



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Escola Politécnica

DCTM - Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais

Ciência dos Materiais

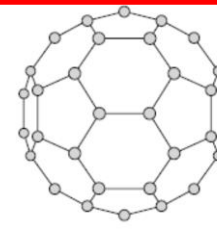
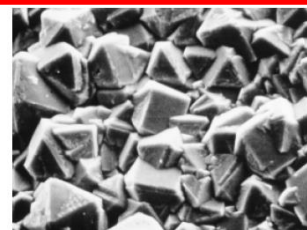
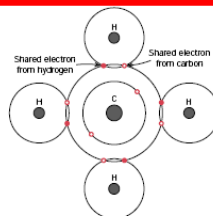
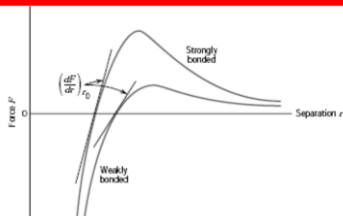
Unidade III

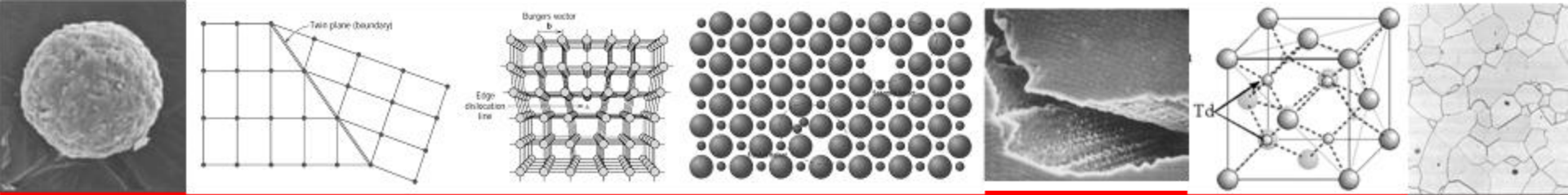
Propriedades Térmicas, Propriedades Elétricas,
Propriedades Ópticas, Polímeros

Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla

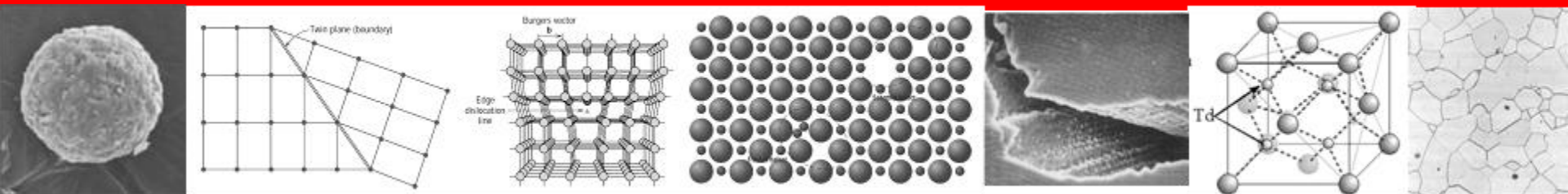
marceloscilla@gmail.com

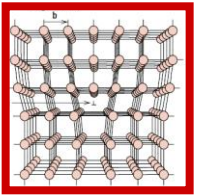
IA		IIB										IIB										IIB										IIB										IIB																																																																																																																																																													
IA		IIB										IIB										IIB										IIB										IIB																																																																																																																																																													
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	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





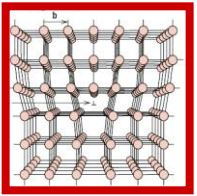
Propriedades Térmicas





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.

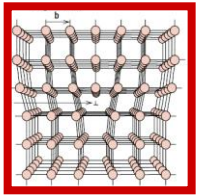


Capacidade Calorífica

- 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).

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

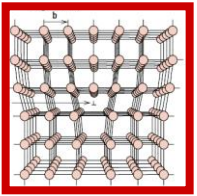
- Frequentemente utiliza-se o termo calor específico que é a capacidade térmica por unidade de massa (J/Kg.K);
- O calor específico pode ser medido a volume constante (CV) ou a pressão constante (CP) com:
 $CP > CV$ e $CP - CV \cong 0$ para a maioria dos sólidos.



Capacidade Calorífica

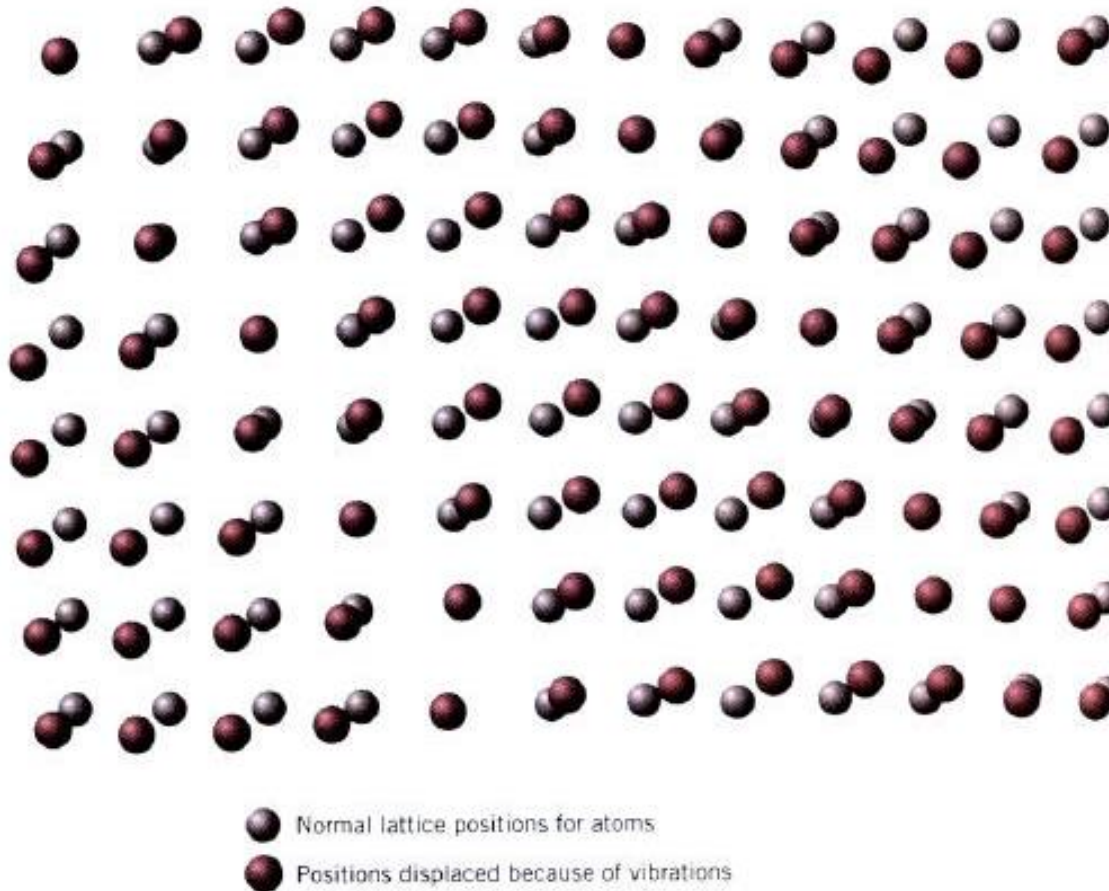
- **Capacidade Calorífica Vibracional**

- 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.

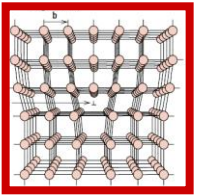


Capacidade Calorífica

- Capacidade Calorífica Vibracional

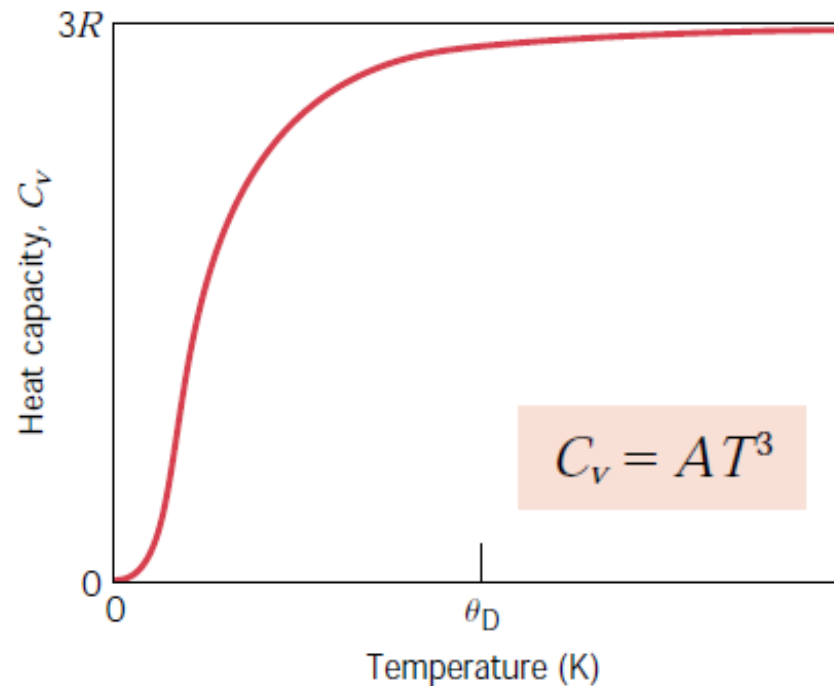


Geração de ondas elásticas em um cristal por meio de vibração atômica



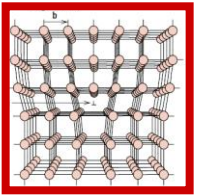
Capacidade Calorífica

- 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.

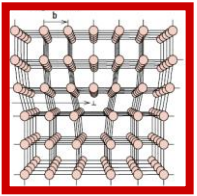
- Aleatorização de spins eletrônicos quando o material é aquecido acima da sua temperatura de Curie.

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

vibracional

eletrônico





Expansão Térmica

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

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

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

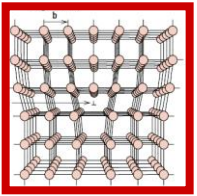
coeficiente de expansão térmica linear

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

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

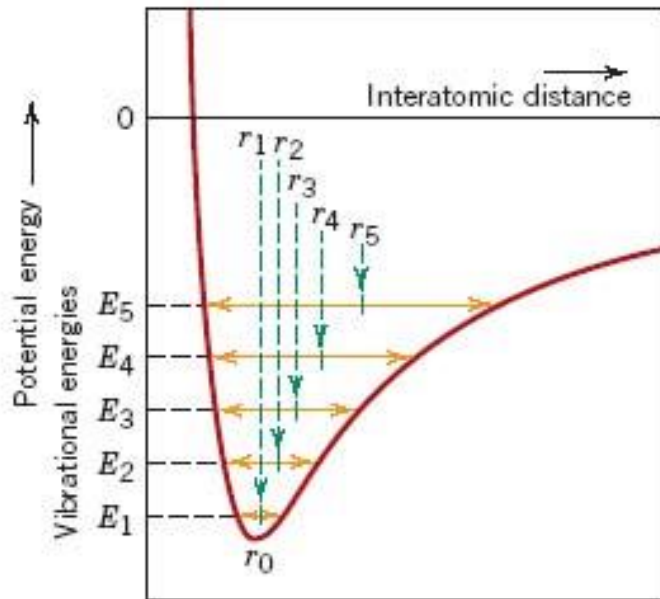
coeficiente de expansão térmica volumétrico

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

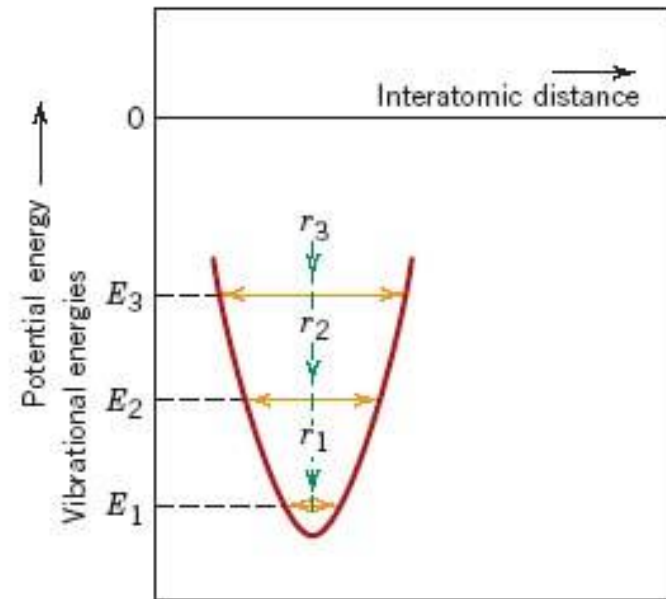


Expansão Térmica

- Escala Atômica



(a)



(b)

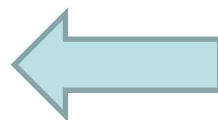
Aumento de energia



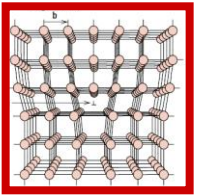
Aumento da vibração
(Potencial assimétrico)



Dilatação



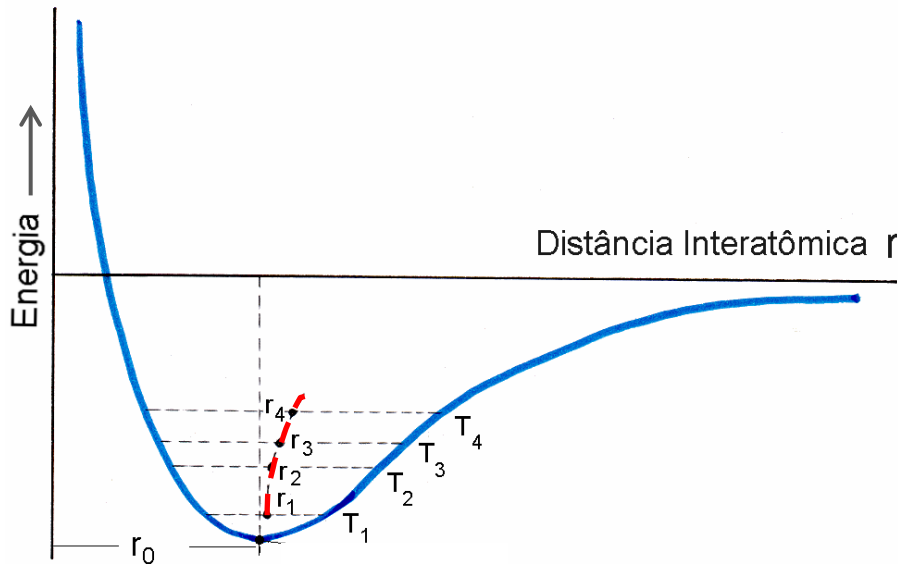
Aumento da distância interatômica



Expansão Térmica

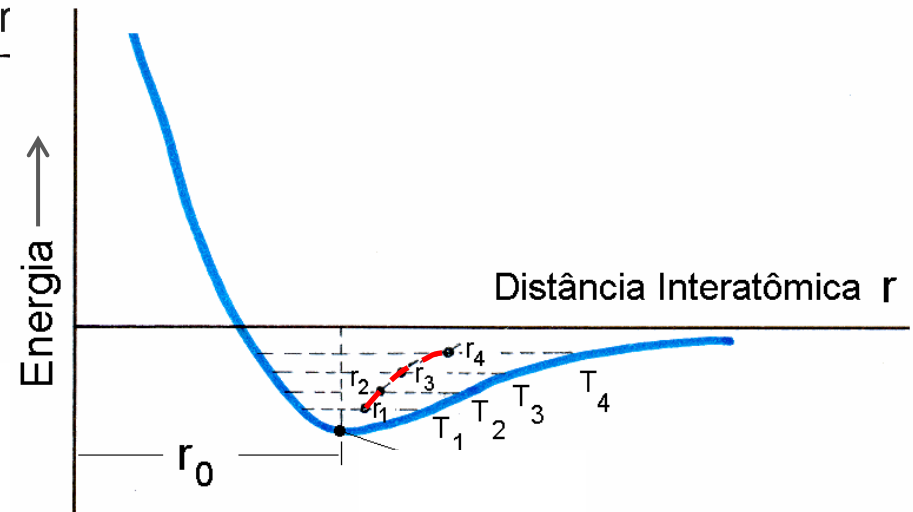
- **Relação entre Dilatação Térmica e a Curva de Energia de Ligação**

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

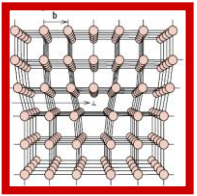


$$T_4 > T_3 > T_2 > T_1 > 0 \text{ K}$$

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



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

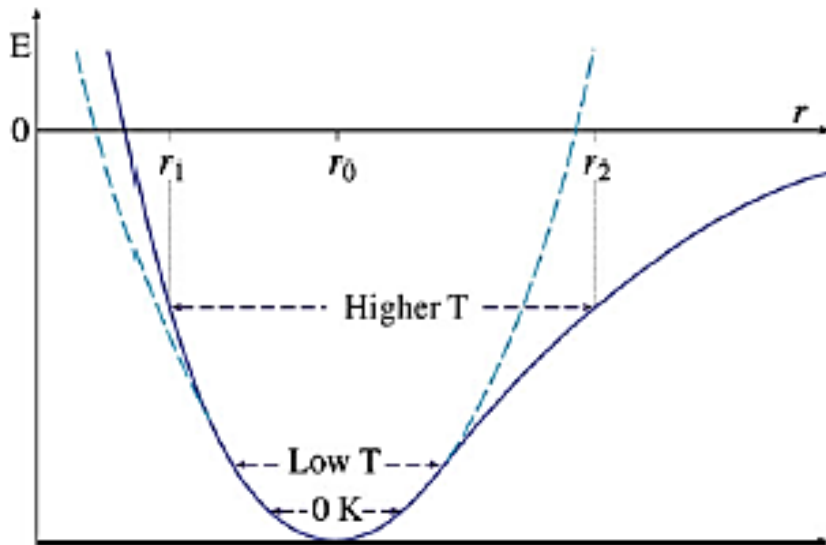


FIGURE 34.10. Typical bond-energy curve.

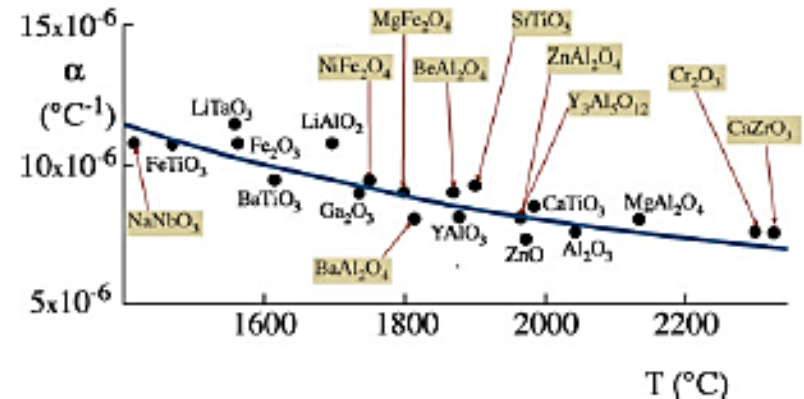
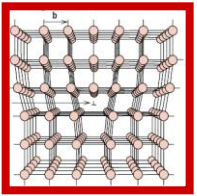
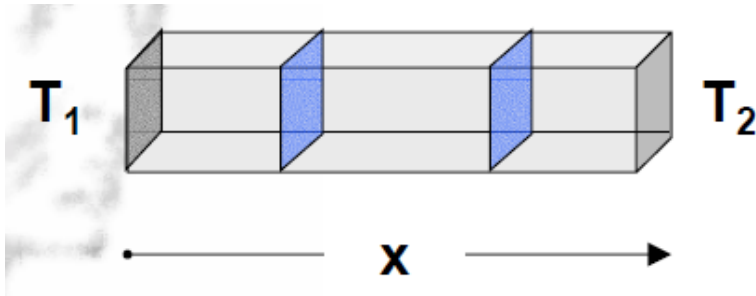


FIGURE 34.11. Plot of an average coefficient of thermal expansion versus melting temperature for many ceramics.



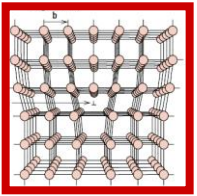
Condutividade Térmica

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



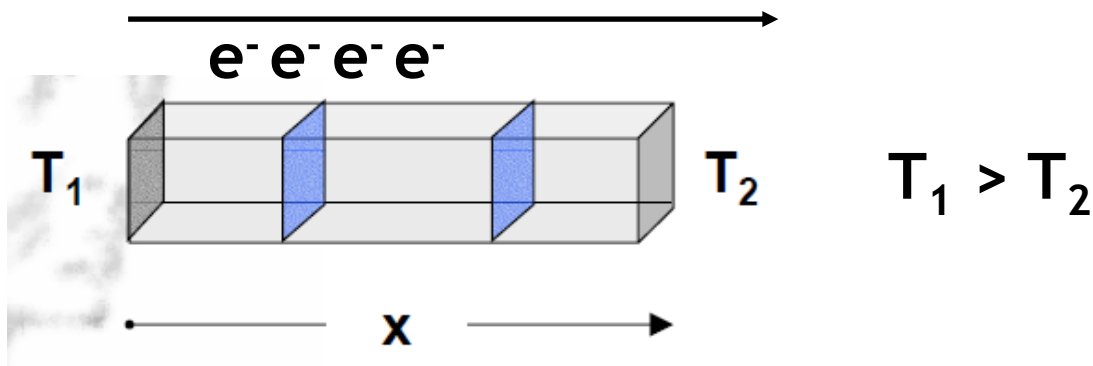
$$J_Q = -K \frac{dT}{dx}$$

- **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.

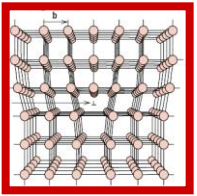


Condutividade Térmica

- 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.



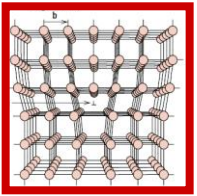
Condutividade Térmica

- **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):**

$$K = K_e + K_r$$

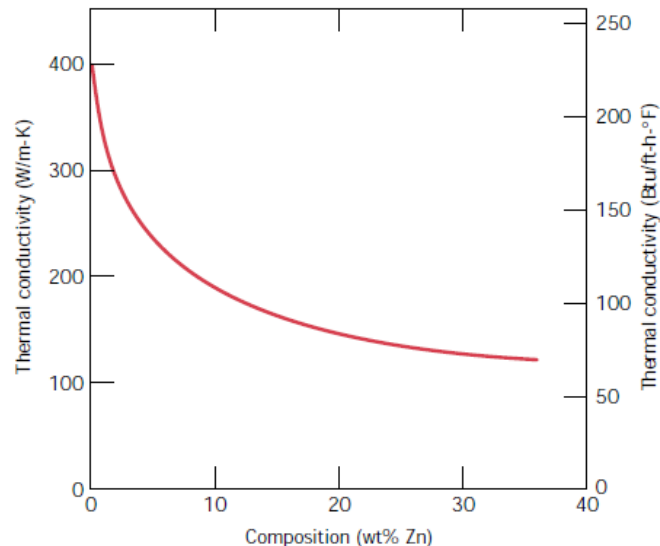


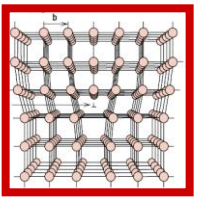
Condutividade Térmica

- **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 ($K_r > K_e$);

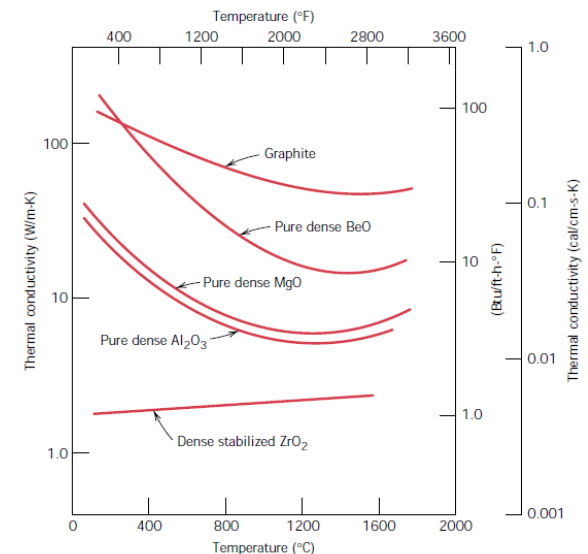
- Vidros e cerâmicas amorfas: menor condutividade;

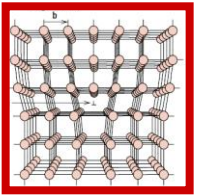
Nas cerâmicas cristalinas, o retículo é mais ordenado, logo, há menor espalhamento dos fônons.

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

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

- **Porosidade \rightarrow menor condutividade.**



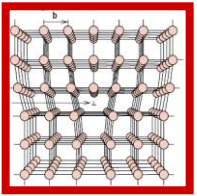


Condutividade Térmica

- **Polímeros.**

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

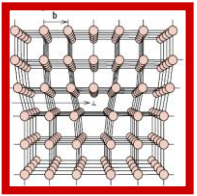
Vibração mais ordenada.



Conductividade Térmica

Propriedades Térmicas de Alguns Materiais

Material	C_p (J/kg-K)	α [(°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 ₂ O 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

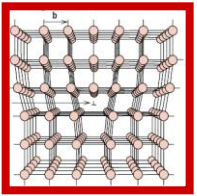


Tensões Térmicas

- 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**

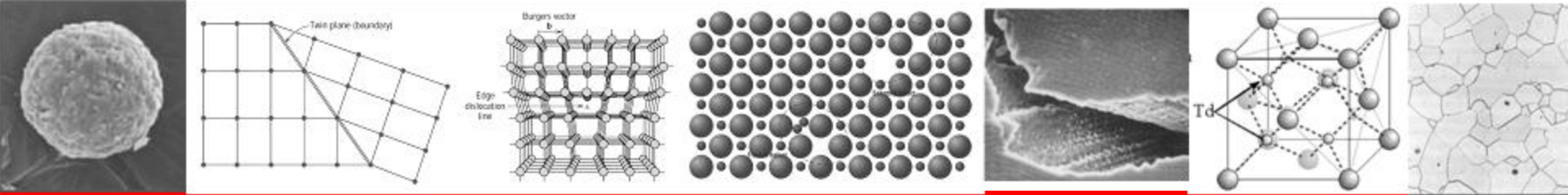
- Um bastão de latão deve ser usado para uma aplicação que exige que as suas extremidades sejam mantidas rígidas. Se o bastão está livre de tensões à temperatura ambiente (20 °C), qual a temperatura máxima segundo a qual o bastão pode ser aquecido sem que seja excedida uma tensão de compressão de 172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

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

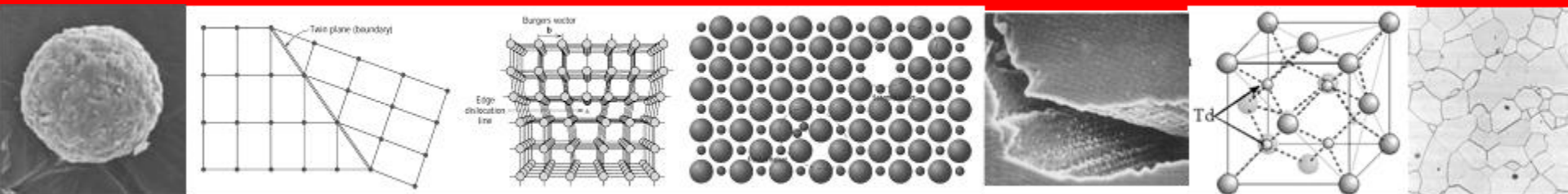
- **Resposta**

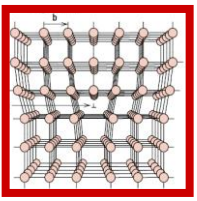
106 °C

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



Propriedades Elébricas





Introdução

Condutividade Elétrica (inverso da resistividade)

Condutividade Elétrica

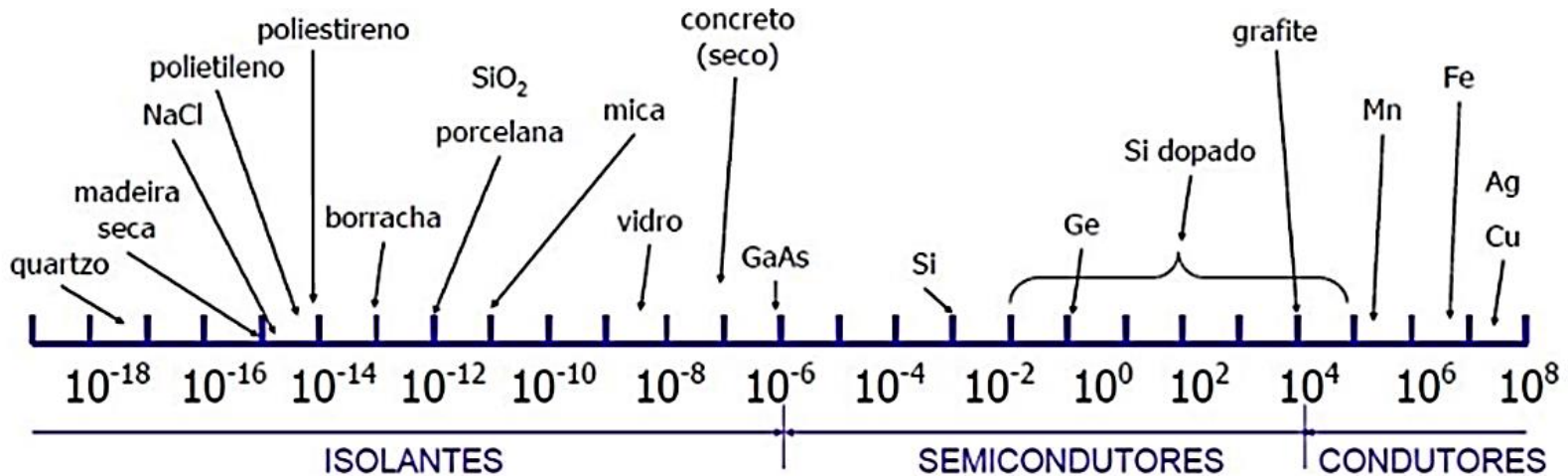
$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

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

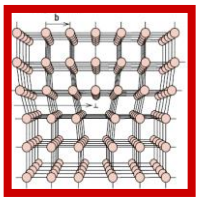
$$J = \sigma \varepsilon$$

Intensidade Campo Elétrico

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



27 ordens de grandeza!!!



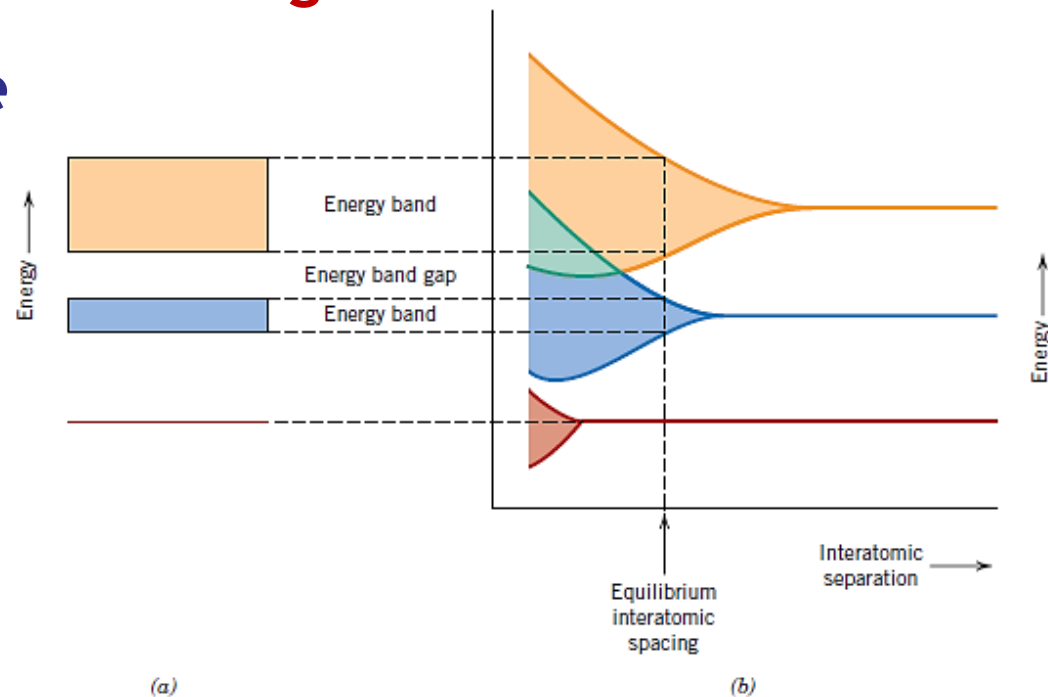
Condução Elétrica

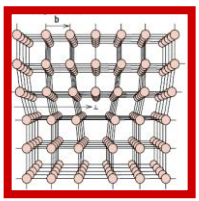
- **Estrutura das Bandas de Energia nos Sólidos**

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.

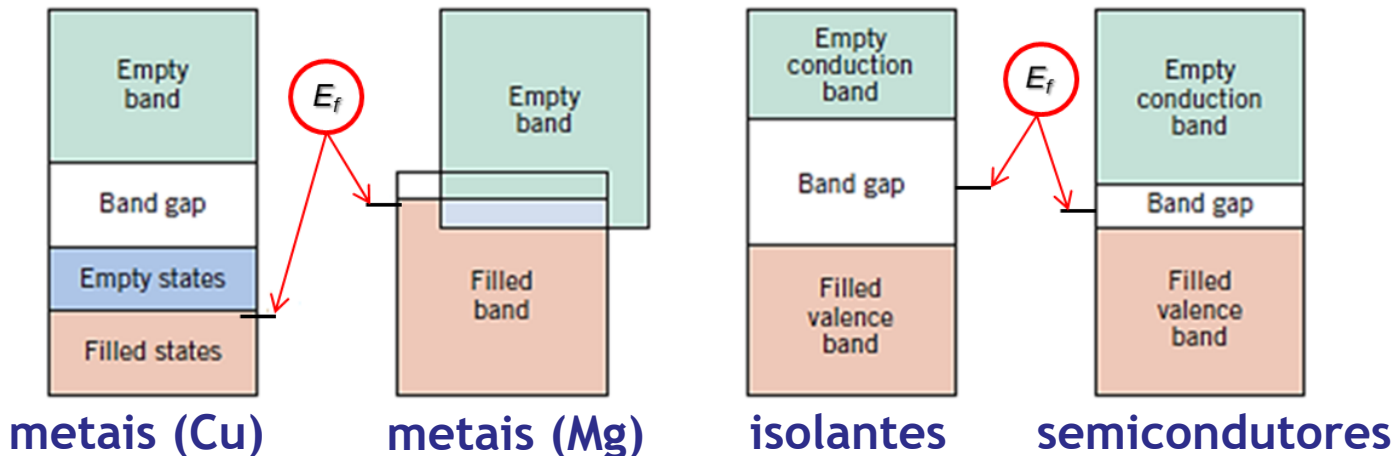


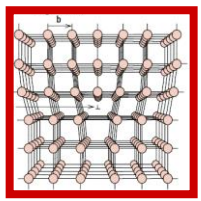


Condução Elétrica

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

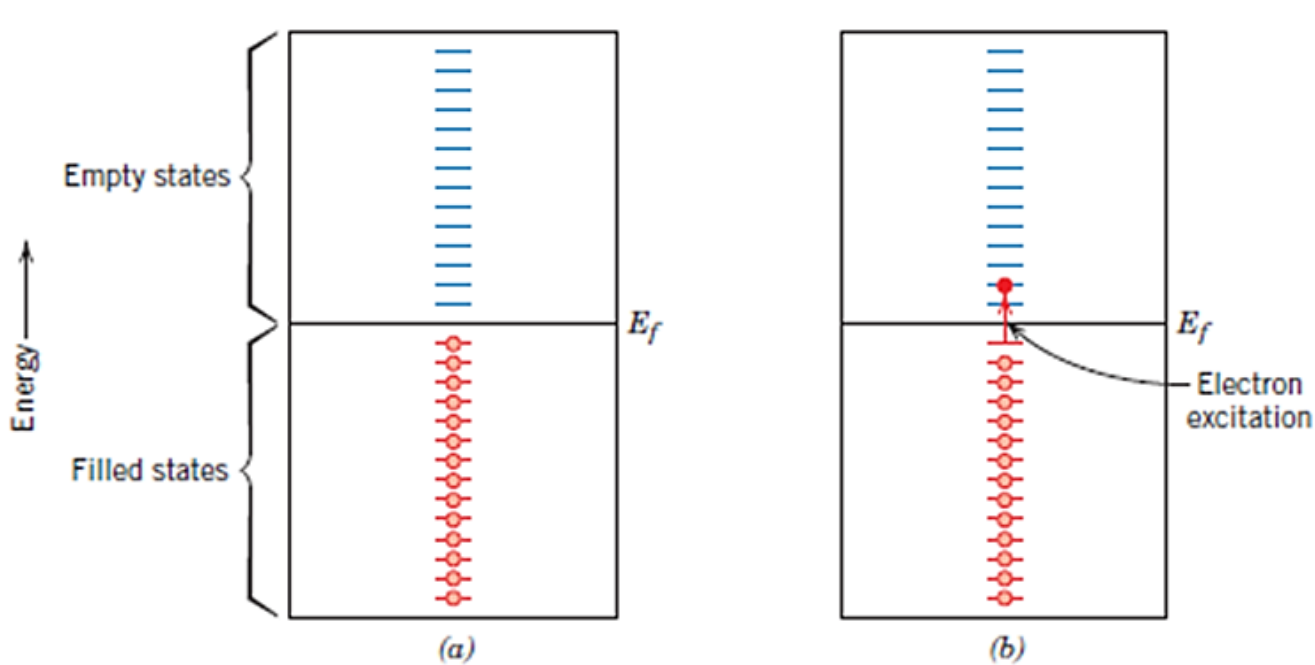
Energia de Fermi (E_f): Nos metais é a energia correspondente ao eletrônico preenchido mais elevado a 0 K, nos isolantes e semicondutores, dentro do espaçamento entre as bandas.





Condução Elétrica

- Condução em Termos de Bandas e Modelos de Ligação Atômica



Metais

↓

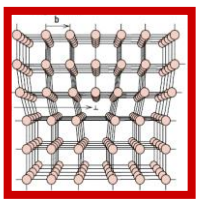
ligação metálica

↓

**pouca energia
“excitação”**

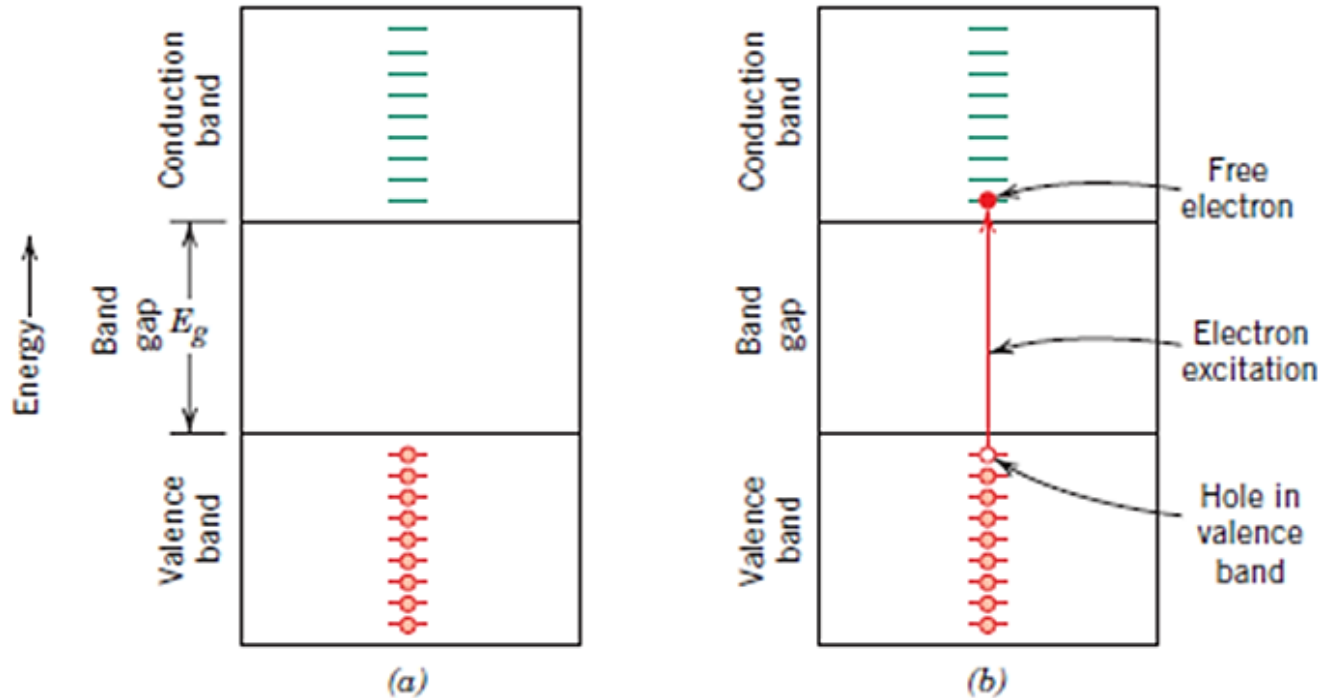
↓

**alta
condutividade**



Condução Elétrica

- Condução em Termos de Bandas e Modelos de Ligação Atômica



Isolantes e semicondutores



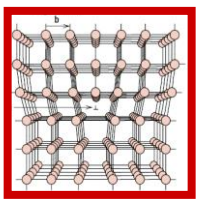
ligação iônica ou covalente



energia “excitação” térmica



baixa ou nenhuma condutividade



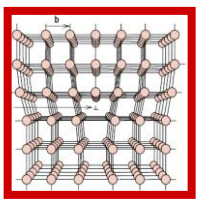
Condução Elétrica

- **Mobilidade Eletrônica**

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

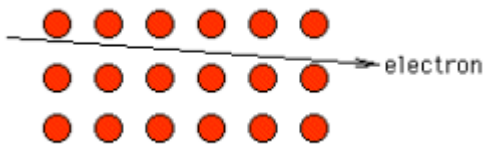
Assim todos os **elétrons livres devem acelerar enquanto o campo elétrico é aplicado**, fazendo com que a corrente elétrica aumente continuamente, no entanto, sabemos que a **corrente atinge um valor constante**.

Por quê?

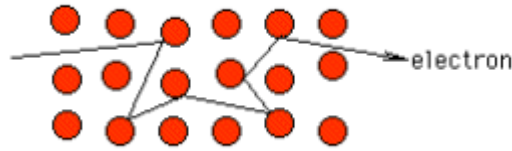


Condução Elétrica

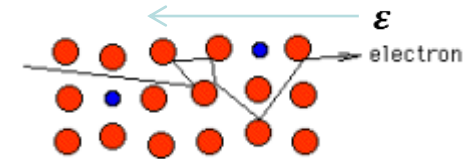
- Mobilidade Eletrônica



movimento é em um reticulado cristalino perfeito (baixa temperatura)



movimento é em temperatura mais alta



movimento é em uma estrutura com impurezas

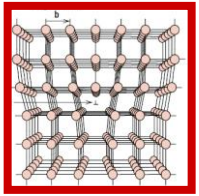
Velocidade de arraste: $V_a = \mu_e \epsilon$,

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

$$\rho_t = \rho_0 + aT$$

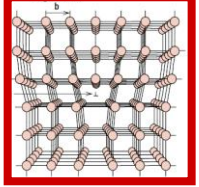
Resistividade
“impurezas”

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

Resistividade
“deformação”

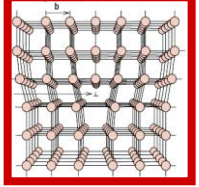
aumento das discordâncias
(efeito pequeno)

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



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.



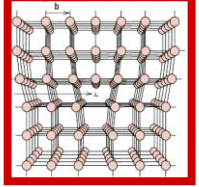
Condução Elétrica

- **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.

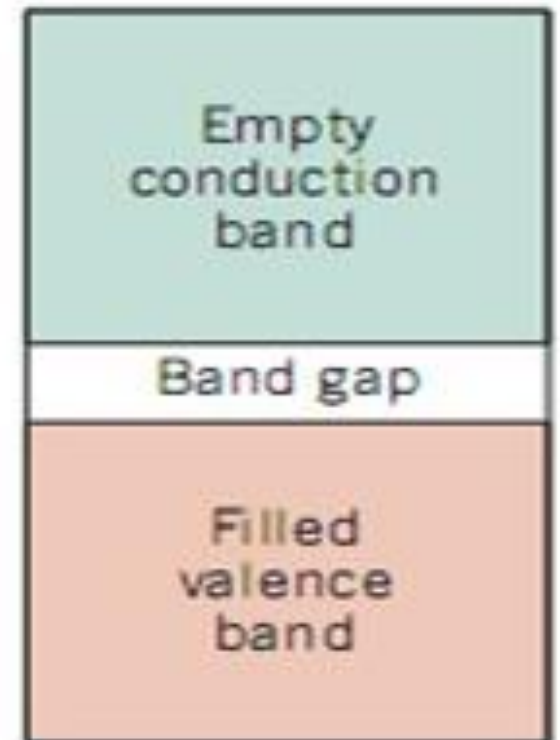


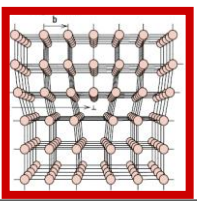
Condução Elétrica

- **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.





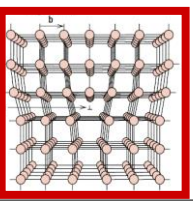
Condução Elétrica

- 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.

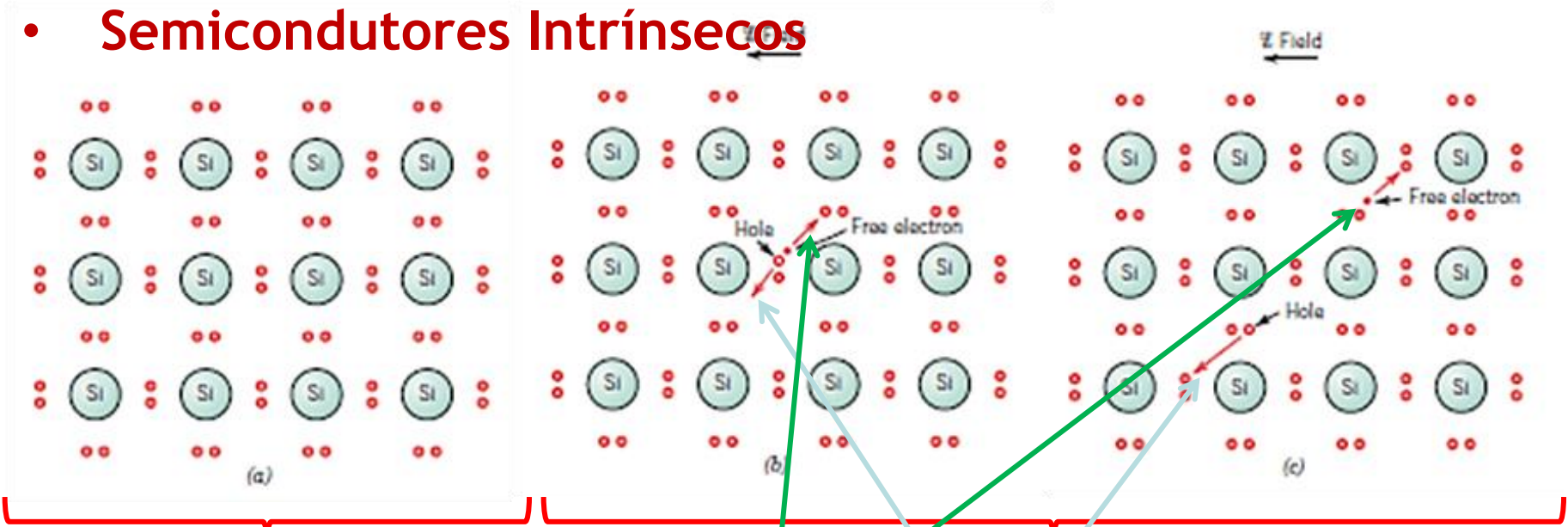
Band Gap Energies, Electron and Hole Mobilities, and Intrinsic Electrical Conductivities at Room Temperature for Semiconducting Materials

<i>Material</i>	<i>Band Gap (eV)</i>	<i>Electrical Conductivity $[(\Omega \cdot m)^{-1}]$</i>	<i>Electron Mobility $(m^2/V \cdot s)$</i>	<i>Hole Mobility $(m^2/V \cdot s)$</i>
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

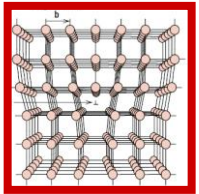


sem campo elétrico

com campo elétrico

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

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

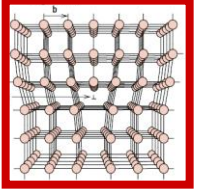


Condução Elétrica

- Semicondutividade
- Semicondutores Extrínsecos

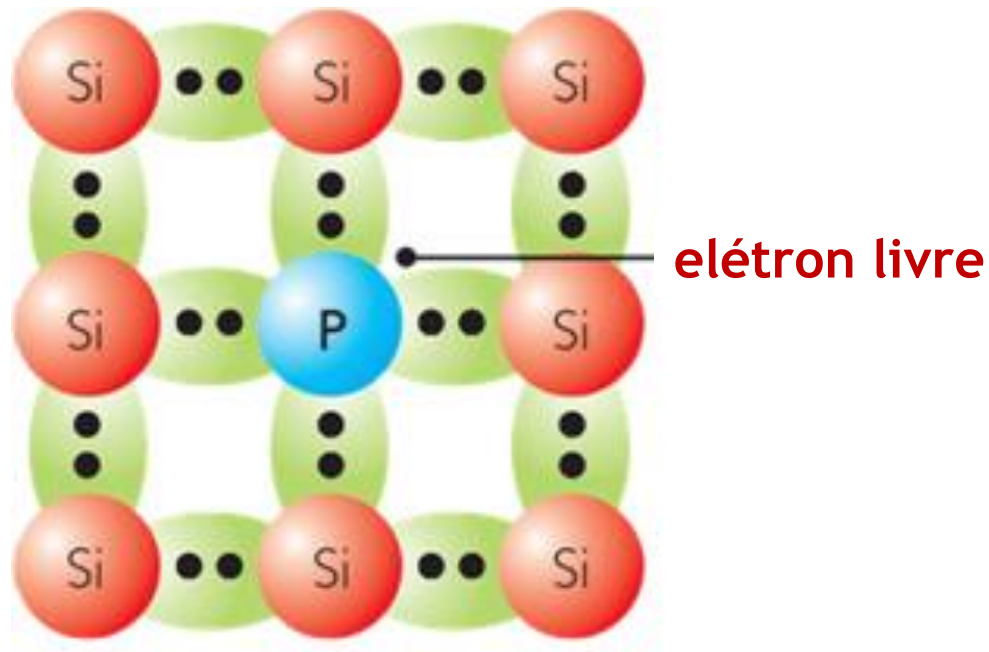
Neste caso as características elétricas são determinadas pelos átomos de impurezas. É o caso de praticamente todos os semicondutores comerciais.

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

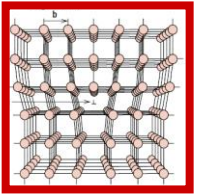


Condução Elétrica

- Semicondutividade
- Semicondutores Extrínsecos *Tipo n*



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



Condução Elétrica

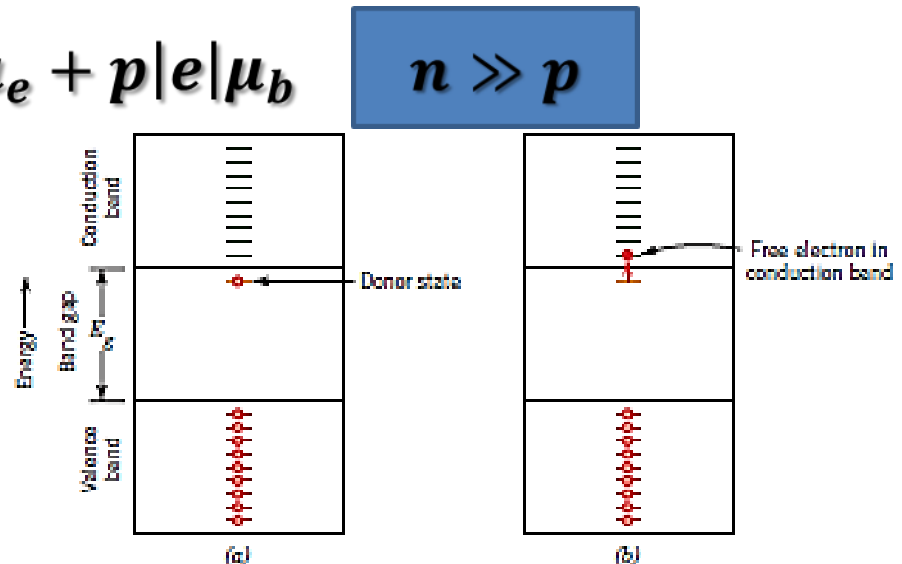
- Semicondutividade
- Semicondutores Extrínsecos *Tipo n*

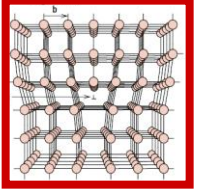
Os **elétrons** são os **portadores de carga majoritários** em função de sua concentração, enquanto os buracos são os **portadores minoritários**.

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

$$n \gg p$$

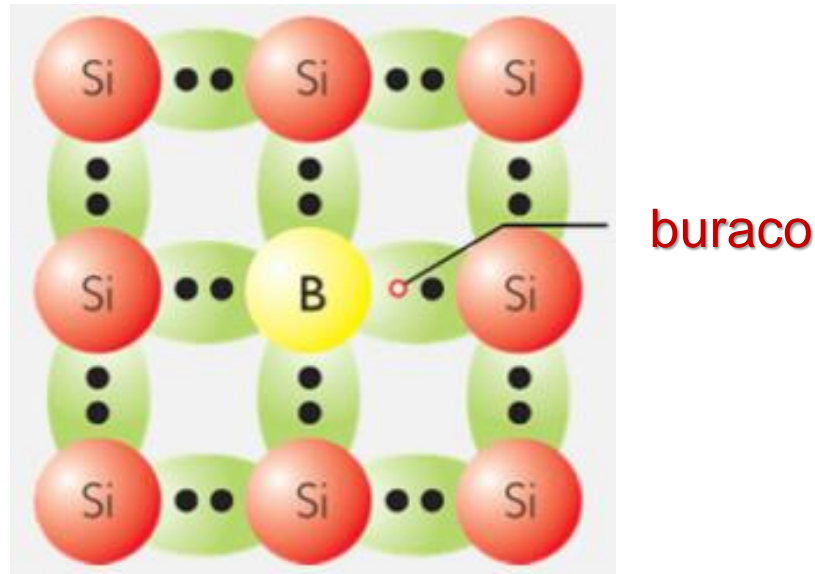
Nos semicondutores do *tipo n*, o nível de Fermi é deslocado para cima no espaçamento entre bandas.



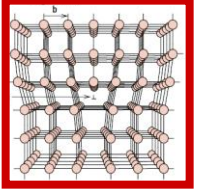


Condução Elétrica

- 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**

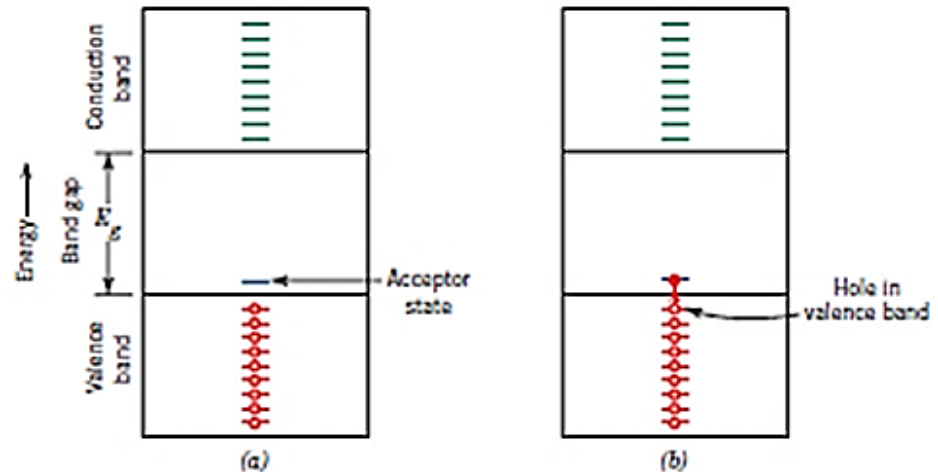
- **Semicondutores Extrínsecos Tipo p**

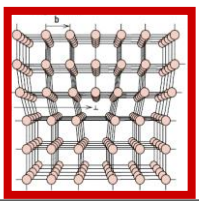
Neste caso os buracos são os *portadores majoritários* e os elétrons, em menor concentração são os portadores *minoritários*.

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

$n \ll p$

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





Condução Elétrica

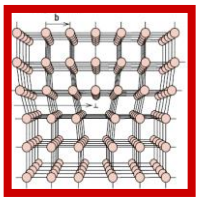
- **Condução Elétrica em Cerâmicas Iônicas e Polímeros**

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?

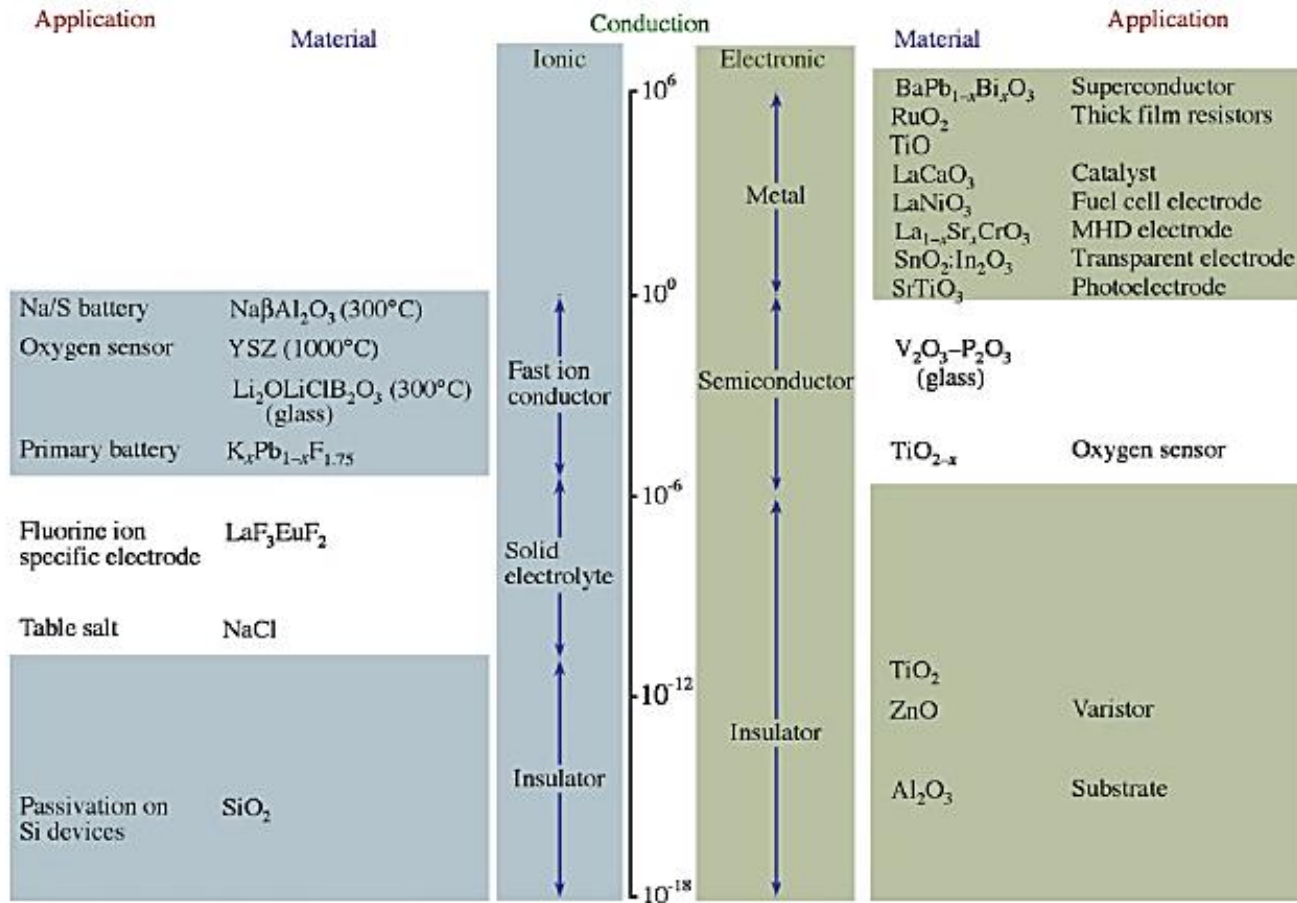
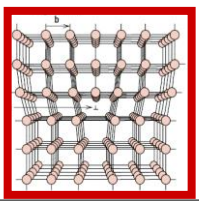


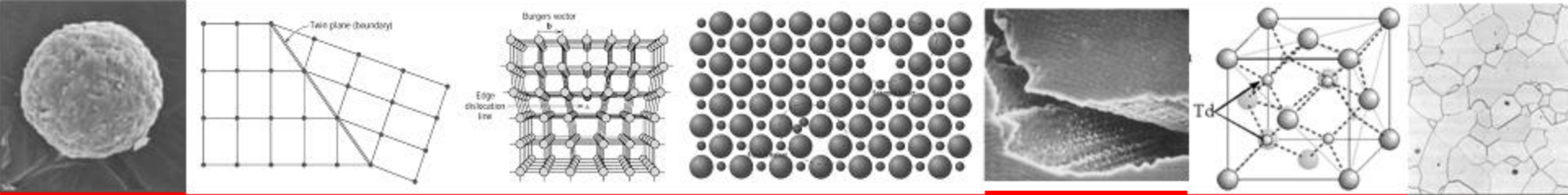
FIGURE 30.1. Range of conductivities of ceramics.



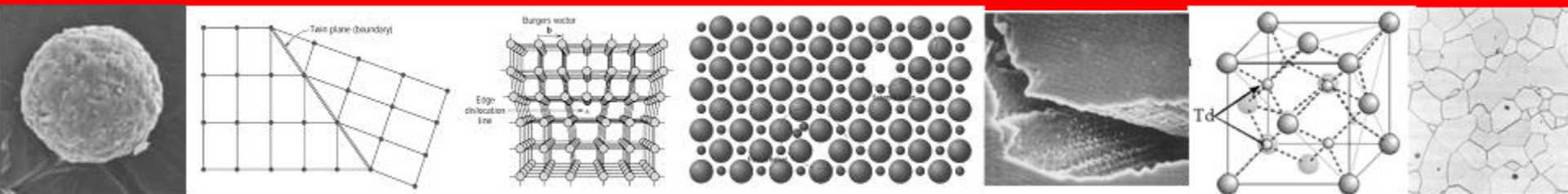
Condução Elétrica

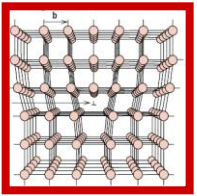
- **Condução Elétrica em Cerâmicas Iônicas e Polímeros**

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.



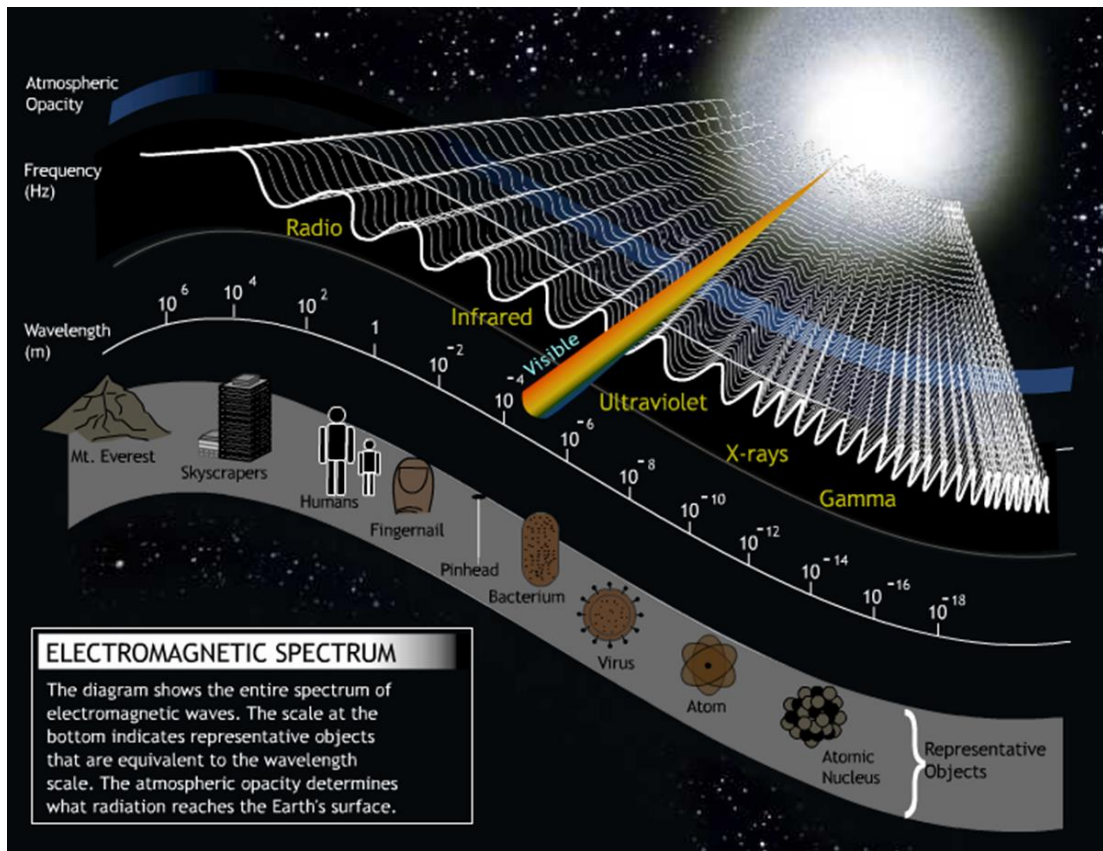
Propriedades Ópticas

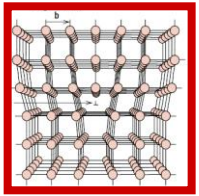




Introdução

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



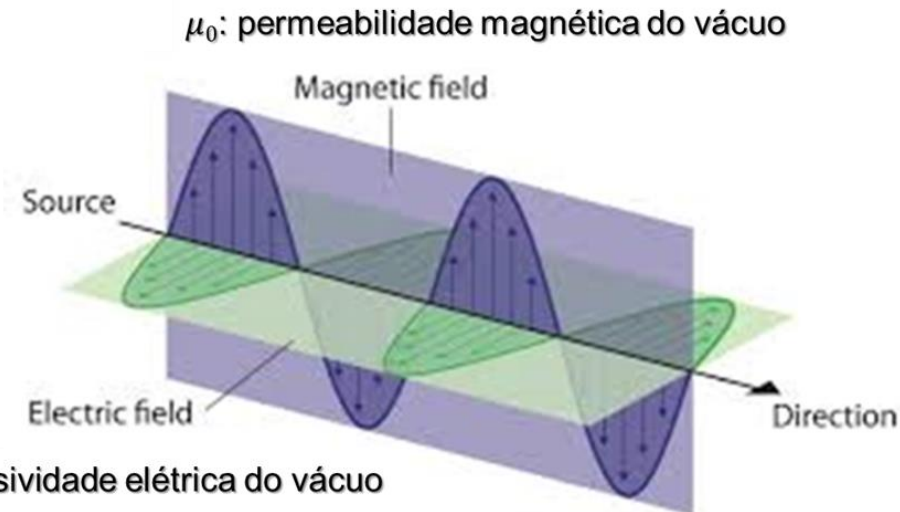


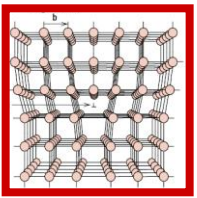
Introdução

- 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*;

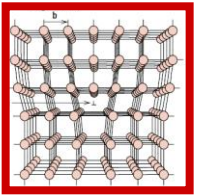
$$c = \lambda \nu$$

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

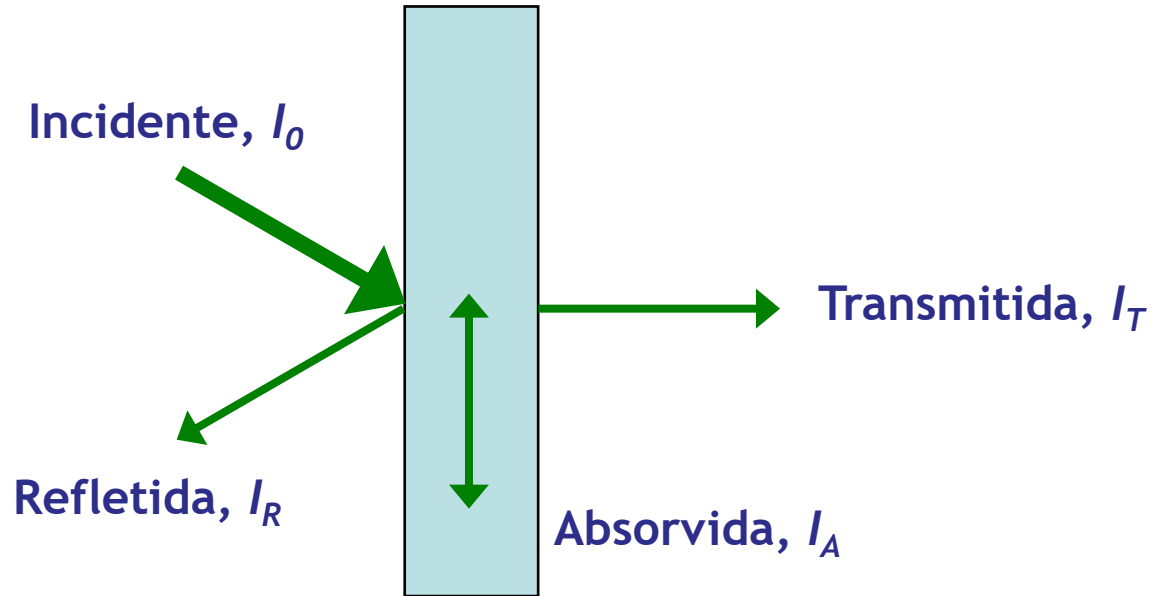
(2) constituída por *pacotes de energia* chamados *fótons*.

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

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

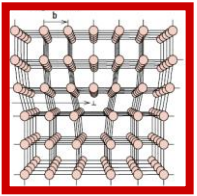


$$I_0 = I_R + I_T + I_A$$

Materiais Transparentes: $I_T \gg I_A + I_R$

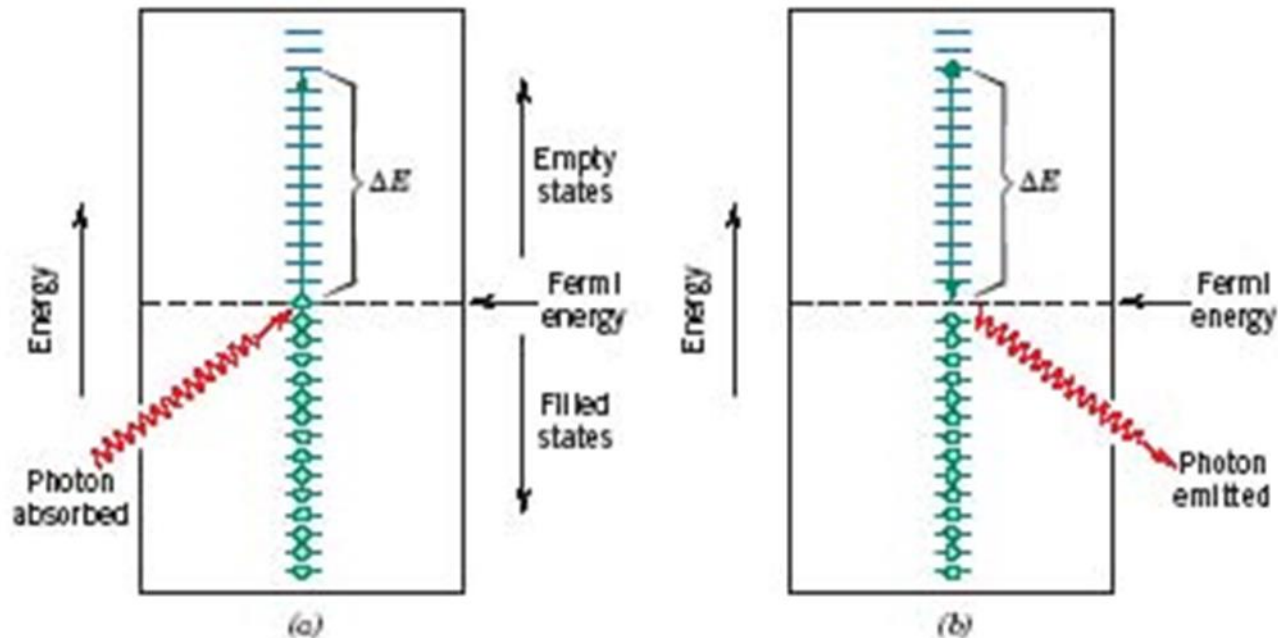
Materiais Opacos: $I_T \ll I_A + I_R$

Materiais Translúcidos: I_T é pequeno

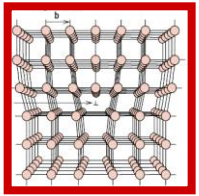


Propriedades Ópticas dos Metais

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

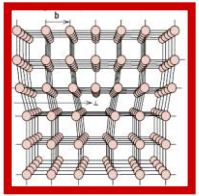


- A cor percebida é determinada pela distribuição de comprimento de onda da radiação que é refletida e não absorvida.



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.

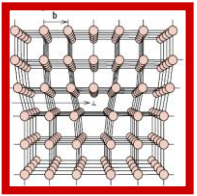


Propriedades Ópticas dos Não-Metais

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

Índice de refração $n = \frac{c}{v}$

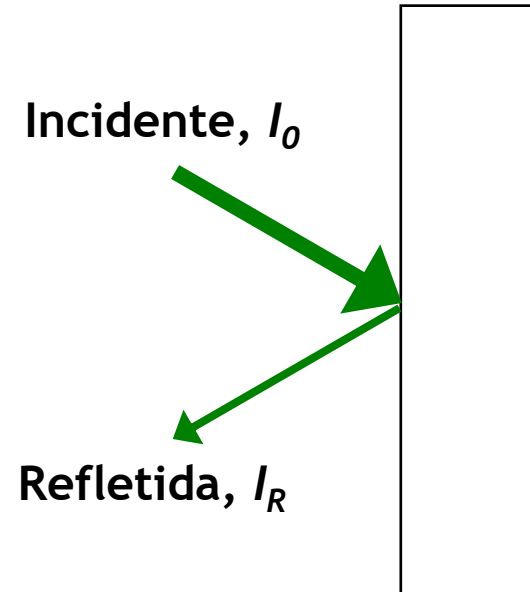


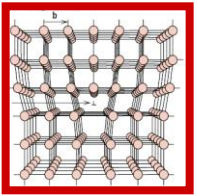


Propriedades Ópticas dos Não-Metais

- 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.

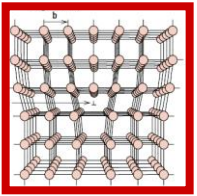
Refletividade $\rightarrow R = \frac{I_R}{I_0}$





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:

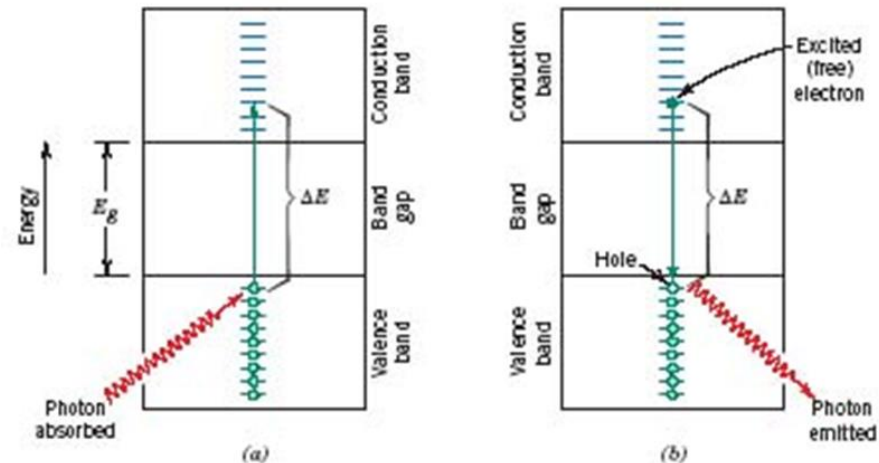
$$\lambda = 0,4 - 0,7 \mu\text{m}$$

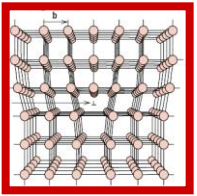
- Assim, a energia máxima do espaçamento entre bandas para a qual é possível a absorção da luz visível é:

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

E para a energia mínima é:

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

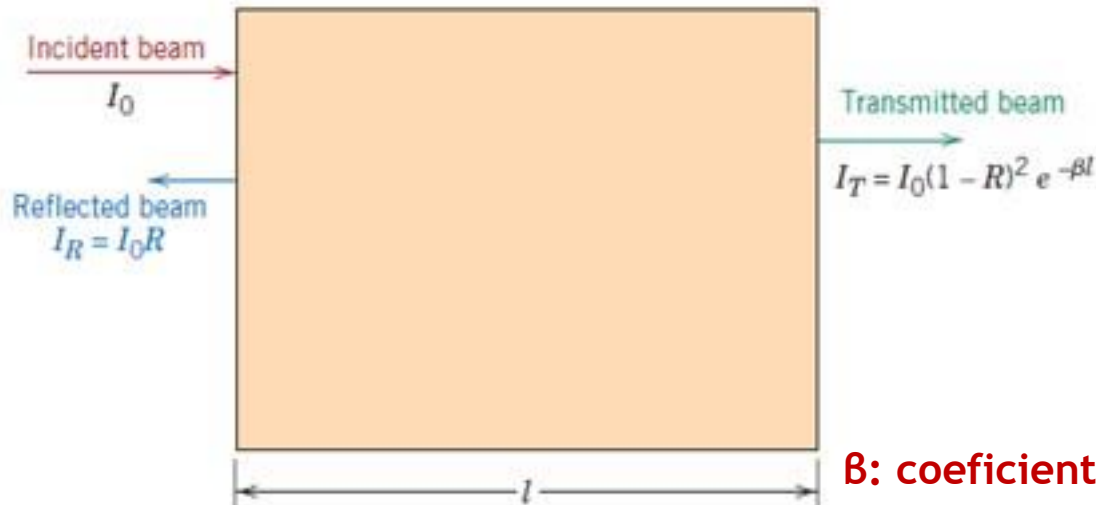


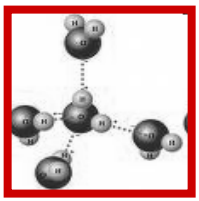


Propriedades Ópticas dos Não-Metais

- 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

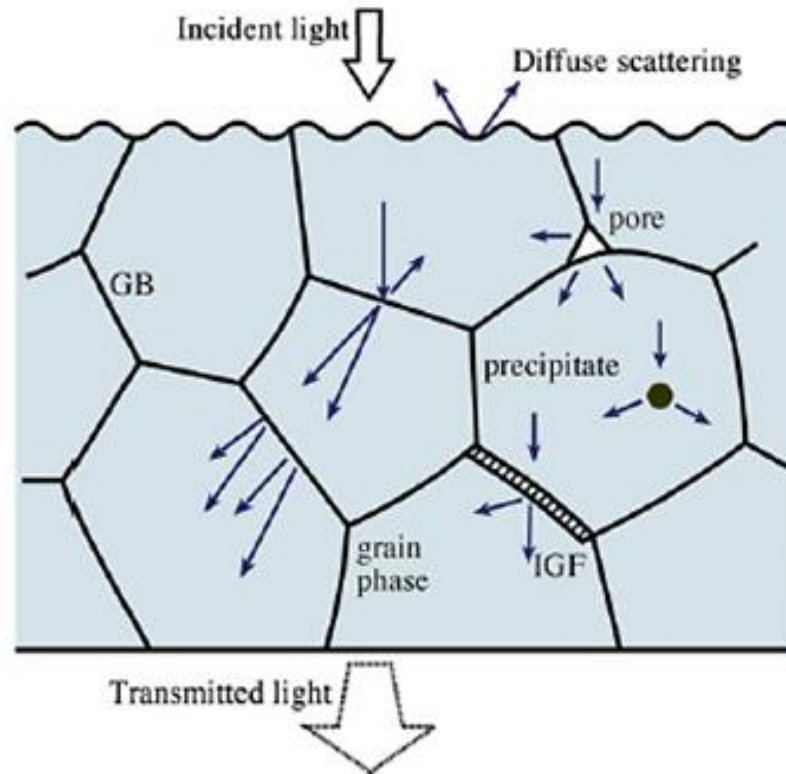
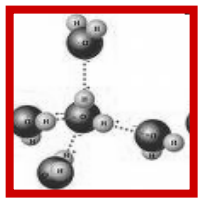


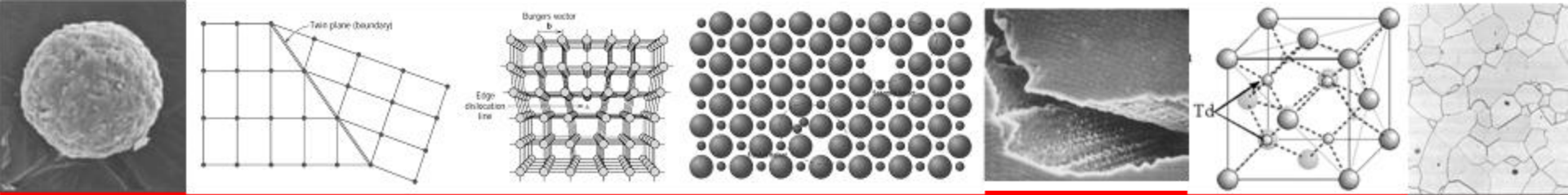
FIGURE 32.10. Mechanisms for loss of transparency due to scattering. Details of the individual defects are described in Chapters 12–15.



Propriedades Ópticas dos Não-Metais

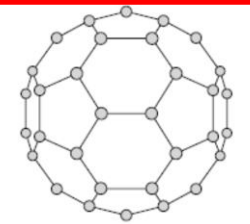
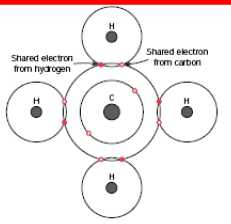
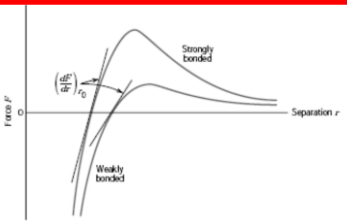
Óxido de alumínio (Al_2O_3)

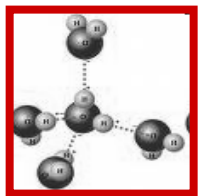




Polímeros

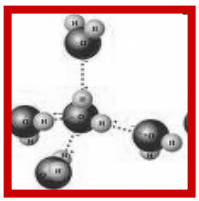
IA		IIA										IIIB										IIB										IIB										IIB																																																									
IIA		IIIB										IIB										IIB										IIB										IIB																																																									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	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





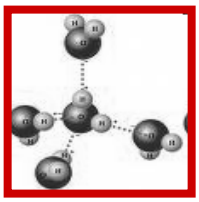
Introdução

- 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.

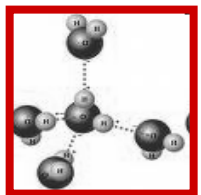


Introdução

- **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.

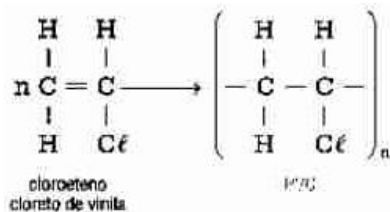


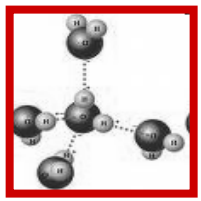


Introdução

- **Polímeros Artificiais**

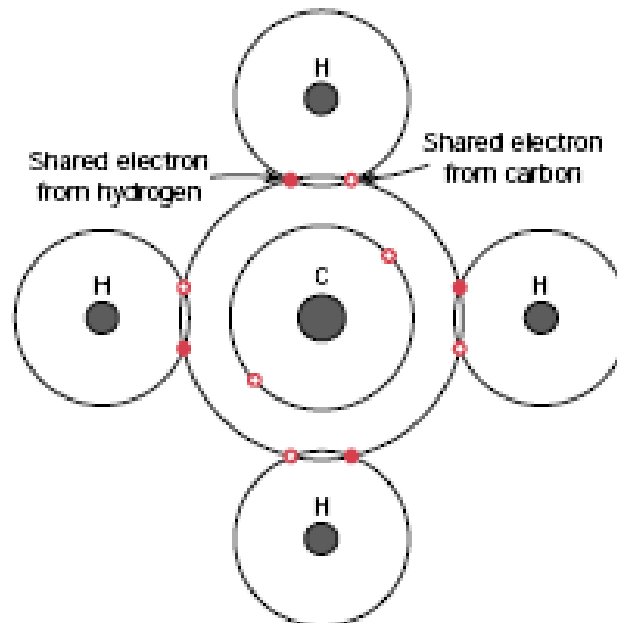
- Surgiram da necessidade de imitar os polímeros naturais;
- São produzidos pela síntese: processo que surgiu após a descoberta da Química Orgânica (segunda metade do século XIX), e requer tecnologia sofisticada, pois envolve reações químicas em laboratório.

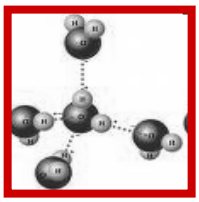




Ligação Covalente

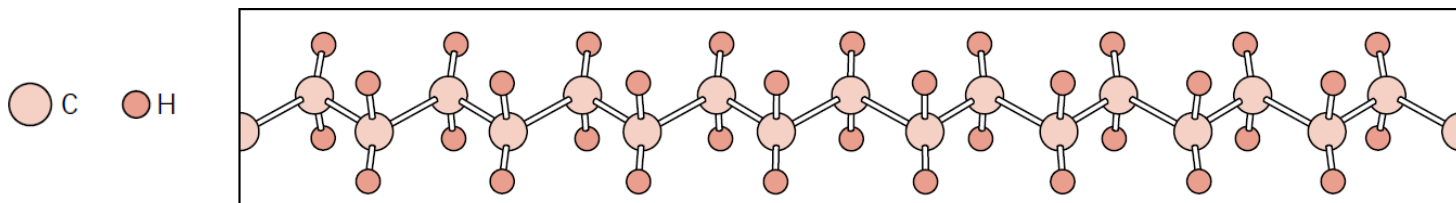
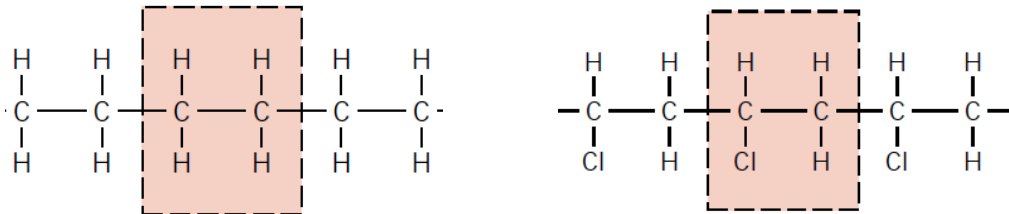
- Configuração estável por compartilhamento de elétrons entre átomos adjacentes;
- Ligação típica dos materiais poliméricos;
- Ligação com grande variação (forte - fraca) direcional.

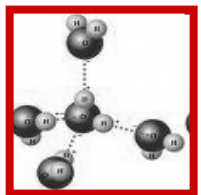




Unidades Poliméricas

- **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.

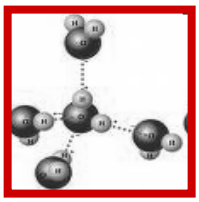




Unidades Poliméricas

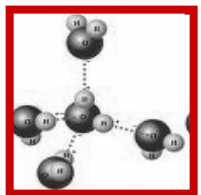
Monômeros e polímeros mais comuns

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.

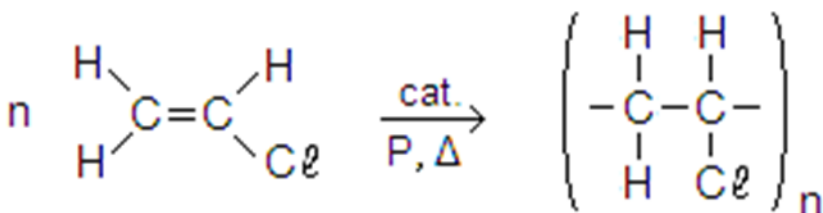


Polimerização

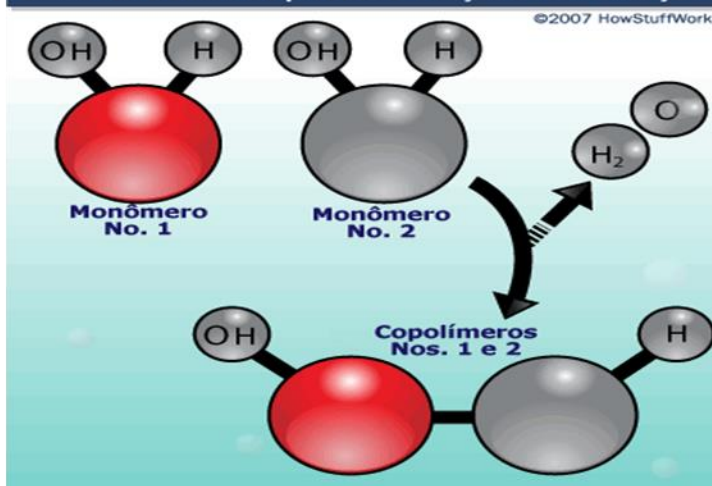
- **Tipos.**

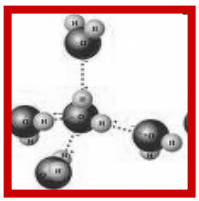
Reações de adição: Esse tipo de polímero é formado pela adição de moléculas de um só monômero.

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



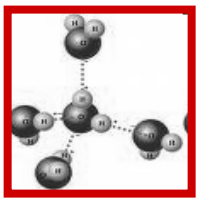
Como funcionam os plásticos Reação de condensação





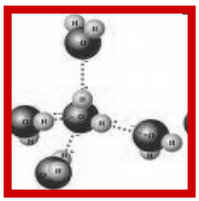
Propriedades Gerais

- **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.



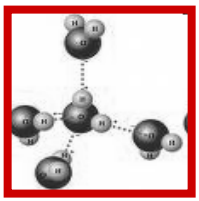
Propriedades Gerais

- **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.



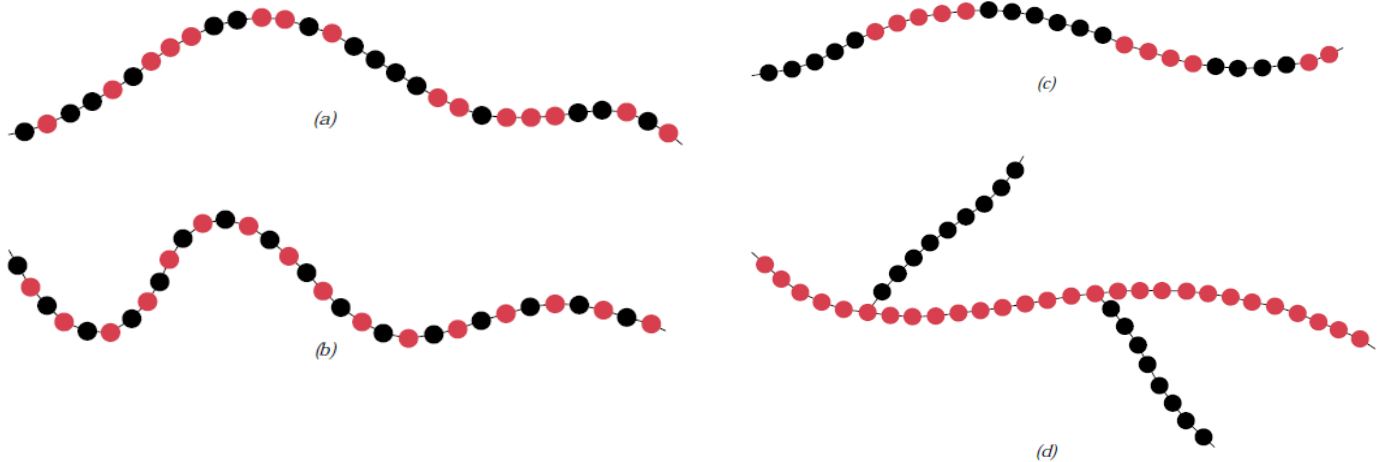
Propriedades Gerais

- **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).

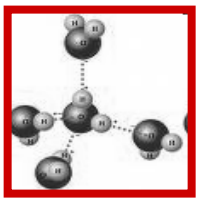


Estruturas Poliméricas

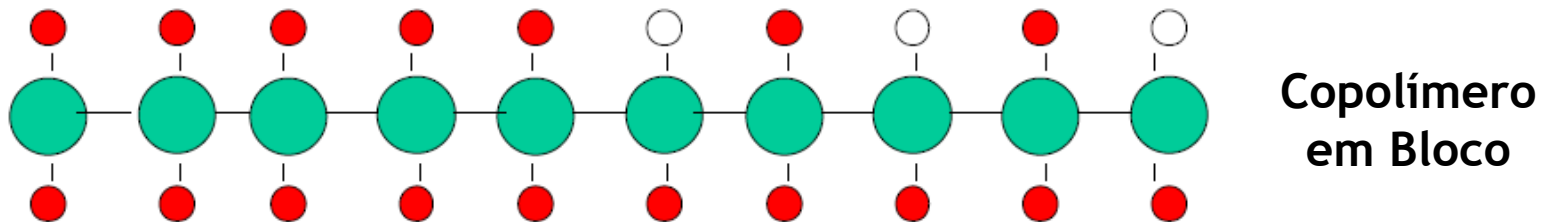
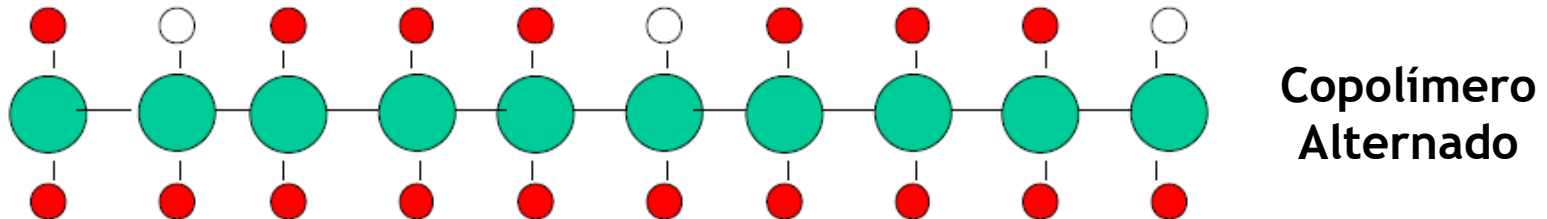
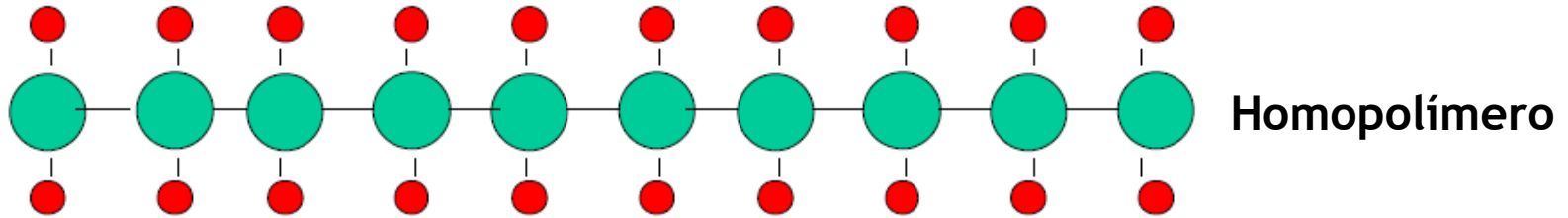
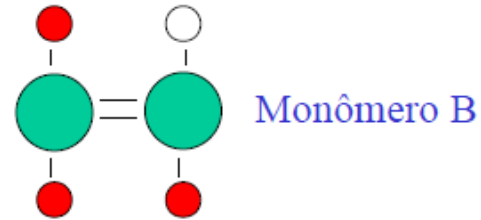
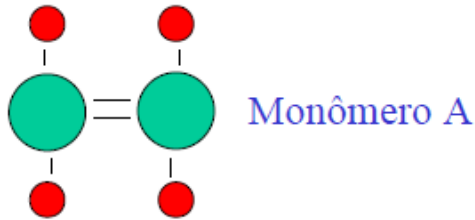
- Homopolímero: polímero derivado de apenas uma espécie de monômero.
- Copolímero: polímero derivado de duas ou mais espécies de monômero.

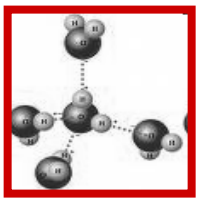


Tipos de distribuição dos diferentes monômeros nas moléculas dos copolímeros: (a) aleatória, (b) alternada, (c) em bloco e (d) ramificada



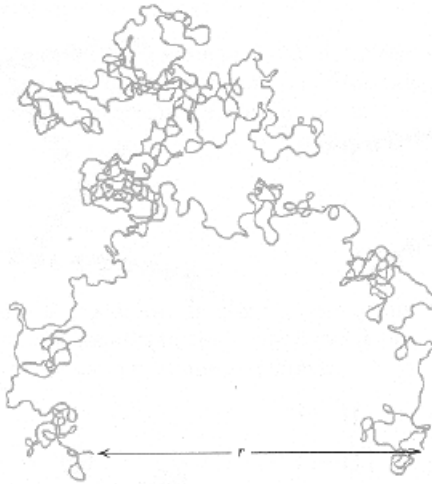
Estruturas Poliméricas





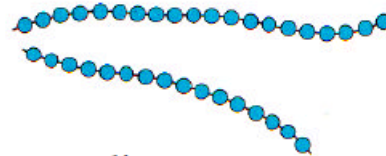
Estruturas Moleculares

- Estruturas moleculares poliméricas.

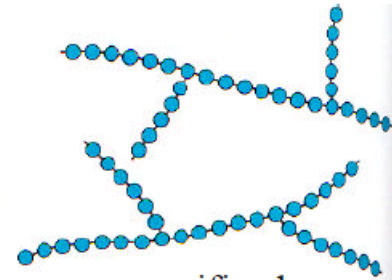


Macromolécula contendo espirais e dobras aleatórias produzidas por rotações das ligações da cadeia

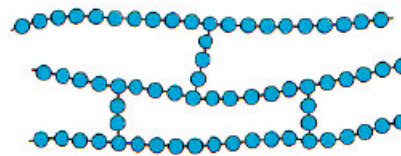
Estrutura molecular



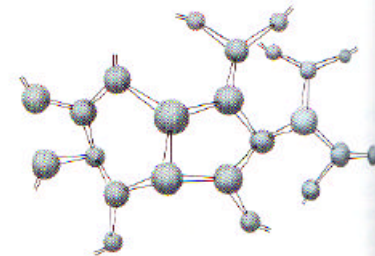
linear



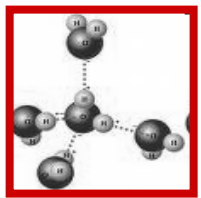
ramificada



com ligações cruzadas

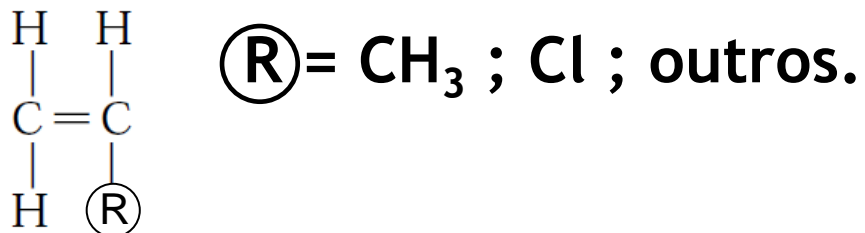


em rede

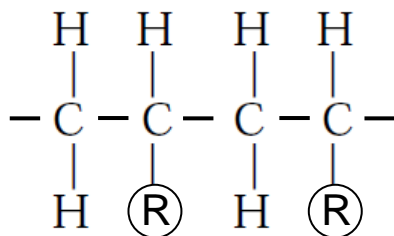


Estruturas Poliméricas

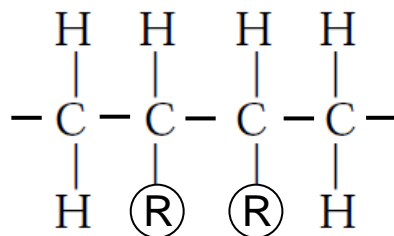
- Configurações moleculares.

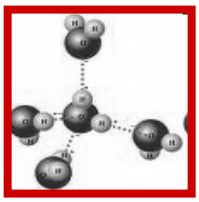


- Configuração “cabeça-a-cauda”



- Configuração “cabeça-a-cabeça”



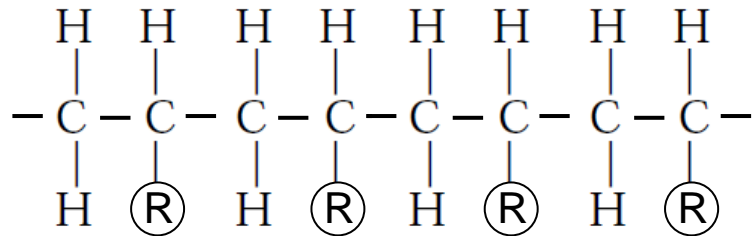


Estruturas Poliméricas

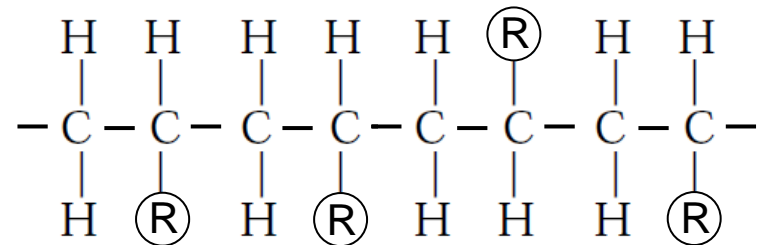
- **Estereoisomerismo.**

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

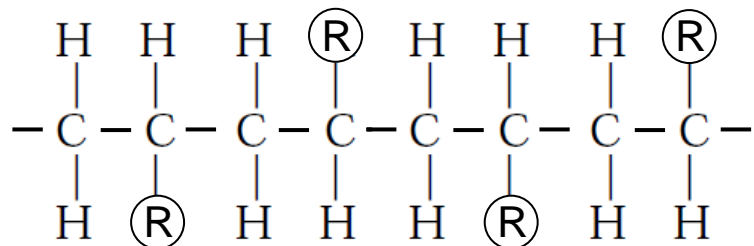
Configuração Isotática.

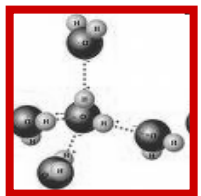


Configuração Atática.



Configuração Sindiotática.

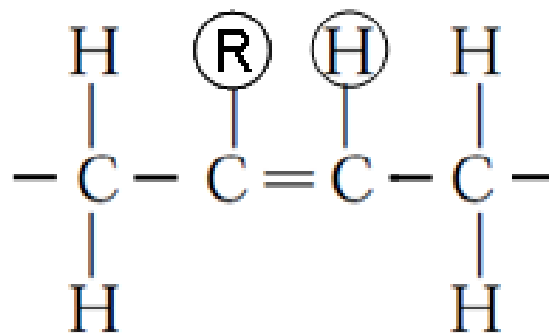




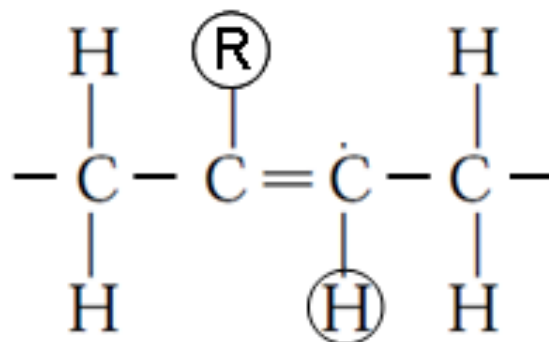
Estruturas Poliméricas

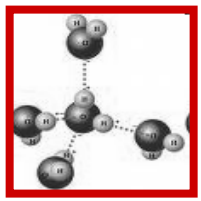
- **Isomerismo Geométrico.**
 - Possíveis em unidades mero que possuem uma dupla ligação entre átomos de carbono na cadeia.

Estrutura *cis*.



Estrutura *trans*.

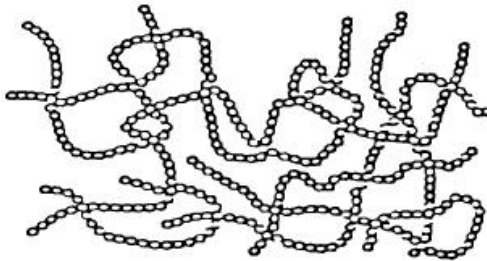




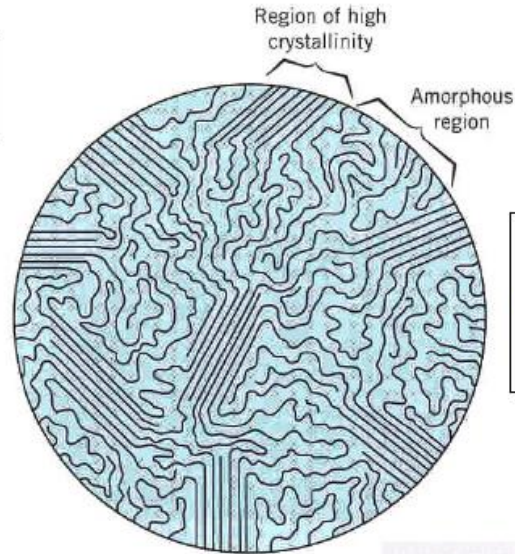
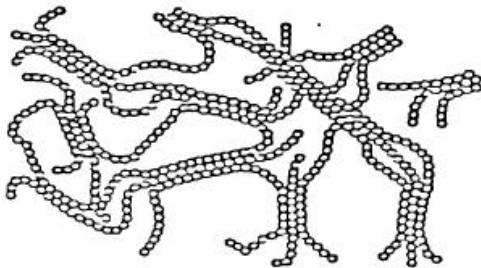
Estruturas Poliméricas

Microestrutura

100% Amorfo

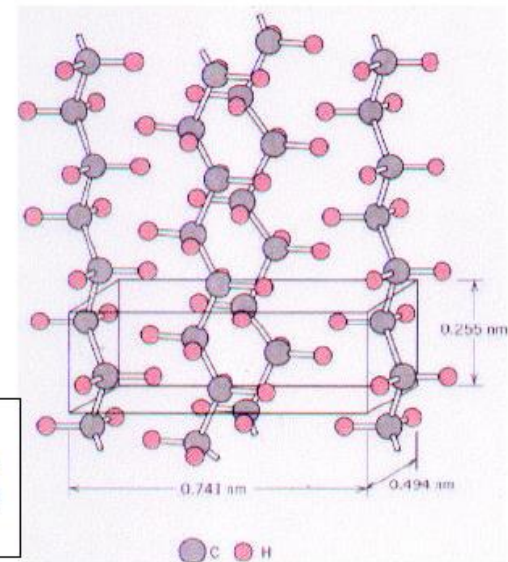


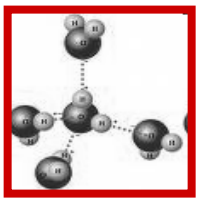
Semi-cristalino



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

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



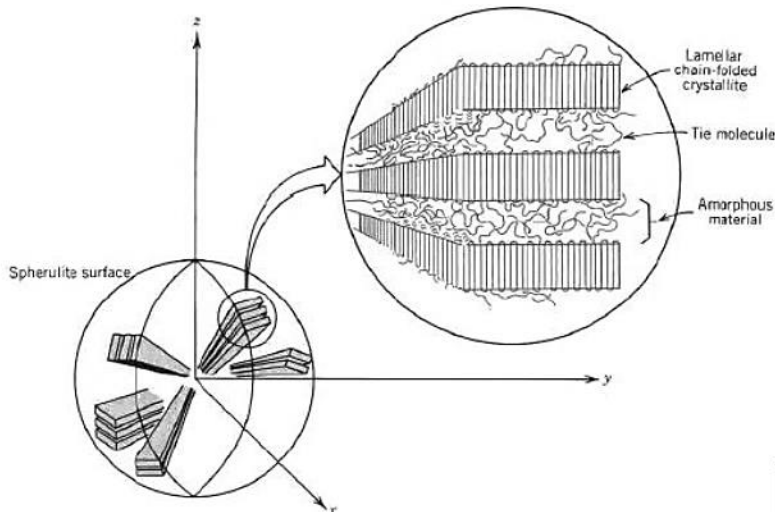


Estruturas Poliméricas

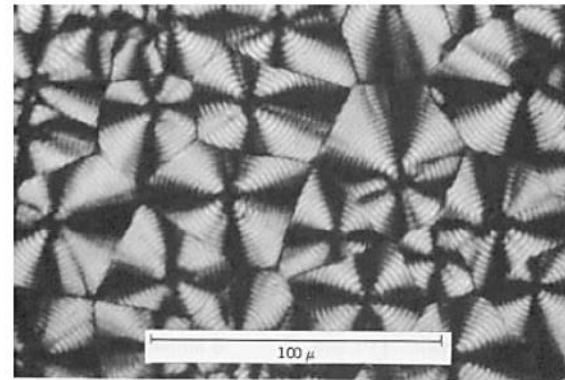
- **Grau de Cristalinidade.**

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

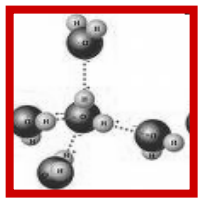
onde: ρ_s , densidade do polímero; ρ_a , densidade da parte amorfa; ρ_c , densidade da parte cristalina



Representação de uma estrutura esferulítica

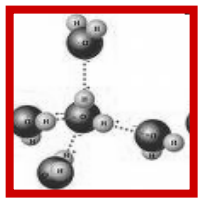


Microfotografia de uma estrutura esferulítica. Luz polarizada



Estrutura x Propriedades

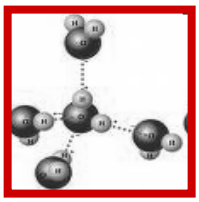
- **As propriedades dos polímeros são função de diversos fatores:**
 - **Força das ligações;**
 - **Grau de cristalinidade;**
 - **Facilidade de rotação estrutural da cadeia;**
- Presença de ligações duplas e triplas;**
- Presença de adições;**
- Presença de grupos laterais ou ligações cruzadas;**
-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



Módulo de Elasticidade (E)

- **Polímeros**

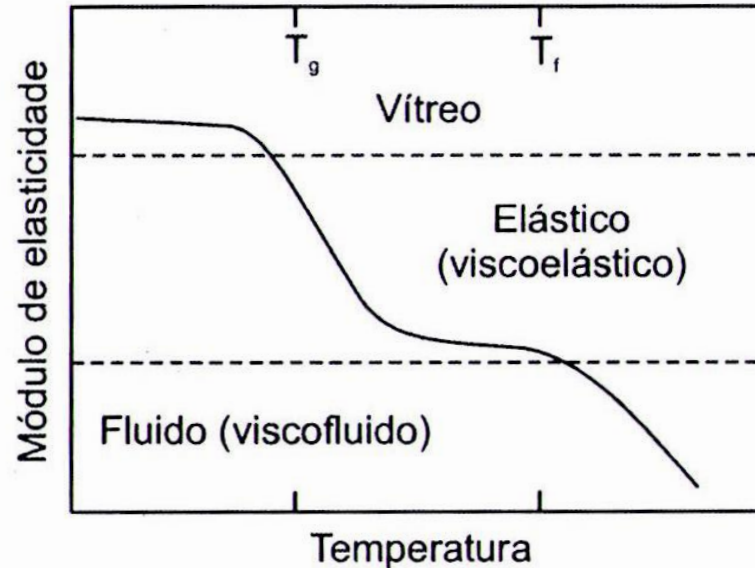
- Estrutura do monômero e flexibilidade das moléculas;
- Peso molecular;
- Presença ou ausência de ligações cruzadas;
- Cristalinidade e orientação das moléculas.



Módulo de Elasticidade (E)

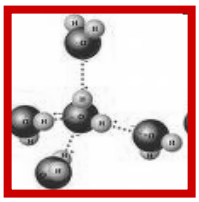
- Polímeros

- 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**

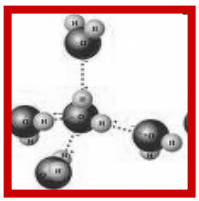
Forças intermoleculares fracas, não havendo barreiras para a rotação das cadeias em torno das ligações ($E = 1 - 10 \text{ MPa}$).

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

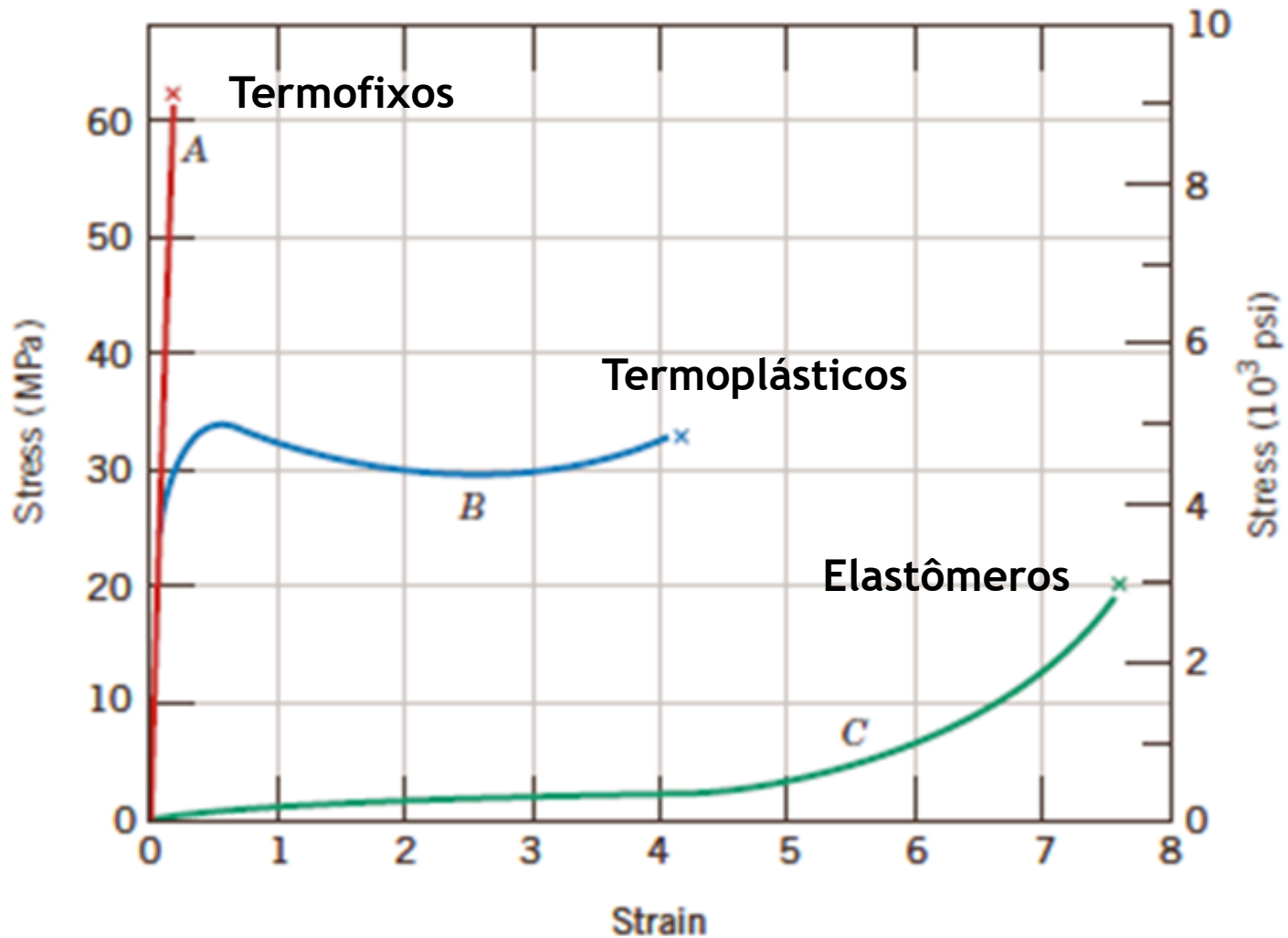
Ligações primárias fortes entre átomos e do tipo Van der Waals entre as cadeias ($E = 0,4 - 4 \text{ GPa}$).

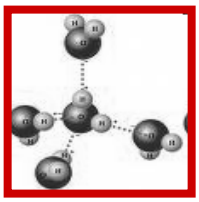
- **Termofixos: Redes tridimensionais (elevada rigidez).**

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**

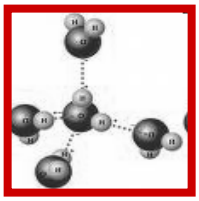
- **Deformação elástica.**

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.

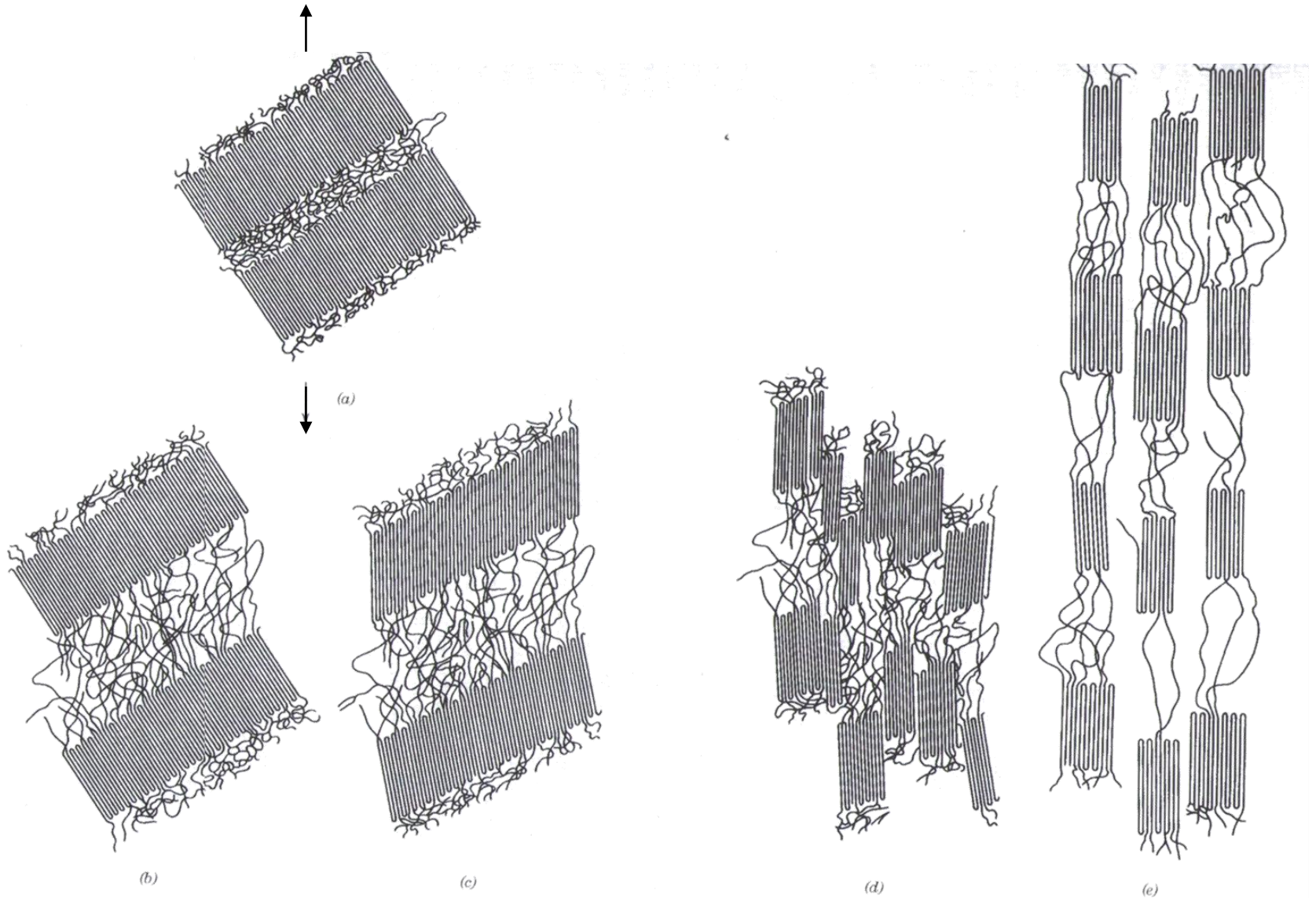
- **Deformação plástica.**

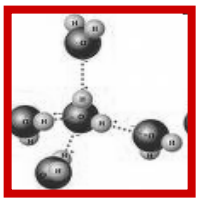
Interações entre as ligações lamelares e as regiões amorfas intermediárias em resposta à aplicação de uma carga de tração.

Obs.: Influência da Cristalinidade.



Deformação Plástica

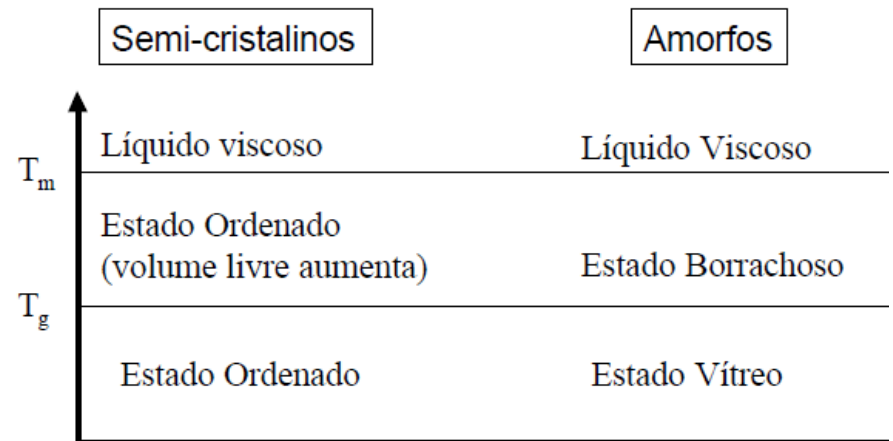


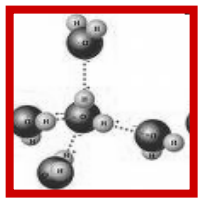


Propriedades Térmicas

- 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.

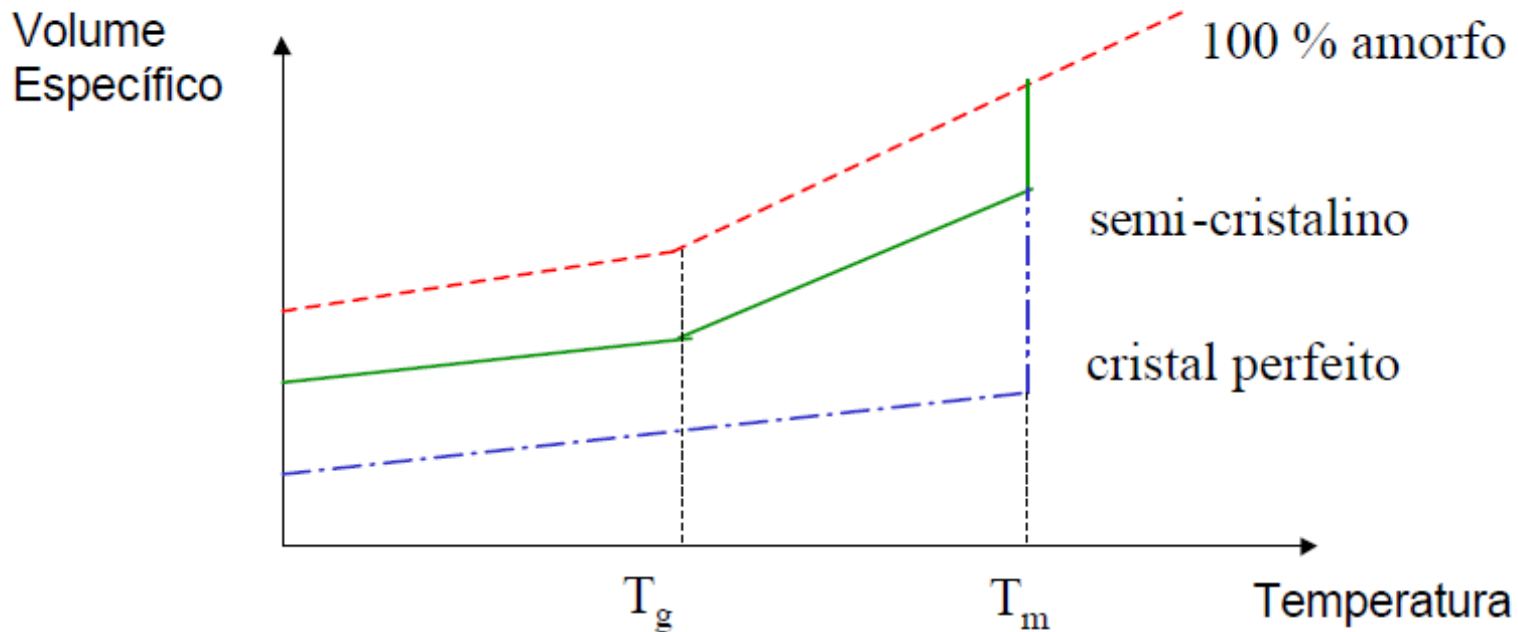
A flexibilidade das cadeias diminui pela introdução de grupos atômicos grandes ou quando há a formação de ligações cruzadas \rightarrow aumenta T_g .





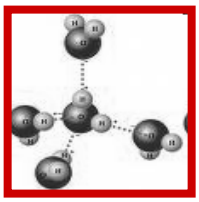
Propriedades Térmicas

- Transições Térmicas.



T_g : Temperatura de transição vítrea

T_m : Temperatura de fusão cristalina

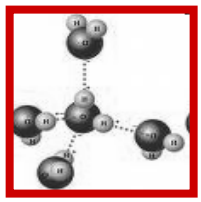


Propriedades Térmicas

- 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.

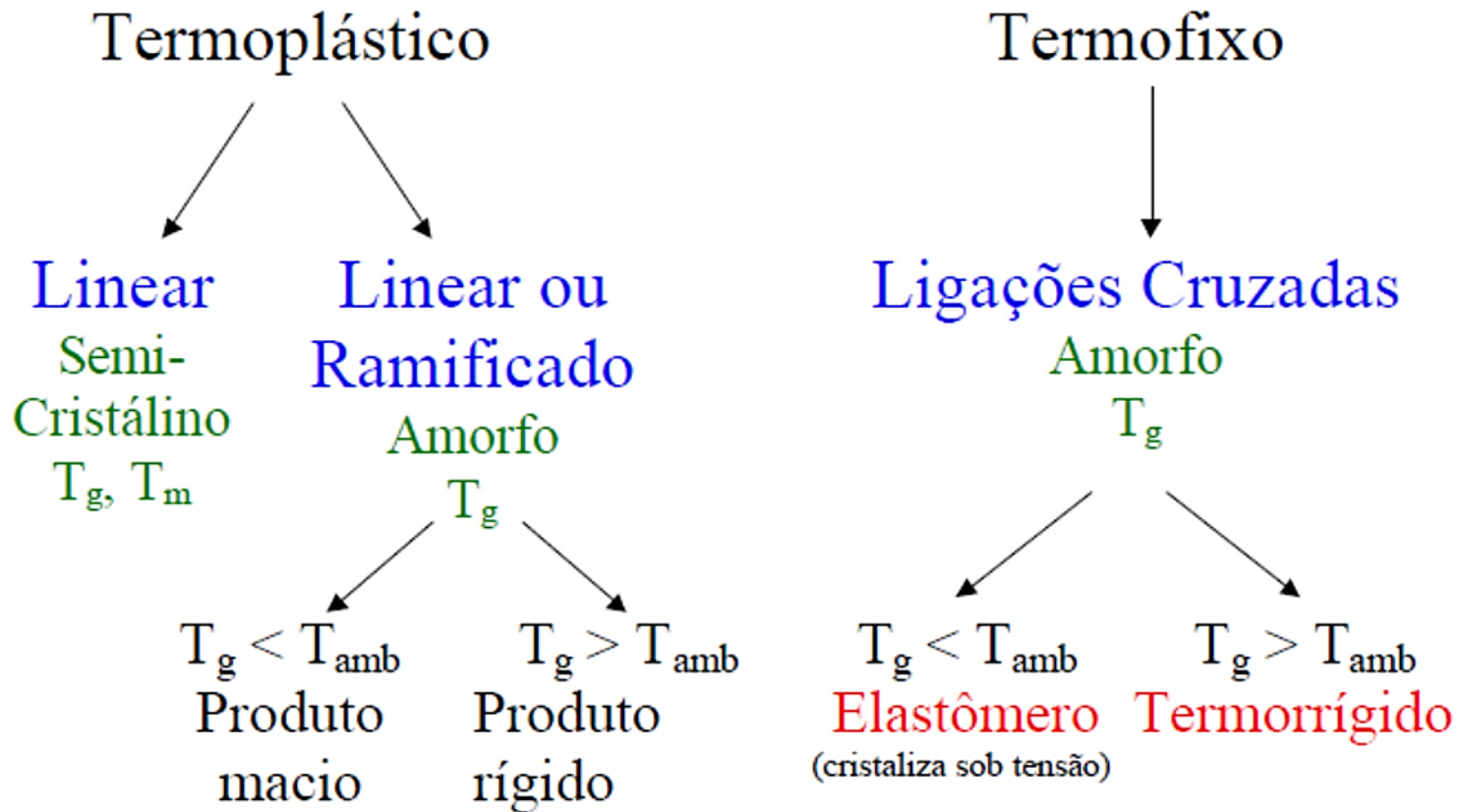
Para os plásticos: $T_g > T_{amb}$

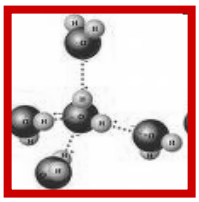
Para os elastômeros: $T_g < T_{amb}$



Propriedades Térmicas

- Transições Térmicas.



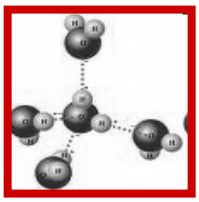


Coeficiente de Expansão (α)

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

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

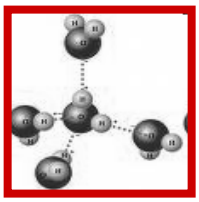
Material	α (10^{-6} K^{-1})
Metais e ligas	10 - 20
Cerâmicas	1 - 100
Polímeros	20 - 500



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)

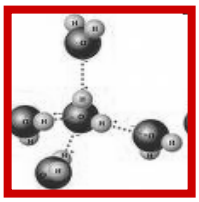
- **Polímeros**

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

- **Microestrutura.**

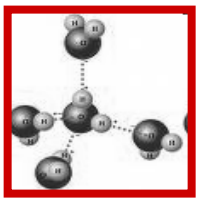
Dependência em relação ao grau de cristalinidade.

\uparrow cristalinidade, \uparrow condutividade (vibração ordenada mais efetiva).



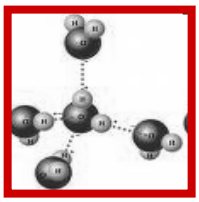
Classificação

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



Termoplásticos

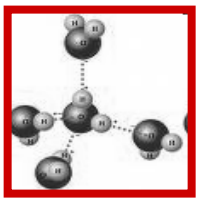
- São os chamados plásticos, constituindo a maior parte dos polímeros comerciais;
- A principal característica desses polímeros é poder ser fundido diversas vezes;
 - Dependendo do tipo do plástico, também podem dissolver-se em vários solventes;
 - A reciclagem é possível.
- As propriedades mecânicas 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)...



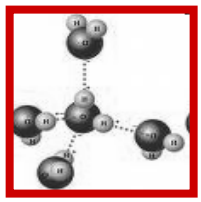


Termorígidos (Termofixos)

- 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:

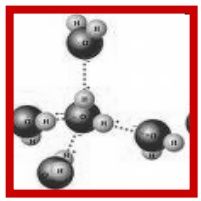
- Baquelite, usada em tomadas e no embutimento de amostras metalográficas;
- Poliéster, usado em carrocerias, caixas d'água, piscinas, etc., na forma de plástico reforçado (fiberglass).



Termorígidos (Termofixos)

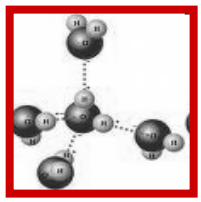
- **Baquelite;**
 - É resistente ao calor, infusível, forte, podendo ser laminado e moldado na fase inicial de manufatura e de baixo custo.





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																																																																																																																																																													
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	Ba	56	La	57	Ce	58	Pr	59	Nd	60	Pm	61	Sm	62	Eu	63	Gd	64	Tb	65	Dy	66	Ho	67	Er	68	Tm	69	Yb	70	Lu	71	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78	Au	79	Hg	80	Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	Rn	86	Fr	87	Ra	88	Ac	89	Th	90	Pa	91	U	92	Np	93	Pu	94	American	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm

