QUÍMICA GERAL E CIÊNCIA DOS MATERIAIS MATERIAIS CERÂMICOS, POLIMÉRICOS E COMPÓSITOS

Autor: Dr. William Viana

Revisor: Leila Maria Aguilera Campos

INICIAR

introdução Introdução

Geralmente, problemas de engenharia podem ser atribuídos a seleções incorretas do material utilizado, dentre milhares que se encontram disponibilizados. Desta forma, torna-se imprescindível conhecer e entender as particularidades de cada material e suas limitações, bem como suas aplicações mais usuais. No âmbito da Ciência e Engenharia dos Materiais, os materiais sólidos estão agrupados, de forma conveniente e didática, em quatro categorias principais, a saber: metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos. Essa classificação se baseia nas diferentes estruturas atômicas e composições químicas dos materiais que, a depender do teor, são direcionadas para as respectivas aplicações específicas. Os materiais cerâmicos são formados entre materiais metálicos e não metálicos; e a argila, o vidro, a porcelana, o azulejo e o cimento são considerados como materiais cerâmicos tradicionais. Os poliméricos referem-se à família dos plásticos e à borracha, em qual o polietileno (PE), polipropileno (PP), cloreto de polivinila (PVC), policarbonato (PC), poliestireno (PS), poliuretano (PU) e náilon são exemplos típicos e usuais. Por fim, os materiais compósitos são formados por dois ou mais materiais individuais, objetivando alcançar uma combinação de propriedades que não são exibidas por qualquer material isoladamente, a exemplo da fibra de vidro e de carbono. Quanto maior for o conhecimento do engenheiro com relação às diferentes características e relações estrutura-propriedade, bem como às técnicas de processamento dos materiais, mais capacitado e confiante estará para fazer escolhas acertadas na prática profissional, logrando êxito nos desafios intrigantes da engenharia.

Materiais Cerâmicos

São materiais inorgânicos e não metálicos originados a partir de elementos metálicos e não metálicos. Do ponto de vista histórico, a indústria da cerâmica é uma das mais antigas do mundo em decorrência da abundância do barro e da facilidade de extração e fabricação dele. Nas construções primitivas, a argila crua era deixada sob o sol para secagem e, em seguida, era misturada com palha, originando o Adobe. Posteriormente, surgiram os vidrados e vitrificados. Registros indicam que, no ano de 4000 A.C., os assírios já obtinham cerâmica vidrada semelhante aos azulejos, utilizados para o revestimento de paredes.

Tendo em vista a importância dos materiais cerâmicos, este estudo será dividido e explicado de acordo com os seguintes critérios: estrutura cristalina (imperfeições do retículo), propriedades e limitações e aplicações típicas (Figura 4.1)



Figura 4.1 - Critérios de estudo dos materiais cerâmicos Fonte: Elaborada pelo autor.

Os tópicos elencados acima estão organizados de forma sequencial. A estrutura cristalina influenciará as propriedades que, por conseguinte, determinarão as aplicações apropriadas.

Estrutura Cristalina

As cerâmicas são constituídas por, pelo menos, dois elementos; e, mais que isso, as suas estruturas cristalinas são mais complexas do que as estruturas dos metais. Na maioria das vezes, os materiais cerâmicos são compostos de **óxidos** (óxido de alumínio ou alumina - Al2O3), **nitretos** (nitreto de silício - Si3N4) e **carbetos** (carbeto de silício (SiC). E seus elementos constituintes, diferentemente dos materiais metálicos, apresentam variações, uma vez que o alumínio é um metal, o silício é um semimetal, ao passo que o carbono e o nitrogênio são ametais, constatando assim que os materiais cerâmicos são formados por elementos metálicos e não metálicos (Figura 4.2)

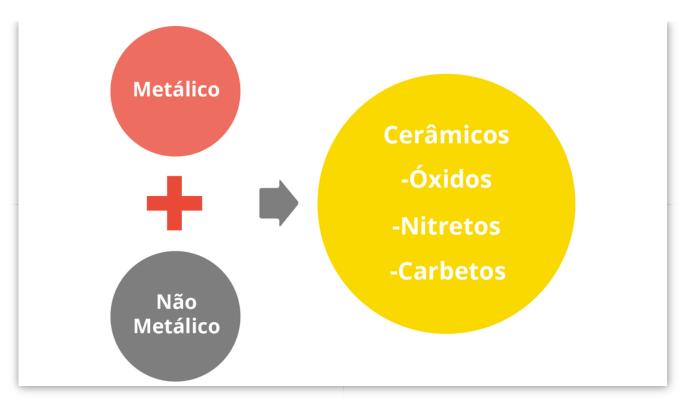


Figura 4.2 - Elementos constituintes dos materiais cerâmicos Fonte: Elaborada pelo autor.

Outro aspecto em que as cerâmicas se distinguem dos materiais metálicos diz respeito ao tipo de ligação química. Esta, por sua vez, nos materiais cerâmicos, será dada a partir de uma gradação de escala, variando desde puramente iônica até totalmente covalente (i.e, escala de 0 - 100%). Algumas cerâmicas evidenciam o comportamento de ambos os tipos de ligação, em que o grau da natureza iônica dependerá da diferença de eletronegatividade dos átomos constituintes, conforme mostra a Figura 4.3.

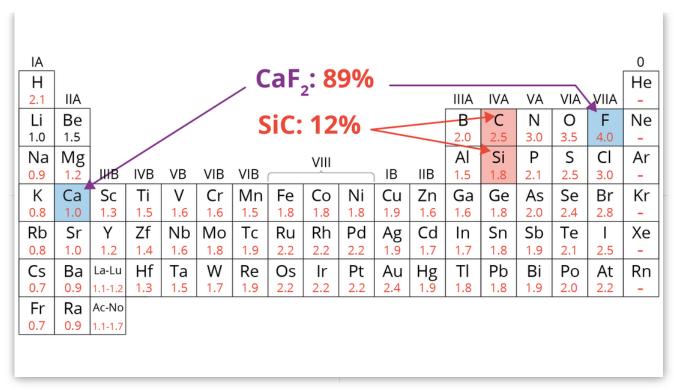


Figura 4.3 - Porcentagem da natureza iônica entre vários materiais cerâmicos Fonte: Adaptado de Callister, William e Rethwisch (2008, p. 18).

Conforme se observa, a diferença de eletronegatividade é maior para o CaF2 (união de um metal com um ametal — 89%), constituindo uma característica predominantemente iônica, o que evidencia que, para materiais cerâmicos cujas ligações químicas são majoritariamente iônicas, as estruturas cristalinas são formadas por íons eletricamente carregados de forma positiva e negativa. Os íons carregados positivamente são usualmente chamados de **cátions**, uma vez que doam seus elétrons de valência para os íons não metálicos; e os íons carregados negativamente, denominados **ânions**, recebem os elétrons provenientes dos elementos metálicos. Vale ressaltar que a espécie doadora de elétrons adquire carga positiva, ao passo que a espécie receptora de elétrons adquire carga negativa. Desta forma, dentre as características dos íons constituintes dos materiais cerâmicos cristalinos que influenciam a estrutura do cristal, podemos destacar:

• A magnitude da carga elétrica em cada um dos íons componentes; o tamanho (raios) relativo do ânion e do cátion.

Com relação à magnitude da carga elétrica, o cristal deve ser eletricamente neutro. Ou seja, todas as cargas dos cátions devem ser equilibradas de forma compatível com o número de cargas dos ânions, estando relacionados com a estabilidade

energética do retículo cristalino, que consiste na adequação da estequiometria, na proporção da fórmula química (Figura 4.4).

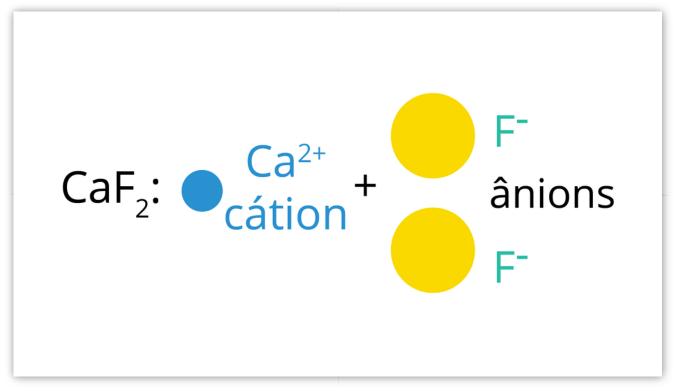


Figura 4.4 - Equilíbrio de cargas do CaF2. Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que cada íon de cálcio (cátion) tem uma carga 2+, e cada íon de flúor tem associada uma única carga negativa -1. Por conseguinte, devem existir duas vezes mais íons negativos (F-) do que positivos (Ca2+), o que culminará na fórmula química (CaF2), **onde a carga total é igual a 0**.

Quanto ao tamanho do cátion e do ânion, verifica-se que os raio dos cátions são sempre menores que os de seus átomos de origem; e os raios dos ânions são sempre maiores que os de seus átomos de origem, uma vez que, ao receberem elétrons, aumenta a repulsão dos elétrons da camada de valência, sobrepondo-se à atração exercida pelo núcleo sobre esses mesmos elétrons (i.e, *Carga nuclear efetiva - Zef*). Entretanto, quando se comparam os raios dos cátions e dos ânions, considerando-se espécies isoeletrônicas, é possível verificar que o raio dos ânions é maior em relação ao raio dos cátions. Cada cátion almeja ter tantos ânions como vizinhos mais próximos quanto possível. Analogamente, os ânions também preferem um número máximo de cátions como vizinhos mais próximos. Assim, **estruturas cristalinas cerâmicas estáveis** são formadas quando os ânions que

envolvem um cátion estão todos em contato (Figura 4.5).

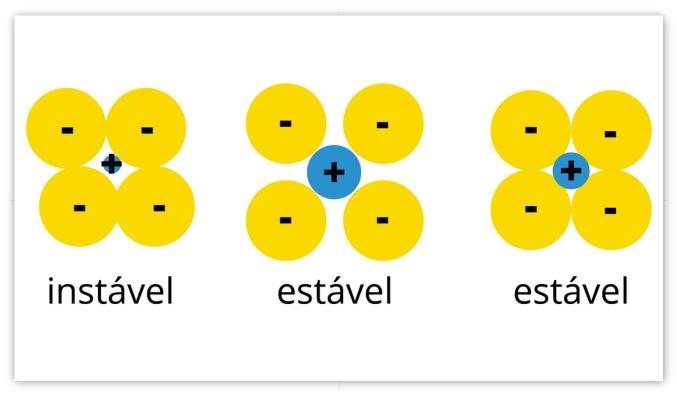


Figura 4.5 - Configuração de coordenação ânion-cátion na estrutura cristalina Fonte: Adaptada de Callister, William e Rethwisch (2008, p. 304).

Estruturas Típicas

Dentre as estruturas que fazem parte do grupo dos cerâmicos, destacam-se a sílica e a grafita.

A sílica, mais simples, consiste no dióxido de silício (SiO2), cujos componentes são o silício e o oxigênio (os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre). Com efeito, a maior parte dos solos, argilas, areia e rochas fazem parte da classificação de silicatos. Os vidros inorgânicos comuns que podem ser encontrados em janelas e recipientes são vidros à base de sílica aos quais foram adicionados outros óxidos, tais como: CaO (cal) e Na2O (óxido de sódio), cujos cátions atuam como aditivos, sendo incorporados na rede (Figura 4.6). Sob o ponto de vista prático, esses modificadores de rede **reduzem o ponto de fusão e a viscosidade do vidro**, facilitando sua conformação em temperaturas inferiores, isto é, diminuindo custos de processamento deste material.

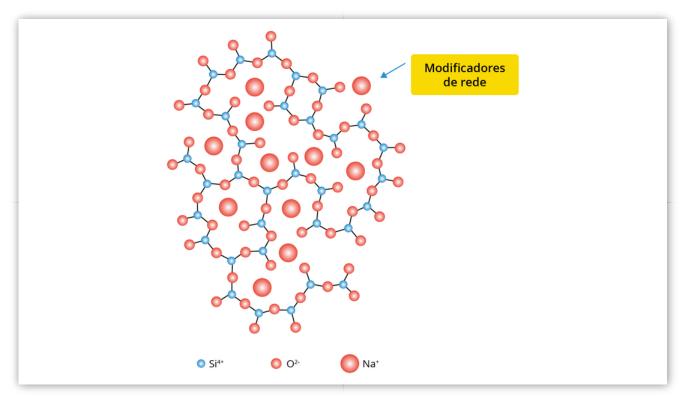


Figura 4.6 - Estrutura dos íons em um vidro de sódio-silicato Fonte: Adaptada de Callister, William e Rethwisch (2008, p. 311).

A grafita, um outro polimorfo do carbono, é considerada muitas vezes um material cerâmico, cuja estrutura cristalina está mostrada na Figura 4.7.

Conforme se observa, a estrutura da grafita é composta por camadas de átomos de carbono em um arranjo hexagonal (i.e, prisma de base hexagonal), no qual cada átomo de carbono está ligado ao seu consecutivo **mediante ligação do tipo covalente**. Conectando o topo hexagonal com a base hexagonal, encontra-se as laterais desse prisma, onde as ligações são do tipo Van der Waals. Devido ao fato dessa ligação ser fraca, a clivagem (micromecanismo de fratura que ocorre pela separação dos planos cristalinos com baixo acúmulo de energia) interplanar acontece, isto é, essas laterais são facilmente rompidas, originando **as excelentes propriedades lubrificantes da grafita (com aplicação no âmbito automotivo)**. Além disso, quatro outras propriedades podem ser destacadas para a grafita: estabilidade química em temperaturas elevadas e em atmosferas não oxidantes, elevada condutividade térmica, alta resistência a choques térmicos e elevada adsorção de gases. Em razão destas propriedades, as seguintes aplicações são encontradas para a grafita: elemento de aquecimento para fornos, tubeiras de foguetes, materiais isolantes térmicos e dispositivos para purificação de ar.

Vamos Praticar

A estrutura cristalina das cerâmicas difere dos metais em alguns aspectos. Essa diferença, embora tenha o seu início a nível estrutural, será refletida nas propriedades mecânicas desses materiais. Cabe ao engenheiro, portanto, reconhecer e discernir cada material e sua respectiva aplicação.

A seguir, assinale a alternativa correta:

- a) Três típicos exemplos de materiais cerâmicos são os óxidos, os carbetos e a borracha.
- **b)** As impurezas não são relevantes para alterar as propriedades dos materiais cerâmicos, assim como nos metais.
- c) A grafita e o vidro são exemplos de materiais cerâmicos isentos de defeitos pontuais e impurezas.
- **d)** Os materiais cerâmicos que possuem ligações químicas majoritariamente iônicas possuem baixos valores de eletronegatividade entre os seus elementos constituintes.
- •) As cerâmicas cristalinas são afetadas por dois tipos de variáveis: magnitude da carga dos íons, bem como o tamanho deles.

Imperfeições nos Materiais Cerâmicos

Como ocorre nos materiais metálicos, defeitos atômicos de natureza intersticial e de vacância podem ocorrer; entretanto, uma vez que os átomos existem como íons carregados no retículo cristalino, quando os defeitos são considerados, devem ser mantidas as condições de eletroneutralidade. Os defeitos influenciam, sobretudo, as **propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos cristalinos**. Dentre as possíveis imperfeições, destacam-se os **defeitos pontuais atômicos e as impurezas** (Figura 4.8).

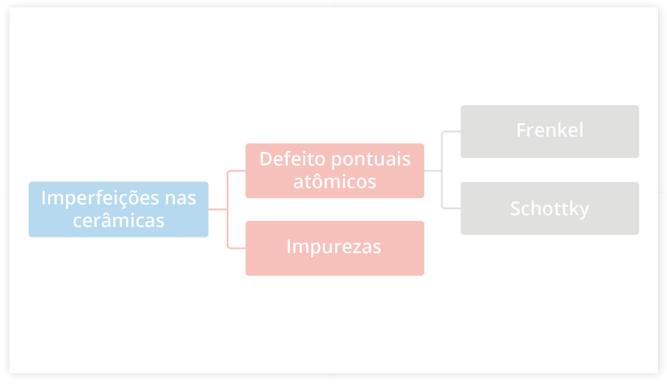


Figura 4.8 - Classificação das imperfeições em cerâmicas

Os defeitos pontuais atômicos se classificam em? autor.

- Defeitos Frenkel: O cátion deixa a sua posição original, criando uma vacância, e migra para o interstício (par vacância-interstício). Como este mantém a mesma carga no interstício, no balanço de cargas global, não há alteração de carga.
- **Defeito Schottky**: Remoção do ânion e do cátion do interior do cristal, isto é, par vacância-vacância ou lacuna-lacuna. (Figura 4.9)

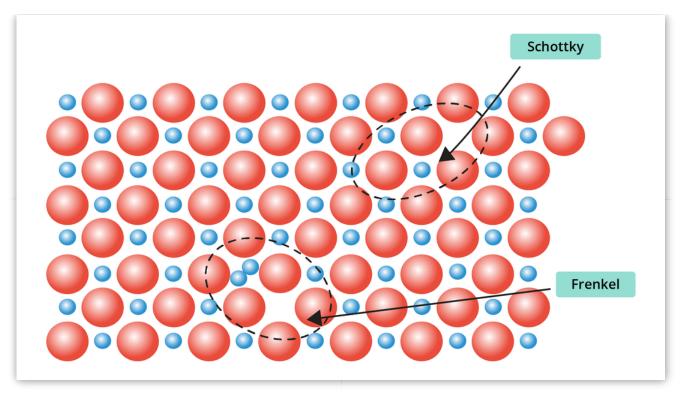


Figura 4.9 - Defeitos pontuais em sólidos iônicos. As esferas vermelhas representam os ânions, ao passo que as azuis representam os cátions Fonte: Adaptada de Callister, William e Rethwisch (2008, p. 315).

Quando nenhum outro tipo de defeito estiver presente, o material será denominado estequiométrico. A estequiometria é definida como o estado para os compostos iônicos em que existe uma proporção exata entre cátions e ânions prevista pela formulação química. Adotando o exemplo do sal de cozinha onde o NaCl é estequiométrico se a proporção entre os íons Na+ e Cl- for exatamente 1:1 no retículo cristalino. Um composto cerâmico é considerado não estequiométrico quando não obedecer a essa razão exata. Isso pode ocorrer em alguns materiais cerâmicos, a exemplo do óxido de ferro (wustita, FeO), já que o ferro pode se apresentar como Fe2+ ou Fe3+.

 As impurezas, analogamente aos metais, podem ocorrer nas cerâmicas de natureza substitucional ou intersticial. Elas, assim como os defeitos, também devem satisfazer o balanço de cargas.

Ainda no tocante à influência da temperatura para a formação dos defeitos, podemos tomar como exemplo os saltos quânticos em um átomo. Análogo ao que ocorre com os elétrons que saltam de camadas mais afastadas quando recebem energia de uma fonte externa (Postulado de Bohr), os íons presentes nos sólidos iônicos também podem absorver essa energia externa, propiciando deslocamentos no interior do retículo e, por conseguinte, aumentando o número de ocorrências dos defeitos pontuais.

Vamos Praticar

Os materiais cerâmicos são amplamente utilizados no cotidiano desde a antiguidade. Assim como nos materiais metálicos, os defeitos estão presentes nos materiais cerâmicos, possuindo um papel relevante nas propriedades desse material. Cada defeito tem uma característica intrínseca associada.

A seguir, assinale a alternativa correta:

- a) O defeito de Schottky é considerado como uma vacância de um ânion, em que o balanço de cargas é pouco influenciado.
- **b)** As impurezas não formam soluções sólidas em materiais cerâmicos, diferentemente dos materiais metálicos.
- c) As imperfeições podem ser definidas como defeitos pontuais (Schottky e Frenkel) e impurezas. Cada um tem a sua particularidade, porém a eletroneutralidade deve ser cumprida.
- **d)** Define-se uma cerâmica não estequiométrica quando são cumpridas as razões de cátions e ânions dentro do retículo.
- **e)** A quantidade dos defeitos nos cristais de compostos cerâmicos, assim como nos materiais metálicos, não depende da temperatura.

Propriedades e Limitações

No âmbito prático, todos os materiais são submetidos a estímulos externos que desencadeiam algum gênero de resposta. Faz-se útil, portanto, entender o conceito de propriedade. Uma propriedade é uma característica de um material em termos da natureza e da magnitude da sua resposta a um estímulo específico que lhe foi imposto. Para os materiais sólidos cerâmicos, existem seis tipos principais de propriedades: térmicas, elétricas, mecânicas, ópticas, magnéticas e de deterioração. Contudo, conforme mostrado na Figura 4.10, o enfoque será direcionado para as propriedades térmicas, elétricas e, expressivamente, as mecânicas.

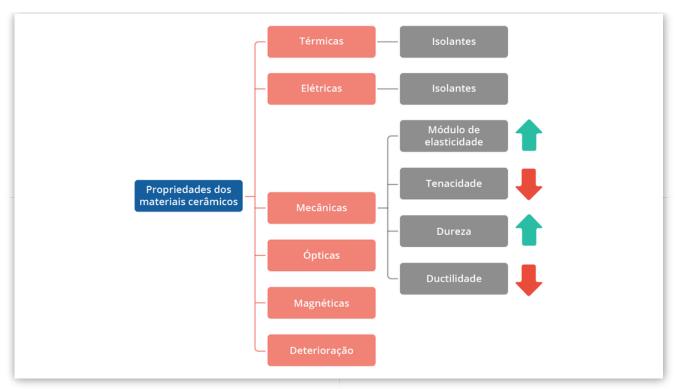


Figura 4.10 - Propriedades dos materiais sólidos cerâmicos. As setas vermelhas correspondem a valores inferiores, ao passo que as verdes correspondem a valores maiores.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com relação às propriedades térmicas e elétricas, os materiais cerâmicos são tipicamente isolantes quanto à passagem de calor e eletricidade, possuindo baixos valores de condutividade elétrica e térmica. No que concerne às propriedades mecânicas, no decorrer da história, os materiais cerâmicos ficaram limitados em termos de sua aplicabilidade em função da sua **natureza frágil**. A sua principal desvantagem consiste em uma disposição à fratura catastrófica de maneira frágil com pouca absorção de energia. A fragilidade consiste no oposto da tenacidade, uma vez que os materiais cerâmicos cristalinos e não cristalinos apresentam pouquíssimas deformações plásticas (ausência de ductilidade). Por outro lado, como as cerâmicas são muito rígidas devido à natureza das suas ligações químicas, estas possuem maiores módulos de elasticidade, quando comparados aos materiais metálicos, conforme mostrado no Quadro 4.1.

Quadro 4.1 - Módulo de elasticidade de alguns materiais metálicos e cerâmicos Fonte: Adaptado de Callister, William e Rethwisch (2008, p. 103; 325).

Percebe-se uma diferença significativa com relação à rigidez ao comparar os materiais cerâmicos e metálicos. Na Figura 4.11 estão mostradas as curvas tensão *versus* deformação da alumina (material cerâmico) e do alumínio (material metálico). Uma vez que o módulo de elasticidade corresponde ao coeficiente angular da reta, verifica-se um comportamento elástico significativo com relação aos materiais cerâmicos.

A curva vermelha evidencia um comportamento tensão-deformação típico de um material cerâmico, cujo ensaio de tração apresentará um comportamento similar ao óxido de alumínio (Al2O3), praticamente sem deformação plástica e com um elevado valor de módulo de Young (módulo de elasticidade). Por outro lado, o comportamento do alumínio (Al) apresenta um valor baixo de módulo de elasticidade, porém uma grande ductilidade e tenacidade (oposto aos materiais cerâmicos).

Vamos Praticar

Desde o antigo Egito (3000 a.C), a cerâmica já era utilizada, pois nas tumbas dos faraós

arqueólogos encontraram vasos de cerâmica armazenando vinhos, óleos e perfumes para fins religiosos. A sua capacidade de armazenamento para cada fluido será compatível com a sua estrutura.

Com relação aos materiais cerâmicos, analise a alternativa correta.

- a) Os materiais cerâmicos são compostos formados pela união de somente elementos metálicos.
 b) Quando comparado aos materiais metálicos, os materiais cerâmicos são mais frágeis, porém possuem maior módulo de elasticidade (rigidez).
- c) A grafita, material considerado cerâmico, não pode ser aplicada no automóvel, devido aos defeitos existentes na sua microestrutura.
- Os defeitos pontuais nos materiais cerâmicos não influenciam as suas propriedades mecânicas.
- a) A temperatura não influencia os processos de formação de defeitos nos materiais cerâmicos.

Principais Aplicações

Existe uma disparidade notável entre as características físicas dos materiais metálicos e a dos materiais cerâmicos e, com efeito, esses materiais são utilizados em diferentes tipos de aplicações de forma a se complementarem mutuamente. Callister (2008) apresenta uma taxonomia com relação às inúmeras aplicações possíveis para os materiais cerâmicos (Figura 4.12).

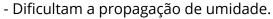
- Vidros: Lentes e recipientes fazem parte do grupo familiar dos vidros. Estes são silicatos não cristalizados, amorfos, os quais contêm aditivos (outros óxidos) que influenciam suas propriedades (CaO, Na2O, K2O). Dentre as principais características desses materiais destacam-se a sua transparência óptica e a relativa facilidade de fabricação.
- Produtos à base de argila: Matéria-prima cerâmica mais antiga, de baixo custo, uma vez que está presente na natureza, e em grande abundância, além de ter facilidade de conformação. Como produtos estruturais à base de argila destacam-se os tijolos de construção, os azulejos e as tubulações de esgoto.
- Refratários: Resistirem a temperaturas elevadas, sem fundir ou se degradar. São inertes, não reagindo facilmente com outros materiais. Além da aplicação em indústrias siderúrgicas (fornos) e petroquímicas (reatores), pode ser encontrado em pizzarias que contêm fornos à lenha, cujos revestimentos são feitos à base de cerâmica refratária.
- **Cerâmica avançada**: Nesta categoria encaixam-se as fibras ópticas, uma aplicação notável na área das telecomunicações. Material de pureza extremamente elevada que deve estar isenta de contaminantes. Vidro de

alto índice de refração que permite que não seja perdida a informação durante a transferência de dados de um ponto a outro.

Apicação do Cotidiano Materiais Cerâmicos

Tijolos





- Porosidade alta.



Na prática da engenharia, o engenheiro notará a abrangência da aplicação desses compostos, principalmente com referência aos nobres aparatos. Por exemplo, o motor de aeronaves especiais é feito de metais e materiais cerâmicos, enquanto o nariz dos ônibus espaciais americanos, como por exemplo o Discovery, são feitos de materiais cerâmicos.

Vamos Praticar

É possível encontrar a cerâmica em casa, nas ruas, na indústria, nos carros e até mesmo no espaço. Percebe-se, assim, a diversificação e versatilidade para dito material. É papel do engenheiro reconhecê-lo, entendê-lo e aplicá-lo. No que concerne aos materiais cerâmicos e as suas aplicações do dia-a-dia, pode-se inferir que:

- a) Uma característica peculiar do vidro é a sua dificuldade de obtenção e fabricação e ótimas propriedades ópticas.
- **b)** Embora os tijolos sejam utilizados na construção civil, existe a possibilidade deste material cerâmico ser substituído, por ser de elevado custo.
- c) As fibras ópticas consistem em uma aplicação nobre e avançada dos materiais cerâmicos, pois facilita as telecomunicações.
- **d)** As cerâmicas refratárias não podem ser utilizadas em foguetes espaciais, pois não resistiriam às oscilações de temperatura no espaço.
- **e)** Os materiais cerâmicos são materiais tenazes e, portanto, podem ser úteis para os para-choques dos automóveis.

Materiais Poliméricos

Assim como os materiais cerâmicos, os materiais poliméricos têm a sua utilização marcada desde a antiguidade. Os egípcios e os romanos, por exemplo, utilizavam resinas e graxas para vedar vasilhames. No entanto, apenas depois da Segunda Guerra Mundial o campo dos materiais foi revolucionado com o encabeçamento dos polímeros sintéticos. Os polímeros podem ser naturais (celulose, proteínas, DNA, algodão, látex) ou sintéticos (fibras, borrachas, plásticos, adesivos).

Conceitos Básicos

Para entendermos os polímeros, faz-se necessário inicialmente compreender a etimologia da palavra. A palavra "polímero" é originada do grego, cujo significado reside em "muitas partes" (poli: muitas, mero: partes).

Oportuno adotar a analogia dos "clipes" para explicar a formação de polímeros conforme mostrado na Figura 4.13.

Com efeito, polímero é uma molécula grande formada pela união de moléculas que se repetem, ligadas covalentemente. Quando há a presença de uma única unidade de repetição, isto é, apenas um tipo de "mero", denomina-se um homopolímero. Em contrapartida, quando há dois tipos de "mero", define-se copolímero (Figura 4.14).

O monômero mostrado na Figura 4.15 corresponde ao eteno ou ao etileno (C2H2) que pode se polimerizar formando o polietileno de baixa densidade (PEBD), um homopolímero, bem como também formar o polietileno-co-acetato de vinila (EVA), um copolímero.

A massa molar é um conceito-chave para os polímeros, de modo que, quanto maior for a cadeia polimérica, maior será a massa molar e, consequentemente, maior o tamanho do polímero, que influenciará diretamente as propriedades reológicas (viscosidade, densidade) e físicas (ponto de fusão) deste material.

Com relação aos materiais poliméricos, seu estudo envolverá os seguintes itens (Figura 4.15):

- estrutura molecular;
- termoplásticos e termorrígidos;
- propriedades e aplicações.

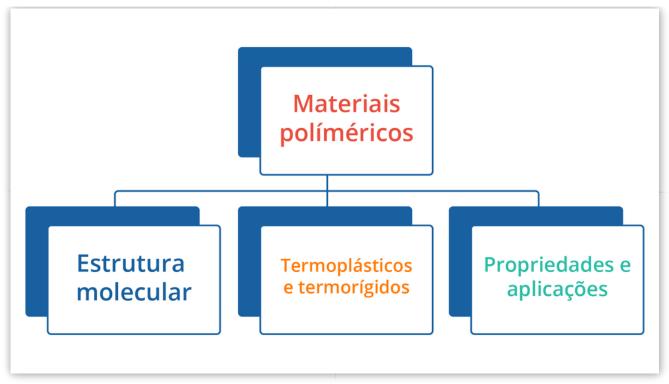


Figura 4.15 - Estudo dos materiais poliméricos Fonte: Elaborada pelo autor.

Cada pilar explanado acima está encadeado de maneira lógica, isto é, a estrutura molecular definirá se o polímero é termoplástico ou termorrígido e, em seguida, definirá as suas propriedades e aplicações.

Estrutura Molecular

Apesar de a massa molecular influenciaras propriedades físicas, as características físicas dos materiais poliméricos dependem também das diferenças presentes nas estruturas das cadeias moleculares, podendo estas se apresentar de três maneiras distintas, a saber, cadeias lineares, ramificadas e ligações cruzadas, conforme mostrado na Figura 4.16.

- Polímeros lineares: Podem ser comparados a uma massa de "espaguete", uma cadeia flexível. O Polietileno, o cloreto de polivinila (PVC), o poliestireno e o náilon são exemplos de polímeros de cadeia linear.
- Polímeros ramificados: As cadeias laterais estão ligadas às cadeias principais. As ramificações podem ser desencadeadas a partir de reações paralelas no transcorrer da síntese polimérica. Polímeros que formam estruturas lineares também podem se apresentar como ramificados.
- **Polímeros com ligações cruzadas**: Muitos dos elásticos e das borrachas elucidam este comportamento estrutural.
- **Polímeros em Rede**: Um polímero que tenha muitas ligações cruzadas pode ser denominado polímero em rede (tridimensional).

O alinhamento das cadeias proporciona uma cristalinidade para as cadeias poliméricas (compactação de cadeias moleculares para produzir um arranjo atômico ordenado). Em contrapartida, as regiões amorfas são regiões desordenadas. É improvável que um polímero possa apresentar 100% de cristalinidade. A Figura 4.17 mostra a identificação das regiões amorfa e cristalina,

em uma estrutura polimérica.

Caso optássemos por encher dois copos iguais, um com um polímero de cadeia linear (A) e o outro com um polímero de cadeia ramificada (B), mais massa de polímero seria depositada em um dos copos.

No copo A, contendo o polímero linear, caberia maior massa de polímero, pois as cadeias se empilhariam umas sobre as outras; ao passo que, no copo B, isso não seria possível, pois espaços vazios seriam formados devido à dificuldade de empilhar as cadeias ramificadas. Assim, o copo A teria uma maior densidade (relação massa/volume) do que o copo B; portanto, o polímero A é o PEAD (polietileno de alta densidade) enquanto que o B seria o PEBD (polietileno de baixa densidade).



A indústria utiliza, cada vez mais, polímeros e biopolímeros. Os polímeros, em geral, são sintetizados a partir do petróleo. Os biopolímeros são provenientes de microrganismos, como, por exemplo, as cianobactérias e as microalgas marinhas. Com relação aos materiais poliméricos e suas estruturas, analise a alternativa correta.

- a) Copolímero e homopolímero são conceitos sinônimos, assim como macromolécula e polímero.
- **b)** O polietileno de baixa densidade é um copolímero, diferindo-se de um homopolímero.
- o) Os polímeros lineares são mais resistentes do que os polímeros em rede, uma vez que são mais cristalinos.
- **d)** O polietileno de alta densidade é um polímero de cadeia linear, enquanto o polietileno de baixa densidade é um polietileno de cadeia ramificada.
- •) Os polímeros são macromoléculas de massas moleculares média ou pequena que são sintetizados a partir do petróleo.

Termoplásticos e Termofixos

A diferença existente entre termoplásticos e termofixos reside no fato de que respondem de forma diferente às forças mecânicas, em altas temperaturas, por conta da estrutura molecular. Os termoplásticos são polímeros lineares ou, contendo poucas ramificações, amolecem quando são aquecidos e endurecem quando são submetidos ao resfriamento, portanto são reversíveis. Em contrapartida, os polímeros termofixos são polímeros em rede com pontos de amarração, ligações cruzadas covalentes entre as cadeias. Assim, eles se tornam permanentemente rígidos durante sua formação e não amolecem sob aquecimento. O Quadro 4.2 expõe as diferenças entre os termoplásticos e os termofixos.

Quadro 4.2 - Diferenças entre os termoplásticos e os termofixos Fonte: Elaborado pelo autor.

Do ponto de vista econômico e ambiental, em razão dos termoplásticos serem amolecidos quando aquecidos, estes podem ser recicláveis.

Propriedades e Aplicações

As propriedades dos polímeros são especificadas de maneira análoga à dos metais, ou seja, são determinadas por intermédio de parâmetros obtidos por ensaios típicos de tração, a saber, módulo de elasticidade, limite de escoamento e limite de resistência à tração. No entanto, em contraste aos metais, devido à gama de materiais poliméricos, estes apresentam comportamentos tensão-deformação de três tipos: (A) frágil, (B) plástico e (C) elastômero. No que tange às características dos polímeros, em sua maioria, são sensíveis à temperatura e à natureza química do ambiente (presença de H2O, O2 — ambientes corrosivos — e solventes orgânicos). Na Figura 4.19, estão mostrados os comportamentos referentes à tensão-deformação, (A), (B) e (C).

A curva "A" mostra um comportamento tensão-deformação de um polímero frágil, no qual ele fratura enquanto se deforma elasticamente. A curva "B", correspondente ao plástico, mostra um comportamento semelhante ao de muitos materiais metálicos, isto é, possui uma deformação inicial elástica, seguida por escoamento e uma região de deformação plástica. A curva "C" mostra um comportamento totalmente elástico, típico das borrachas, correspondente às classes de polímeros denominadas elastômeros. Ademais, no intuito de melhorar ou modificar as propriedades dos polímeros, alguns aditivos podem ser adicionados no processo, dentre eles: cargas (melhorar propriedades mecânicas), estabilizantes (reduzir a degradação resultante da exposição à luz), corantes (pigmentos que não se dissolvem para conferir cor e opacidade) e, por fim, retardantes de chamas (interferem no processo de combustão, diminuindo a inflamabilidade do material, já que a maioria dos polímeros é inflamável).

Uma maneira de categorizar os polímeros é conforme a sua aplicação final. Os polímeros incluem, a saber: plásticos, elastômeros, adesivos, filmes e espumas.

- Plásticos: Grupo mais abrangente e utilizado que inclui: polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS), polietileno (PE). Alguns são frágeis e rígidos e outros flexíveis, e podem ser termoplásticos ou termofixos.
- **Elastômeros**: São amorfos e possuem uma elasticidade proeminente, assemelhando-se à borracha. Eles têm a habilidade de se deformarem e retornarem elasticamente como uma mola. O elastômero sintético mais relevante é SBR, usado em pneus de automóveis.
- Adesivos: Substância utilizada para colar as superfícies de dois materiais sólidos (também classificados de aderentes). O silicone é um exemplo, bem como as resinas epóxis.
- **Filmes**: São utilizados como sacos para embalagem de produtos alimentícios. São elevados níveis de resistência à tração e ao rasgamento, bem como resistência a umidade e baixa permeabilidade a alguns gases, sobretudo o vapor d'água.
- Espumas: As espumas são materiais plásticos que contêm pequenos

poros e bolhas de gás aprisionadas em sua estrutura. Os termoplásticos e termofixos podem ser utilizados como espumas. O poliuretano é um exemplo típico. As espumas são utilizadas em estofados, almofadas, automóveis, isolamento térmico e colchões.

Vamos Praticar

As nomenclaturas "termoplástico" e "termofixo" são muito utilizadas na prática do engenheiro. Propriedades distintas provém desses dois materiais. As garrafas PET, por exemplo, se configuram como um destes, ao passo que a resina epóxi se configura como o outro. Acerca desses conceitos, analise a alternativa correta:

- a) Termofixos são aqueles polímeros que possuem pouca fixação, isto é, poucas ligações cruzadas.
- **b)** A resina Durepox, que serve como um adesivo, enquadra-se na categoria dos termoplásticos.
- c) A reciclagem é um processo importante para a sustentabilidade global, logo, os termoplásticos possuem essa vantagem sobre os termofixos.
- Od) A garrafa PET é um clássico exemplo de polímero termofixo, já que pode ser reciclada.
- ol Os polímeros são macromoléculas de massas moleculares média ou pequena provenientes da nafta.

Vamos Praticar

Os polímeros consistem em uma categoria de materiais que possuem inúmeras aplicações e propriedades. O carro de hoje em dia, diferentemente dos primeiros carros

fabricados, é consistido majoritariamente de plástico em suas estruturas internas e externas. Acerca desses conceitos, analise a alternativa correta:

- a) Os polímeros podem ser dúcteis, elastômeros, mas geralmente não são frágeis.
- **b)** A borracha pode ser vulcanizada quando se almeja diminuir a permeabilidade de filmes para acobertar queijos e salames (protegendo contra o vapor d'água).
- c) As espumas não são inflamáveis, por isso não podem ser aplicadas como retardante de chamas.
- **d)** Os faróis de carro podem sofrer processo de degradação quando submetidos à radiação ultravioleta (UV). Estabilizantes minimizam este inconveniente.
- **e)** O polipropileno e o poliestireno são elastômeros que podem ser empregados na indústria automotiva. Inclusive, muitos carros têm utilizado tais compostos.

Materiais Compósitos

No mundo contemporâneo, diversas aplicações tecnológicas demandam materiais com combinações incomuns de propriedades que não poderiam ser alcançadas por materiais monolíticos, poliméricos, cerâmicos e metálicos. Uma solução encontrada para esta questão, partindo do conhecimento preexistente dos outros materiais, foi a incorporação de outros componentes nesses materiais, mesclando-os. Neste contexto, surgem os materiais compósitos, que serão estudados, conforme definido a seguir (Figura 4.20):

- conceitos e estrutura;
- nanocompósitos; e
- propriedades e aplicações.

O objetivo da fase matriz consiste em transferir as tensões para as demais, protegendo as fases do ambiente. Por outro lado, o objetivo da fase dispersa é o de melhorar as propriedades da matriz. Um exemplo típico de um compósito é a demanda de um material com a flexibilidade e o peso de um polímero, mas que necessite da dureza de um material cerâmico. Os compósitos são classificados de acordo com o tipo da matriz, conforme elenca a Figura 4.22.

Cada tipo de compósito ilustrado acima será designado para um setor industrial distinto, uma vez que terá propriedades particulares.

Nanocompósitos

Os compósitos também podem ser classificados pelo tipo de reforço, com destaque para os compósitos reforçados com partículas, mais especificamente **por dispersão**, denominados **nanocompósitos**. Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas (partículas pequenas com diâmetros entre 10 nm e 100 nm). Diferentemente dos compósitos reforçados com partículas grandes, as interações partícula-matriz ocorrem, para os nanocompósitos, em nível atômico ou molecular. Em função disso, a deformação plástica fica restrita de modo tal que os limites de escoamento e de resistência à tração, assim como a dureza, são melhorados. As pequenas partículas (nanométricas) dificultam os movimentos das discordâncias (i.e, funcionam como barreiras). Do ponto de vista histórico, conforme estudos realizados por Peixoto (2012), o primeiro produto comercializado a partir de nanocompósito de polímero/argila foi uma peça aplicada **em motores de automóveis**. Com a utilização de nanocompósitos, foi possível reduzir 25% do

peso do produto. O Quadro 4.3 mostra algumas propriedades de um nanocompósito com a matriz polimérica e com carga de argila, comparando-as com as de um compósito e do Nylon 6 puro.

Espécie	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência ao impacto (kJ/m³)	Temperatura de distorção térmica (°C)	
Nanocompósito	107	2,1	2,8	152	
Compósito	61	1,0	2,2	89	
Fon Neylon to parabela Quadro 9.3 - Propriedade mecânicas e téraicas do nanocompósito de Nylon 6MMT					

Fonte: Adaptado de Peixoto (2012, p. 22).

Ao comparar as propriedades, observa-se que os nanocompósitos apresentam vantagens promissoras.

Ademais, os compósitos reforçados com fibra de carbono, que serão explanados no próximo tópico, são aplicados em equipamentos esportivos que requerem alta tecnologia, como, por exemplo, as bicicletas, os tacos de golfe, os esquis e os *snowboards*.

Propriedades e Aplicações

O Quadro 4.4 mostra os tipos de compósitos e suas respectivas características e áreas de aplicação

Tipo de compósito	Produto	Área de aplicação	Característica
Partículas grandes	Concreto	Construção civil	Fase matriz e dispersa são cerâmicos
Reforçado com fibras	PCM (matriz polimérica) reforçado com fibra de vidro	Cascos de barcos, carrocerias de automóveis	Alta resistência, porém está limitada a temperatura de serviço abaixo de 200 °C
Reforçado com fibras	PCM reforçado com fibra de carbono	Carcaças de motores a jato, componentes de asas de helicópteros e artigos esportivos	Maiores resistências e não estão limitadas pela temperatura, tampouco pela presença de água
Reforçado com fibras	MMC (matriz metálica) Liga de alumínio reforçada com fibra de carbono ou de boro	Indústria aeroespacial	Resistência à oxidação em temperaturas elevadas e ao impacto.

Quadro 4.4 - Tipos, aplicações e características dos compósitos Fonte: Elaborado pelo autor.

Dentre os compósitos mencionados, um destaque merece ser dado aos reforçados com fibras. A fase fibra pode ser classificada em três categorias: whiskers, arames e fibras. Whiskers são os mais dispendiosos e as fibras, as mais utilizadas. Além dos reforçados com fibras de carbono e fibra de vidro, vale ressaltar o compósito polimérico reforçado com **fibra aramida** chamado **Kevlar (nome comercial)**. O

Kevlar é conhecido pela sua tenacidade, resistência ao impacto, resistência à falha e estabilidade a temperaturas elevadas (Figura 4.24). Em decorrência dessas características, este material é utilizado para blindagem balística, pneus, raquetes de tênis e capas de smartphone. Esse composto foi descoberto por acaso e atualmente é patenteado pela DuPont.

O kevlar é um polímero que foi descoberto por acaso por Stephanie Kwolek, em 1965, lançado posteriormente em 1962 pela empresa Dupont. Com relação à aplicação nos aviões, o kevlar é usado para forrar e proteger o compartimento do motor. Desse modo, se porventura a turbina vier a explodir, o impacto e o inconveniente será atenuado. Já como coletes a prova de bala para o exército americano, sua baixa densidade é uma característica ímpar para dita aplicação.

Vamos Praticar

Os compósitos, sem dúvida, revolucionaram a área de materiais, fornecendo soluções diversas para a engenharia. Acerca desses conceitos, analise a alternativa correta:

- a) Compósitos são materiais monolíticos, complexos, utilizados em diversos âmbitos da engenharia.
- Ob) Compósitos naturais são aqueles exclusivamente fabricados pelo homem em diferentes indústrias.
- **c)** O princípio da ação combinada explica que as melhores combinações de propriedades são criadas por uma combinação judiciosa de dois ou mais materiais.
- d) PCM, CMC e MMC são, respectivamente, matriz polimérica, metálica e cerâmica, classificações úteis para o reconhecimento do tipo de compósito.
- •) Os materiais compósitos podem ser monolíticos e multifásicos, a depender da aplicação específica requisitada.

Vamos Praticar

Os compósitos, sem dúvida, revolucionaram a área de materiais, fornecendo soluções diversas para a engenharia a partir do princípio da ação combinada, que promove a melhora das propriedades de dois ou mais materiais conjugados. Acerca desses conceitos, analise a alternativa correta:

- a) Os nanocompósitos são compósitos reforçados com partículas grandes, uma das categorias possíveis para ditos materiais.
- b) Os nanocompósitos, quando comparados com os compósitos, melhoram as propriedades térmicas, mas não há diferenças com relação às propriedades mecânicas.

- c) Nanocompósitos, quando aplicados em veículos, podem reduzir o custo de consumo de combustível, uma vez que estes aumentam o peso do automóvel.
- d) As partículas com diâmetros entre 10 nm e 100 nm dispersas na matriz são barreiras para a passagem das discordâncias (melhorando as propriedades mecânicas).
- e) Os nanocompósitos possuem uma matriz de 10 nm a 100 nm, o que possibilita uma resistência mecânica apreciável e muito útil no âmbito industrial.

Vamos Praticar

Os compósitos estão em toda parte: na raquete de tênis, no kit para esquiar, na construção civil, nos aviões, nos robôs, no carro, entre outras aplicações. O princípio da ação combinada propicia benefícios expressivos para esses materiais. No tocante às aplicações dos materiais compósitos, analise as seguintes alternativas e, a seguir, assinale a correta:

- a) O concreto é uma mistura de brita, areia e cimento que é muito utilizada por ser um compósito do tipo reforçado com fibra.
- **b)** O Kevlar é um compósito reforçado por fibra de aramida, utilizado expressivamente pelo exército dos Estados Unidos.
- c) O PCM reforçado com fibra de vidro tem uma vantagem de ser aplicado em motores de combustão, bem como em fornos industriais.
- d) O Kevlar é um nanocompósito com aplicações na indústria naval, sobretudo para o casco de embarcações.
- e) Um compósito do tipo PCM, com reforço de fibra de vidro, é superior a um PCM com reforço de fibra de carbono, principalmente no tocante à resistência à água.

indicações Material Complementar



LIVRO

Nome do livro: Materiais de Engenharia

Autores: PADILHA, Angelo Fernando.

ISBN-10: 8528904423

ISBN-13: 978-8528904420

Comentário: O livro aborda didaticamente os assuntos a respeito dos principais materiais utilizados na engenharia, dando ênfase, sempre que possível, aos aspectos da microestrutura e as suas relações com as propriedades dos materiais.

WEB

Nome: Telecurso 2000 - O plástico

Ano: 2000

Comentário: O vídeo aborda o histórico do plástico, a estrutura química, além das características de fabricação e as suas respectivas aplicações. Para saber mais sobre o filme, acesse o link disponível em:

ACESSAR

WEB

Nome: Telecurso 2000 - Materiais Cerâmicos

Ano: 2000

Comentário: O vídeo aborda conceitos relevantes sobre os materiais cerâmicos, com ênfase nas suas propriedades mecânicas. Neste vídeo você aprenderá um pouco mais sobre o porquê de os materiais cerâmicos serem tão utilizados na construção civil.

Para saber mais sobre o filme, acesse o link disponível em:

ACESSAR

conclusão Conclusão

Por fim, nesta unidade logramos aprender um pouco da trajetória histórica dos materiais cerâmicos, poliméricos e compósitos, bem como as relações entre as suas microestruturas e as propriedades mecânicas. Este binômio microestrutura-propriedades está diretamente vinculado ao tipo de aplicação a que será designado o material em análise. Inicialmente, com relação aos materiais cerâmicos, vimos que estes são compostos formados entre elementos metálicos e não metálicos, sendo na maioria das vezes óxidos, nitretos e carbetos, a exemplo dos tijolos, porcelanas e vidros. Com relação aos materiais poliméricos, estes são macromoléculas formadas pela união de meros, podendo ser homopolímeros (um único mero) ou copolímero (mais de um). Os plásticos, filmes, elastômeros e adesivos são exemplos de classes de polímeros (podendo ser termoplásticos ou termorrígidos). Finalmente, os materiais compósitos são formados por dois ou mais materiais individuais (multifásico), tendo uma fase dispersa e outra matriz. O concreto, a fibra de aramida Kevlar, a fibra de vidro e de carbono com matriz polimérica são exemplos de materiais compósitos.

referências Referências Bibliográficas

BETTELHEIM, F.; BROWN, W. H.; CAMPBELL, M. K.; FARREL, S. O. Introdução à química geral. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

CALLISTER J. R.; WILLIAM, D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 7 Edição. Rio de Janeiro: LTC editora, 2008.

DA COSTA, H. M. *et al.* Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. L. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.

OLIVEIRA, M.; GOMES, F. Polímeros: O que são, suas aplicações e as áreas de formações técnicas e acadêmicas. VII Semana de polímeros. **Anais**... UFRJ, Rio de Janeiro. 2013. Disponível em: http://www.ima.ufrj.br/wp-content/uploads/2013/11/30-10.15-Pol%C3%ADmeros-o-que-s%C3%A3o.pdf. Acesso em: 04 jan. 2020.

PEIXOTO, L. S. **Preparação de compósitos e nanocompósitos poliméricos in situ**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). 2012. 234f. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/teses-de-doutorado/2012/98-preparacao-de-compositos-e-nacocompositos-polimericos-in-situ/file. Acesso em: 27 jan. 2020.

RODRIGUES, D. S. et al. Uso de Materiais Cerâmicos para Blindagem e Selagem Térmica de Motores Foguete a Propelente Sólido. VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM. **Anais**... São Luís. 2012. Disponível em http://www.topus.eesc.usp.br/wp-content/uploads/2016/06/uso-de-materiais.pdf. Acesso em: 05 jan. 2020.