos são divididos em duas categorias, com uma relação direta à valência da impureza adicionada.

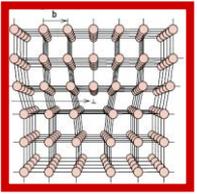


Condução Elétrica

- Semicondutividade
- Semicondutores Extrínsecos *Tipo n*



Como a impureza doa o elétron para a banda de condução, esta é chamada de *doadora*.



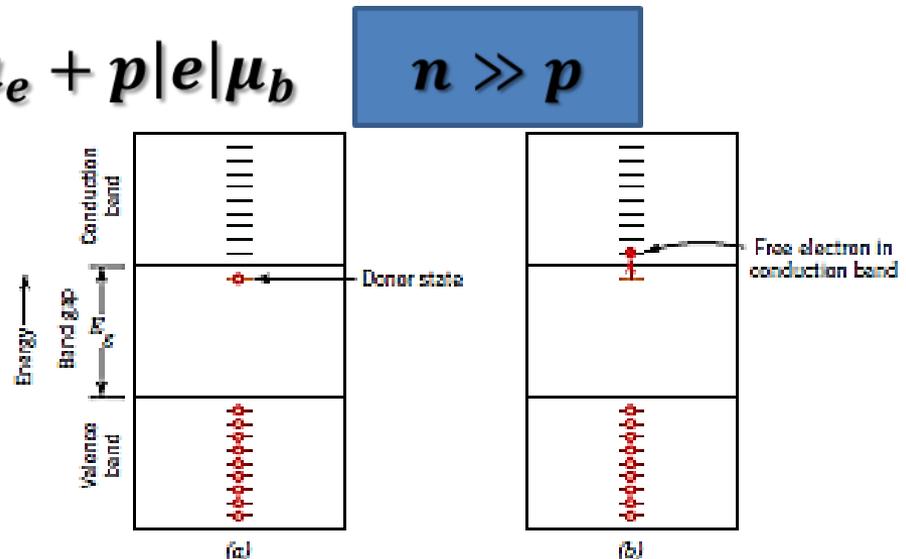
Condução Elétrica

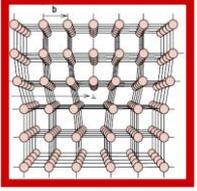
- Semicondutividade
- Semicondutores Extrínsecos *Tipo n*

Os **elétrons** são os **portadores de carga majoritários** em função de sua concentração, enquanto os buracos são os **portadores minoritários**.

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_b \quad n \gg p$$

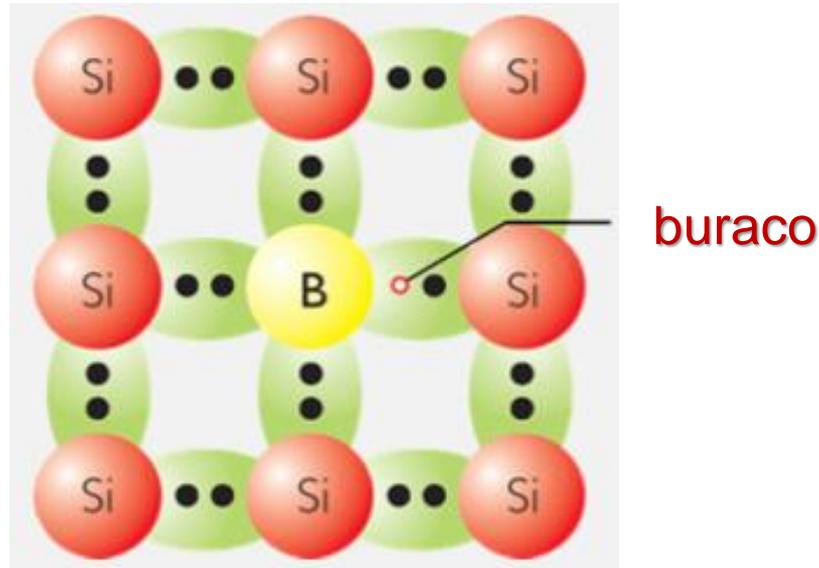
Nos semicondutores do *tipo n*, o nível de Fermi é deslocado para cima no espaçamento entre bandas.



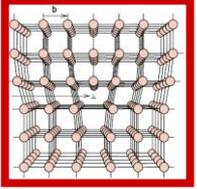


Condução Elétrica

- Semicondutividade
- Semicondutores Extrínsecos *Tipo p*



Uma impureza desse tipo é chamada de *receptora*, pois é capaz de aceitar um elétron da banda de valência, resultando em um buraco.



Condução Elétrica

- **Semicondutividade**

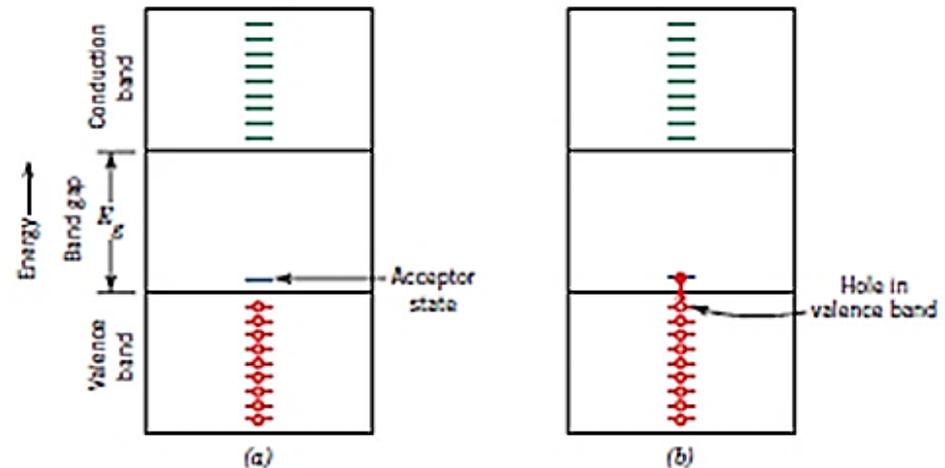
- **Semicondutores Extrínsecos Tipo p**

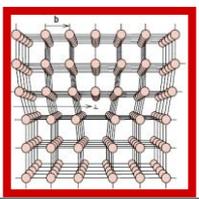
Neste caso os buracos são os *portadores majoritários* e os elétrons, em menor concentração são os portadores *minoritários*.

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_b$$

$$n \ll p$$

Nos semicondutores do *tipo p*, o nível de Fermi está posicionado dentro do espaçamento entre as bandas e próximo ao receptor.





Condução Elétrica

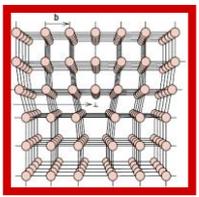
- **Condução Elétrica em Cerâmicas Iônicas e Polímeros**

Em materiais iônicos tanto os cátions quanto os ânions possuem carga elétrica, e por consequência são capazes de migrar ou difundir quando da presença de um campo elétrico.

Dessa forma, uma corrente elétrica **adicional** é gerada pela movimentação dos íons carregados.

A condutividade total de um material iônico é representada por:

$$\sigma_{total} = \sigma_{elétrica} + \sigma_{iônica}$$



Condução Elétrica

- Cerâmicas são somente isolantes elétricos?

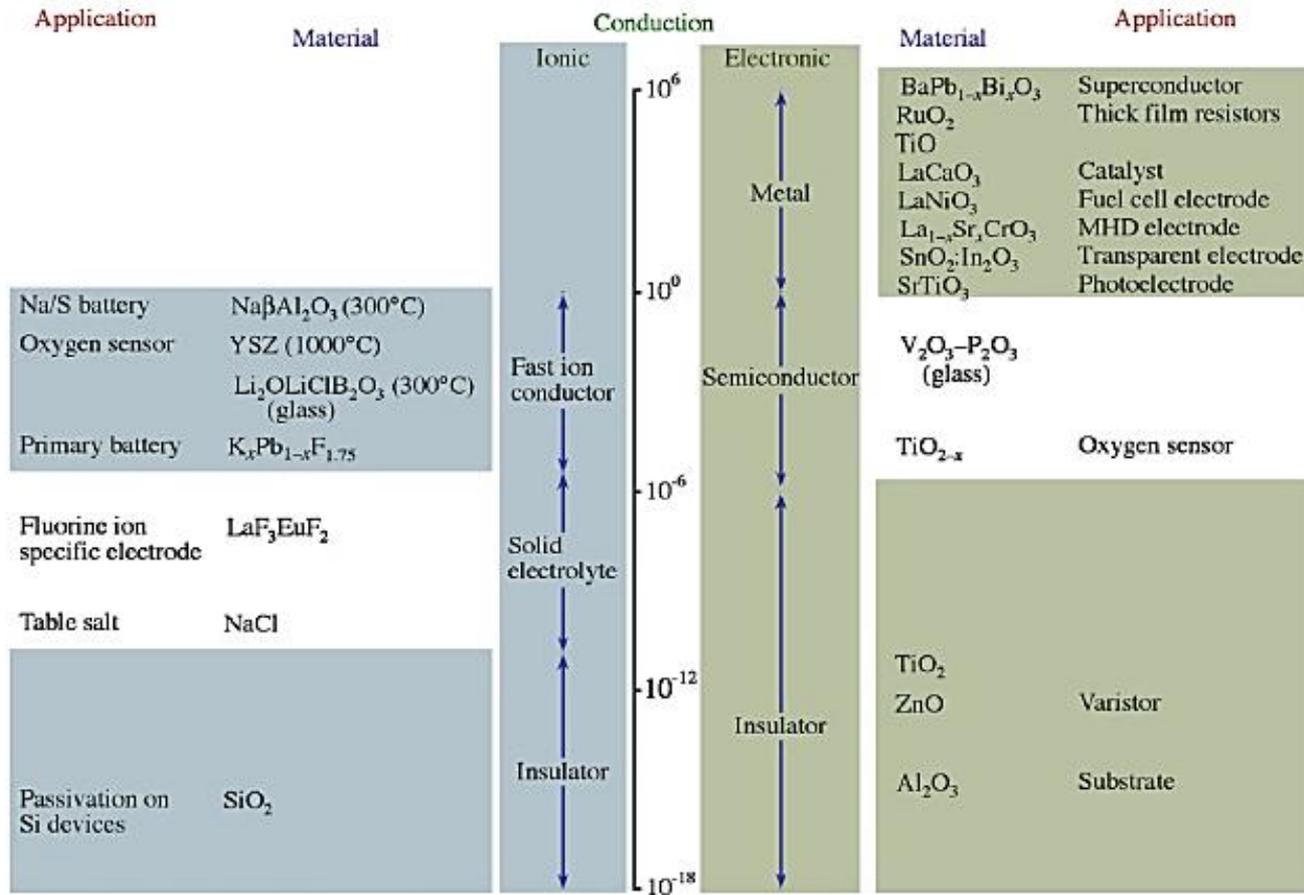
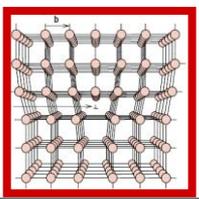


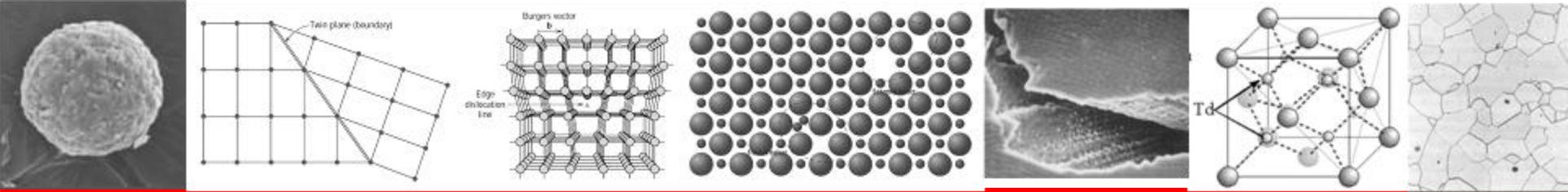
FIGURE 30.1. Range of conductivities of ceramics.



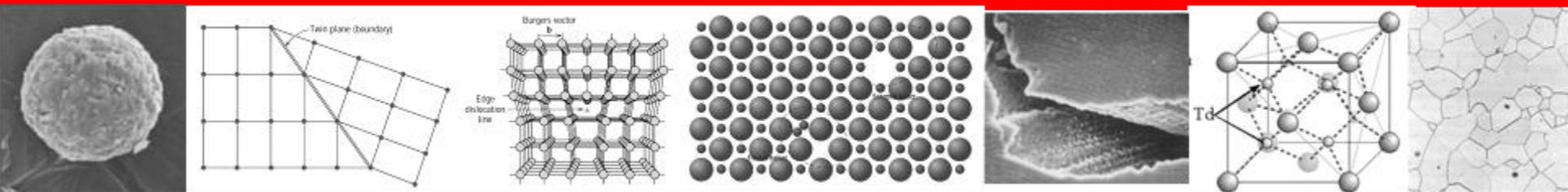
Condução Elétrica

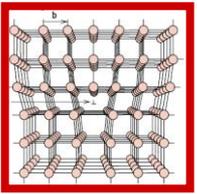
- **Condução Elétrica em Cerâmicas Iônicas e Polímeros**

A maioria dos materiais poliméricos são maus condutores elétricos devido à indisponibilidade de um grande número de elétrons livres para participar do processo de condução.



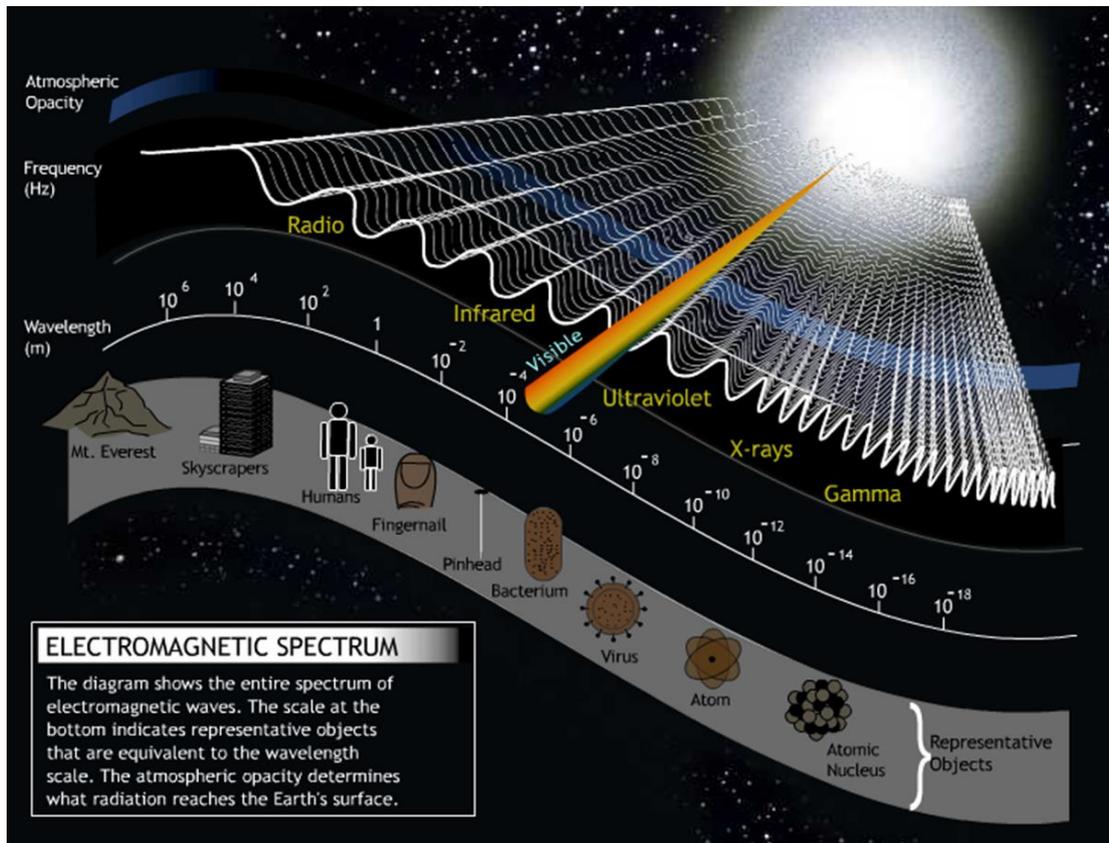
Propriedades Ópticas

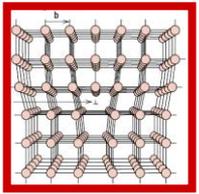




Introdução

- Por “propriedade óptica” entende-se uma resposta de um material quando exposto à radiação eletromagnética e, em particular, à luz visível.



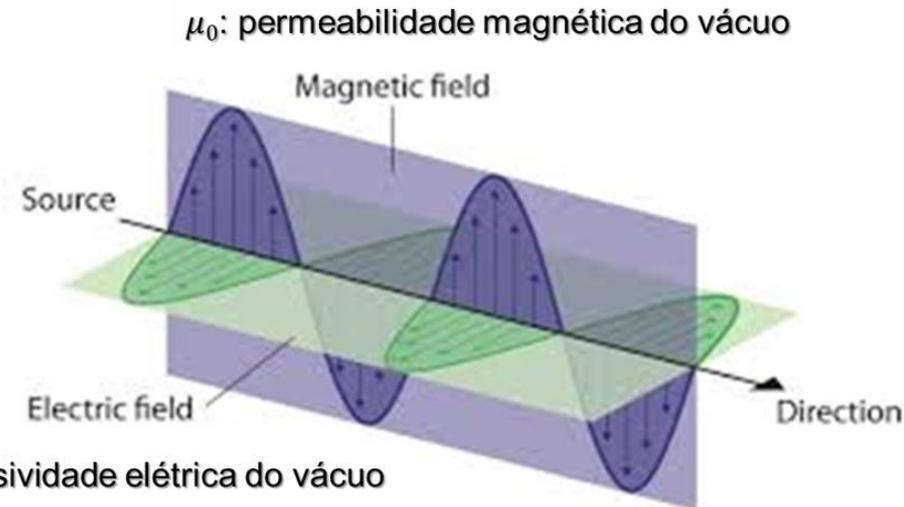


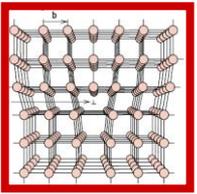
Introdução

- Radiação Eletromagnética
- No sentido clássico, radiação eletromagnética é considerada como sendo do tipo ondulatório, consistindo de campos elétrico e magnético perpendiculares entre si e também em relação à direção de propagação.

-Qualquer tipo de radiação eletromagnética atravessa o vácuo na (mesma) velocidade:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$$





Introdução

- Radiação Eletromagnética
- A radiação eletromagnética pode ser considerada como:

(1) um *fenômeno ondulatório*;

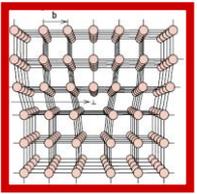
$$c = \lambda \nu$$

onde, c : velocidade da radiação eletromagnética
 λ : comprimento de onda
 ν : frequência

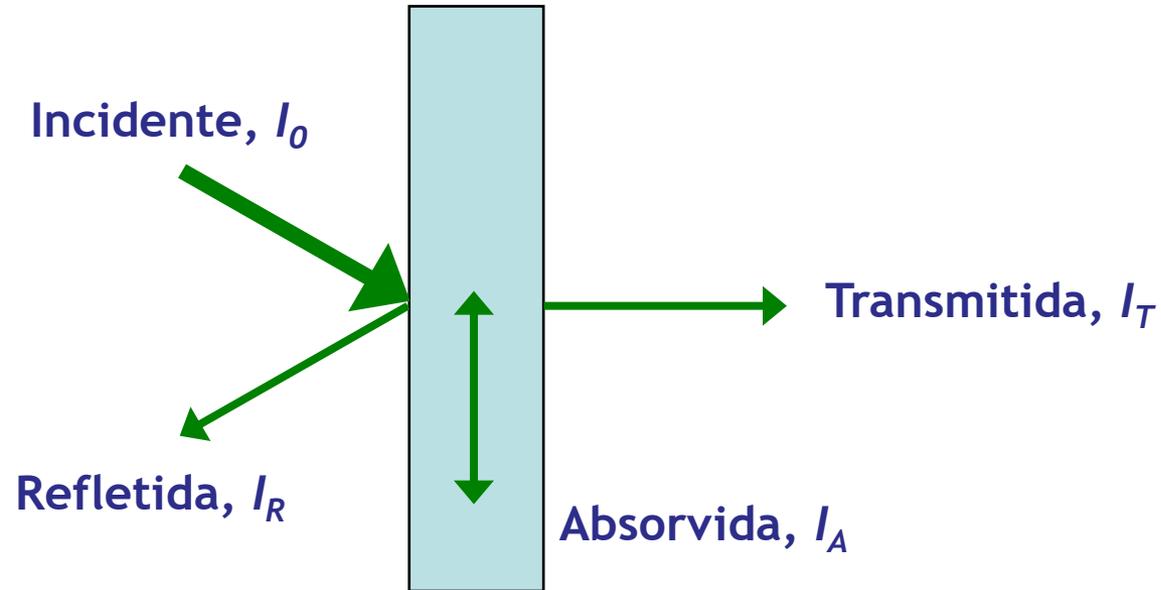
(2) constituída por *pacotes de energia* chamados *fótons*.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

onde, h : constante de Planck
($6,63 \times 10^{-34} \text{ Js}^{-1}$)
 E é a energia de um fóton



Interação da Luz com os Sólidos

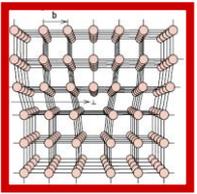


$$I_0 = I_R + I_T + I_A$$

Materiais Transparentes: $I_T \gg I_A + I_R$

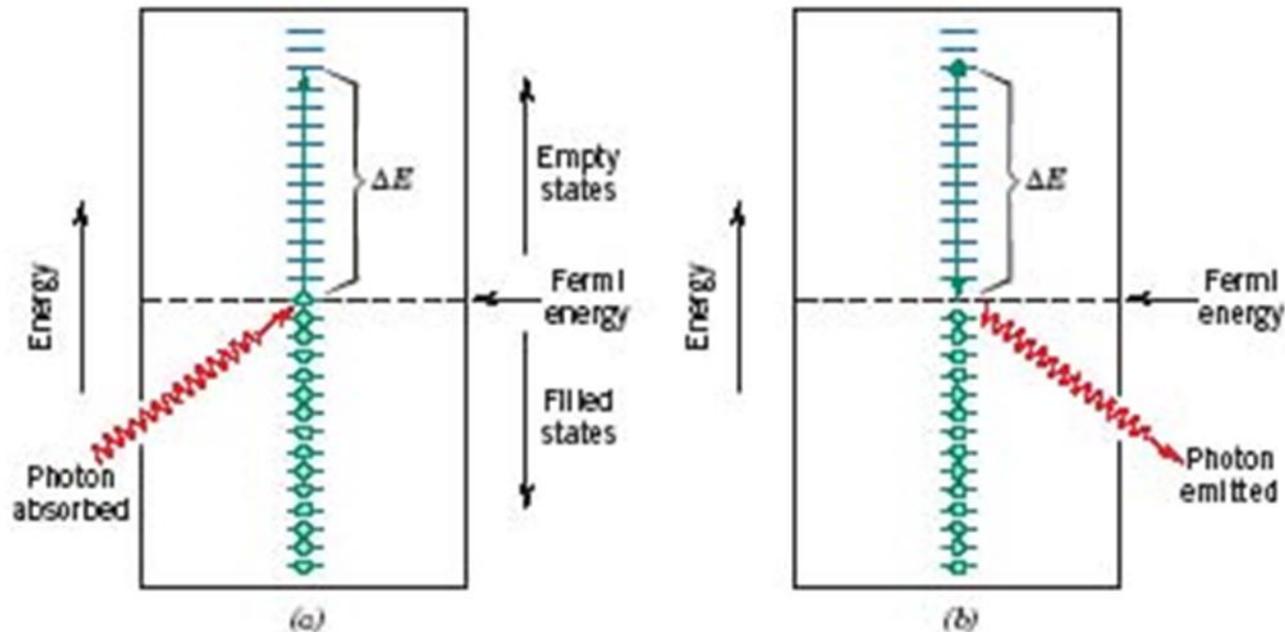
Materiais Opacos: $I_T \ll I_A + I_R$

Materiais Translúcidos: I_T é pequeno

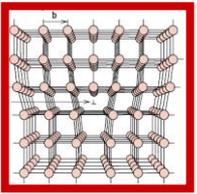


Propriedades Ópticas dos Metais

- Absorção de todas as frequências da luz visível devido aos estados eletrônicos continuamente disponíveis (vazios) acima da energia de Fermi.

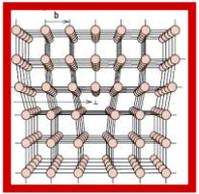


- A cor percebida é determinada pela distribuição de comprimento de onda da radiação que é refletida e não absorvida.



Propriedades Ópticas dos Não-Metais

- Em virtude de suas estruturas de bandas de energia eletrônicas, materiais não metálicos podem ser transparentes à luz visível. Portanto, além de reflexão e absorção, fenômenos de refração e transmissão também são considerados.

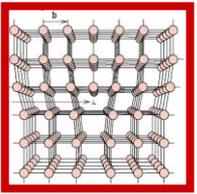


Propriedades Ópticas dos Não-Metais

- Refração
- A luz que é transmitida para o interior de materiais transparente sofre uma diminuição na sua velocidade (desviada na interface).

Índice de refração $n = \frac{c}{v}$

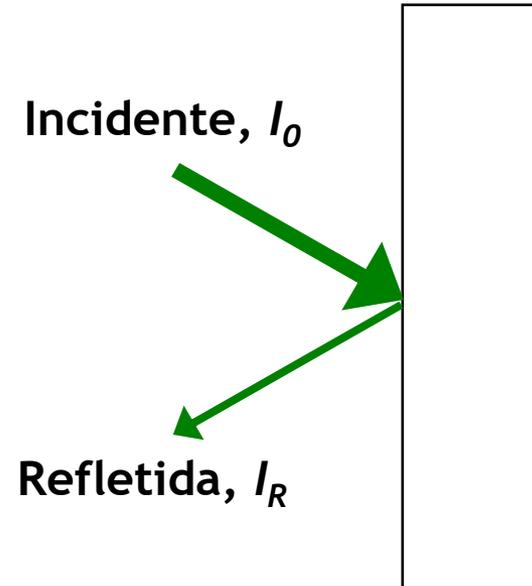


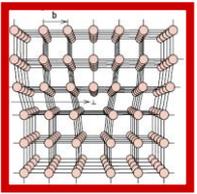


Propriedades Ópticas dos Não-Metais

- Reflexão
- Quando a radiação luminosa passa de um meio para outro, com n diferente, uma parte da luz é espalhada na interface se ambos forem transparentes.

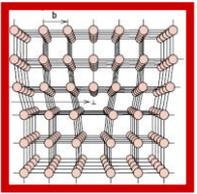
Refletividade $\rightarrow R = \frac{I_R}{I_0}$





Propriedades Ópticas dos Não-Metais

- **Absorção**
- Os materiais não metálicos podem ser opacos ou transparentes à luz visível.
- A radiação luminosa é absorvida de acordo com dois mecanismos:
 - 1) Polarização eletrônica
 - 2) Transições eletrônicas (BV e BC)



Propriedades Ópticas dos Não-Metais

- Absorção (luz visível)
- O comprimento de onda da luz visível está na faixa de:

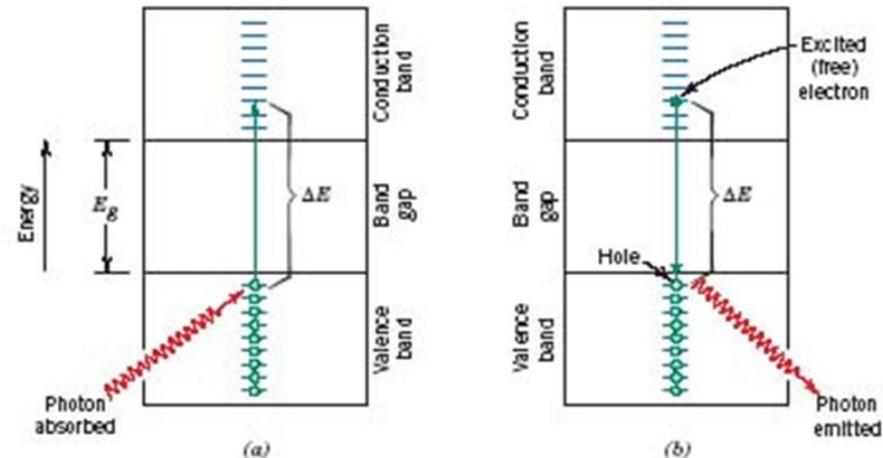
$$\lambda = 0,4 - 0,7 \mu\text{m}$$

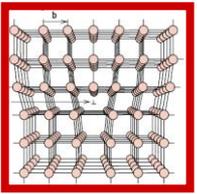
- Assim, a energia máxima do espaçamento entre bandas para a qual é possível a absorção da luz visível é:

$$E_e(\text{max}) = \frac{hc}{\lambda_{\text{min}}} = 3,1 \text{ eV}$$

E para a energia mínima é:

$$E_e(\text{mín}) = \frac{hc}{\lambda_{\text{max}}} = 1,8 \text{ eV}$$





Propriedades Ópticas dos Não-Metais

- Transmissão
- Os fenômenos de absorção, reflexão e transmissão podem ser aplicados a uma passagem de luz através de um sólido transparente conforme a expressão:

$$I_T = I_0(1 - R)^2 e^{-\beta l}$$





Propriedades Ópticas dos Não-Metais

- Efeito da microestrutura de uma cerâmica na interação com a luz visível

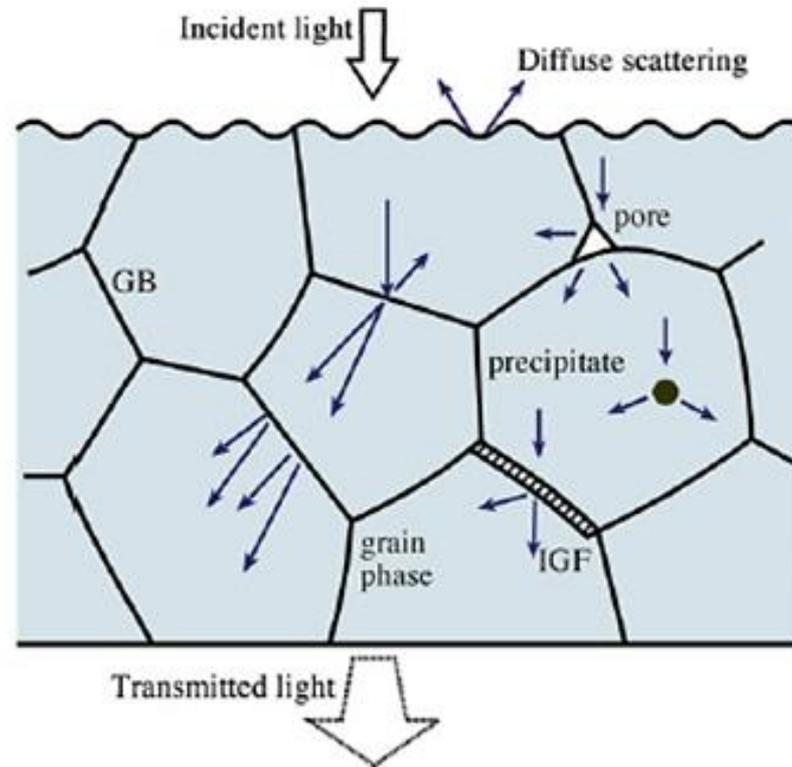


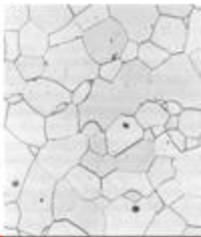
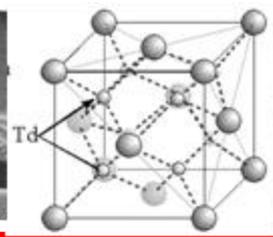
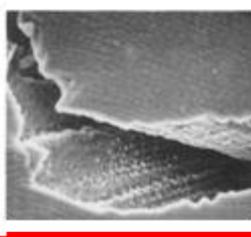
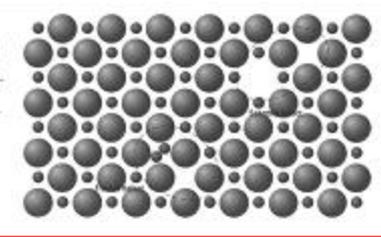
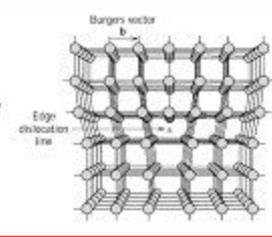
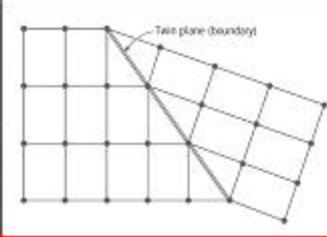
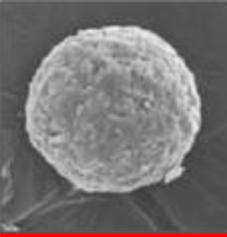
FIGURE 32.10. Mechanisms for loss of transparency due to scattering. Details of the individual defects are described in Chapters 12–15.



Propriedades Ópticas dos Não-Metais

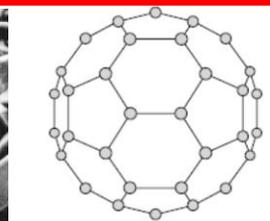
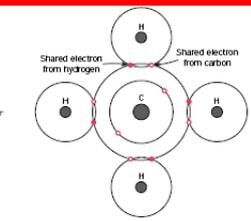
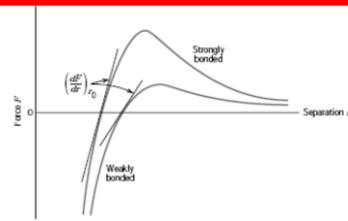
Óxido de alumínio (Al_2O_3)





Polímeros

IA		IIA										IIIB										IIIA										IVA										VA										VIA										VIIA										VIIIA										VIIIA										0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
H		Li, Na, K, Rb, Cs, Fr										Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra										Sc, Y, La, Ac										Ti, Zr, Hf, Rf										V, Nb, Ta, Db										Cr, Mo, W, Sg										Mn, Tc, Re, Bh										Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Au, Hg										Cu, Ag, Au, Hg										Zn, Cd, Hg										Al, Ga, In, Tl										Si, Ge, Sn, Pb										As, Sb, Bi										Se, Te, Po										Br, I, At										Ne, Ar, Kr, Xe, Rn										He																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000





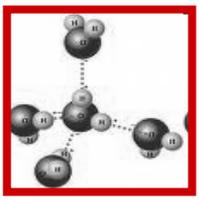
Introdução

- Um polímero é um material orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, de alto peso molecular, cuja estrutura molecular consiste na repetição de pequenas unidades, chamadas meros;
- São macromoléculas constituídas por várias moléculas simples (monômeros), que se unem através de ligações covalentes;
- A maioria dos polímeros é formada por cadeias de hidrocarbonetos (C e H).



Introdução

- Os polímeros podem ser naturais ou sintéticos;
- Polímeros naturais são conhecidos há milênios, embora somente no século 20 o domínio sobre estes materiais tenha se desenvolvido;
- Um dos primeiros polímeros sintéticos a serem obtidos foi a baquelite (1907).
- Atualmente, os polímeros substituem peças metálicas, cerâmicas e de madeira, com propriedades satisfatórias e baixo custo.



Introdução

- **Polímeros Naturais.**

- São aqueles que encontramos na natureza, por exemplo, borracha (extraída da seringueira), celulose, proteínas, polissacarídeos, entre outros. São úteis na fabricação de diversos materiais como papel, pneus, etc;
- Proteínas e polissacarídeos estão presentes nos alimentos que ingerimos.

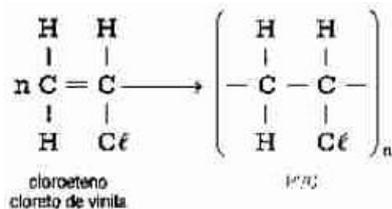




Introdução

- **Polímeros Artificiais**

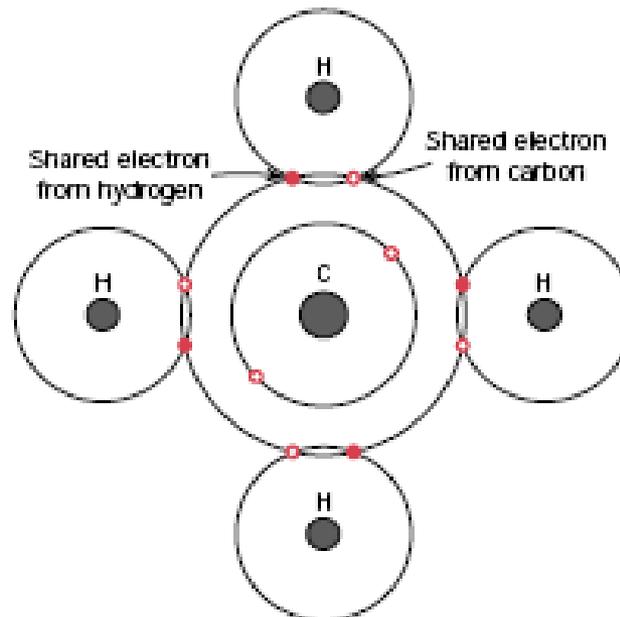
- Surgiram da necessidade de imitar os polímeros naturais;
- São produzidos pela síntese: processo que surgiu após a descoberta da Química Orgânica (segunda metade do século XIX), e requer tecnologia sofisticada, pois envolve reações químicas em laboratório.





Ligação Covalente

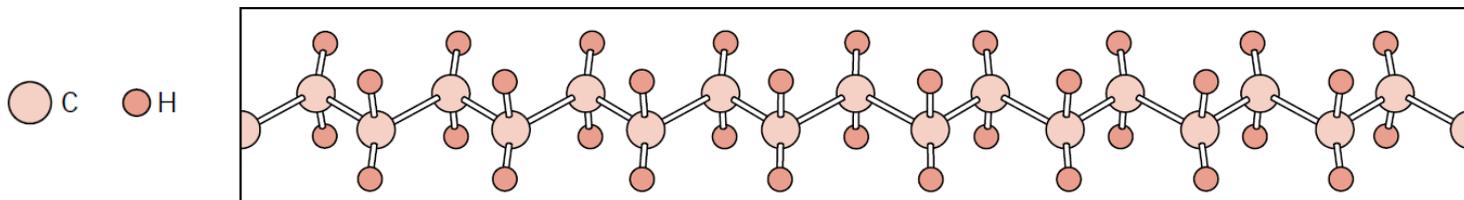
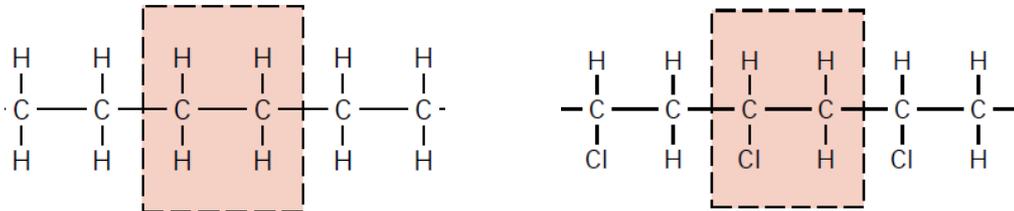
- Configuração estável por compartilhamento de elétrons entre átomos adjacentes;
- Ligação típica dos materiais poliméricos;
- Ligação com grande variação (forte - fraca) direcional.

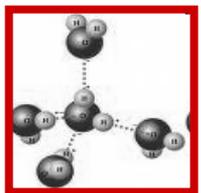




Unidades Poliméricas

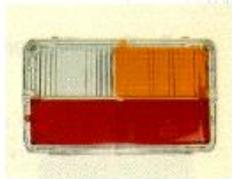
- **Mero, Monômero, Polímero.**
- Moléculas dos polímeros (macromoléculas): são constituídas por muitas unidades ou segmentos repetidos, que são chamadas meros.
- Monômero: molécula constituída por um único mero.
- Polímero: macromolécula constituída por vários meros.





Unidades Poliméricas

Monômeros e polímeros mais comuns

Monômero	Nomenclatura	Polímero	Nomenclatura
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	Metacrilato de metila (2-metil-propenoato de metila)		Polimetacrilato de metila (acrílico)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Estireno (vinilbenzeno)		Poliestireno (PS)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Etileno (eteno)		Polietileno (PE)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Propileno (propeno)		Polipropileno (PP)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Cloreto de vinila (cloroeteno)		Policloreto de vinila (PVC)



Polimerização

- Polimerização é a reação química através da qual os monômeros dão origem a polímeros;
- Embora todas as reações que dão origem a polímeros se designem de polimerização, estas dividem-se em dois grupos:
 - as reações de adição que dão origem a polímeros de adição;
 - as reações de condensação que dão origem a polímeros de condensação.

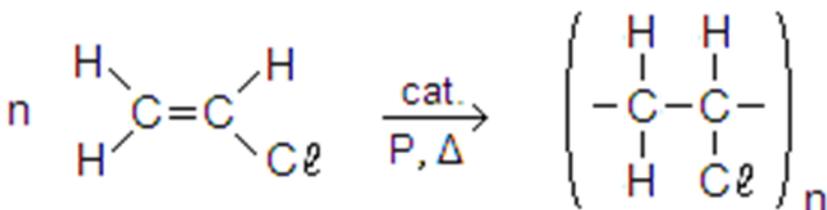


Polimerização

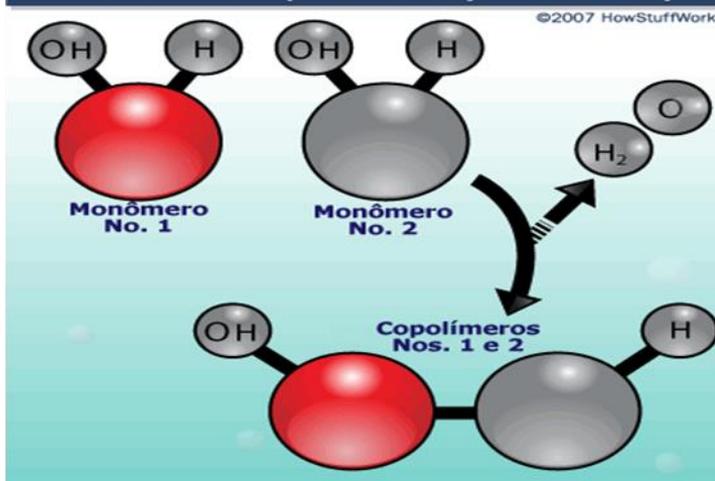
- **Tipos.**

Reações de adição: Esse tipo de polímero é formado pela adição de moléculas de um só monômero.

Reações de condensação: Esses polímeros são formados a partir de monômeros iguais ou diferentes, havendo eliminação de moléculas simples (H₂O, NH₃ etc).



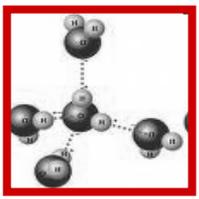
Como funcionam os plásticos Reação de condensação





Propriedades Gerais

- **Alta flexibilidade:**
 - Variável ao longo de faixa bastante ampla, conforme o tipo de polímero e os aditivos usados na sua formulação;
- **Alta resistência ao impacto:**
 - Esta propriedade, associada à transparência, permite substituição do vidro em várias aplicações;
- **Baixas Temperaturas de Processamento:**
 - Alguns plásticos especiais requerem até 400°C para sua conformação. Disso decorre baixo consumo de energia para conformação.



Propriedades Gerais

- **Ajuste fino de propriedades através de aditivação:**
 - Uso de fibras (vidro, carbono, boro) ou algumas cargas minerais (talco, mica, caolim) aumentam a resistência mecânica;
 - As cargas fibrosas podem assumir forma de fibras curtas ou longas, redes, tecidos.
- **Baixa condutividade elétrica:**
 - Polímeros são altamente indicados para aplicações onde se requeira isolamento elétrico.



Propriedades Gerais

- **Baixa Condutividade Térmica:**

- A condutividade térmica dos polímeros é cerca de mil vezes menor que a dos metais;
- São altamente recomendados em aplicações que requeiram isolamento térmico, particularmente na forma de espumas.

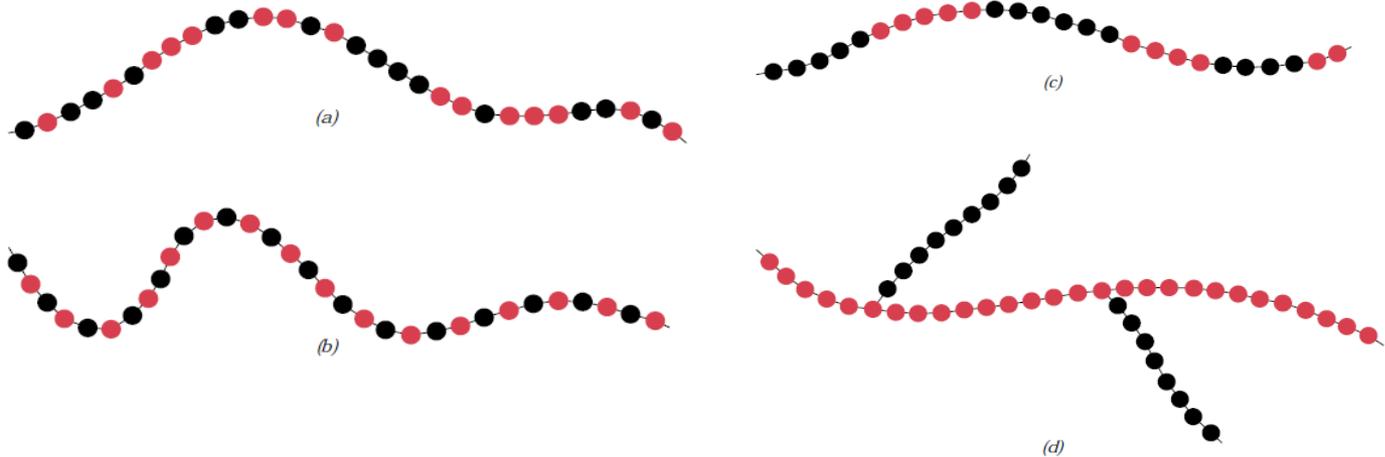
- **Maior Resistência a Corrosão:**

- As ligações químicas presentes nos plásticos (covalentes/Van der Waals) lhes conferem maior resistência à corrosão por oxigênio ou produtos químicos do que no caso dos metais (ligação metálica).



Estruturas Poliméricas

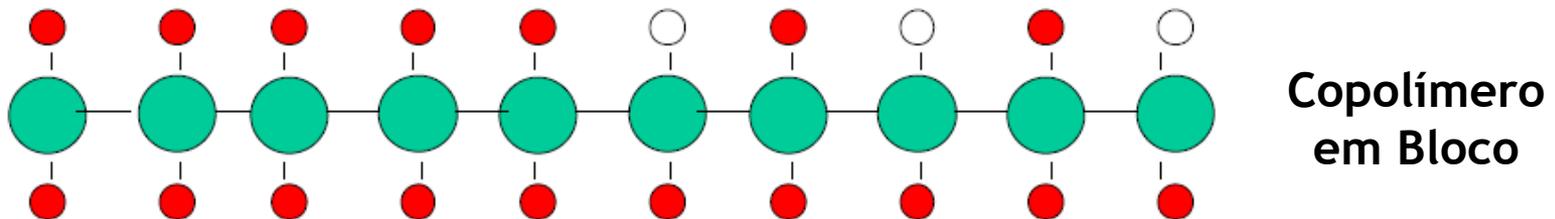
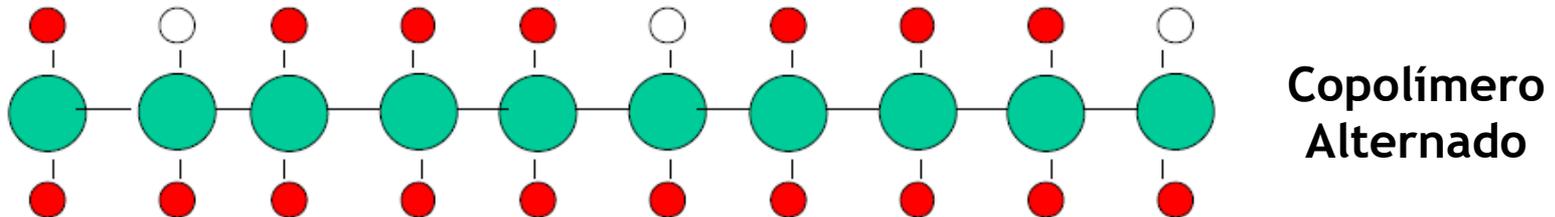
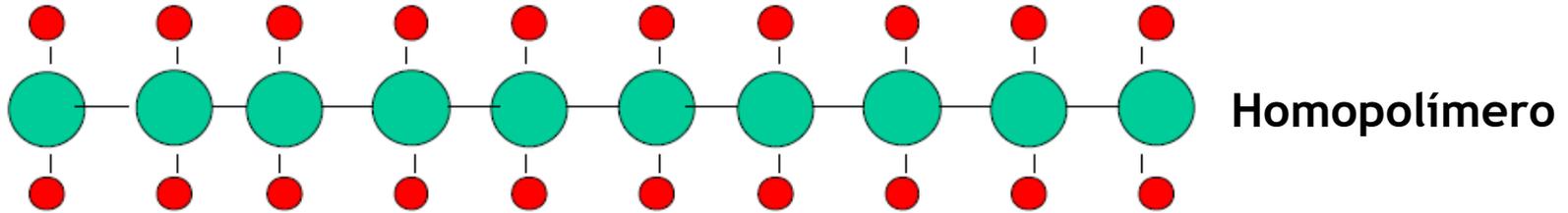
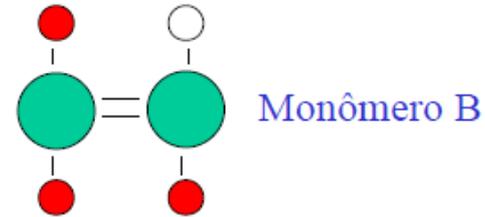
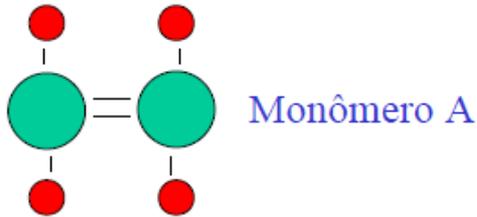
- Homopolímero: polímero derivado de apenas uma espécie de monômero.
- Copolímero: polímero derivado de duas ou mais espécies de monômero.



Tipos de distribuição dos diferentes monômeros nas moléculas dos copolímeros: (a) aleatória, (b) alternada, (c) em bloco e (d) ramificada



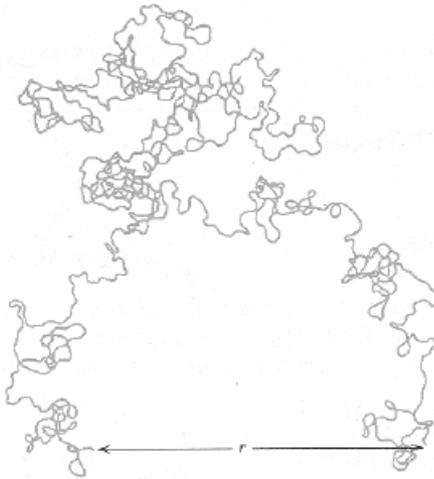
Estruturas Poliméricas





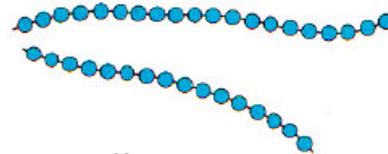
Estruturas Moleculares

- Estruturas moleculares poliméricas.

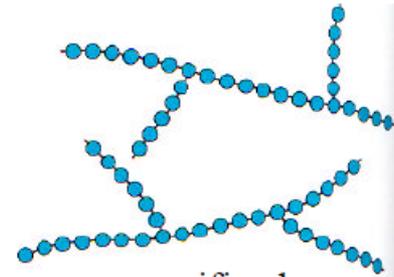


Macromolécula contendo espirais e dobras aleatórias produzidas por rotações das ligações da cadeia

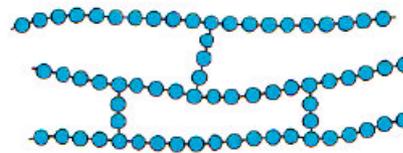
Estrutura molecular



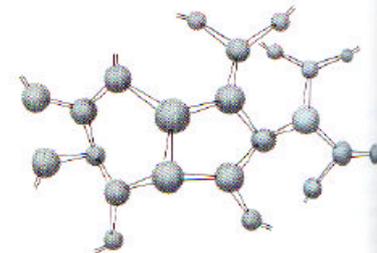
linear



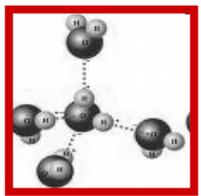
ramificada



com ligações cruzadas

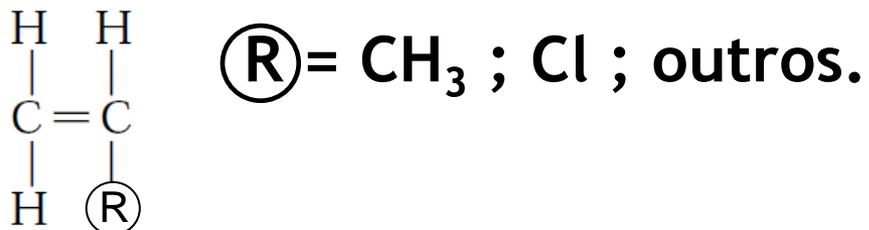


em rede

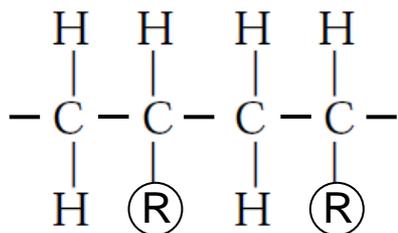


Estruturas Poliméricas

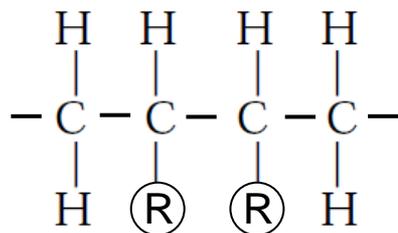
- Configurações moleculares.

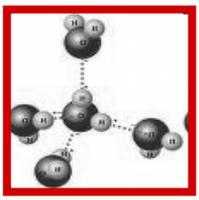


- Configuração “cabeça-a-cauda”



- Configuração “cabeça-a-cabeça”



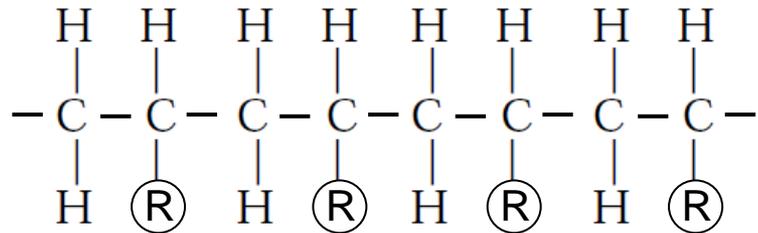


Estruturas Poliméricas

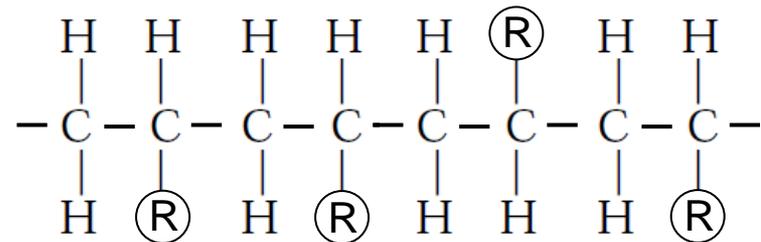
- **Estereoisomerismo.**

- Os átomos estão ligados uns aos outros na mesma ordem (cabeça-a-cauda), porém, diferem no arranjo espacial.

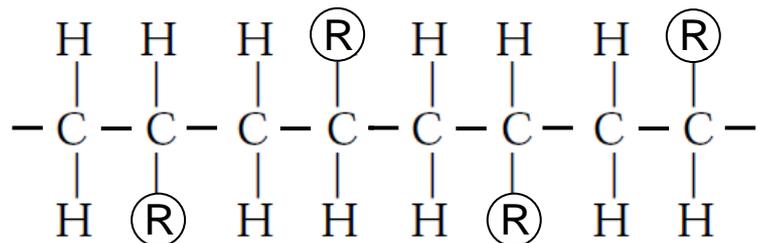
Configuração Isotática.

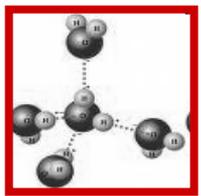


Configuração Atática.



Configuração Sindiotática.

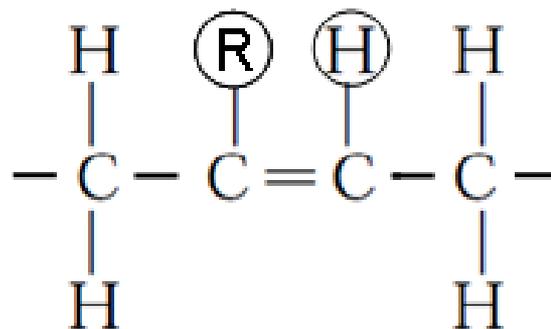




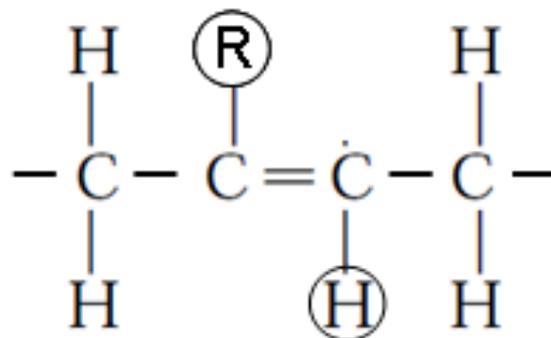
Estruturas Poliméricas

- **Isomerismo Geométrico.**
 - Possíveis em unidades mero que possuem uma dupla ligação entre átomos de carbono na cadeia.

Estrutura *cis*.



Estrutura *trans*.

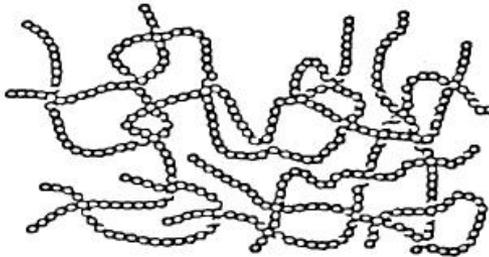




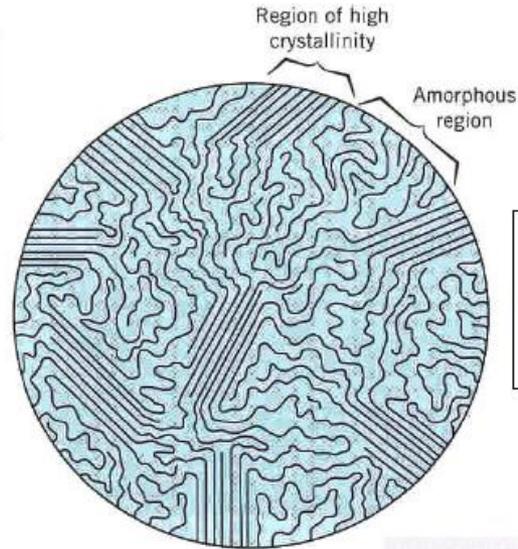
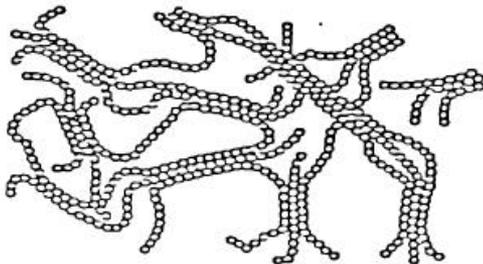
Estruturas Poliméricas

Microestrutura

100% Amorfo

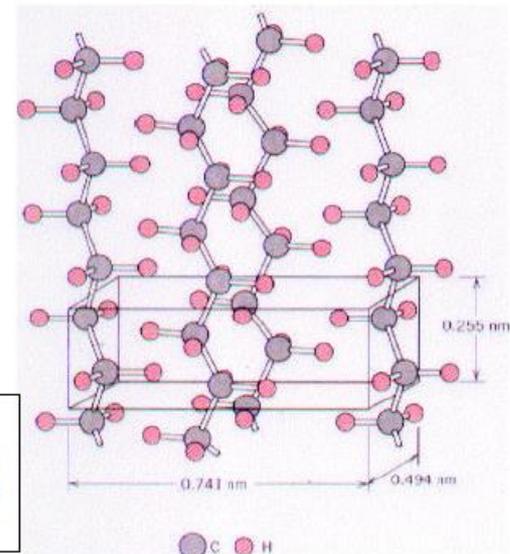


Semi-cristalino



Microestrutura de um polímero semi-cristalino apresentando regiões cristalinas e amorfas.

Célula unitária (ortorrômbica) da parte cristalina do polietileno (PE)



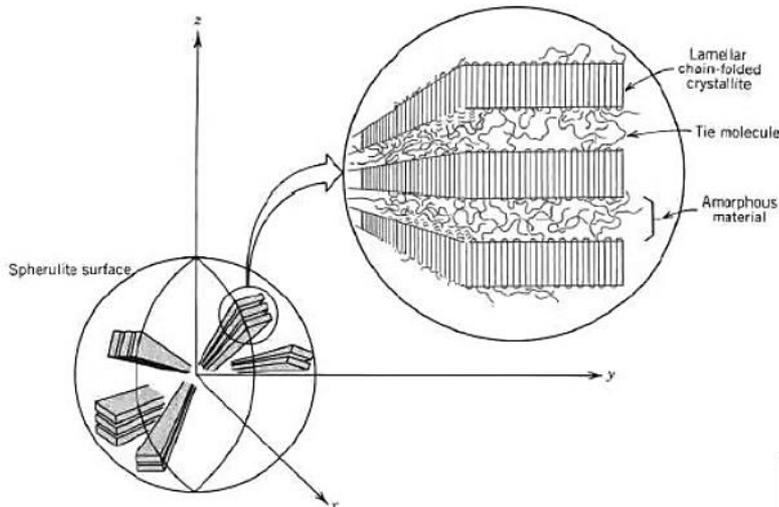


Estruturas Poliméricas

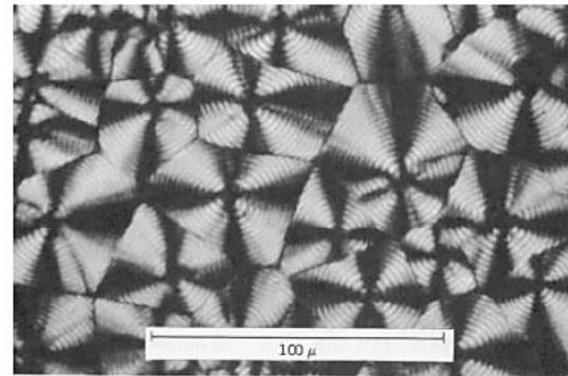
- **Grau de Cristalinidade.**

$$\% \text{cristalinidade (em peso)} = \frac{\rho_c (\rho_s - \rho_a)}{\rho_s (\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

onde: ρ_s , densidade do polímero; ρ_a , densidade da parte amorfa; ρ_c , densidade da parte cristalina



Representação de uma estrutura esferulítica



Microfotografia de uma estrutura esferulítica. Luz polarizada



Estrutura x Propriedades

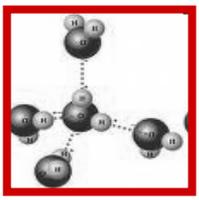
- **As propriedades dos polímeros são função de diversos fatores:**
 - **Força das ligações;**
 - **Grau de cristalinidade;**
 - **Facilidade de rotação estrutural da cadeia;**
- Presença de ligações duplas e triplas;**
- Presença de adições;**
- Presença de grupos laterais ou ligações cruzadas;**
- Tipo de estrutura (linear, em rede, etc.).**



Módulo de Elasticidade (E)

- **Polímeros**

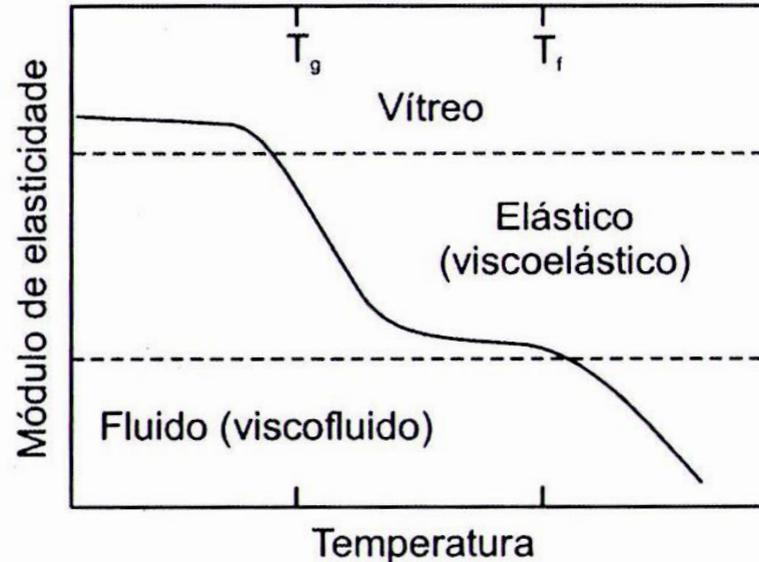
- Estrutura do monômero e flexibilidade das moléculas;
- Peso molecular;
- Presença ou ausência de ligações cruzadas;
- Cristalinidade e orientação das moléculas.



Módulo de Elasticidade (E)

- Polímeros

- Temperatura de uso em relação à T_f e à T_g .



Obs.: A cristalinidade aumenta o valor de E.

Polietileno (PE) amorfo (100-260 MPa) e cristalino (400-1.250 MPa).



Módulo de Elasticidade (E)

- **Polímeros**

- **Elastômeros**

Forças intermoleculares fracas, não havendo barreiras para a rotação das cadeias em torno das ligações ($E = 1 - 10 \text{ MPa}$).

- **Termoplásticos: Cadeias Lineares (grandes deformações e recuperação de propriedades iniciais);**

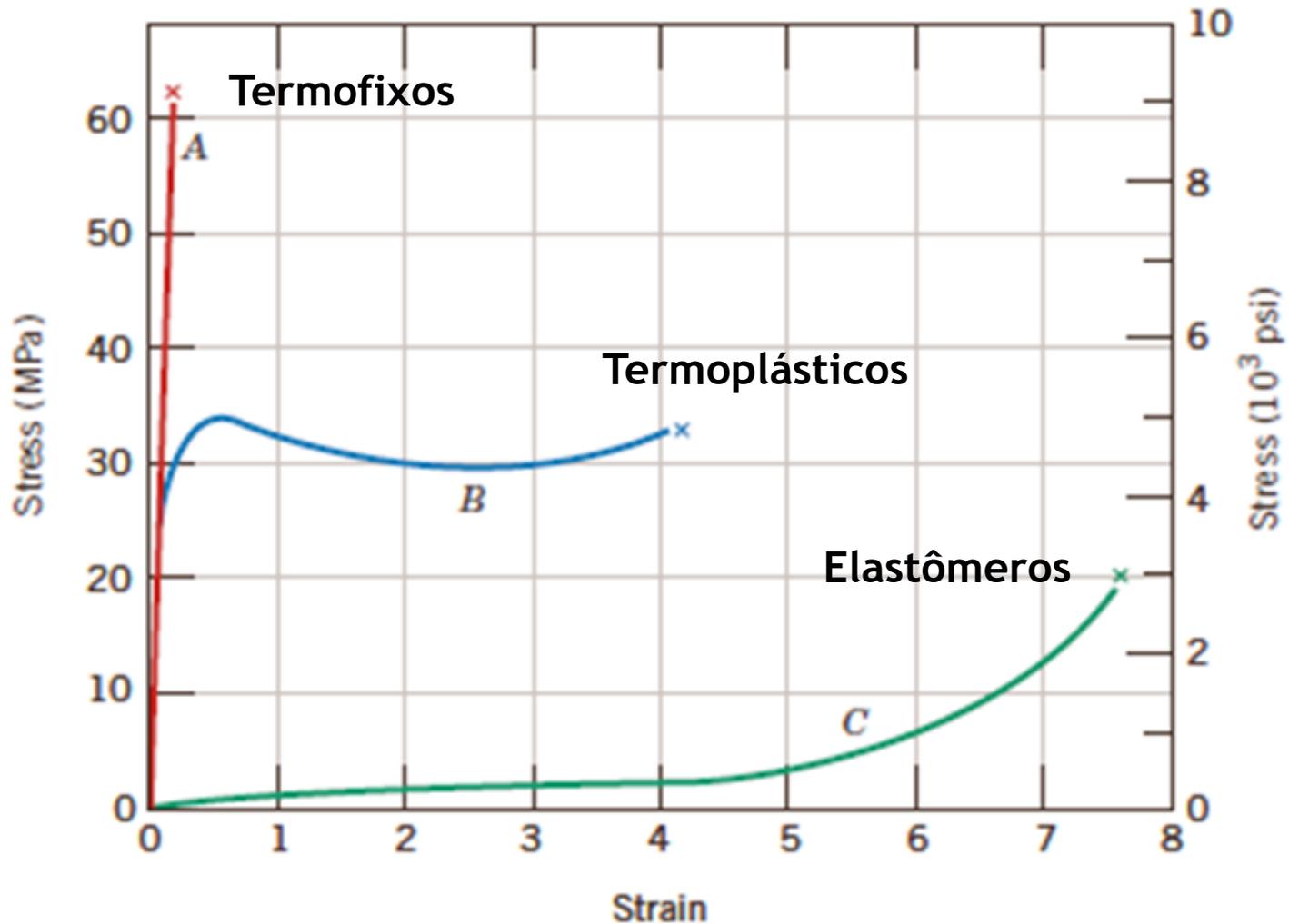
Ligações primárias fortes entre átomos e do tipo Van der Waals entre as cadeias ($E = 0,4 - 4 \text{ GPa}$).

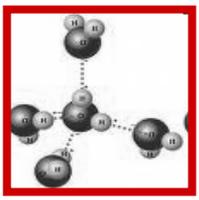
- **Termofixos: Redes tridimensionais (elevada rigidez).**

Ligações primárias fortes entre átomos e entre as cadeias (ligações cruzadas covalentes ou pontes de H). ($E = 6 - 10 \text{ GPa}$).



Módulo de Elasticidade (E)





Deformação Plástica

- **Polímeros**

- **Deformação elástica.**

Alongamento das moléculas da cadeia desde as suas conformações estáveis, na direção da tensão aplicada, pela dobra e estiramento das fortes ligações covalentes presentes na cadeia.

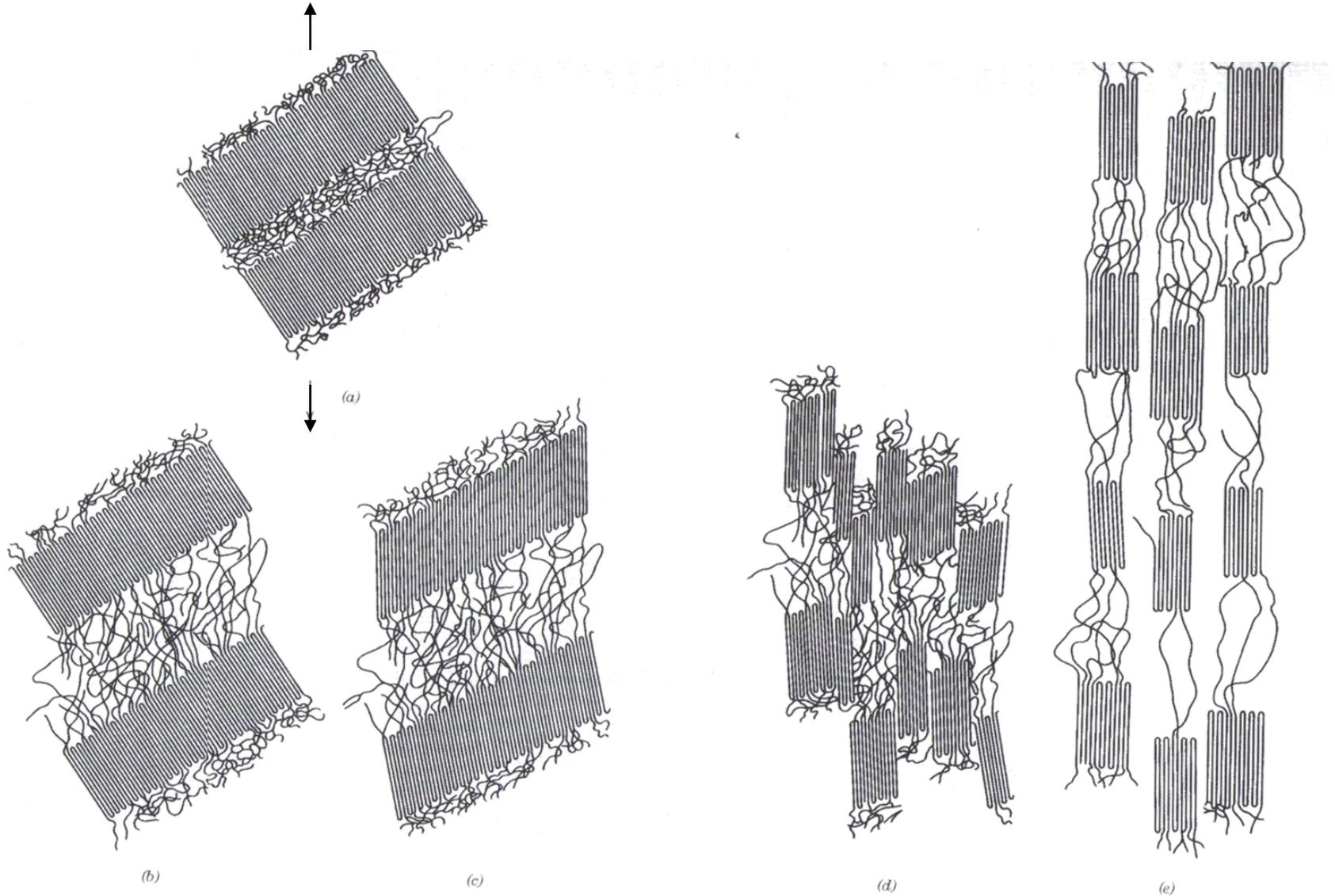
- **Deformação plástica.**

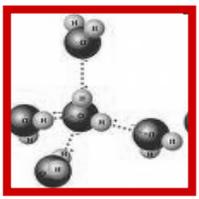
Interações entre as ligações lamelares e as regiões amorfas intermediárias em resposta à aplicação de uma carga de tração.

Obs.: Influência da Cristalinidade.



Deformação Plástica

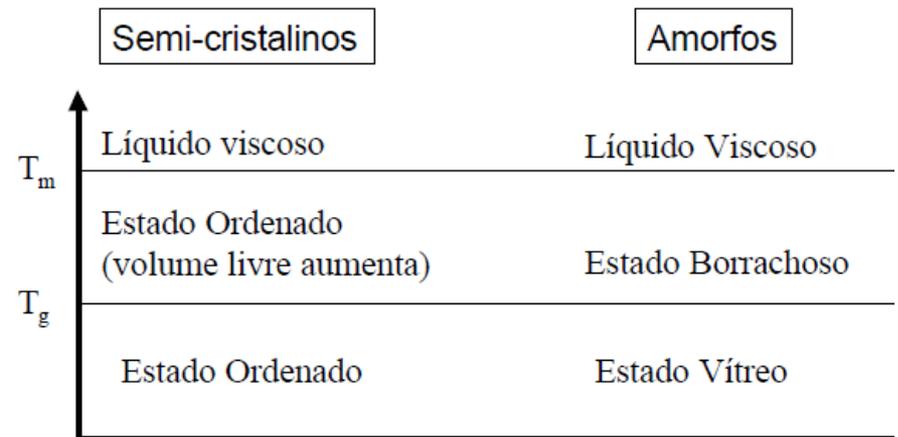




Propriedades Térmicas

- A temperatura de transição vítrea depende da flexibilidade das cadeias e da possibilidade destas sofrerem rotação.
- Se $T > T_g \rightarrow$ alta mobilidade das cadeias;
- Se $T < T_g \rightarrow$ baixa mobilidade das cadeias.

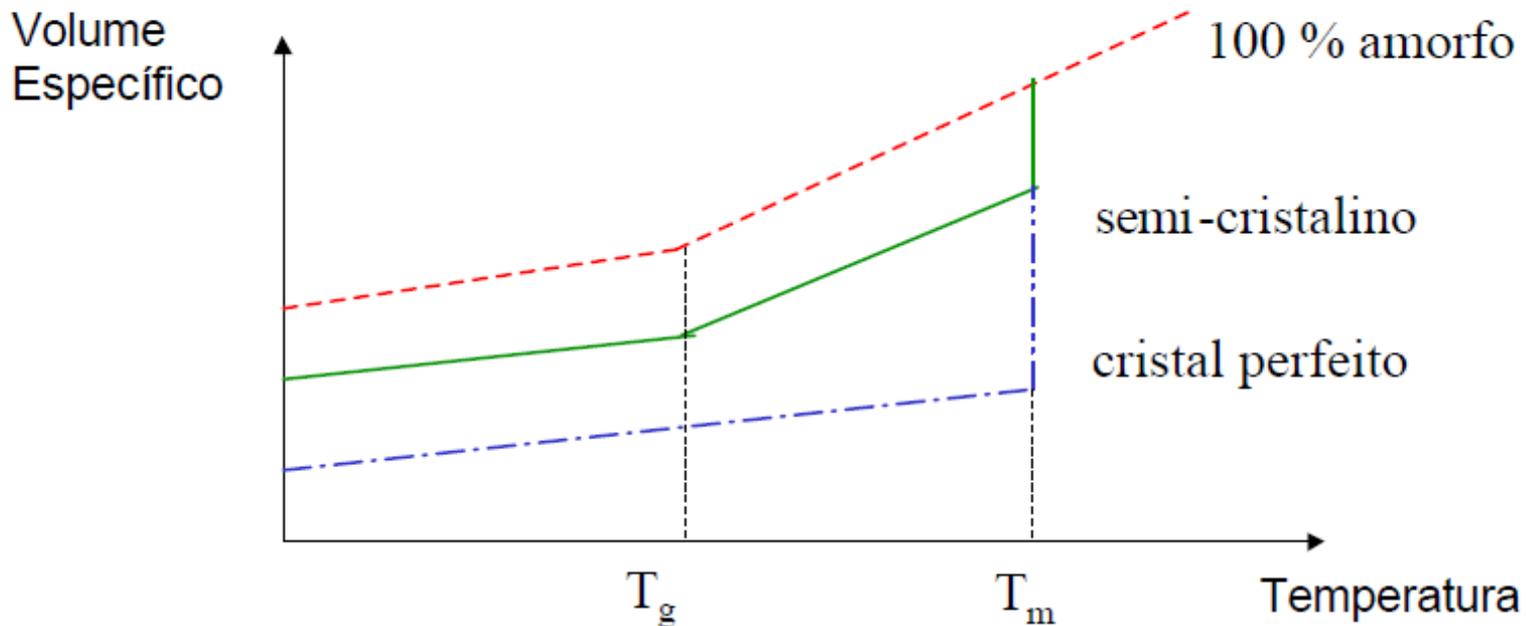
A flexibilidade das cadeias diminui pela introdução de grupos atômicos grandes ou quando há a formação de ligações cruzadas \rightarrow aumenta T_g .





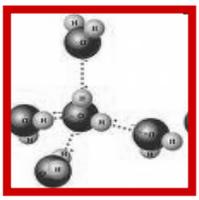
Propriedades Térmicas

- Transições Térmicas.



T_g : Temperatura de transição vítrea

T_m : Temperatura de fusão cristalina



Propriedades Térmicas

- Os polímeros 100% amorfos não possuem temperatura de fusão cristalina, apresentando apenas a temperatura de transição vítrea (T_g).
- Se $T_{uso} < T_g \rightarrow$ o polímero é rígido;
- Se $T_{uso} > T_g \rightarrow$ o polímero é “borrachoso”;
- Se $T_{uso} \gg T_g \rightarrow$ a viscosidade do polímero diminui progressivamente, até que seja atingida a temperatura de degradação.

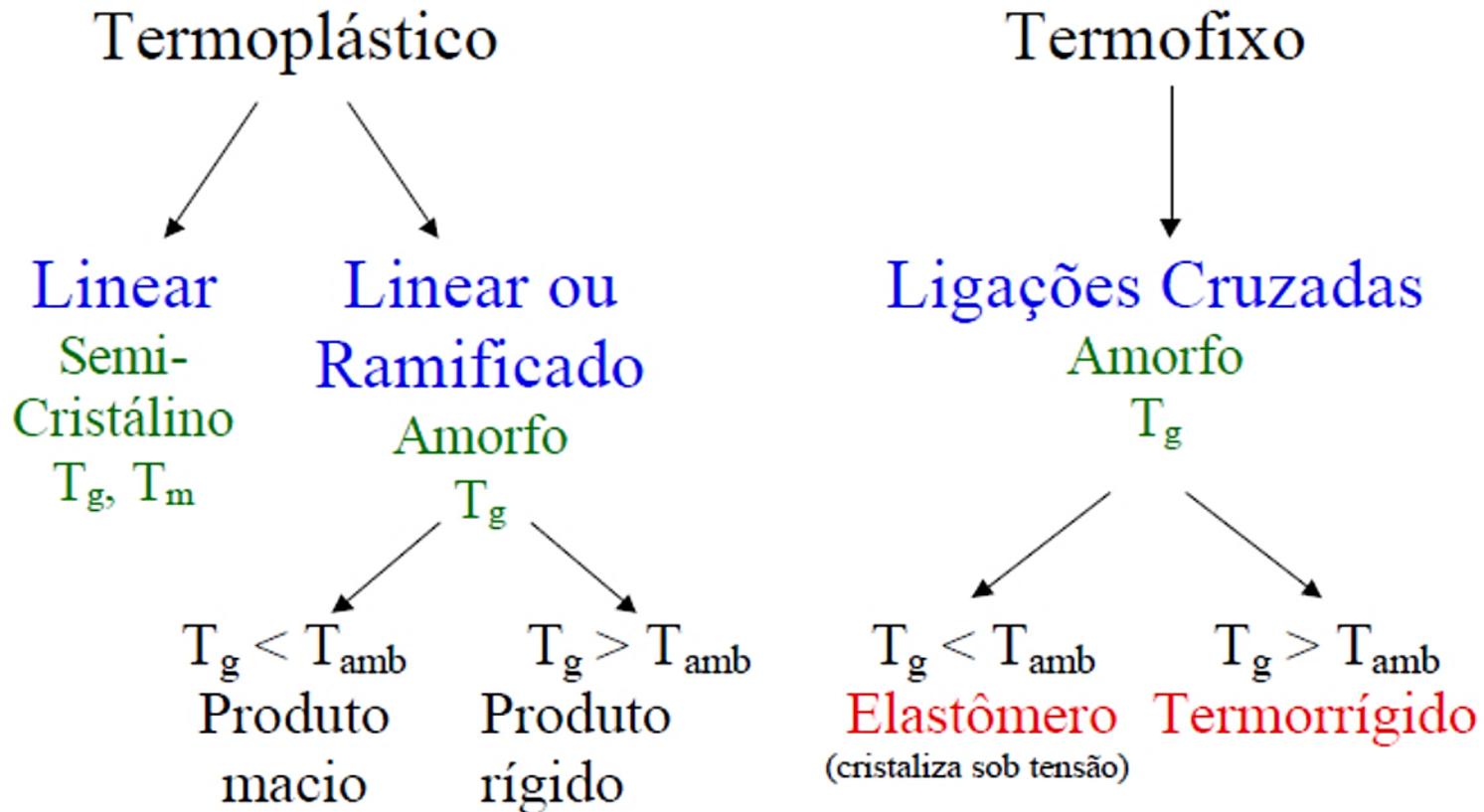
Para os plásticos: $T_g > T_{amb}$

Para os elastômeros: $T_g < T_{amb}$



Propriedades Térmicas

- Transições Térmicas.





Coeficiente de Expansão (α)

- Dependente das forças de ligação.
- Inversamente proporcional ao módulo de elasticidade, E (e, conseqüentemente, à temperatura de fusão).

$$\alpha = \frac{\gamma \cdot C_V}{\Omega \cdot E} \approx \frac{1}{100E}$$

Material	α (10^{-6} K^{-1})
Metais e ligas	10 - 20
Cerâmicas	1 - 100
Polímeros	20 - 500



Condutibilidade Térmica (λ)

- Dependente do mecanismo de transporte de calor
- Metais: Ligações metálicas (eletróns)
- Cerâmicas e Polímeros: Ligações covalentes (fônons, baixa vibração)

Material	λ (W/m.K)
Metais e ligas	10 - 400
Cerâmicas	0,2 - 50
Polímeros	0,1 - 1



Condutibilidade Térmica (λ)

- **Polímeros**

- Transferência de energia é realizada através da vibração e da rotação das moléculas da cadeia (pouco efetivo);

- **Microestrutura.**

Dependência em relação ao grau de cristalinidade.

↑ cristalinidade, ↑ condutividade (vibração ordenada mais efetiva).



Classificação

- Há diversas maneiras de classificar os polímeros;
- Conforme suas características mecânicas, por ser a mais importante.
 - Termoplásticos;
 - Termorrígidos (termofixos);
 - Elastômeros (borrachas).



Termoplásticos

- São os chamados plásticos, constituindo a maior parte dos polímeros comerciais;
- A principal característica desses polímeros é poder ser fundido diversas vezes;
 - Dependendo do tipo do plástico, também podem dissolver-se em vários solventes;
 - A reciclagem é possível.
- As propriedades mecânicas são variáveis.
 - Sob temperatura ambiente, podem ser maleáveis, rígidos ou mesmo frágeis.



Termoplásticos

- **Exemplos:**
 - Polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), politereftalato de etileno (PET), policarbonato (PC), poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(metilmetacrilato) (PMMA)...





Termorígidos (Termofixos)

- São rígidos e frágeis, sendo muito estáveis a variações de temperatura;
- Uma vez prontos, não mais se fundem. O aquecimento do polímero acabado a altas temperaturas promove decomposição do material antes de sua fusão;
- A reciclagem é muito difícil;

Exemplos:

- Baquelite, usada em tomadas e no embutimento de amostras metalográficas;
- Poliéster, usado em carrocerias, caixas d'água, piscinas, etc., na forma de plástico reforçado (fiberglass).



Termorígidos (Termofixos)

- **Baquelite;**
 - É resistente ao calor, infusível, forte, podendo ser laminado e moldado na fase inicial de manufatura e de baixo custo.





Elastômeros

- Classe intermediária entre os termoplásticos e os termorrígidos: não são fusíveis, mas apresentam alta elasticidade, não sendo rígidos como os termofixos;
- Reciclagem complicada pela incapacidade de fusão, de forma análoga aos termorrígidos.
- Exemplos: Vários tipos de borrachas.



Elastômeros

- Possuem, elevada elasticidade. Comumente são conhecidos como borrachas.





UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Escola Politécnica

DCTM - Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais

Ciência dos Materiais

Unidade III

Propriedades Térmicas, Propriedades Elétricas,
Propriedades Ópticas, Polímeros

Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla

marceloscilla@gmail.com

IA		IIB										IIB										IIB										IIB										IIB										IIB										IIB										IIB																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
Li		Na		K		Rb		Cs		Fr		He		Ne		Ar		Kr		Xe		Rn		H		C		N		O		F		Cl		Br		I		At		Tl		Pb		Bi		Po		At		Fr		Ra		Ac		Th		Pa		U		Np		Pu		Am		Cm		Bk		Cf		Es		Fm		Md		No		Lr																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
3		11		19		27		35		43		51		59		67		75		83		91		99		107		115		123		131		139		147		155		163		171		179		187		195		203		211		227		235		243		251		259		267		275		283		291		299		307		315		323		331		339		347		355		363		371		379		387		395		403		411		419		427		435		443		451		459		467		475		483		491		499		507		515		523		531		539		547		555		563		571		579		587		595		603		611		619		627		635		643		651		659		667		675		683		691		699		707		715		723		731		739		747		755		763		771		779		787		795		803		811		819		827		835		843		851		859		867		875		883		891		899		907		915		923		931		939		947		955		963		971		979		987		995		1003		1011		1019		1027		1035		1043		1051		1059		1067		1075		1083		1091		1099		1107		1115		1123		1131		1139		1147		1155		1163		1171		1179		1187		1195		1203		1211		1219		1227		1235		1243		1251		1259		1267		1275		1283		1291		1299		1307		1315		1323		1331		1339		1347		1355		1363		1371		1379		1387		1395		1403		1411		1419		1427		1435		1443		1451		1459		1467		1475		1483		1491		1499		1507		1515		1523		1531		1539		1547		1555		1563		1571		1579		1587		1595		1603		1611		1619		1627		1635		1643		1651		1659		1667		1675		1683		1691		1699		1707		1715		1723		1731		1739		1747		1755		1763		1771		1779		1787		1795		1803		1811		1819		1827		1835		1843		1851		1859		1867		1875		1883		1891		1899		1907		1915		1923		1931		1939		1947		1955		1963		1971		1979		1987		1995		2003		2011		2019		2027		2035		2043		2051		2059		2067		2075		2083		2091		2099		2107		2115		2123		2131		2139		2147		2155		2163		2171		2179		2187		2195		2203		2211		2219		2227		2235		2243		2251		2259		2267		2275		2283		2291		2299		2307		2315		2323		2331		2339		2347		2355		2363		2371		2379		2387		2395		2403		2411		2419		2427		2435		2443		2451		2459		2467		2475		2483		2491		2499		2507		2515		2523		2531		2539		2547		2555		2563		2571		2579		2587		2595		2603		2611		2619		2627		2635		2643		2651		2659		2667		2675		2683		2691		2699		2707		2715		2723		2731		2739		2747		2755		2763		2771		2779		2787		2795		2803		2811		2819		2827		2835		2843		2851		2859		2867		2875		2883		2891		2899		2907		2915		2923		2931		2939		2947		2955		2963		2971		2979		2987		2995		3003		3011		3019		3027		3035		3043		3051		3059		3067		3075		3083		3091		3099		3107		3115		3123		3131		3139		3147		3155		3163		3171		3179		3187		3195		3203		3211		3219		3227		3235		3243		3251		3259		3267		3275		3283		3291		3299		3307		3315		3323		3331		3339		3347		3355		3363		3371		3379		3387		3395		3403		3411		3419		3427		3435		3443		3451		3459		3467		3475		3483		3491		3499		3507		3515		3523		3531		3539		3547		3555		3563		3571		3579		3587		3595		3603		3611		3619		3627		3635		3643		3651		3659		3667		3675		3683		3691		3699		3707		3715		3723		3731		3739		3747		3755		3763		3771		3779		3787		3795		3803		3811		3819		3827		3835		3843		3851		3859		3867		3875		3883		3891		3899		3907		3915		3923		3931		3939		3947		3955		3963		3971		3979		3987		3995		4003		4011		4019		4027		4035		4043		4051		4059		4067		4075		4083		4091		4099		4107		4115		4123		4131		4139		4147		4155		4163		4171		4179		4187		4195		4203		4211		4219		4227		4235		4243		4251		4259		4267		4275		4283		4291		4299		4307		4315		4323		4331		4339		4347		4355		4363		4371		4379		4387		4395		4403		4411		4419		4427		4435		4443		4451		4459		4467		4475		4483		4491		4499		4507		4515		4523		4531		4539		4547		4555		4563		4571		4579		4587		4595		4603		4611		4619		4627		4635		4643		4651		4659		4667		4675		4683		4691		4699		4707		4715		4723		4731		4739		4747		4755		4763		4771		4779		4787		4795		4803		4811		4819		4827		4835		4843		4851		4859		4867		4875		4883		4891		4899		4907		4915		4923		4931		4939		4947		4955		4963		4971		4979		4987		4995		5003		5011		5019		5027		5035		5043		5051		5059		5067		5075		5083		5091		5099		5107		5115		5123		5131		5139		5147		5155		5163		5171		5179		5187		5195		5203		5211		5219		5227		5235		5243		5251		5259		5267		5275		5283		5291		5299		5307		5315		5323		5331		5339		5347		5355		5363		5371		5379		5387		5395		5403		5411		5419		5427		5435		5443		5451		5459		5467		5475		5483		5491		5499		5507		5515		5523		5531		5539		5547		5555		5563		5571		5579		5587		5595		5603		5611		5619		5627		5635		5643		5651		5659		5667		5675		5683		5691		5699		5707		5715		5723		5731		5739		5747		5755		5763		5771		5779		5787		5795		5803		5811		5819		5827		5835		5843		5851		5859		5867		5875		5883		5891		5899		5907		5915		5923		5931		5939		5947		5955		5963		5971		5979		5987		5995		6003		6011		6019		6027		6035		6043		6051		6059		6067		6075		6083		6091		6099		6107		6115		6123		6131		6139		6147		6155		6163		6171		6179		6187		6195		6203		6211		6219		6227		6235		6243		6251		6259		6267		6275		6283		6291		6299		6307		6315		6323		6331		6339		6347		6355		6363		6371		6379		6387		6395		6403		6411		6419		6427		6435		6443		6451		6459		6467		6475		6483		6491		6499		6507		6515		6523		6531		6539		6547		6555		6563		6571		6579		6587		6595		6603		6611		6619		6627		6635		6643		6651		6659		6667		6675		6683		6691		6699		6707		6715		6723		6731		6739		6747		6755		6763		6771		6779		6787		6795		6803		6811		6819		6827		6835		6843		6851		6859		6867		6875		6883		6891		6899		6907		6915		6923		6931		6939		6947		6955		6963		6971		6979		6987		6995		7003		7011		7019		7027		7035		7043		7051		7059		7067</	