SELEÇÃO MESTRADO PPGECAM EDITAL 2018.2

ÁREA DE ESTRUTURAS E MATERIAIS

GABARITO

1. Sobre os tipos de ligações envolvidas nos materiais

As latas representam o grupo de materiais formados por ligações metálicas, que são os metais e suas ligas, ou simplesmente materiais metálicos. Os materiais metálicos têm um, dois ou três elétrons em sua camada de valência. Esses elétrons não estão ligados a qualquer átomo do sólido, e sim livres para fluir por todo o sólido, o que caracteriza a ligação metálica que é formada por um “mar de elétrons”.

As embalagens de PET são um exemplo de materiais poliméricos. Nestes materiais, os átomos de elementos não metálicos são unidos por compartilhamento de elétrons, o que representa a ligação covalente.

As garrafas de vidro são classificadas como materiais cerâmicos. Os materiais cerâmicos são aqueles formados por elementos metálicos e não metálicos, é o caso dos óxidos, nitretos e carbetos, e também de argilominerais, cimentos e vidros. A ligação em materiais cerâmicos geralmente é iônica, mas dependendo dos elementos envolvidos na ligação, a diferença de eletronegatividade é pequena e o caráter iônico é baixo, resultando no compartilhamento de elétrons, como no caso dos vidros. Assim, os vidros de sílica são exemplos de ligação covalente.

1. Em função do tipo de ligação química, observam-se as seguintes propriedades nos materiais:
* Materiais metálicos: apresentam condutividade elétrica e térmica, são sólidos (à exceção do mercúrio) de alta densidade, são lustrosos, deformáveis, e com alto ponto de fusão e ebulição;
* Materiais cerâmicos: a ligação geralmente é iônica e sendo formada por atração eletrostática de íons de cargas opostas e por isto os materiais formados por este tipo de ligação são: sólidos duros, não sofrem deformação (são quebradiços), possuem altos pontos de fusão, são isolantes elétricos e térmicos, são mais resistentes ao aquecimento e à degradação do que metais e polímeros.
* Materiais poliméricos. São macromoléculas de alta massa molar formadas por ligações covalentes, tipicamente entre carbono e hidrogênio, e outros elementos não metálicos. Suas propriedades variam em função do tipo de mero e grau de polimerização, apresentam baixa densidade e, em geral, são isolantes elétricos.
1. Um elemento químico é formado por prótons, nêutrons e elétrons. Os dois primeiros representam o núcleo atômico, em torno do qual os elétrons circulam. O movimento e a localização precisa de elétrons no átomo foram amplamente investigados no passado para que fosse possível compreender o significado dos espectros atômicos. As descobertas mostraram que elétrons têm comportamento dual, apresentando características de partícula e de onda. Em sendo onda, não há precisão na localização e no momento linear simultâneos de tais partículas. Assim, foram descritas probabilidades de localização para os elétrons no átomo. Cada elétron no átomo tem energias definidas, quantizadas. O que significa que sua localização e movimento no átomo dependem da quantidade de energia que cada elétron dentro de cada átomo possui. O elétron dentro do átomo pode absorver ou emitir energia do meio para mudar de nível de energia se afastando ou se aproximando do núcleo. Ao captar energia da radiação eletromagnética para fazer as transições eletrônicas, ocorre a descontinuidade do espectro eletromagnético e o aparecimento de um padrão de linhas características do elemento químico, que representa o espectro do elemento químico.
2. A condutividade dos metais é função do tipo de ligação química que mantém os átomos unidos. Na ligação metálica, os elétrons da camada de valência de todos os átomos que formam o sólido estão livres para fluir, formando um mar de elétrons, o que torna o material condutor. Segundo a Teoria de Bandas, quando se forma a ligação química nos metais os N orbitais atômicos formam N orbitais moleculares, e como o número de átomos é muito grande, observa-se um enorme número de orbitais moleculares com energias muito próximas, o que resulta na formação de bandas de energia, no lugar dos níveis de energia dos átomos livres. As bandas de energias são denominadas de bandas de valência (relacionadas à camada de valência) e bandas de condução (relacionadas à banda mais próxima em energia da banda de valência com vazios). Por esta teoria, a condução acontece livremente nos metais porque há vazios nas bandas de valência nos quais os elétrons podem fluir sem requerer energia adicional. Já no caso de semicondutores, não há vazios na banda de valência, mas com o fornecimento de uma pequena quantidade de energia os elétrons da banda de valência poderão saltar para a banda de condução e permitir a condutividade. Os condutores poliméricos são uma exceção ao comportamento típico dos polímeros. Polímeros podem conduzir corrente elétrica se possuírem elétrons deslocalizados na sua estrutura, que são consequentes da presença de ligações π alternadas, uma vez que estas sofrem transições π-π\*, que envolvem baixa energia. Ou ainda, se dopado com elementos que geram vazios na banda de valência ou promovem elétrons na banda de condução.
3. Os materiais NaCl e diamante são sólidos, mas não possuem mesma solubilidade em água, pois a solubilidade depende da formação de forças intermoleculares do soluto com o solvente. Tanto o NaCl quanto o diamante são sólidos de altos pontos de fusão, pois a ligação química destes (iônica e covalente) são forte, mas só o NaCl é polar. Assim, quando colocado em contato, os dipolos das moléculas da água interagem com os íons e os circundam, caracterizando a solubilização do soluto. Já o diamante é formado por átomos de carbono ligados covalentemente e formando uma rede apolar, onde todos os carbonos formam tetraedros ligados. Assim, quando água entra em contato com o diamante não consegue afastar as moléculas e, por isso, não se observa a solubilização.
4. A forma como os átomos estão ligados e seu arranjo tridimensional resultam nas diferenças em propriedades destes materiais de carbono. O carbono grafite é formado por folhas de hexágonos de carbonos com hibridização sp2 que interagem entre si por forças de van der Waals. Como as folhas estão ligadas por interações fracas, observa-se no grafite o deslizamento entre as folhas e com isso o material possui propriedades lubrificantes. Já a condutividade é conseqüência dos elétrons deslocalizados dos carbonos sp2 existentes no grafite. O diamante é formado por tetraedros de carbono sp3, todos ligados quimicamente por ligações covalentes, o que torna o material com alta dureza, alta temperatura de fusão e alta condutividade térmica, e baixa condutividade elétrica. Os Nanotubos de Carbono são folhas de hexágonos de carbono sp2 que se enrolam formando tubos com dimensões nanométricas. Possui alta condutividade elétrica, em função de seus elétrons π deslocalizados, e dependendo da torção no tubo são observadas diferenças na condutividade. Apresenta também alta resistência mecânica, tendo alta resistência à tração.
5. A adição de átomos de impureza a um metal resultará na formação de uma solução sólida e/ou a fase secundária, dependendo dos tipos de impureza, sua concentração e da temperatura da liga. Impurezas são defeitos pontuais e podem ser de dois tipos substitucionais e intersticiais. No susbtitucional, a impureza (soluto) substitui os átomos hospedeiros. Já o intersticial acontece quando o átomo de impureza ocupa um vazio no interstício da rede. No caso soluções substitucionais, alguns fatores devem ser observados, como raio atômico, estrutura cristalina, eletronegatividade e valência. Para favorecer a solubilidade da impureza, a diferença nos raios atômicos deve ser +/- 15% (valores diferentes poderão distorcer a rede e formar uma nova fase). A estrutura cristalina dos metais deve ser a mesma para os dois tipos de átomos. Em metais, se os dois elementos têm eletronegatividades muito distintas (um mais eletropositivo e o outro mais eletronegativo) formarão um composto e não uma solução sólida substitucional. Em termos de valência, espera-se que um metal terá maior tendência a dissolver noutro metal de valência maior, do que em outro de valência menor.

As impurezas também podem formar soluções sólidas em materiais cerâmicos. Os dois tipos de solução sólida são possíveis. No caso da solução intersticial, o raio iônico da impureza deve ser relativamente menor em relação ao ânion. Como existem cátions e ânions na estrutura, uma impureza substitucional deverá ter mesma carga que o átomo hospedeiro. Para alcançar alta solubilidade de átomos substitucionais, deve-se ter semelhanças entre raio iônico e carga com os átomos hospedeiros. Se houver diferenças em carga, a eletroneutralidade será alcançada criando outros defeitos, como vacâncias e interstícios.

7) A forma de degradação de um material depende de sua estabilidade química, que é função das suas ligações. Os metais são os materiais mais sujeitos à degradação, que ocorre por corrosão química ou eletroquímica. O processo de oxidação dos metais vai depender do seu potencial redox que mede a susceptibilidade do elemento a troca de elétrons. Ao sofrer oxidação, o metal perde massa, fica mais poroso, tornando a peça mais vulnerável e diminui seu desempenho mecânico. As cerâmicas são os materiais mais resistentes do ponto de vista da degradação, sendo relativamente inertes à temperatura ambiente. O processo de corrosão por dissolução é mais comum nas cerâmicas do que a corrosão eletroquímica. Sua perda de função acontece em função de abrasão. No caso de materiais poliméricos, a degradação acontece por exposição à radiação Ultravioleta que degrada as ligações covalentes na sua estrutura, havendo também a vulnerabilidade a alguns solventes que podem causar inchamento, ou a quebra de ligações por aquecimento a temperaturas, nas quais metais e cerâmicas são estáveis.