

KLS

**Química e Ciência
dos Materiais**

Química e Ciência dos Materiais

Roberta Lopes Drekenner
Éder Cícero Adão Simêncio

© 2019 por Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer outro meio, eletrônico ou mecânico, incluindo fotocópia, gravação ou qualquer outro tipo de sistema de armazenamento e transmissão de informação, sem prévia autorização, por escrito, da Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Presidente

Rodrigo Galindo

Vice-Presidente Acadêmico de Graduação e de Educação Básica

Mário Ghio Júnior

Conselho Acadêmico

Ana Lucia Jankovic Barduchi

Danielly Nunes Andrade Noé

Grasiele Aparecida Lourenço

Isabel Cristina Chagas Barbin

Thatiane Cristina dos Santos de Carvalho Ribeiro

Revisão Técnica

Bárbara Nardi Melo

Éder Cícero Adão Simêncio

Roberta Lopes Drekenner

Editorial

Elmir Carvalho da Silva (Coordenador)

Renata Jéssica Galdino (Coordenadora)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Drekenner, Roberta Lopes

D771q Química e ciência dos materiais / Roberta Lopes

Drekenner, Éder Cícero Adão Simêncio. – Londrina : Editora e

Distribuidora Educacional S.A., 2019.

208 p.

ISBN 978-85-522-1436-6

1. Química geral. 2. Ciência dos materiais.
3. Propriedades dos materiais. I. Drekenner, Roberta Lopes.
II. Simêncio, Éder Cícero Adão. III. Título.

CDD 540

Thamiris Mantovani CRB-8/9491

2019

Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Avenida Paris, 675 – Parque Residencial João Piza

CEP: 86041-100 — Londrina — PR

e-mail: editora.educacional@kroton.com.br

Homepage: <http://www.kroton.com.br/>

Sumário

Unidade 1	
Átomos, moléculas e íons.....	7
Seção 1.1	
O átomo e a tabela periódica	9
Seção 1.2	
Ligação química e estrutura molecular	26
Seção 1.3	
Moléculas e íons.....	42
Unidade 2	
Estudo de reações químicas e estados da matéria.....	57
Seção 2.1	
Equações químicas	59
Seção 2.2	
Reações em solução aquosa.....	74
Seção 2.3	
Estados da matéria: gases, líquidos e sólidos	92
Unidade 3	
Estruturas cristalinas.....	111
Seção 3.1	
Estruturas cristalinas e sistemas cristalinos	112
Seção 3.2	
Imperfeições cristalinas	128
Seção 3.3	
Difusão.....	140
Unidade 4	
Propriedades, processamento e desempenho dos materiais.....	151
Seção 4.1	
Propriedades, processamento e desempenho dos materiais metálicos	153
Seção 4.2	
Propriedades, processamento e desempenho dos materiais cerâmicos	171
Seção 4.3	
Propriedades, processamento e desempenho dos materiais poliméricos e compósitos.....	187

Palavras do autor

S seja bem-vindo à disciplina de Química e Ciência dos Materiais. Aqui você aprenderá as bases da química e da ciência dos materiais. Você já se deu conta que, ao seu redor, estão ocorrendo várias reações e processos químicos? Quer um exemplo? Para qualquer lado que você olhar, irá notar alguma reação ou processo químico ocorrendo; seu próprio corpo é composto de inúmeros reatores químicos: as células. Você também compreenderá as importantes relações entre as estruturas químicas, os processamentos, as propriedades e o desempenho de um material. Mas onde identificamos isso em nosso cotidiano? Um exemplo são os tipos de materiais que podem ir ao micro-ondas, pois dependendo do material podemos ter uma explosão. Portanto, é muito importante para sua formação acadêmica conseguir associar determinados eventos de seu cotidiano aos conceitos que serão apresentados ao longo da disciplina. A química esteve presente em toda a história da humanidade. No início, a química não era vista como ciência, mas como algo utilitarista, isto é, desenvolvia o conhecimento para resolver problemas sociais. Foi assim com o desenvolvimento dos primeiros materiais de argila obtidos pelo homem após descobrir o fogo, com o surgimento de tintas primitivas e de produtos de cerâmica no final do período Neolítico e com todo o avanço dos egípcios antigos, que desenvolveram os perfumes, alguns remédios, papiros e diversas tintas, entre outras coisas. Hoje, a química é uma ciência e seus avanços e descobertas permitiram muitas melhorias no dia a dia, estando intrinsecamente relacionados com a melhora da qualidade de vida.

Quando chegarmos ao final da disciplina, você será capaz de conhecer e compreender os conceitos básicos sobre átomos, moléculas e íons, assim como sua importância dentro do estudo da química. Aplicando este conhecimento você irá avançar no sentido de compreender os principais conceitos de reações químicas e os estados da matéria, assim como os diferentes arranjos atômicos e as imperfeições presentes em sólidos, além de entender os mecanismos de difusão atômica. Após estudar ciência dos materiais, você será capaz ainda de analisar e compreender as propriedades dos materiais para seleção, de modo a atender às características de desempenho e processamento.

Na primeira unidade desta disciplina você irá estudar os átomos, como eles se conectam para formar as moléculas, ou ainda como os íons se formam. Na segunda unidade da disciplina, você irá aplicar os conhecimentos adquiridos estudando equações químicas e reações em solução aquosa, finalizando a unidade com o estudo dos diferentes estados da matéria. Na terceira unidade você compreenderá as principais estruturas cristalinas dos diferentes tipos de materiais e seus sistemas cristalinos, assim como os tipos de imperfeições ou defeitos estruturais que são importantes na difusão no estado sólido. Por fim, na quarta unidade da disciplina você estudará as principais propriedades dos materiais e como o tipo de processamento influencia diretamente na obtenção dessas características.

Vamos começar nossa jornada pela química e pela matéria!

Unidade 1

Átomos, moléculas e íons

Convite ao estudo

Toda a matéria é constituída de pequenas partes, o átomo; e a química estuda os átomos para então compreender como eles se conectam para formar diferentes compostos, que apresentam diferentes propriedades. Por exemplo, o sal se dissolve em água e permite que ocorra a condução de uma corrente elétrica; já a glicose, embora se dissolva, não permite a condução mencionada. O que estas duas moléculas têm de diferente? Os átomos que a formam! Por isso um comportamento tão distinto.

Após estudar esta unidade de ensino você será capaz de conhecer e compreender os conceitos básicos sobre átomos, moléculas e íons, assim como sua importância dentro do estudo da química. Isso lhe permitirá saber aplicar os conceitos de átomos, moléculas e íons em situações profissionais.

Imagine que você é um trainee em uma empresa que fabrica células fotovoltaicas. Sua atribuição é acompanhar o processo de construção de células fotovoltaicas, desde a preparação das placas até a montagem final e manutenção. Em suas primeiras semanas, um lote de células fotovoltaicas apresentou problema e foi devolvido. Seu gestor pediu que você investigasse qual o problema, verificando se as células tinham como serem reaproveitadas. As células fotovoltaicas são constituídas de materiais com características de semicondutores, como os que são utilizados em componentes eletrônicos. Os principais semicondutores produzidos pela sua empresa são silício (Si) com fósforo (P) e silício com boro (B). Você quer mostrar um bom desempenho ao seu gestor, sendo assim, nada melhor que entender a química envolvida neste processo. Nele, seu objetivo final é que as células estejam funcionando, com o menor custo de manutenção possível. Mas o que define o comportamento de um átomo? Como pode o comportamento desses átomos afetar o funcionamento da célula? Qual o processo que ocorre para que a célula funcione?

Para responder esta e outras perguntas, você deverá estudar sobre o átomo e a tabela periódica, os conceitos de ligação química e estrutura molecular e ainda as moléculas e íons.

Bons estudos!

O átomo e a tabela periódica

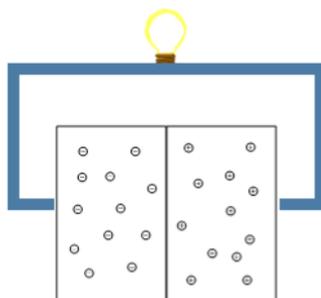
Diálogo aberto

Quando olhamos uma tabela periódica dos elementos químicos já nos acostumamos com seu formato e também já pensamos em átomos e suas subpartículas elétron, próton e nêutron. Mas você já parou para pensar que nem sempre foi assim? Na maior parte da nossa história, não se tinha nenhuma evidência do átomo, ou nem se quer se pensava sobre ele. Todo este conhecimento foi construído em pequenos passos, ou melhor, experimentos. A análise dos dados conhecidos permitiu que se chegasse em uma organização dos elementos, e ela é totalmente lógica. Além disso, a análise da tabela periódica nos fornece inúmeras informações.

Você é trainee em uma fábrica de células fotovoltaicas, que além da montagem, também fabrica semicondutores do tipo silício-fósforo e silício-boro. Logo no início do seu treinamento, um lote de células apresentou problemas e seu gestor pediu que você avaliasse a situação. Para entender qual é o problema do lote, você precisa compreender os princípios básicos do funcionamento geral destas células. Um exemplo de células fotovoltaicas produzidas na empresa em que você trabalha são as compostas por diodos, que consistem em duas placas, uma contendo elétrons livres e outra com espaço para receber elétrons, colocadas em contato (Figura 1.1). Porém, é preciso uma etapa extra para gerar a corrente elétrica, a luz solar. Como transformamos energia solar em corrente elétrica? Entendendo a estrutura atômica, você será capaz de entender a primeira parte desse processo. Seu segundo passo é estudar os elementos presentes nas células, fazendo sua distribuição eletrônica. Lembre-se de que dois dos principais produtos são os semicondutores Si-P e Si-B. Você se perguntou por que o silício precisa ser dopado? O silício é um material classificado como semicondutor, por isso a passagem de elétrons por ele é facilitada com sistemas, como o explicado para a célula fotovoltaica. Para construir o material semicondutor, é necessário conhecer as propriedades dos átomos envolvidos no processo.

Em sua resolução considere que os valores de afinidade eletrônica são de -27 kJ/mol, -72 kJ/mol e -134kJ/mol, respectivamente, para boro, fósforo e silício. Com

Figura 1.1 | Esquema geral de funcionamento de uma célula fotovoltaica



Fonte: elaborada pela autora.

relação à energia de ionização, temos para o boro 801 kJ/mol, para o silício 786 kJ/mol e para o fósforo 1012 kJ/mol.

Para atender a este desafio, você irá estudar a evolução dos modelos atômicos até a mecânica quântica, realizando a distribuição eletrônica dos elétrons em camadas, subcamadas e orbitais, e entender o número atômico e a massa atômica. Será útil também que você aprenda sobre a tabela periódica e as propriedades periódicas dos elementos (raio atômico e iônico, afinidade eletrônica e energia de ionização). Ao final, você deverá usar a tabela periódica como referência, lembrando-se de que não é necessário decorar átomos e valores, é muito mais útil que você a entenda.

Não pode faltar

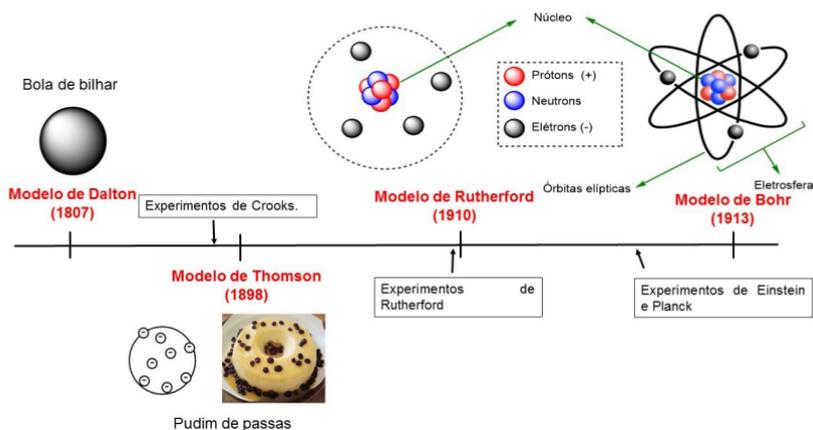
As primeiras considerações científicas sobre a constituição da matéria foram feitas por **Robert Boyle**, em 1661, com a primeira definição de elemento químico como um corpo não misturado ou simples, que não pode ser feito de outro corpo, e também que a matéria era composta por várias combinações de diferentes elementos (KOTZ et al., 2016). Embora tenha sido **Demócrito** (460-370 a.C.) o primeiro a teorizar que a matéria podia ser dividida infinitas vezes até chegar em partes indivisíveis, nomeadas de átomos, esta pergunta foi respondida apenas em 1807 pelo cientista inglês **John Dalton**, ao realizar experimentos medindo a massa de diversos compostos, observando que a quantidade dos elementos permanecia sempre a mesma. Para a água, ele observou que sempre eram encontrados 8 gramas (g) de oxigênio para 1 g de hidrogênio. Com estes resultados, Dalton propôs um modelo para composição da matéria, que seria formada de minúsculas partículas indivisíveis, sendo os átomos de cada elemento iguais. Para diferentes elementos, os átomos teriam massas distintas e a combinação química ocorreria quando os átomos formassem uma união firme, sendo que nestas reações os átomos não seriam criados e nem destruídos. O modelo atômico de Dalton ficou conhecido como bola de bilhar, por considerar o átomo uma bola maciça.

A descoberta de partículas com carga elétrica no átomo gerou um outro modelo para o átomo, conhecido por pudim de passas, ou modelo de **Thomson** (1898). Com o passar dos anos, os estudos da radiação e suas partículas α (alfa), β (beta) e γ (gama) por **Henri Becquerel** (1896) e **Marie e Pierre Currie** (1898), permitiram que novos experimentos fossem realizados, levando a novas dúvidas sobre como era o átomo. **Ernest Rutherford** (1910) propôs um novo modelo, em que o átomo era composto por um núcleo contendo partículas positivas, rodeado por elétrons, que são espécies negativas. Se você considerar a interação eletrostática das cargas, para este modelo surgem duas perguntas: 1. como espécies carregadas positivamente não se repeliam no núcleo? 2. Por que os elétrons não eram atraídos

pelos prótons? Em resposta a primeira pergunta, foi proposto que existiam outras espécies subatômicas que ficavam no núcleo, desta vez sem carga: os nêutrons. Esse fato confirmado em 1932 com a determinação de sua massa por James Chadwick.

Já a segunda pergunta era um pouco mais difícil e fez com que **Niels Bohr** e **Arnold Sommerfeld** propusessem que os elétrons estavam em movimento, percorrendo órbitas elípticas (1913). Bohr, utilizando alguns conceitos desenvolvidos por Planck e Einstein em diversos experimentos, propôs que apenas algumas trajetórias eram possíveis para o elétron, que são o que você conhece por camadas eletrônicas, que compõem a eletrosfera. Você pode visualizar a evolução dos modelos atômicos na Figura 1.2.

Figura 1.2 | Evolução dos modelos atômicos



Fonte: elaborada e adaptada pela autora.

	<p>No modelo de Bohr, os elétrons não emitem energia ao percorrer sua trajetória, apenas para passar de uma camada interna para uma mais externa é que ocorre a absorção de energia. A quantidade de energia liberada, dependia do elemento que estava sendo avaliado e da camada em que o elétron se encontrava, entretanto, era sempre múltiplo de uma quantia fixa, o chamado quantum.</p>
---	---



Refleta

A energia que é liberada varia de elemento para elemento. Você já pensou em como esta energia pode ser liberada? A radiação eletromagnética, por exemplo, é uma maneira, calor é outra. Dependendo

da quantidade de energia, você pode observar diferentes cores, já que diferentes comprimentos de onda possuem diferentes energias. Você pode relacionar isso com os fogos de artifício?

Embora o modelo de Bohr seja uma maneira bastante visual de imaginarmos um átomo, a eletrosfera não é exatamente tão organizada como na Figura 1.2. Não há uma trajetória completamente definida para o elétron, apenas uma região em que ele pode estar com maior probabilidade, que chamamos de orbital atômico quando ultrapassa 90% de chance. Estes orbitais se organizam em camadas, de acordo com o seu nível de energia. Você precisa agora parar de pensar no elétron como uma partícula e começar a imaginá-lo com um comportamento dual partícula-onda. **Erwin Schrödinger** (1926) descreveu o modelo ondulatório para o elétron do hidrogênio utilizando uma função matemática (função de onda), dando origem ao modelo atômico quântico, extrapolado para os demais átomos, lembrando de que tudo isso é de maneira teórica! Como resultado da equação de Schrödinger, foram obtidos 3 números quânticos (Quadro 1.1), que você pode pensar como um endereço para o átomo. O quarto número quântico é definido pelo giro de rotação do elétron.

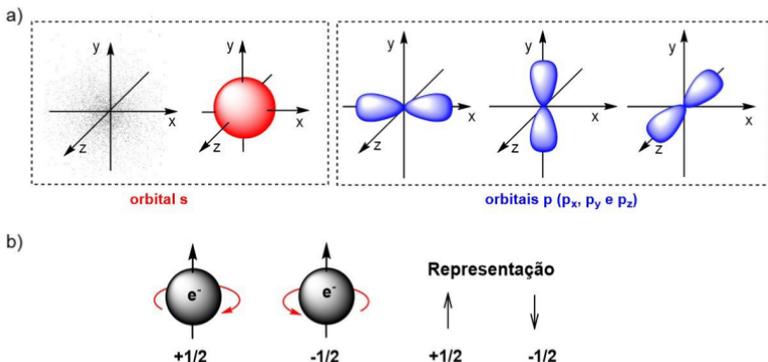
Quadro 1.1 | Números quânticos

Número quântico	Características
principal (n)	Se refere à camada em que um átomo se encontra, sendo representada por números inteiros (1, 2, 3...). Comumente as camadas são também nomeadas com letras, sendo K ($n=1$), L ($n=2$), ..., Q ($n=7$). A camada mais externa é chamada camada de valência.
momento angular (ℓ)	São as subcamadas, ou orbitais, sendo que $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Além de números, as subcamadas foram nomeadas com letras: s ($\ell = 0$), p ($\ell = 1$), d ($\ell = 2$) e f ($\ell = 3$). O número de orbitais deve ser sempre $n-1$ (ou seja, $n=2$ temos os orbitais 0 e 1, correspondentes a s e p, respectivamente).
magnético (m_ℓ)	Ele se refere à orientação do orbital no espaço, podendo assumir valores de $-\ell$ a $+\ell$. Para o orbital s ($\ell = 0$) temos $m_\ell = 0$; p ($\ell = 1$), $m_\ell = -1, 0, +1$; d ($\ell = 2$), $m_\ell = -2, -1, 0, +1, +2$; e para f ($\ell = 3$), $m_\ell = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$. Como exemplo, o orbital p apresenta 3 orientações: x, y e z (em um gráfico de coordenadas).
spin (m_s)	Diz respeito ao movimento do elétron ao longo do seu eixo. Apenas dois valores são possíveis, $+1/2$ e $-1/2$, uma vez que o elétron pode girar apenas no sentido horário e anti-horário.

Fonte: elaborada pela autora.

Na Figura 1.3 você pode observar dois exemplos de formatos de orbitais mais simples (s e p), assim como a representação deste movimento, sendo que este giro faz com que o elétron se comporte como um pequeno ímã.

Figura 1.3 | a) Orbitais atômicos s e p ; b) Número quântico de spin (m_s), giro do elétron em seu eixo

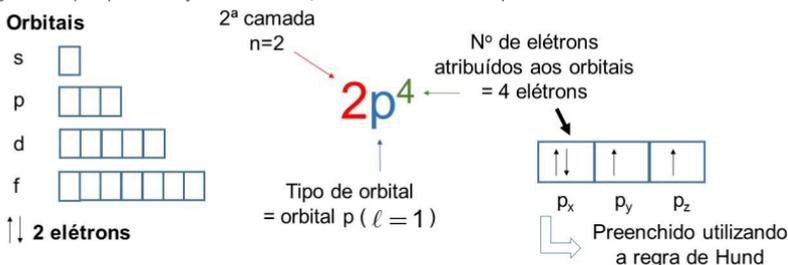


Fonte: elaborada pela autora.

Segundo o **princípio da exclusão de Pauling**, dois elétrons não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos, ou seja, temos dois elétrons com $n=3$ (os dois na camada 3), $\ell=1$ (os dois no orbital p), $m_\ell=0$ (os dois com a mesma orientação espacial ou x , ou y , ou z), porém cada um gira em um sentido ($m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$). Em outras palavras, você pode dizer que o princípio da exclusão de Pauling fala que apenas dois elétrons podem ocupar 1 orbital.

Cada vez que formos dar a posição aproximada de um elétron não temos que escrever todos os números quânticos, nem desenhar os orbitais. Utilizamos a representação de orbitais por caixas, de elétrons por setas e usamos a nomenclatura descrita na Figura 1.4 para indicarmos os números quânticos.

Figura 1.4 | Representação de orbitais, elétrons e números quânticos



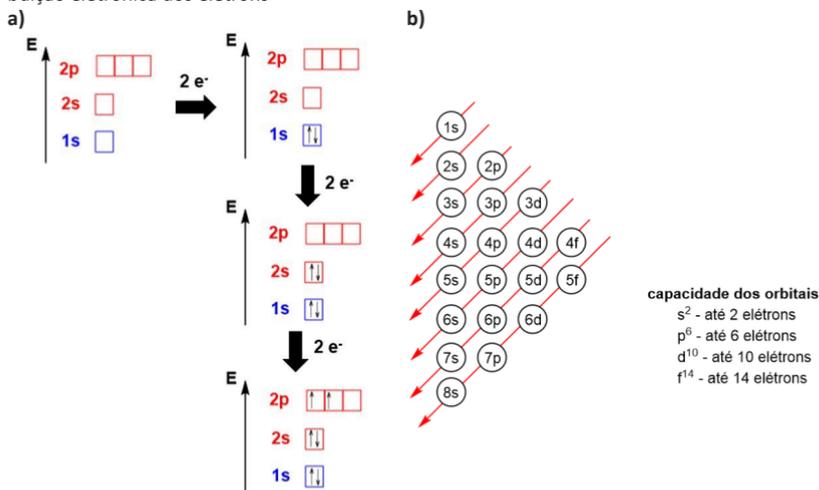
Fonte: elaborado pela autora.

Então, como vimos na Figura 1.3, a descrição $2p^4$ significa que temos quatro elétrons em orbitais p na camada 2. Você já pensou sobre a energia dos orbitais atômicos? Já falamos que as camadas mais internas têm menor energia, sobre os orbitais; devido ao seu tamanho e presença de planos

nodais, cada tipo possui diferente energia, sendo $s < p < d < f$. Os orbitais de um mesmo tipo (como os três orbitais p : p_x, p_y e p_z) são chamados de degenerados. O preenchimento de orbitais degenerados ocorre seguindo a regra de Hund que diz que devemos colocar um elétron em cada orbital e depois voltar ao primeiro e seguir preenchendo, como feito na Figura 1.4 para os quatro elétrons em orbitais p .

Como você distribuiria os elétrons ao longo das camadas e subcamadas? Este processo é chamado de **distribuição eletrônica**, sendo que devemos seguir o **princípio da construção** (*aufbau*), colocando os primeiros elétrons na camada menos energética. A primeira camada possui $n=1$, apenas 1 orbital s (pois $\ell = n-1$), com dois elétrons (lembre-se do princípio da exclusão de Pauling). Na camada $n=2$, há 1 orbital s e 3 orbitais p , sendo o orbital s menos energético que os orbitais p , sendo preenchidos primeiro. O preenchimento dos orbitais p deve seguir a regra de Hund. Isto significa que um átomo com seis elétrons tem $1s^2$ (dois elétrons no orbital s da primeira camada), $2s^2$ (dois elétrons no orbital s da segunda camada), $2p^2$ (dois elétrons no orbital p da segunda camada, um em p_x e outro em p_y), processo representado na Figura 1.5a. As energias das diferentes camadas e orbitais foram calculadas experimentalmente e para você definir qual orbital é preenchido primeiro, deve utilizar um diagrama de ordem de preenchimento das subcamadas (Figura 1.5b). Neste diagrama, as camadas e subcamadas são preenchidas seguindo as setas vermelhas, iniciando por $1s$, depois $2s$, depois, $2p$, $3s$, seguido de $3p$, $4s$, etc.

Figura 1.5 | a) Distribuição eletrônica para um átomo com seis elétrons; b) Diagrama de distribuição eletrônica dos elétrons



Fonte: a) elaborada pela autora; b) adaptado de Kotz et al. (2016, p. 312).



Exemplificando

O argônio apresenta número atômico 18 ($_{18}\text{Ar}$), o que significa 18 prótons, sendo este número igual ao de elétrons. Então pelo diagrama da Figura 1.5b teremos $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Já o potássio ($_{19}\text{K}$) tem como distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Note que o potássio tem a configuração do argônio, mais um orbital, podendo ser representado como $[\text{Ar}] 4s^1$. Isso é possível de ser feito com todos os elementos, usando o gás nobre anterior.

Continuando seu estudo do átomo, você deve aprender que o número de prótons que um átomo possui é chamado de número atômico, enquanto a massa de um átomo é chamada massa atômica (Figura 1.6). A massa atômica é relativa, ou seja, determinada por convenção, foi atribuído uma massa relativa igual a 1 aos prótons e aos nêutrons (massa real do próton é $1,672622 \times 10^{-24}$ g, do nêutron é $1,674927 \times 10^{-24}$ g, do elétron é desprezível – $9,109383 \times 10^{-28}$ g). Com isso, o carbono passa a ter massa igual a 12, com seis prótons e seis nêutrons. Medidas experimentais determinaram que o oxigênio é 1,33 vezes mais pesado que o carbono, de fato, com oito prótons e oito nêutrons, e a massa do oxigênio é igual a 18. A unidade de medida de massa atômica é o u (u.m.a), sendo que 1 u corresponde a 1/12 da massa do carbono – em muitas fontes você irá encontrar esta grandeza como adimensional.

Figura 1.6 | Representação dos átomos contendo seus números atômicos e massas atômicas

<p>Ouro 79 Ag 196,966</p>	<p>→ Número Atômico (Z): número de prótons</p> <p>→ Peso Atômico → Massa Atômica (A)</p>	<p>A 196,966 Z X 79 Ag</p>
--	--	--

Fonte: elaborada pela autora.

Uma espécie que possui o mesmo número de prótons que outra, porém, massas atômicas distintas, é chamada de isótopo, sendo exemplos de **isótopos** os três diferentes átomos de hidrogênios, que pesam massa 1,00794 u, encontrados na natureza: o deutério (D, ^2_1H), o trítio (T, ^3_1H) e o hidrogênio (H, ^1_1H). A porcentagem isotópica de cada elemento consiste em sua abundância na natureza, para o H 99,985%, D 0,015%, T 0% (não existe na natureza, apenas é gerado em laboratório). Quando temos um elemento com diferentes isótopos, sua massa atômica é calculada por:

$$\text{Massa atômica} = \left(\frac{\% \text{ isótopo A}}{100} \right) \times \text{massa isótopo A} + \left(\frac{\% \text{ isótopo B}}{100} \right) \times \text{massa isótopo B} + \dots$$



Saiba mais

Agora que você aprendeu sobre o átomo, suas subpartículas e sua massa atômica, você pode acessar o simulador Phet para aplicar seus conhecimentos sobre átomo, e também para aplicar conceitos de isótopos e massa atômica.

Conhecimentos sobre o átomo:

PHET. **Monte um átomo.** [s.d.].

Conceitos de isótopos e massa atômica:

PHET. **Isótopos e massa atômica.** [s.d.].

Você já estudou um pouco sobre a tabela periódica durante seu ensino médio. Alguma vez já parou para pensar por que os elementos estão organizados daquela maneira? A primeira organização de elementos químicos data de **1817** e, após muitas outras tentativas de organização de acordo com suas características, somente em **1969** e **1970** os cientistas **Dmitri Mendeleev** e **Julius Lothar Meyer** publicaram independentemente uma tabela considerada efetiva, utilizando a massa atômica como critério de organização (Kotz et al., 2016). Na proposta atual, Mendeleev organizou os elementos pelos seus números atômicos, pois com a descoberta da radioatividade e dos isótopos, descobriu-se que átomos de elementos diferentes poderiam possuir a mesma massa. Com o modelo quântico do átomo, outras características passaram a ser consideradas, como a distribuição eletrônica, passando as linhas da tabela periódica a conterem determinado número de átomos até que suas propriedades químicas e físicas começassem a se repetir.



Atualmente, a tabela periódica é dividida em grupos de elementos que apresentam características em comum, como os gases nobres, que são espécies não reativas (8 elétrons na camada de valência). A tabela periódica tem duas linhas fora da tabela, estes elementos são chamados elementos de transição interna. Você pode ver no QR Code. Observe que na tabela periódica as colunas são chamadas de grupos e denominadas por números, e as linhas são chamadas períodos, sendo que ao longo deles ocorre o aumento do número atômico. A localização do elemento químico nos dá várias informações sobre a sua distribuição eletrônica.



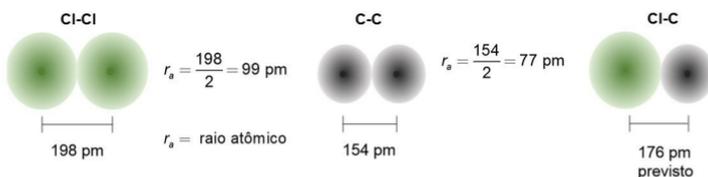
Assimile

O período nos dá uma informação importante a respeito da distribuição eletrônica. Elementos no primeiro período como o hidrogênio (H) e hélio (He) utilizam apenas a primeira camada $n=1$. Elementos do segundo período utilizam duas camadas $n=2$, etc. Os elementos do grupo principal nos dizem se o átomo possui 1, 2, ..., 8 elétrons na camada de valência. Por exemplo, o carbono (C) está no segundo período, portanto, tem $n=2$ (duas camadas) e no grupo 4, portanto, 4 elétrons na camada de valência. Lembre-se de que a distribuição eletrônica do carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$.

Você pode obter algumas informações sobre os elementos olhando para a tabela periódica. Existem algumas propriedades que se repetem de tempos em tempos, estas são as propriedades atômicas que possuem tendências periódicas. São elas: tamanho atômico, tamanho iônico, energia de ionização e afinidade eletrônica. Antes de começarmos a falar destas propriedades, cabe ressaltar que os valores de propriedades atômicas podem variar entre os livros didáticos, pois dependem do artigo científico original, que depende de fatores como a técnica aplicada e a precisão do equipamento. Nesta seção, usaremos os valores apresentados por Kotz et al. (2016).

1) Tamanho atômico: você consegue dizer qual é a fronteira de um átomo? Então, como poderíamos saber qual seu tamanho? Pela definição de orbitais não podemos traçar uma linha e dizer que o átomo chega até determinado ponto, nem matematicamente e nem com observações diretas. Porém, podemos utilizar medidas indiretas para conseguirmos estas informações, como analisar moléculas compostas pelos mesmos átomos. Neste caso, a definição de raio atômico (r_a) é dada como metade da distância entre os centros de dois átomos. Realizando experimentos com o gás cloro (Cl_2) e com o grafite (C), temos os valores de raio atômico dos dois elementos, como na Figura 1.7. Com estes dados, podemos prever o tamanho da ligação C-Cl, entretanto, temos que levar em conta que outros átomos próximos podem afetar este tamanho de ligação.

Figura 1.7 | Exemplo de determinação de raios atômicos

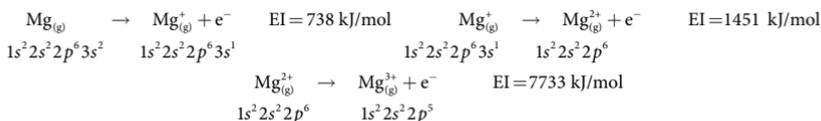


Fonte: adaptada de Kotz et al. (2016, p. 323).

Analisando os diferentes raios atômicos, foi observado que à medida que o valor de n aumenta, aumenta também o r_a . Ou seja, o raio atômico aumenta no mesmo sentido de aumento de período ao longo de um grupo. Você deve pensar que quanto maior o n , maior o número de camadas, é natural esta tendência em aumentar o tamanho do átomo de cima para baixo na tabela periódica. Outra observação foi que o tamanho do átomo diminui conforme adicionamos um próton (quando aumenta Z). Podemos simplificar esta observação racionalizando que à medida que ocorre o aumento em um próton, a atração com a eletrosfera é maior, o núcleo passa a atrair os elétrons mais fortemente. Desta maneira, o raio atômico diminui à proporção que aumenta o número atômico em um mesmo período.

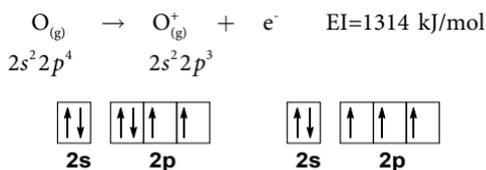
2) Tamanho iônico: um íon é um elemento que perdeu ou ganhou elétrons, sendo chamado de ânion ao ganhar elétrons (lembre-se de que os elétrons têm carga negativa) e de **cátion** ao perder elétrons. Se ele perdeu um elétron, a distribuição eletrônica corresponde à distribuição observada para o elemento menos um elétron, como para o sódio (Na , $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) e para o cátion sódio (Na^+ , $1s^2 2s^2 2p^6$). Já se ele ganhou um elétron, corresponde à distribuição do elemento com um elétron adicional, como para o cloro (Cl , $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$), já para o ânion cloreto (Cl^- , $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$). Note que um cátion será sempre menor que o elemento de origem, enquanto um ânion será sempre maior. O raio iônico (r_i) também é uma propriedade periódica em que o tamanho do íon aumenta ao longo do período. Agora se compararmos íons O^{2-} , F^- , Na^+ e Mg^{2+} que possuem o mesmo número de elétrons (chamados isoeletrônicos), veremos que embora todos tenham 10 elétrons, eles apresentam diferentes raios atômicos (O^{2-} 8 prótons e $r_i = 140$ pm, F^- 9 prótons e $r_i = 133$ pm, Na^+ 10 prótons e $r_i = 98$ pm e Mg^{2+} 12 prótons $r_i = 79$ pm). Podemos explicar os valores tão diferentes de raio atômico pelo número de prótons: quanto maior, maior a atração núcleo-eletrosfera, portanto, menor o tamanho do íon.

3) Energia de ionização (EI): estando um átomo em fase gasosa, a EI é a energia necessária para a remoção de um elétron da camada de valência, levando à formação de **cátions**. Como é necessário fornecer energia para que ocorra a abstração do elétron, este valor é positivo (energias positivas são fornecidas ao sistema e energias negativas liberadas pelo sistema, no caso sistema é a reação). Removendo gradativamente, em fase gasosa, 1, 2 e 3 elétrons do átomo de magnésio, temos:



Isso significa que é necessário fornecer ao sistema 738 kJ/mol para remover o primeiro elétron do Mg, 1451 kJ/mol para remover o segundo elétron (quase o dobro da primeira EI) e 7733 kJ/mol na terceira (mais de cinco vezes a segunda EI). Se você olhar a distribuição eletrônica do magnésio metálico, do cátion que perdeu um elétron e do cátion que perdeu dois elétrons, verá que a primeira e a segunda perda ocorreram com elétrons da 3ª camada, enquanto o terceiro elétron é retirado de uma camada mais próxima ao núcleo. Elétrons de camadas mais internas são mais difíceis de serem removidos, devido a sua proximidade com o núcleo.

Quanto maior for o raio atômico, menor será esta energia, já que os elétrons da camada de valência estão mais afastados do núcleo. Com isso, podemos dizer que para elementos do grupo principal, a energia de ionização diminui com o aumento do período e aumenta com o aumento do número atômico. Uma exceção é o valor da energia de ionização do átomo de oxigênio que é menor que a do nitrogênio, voltando a aumentar no flúor. Você entenderá este resultado se utilizar diagrama de caixas para representar orbitais.



Quando o átomo de oxigênio está com seis elétrons na camada de valência, temos um orbital *p* com dois elétrons, isso causa uma certa repulsão. Ao perder um elétron, cada orbital tem apenas um elétron, diminuindo esta repulsão. Com isso, a abstração do primeiro elétron não é tão difícil como no nitrogênio (N, EI = 1402 kJ/mol) e no flúor (F, EI = 1681 kJ/mol). Este mesmo efeito é observado para o enxofre (S) e o selênio (Se) com relação aos seus vizinhos nos períodos abaixo.

4) Afinidade eletrônica (AE): a formação de ânions ocorre quando um átomo captura um elétron. A capacidade de um átomo capturar elétrons é avaliada como afinidade eletrônica, quando o elemento está em fase gasosa. Comumente, quando ocorre a adição de um elétron a um átomo, ocorre a liberação de energia e, desta forma, quanto maior for a afinidade eletrônica, mais negativo será seu valor. Já mencionamos que quanto maior o número atômico de um elemento ao longo do período, menor o átomo, pois há mais prótons para atrair os elétrons da camada de valência. Este mesmo efeito é observado para afinidade eletrônica. Quanto maior o número atômico ao longo do período, maior será a afinidade eletrônica. Seguindo a mesma linha de raciocínio, em um mesmo grupo, quanto mais acima o átomo se encontra,

mais próximo do núcleo o elétron será adicionado, resultando em uma maior afinidade eletrônica.

O elemento com maior afinidade eletrônica na tabela periódica é o flúor, um átomo pequeno do segundo período, que ao adicionarmos um elétron completa sua camada de valência. Um átomo como o boro (B) já possui uma menor afinidade eletrônica que o flúor, pois, em comparação com o flúor, possui menos prótons. O boro possui número atômico igual a cinco e flúor possui número atômico igual a nove (B $Z = 5$ e F $Z = 9$).



A energia de ionização e afinidade eletrônica medem a capacidade de um átomo perder e ganhar um elétron, respectivamente, formando íons. Se um átomo possui elevada afinidade eletrônica, ele deve possuir baixa tendência a formar cátion (o que corresponde a um elevado valor de energia de ionização). Tenha claro que a energia de ionização e a afinidade eletrônica estão relacionadas com a reatividade dos átomos em reações em que se doa e recebe elétrons. Você não deve confundir afinidade eletrônica com eletro-negatividade. Esta diz respeito à capacidade de um átomo atrair para si os elétrons de uma ligação covalente. Para que estes valores sejam calculados, propriedades como afinidade eletrônica são levadas em consideração.



Um resumo da variação das propriedades periódicas raio atômico, energia de ionização e afinidade eletrônica que ocorre pode ser visto ao acessar o QR Code.

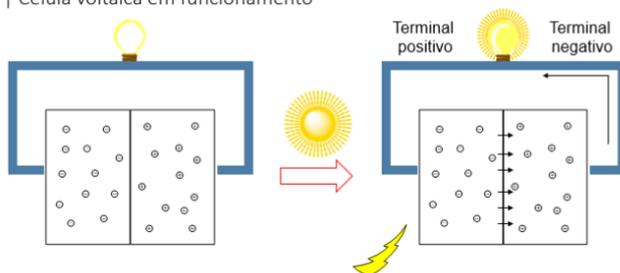
Com os conhecimentos adquiridos até aqui, você não só conhece a estrutura do átomo e sua representação, mas também como eles são organizados na tabela periódica e quais informações podemos extrair desta organização.

Sem medo de errar

Como trainee de uma empresa que fabrica células fotovoltaicas, você precisa identificar o problema de um lote defeituoso. A célula fotovoltaica produzida na empresa que você trabalha consiste em dispositivo composto por duas camadas, uma contendo um semicondutor dopado com fósforo e outra dopada com boro. O termo dopado em química consiste em adicionar pequena quantidade de um elemento em uma estrutura, neste caso a placa de silício está sendo dopada. Como você pôde observar na Figura 1.8, embora tenhamos uma placa carregada com elétrons e outra placa com espaço para receber elétrons, apenas na interface entre os dois ocorre interação eletrônica.

Para gerar energia elétrica é preciso a luz do sol. Você aprendeu nesta seção que fótons possuem energia quantizada e que esta energia é capaz de fazer com que elétrons sejam transferidos para níveis mais externos de energia. O sol é uma fonte de fótons, que faz com que elétrons do silício sejam promovidos para níveis mais externos até serem ejetados, como no efeito fotoelétrico. Neste caso da célula fotovoltaica, os elétrons do silício da camada negativa (N) são excitados e ao serem ejetados colidem com os elétrons já existentes na camada. Isso resulta em um fluxo de elétrons (Figura 1.8).

Figura 1.8 | Célula voltaica em funcionamento



Fonte: elaborada pela autora.

Finalizando o estudo inicial, você deve fazer a distribuição eletrônica dos elementos silício ($_{14}\text{Si}$), fósforo ($_{15}\text{P}$) e boro ($_{10}\text{B}$). O boro possui número atômico 10, portanto, 10 prótons e 10 elétrons. Seguindo o diagrama de distribuição eletrônica temos $\text{B} \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^1$, $\text{Si} \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ e $\text{P} \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

Com os conhecimentos adquiridos na seção, ao olhar o silício na tabela periódica, observamos que ele é um elemento do 3º período e do grupo, o grupo principal. Portanto, ele possui três camadas de elétrons e sua camada de valência tem quatro elétrons, com os orbitais $3p$ vazios. Na seção anterior, você observou que a distribuição dos elétrons é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, o que confere com as informações descritas. A camada de valência é a mais externa, portanto, $3s^2 3p^2$. Sabendo que os orbitais p comportam seis elétrons, ainda faltam quatro para completar esta camada de valência.

O boro está no 2º período da tabela periódica, possuindo então duas camadas. Estando no grupo do grupo principal, possui três elétrons na camada de valência, $2s^2 2p^1$. Para completar a camada de valência faltam cinco elétrons. O fósforo está no 3º período da tabela periódica, possuindo então três camadas. Estando no grupo 5 do grupo principal, possui cinco elétrons na camada de valência, $3s^2 3p^3$, faltando três elétrons para completar os orbitais p .

Quando você consulta as tabelas dos livros didáticos, observa que os valores de afinidade eletrônica são de -27 kJ/mol , -72 kJ/mol e -134 kJ/mol ,

respectivamente, para boro, fósforo e silício. Embora o boro possua menos camadas (elétrons adicionados mais próximos ao núcleo), silício e fósforo possuem maior número atômico, exercendo maior atração do núcleo com o elétron adicionado. Você deve achar que este critério está errado ao analisarmos fósforo e silício, mas pela camada de valência, observe que ao adicionarmos um elétron no fósforo, ele deve ocupar um orbital p que já contém um elétron. Enquanto que no silício, um elétron será adicionado a um orbital p vazio.

Com relação à energia de ionização, temos para o boro 801 kJ/mol, para o silício 786 kJ/mol e para o fósforo 1012 kJ/mol. Podemos analisar que boro e silício possuem energias de ionização semelhantes, porém é muito mais difícil remover um elétron do fósforo, sendo necessário mais energia.

Um elemento da tabela periódica que possui uma baixa energia de ionização é o sódio (495,8 kJ/mol), já o cloro possui uma grande afinidade eletrônica da tabela periódica (349 kJ/mol). Estes elementos tendem a formar os respectivos cátions e ânions. Porém, o silício, o boro e fósforo não têm uma grande tendência a doar ou receber elétrons, portanto, eles não estão na forma de íons.

Você deu mais um passo para entender o funcionamento das células e assim identificar o problema do lote sinalizado.

Avançando na prática

Ímãs industriais – aplicando a distribuição eletrônica

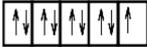
Descrição da situação-problema

Em vários processos industriais, a remoção de contaminantes é uma etapa-chave do processo, melhorando a pureza de diversos produtos, sendo que diferentes técnicas de purificação podem ser aplicadas. Vamos nos colocar no lugar de uma engenheira que trabalha numa fábrica de ração animal. Pelo processo de fabricação, muitos minérios estavam contaminando o produto final e danificando alguns equipamentos. Tentando uma alternativa para o problema, o diretor da empresa lhe consultou sobre a compra de um tambor magnético de via úmida. Para saber qual tipo de contaminantes o ímã irá remover, você precisa saber quais substâncias apresentam atração por ímãs e assim emitir um parecer sobre a compra do equipamento.

Resolução da situação-problema

Substâncias químicas são em sua maioria diamagnéticas, ou seja, são ligeiramente repelidas por ímãs. Porém, outras substâncias são atraídas por eles, as paramagnéticas. A origem do paramagnetismo é o spin do elétron, sendo que elétrons apresentam propriedades magnéticas. Quando um átomo que possui um elétron desemparelhado é colocado em um campo magnético, duas orientações são possíveis: alinhamento dos elétrons a favor do campo ou contra o campo. Isto ocorre devido ao spin ter valor $+1/2$ ou $-1/2$. Cabe ressaltar que quando o campo magnético externo é removido, a orientação dos spins permanece por pouco tempo. Algumas outras espécies, no entanto, após submetidas a campos magnéticos, mantêm esta orientação, os chamados ferromagnéticos (como ferro, cobalto e níquel). Embora compostos paramagnéticos apresentem magnetismo fraco, esta propriedade pode ser utilizada. Para determinar se o ímã industrial irá resolver o problema de contaminação e deterioração de equipamentos, precisamos definir se as impurezas do processo são paramagnéticas/ferromagnéticas ou diamagnéticas.

Você observou que alguns dos seus contaminantes, além de compostos contendo ferro, são sais de cobre (Cu^{2+}) e sais de sódio (Na^+). Para determinar se estes cátions serão ou não atraídos por um ímã forte, temos que fazer suas distribuições eletrônicas:

$\text{Cu}^{2+} \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$, camada de valência $3s^2 3p^6 3d^9$, em que orbital $3d$ é o mais energético \rightarrow . Por apresentar um elétron desemparelhado, o cátion cobre +2 é paramagnético.

$\text{Na}^+ \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6$, camada de valência $2s^2 2p^6$, em que orbital $2p$ é o mais energético \rightarrow . Por apresentar apenas elétrons emparelhados, o cátion sódio é diamagnético.

Como compostos de ferro são um grande problema em seu processo e também ocorre a remoção de sais de cobre com o uso do ímã na indústria, você entregou um parecer favorável à compra do equipamento.

Faça valer a pena

1. Os números quânticos são resultados da equação de Schrödinger para tentar localizar o elétron. Estes são três dados que funcionam como o endereço do elétron. Ao descrevermos estes valores, saberemos qual é a região que tem maior probabilidade de encontrar determinado elétron. Um quarto número quântico diz respeito ao spin do elétron.

Qual das opções relaciona corretamente os quatro números quânticos?

I- N° quântico principal (n).

II- N° quântico momento angular (ℓ).

III- N° quântico magnético (m_ℓ).

IV- N° quântico de spin (m_s).

- a) É a camada na qual o elétron se encontra.
- b) São sobre a rotação do elétron, sendo possíveis os valores de $+1/2$ e $-1/2$.
- c) Diz respeito ao número de subcamadas, sendo $n-1$.
- d) Diz respeito aos orbitais, varia de $-\ell$ a $+\ell$.

a) I-A, II-D, III-B, IV-C.

b) I-A, II-D, III-C, IV-B.

c) I-D, II-C, III-B, IV-A.

d) I-D, II-B, III-A, IV-C.

e) I-C, II-A, III-B, IV-D.

2. Com o desenvolvimento da química como ciência, novos experimentos foram sendo realizados e os resultados obtidos levavam a novas conclusões sobre os modelos atômicos, sendo que diversos modelos ao longo da história, em suas devidas épocas, conquistaram a comunidade científica.

Sobre a evolução dos modelos atômicos, responda as opções como verdadeiras ou falsas:

i - () – O modelo de Dalton veio contrastar com a definição de átomo de Demócrito.

ii - () – A utilização de partículas oriundas de radiação auxiliariam a Rutherford a montar um novo modelo, no qual o átomo possuía os prótons no núcleo e os elétrons o circundando. Para este modelo ser válido, foi considerado que o átomo possuía partículas neutras em seu núcleo, evitando a repulsão entre os prótons.

iii - () – Baseado no modelo de Rutherford, Bohr propôs que os elétrons na orbita podiam circular livremente entre as órbitas, evitando que o átomo colapsasse.

iv - () – A dualidade do elétron partícula-onda revolucionou o entendimento do átomo, sendo que a função de onda de Schrödinger para o hidrogênio permitiu que muito fosse entendido sobre todos os outros átomos.

a) i – F; ii – F; iii – F; iv – V.

b) i – V; ii – V; iii – F; iv – V.

c) i – F; ii – V; iii – F; iv – V.

d) i – V; ii – V; iii – V; iv – V.

e) i – F; ii – F; iii – F; iv – F.

3. Estando um átomo em fase gasosa, a energia de ionização é a energia necessária para a remoção de um elétron da camada de valência. Como é necessário fornecer energia para que ocorra a abstração do átomo, este valor é positivo. Já a capacidade de um átomo capturar elétrons é avaliada como afinidade eletrônica, quando o elemento está em fase gasosa.

Sobre energia de ionização e afinidade eletrônica, analise as sentenças a seguir:

I - A afinidade eletrônica diminui à medida que aumenta o período e aumenta à medida que aumenta o número atômico.

II- O aumento da afinidade eletrônica ao longo do período ocorre, pois é mais fácil adicionar um elétron em espécies com maior número de massa.

III- O valor de afinidade eletrônica corresponde à energia liberada ao adicionarmos um elétron em um átomo no estado gasoso.

IV- Quanto mais positivo o valor da afinidade eletrônica, maior é a tendência em um átomo receber elétrons no estado gasoso.

Assinale as alternativas que contêm as afirmações corretas:

- a) I, II, III e IV.
- b) I, II e III, apenas.
- c) II, III e IV, apenas.
- d) I e II, apenas.
- e) III e IV, apenas.

Ligação química e estrutura molecular

Diálogo aberto

Como um bom observador, você notou que dificilmente a matéria é composta por um único tipo de átomo, mas, sim, pela combinação entre diferentes elementos. Muitas perguntas podem ser realizadas a cerca dessa afirmação. Como esses átomos se conectam? Qual a diferença entre sulfato de ferro e ferro metálico? Por que eles se comportam de maneira tão diferente? Outra coisa que você já deve ter observado é que um mesmo composto pode assumir mais de um estado, como a água que pode ser sólida abaixo de 0 °C, líquida a temperatura ambiente e gasosa acima de 100 °C, isso tudo claro, para a pressão atmosférica ao nível do mar. Mas o que define se um composto será sólido, líquido ou gasoso a temperatura ambiente? Para saber as repostas das duas perguntas, precisamos aprender sobre ligações químicas e estrutura molecular.

Na indústria em que você é trainee, é sua responsabilidade encontrar a razão de um lote de células fotovoltaicas ter apresentado problema. Até o momento você entendeu o funcionamento básico de uma célula e compreendeu que a luz solar é responsável por gerar corrente elétrica no processo de excitação de elétrons e que não são os átomos de B e P elementares que dão as características necessárias para a célula fotovoltaica, devido a suas energias de ionização e afinidades eletrônicas. Então, você precisa pensar em termos de ligações químicas. O que são ligações químicas? Como fica o silício e os átomos de fósforo e de boro? Eles estão conectados? Vamos entender esses materiais e compreender os fundamentos químicos envolvidos no funcionamento desta forma limpa de geração de energia, podendo, assim, analisar o lote problemático.

Para resolver esse problema, você precisa aprender sobre estruturas de Lewis, ligações químicas iônicas, covalentes e metálicas, assim como polaridade e forças intermoleculares. Vamos ao trabalho?

Não pode faltar

Em 1916, os químicos Gilbert N. Lewis (1875-1946) e Walter Kossel (1888-1956), independentemente, propuseram que a conexão dos átomos ocorria de modo que os elementos adquirissem oito elétrons na camada de valência, o que equivale a dizer que eles assumem a configuração do gás nobre mais próximo (MAIA; BIANCHI, 2007; KOTZ et al. 2016). Para ambos, ligação química é a força atrativa entre dois átomos, resultante da reorganização dos

elétrons de suas camadas de valência. Você deve lembrar que a camada de valência consiste na camada eletrônica mais externa da eletrosfera, ou seja, os elétrons das outras camadas não estão envolvidos nas ligações químicas. Kossel propôs que átomos deveriam doar ou receber elétrons, enquanto a teoria de Lewis falava em compartilhamento de elétrons entre dois átomos. As duas situações são possíveis, a primeira hipótese é sobre como se formam as **ligações iônicas**, já o compartilhamento de elétrons caracteriza uma **ligação covalente**. Para representar unicamente a camada de valência de um átomo, Lewis desenvolveu uma notação em que o símbolo do elemento representa o número atômico e os elétrons internos das camadas eletrônicas, já a camada de valência é representada por pontos.



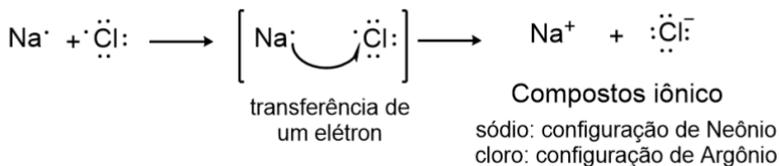
Exemplificando

O sódio (Na) possui configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, em que $3s^1$ é a camada de valência. Sua representação de Lewis é Na^\cdot .

A configuração do oxigênio é $1s^2 2s^2 2p^4$, sendo $2p^4$ a camada de valência. Sua representação de Lewis é $:\ddot{\text{O}}:$. Para o enxofre ($Z = 16$), a camada de valência é $3p^4$ e sua representação de Lewis é $:\ddot{\text{S}}:$.

Nas **ligações iônicas** os elétrons são transferidos de um átomo para outro. Com isso são formadas uma carga negativa no átomo que recebe elétrons e uma carga positiva no átomo que perde elétrons, sendo que a ligação química é a força de atração entre os íons positivo (cátion) e negativo (ânion). Um exemplo deste tipo de reação ocorre entre o sódio e o cloro, formando o composto iônico cloreto de sódio (Figura 1.9).

Figura 1.9 | Formação de ligação iônica entre sódio e cloro



Fonte: adaptado de Kotz et al. (2016, p. 350).



Assimile

Elementos do grupo principal tendem a perder ou ganhar elétrons, adquirindo a configuração de gás nobre. Átomos que perdem elétrons formam cátions que são representados pela carga positiva (+), assim

a perda de um elétron forma um cátion +1, dois elétrons levam a um cátion a +2.

Átomos que ganham elétrons formam ânions, sendo que ganhar um elétron leva a ânions com carga -1, ganhar dois elétrons leva a ânions com carga -2.

Você pode explicar esta reação com base nas propriedades periódicas estudadas anteriormente: elementos do grupo 1 e 2, do grupo principal, apresentam energias de ionização baixas (tendem a perder elétrons facilmente), enquanto elementos do grupo 6 e 7 têm elevadas afinidades eletrônicas (tendem a receber elétrons). Estas características explicam também a reação de cálcio e oxigênio, levando à formação do composto iônico óxido de cálcio ($\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$). Compostos como Ca_2O não existem, pois nenhum dos dois átomos está com a camada de valência completa pela doação/recebimento de elétrons. Pela mesma razão Na_2Cl não existe, portanto, é de grande importância sabermos a configuração eletrônica dos elementos.

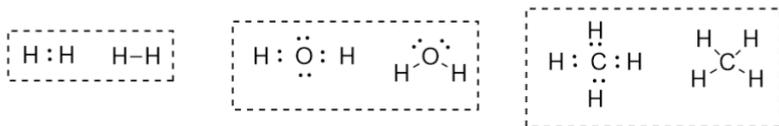


Refleta

Compostos como Ca_2O não existem, pois nenhum dos dois átomos está com a camada de valência completa pela doação/recebimento de elétrons. Pela mesma razão Na_2Cl não existe, portanto, é de grande importância sabermos a configuração eletrônica dos elementos.

A **ligação covalente** se dá pelo compartilhamento de elétrons entre átomos, podendo ocorrer o compartilhamento de um ou mais pares de elétrons. Esta ligação ocorre na formação de compostos como H_2 , H_2O e CH_4 . A representação dessas moléculas ocorre utilizando estruturas de Lewis em que os pares de elétrons podem ser representados por traços (Figura 1.10).

Figura 1.10 | Estrutura de Lewis de algumas moléculas



Fonte: elaborada pela autora.

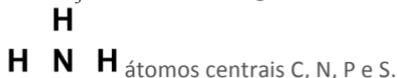
Para desenharmos estruturas de Lewis dessas moléculas, devemos seguir a **regra do octeto** que consiste em deixar todos os átomos com configuração de gás nobre, ou seja, oito elétrons na camada de valência. Com exceção do H, Li e Be que tendem a ficar com dois elétrons, configuração do gás nobre He.



Exemplificando

Para construir estruturas de Lewis devemos:

1) Determinar a conectividade entre os átomos, por exemplo, para o NH_3 , temos o nitrogênio como átomo central, comumente são



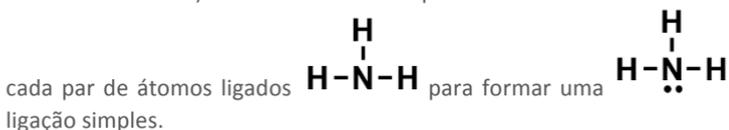
2) Contar o número total de elétrons de

N 5 elétrons

H 1 elétron x 3

8 elétrons

valência de todos os átomos. 3) Colocar um par de elétrons entre



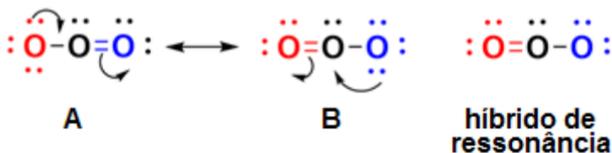
4) Completar os elétrons de valência.



Você pode verificar como são estes passos para o CH_2O , acessando o QR Code. Note que até no passo quatro, embora H e O estejam com a camada de valência completa, o carbono não está. Neste caso, mova um par de elétrons de um dos átomos terminais para uma nova ligação, como no passo cinco.

Em algumas estruturas como o HCN, carbono e nitrogênio compartilham três pares de elétrons, formando uma ligação tripla ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$). Para o gás ozônio (O_3) existem duas possibilidades de estruturas de Lewis, A e B, que se interconvertem, como descrito na Figura 1.11. As duas estruturas são equivalentes, entretanto, nenhuma delas representa corretamente a molécula de ozônio que possui ligações O-O apenas de um tamanho, intermediário à ligação simples e dupla. A estrutura correta que representa esta molécula é um híbrido entre as duas estruturas, chamado **híbrido de ressonância**. A interconversão entre estruturas equivalentes é chamada de ressonância, note que a seta que representa a ressonância deve sempre ser \leftrightarrow .

Figura 1.11 | Estrutura de Lewis e híbrido de ressonância para O₃



Fonte: elaborada pela autora.

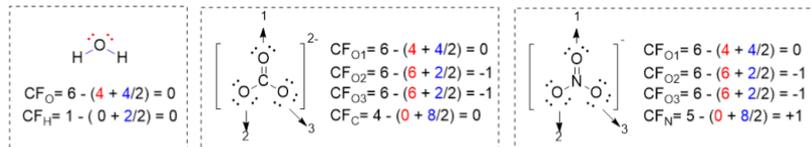


Embora a regra do octeto funcione a maioria das vezes, algumas moléculas atingem estabilidade com menos ou mais de oito elétrons na camada de valência. Você pode observar isso acessando o QR Code.

Você deve usar estruturas de Lewis como uma boa representação das moléculas, sendo elas neutras ou não. Utilizando estruturas de Lewis para moléculas como HNO₃⁻, há diferença em qual átomo a carga negativa está? Sim, as cargas negativas e positivas influenciarão onde as reações devem ocorrer. Determinar a posição da carga consiste em calcular a **carga formal** (CF) dos átomos em uma estrutura de Lewis: $CF = ECV - [EI + \frac{1}{2}EL]$, em que ECV são os elétrons da camada de valência, EI elétrons isolados e EL elétrons ligantes. EI são os elétrons não compartilhados em ligações e EL são os elétrons que são compartilhados com outros átomos, lembre-se de que a ligação representa sempre dois elétrons.

Vamos analisar três moléculas, água, uma das estruturas de ressonância do CO₃²⁻ e NO₃⁻. A água é uma molécula neutra, portanto, a soma de todas as suas cargas formais deve ser 0, sendo que aqui todos os átomos possuem CF=0 (Figura 1.12). Já no CO₃²⁻, a carga total deve ser 2-, pois como vemos na Figura 1.12, temos dois oxigênios com carga -1 cada um. Finalizando, o ânion NO₃⁻ possui carga formal em todos os átomos, entretanto, a soma total é a carga da molécula.

Figura 1.12 | Exemplos de cálculo de cargas formais



Fonte: elaborada pela autora.



Embora até agora não tenhamos mencionado nada sobre ângulo entre as ligações em moléculas, estes ângulos podem variar, levando a diferentes **geometrias moleculares**. Um modelo que serve para prever a geometria de uma molécula é baseado na repulsão dos pares de elétrons das camadas de valência (RPECV), em que a geometria depende do número de ligantes e também do número de pares de elétrons que não participam de ligações (isolados) no átomo central da molécula. Você pode ver as geometrias mais comuns para diversas moléculas acessando o QR Code.

Até agora, vimos ligações covalentes como puras (apolares), ou seja, os átomos dividem igualmente o par de elétrons. Entretanto, isso é válido apenas quando temos dois átomos idênticos, como na molécula do gás cloro (Cl-Cl). Ligações como O-H presentes na água são ditas **ligações covalentes polares**, ou seja, um dos átomos atrai o par de elétrons com maior força. Lembre-se de que átomos diferentes seguram seus elétrons da camada de valência com diferentes forças, ou aceitam elétrons extras com maior ou menor facilidade (energia de ionização e afinidade eletrônica), isso ocorre mesmo eles estando ligados. Linus Pauling (1901-1994) propôs um parâmetro calculado a partir de Afinidade Eletrônica (AE) e Energia de Ionização (EI), capaz de prever a polarização da ligação, a **eletro-negatividade** (χ). Os valores de eletronegatividade são conhecidos e tabelados, podendo ser consultados na bibliografia sugerida na unidade. A eletronegatividade dos átomos também é uma propriedade periódica, aumentando da direita para a esquerda na tabela periódica e diminuindo de cima para baixo. Ligações como HF são altamente polarizadas, pois a eletronegatividade do F é a maior da tabela, 4,0, e H é 2,2. Quando a diferença de eletronegatividade é muito grande, ocorre a transferência total do par de elétrons, formando um composto iônico, como no caso do NaCl (valores de eletronegatividade Na = 0,9 e Cl = 3,2). Na Figura 1.13, vemos a diferença entre os tipos de ligações, note que como o átomo apresenta apenas uma carga parcial na ligação covalente polar e não total como na ligação iônica, o símbolo utilizado é δ^+ ou δ^- para cargas parciais positivas ou negativas, respectivamente (KOTZ, 2016, p. 387).

Figura 1.13 | Exemplos de ligações covalentes e iônica



Fonte: elaborada pela autora.



Saiba mais

Você lembra que mencionamos que moléculas apresentam diferentes geometrias? Para determinarmos a polaridade de uma molécula com mais de 2 átomos, precisamos saber sobre esta geometria e somar o efeito de polaridade de todas as ligações. Assim, sabemos se moléculas são polares como a água, ou apolares como o metano. Você pode aprender mais sobre isso consultando ATKINS, P.; Jones, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

Lembre-se de que você tem acesso ao livro pela biblioteca virtual na sua área do aluno.

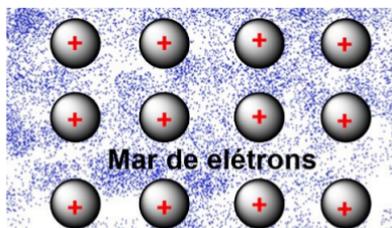
Então, vimos que moléculas podem ser formadas por ligações covalentes e compostos iônicos por ligações iônicas. Como ocorre a ligação nos metais? Os compostos metálicos são bons condutores elétricos e térmicos, brilhosos e flexíveis. Características que não encaixam como compostos formados por ligações covalentes nem como nos formados por ligações iônicas, em sua totalidade. Realmente, entre átomos metálicos temos outros tipos de ligações, as **ligações metálicas**.

Para você começar a entender a ligação metálica, precisa lembrar que elementos pertencentes aos metais possuem baixa energia de ionização, ou seja, eles perdem elétrons da camada de valência com facilidade. Agora, vamos analisar o elemento lítio, ele possui apenas um elétron na camada de valência e para atingir a regra do octeto, precisa de mais sete elétrons. Os elétrons da camada de valência do lítio têm liberdade de movimento, devido a sua baixa energia de ionização. Neste contexto, se tivermos oito átomos de lítio, teremos uma camada de valência completa, sendo que os elétrons estarão livres em torno dos átomos, formando um mar de elétrons. Uma representação da ligação metálica está descrita na Figura 1.14.

A força da ligação metálica é maior em elementos que perdem mais elétrons com facilidade, como o alumínio que forma o cátion Al^{3+} , pois há uma maior interação do cátion com os elétrons quando comparado com cátions de carga $+1$.

Agora que você sabe o que é uma ligação metálica, podemos analisar um pouco algumas propriedades desses compostos. O fato dos elétrons estarem se movendo em torno dos cátions

Figura 1.14 | Representação da ligação metálica



Fonte: adaptada de Maia e Bianchi (2007, p. 109-110).

faz com que ao aplicarmos pressão não ocorra o mesmo efeito que em compostos iônicos, a repulsão. Com isso, os compostos metálicos são flexíveis e não quebradiços.

O mar de elétrons explica também a boa condutividade elétrica, pois independente do movimento dos elétrons, sempre haverá núcleos positivos em sua volta. Ao aquecermos um pedaço de metal, fornecemos energia para os elétrons, que aumentam sua energia cinética. Uma vez que existe mobilidade, esses elétrons transferem a energia a outros pontos, aquecendo todo o metal após algum tempo.

Se analisarmos as propriedades periódicas de energia de ionização, ao compararmos átomos mais à direita da tabela periódica com átomos do grupo 1 e 2, as propriedades metálicas vão modificando, ou seja, compostos metálicos do grupo 1 e 2 tendem a ser mais maleáveis que compostos metálicos de cobre, por exemplo. Para unir propriedades de diferentes metais, ou ainda modular propriedades de interesse, utiliza-se a formação de ligas metálicas. Estas ligas nada mais são que uma mistura de dois ou mais metais, ou metais e não metais (sempre com a predominância de metais) em estado líquido, com posterior resfriamento. Um exemplo de liga bastante utilizado é o ouro 18 quilates, em que prata ou cobre são adicionados para deixar o ouro menos maleável, possibilitando sua aplicação na fabricação de joias. No Quadro 1.2 podemos conhecer alguns tipos de ligas.

Quadro 1.2 | Exemplos de ligas metálicas

Liga	Composição
Aço	Ferro e carbono
Aço inoxidável	Ferro, carbono, níquel e cromo
Bronze	Cobre e estanho
Latão	Cobre e zinco
Ouro 18 K	Ouro (75%) e prata e/ou cobre (25%)

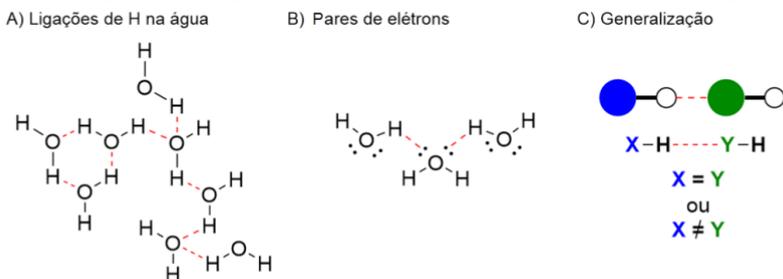
Fonte: Maia e Bianchi (2007, p. 111).

Além das ligações químicas, consideradas fortes, existem forças entre moléculas próximas que não são tão intensas quanto uma ligação, as chamadas **interações ou forças intermoleculares**. Estas forças são responsáveis pela solubilidade de um composto em outro (em qualquer um dos estados), ou ainda pela forma que as moléculas adotam no espaço, como o DNA que existe como uma dupla hélice. Veremos as interações intermoleculares uma a uma:

1) Ligação de hidrogênio: das forças intermoleculares, esta é a mais forte, ocorrendo apenas em moléculas que contenham as ligações N-H,

O-H e F-H. Nestas moléculas o hidrogênio está ligado a átomos bastante eletronegativos, levando a ligações fortemente polarizadas. Isso resulta em uma elevada deficiência de carga no átomo de H, que assume uma carga positiva parcial, enquanto o elemento eletronegativo assume uma carga parcial negativa. Com isso, ocorre uma atração entre as cargas opostas de moléculas vizinhas, levando a uma forte interação entre elas. Até pouco tempo, esta interação era chamada de ponte de hidrogênio, porém devido à sua força, passou a ser nomeada como ligação de hidrogênio. Por exemplo, para a água temos a Figura 1.15a, mostrando como as moléculas se ligam, em 1.15B mostramos a interação dos pares de elétrons. A ligação de hidrogênio é representada por uma ligação pontilhada para qualquer um dos três átomos eletronegativos, como desenhado na Figura 1.15C.

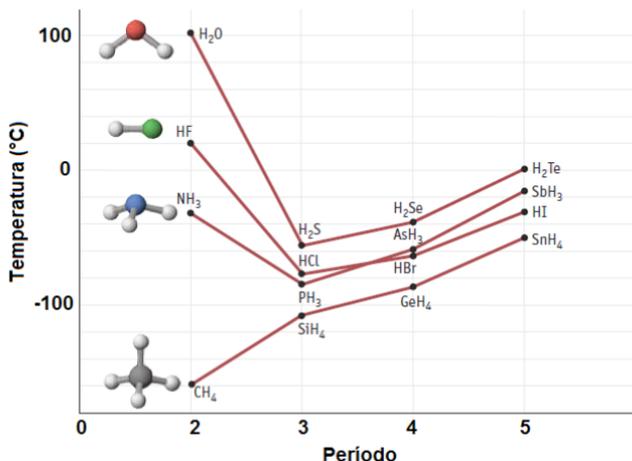
Figura 1.15 | Ligações de hidrogênio: A) olhar geral, B) pares de elétrons e C) ligação de hidrogênio



Fonte: elaborada pela autora.

É esperado que moléculas semelhantes contendo átomos de um mesmo grupo apresentem um padrão de aumento do ponto de fusão e de ebulição à medida que aumenta o tamanho molecular. Ao compararmos moléculas semelhantes do grupo do carbono (4A), observamos esta tendência, sendo que o metano (CH₄) apresenta o menor ponto de ebulição, enquanto SnH₄ apresenta o maior ponto de ebulição (Figura 1.16). Entretanto, ao compararmos moléculas do grupo do oxigênio (6A), o esperado era que a água apresentasse o menor ponto de ebulição e H₂Te o maior, porém a água tem o maior ponto de ebulição entre as moléculas semelhantes deste grupo. O mesmo ocorre nos grupos 5A (do nitrogênio) e 7A (do flúor). Esta observação experimental pode ser justificada pela presença de ligações de hidrogênio, já que os elementos que formam moléculas com esta alteração são os mais eletronegativos (O, F, N). A presença de interações intermoleculares faz com que seja necessária mais energia para separar as moléculas e elas passarem ao estado gasoso.

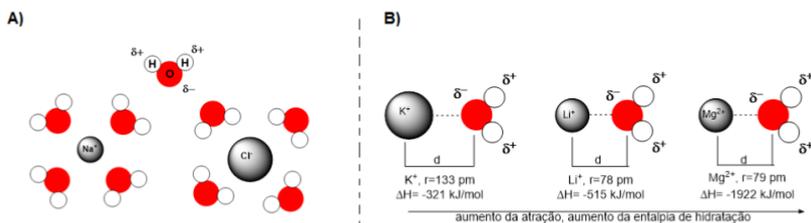
Figura 1.16 | Pontos de ebulição de moléculas dos grupos 4, 5, 6 e 7A



Fonte: adaptada de Kotz et al. (2014, p. 527).

2) Interação íon-dipolo: quando falamos em ligações covalentes polares, você aprendeu que a diferença de eletronegatividade levava à formação de polos de cargas parciais negativa (δ^-) e positiva (δ^+). Quando temos um íon na presença de uma molécula polar, ocorre uma interação entre este íon com o polo de carga oposta à sua. Cátions serão atraídos pela carga parcial negativa, enquanto ânions serão atraídos para a carga parcial positiva. Esta interação é eletrostática, portanto, quanto mais próximos estiverem o íon e o dipolo, maior será a atração, para íons com maiores cargas, a atração também será maior, valendo o mesmo para o momento de dipolo, quanto maior, maior a força atrativa (Figura 1.17). Quando estamos dissolvendo íons em água, é esta força que está em vigor. Este processo sofre uma variação de entalpia, conhecida como **energia de solvatação**, ou **entalpia de hidratação**. Quanto mais energia é liberada no processo de solvatação, maior a interação entre o íon e a molécula.

Figura 1.17 | A) Solvatação do NaCl pela água e B) interação água \times cátions



Fonte: elaborada pela autora.

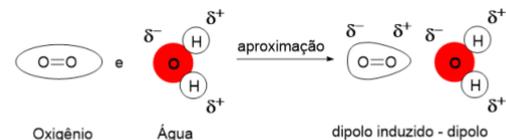
3) Interação dipolo-dipolo: em moléculas polares, quando a diferença de eletronegatividade não é tão grande, não ocorre a formação de ligações de hidrogênio, mesmo havendo polos parciais positivos e negativos. Este é o caso de ligações como H-Cl, onde ocorre a formação de polos, que levam a interações eletrostáticas entre as moléculas, chamada **dipolo-dipolo**, podendo ser representada como na Figura 1.18. Quando duas moléculas estão com os polos opostos próximos, elas se mantêm nesta posição mais tempo que quando temos polos de mesmo sinal próximos, este efeito resulta em uma força líquida atrativa, mantendo as moléculas unidas. Fique atento, pois a fase gasosa apresenta maior liberdade de organização que a líquida, sendo a menor liberdade observada na fase sólida.

Com relação ao ponto de ebulição, quanto maior o momento de dipolo de uma molécula (μ), maior será o seu ponto de ebulição, pois maior será a interação dipolo-dipolo. Para podermos realizar esta comparação, devemos utilizar moléculas de massa molar (MM) semelhantes, como na série de moléculas: propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$,

$\mu = 0,1 \text{ D}$ e $\text{PE} = -42 \text{ }^\circ\text{C}$), éter dimetílico (CH_3OCH_3 , $\mu = 1,3 \text{ D}$ e $\text{PE} = -25^\circ\text{C}$), cloreto de metila (CH_3Cl , $\mu = 1,9 \text{ D}$ e $\text{PE} = -24 \text{ }^\circ\text{C}$), acetaldeído (CH_3CHO , $\mu = 2,7 \text{ D}$ e $\text{PE} = 21 \text{ }^\circ\text{C}$) e acetonitrila (CH_3CN , $\mu = 3,9 \text{ D}$ e $\text{PE} = 82 \text{ }^\circ\text{C}$).

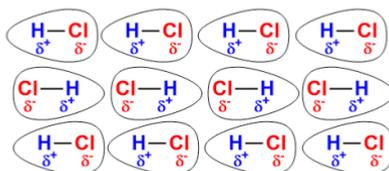
4) Interação dipolo-dipolo induzido: moléculas que possuem um dipolo permanente podem induzir dipolos temporários em moléculas apolares. Isso ocorre porque a nuvem eletrônica da molécula polar, ao se aproximar da molécula apolar, induz uma alteração nesta segunda nuvem, como quando temos água na presença de O_2 . Oxigênio é uma molécula apolar (nuvem eletrônica igualmente dividida entre os dois átomos) e a água já sabemos que é polar. Ao se aproximarem, estas duas moléculas se atraem, pois o polo negativo da água induz um polo positivo na molécula de oxigênio, isto permite, por exemplo, dissolvermos oxigênio em água (Figura 1.19). Esta indução de uma nuvem eletrônica em outra é a polarização, e quanto mais facilmente isso ocorre, mais polarizável é a molécula que tem a nuvem influenciada.

Figura 1.19 | Interação água – oxigênio gasoso



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 1.18 | Interação dipolo-dipolo para a molécula de HCl



Fonte: adaptada de Maia e Bianchi (2007, p. 527).

5) Interações de London (dipolo induzido-dipolo induzido): embora moléculas apolares possuam nuvens

eletrônicas igualmente divididas entre os dois átomos, em determinados momentos, atrações e repulsões instantâneas entre núcleos e elétrons vizinhos fazem com que ocorram dipolos momentâneos; quando moléculas vizinhas apresentam este dipolo momentâneo induzido pela vizinhança ocorre interação dipolo induzido-dipolo induzido (Figura 1.20). Estas interações levam à diminuição da energia do sistema, estabilizando-o.

Figura 1.20 | Interações de London



Fonte: elaborada pela autora.

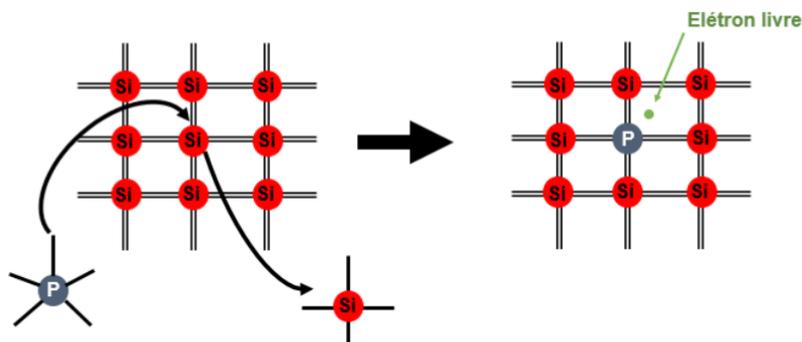
As forças intermoleculares apresentam energias diferentes, sendo que quanto maior a energia típica, maior a sua força. A energia de uma interação eletrostática forte íon-íon apresenta energia típica de 250 kJ/mol. As ligações de hidrogênio são em média 10 vezes mais fracas (cerca de 20 kJ/mol). Interações entre moléculas polares íon-dipolo e dipolo-dipolo possuem energia de 15 e 2 kJ/mol, respectivamente. Nas moléculas apolares (dipolo induzido-dipolo induzido e de London) apresentam energia típica de 2 kJ/mol (ATKINS; DE PAULA, 2010, p. 172). As interações íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo-induzido e London são conhecidas como **forças de van der Waals**.

Sem medo de errar

Você precisa resolver o problema na empresa em que você é trainee, analisando o lote de células fotovoltaicas. Até aqui você entendeu o processo de funcionamento como um fluxo de elétrons e também algumas características dos elementos envolvidos. Contudo, ainda não entendeu por que uma placa possui átomos de silício e fósforo, quanto outra possui átomos de silício e boro. As placas de silício, sem nenhum outro elemento, são átomos de silício conectados entre si por ligações covalentes simples. Como os átomos estão conectados? Esta é a primeira pergunta que você precisa responder. Temos o boro e o fósforo ligados ao silício, então sabemos que não é ligação metálica, pois não ocorre entre metais. As eletronegatividades dos elementos são: B $\chi = 2,0$; P $\chi = 2,2$ e Si $\chi = 1,9$. Observe que como $\Delta\chi$ (entre silício e os outros dois elementos) não é grande, não temos ligações iônicas, estando o silício ligado ao P e ao B por ligações covalentes. Como vimos na seção anterior, o silício possui camada de valência $3s^2 3p^2$, tendo quatro orbitais vazios, podendo realizar quatro ligações. Logo, temos um átomo de silício ligado a outros quatro.

Quando substituímos um átomo de silício por fósforo, temos uma ligação silício-fósforo. O fósforo apresenta camada de valência $3s^23p^3$, podendo realizar três ligações, porém, por estar no 3º período, o fósforo pode expandir sua camada de valência e receber quatro elétrons. Ao substituímos um átomo de silício por um fósforo, temos o fósforo com um elétron excedente, como na Figura 1.21.

Figura 1.21 | Cristal de silício dopado com fósforo

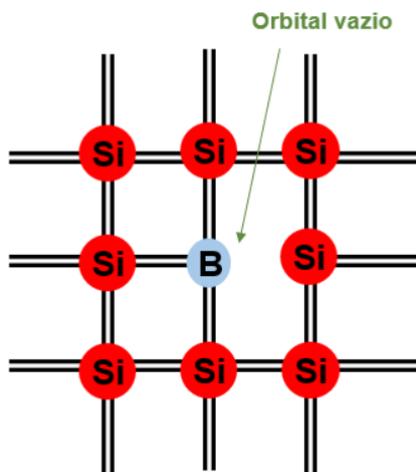


Fonte: elaborada pela autora.

Com relação ao boro, vimos, nesta seção, que ele foge à regra do octeto por permanecer estável mesmo com um orbital vazio. Ao substituímos um átomo de silício por um átomo de boro no cristal, teremos orbitais vagos para receber elétrons (Figura 1.22).

Você lembrou que para ocorrer o funcionamento da célula, a placa contendo elétrons livres deve ficar voltada para o sol, para que o processo de excitação de elétrons movimente e faça com que ocorra o fluxo para a placa que possui a capacidade de receber elétrons. Agora você sabe que a placa contendo Si-P possui elétrons livres e que a placa Si-B recebe elétrons. Com estas informações, você foi até a linha de produção e evidenciou que no dia de fabricação do lote não funcional de células,

Figura 1.22 | Cristal de silício dopado com boro



Fonte: elaborada pela autora.

ocorreu a troca de placas contendo Si-P por placas de silício apenas, que não possuem características suficientes para tornar a célula efetiva. Bastou, então, trocar uma parte das células do lote em destaque para que nem todo o trabalho fosse perdido.

Entretanto a eficiência da célula ainda não está de acordo. Apesar de ter solucionado parte do problema, algo pode ainda estar impedindo o funcionamento correto das células.

Avançando na prática

Escolha de solventes: polaridade de ligações

Descrição da situação-problema

Vamos imaginar que você está trabalhando em uma fábrica de insumos químicos aplicados à agricultura e seu gestor solicitou que você selecione solventes a serem aplicados em diferentes reações químicas, entre uma lista de três solventes: água, cicloexano e etanol. Ele também disse a você que a água é um solvente polar, seguido em polaridade pelo etanol. Já o cicloexano é um solvente apolar. Sabendo que você estava no início do seu aprendizado em química, ele informou que sais (compostos iônicos) são bastante solúveis em água e que compostos polares dissolvem moléculas polares, assim como apolares dissolvem moléculas apolares. Para selecionar os solventes a serem empregados, você deve pegar a lista de compostos químicos e analisar quais as ligações envolvidas em cada molécula. Sua lista de reagentes continha: eteno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$), cloreto de alumínio (AlCl_3) e cloreto de metila (CH_3Cl). Vamos começar nossa análise e escolher quais os solventes que atuam melhor na solubilização de cada molécula.

Resolução da situação-problema

Inicialmente precisamos avaliar a eletronegatividade dos átomos envolvidos em cada molécula e determinar se as ligações são iônicas ou covalentes. Vamos utilizar os dados da tabela a seguir:

Tabela 1.1 | Eletronegatividade de elementos selecionados

Elemento	Eletronegatividade (χ)
Carbono (C)	2,5
Hidrogênio (H)	2,2
Alumínio (Al)	1,6

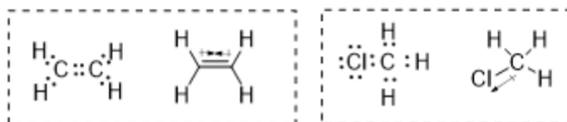
Elemento	Eletronegatividade (χ)
Enxofre (S)	2,6
Cloro (Cl)	3,2

Fonte: Kotz et al. (2016, p. 382).

Analisando esta tabela, você observa que das moléculas mencionadas, apenas o alumínio e o cloro apresentam grande $\Delta\chi$, sendo este composto o único iônico da lista. O alumínio apresenta camada de valência contendo $3s^23p^1$, já o cloro apresenta camada de valência $3s^23p^5$. Como temos três átomos de cloro e um de alumínio, este perde três elétrons de sua camada de valência. Como seu gestor informou, compostos iônicos são solúveis em água.

Os compostos $H_2C=CH_2$ e CH_3Cl são moléculas contendo ligações covalentes. As diferenças entre as duas é que, a ligação C-Cl apresenta uma maior polaridade que C-H. Fazendo a estrutura de Lewis e consultando a geometria das moléculas, temos as estruturas descritas na Figura 1.23.

Figura 1.23 | Estruturas de Lewis e geometria molecular de eteno e clorometano



Fonte: elaborada pela autora.

Com estes dados, observamos que devido ao fato do eteno ser simétrico, ele é apolar. Já o clorometano é uma molécula polar. Com isso, para solubilizar essas moléculas devemos usar ciclohexano e etanol, respectivamente.

Faça valer a pena

1. Em 1916, os químicos Gilbert N. Lewis (1875-1946) e Walter Kossel, independentemente, propuseram que a conexão dos átomos ocorria de modo que os elementos adquirem oito elétrons na camada de valência, o que equivale a dizer que eles assumem a configuração do gás nobre mais próximo (MAIA; BIANCHI, 2007; KOTZ et al. 2016).

A **ligação iônica** ocorre quando os elétrons são totalmente transferidos de um elétron para outro. Sobre este tipo de ligação, é correto afirmar:

- Átomos não metálicos comumente realizam ligações iônicas, formando cátions.
- Na ligação iônica, a atração entre os átomos é fraca.
- A ligação iônica é a força da atração eletrostática (interação entre cargas opostas).
- Compostos que perdem elétrons na ligação iônica formam ânions.
- Compostos que ganham elétrons na reação iônica formam cátions.

2. Compostos metálicos são bons condutores elétricos, bons condutores térmicos, brilhosos e flexíveis. Características que não encaixam nem nas ligações covalentes nem nas ligações iônicas em sua totalidade. Realmente, entre átomos metálicos temos outros tipos de ligações, as **ligações metálicas**.

O elemento lítio possui apenas _____ na camada de valência e para preencher a última camada precisa de mais _____. Os elétrons da camada de valência do lítio têm liberdade de movimento, devido a sua baixa _____. Neste contexto, se tivermos oito átomos de lítio, teremos uma camada de valência completa, sendo que os elétrons estarão livres em torno dos átomos. De fato, isto define bem uma ligação_____: íons positivos sendo parte de uma rede cristalina, rodeados por elétrons.

Qual das alternativas completa corretamente a sentença?

- a) três elétrons, cinco elétrons, energia de ionização, iônica.
- b) três elétrons, cinco elétrons, afinidade eletrônica, covalente.
- c) quatro elétrons, quatro elétrons, energia de ionização, metálica.
- d) dois elétrons, seis elétrons, afinidade eletrônica, covalente.
- e) um elétron, sete elétrons, energia de ionização, metálica.

3. As interações intermoleculares ocorrem tanto em moléculas polares quanto apolares. Elas são responsáveis por inúmeras propriedades dos líquidos e isso explica diversos comportamentos, mas também torna uma descrição precisa dos líquidos mais difícil.

Sobre as interações intermoleculares, a alternativa que contém alguns dos tipos de interação da mais fraca para a mais forte é:

- a) Dipolo-dipolo, íon-dipolo, induzido-dipolo.
- b) London, ligação de hidrogênio, íon-dipolo.
- c) Íon-íon, London, ligação de hidrogênio.
- d) London, íon-dipolo, ligação de hidrogênio.
- e) Ligação de hidrogênio, London, íon-dipolo.

Moléculas e íons

Diálogo aberto

Quando você vai ao supermercado, como você compra os produtos da sua lista? Alguns são por unidades, alguns por peso e outros agrupados em pacotes, como é o caso dos ovos, que você pode comprar em dúzia. Tudo isso diz respeito à quantidade de matéria, como neste último exemplo dos ovos. Mas você já se perguntou como vemos a quantidade de matéria ao falarmos de átomos, moléculas e íons, que são espécies de tamanho tão pequeno que não conseguimos contar? E você já se perguntou por que compostos químicos podem ser tão diferentes? Agora falaremos sobre isso, os compostos que as diferentes ligações fornecem e como fazemos para saber a sua quantidade de matéria.

Na indústria que você está trabalhando, ficou sob sua responsabilidade analisar a razão de um lote de células fotovoltaicas não estar funcionando. Inicialmente você estudou o processo e os materiais envolvidos, entendendo como que a célula funcionava. Na sequência, você descobriu que a montagem da célula estava incorreta. Porém, ao inverter as placas o rendimento da célula continuou abaixo do esperado. Como a célula fabricada pela empresa envolve placas de silício (Si) dopadas com fósforo (P) e boro (B), você resolveu verificar o processo de fabricação das placas. As pesquisas realizadas pela empresa no desenvolvimento das suas células fotovoltaicas, indicaram que a dopagem ideal consiste em 1 parte por milhão (ppm) do agente dopante em relação ao silício. Você verificou no setor de produção das placas que no processo de obtenção das placas estavam sendo adicionados 8×10^{-5} mol de fósforo para 1 mol de silício para uma placa, e 3×10^{-6} mol de boro por mol de silício para outra. Seu trabalho consiste em verificar se estas quantidades estão corretas e tentar resolver o problema de baixo rendimento das placas, mantendo a premissa inicial de baixo custo para a resolução do problema.

Você vai precisar do conceito de mol que será visto nesta seção. Além de prover medidas, o conceito de mol também permitirá que você determine fórmulas moleculares. Outro ponto importante que veremos nesta seção é sobre como descrevemos a quantidade de reagentes em soluções.

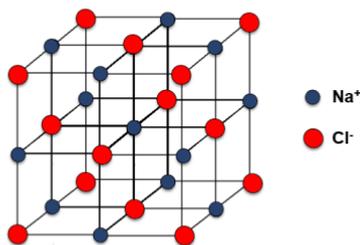
Vamos começar a construir os conhecimentos necessários para entender e acompanhar reações químicas!

Agora você já sabe que os átomos se conectam através de ligações químicas (chamadas primárias) que podem ser iônicas, covalentes ou metálicas. Dependendo do tipo de ligação, os compostos terão características e propriedades diferentes.

Os **compostos iônicos** não são moléculas, ou seja, não são pares ânions-cátions isolados, mas sim íons arranjados em um retículo tridimensional, sendo que cada um está em contato com mais de um vizinho. A estrutura de cada retículo depende da carga dos íons e de seus tamanhos. Embora NaCl seja representado como molécula, precisamos saber que esta é apenas a proporção entre Na^+ e Cl^- no retículo (Figura 1.24).

A formação destes retículos aumenta a estabilidade das espécies formadas na ligação iônica. Podemos dizer que a formação do retículo cristalino libera energia para o meio ao ser formado, sendo que quanto maior este valor, mais estável o retículo é e mais fácil ocorre a sua formação.

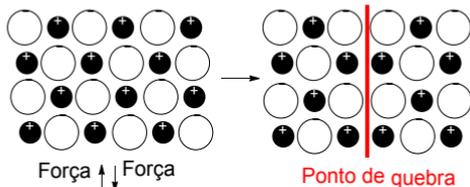
Figura 1.24 | Retículo cristalino NaCl



Fonte: elaborada pela autora.

Compostos iônicos possuem como características serem duros e quebradiços, o que podemos explicar devido à interação de cargas. A dureza se dá pela interação entre cargas negativas e positivas, porém, ao aplicarmos pressão em um retículo cristalino, ocorre o deslizamento entre camadas, levando à interação entre cargas de mesmo sinal, que se repelem, resultando na quebra (clivagem) (Figura 1.25).

Figura 1.25 | Clivagem de um cristal iônico com aplicação de força



Fonte: adaptada de Maia e Bianchi (2007, p. 80).

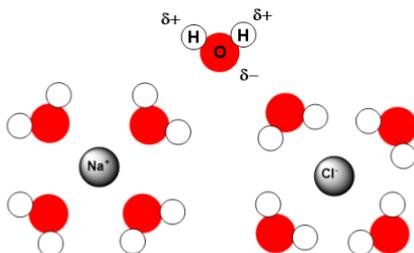
Outras características dos compostos iônicos dizem respeito a elevados pontos de fusão e ebulição, já que a atração entre íons no retículo é grande, sendo necessária mais energia para romper as ligações inter-iônicas. Compostos iônicos são péssimos condutores de

eletricidade devido à sua estrutura rígida, que não permite o movimento de elétrons. A solubilidade de compostos iônicos em água é grande, o que pode ser explicado pela interação de cátions com a densidade de carga (δ)

negativa da água (sobre o átomo de oxigênio) e de ânions com a densidade de carga positiva da água (sobre os átomos de hidrogênio), como representado na Figura 1.26.

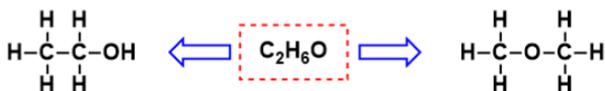
A água que solubiliza os íons de compostos iônicos é um composto molecular, formado por ligações covalentes. Estes compostos são representados por fórmulas moleculares condensadas, sendo a molécula a menor parte identificável de uma substância pura, ou uma substância complexa, como a glicose ($C_6H_{12}O_6$) ou a água (H_2O). Precisamos tomar cuidado quando falamos em fórmula condensada, pois algumas fórmulas podem descrever compostos bem diferentes em termos de propriedades, como C_2H_6O que descreve tanto o etanol, quanto o éter dimetílico (Figura 1.27).

Figura 1.26 | Solubilização de compostos iônicos em água



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 1.27 | Fórmula molecular C_2H_6O , etanol ou éter dimetílico?



Fonte: elaborada pela autora.



Saiba mais

Você pode aprender mais sobre a construção de moléculas utilizando o simulador no site do Phet, da Universidade do Colorado.

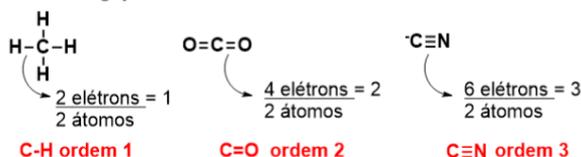
PHET Interactive Simulations. **Build a Molecule.**

Nas moléculas covalentes, o tamanho das ligações entre os átomos depende de uma série de fatores, como o tamanho dos átomos e o tipo de ligação. Você lembra que o raio atômico é medido como a distância entre os núcleos dos átomos da ligação? Então, quanto maior o raio atômico, maior a ligação. Podemos observar isso claramente nas ligações entre halogênios (representados por X) e hidrogênio. O flúor é elemento que apresenta o menor raio atômico, portanto, o menor átomo, assim a ligação H-F é a menor

ligação realizada pelo átomo de hidrogênio, já iodo é o maior átomo, logo H-I é a maior. O tamanho das ligações X-H é $H-F < H-Cl < H-Br < H-I$. O comprimento de ligação é importante na determinação do tamanho total e da forma de uma molécula.

Quando falamos de estruturas de Lewis, vimos que algumas ligações eram simples (com apenas um par de elétrons compartilhados), duplas ou triplas. Estas últimas, com dois pares de elétrons e três pares, respectivamente. Assim, chamamos de **ordem da ligação** o número de pares de elétrons que é compartilhado em uma ligação por dois átomos, como vemos na Figura 1.28.

Figura 1.28 | Ordem da ligação



Fonte: elaborada pela autora.

Como foi mencionado, o tamanho da ligação sofre influência da ordem da ligação, sendo que quanto maior a ordem da ligação, menor o tamanho da ligação. A ligação simples carbono-oxigênio tem tamanho de 143 pm (picômetro), a ligação dupla carbono-oxigênio 122 pm e a ligação tripla 113 pm.



Refleta

O ozônio apresenta uma fórmula molécula O_3 . Como os átomos estão ligados? A melhor representação para esta molécula é através de uma estrutura de ressonância (Figura 1.29). Neste caso, as ligações entre o átomo central e os átomos de cada ponta apresentarão tamanhos diferentes entre si? E com relação a uma típica ligação entre átomos de oxigênio, qual é o tamanho destas ligações?

Figura 1.29 | Ozônio – estrutura de ressonância

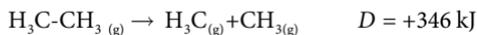


Híbrido de ressonância

Fonte: elaborada pela autora.

Outra característica importante de compostos covalentes é que a ligação possui uma energia, que é absorvida ou liberada quando a rompemos. Esta energia é chamada de **energia de dissociação de ligação (D)** e ocorre quando os reagentes e produtos estão em fase gasosa. Quando a energia é fornecida ao sistema, temos um valor positivo e quanto mais positivo o valor, mais forte

é a ligação que se rompeu. Se observarmos a quebra das ligações carbono-carbono, veremos que a ligação tripla é mais estável que a dupla, que é mais estável que a simples (KOTZ et al., 2016, p. 394):



Sobre as propriedades físicas, os compostos moleculares mais simples são comumente gases ou líquidos, sendo sólidos apenas em estruturas maiores, como a mencionada glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

Quando falamos em moléculas e compostos iônicos, como podemos nos referir às quantidades? Quando você vai ao supermercado, você compra ovos em dúzias, não é? Dúzia é uma unidade de medida que corresponde a 12 unidades de ovos. Para moléculas, utilizamos o **mol**, que corresponde a $6,022 \times 10^{23}$ moléculas. Se você compra um pacote de 12 latas de refrigerantes e pesa, você determina o peso de uma dúzia de refrigerantes.



Assimile

1 mol de qualquer matéria contém o mesmo número que existem de átomos em 12 g de carbono-12.

Se em 12 g de carbono-12 existem $6,022 \times 10^{23}$ moléculas, 1 mol de canetas, por exemplo, corresponde a $6,022 \times 10^{23}$ canetas. A massa deste 1 mol de canetas dependerá do peso individual de cada caneta.

Assim, 1 mol de átomos, moléculas ou íons, corresponde a $6,022 \times 10^{23}$ átomos, moléculas ou íons. O número de íons, moléculas ou átomos por mol, $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, é chamado de constante de Avogadro (N_A), em homenagem a **Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro**, que no século XIX estudou o átomo. Lembre-se de que por ser uma unidade de medida, o mol pode ser usado com prefixos, sendo o mmol = 1×10^{-3} mol e $\mu\text{mol} = 1 \times 10^{-6}$ mol.



Exemplificando

Em uma amostra de rocha foram encontrados $2,34 \times 10^{25}$ átomos de ferro. Isso corresponde a quantos mols de átomos de ferro?

Para responder a esta pergunta, precisamos estabelecer a seguinte relação:

$$6,022 \times 10^{23} \text{ _____ } 1 \text{ mol}$$

$$2,34 \times 10^{25} \text{ _____ } x \text{ mol}$$

$$x \text{ mol} = \frac{2,34 \times 10^{25} \cdot 1}{6,022 \times 10^{23}} = 38,8 \text{ mol}$$



Atenção

Ao falarmos em gramas estamos utilizando o plural, como na pergunta “quantos gramas?” Mas ao utilizarmos a unidade de medida usamos no singular 43 g. Para o mol é a mesma coisa, o plural de mol é mols (ou moles), como na pergunta “quantos mols?” Mas quando utilizamos a unidade de medida, como em 38,8 mol, não devemos colocar no plural.

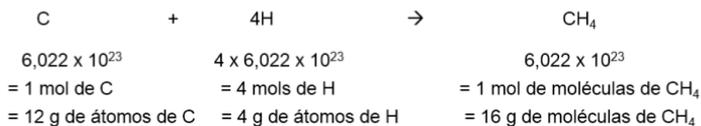
Como não é possível contarmos os átomos diretamente com facilidade, para sabermos quantos átomos existem em uma determinada massa de amostra, precisamos apenas saber a massa molar (MM), sua fórmula molecular. Sendo que a massa molar de um elemento (em gramas) é a quantidade de massa por mol de seus átomos, numericamente igual à massa atômica em unidades de massa atômica: 1 mol de magnésio possui massa molar de 24,3 g; 1 mol de carbono possui massa molar de 12 g; 1 mol de silício possui massa molar de 28,09 g.



Exemplificando

- O chumbo possui massa atômica 207,2 u, portanto, 207,2 g de massa molar. Isso significa que 1 mol de átomos de chumbo tem massa de 207,2 g, sendo que este é o peso de $6,022 \times 10^{23}$ átomos de chumbo.
- A molécula de glicose ($C_6H_{12}O_6$) possui 6 átomos de carbono, 12 de hidrogênio e 6 de oxigênio, utilizando a massa molar de cada um dos elementos, multiplicando pelo número de vezes que aparece, chegamos a massa molar da glicose: $12 \times 6 + 1 \times 12 + 16 \times 6 = 180 \text{ g}$.
1 mol de glicose contém 180 g de glicose, que corresponde a $6,022 \times 10^{23}$.
- Para compostos iônicos, devemos usar a representação da proporção mínima entre o cátion e o ânion, a **unidade-fórmula**. Assim, a massa molar do cloreto de sódio é dada pela soma das massas molares dos átomos de sódio e cloro: $23 + 35,5 = 58,5 \text{ g/mol}$ de cloreto de sódio.
- Já o cloreto de cálcio apresenta uma proporção de dois átomos de cloro para um de cálcio (lembre-se de que o cálcio possui 2 elétrons na camada de valência, sendo um elétron doado a cada átomo de cloro). Assim, a massa molar do $CaCl_2$ é $35,5 \times 2 + 40 = 111 \text{ g/mol}$ de cloreto de cálcio.

Quando falamos em mols, podemos fazer uma relação entre componentes que levam à formação de uma molécula, por exemplo, o metano, constituído de átomos de carbono e hidrogênio (KOTZ et al., 2016):



Se voltarmos para a molécula de glicose (C₆H₁₂O₆), é possível você calcular a massa de carbono, hidrogênio e oxigênio em 1 mol de glicose. Basta usar as relações que já conhecemos, envolvendo mol e a relação recém-apresentada, que nos diz que 1 mol de glicose é obtido a partir de 6 mol de carbono:

$$\text{Massa de C em 1 mol de glicose} = 6 \text{ mol C} \times \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 72 \text{ g C/mol de glicose}$$

Aplicando a mesma relação para H e O, temos que a massa de hidrogênio é 12 g e de oxigênio 96 g, ambas em 1 mol de glicose (180 g).

A composição molecular pode ser apresentada de três maneiras: 1) número de átomos de cada tipo por molécula (ou unidade-fórmula), que é a fórmula molecular do composto; 2) termos de massa de cada elemento por mol do composto, como calculamos para o carbono, hidrogênio e oxigênio; 3) termos de **porcentagem em massa**.

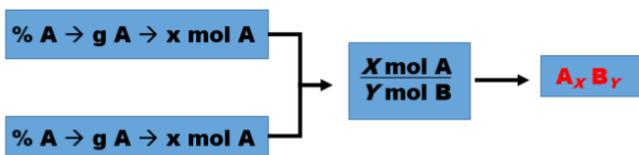
A porcentagem em massa consiste em quantos % da massa total temos de massa do elemento. Sabendo que a massa da glicose é de 180 g temos:

$$\% \text{ em massa de C} = \frac{\text{massa de C em 1 mol de glicose}}{\text{massa de 1 mol de glicose}} \times 100 = \frac{72}{180} \times 100 = 40\%$$

Repetindo o cálculo, temos a porcentagem em massa para o hidrogênio e o oxigênio de 6,67% e 53,3 %, respectivamente.

O cálculo inverso também pode ser realizado, sabendo a porcentagem em massa de cada elemento, podemos chegar à fórmula molecular (ou unidade-fórmula) de um composto, basta sabermos a sua massa. Podemos usar o esquema da Figura 1.30 para realizarmos este cálculo:

Figura 1.30 | Esquema para calcular a fórmula molecular a partir da porcentagem



Fonte: adaptada de Kotz et al. (2016, p. 96).



Exemplificando

A análise de espectrometria de massas de um determinado composto determinou sua massa molecular como sendo 206 g/mol. Já a análise elementar deste composto apresentou 75,73% de carbono, 8,74% de hidrogênio e 15,53% de oxigênio.

Para sabermos a fórmula molecular, precisamos verificar quanto de massa corresponde a cada uma destas porcentagens:

$$\begin{array}{ll} 206 \text{ g} \text{ ______ } 100 \% \text{ da massa} & 1 \text{ mol de C} \text{ ______ } 12 \text{ g} \\ x \text{ ______ } 75,73 \% \text{ de massa de C} & y \text{ ______ } 156 \text{ g de C} \\ x = 156 \text{ g de carbono} & y = 13 \text{ mol de átomos de C} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} 206 \text{ g} \text{ ______ } 100 \% \text{ da massa} & 1 \text{ mol de H} \text{ ______ } 1 \text{ g} \\ x \text{ ______ } 8,74 \% \text{ de massa de H} & y \text{ ______ } 18 \text{ g de C} \\ x = 18 \text{ g de hidrogênio} & y = 18 \text{ mol de átomos de H} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} 206 \text{ g} \text{ ______ } 100 \% \text{ da massa} & 1 \text{ mol de O} \text{ ______ } 16 \text{ g} \\ x \text{ ______ } 15,53 \% \text{ de massa de O} & y \text{ ______ } 32 \text{ g de O} \\ x = 32 \text{ g de oxigênio} & y = 2 \text{ mol de átomos de O} \end{array}$$

A proporção de átomos é 13 mol de carbono para 18 mol de H e 2 mol de oxigênio. Como esta é a menor proporção possível, mantendo os números inteiros, temos que a fórmula molecular é $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Esta fórmula pode corresponder ao composto ibuprofeno, molécula bioativa com ação anti-inflamatória.

Estas relações entre massa e número de mols, assim como número de mols dos produtos e reagentes, são o primeiro passo para aprendermos sobre relações estequiométricas.

Sem medo de errar

Trabalhando em uma indústria fotovoltaica, você conseguiu descobrir porque as células com defeito não estavam funcionando, mas mesmo assim o rendimento encontrado foi baixo. Então, você resolveu investigar o procedimento de fabricação das placas, em outro setor da indústria. O processo utilizado tinha as proporções de 8×10^{-5} mol de fósforo para 1 mol de silício em uma placa e 3×10^{-6} mol de boro para 1 mol de silício em outra. Foi lhe passado que o ideal para o funcionamento da célula fotovoltaica da empresa é de 1 ppm (em massa) de dopante no silício, garantindo o bom rendimento.

Para saber se o processo estava ocorrendo de maneira correta, você precisa descobrir quantos mols teóricos de fósforo e boro devem ser utilizados para

comparar os valores experimentais que lhe foram passados pelo setor de fabricação das placas na empresa.

1) Fósforo: primeiro devemos saber quanto corresponde 1 parte por milhão de fósforo em silício.

1 ppm = 1 g em 1000000 g (1×10^6 g) de silício. Vamos supor que uma quantidade de silício utilizada no processo é de 100 kg, que devem ser passados para gramas. Fazendo a conta de quanto seria 1 parte por milhão desta massa temos:

$$1 \text{ g P} \quad \underline{\quad} \quad 1 \times 10^6 \text{ g Si} \quad \underline{\quad} \quad 1 \text{ ppm de P em Si}$$

$$x \text{ g P} \quad \underline{\quad} \quad 1 \times 10^5 \text{ g Si}$$

$$x = 0,1 \text{ g de P}$$

Continuando a análise, será necessário passar estes valores para mol. Consultando a tabela periódica, você irá observar que a massa molecular do fósforo é de 31 g/mol, e do silício é de 28 g/mol. Então você terá:

$$31 \text{ g de fósforo} \quad \underline{\quad} \quad 1 \text{ mol}$$

$$0,1 \text{ g} \quad \underline{\quad} \quad x \text{ mol de P}$$

$$x = 0,0028 \text{ mol de P}$$

$$28 \text{ g de silício} \quad \underline{\quad} \quad 1 \text{ mol}$$

$$1 \times 10^5 \text{ g} \quad \underline{\quad} \quad x \text{ mol de Si}$$

$$x = 3,6 \times 10^2 \text{ mol de Si}$$

Como temos o procedimento em proporção de mols de fósforo para 1 mol de silício, devemos concluir:

$$0,0028 \text{ mol P} \quad \underline{\quad} \quad 3,6 \times 10^2 \text{ mol de Si}$$

$$x \text{ mol P} \quad \underline{\quad} \quad 1 \text{ mol de Si}$$

$$x = 7,8 \times 10^{-6} \text{ mol de P para 1 mol de Si}$$

2) Boro: você deverá seguir os mesmos passos anteriores para saber as quantidades. Como passo inicial, você deve saber quanto de massa corresponde 1 ppm de boro em silício. Vamos supor o mesmo processo que utiliza 100 Kg de silício (você poderia usar qualquer valor, pois assim como no resultado do fósforo, obteremos no final uma proporção).

$$1 \text{ g Boro} \quad \underline{\quad} \quad 1 \times 10^6 \text{ g Si} \quad \underline{\quad} \quad 1 \text{ ppm de B em Si}$$

$$x \text{ g B} \quad \underline{\quad} \quad 1 \times 10^5 \text{ g Si}$$

$$x = 0,1 \text{ g de B}$$

Agora, você deverá passar estes valores para mol. Novamente, consultando a tabela periódica, você sabe que a massa molar do boro é de 10,8 g/mol. Realizando os cálculos para o boro e repetindo a conta do silício teremos:

10,8 g de boro _____ 1 mol

0,1 g _____ x mol de Boro

x = 0,0093 mol de B

28 g de silício _____ 1 mol

1×10^5 g _____ x mol de Si

x = $3,6 \times 10^2$ mol de Si

Então, deverá ser obtida a proporção entre os dois valores:

0,0093 mol B _____ $3,6 \times 10^2$ mol de Si

x mol B _____ 1 mol de Si

x = $2,6 \times 10^5$ mol de B para 1 mol de Si

Com os resultados das proporções calculados para os dois agentes dopantes, você deve comparar com os valores passados pelo setor de fabricação das placas. Para o fósforo, eles utilizaram 8×10^{-5} mol de P para cada mol de silício, quantidade acima da calculada (8×10^{-6} mol). Já para o boro foram utilizados 3×10^{-6} mol para cada mol de silício, quantidade abaixo da necessária ($2,5 \times 10^{-5}$ mol). Analisando a grandeza dos dois valores, você pode supor que desde a fabricação ocorreu um erro de processo, em que as placas foram interpretadas de maneira invertida, não apenas na montagem.

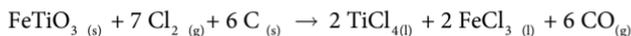
Com estes resultados, você pode apresentar para seu gestor uma proposta que consiste em produzir placas de silício dopado com boro novas e substituir apenas esta parte nas peças do lote defeituoso. Obviamente, antes disso você deve realizar um teste se o excesso de P utilizado não afetará o funcionamento da célula fotovoltaica. Este teste dando um resultado positivo, você resolveu o problema da empresa, economizando ao máximo recursos.

Avançando na prática

Refino de titânio – processo Kroll

Descrição da situação-problema

O titânio é o nono elemento mais abundante na Terra, sendo bastante aplicado na obtenção de ligas metálicas devido às suas características de leveza e resistência térmica, sendo bastante empregado na aeronáutica. O principal processo industrial para obtenção do titânio a partir de minerais é o processo Kroll, que consiste em duas etapas:



Em uma indústria de processamento de titânio, como responsável pelo processo de obtenção, você precisa saber o que esperar deste processo, ou seja, quanto de titânio puro você obtém a partir de determinada quantidade de mineral. Supondo que não há perdas no processo e que toda ilmenita (FeTiO_3) é convertida em titânio sólido, qual a massa de titânio obtida a partir de 345 g de mineral? Quanto de carbono é utilizado na reação?

Resolução da situação-problema

Para mapear o processo de obtenção de titânio, no primeiro ponto de mapeamento, você pode adotar duas abordagens, como visto anteriormente:

1) A partir do mol: você sabe que 1 mol de FeTiO_3 tem massa molar de 151,8 g ($55,8(\text{Fe})+48(\text{Ti})+3\times 16(\text{O})=151,8$ g/mol), então 345 g correspondem a 2,27 mol de moléculas de FeTiO_3 (regra de 3).

Se 1 mol de FeTiO_3 leva a 1 mol de Ti, ao reagirmos 2,27 mol de minério, vamos obter a mesma quantidade de Ti em mols, portanto 2,27 mol.

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol de Ti} & \quad \text{---} \quad 48 \text{ g} \\ 2,27 \text{ mol} & \quad \text{---} \quad x \text{ g de Ti} \\ x & = 109 \text{ g de Ti} \end{aligned}$$

2) A partir da massa: basta você utilizar as massas molares calculadas:

$$\begin{aligned} 151,8 \text{ g de } \text{FeTiO}_3 & \quad \text{---} \quad 48 \text{ g} \\ 345 \text{ g} & \quad \text{---} \quad y \text{ g de Ti} \\ y & = 109 \text{ g de Ti} \end{aligned}$$

O segundo ponto de mapeamento do processo é saber quanto de carbono é utilizado. Vamos resolver esta questão utilizando o conceito de mol: 1 mol de FeTiO_3 reage com 6 mol de carbono, sendo que 345 g de FeTiO_3 correspondem a 2,27 mol. Como devemos consumir 6 vezes esta quantidade de carbono, temos $6 \times 2,27 = 13,62$ mol de C. Concluindo:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol de C} & \quad \text{---} \quad 12 \text{ g (massa molar)} \\ 13,62 \text{ mol de C} & \quad \text{---} \quad x \text{ g de C} \\ x & = 163,4 \text{ g de carbono} \end{aligned}$$

Com isso, você definiu as quantidades de massa que devem ser utilizadas de cada reagente, realizando o mapeamento inicial do processo.

1. Compostos iônicos não são moléculas, ou seja, não são pares ânions-cátions isolados, mas, sim, íons arranjados em um retículo tridimensional, sendo que cada íon está em contato com mais de um íon vizinho. A estrutura de cada retículo depende da carga dos íons e de seus tamanhos. Este é o caso do cloreto de sódio (NaCl), embora ele seja representado como molécula, precisamos saber que esta é na verdade a proporção entre Na^+ e Cl^- no retículo.

Sobre compostos iônicos, assinale a afirmação correta:

- a) São comumente gases ou líquidos, quando apresentam baixo peso.
- b) São duros e resistentes à pressão.
- c) São quebradiços devido a interações eletrostáticas desfavoráveis após aplicação de pressão.
- d) São considerados moléculas, sendo representados por fórmulas moleculares.
- e) São praticamente insolúveis em água.

2. A água é um composto molecular formado por ligações covalentes. Estes compostos são representados por fórmulas moleculares, sendo a molécula a menor parte identificável de uma substância pura, complexa como para a glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) ou simples como para a água (H_2O).

Assinale a alternativa que melhor completa a sentença:

_____ de aspirina contém _____ moléculas de aspirina. Tendo esta molécula a fórmula $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$, podemos dizer que temos 9 mol de átomos de _____ a molécula de aspirina.

- a) 1 molécula; $6,022 \times 10^{23}$; hidrogênio; substituindo.
- b) 1 mol; várias; carbono; constituindo.
- c) 1 molécula; $6,022 \times 10^{23}$; oxigênio; substituindo.
- d) 1 mol de moléculas; $6,022 \times 10^{23}$; carbono; constituindo.
- e) 1 g; $6,022 \times 10^{23}$; oxigênio; substituindo.

3. A composição molecular pode ser apresentada de três maneiras: 1) números de átomos de cada tipo por molécula (ou unidade-fórmula), que é a fórmula molecular do composto; 2) em termos de massa de cada elemento por mol do composto, como calculamos para o carbono, hidrogênio e oxigênio; 3) em termos de **porcentagem em massa**.

A composição em porcentagem mássica de uma determinada molécula em uma amostra desconhecida foi determinada experimentalmente como sendo C 80%, H

9,3% e O 10,7%. Uma análise em um espectrômetro de massas determinou que a massa molar deste composto é 150 g/mol. Qual das opções contempla a fórmula molecular deste composto?

- a) $C_9H_8O_3$.
- b) $C_9H_8O_3$.
- c) $C_9H_{12}NO$.
- d) $C_9H_{10}O_2$.
- e) $C_8H_6O_3$.

Referências

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química**. v. 1. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010. 1048 p.

DREKENER, R. L. **Química Geral**. Londrina: Editora e Distribuidora Educacional S.A., 2017. 208 p.

KOTZ, J. C. et al. **Química Geral e Reações Químicas**. v. 1. 3. ed. São Paulo: Cengage Learning; 2016. 864 p.

MAIA, D. J.; BIANCHI, J. C. de A. **Química Geral e Fundamentos**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2007. 448 p.

Unidade 2

Estudo de reações químicas e estados da matéria

Convite ao estudo

Você usa a água diariamente em sua vida, comumente para beber ou gelar bebidas. Ou seja, você usa a água nos estados líquido e sólido. E quantas reações você já fez com água? Se já tomou um remédio efervescente ou usou fermento químico, várias. Mas você já pensou em como controlamos os reagentes químicos em uma reação? Será que o conceito de massa atômica sozinho consegue nos dar a ideia de quantidade para uma reação? Nesta unidade, você será apresentado ao conceito de mol e a partir daí irá trabalhar com reações químicas, aprendendo como medir os reagentes e acompanhando os processos de modo a obter o melhor resultado. Afinal, química não consiste apenas em misturar reagentes de qualquer maneira. Já pensou em todas as condições que você deve controlar em uma reação além das quantidades de reagente? Temperatura e pressão são exemplos disso. Afinal, o estado em que os compostos utilizados estarão, depende dessas duas variáveis.

Por isso, é necessário que você compreenda os principais conceitos de reações químicas e conheça os estados da matéria, a fim de que esteja capacitado a acompanhar os processos químicos de sua prática profissional de maneira eficaz em termos de resultados e segurança.

Para guiar nosso estudo, vamos nos colocar no lugar de um engenheiro responsável por processos químicos, recém-contratado em uma indústria de produtos químicos que está montando uma nova linha de produção. O produto que será obtido é o hidróxido de sódio, também conhecido como soda cáustica, produzida pela hidrólise aquosa de NaCl. Sua função como responsável químico é estruturar o processo, através do cálculo de reagentes envolvidos e da avaliação do rendimento, sendo que deverá controlar os fatores temperatura e pressão após a reação, uma vez que os gases, que temos como subprodutos, também podem ser reaproveitados. Como ocorre essa reação? Como se medem reagentes químicos? Como calculamos o rendimento da reação? Como podemos prever as condições finais de uma reação? É necessário o controle de temperatura ou de pressão? Responder a essas perguntas vai fornecer os detalhes que resultarão em um processo eficiente, convertido em lucro para a empresa e também em segurança.

Na primeira seção, você aprenderá sobre o balanceamento de equações e rendimento; na segunda seção estudará reações em meio aquoso; e finalizará

esta unidade com o estudo dos estados da matéria. Lembre-se de que estes conceitos vão acompanhá-lo independentemente do processo químico, ou seja, em escala laboratorial ou industrial. Então vamos aprender um pouco mais sobre química!

Equações químicas

Diálogo aberto

Quantas reações químicas você vê ao seu redor? Ao fazer um bolo e usar um fermento químico, por exemplo, você está reagindo um ácido (comumente o ácido cítrico) com uma base, o bicarbonato de sódio (NaHCO_3). Isso tudo para produzir gás carbônico (CO_2), que irá fazer a massa do seu bolo crescer. Mas o que ocorre se você colocar muito fermento? Ou se colocar pouco? Ou seu bolo crescerá muito e derramará, ou não crescerá o suficiente. Nenhum desses casos é desejado. O ideal é que você saiba a quantidade de fermento que deve ser adicionada para saber quanto de CO_2 será produzido. No caso do bolo, você não precisa nem conhecer a reação, basta seguir a receita. Mas em reações químicas, para obter melhores resultados, você deve saber qual a reação envolvida no processo. Isso também implica em saber a quantidade de reagentes que se deve usar para saber quanto de produto será obtido.

Você está se colocando no lugar de um engenheiro responsável pelo processo químico, tendo sido contratado em uma fábrica que está implementando o processo de produção de NaOH a partir de NaCl e água via hidrólise eletrolítica, inicialmente à pressão atmosférica e à temperatura ambiente. Esse processo pode ser descrito pela equação abaixo:



Nessa reação, o NaCl está em menor quantidade, em concentração máxima de 360 g por litro de água (solubilidade máxima deste sal em água). Como essa ideia está apenas em fase inicial de levantamento de processo, você deverá começar seu estudo do zero. Isso significa que sua primeira função é escrever a equação corretamente. Ela está balanceada?

Seu gestor pede uma produção inicial para teste da planta de 100 kg de NaOH . Quanto de NaCl você deve reagir considerando o rendimento real da reação? Quanto NaCl realmente produz 100 kg de NaOH ? Para saber o rendimento real da equação, foi solicitado à equipe de laboratório que realizasse a reação em pequena escala. Os resultados passados são que, para reagente com 99,9% de pureza, a reação ocorreu com 83% de rendimento, tendo o NaCl como reagente limitante, em concentração de 360 g/L.

Para saber como realizar essa etapa do projeto, você deverá estudar o processo de balanceamento de equações que aprenderá nesta seção. Há

outro ponto com o qual você deve ficar atento em um processo químico: nem sempre todo reagente formará produto, portanto, você precisa aprender sobre rendimento químico. Vamos adquirir novos conhecimentos?

Não pode faltar

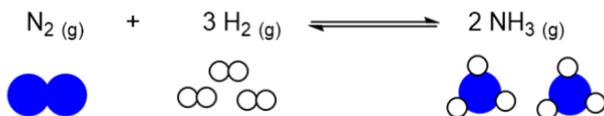
Uma equação química descreve a transformação de moléculas em outras, ou seja, de reagentes em produtos. Para que esta descrição seja completa, você deve descrever o estado de cada um dos envolvidos, assim como a quantidade de moléculas envolvidas nesta equação. Mas como saber se nossa representação está correta? Com relação aos estados físicos, você deve procurar as propriedades físicas dos compostos envolvidos para a temperatura e para a pressão que estão sendo utilizadas. Para as quantidades, você deve aprender sobre a lei da conservação da massa e a lei das proporções definidas.

Quando **Antoine Laurent de Lavoisier** (1743-1794) (KOTZ et al., 2016) começou a pesar os reagentes, a química passou a ter uma relevância científica e não apenas especulativa. Um de seus estudos diz que a quantidade de massa dos produtos deve ser igual à quantidade de massa dos reagentes, sendo considerada uma reação química em sistema fechado. Esta ficou conhecida como **a lei da conservação de massas**. Pelo ponto de vista atômico, essa afirmação consiste em dizer que os átomos que se encontram nos reagentes devem estar contidos nos produtos, em número e tipo (exceto em reações nucleares, que você verá em outros momentos).

Você viu que Dalton definiu um elemento químico como uma unidade que repetia sua massa constantemente, observação muito semelhante à de seu contemporâneo, Joseph Louis Prost (1754-1826), que ao trabalhar com minerais (moléculas) observou que compostos purificados contêm sempre os mesmos elementos, e na mesma razão entre as massas, que ficou conhecida como **a lei das proporções definidas** (KOTZ et al., 2016). Portanto, dizer que uma molécula de água será sempre composta por dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio, mantendo fixa a proporção de massa, é utilizar a lei das proporções definidas.

Veja a reação de formação da amônia (NH_3), um composto bastante empregado na indústria de fertilizantes. Sua produção via síntese de Haber-Bosch ocorre pela reação do gás nitrogênio com o gás hidrogênio. Se você analisar a reação, irá observar que uma molécula do gás nitrogênio reage com três moléculas do gás hidrogênio, formando duas moléculas de amônia; ou ainda que dois átomos de nitrogênio reagem com seis átomos de hidrogênio, formando duas moléculas de amônia, cada uma delas composta por um nitrogênio e três hidrogênios (Figura 2.1)

Figura 2.1 | Formação da amônia

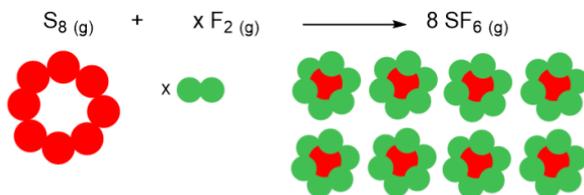


Fonte: elaborada pela autora.

Note que nessa equação temos a mesma quantidade de átomos de nitrogênio e hidrogênio nos reagentes e nos produtos, então, podemos chamá-la de equação balanceada.

O hexafluoreto de enxofre é utilizado como gás inerte principalmente na indústria de eletrônicos. Sua obtenção é realizada pela queima de enxofre com gás flúor, como mostra a Figura 2.2.

Figura 2.2 | Reação de obtenção do hexafluoreto de enxofre



Fonte: elaborada pela autora.

Para sabermos quantas moléculas do gás flúor reagem, precisamos analisar a equação inteira. Note que o gás enxofre apresenta em sua fórmula oito átomos e que são formadas oito moléculas de hexafluoreto de enxofre. Cada molécula de hexafluoreto de enxofre tem seis átomos de flúor, 48 átomos de enxofre no total. Para que essa reação ocorra, precisamos ter também nos reagentes 48 átomos de flúor. Como cada molécula de gás flúor possui dois átomos, precisamos de 24 moléculas de gás flúor para que a reação ocorra.

O método que realizamos para encontrar a quantidade de moléculas do gás flúor foi contarmos os átomos dos dois lados, reagentes e produtos. Neste caso é bastante simples, pois dois reagentes (S_8 e F_2) formam um único produto (SF_6). Quando temos uma reação de queima de combustível (como o octano – presente na gasolina), em que dois reagentes levam a dois produtos, o balanceamento é mais complicado. Para a combustão do octano, temos a reação a seguir, já balanceada.



Reações de combustão envolvem a queima de um combustível na presença de oxigênio, levando à formação de um composto contendo oxigênio (e para o octano temos o gás carbônico) e água.



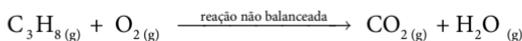
Assimile

Independentemente do tipo de reação, para se realizar o balanceamento, devemos ter certeza de que as fórmulas estão corretas e elas não podem ser alteradas. Por exemplo, CO_2 não pode se transformar em CO apenas para finalizar o balanceamento.

Para balancear uma equação química, utiliza-se o método da tentativa e erro. Sendo que alguns passos tornam o processo mais assertivo. Para reações de combustão, você pode seguir as seguintes etapas:

- 1) Escreva corretamente a fórmula dos compostos (reagentes e produtos).
- 2) Inicie pelo elemento que formará o óxido, depois pelos átomos de hidrogênio e, então, oxigênio.
- 3) Confira se os elementos envolvidos estão no mesmo número de átomos dos dois lados da equação.

Para a combustão do propano, temos:



Seguindo, devemos primeiro balancear os átomos de carbono, seguido dos átomos de hidrogênio e, então, oxigênio:



Agora, conte os átomos:

Reagentes: 3 C, 8 H e 10 O.

Produtos: 3 C, 8 H e 6 + 4 O.

Portanto, a reação balanceada correta é:





Refleta

Quando você erra a proporção entre os compostos utilizados, como esse erro pode impactar num processo químico?

Os índices em frente a cada um dos reagentes são chamados **coeficientes estequiométricos**.

Durante o processo de balanceamento, quando tivermos um número ímpar de átomos de um lado e par de outro, para darmos continuidade no processo, devemos multiplicar os átomos do lado ímpar por dois e repetir o balanceamento.



Exemplificando

Para a combustão da amônia temos:



1) N está correto.

2) H: para termos o mesmo número de H dos dois lados, precisamos multiplicar o lado da equação que apresenta número ímpar de átomos por dois, logo, teremos duas moléculas de amônia, dando seis átomos de H, portanto, devemos multiplicar a água por três.



3) Devemos voltar e corrigir N:



4) O: novamente, o lado ímpar deve ser multiplicado por dois. Com isso o número de hidrogênios deverá ser corrigido, multiplicando a amônia e o NO por dois.



5) Agora, precisamos balancear o oxigênio e podemos contar os átomos:



Reagentes: 4N, 12H, 10 O.

Produtos: 4N, (4O + 6O) e 12H.



Para facilitar o balanceamento de equações, você deve começar pelo átomo que aparece em menor número de compostos. Se mais de um átomo aparece apenas uma vez, ou se todos aparecem mais de uma vez, comece pelo que tem maior número de átomos.



Faça você mesmo

Faça o balanceamento da equação a seguir, conforme os passos descritos anteriormente:



Começamos falando da observação de Lavoisier, obtida em seus experimentos sobre o oxigênio, não é mesmo? Então, até agora pensamos na conservação mais como número de átomos do que como massa. Mas e se analisarmos a massa? A conclusão de conservação de massa entre reagentes e produtos iria se manter, já que temos o mesmo número de átomos. Ao utilizar uma equação química balanceada, a **lei da conservação das massas** e a **lei da proporcionalidade**, você pode realizar vários cálculos, que são chamados de **cálculos estequiométricos** (ATKINS; DE PAULA, 2010).

Com eles, podemos saber o quanto de reagentes leva ao tanto de produtos em termos de massa, ou quantos mols de um produto podem ser obtidos a partir de tantos mols dos reagentes utilizados. Podemos, também, transformar essas massas em volume (ATKINS; DE PAULA, 2010). Para gases, sabemos que um mol de qualquer gás ideal, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), é igual a 22,7 L. Para líquidos, podemos relacionar massa e volume utilizando a densidade ($d=m/v$, em que d é densidade, m , a massa em gramas e v , o volume em mL).

Quando trabalhamos com reações químicas, devemos estabelecer uma relação entre os reagentes e produtos em uma tabela. Para a equação balanceada de combustão do álcool etílico (etanol)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(l)} + 3 \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2 \text{CO}_{2(g)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$, podemos estabelecer relação descrita na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 | Relação estequiométrica de massa e mols para combustão de etanol

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(l)}$	$+ 3 \text{O}_{2(g)}$	\longrightarrow	$2 \text{CO}_{2(g)}$	$+ 3 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
1 mol	3 mols		2 mols	3 mols
46 g	$3 \times 32 = 96 \text{ g}$		$2 \times 44 = 88 \text{ g}$	$3 \times 18 = 54 \text{ g}$
$d(25^\circ\text{C}) = 0,789 \text{ g/mL}$ 0,789 g----- 1 mL 46 g----- X mL X = 58,3 mL	$3 \times 22,7 = 68,1 \text{ L}$		$2 \times 22,7 = 45,4 \text{ L}$	$3 \times 22,7 = 68,1 \text{ L}$

Fonte: elaborada pela autora.



Atenção

Elaborar esse tipo de tabela (relação estequiométrica de massa e mols – e, às vezes, volume) auxilia bastante no trabalho com os cálculos estequiométricos. A utilização da regra de três evita que você decore fórmulas desnecessárias.

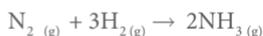
Até o momento, vimos reações em que os reagentes eram colocados na proporção exata de reagir. A partir da equação balanceada para a combustão do álcool etanol, temos exatos 1 mol de etanol para 3 mols de oxigênio. Essa relação é chamada **proporção estequiométrica** e define um caso em que todos os reagentes são consumidos. Entretanto, podemos ter uma situação em que as quantidades de mols de um reagente não respeitam a proporção estequiométrica. Ainda utilizando a equação de combustão do álcool etílico como exemplo, isso significa ter na reação 1 mol de etanol e 5 mols de oxigênio. O reagente utilizado em menor proporção será totalmente consumido, sendo denominado **reagente limitante**. Já o reagente utilizado em excesso irá sobrar, sendo denominado **reagente em excesso**.

O reagente limitante define a extensão da reação, ou seja, quanto de produto será formado. Você deve estar se perguntando: por que colocar um dos reagentes em excesso em relação ao outro? A resposta pode envolver diversos fatores, como o preço de um dos reagentes ser muito elevado em relação ao outro, de forma que não se pode ter nenhum tipo de perda. Outra razão é a purificação do produto, o reagente em excesso pode ser facilmente removido do meio reacional, facilitando a obtenção do produto em sua forma pura.



Exemplificando

Considere a equação balanceada da amônia:



Se utilizarmos 70 g de nitrogênio e 18 g de hidrogênio, todo hidrogênio ou todo o nitrogênio irá reagir? Quanto de amônia será obtido? Inicialmente, vamos verificar qual é o reagente em excesso e qual é o reagente limitante. Para isso, vamos elaborar uma tabela de conversão de massa e mols (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 | Relação estequiométrica de massa e mols para obtenção de amônia

N_2 (g)	+ 3H ₂ (g)	→ 2NH ₃ (g)
1 mol	3 mols	2 mols
28 g	3 × 2 = 6 g	2 × 17 = 34 g

Fonte: elaborada pela autora.

Sabemos que 28 g de amônia reagem com 6 g de hidrogênio. Para saber qual o reagente limitante, você pode utilizar a massa de nitrogênio ou de hidrogênio

Para massa de nitrogênio:

28 g de N₂ reagem com 6 g de H₂
 70 g ----- X

$$X = \frac{70 \times 6}{28} = 15 \text{ g de H}_2$$

Para massa de hidrogênio:

6 g de H₂ reagem com 28 g de N₂
 17 g ----- X

$$X = \frac{17 \times 28}{6} = 79,3 \text{ g de N}_2$$

Pela massa de nitrogênio, vemos que temos excesso de hidrogênio na reação (17 g, sendo necessários 15 g). Pela massa de hidrogênio, seriam necessários 79,3 g de nitrogênio para que a reação ocorresse. Logo, hidrogênio é o reagente em excesso e nitrogênio é o reagente limitante.

Para calcular a massa de amônia obtida, devemos **sempre utilizar o reagente limitante**, o nitrogênio. Como 28 g de nitrogênio formam 34 g de amônia, podemos fazer outra regra de 3:

$$\begin{array}{l} 28 \text{ g N}_2 \text{ ----- } 34 \text{ g NH}_3 \\ 70 \text{ g ----- } X \text{ g} \end{array} \quad X = \frac{70 \times 34}{28} = 85 \text{ g de NH}_3$$

Portanto, em uma reação com 70 g de nitrogênio e 17 g de hidrogênio, serão obtidas 85 g de amônia e sobrarão 2 g de hidrogênio.

Quando utilizamos reagentes químicos, você deve ficar atento a seu grau de pureza. Se você estiver tentando usar a hematita (Fe_2O_3) como fonte de ferro, atente-se ao fato de que a pureza dela comumente extraída no Brasil é de 85% (MAIA; BIANCHI, 2007), ou seja, em gramas, se 100 g de minério forem utilizados, apenas 85 g são de hematita realmente. A **pureza** de um composto comercial é obtida no rótulo de um produto; para produtos obtidos em laboratório, a pureza deve ser medida através do uso de diversos equipamentos.

Em todos os exemplos dados, estávamos considerando que uma reação ocorre envolvendo a completa transformação dos reagentes em produtos, o chamado **rendimento teórico**. Porém, ao realizarmos uma reação na bancada, observamos que nem todo reagente se transforma em produto, sendo que a quantidade de produto obtida é o **rendimento real** da reação. Os rendimentos teóricos e reais podem ser calculados utilizando a massa, o mol ou o volume do produto obtido. O rendimento percentual é obtido quando dividimos o rendimento real pelo teórico, multiplicando por 100. Lembre-se de que esta fórmula pode ser substituída por uma regra de três simples.

$$\text{Rendimento \%} = \frac{\text{rendimento real}}{\text{rendimento teórico}} \times 100$$



Exemplificando

Quando você usa fermento químico em bolo, você está realizando a decomposição de bicarbonato de sódio pelo calor, produzindo carbonato de sódio, gás carbônico e água. O gás carbônico é responsável por fazer a massa do bolo crescer.



Se a reação ocorre com 85% de rendimento, quanto de CO_2 será obtido na decomposição de 20 g de bicarbonato de sódio?

Para resolvermos esse cálculo, precisamos focar na relação de conversão entre bicarbonato e gás carbônico, construindo uma tabela de relação estequiométrica de massa (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 | Relação estequiométrica de massa entre bicarbonato de sódio e gás carbônico

$4\text{NaHCO}_{3(\text{aq})}$	\rightarrow	$2\text{CO}_{2(\text{g})}$
4 mols		2 mols
$4 \times 84 = 336 \text{ g}$		$2 \times 44 = 88 \text{ g}$

Fonte: elaborada pela autora.

Sabemos que 336 g de NaHCO_3 produzem 88 g de CO_2 . Ao considerarmos os 2 g, podemos calcular o rendimento teórico.

$$336 \text{ g de NaHCO}_3 \text{ ----- } 88 \text{ g de CO}_2$$

$$2 \text{ g ----- } X \quad X = 0,524 \text{ g} \Rightarrow 100 \%$$

Considerando um rendimento teórico de 100 %, serão produzidos 0,524 g de CO_2 . Entretanto, o rendimento é de 85%, logo, temos que calcular quanto de massa será obtida tendo esse rendimento.

Pela fórmula do rendimento %:	Utilizando regra de três:
$\text{Rend. \%} = \frac{\text{rend. real}}{\text{rend. teórico}} \times 100$	$0,524 \text{ g CO}_2 \text{ ---- } 100 \%$
$85 \% = \frac{\text{rend. real}}{0,524 \text{ g}} \times 100$	$X \text{ ----- } 85 \%$
$\text{Rend. real} = 0,445 \text{ g de CO}_2$	$X = \frac{85 \times 0,524}{100} = 0,445 \text{ g de CO}_2$

Como CO_2 é um gás, o melhor é expressar a quantidade obtida em volume. 1 mol de CO_2 tem 22,4 L de volume; para sabermos quanto foi obtido nessa reação em volume, precisamos saber a quantos mols correspondem 0,445 g.

Cálculo do mol:	Cálculo do volume:
$44 \text{ g CO}_2 \text{ ----- } 1 \text{ mol}$	$1 \text{ mol de CO}_2 \text{ ----- } 22,4 \text{ L}$
$0,445 \text{ g ----- } X$	$0,01 \text{ mol ----- } X$
$X = \frac{0,445 \times 1}{44} = 0,01 \text{ mol de CO}_2$	$X = \frac{0,01 \times 22,4}{1} = 0,226 \text{ L de CO}_2$

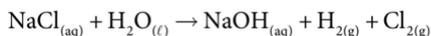
Estudando as relações estequiométricas em equações químicas balanceadas, você é capaz de entender os processos químicos que farão parte de diferentes momentos de sua carreira, que poderá estar ligada diretamente à química, ou não.

Sem medo de errar

Você é o profissional responsável por um processo químico contratado em uma fábrica que está implementando o processo de produção de NaOH a partir da reação de NaCl e água, à pressão atmosférica e temperatura ambiente. Iniciando seu estudo você precisa verificar se a equação está

balanceada. Como foi solicitada uma produção inicial para teste da planta de 100 kg de NaOH, você deverá dizer quanto de NaCl você deve reagir (considerando que o rendimento dessa reação é de 83%), respondendo quanto NaCl realmente produz 100 kg de NaOH.

Para isso, você precisa escrever a equação química deste processo. Como o NaCl está em água (em estado líquido), você diz que seu estado é aquoso (diluído em água). Como a água é utilizada como solvente, é o reagente em excesso e os produtos que deveriam ser sólidos que estarão diluídos em água após a reação. O produto obtido é o hidróxido de sódio (NaOH), porém temos ainda hidrogênio e cloro sobrando na reação. O produto poderia ser o HCl, porém esta é uma reação de hidrólise eletrolítica, ou seja, não é apenas a dissolução. Como apresentado, a reação química que descreve o processo é:



Mas ela está balanceada? Você viu que o balanceamento de uma equação ocorre através do método da tentativa e erro. Para isso, devemos começar por um elemento que apareça menos vezes, como o sódio.

Sódio: temos um átomo nos reagentes e um no produto, portanto está ok.

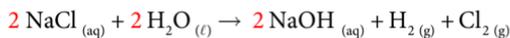
Cloro: temos um átomo no reagente e dois no produto, portanto devemos alterar esta estequiometria, sendo necessário rever o Na.



Então, os átomos de H e O:



Conte os átomos e verifique que agora sua equação está balanceada:



Como 2 mols de NaCl produzem 2 mols de NaOH, temos que:

$$117 \text{ g NaCl} \text{-----} 80 \text{ g NaOH}$$

$$x \text{ g} \text{-----} 100000 \text{ g NaOH} \quad x = 146250 \text{ g de NaOH} = 146,25 \text{ kg de NaCl}$$

Nesse resultado é considerado o rendimento teórico, ou seja, uma conversão de 100%, na qual todo reagente se transforma em produto. Mas lembre-se de que você foi informado pela equipe de laboratório que o rendimento desta reação é de 83% utilizando reagentes com pureza de 99,9%.

Como a água é o solvente da reação, você pode deduzir que o NaCl é o reagente limitante. Isso significa que os cálculos devem ser sempre realizados

com relação a ele. Se o resultado do laboratório for transposto para a planta industrial, os 100,00 kg não serão obtidos e sim a massa correspondente a 83% deste valor, 83,00 kg.

Pela fórmula do rendimento %: Utilizando regra de três:

$$\text{Rend. \%} = \frac{\text{rend. real}}{\text{rend. teórico}} \times 100$$

$$100 \text{ kg NaOH} \text{ ---- } 100\%$$

$$x \text{ kg} \text{ ---- } 83\% \quad x = 83 \text{ kg de NaOH}$$

$$83 \% = \frac{\text{rend. real}}{100 \text{ kg}} \times 100$$

Rend. Real = 83 kg de NaOH

Portanto, para planejar seu processo você precisa aumentar a quantidade de NaCl, uma vez que a massa de 146,25 kg de NaCl irá produzir apenas 83 kg de NaOH. Portanto, levando em conta o rendimento obtido no laboratório, temos:

$$146,25 \text{ kg NaCl} \text{ ---- } 83 \text{ kg de NaOH}$$

$$X \text{ ---- } 100 \text{ kg}$$

$$X = 176,2 \text{ kg de NaOH}$$

Após essa análise, você conclui que para obter 100 kg de NaOH, você deve usar 176,2 kg de NaCl, considerando este o reagente limitante e o rendimento da reação de 83%, obtido em pequena escala.

Quando a equipe de laboratório enviou os resultados de rendimento, algumas informações, como a concentração, o surpreenderam. O que significa essa concentração? Qual o tamanho necessário do reator para que se utilize 176,2 kg de NaCl, mantendo a mesma concentração? Qual sua influência no processo? E ainda, como essa reação realmente ocorre? Vamos para a próxima seção aprender mais sobre o processo de obtenção de NaOH a partir de NaCl e assim implementá-lo na indústria em que você atua.

Avançando na prática

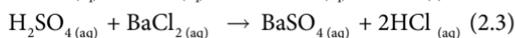
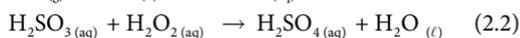
Poluição atmosférica – determinação de SO₂

Descrição da situação-problema

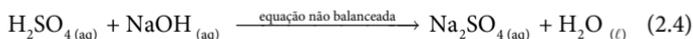
Como analista em um laboratório de controle de poluição ambiental, você foi encarregado de realizar a quantificação de enxofre em amostras de

ar atmosférico solicitada por uma ONG relacionada à proteção de plantas endêmicas da região. A poluição atmosférica é causada pela dissolução de diversos gases no ar atmosférico, sendo um problema recorrente em cidades com alta produção industrial ou com grande circulação de carros. A liberação de enxofre na atmosfera ocorre principalmente na forma de dióxido de enxofre (SO_2), como a partir da combustão de combustíveis fósseis que contêm enxofre em sua composição. Dióxido de enxofre reage com água, formando o ácido sulfuroso (H_2SO_3), que frente a outros compostos na atmosfera formam ácido sulfúrico (H_2SO_4), componente da chuva ácida.

A análise da quantidade de dióxido de enxofre é realizada utilizando três equações químicas: reação da amostra da atmosfera com água (Equação 2.1), seguida pela oxidação do ácido sulfuroso com água oxigenada (H_2O_2), formando o ácido sulfúrico (Equação 2.2). Esse ácido reage com cloreto de bário (BaCl_2), formando um sólido sulfato de bário (BaSO_4), que pode ser pesado (Equação 2.3).



Outra alternativa é reagir ácido sulfúrico com hidróxido de sódio em uma reação de neutralização:



Após você realizar a análise de uma amostra de ar com as sequências das Equações 2.1, 2.2 e 2.3, foram obtidas $43 \mu\text{g}$ de sulfato de bário em análise de 1 m^3 de ar. Para entregar o relatório da análise do ar, você precisa calcular qual a quantidade de dióxido de enxofre na amostra de ar. Para conferir o resultado, você deve realizar a reação da Equação 2.3 para a mesma amostra de ar. Programando o experimento, qual quantidade de hidróxido de sódio deve ser consumida? Lembre-se de balancear a equação. Como a ONG está preocupada com as plantas, considere que danos nas folhas ocorrerão quando o valor estiver acima de $80 \mu\text{g}$ de SO_2 / m^3 de ar (CARDOSO; FRANCO, 2002).

Resolução da situação-problema

Pela Equação 2.3, temos que 1 mol de sulfato de bário é obtido a partir de 1 mol de ácido sulfúrico. Então temos: 1 mol de BaSO_4 --- 233,4 g

$$X \text{ --- } 43 \mu\text{g} \quad (4,3 \times 10^{-3} \text{ g})$$

$$X = 1,84 \times 10^{-7} \text{ mol} = 0,184 \mu\text{mol de BaSO}_4$$

Com isso, podemos estabelecer as relações a seguir:

0,184 μmol de BaSO_4 formado a partir de 0,184 μmol de H_2SO_4

0,184 μmol de H_2SO_4 obtido a partir de 0,184 μmol de H_2SO_3

0,184 μmol de H_2SO_3 obtido a partir de 0,184 μmol de SO_2

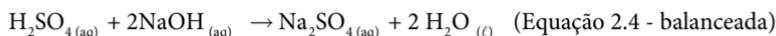
Portanto,

1 mol de SO_2 ----- 64 g de SO_2

$1,84 \times 10^{-7}$ mol ----- X X = 1,178 $\mu\text{g} \cong 1,18 \mu\text{g}$ de SO_2

Isso significa dizermos que será emitido 1,18 μg de SO_2 / m^3 de ar. Esta quantidade não leva a danos em plantas, já que os danos surgem apenas acima de 80 μg de SO_2 / m^3 de ar (CARDOSO; FRANCO, 2002).

Para a Equação 2.3, devemos iniciar o balanceamento pelo sódio, colocando coeficiente estequiométrico 2 no NaOH, o que altera as quantidades de hidrogênio, devendo ter também o coeficiente estequiométrico 2 na água. Resultando em:



Com isso, 1 mol de ácido sulfúrico reage com 2 mols de hidróxido de sódio.

1 mol de H_2SO_4 ----- 2 mol de NaOH

0,184 μmol ----- X

X = 0,368 μMOL de NaOH

1 mol de NaOH ----- 40 g de NaOH

0,368 μmol ----- X

X = 14,72 μg de NaOH devem ser consumidos
nessa análise, de acordo com a Equação 2.4

Assim você terá não apenas o resultado da análise, mas saberá também quanto de NaOH será formado.

Faça valer a pena

1. Quando Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794) (KOTZ et al., 2016) começou a pesar os reagentes, a Química passou a ter uma relevância científica e não apenas especulativa. Um de seus estudos diz que a quantidade de massa dos produtos deve ser igual à quantidade de massa dos reagentes, sendo considerada uma reação química em sistema fechado. Por exemplo, para a reação de hidróxido de alumínio, um floculante utilizado no tratamento de água, é obtido pela equação $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CaSO}_4$. Segundo Lavoisier, a quantidade de massa dos reagentes sulfato de alumínio e hidróxido de cálcio é igual à de hidróxido de alumínio e sulfato de cálcio com um rendimento de 100%.

Analisando a reação de obtenção de hidróxido de alumínio, utilizando 684 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e quantidade estequiométrica de $3\text{Ca}(\text{OH})_2$, obtendo 234 g de $2\text{Al}(\text{OH})_3$, podemos dizer que:

(Dados: Ca = 40 g/mol, O = 16 g/mol, H = 1 g/mol, S = 32 g/mol e Al = 27 g/mol).

- Hidróxido de cálcio é o reagente limitante.
- Foram obtidos 2 mols de hidróxido de alumínio.
- Hidróxido de alumínio foi obtido com 75% de rendimento teórico.
- Foram utilizados 2,5 mols de sulfato de alumínio.
- Hidróxido de alumínio foi obtido em 75% de rendimento real.

2. Reações de combustão envolvem a queima de um combustível na presença de oxigênio, levando à formação de um composto contendo oxigênio (para compostos de carbono, como octano ou etanol, o composto de oxigênio formado é o gás carbônico) e água. Por exemplo, temos a reação de combustão do etanol dada pela equação



Considerando essa reação, ao utilizarmos 92 g de etanol e 156,8 L de oxigênio, podemos dizer que:

(Dados: C = 12 g/mol, O = 16 g/mol, H = 1 g/mol).

- Foram utilizados 9 mols de oxigênio.
- Etanol foi utilizado como reagente limitante.
- Foram formados 6 mols de CO_2 .
- Oxigênio é o reagente limitante da reação.
- Foram formados 9 mols de água.

3. Nem toda equação química é escrita de maneira balanceada, como a reação de obtenção do cromo pelo processo de Goldschmidt, dado pela reação $x\text{Cr}_2\text{O}_3(s) + y\text{Al}(s) \rightarrow w\text{Cr}(l) + z\text{Al}_2\text{O}_3(s)$, que não está balanceada. O balanceamento de equações é necessário para que os cálculos estequiométricos sejam realizados de maneira correta. Para balancear uma equação química, utiliza-se o método da tentativa e erro. Sendo que alguns passos tornam o processo mais assertivo.

Para balancear a reação de obtenção do cromo pelo processo Goldschmidt, os coeficientes estequiométricos x, y, w e z são, respectivamente:

- 2, 2, 1, 2.
- 3, 2, 1, 2.
- 2, 1, 1, 2.
- 1, 2, 2, 1.
- 2, 1, 3, 2.

Reações em solução aquosa

Diálogo aberto

Vamos pensar no uso de sal de cozinha (NaCl), por exemplo, em uma sopa. Embora você apenas coloque o sal na água da sopa sem pensar na química envolvida, você está falando de solubilizar o sal na água. E o que acontece se o saleiro abrir e cair muito sal de uma única vez? Além de uma sopa salgada, pode acontecer de o sal ficar no fundo da panela. Você talvez não saiba, mas está trabalhando com conceitos de soluções aquosas nesse processo todo. Mas soluções aquosas estão presentes em diversos outros pontos de sua vida e você pode nem notar.

Alguma vez você já comprou dipirona líquida para tratar uma febre? Você reparou que no rótulo tem um dado muito importante, quanto de medicamento temos em 1 mL, por exemplo, 500 mg/mL. Este valor é a concentração do medicamento, no caso uma solução aquosa. Normalmente os medicamentos de uso oral líquidos, são diluídos em água. Para a dipirona, o composto ativo é um sólido, diluído em um líquido. Quando ingeridos, os medicamentos irão, em alguns casos, sofrer reações químicas em nossos corpos, que são constituídos de água. Portanto, irão ocorrer reações aquosas de diferentes tipos, de acordo com o método de ação do medicamento inserido. Fora do seu corpo, reações aquosas também são bastante úteis, como em alguns tipos de pilhas utilizadas para gerar energia. Agora, você aprenderá sobre os processos que envolvem soluções aquosas, solubilidade e reações aquosas, e isso fará você olhar o mundo ao seu redor de um jeito diferente.

Você está se colocando no lugar do responsável químico por um processo contratado para implementando da produção de NaOH a partir de NaCl em uma fábrica. Você está na etapa final de implementação do processo e precisa dimensionar o reator químico e conferir se as equações utilizadas até o momento estão corretas, já que um erro na estequiometria do processo acarreta em um erro de produção com grande impacto econômico. Na segunda etapa de implementação do processo você aprendeu a balancear a equação ($2 \text{NaCl}_{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 2 \text{NaOH}_{(aq)} + \text{H}_2_{(g)} + \text{Cl}_2_{(g)}$) e a utilizar os conceitos estequiométricos de rendimento. Você já sabe qual o tipo de reação que está ocorrendo? Você consegue descrever o processo químico? Para isso, antes, será preciso calcular a concentração da solução. Como se calcula a concentração de uma solução? Qualquer concentração é aceita em uma solução? Quais são os limites de concentração a serem

utilizados? Qual volume da solução preparada deve ser utilizado para que se obtenha a massa desejada? Qual característica o reator deve ter frente ao produto formado? Lembre-se, você já obteve que para produzir 100 kg de NaOH, devem ser utilizados 176,2 kg de NaCl e que a solubilidade máxima deste sal é de 360 g/L.

Para auxiliá-lo na resolução desta etapa, nesta seção, veremos a concentração em gramas por litro (g/L) e número de mols por litro (mol/L), assim como as reações em solução aquosa: precipitação, neutralização e oxirredução. Vamos aprender um pouco mais sobre a química e resolver as perguntas para avançar na implementação do processo de obtenção de NaOH.

Não pode faltar

Você já sabe que trabalhar a estequiometria de uma reação é importante, entretanto, nem sempre o valor de mols envolvidos em uma equação é descrito de maneira direta. Isso porque soluções são comumente utilizadas para montar uma reação química. O uso de soluções ocorre para que você possa utilizar quantidades muito pequenas de um composto, como pesar 0,0005 g de NaCl, ou ainda, para evitar que uma reação ocorra de maneira violenta, ou seja, evitar que reações que liberam energia ocorram em grande extensão. Pense no que ocorreria se reagíssemos um pedaço de sódio do tamanho de 0,1 cm² e outro de 10 cm²? O primeiro irá reagir, liberando uma fumaça, talvez uma breve chama; e o segundo reagiria mais violentamente, com grande potencial de provocar um acidente.

Por serem bastante usuais em química, conhecer diferentes maneiras de definir a concentração de uma solução pode ajudar muito o dia a dia de profissional envolvido com processos químicos. Quando escrevemos uma equação química, colocamos o estado físico de cada reagente (sólido, líquido e gasoso) e ainda descrevemos se está em solução. Na reação de obtenção do pentacarbonilo de ferro ($\text{Fe}_{(s)} + 5 \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_{5(l)}$), por exemplo, não temos nenhuma solução, mas os três estados da matéria estão presentes. Para muitos processos em solução, a solução aquosa é a mais comum, porém temos ainda soluções gás/gás (como o ar que respiramos), gás/líquido (como os refrigerantes), líquido/líquido (etanol em água, como o álcool comercial vendido nos supermercados), sólido/líquido (como o preparo de uma salmoura), gás/sólido (H_2 em platina), líquido/sólido (mercúrio em ouro) e sólido dissolvido em sólido (como nas ligas metálicas; o ouro 18 quilates, por exemplo, é formado por 75% de ouro puro + 25% de prata e cobre em mesma quantidade).

Para soluções, o composto que se encontra em maior quantidade é o **solvente**, enquanto o **soluto** está em menor quantidade. O solvente é a

espécie capaz de separar as moléculas de soluto, impedindo sua agregação, que leva à formação de outra fase. Você precisa pensar que não é em todas as soluções que o solvente é líquido, sendo que o estado físico do solvente irá definir se você está tratando de uma solução líquida, sólida ou gasosa. A água é o solvente líquido mais utilizado, denominado como solvente universal por dissolver diversos compostos. Quando tratamos de reações líquidas em água, falamos sempre em soluções aquosas.

A **solubilidade** de determinado soluto na solução define a quantidade máxima deste componente, sem que haja separação de fases em determinada temperatura e pressão.



Refleta

Para o cloreto de sódio, a 20 °C, a solubilidade em água é descrita como 36 g em 100 g de água, sendo que um aumento da temperatura leva a um aumento da solubilidade. O mesmo ocorre para a maioria dos sólidos. O que acontece quando aquecemos um copo de refrigerante? Teremos mais ou menos gás dissolvido no líquido? O que leva a estes resultados?

Para soluções aquosas, algumas notações de concentração são bastante usuais, como a concentração em massa de soluto por volume de solução:

$$C = m_{\text{soluto}} / V_{\text{solução}}$$



Exemplificando

Se você estiver trabalhando com uma solução de concentração 5 g/L de bicarbonato de sódio, quanto terá deste sal em 500 mL? Não se esqueça de passar todas as medidas para a mesma unidade de medida (500 mL = 0,5 L).

Pela fórmula:

$$C = \frac{m_{\text{soluto}}}{V_{\text{solução}}} \quad 5 = \frac{m_{\text{soluto}}}{0,5 \text{ L}}$$

$$m_{\text{soluto}} = 2,5 \text{ g}$$

Utilizando regra de 3:

$$\begin{array}{l} 5 \text{ g} \text{-----} 1 \text{ L} \\ \times \text{ g} \text{-----} 0,5 \text{ L} \\ \hline x = 2,5 \text{ g} / 1 \text{ L} \end{array}$$

(Lembre-se de mudar de mL para L).

Com este dado, você pode começar a trabalhar os cálculos estequiométricos.

A relação entre massa e mol deve estar clara para você, sendo assim, também podemos descrever a relação de concentração como mol·L⁻¹, que leva o nome de **molaridade (M)** e é uma das descrições de concentração

mais utilizadas. A molaridade é dada pela razão entre o número de mols (η) e o volume (V) em litros e é representada pela expressão $M = \frac{\eta_{\text{soluto}}}{V_{\text{solução}}}$, ou ainda, resolver aplicando regra de três simples. Considere para cobre $MM = 159,6$.



Exemplificando

Qual a quantidade, em gramas, de sulfato de cobre (CuSO_4) em 100 mL de uma solução com concentração 0,45 M? Considere, para CuSO_4 , $MM = 159,6$ g/mol.

Resposta:

Pela fórmula:

$$M = \frac{m_{\text{soluto}}}{V_{\text{solução}}} = 0,45 = \frac{\eta_{\text{soluto}}}{0,1 \text{ L}} \quad \text{então,}$$

$$\eta_{\text{soluto}} = 0,045 \text{ mol}$$

$$\eta_{\text{soluto}} = \frac{m \text{ (g)}}{MM \text{ (g/mol)}}$$

$$0,045 = \frac{m \text{ (g)}}{159,6 \text{ g/mol}} \quad m = 7,18 \text{ g}$$

Utilizando regra de 3:

$$1\text{M} \text{-----} 1\text{mol} \text{-----} 1 \text{ L}$$

$$0,45 \text{ M} \text{----} X \text{ mol} \text{----} 1\text{L}$$

$$X = 0,45 \text{ mol}$$

$$0,45 \text{ mol} \text{----} 1\text{L}$$

$$Y \text{ mol} \text{----} 0,1 \text{ L}$$

$$\mathbf{Y = 0,045 \text{ mol}}$$

$$1 \text{ mol} \text{-----} 159,6 \text{ g}$$

$$0,045 \text{ mol} \text{---} Z$$

$$Z = 7,18 \text{ g}$$

(Lembre-se de passar mL para L).



Saiba mais

Podemos, ainda, representar a concentração em quantidade de matéria, como fração molar, porcentagem em massa, porcentagem em volume, partes por milhão (ppm) e partes por bilhão (ppb). Você pode ler mais sobre estas representações em *Soluções aquosas: concentrações e reações* nas páginas de 208 a 216 do livro de Maia e Bianchi.

MAIA, D. J.; BIANCHI, J. C. de A. **Química geral e fundamentos**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2007.

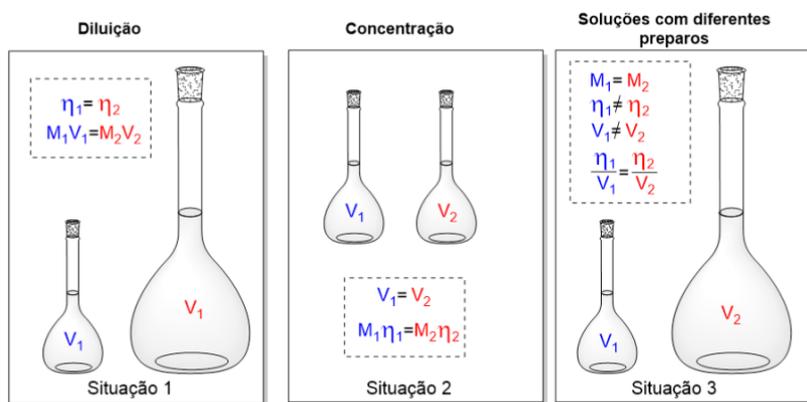
Lembre-se de que você tem acesso a esse livro na biblioteca virtual, em sua área do aluno.

O que acontece se pegarmos 100 mL de uma solução 2 M e acrescentarmos 100 mL de água? Uma solução 2 M possui dois mols em 1 L de solução, portanto, 0,2

mol em 100 mL. Se adicionarmos mais 100 mL, o novo volume da solução passa a ser 200 mL. Note que não foi alterada a quantidade de soluto, então, ainda temos 0,2 mol, agora em 200 mL e, pela fórmula $M = \eta_{\text{soluto}} / V_{\text{solução}}$, temos que a nova concentração é 1 M, ou seja, ao dobrar o volume, você está reduzindo a concentração pela metade, realizando uma **diluição**.

Se você isolar o número de mols do soluto na fórmula da molaridade, terá $\eta_{\text{soluto}} = V_{\text{solução}} \times M$, sendo que η_{soluto} permanece constante em uma diluição; dessa forma, podemos dizer que o produto do volume pela molaridade da situação inicial deve ser igual ao produto da molaridade e volumes após a alteração (Situação 1 - Figura 2.3). Agora, se você manter o volume constante e alterar o número de mols, terá uma outra relação envolvendo a situação inicial e final (Situação 2 - Figura 2.3), isso consiste em adicionar mais soluto à solução, o que a faz estar **concentrando** e não diluindo. Você também pode ter a mesma molaridade em soluções preparadas com volume e números de mols diferentes (Situação 3 - Figura 2.3). As mesmas relações valem para concentração em g/L.

Figura 2.3 | Relações de diluição, concentração e preparo de soluções



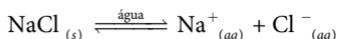
Fonte: elaborada pela autora.

Outra situação para aumentar a concentração de uma solução, além de adicionar mais soluto, como mencionado, é realizar a evaporação do solvente, reduzindo o volume da solução.

Agora que você já consegue descrever corretamente concentrações de soluções, podemos avançar em nosso estudo de soluções aquosas. Vamos começar com uma situação simples: dissolução de um sal em água.

Mencionamos no texto que 36 g de NaCl é a quantidade máxima de sal solúvel em 100 mL de água e, agora, vamos entender o que isso significa. Se adicionarmos 1 g de sal em 100 mL de água, ele será solubilizado, tendo

assim uma solução **insaturada**. Se adicionarmos 37 g de NaCl, 1 g permanecerá precipitado, tendo então uma solução **saturada**. Lembre-se de que a solubilidade depende da temperatura, então, se aquecermos esta solução com 37 g de NaCl, atingiremos uma temperatura em que teremos uma solução novamente; ao baixarmos a temperatura a 20 °C, ainda se tem uma solução, porém instável (já que está acima do seu ponto de saturação), sendo assim **supersaturada**. Escrevendo a equação de solubilidade do NaCl temos:



Esse processo está em equilíbrio (representado pela seta \rightleftharpoons), ou seja, depois de um determinado tempo, para que novas moléculas de sal se dissociem, novas moléculas devem se associar, formando mais sólido. Para o sódio, o equilíbrio é atingido com a adição de 36 g de sal em 100 mL de água.



Assimile

Equilíbrio químico não significa que nada está acontecendo e sim que a concentração de reagentes e produtos se mantém inalterada. Como você viu, para que moléculas passem a sólido, outras moléculas devem se dissociar.

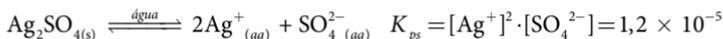
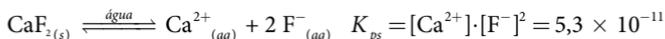
Quando uma determinada reação química está em equilíbrio, a relação entre as concentrações de produtos e reagentes é dada através da constante de equilíbrio. Em uma determinada reação em que: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, temos

a constante de equilíbrio (K_{eq}) calculada por $K_{eq} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$. A constante

de equilíbrio pode ser calculada na solubilização de sais como o cloreto de sódio (NaCl), que é um sal bastante solúvel, e também para os sólidos iônicos que apresentam pouca solubilidade. O brometo de prata (AgBr), por exemplo, é um sólido pouco solúvel e, neste caso, o equilíbrio é rapidamente atingido. Para ele, temos a equação $\text{AgBr}_{(s)} \xrightleftharpoons{\text{água}} \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Br}^-_{(aq)}$, e quando se atinge o máximo de íons prata e brometo na solução, temos a condição de uma solução saturada. Experimentalmente, as concentrações de íons prata em solução foram determinadas como sendo $7,35 \times 10^{-7}$ M, a 25 °C. Você deve notar que devido à estequiometria da equação, a cada íon prata temos um íon brometo, portanto, a concentração de brometo em uma solução de AgBr é idêntica a Ag^+ , logo, $7,35 \times 10^{-7}$ M a 25 °C.

A multiplicação das duas concentrações nos dá a **constante do produto de solubilidade** (K_{ps}), no caso do brometo de prata essa constante é dada por $K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = 5,4 \times 10^{-13}$, a 25 °C. Essa é a mesma fórmula

do equilíbrio químico, entretanto, como a concentração de um sólido pouco solúvel é sempre muito maior que a concentração dos íons, os reagentes são omitidos da equação. Os valores dos produtos de solubilidade são tabelados e encontrados nos livros didáticos, como os que usamos como referência da disciplina. De uma maneira geral, temos a equação $A_x B_y \rightleftharpoons xA^{y+}_{(aq)} + yB^{x-}_{(aq)}$, sendo $K_{ps} = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y$. Aplicando esta regra para o fluoreto de cálcio e sulfato de prata, temos:



Atenção

Como demonstrado para o AgBr, podemos calcular o K_{ps} a partir das concentrações de íons em solução, mas podemos, com base no valor de K_{ps} , calcular a concentração dos íons em solução. Para o sulfato de bário temos que para cada cátion bário é formado um ânion sulfato: $BaSO_4 \rightarrow Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$. No início do processo de solubilização, a concentração de cátions e ânions é zero, e, após atingir o equilíbrio, tem-se uma concentração x de íons bário. Portanto, x também será a concentração de ânions sulfato. Com $K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$ podemos escrever $K_{ps} = x \cdot x = 1,1 \times 10^{-10} \therefore x^2 = 1,1 \times 10^{-10}$. Ao calcularmos a raiz quadrada, temos $x = 1,1 \times 10^{-5}$, sendo esta a concentração de íons bário em solução e também de íons sulfato.

Lembrando da estequiometria, 1 mol de sulfato de bário formará 1 mol de íons bário e 1 mol de íons sulfato. Portanto, no equilíbrio, temos que $1,1 \times 10^{-5}$ mol de sulfato de bário foi solubilizado a cada litro de água. Para você saber a solubilidade em gramas por litro, basta multiplicar este valor pela massa molar (MM) do $BaSO_4$:

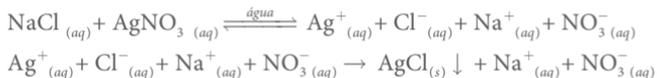
$$\text{Solubilidade g/L} = (1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}) \cdot (233 \text{ g/mol}) = 0,0024 \text{ g/L}$$

Você já pensou no que ocorre quando misturamos duas soluções de espécies bastante solúveis, como o NaCl e o $AgNO_3$? Passamos a ter os dois cátions e os dois ânions em solução, entretanto, quando Ag^+ está em solução com Cl^- , ocorre a formação de cloreto de prata, um sólido pouco solúvel. Visualmente, teremos a formação deste sal como um sólido, sendo esta uma **reação de precipitação**.



Exemplificando

Observe as reações:



Com a molaridade das duas soluções de sais e utilizando reações estequiométricas que já estudamos, é possível calcular quanto de sólido será formado. Por exemplo, em 100 mL de uma solução 0,1 M, temos 0,01 mol de sal dissolvido, então se reagirmos 100 mL de uma solução 0,1 M de cloreto de sódio, teremos, em solução, 0,01 mol de íons cloreto. Seguindo o mesmo raciocínio, 100 mL de uma solução 0,1 M de nitrato de prata terá 0,01 mol de íons prata dissolvidos. Logo, teremos 0,01 mol de cloreto reagindo com 0,01 mol de íons prata, formando 0,01 mol de cloreto de prata, como a massa molar do cloreto de prata é 143,3 g/mol, teremos 1,43 g de sólido formado ao misturarmos as duas soluções.

Assim como o processo de solubilização, muitas outras reações químicas são reversíveis e atingem o equilíbrio, como a autoionização da água. Neste caso, uma constante de equilíbrio também pode ser calculada omitindo a concentração de água que não se dissocia, já que é muito elevada com relação à concentração dos íons gerados no processo, levando assim a uma constante de equilíbrio chamada de constante de dissociação da água K_w .

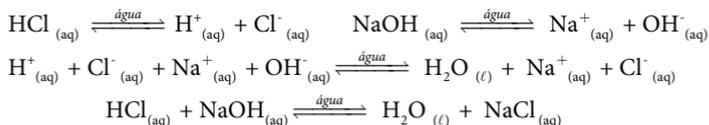


A água neutra tem a mesma concentração de ânions hidroxila e cátions hidrônio (note que H^+ não existe se não associado a uma outra molécula de água). Neste caso temos que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$. Tendo pH como $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, em uma solução neutra o pH é igual a 7. À medida que perturbamos o equilíbrio, adicionando mais H_3O^+ na água, fazemos com que estes íons hidrônio em excesso reajam com os íons hidróxido, formando mais moléculas de água. Este processo afeta o equilíbrio e deixa a concentração de H_3O^+ maior, ou seja, pH menor que 7.

O pH é um conceito utilizado apenas para soluções aquosas e sua variação ocorre entre 0 e 14, pois a concentração máxima de H_3O^+ é $1,00 \times 10^{-14} \text{ M}$ e a mínima é 10^0 . Isto ocorre por que K_w é sempre o mesmo a uma mesma temperatura, o que varia são as concentrações de H_3O^+ e OH^- . Desta forma, a escala de pH varia de 1 a 14 e o mesmo acontece para a escala de pOH ($-\log [\text{OH}^-]$), sendo que a soma de pH e pOH deve ser sempre 14.

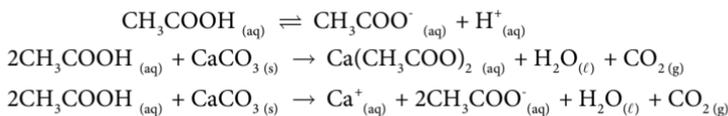
Como a água, outras espécies se dissociam, liberando H_3O^+ ou OH^- ; elas são respectivamente os ácidos e bases de **Arrhenius**. Quando uma espécie ácida ou básica se encontra totalmente dissociada em água, temos um ácido ou uma base

forte, sendo que a reação entre os dois resulta em um pH neutro, ou seja, ocorre uma **reação de neutralização**. Portanto, você pode escrever a reação entre HCl e NaOH na forma de seus íons, ou como as espécies iônicas (a fim de facilitar a representação, mostraremos os íons H^+ , porém, lembre-se de que eles sempre estarão associados a uma molécula de água como H_3O^+):



Para sabermos quando a neutralização será completa, temos que observar a estequiometria da equação, por exemplo, 1 mol de HCl reage com 1 mol de NaOH, ou seja, para você neutralizar uma solução 1 M de HCl, precisamos da mesma quantidade de uma solução 1 M de NaOH. Outro exemplo é a neutralização do óxido de cálcio (bastante utilizados no controle da poluição), sendo amplamente aplicados na remoção de compostos de enxofre em filtros industriais (KOTZ et al, 2016), que, como vimos, formam ácido sulfúrico. Para neutralizar 1,4 mols de ácido sulfúrico, são necessários quantos mL de uma solução 0,7 M de hidróxido de cálcio? Analisando a equação $\text{Ca}(\text{OH})_2(aq) + \text{H}_2\text{SO}_4(aq) \rightarrow \text{CaSO}_4(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$, temos que para neutralizar 1,4 mols de ácido, precisamos de 1,4 mol de base (estequiometria 1:1), se temos uma solução 0,7 M de base, temos 0,7 mol em 1 L, portanto precisaremos de 2 L da solução.

O ácido acético é um ácido que, ao contrário do HCl, não se encontra totalmente dissociado em água; apenas algumas moléculas de ácido se dissociam e formam os íons em solução. Entretanto, quando reagimos esse ácido fraco com uma base forte, a reação ocorre totalmente, como na reação entre ácido acético e carbonato de cálcio.



Note que carbonato de cálcio é um sólido insolúvel, portanto, não se dissocia em água; já o produto da reação ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) é um sólido solúvel e isso deve ser levado em conta quando você escreve a equação.



Saiba mais

A força de ácidos em bases fracas dissociadas em qualquer solvente é dada pela constante de acidez K_a , que leva em conta o equilíbrio

químico. Você pode aprender mais sobre força dos ácidos e bases lendo as páginas de 722 a 724.

KOTZ, J. C. et al **Química geral e reações químicas**. São Paulo: Cengage, 2016. v. 2.

Lembre-se de que você tem acesso a este e outros livros didáticos em sua área do aluno, em Minha Biblioteca.

Algumas espécies, como a amônia (NH_3), não liberam OH^- quando dissociadas em água, porém atuam como bases. Neste caso, essas espécies que têm a característica de se ligar a hidrogênios são classificadas como bases de Brønsted-Lowry. Nessa classificação, ácidos são espécies que liberam cátions hidrogênio. Por ser uma base, a amônia reage com ácido clorídrico, formando o sal cloreto de amônio: $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$. Mesmo sendo uma base fraca, a amônia reage completamente com HCl, pois este é um ácido forte.

A força motriz em uma reação de precipitação é a formação do sólido insolúvel de uma reação ácido-base em água, e é a transferência de íons hidrônio. Existe ainda um terceiro tipo de reação aquosa que veremos nesta seção, a reação de oxirredução, cuja força motriz é a transferência de elétrons.

A formação de ferro metálico é um exemplo de reação de oxirredução bastante interessante, partindo do minério óxido de ferro, em reação com CO , é obtido ferro metálico e gás carbônico: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$. O óxido de ferro **perde oxigênio**, portanto, é **reduzido**, enquanto a outra espécie **ganha oxigênio** e é **oxidada**. Nem toda reação de oxirredução envolve oxigênio, mas todas envolvem o movimento de elétrons.

Quando uma espécie **recebe elétrons**, dizemos que ela é **reduzida**, pois há uma redução na carga positiva, já uma espécie que **perde elétrons** é **oxidada**. Veja a reação entre íons prata e cobre metálico: $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$. As duas semirreações são $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$ e $\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^-$. Na primeira semirreação, os íons prata recebem elétrons formando prata metálica (estado de oxidação 0). Para o cobre, na segunda semirreação, você pode observar que ele perde elétrons para o meio. O cobre que doa elétrons é chamado **agente redutor**, a prata que recebe elétrons é chamada **agente oxidante**. Você deve sempre lembrar que para uma espécie ser oxidada, outra deverá ser sempre reduzida.

O balanceamento de equações de oxirredução deve ser feito levando em conta o movimento de elétrons. Note que nas semiequações, a prata recebe apenas um elétron por átomo, enquanto o cobre transfere dois elétrons. Desta forma, a equação final deve ter dois mols de prata reagindo com um mol de cobre. De maneira geral, o balanceamento destas equações deve seguir a regra de transferência de elétrons descrita na Figura 2.4.

Figura 2.4 | Transferência de elétrons em semiequações

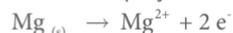
Semie reação	Transferência de elétrons	Resultado
$X \longrightarrow X^{n+} + ne^{-}$	X transfere elétrons para Y	X é oxidado a X^{n+} X é o agente redutor
$Y + ne^{-} \longrightarrow Y^{n-}$	Y recebe elétrons de X	Y é reduzido a Y^{n-} Y é o agente oxidante

Fonte: elaborada pela autora.



Assimile

Na semiequação de oxidação do magnésio metálico, temos:



Na semiequação de redução do oxigênio, temos: $\text{O}_{2(g)} + (2e^{-}) \times 2 \rightarrow 2\text{O}^{2-}$

A equação de oxirredução deve ser: $2\text{Mg}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{MgO}_{(s)}$

A variação de carga negativa ou positiva de um átomo é chamada de **número de oxidação (NOX)**, e é importante que você entenda que o número de oxidação de um determinado elemento ou substância simples é zero, como no cobre metálico (Cu) ou na molécula de I_2 . Como substâncias simples são formadas por átomos de um único elemento, não há diferença de eletronegatividade, portanto, os átomos não ganham nem perdem carga. Para espécies monoatômicas, o número de oxidação é igual à carga do íon, elementos do grupo I principal tendem a perder um elétron, do grupo II, dois elétrons, já o alumínio, elemento do grupo III, tende a perder três elétrons.

Para os halogênios, o flúor (halogênio mais eletronegativo) apresenta sempre NOX igual -1. O bromo, cloro e iodo também apresentam NOX igual -1, exceto quando combinados com átomos de oxigênio e flúor (no ClO^{-} o cloro apresenta NOX igual a +1, no NaCl apresenta NOX -1). Já para o hidrogênio e oxigênio, os números de oxidação são comumente iguais a +1 e -2, respectivamente. Para o hidrogênio, o NOX é comumente +1, e para oxigênio -2. A exceção para o átomo de hidrogênio é quando o componente de um composto binário com não metais, como o NaH, tem o NOX de hidrogênio com valor -1. Já a exceção para o oxigênio são os peróxidos, quando assume o NOX -1, como em H_2O_2 .

Não esqueça que a soma dos números de oxidação de um composto neutro deve ser zero, e em um íon poliatômico, a soma deve ser igual à carga do íon (KOTZ et al., 2016).



Atenção

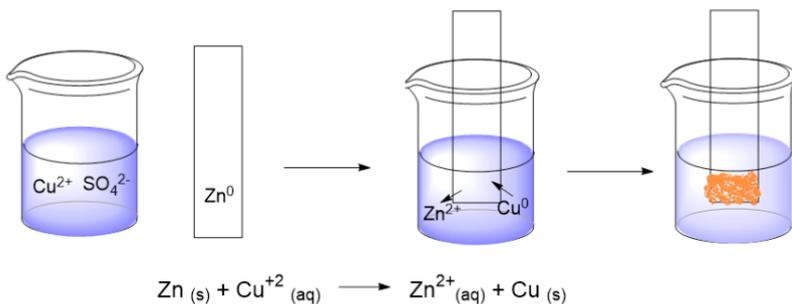
Para a molécula Al_2O_3 , você deve assumir um NOX de -2 para cada átomo de oxigênio; sendo três átomos, temos -6, portanto, esta

deve ser a carga dos dois átomos de alumínio, dando NOX -3 para cada um.

Para o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, você deve seguir o mesmo processo. Assumindo um NOX -2 para o oxigênio, temos 14 elétrons neste elemento. Como há a carga -2 na molécula, sobram 12 elétrons, que são divididos pelo número de átomos de cromo. O NOX do cromo nesta molécula é +6 (carga = $(+6 \times 2) + (-2 \times 7) = -2$).

Algumas reações de oxirredução são espontâneas, como o processo de ferrugem (oxidação do ferro e redução do oxigênio). A reação entre zinco e cobre também ocorre espontaneamente, como ao colocarmos uma placa de zinco em uma solução de cobre. Como os íons cobre recebem elétrons dos átomos de zinco, ocorre o depósito de cobre (sólido vermelho) sobre a placa de zinco com o passar do tempo (Figura 2.5). Isso acarreta também a alteração da cor da solução, antes azul, devido à presença de cátions cobre.

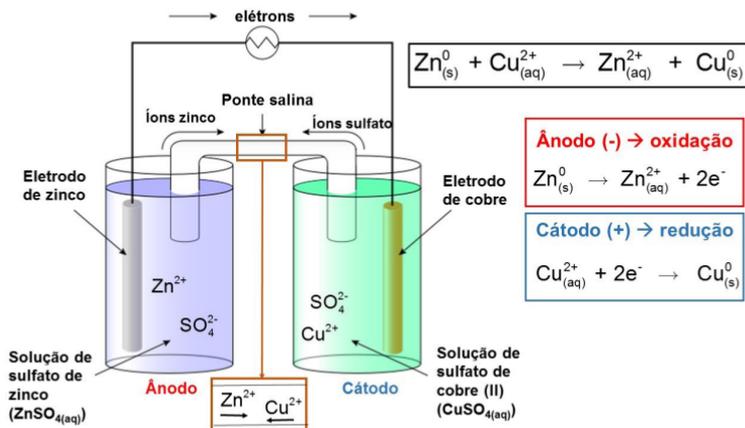
Figura 2.5 | Transferência de elétrons em semiequações



Fonte: elaborada pela autora.

Esse processo gera energia, e embora a reação seja espontânea, a energia não está sendo aproveitada. Para que isso ocorra, é necessário montar uma pilha, como a pilha de Daniell (Figura 2.6). Em uma pilha, as reações devem ocorrer em recipientes separados, assim, elétrons provenientes da reação circulam por um fio externo, realizando trabalho elétrico. Em uma pilha, com o passar do tempo, a concentração de cargas negativas (na redução) ou positivas (na oxidação) aumenta, sendo que a ponte salina tem como função equilibrar estas cargas com o deslocamento de cátions e ânions para as soluções deficientes em cargas positivas ou negativas, respectivamente.

Figura 2.6 | Pilha de Daniell



Fonte: adaptada de https://pt.m.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Galvanic_cell_labeled.svg. Acesso em: 23 nov. 2018.

Em uma pilha, o ânodo é onde ocorre a semirreação de oxidação e o cátodo é onde ocorre a semirreação de redução. Para representar uma pilha, segundo a IUPAC, usamos $\text{Zn}_{(s)} \mid \text{Zn}^{2+}_{(aq)} \parallel \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \mid \text{Cu}_{(s)}$.

Para sabermos se uma reação é espontânea ou não, devemos consultar seus potenciais padrões de redução, os quais nos indicam a tendência em espécies de serem oxidadas ou reduzidas, sendo que quanto mais positivo este valor, maior a tendência da semirreação ocorrer como está escrita. Esses valores são tabelados e podem ser encontrados nos livros didáticos citados como referência desta seção. Por exemplo, o valor do potencial padrão de redução do ferro é -0,44 Ev, já o de redução da prata é 0,80 Ev, isso significa que a prata é reduzida com maior facilidade, enquanto o ferro, neste processo, será oxidado.



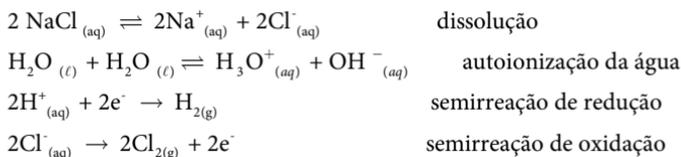
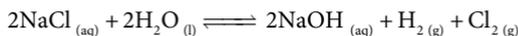
Saiba mais

Cada espécie apresenta um potencial padrão de redução que determina o quanto a reação será espontânea e quanto de energia a pilha produz. Por exemplo, a reação de oxidorredução $\text{Cl}_{2(g)} \mid \text{Cl}^{2+}_{(aq)} \parallel 2\text{H}^{+}_{(aq)} \mid \text{H}_{2(g)}$ não é espontânea, e necessita que uma corrente seja passada por ela. Você pode ver mais sobre diferença de potencial (ddp) de uma pilha, assim como funcionamento de outras pilhas nas páginas de 890 a 896 do livro a seguir. KOTZ, J. C. et al. **Química geral e reações químicas**. São Paulo: Cengage, 2016. v. 2.

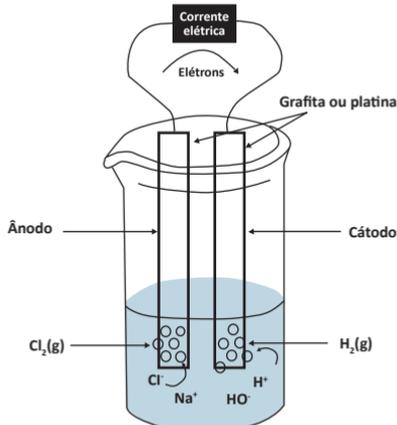
Lembre-se de que você tem acesso a este e outros livros didáticos em sua área do aluno, em Minha Biblioteca.

Você está estudando a implementação do processo de obtenção de soda cáustica a partir de cloreto de sódio. Você já sabe qual o tipo de reação que está ocorrendo? Você consegue descrever o processo químico? Para isso, antes, será preciso calcular a concentração da solução. Como se calcula a concentração de uma solução? Qualquer concentração é aceita em uma solução? Quais são os limites? Qual volume da solução preparada deve ser utilizado para obter a massa desejada? Qual característica o reator deve ter frente ao produto formado?

Até o momento, você conseguiu balancear a equação e descobrir que uma planta piloto obterá aproximadamente 100 kg de NaOH a partir de 176,2 kg de NaCl. Agora, você deve analisar a equação química. Qual reação ocorre? Sabemos que é uma reação aquosa, porém não há precipitação nem neutralização. Então é possível que seja uma reação de oxirredução. Você pode separar a equação principal em semirreações:



Separando todas as etapas, fica evidente que a reação é de oxirredução entre o cloro e o hidrogênio, sendo que gás cloro é formado no ânodo e o gás hidrogênio é formado no cátodo. Reações de oxirredução em meio aquoso são chamadas de eletrólise e são representadas como na Figura 2.7. Esta é uma equação de oxirredução que não é espontânea, ocorrendo apenas quando uma corrente elétrica é passada entre os eletrodos.



Fonte: elaborada pela autora.

Com a formação dos dois gases em solução, teremos íons sódio e hidróxido que, após evaporação do solvente, levam à formação de hidróxido de sódio sólido.

Com relação à concentração, o que significa uma diluição máxima de NaCl de 360 g/L de água?

Aprendemos nesta seção que a solubilidade máxima de NaCl é 36 g em 100 mL de água. Então, para termos 176,2 kg de NaCl em solução, devemos calcular:

$$\begin{array}{l} 0,036 \text{ kg} \text{ ----- } 0,1 \text{ L} \\ 176,2 \text{ kg} \text{ ----- } X \quad X = 489,44 \text{ L} \end{array}$$

Isso significa que você deve adicionar 146,3 kg de NaCl em **489,44 L de água** para garantir que haja uma solução saturada, ou seja, este é o volume mínimo para solubilizar todo NaCl. Com essa massa, nesse volume, teremos uma concentração de 360 g/L. Você pode ainda expressar esse resultado em molaridade, como para o NaCl $MM = 58,5 \text{ g/mol}$:

$$\begin{array}{l} 0,0585 \text{ kg} \text{ ----- } 1 \text{ mol} \quad 3012 \text{ mol} \text{ ----- } 489,44 \text{ L} \\ 176,2 \text{ kg} \text{ ----- } X \quad X = 3012 \text{ mol} \quad X \text{ ----- } 1 \text{ mol} \quad X = \mathbf{6,15 \text{ M}} \end{array}$$

Com os dados de massa e volume, você terá definido que o reator deve possuir um tamanho suficiente para esta quantidade de água, mais a adição de sólidos. Como o sólido, ao ser adicionado na água, fará o nível de água subir, devido à produção de gases na reação, para operar com segurança você deve escolher um volume maior que o de solvente (aproximadamente 500 L). Então você pode requisitar um reator de, no mínimo, 600 L para realizar a reação.

E sobre as especificações do reator, além de ser antioxidante (para garantir que não ocorram reações paralelas de oxirredução, já que estamos trabalhando com uma reação de oxirredução), qual outra característica é necessária? Para responder a essa pergunta, precisamos calcular o pH da solução após a reação, e, para isso, precisamos da concentração aproximada de NaOH.

Como calculado anteriormente, essa massa produzirá 100 kg de NaOH (83% de rendimento), sendo a massa molar do NaOH 50g/mol; assim, teremos ao final da reação 2 Kmol de base, ou seja, 2 kmol de íons OH^- . Para calcularmos o volume final da solução, devemos pensar que 2000 mols de água sofreram autoionização completa, sendo que os íons hidrônio reagiram e os íons hidroxila permaneceram em solução. Como a massa molar da água é 18g, 36.000 g de água autoionizaram ($36 \text{ Kg} \approx 36 \text{ L}$), dando um volume final de água de $405,5 - 36 \approx 369 \text{ L}$ (levando em consideração que não houve evaporação da água adicionalmente). **Como temos 2000 mols de OH^- em 489,44 L de água, a molaridade da solução de NaOH será 4,09 M.**

Com essa concentração de íons hidróxido em solução, o equilíbrio de dissociação da água se encontra praticamente todo deslocado no sentido dos reagentes, com isso a concentração de íons hidrônio é praticamente zero, sendo, então, pH de aproximadamente 14 unidades. Esse dado é muito importante na escolha do reator, pois a especificação do material utilizado deve ser de resistência química a meios reacionais altamente básicos.

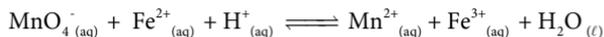
Agora você mapeou todas as etapas reacionais do processo, calculou a massa a ser reagida, visando uma quantidade de produto especificada, e, com isso, entendeu a importância de cálculos estequiométricos em processos químicos. Também compreendeu a reação que estava sendo realizada e conseguiu dimensionar o tamanho do reator a ser utilizado, além de algumas características. Porém, seu gestor quer reaproveitar os gases produzidos, e este será seu próximo desafio.

Avançando na prática

Análise de ferro em minérios: oxirredução

Descrição da situação-problema

Você trabalha como analista júnior em um laboratório de análises químicas e chegou uma amostra de minério de ferro para ser analisada. Sabendo que o ferro pode ser convertido em ferro (II) de maneira quantitativa, você propôs analisar este cátion, uma vez que ele pode ser novamente oxidado a ferro (III) pelo permanganato de potássio, segundo reação não balanceada a seguir:

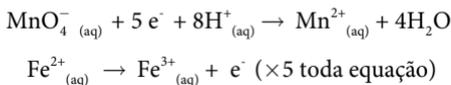


Para uma amostra de 2,3 g do minério de ferro foram utilizados 60 mL de permanganato de potássio (KMnO_4) 0,021 M para atingir o ponto de equivalência (quando ocorre a neutralização). Você precisará balancear a equação e então utilizar os conceitos de concentração e estequiometria para entregar o relatório de porcentagem de ferro na amostra de minério.

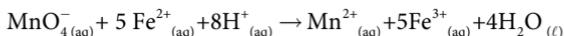
Resolução da situação-problema

Inicialmente você precisa balancear a equação. Levando em conta o movimento de elétrons, note que o manganês está ligado a quatro átomos de oxigênio (NOX -2 cada um, portanto, $-2 \times 4 = -8$), sendo que a carga do íon era -1, logo, o NOX do Mn nos reagentes é +7, no produto +2, ou seja, foi

reduzido. Já o ferro passou de Fe (II) para Fe (III), portanto, foi oxidado. Com essas informações, podemos escrever as semirreações:



Com isso, temos a equação balanceada:



Na determinação da quantidade de ferro, você utilizou 60 mL de uma solução 0,021 M de KMnO_4 ; para encontrar o número de mols, pode utilizar a fórmula $M = \eta_{\text{soluto}} / V_{\text{solução}}$, em que, ao isolar o número de mols, você terá $\eta_{\text{soluto}} = 0,021 \text{ mol/L} \times 0,06 \text{ L} = 1,26 \times 10^{-3} = 1,26 \mu\text{mol}$ de KMnO_4 . Pela equação, você sabe que cada mol de permanganato reage com cinco mols de ferro (II), portanto, deve usar o fator estequiométrico e determinar que havia na amostra $5 \times 1,26 \mu\text{mol} = 6,3 \mu\text{mol} = 0,0063$. A massa de ferro na amostra pode ser calculada utilizando a massa molar do ferro, sendo que:

1 mol Fe ----- 55,85 g	Como a massa de minério total era de 2,3 g,
0,0063 mol --- X	podemos calcular a porcentagem massa/massa
X= 0,352 g	de ferro:
	2,3 g ----- 100%
	0,352 g ---- X
	X = 15,3% de ferro (m/m)

A quantidade de ferro presente na amostra é de 15,3%. Agora você deve elaborar seu relatório da análise.

Faça valer a pena

1. Muitas reações ocorrem com os reagentes em soluções aquosas, sendo a água conhecida como o solvente universal. Em processos industriais, utilizar água é desejável não apenas pelo ponto de vista ambiental, mas também de custos e segurança.

Sobre as reações aquosas, é correto afirmar:

- I - As reações de solubilização de sólidos pouco solúveis não ocorrem em equilíbrio.
- II - A força motriz das reações de precipitação é formação de um sólido insolúvel, que precipita.
- III - A força motriz de reações ácido-base é a transferência de elétrons.
- IV - A força motriz de reações de oxirredução é a transferência de elétrons.

Assinale a opção que contém apenas as afirmações corretas.

- a) I, II e III.
- b) I, III e IV.
- c) II, III e IV.
- d) III e IV.
- e) II e III.

2. Comumente soluções são utilizadas para montar uma reação química ou utilizar quantidades muito pequenas de um composto, ou para evitar que reações ocorram violentamente (liberando muita energia) e que ocorram em grande extensão, de maneira muito rápida, evitando acidentes.

Uma solução de bissulfito de sódio (NaHSO_3) foi preparada adicionando 0,208 g em 100 mL de água. Sobre esta solução, é correto afirmar:

(Dados: massa para 1 mol Na = 23 g, H = 1 g, S = 32 g, O = 16 g).

- a) A concentração é 2,08 g/L e a molaridade é 0,02 M.
- b) A concentração é 0,208 g/L e a molaridade é 2 M.
- c) A concentração é 20,8 g/L e a molaridade é 0,2 M
- d) A concentração é 1,04 g/L e a molaridade é 0,1 M.
- e) A concentração é 0,104 e a molaridade é 0,02 M.

3. Reações de oxirredução envolvem a transferência de elétrons entre duas espécies químicas. Sendo que para que uma espécie se oxide, outra deve obrigatoriamente ser reduzida. Uma equação de oxirredução pode ser dividida em duas semiequações, ou semirreações.

Para as semiequações a seguir, é correto afirmar:



I - O estanho (Sn) está perdendo elétrons, portanto, é oxidado.

II - A prata está ganhando elétrons, portanto, é reduzida.

III - Se ambos estivessem em uma pilha de Daniell, o estanho seria o ânodo e a prata o cátodo.

Sobre as asserções acima, estão corretas:

- a) I apenas.
- b) I e II apenas.
- c) I e III apenas.
- d) II e III apenas.
- e) I, II e III.

Estados da matéria: gases, líquidos e sólidos

Diálogo aberto

Você já parou para pensar que todos os elementos puros podem ser encontrados como gases líquidos ou sólidos? Veja a água: no nosso dia a dia a conhecemos em seus três estados: o gelo que utilizamos, a água que bebemos e o vapor quando a fervemos. Mas você já pensou nos fatores que definem o estado da matéria? A estrutura do composto é responsável por essas propriedades físico-químicas, sendo que o estado em que se encontram depende também da temperatura e da pressão. Como o grau de compactação (moléculas por m^3) varia, isso confere a cada estado da matéria comportamentos únicos e também pontos de estudo diferentes. O que torna os três estados únicos e interessantes por diversos pontos de vista.

Você está trabalhando em uma indústria que está implementando a síntese de NaOH via eletrólise da água. Nesse processo os reagentes são NaCl e água, ocorrendo a liberação dos gases hidrogênio e cloro, como descrito na reação: $2\text{NaCl}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons 2\text{NaOH}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$. Até o momento você trabalhou no estudo do processo pensando em quantidade de insumos para produzir a quantia necessária ao teste da planta em termos de NaOH, definida como 100 kg. O processo pode, neste momento, estar operacional para testes, porém seu gestor pede uma análise da volumetria do reator que você precisa utilizar devido à produção de gases. Lembre-se de que, para executar a planta piloto, você já sabe que serão utilizados 176,2 kg de NaCl, aproximadamente 450 mL de água e um reator de 600 L, com volume de solução de aproximadamente 410 L. Quanto de gás será obtido em volume? Quanta pressão o reator deve aguentar para trabalhar com segurança? O volume do reator afetará a pressão? Sabendo que o reator que a indústria já possui, opera em segurança com 200 atm, como você sugere que o teste seja realizado? Para facilitar a análise, considere os gases obtidos como ideais, trabalhe com duas temperaturas de processo (30 °C e 70 °C) e utilize como tamanho base do reator o valor sugerido na seção anterior de 600 L. Em seus cálculos considere $R = 0,082057 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ e desconsidere a solubilidade dos gases no solvente da reação, pois esta é uma aproximação.

Nesta seção, estudaremos os três estados da matéria: gases, líquidos e sólidos; aprenderemos como medir a matéria em cada estado, como cada estado se comporta, o que muda em cada um e quais pontos devem ser observados com cuidado por serem mais importantes. Você terá, ainda,

a oportunidade de compreender um pouco mais os fenômenos químicos, sendo que ao final do seu estudo deverá conhecer as principais características dos três estados da matéria.

Não pode faltar

No nosso cotidiano, a matéria pode ser encontrada em três estados: sólido, líquido e gasoso; ao analisá-los podemos dizer que a fase adotada por uma molécula em determinada condição está relacionada com sua proximidade com outras moléculas, sua energia cinética e as forças intermoleculares. Por isso moléculas que apresentam uma forte atração entre si, como a água, precisam estar a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ para passar para o estado líquido e a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para passar para o gasoso. Agora, ao analisarmos o gás cloro (Cl_2), ele passa de sólido para líquido a uma temperatura de $-101\text{ }^{\circ}\text{C}$ e de líquido para gás a $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo um gás nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Como a pressão e a temperatura afetam a energia cinética das moléculas (aumento/diminuição da velocidade delas), se você as observa com forças intermoleculares fortes (ligações de hidrogênio) como a água, à pressão e temperatura ambientes, você tem a água líquida. Mas basta aumentar a temperatura, e ela passa para gás; ao diminuir, ela passa para sólido. Elevadas pressões, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, nos permitem obter água sólida, enquanto em baixas pressões encontramos a água gasosa. Em um gás, a força atrativa entre as moléculas é menor que a energia cinética, o que não permite que elas fiquem próximas, enquanto que em líquidos e sólidos esta atração supera a energia cinética, mantendo as moléculas próximas.

O estudo de gases é mais simples que o de líquidos e de sólidos, e até por isso eles são bastante compreendidos. O ar que respiramos é composto por gases; a água se torna gás com facilidade, e nossa atmosfera é composta por gases, então, literalmente, os gases estão por todos os lados. Para iniciar seus estudos sobre os gases, você precisa lembrar o conceito de pressão.

A pressão é a relação entre a força exercida e a área em que se exerce esta força (Pressão = força/área). Para a atmosfera, costumamos medir a pressão utilizando um barômetro. Para medir a pressão de gases, é comum o uso de tubos em U preenchidos.



Você pode observar um barômetro e o tubo em U acessando o QR Code.

Quando temos uma quantidade de gás confinado em um frasco de volume V_1 , ele terá uma determinada pressão. Ao alterarmos o volume para V_2 , a pressão também irá variar. Se o volume do frasco aumentou, o gás ocupará mais espaço e a pressão será menor; agora, se o volume diminuir, o gás ocupará menos espaço e a pressão aumentará. Ocupar mais ou menos espaço são propriedades dos gases chamadas de **expansibilidade** e **compressibilidade**, respectivamente. Além da pressão, a temperatura também afeta o volume; quando você infla um balão em uma casa quente, por exemplo, e vai para uma área externa fria, o balão murcha. Tanto a temperatura quanto a pressão, são relacionadas com o volume pelas leis de Boyle e de Charles, respectivamente (Quadro 2.1). Pela lei de Boyle podemos concluir que se a pressão e o volume de um gás de quantia n , a uma temperatura T é conhecida, um segundo conjunto de condições também será: $P_1V_1 = P_2V_2$. Pela lei de Charles podemos dizer que, com uma quantia e pressão constantes, o volume e a temperatura de uma condição inicial estão relacionadas com o volume e a temperatura de uma condição final: $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$. Juntando essas duas equações, podemos chegar na lei geral dos gases, que permite estudarmos um gás quando os três parâmetros variam: pressão, volume e temperatura (Quadro 2.1). Outra relação mostrada envolve o volume e a quantidade de gás, mais precisamente sobre a quantidade de mols de um gás.

Quadro 2.1 | Leis dos gases e hipóteses de Avogadro

<p>Lei de Boyle: “Para uma determinada quantia de gás (n) a uma temperatura fixa (T), o volume do gás diminui se a pressão aumenta. Por outro lado, se a pressão diminui, o volume do gás aumenta” (KOTZ et al., 2016, p. 456).</p>	$P = C_B \times \frac{1}{V}$ <p>n e T constantes</p>
<p>Lei de Charles: para uma determinada quantia de gás (n) a uma pressão fixa (P), o volume do gás diminui se a temperatura diminui. Já, se a temperatura aumenta, o volume do gás também irá aumentar.</p>	$V = C_C \times T$ <p>n e P constantes T em Kelvin</p>
<p>Lei Geral dos Gases: baseada nas observações de Boyle e Charles, relaciona pressão (P), volume (V) e temperatura (T).</p>	$\frac{P_1 \times V_1}{T_1} = \frac{P_2 \times V_2}{T_2}$ <p>Para uma quantia n de gás sendo T em Kelvin</p>
<p>Hipótese de Avogadro: “volumes iguais de gases sob a mesmas condições de temperatura e pressão possuem iguais números de partículas” (KOTZ et al., 2016, p. 462).</p>	$V \propto n$ <p>T e P constantes</p>

Fonte: elaborada pela autora.



Assimile

As leis de Charles e Boyle não dependem da natureza do gás estudado, ou seja, valem para todos os gases, descrevendo qualquer

substância gasosa, independentemente, também, das condições iniciais e finais.

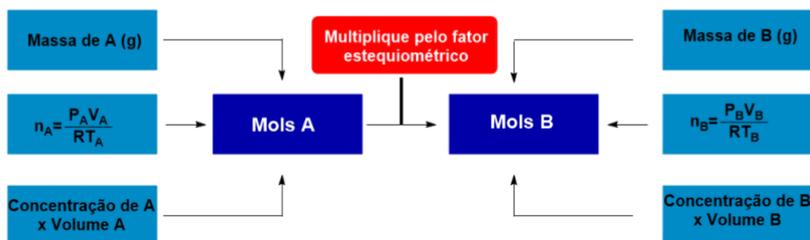
A proposta de Avogadro diz que o volume de gás é proporcional ao número de mols, desta forma, em uma reação química podemos substituir volume por número de mols. Como por exemplo na reação de formação da amônia: $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightarrow 2 NH_{3(g)}$. Podemos dizer que 1 mol de gás nitrogênio reage com 3 mols de gás hidrogênio, formando 2 mols de amônia gasosa. Segundo Avogadro, também podemos dizer que 5 L de gás nitrogênio reagem com 15 L de gás hidrogênio, formando 10 L de amônia gasosa. Basta mantermos a proporção dos coeficientes estequiométricos.

As equações do Quadro 2.1 permitem que obtenhamos a **lei dos gases ideais** ao utilizarmos uma constante de proporcionalidade R , $PV = nRT$. Essa constante R é universal, chamada de **constante dos gases**, e pode ser calculada sabendo que nas CNTP ($P = 1 \text{ atm}$ e $T = 273,15 \text{ K}$) 1 mol de gás ocupa 22,4 L. Pelo cálculo, a constante será $R = 0,082057 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$.

Utilizando a lei universal dos gases ideais, com três parâmetros conhecidos, podemos calcular o quarto parâmetro. Sabendo o número de mols de um gás e sua massa molar (MM), podemos obter a massa de composto (m), calculando, assim, sua densidade. Temos, então, $PV = \frac{m}{MM} RT$, com densidade $= m/V$, $d = \frac{P(MM)}{RT}$.

Em reações químicas, como a formação de amônia, podemos descobrir diversas informações, como apresentado no diagrama descrito na Figura 2.8, e, então, relacionarmos com a lei geral dos gases.

Figura 2.8 | Diagrama de diferentes caminhos para obter informações sobre quantidade de reagentes e produtos, assim como suas relações estequiométricas



Fonte: adaptada de Kotz et al. (2016, p. 468).



Exemplificando

A reação de decomposição de bicarbonato de sódio é descrita pela reação: $4NaHCO_{3(aq)} \rightarrow 2Na_2CO_{3(aq)} + 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$. A completa

decomposição de 3,36 g de bicarbonato de sódio, a 318,3 K, produz CO_2 que é coletado em um frasco de 10 L. Com esses dados, podemos calcular a pressão de gás carbônico no frasco.

Esta massa de bicarbonato corresponde a 0,04 mol, uma vez que $MM = 84 \text{ g/mol}$. Cada 4 mols de bicarbonato produzem 2 mols de gás carbônico, portanto serão produzidos 0,02 mol de CO_2 . Utilizando $PV = nRT$, temos:

$$P = \frac{0,02 \text{ mol} \times 0,082057 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \times 318,2 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 0,052 \text{ atm} .$$

Portanto, a pressão no frasco será 0,052 atm.

O ar que você respira não é puro; ele é, na verdade, uma mistura de diversos gases. A pressão dessa mistura (P_{Total}) é dada pela soma das pressões parciais de todos os gases da mistura ($P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$). Pela análise do ar a sua volta, você pode notar que os gases se misturam muito bem, e nessas misturas o comportamento de cada um dos gases independe dos outros componentes. Assim como temos a pressão total sendo a soma das pressões parciais, também temos que o número total de mols é a soma do número de mols de cada um dos componentes ($n_{\text{total}} = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$). Desta forma, podemos obter a lei dos gases ideais para cada um dos componentes, ou de uma maneira total, já que para todos os gases da mistura, o volume e a temperatura são iguais:

$$P_A V = n_A RT \quad P_B V = n_B RT \quad P_C V = n_C RT \quad \therefore P_{\text{total}} V = n_{\text{total}} RT$$

A fração molar X de um composto (número de mols de um determinado composto dividido pelo número total de mols de todas as substâncias presentes) é uma ferramenta útil para encontrar a pressão parcial de cada um dos componentes:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots} \quad \text{e} \quad P_A = X_A \times P_{\text{total}}$$

Você viu até agora propriedades macroscópicas dos gases, como volume, temperatura e pressão, mas não podemos esquecer que estamos falando de moléculas e que o comportamento microscópico resulta nas propriedades que vimos. Analisar os gases, observando seus átomos, consiste na **Teoria Cinético-Molecular dos Gases**, e, para isso, você precisa levar em conta algumas considerações:

- Gases são constituídos de partículas (moléculas ou átomos) em grande número e sempre em movimento.

- b) As partículas de um gás são pequenas, e a distância entre elas é maior que seu tamanho.
- c) Os movimentos dessas partículas ocorrem em linha reta, exceto quando as moléculas se chocam umas com as outras ou com as paredes dos recipientes. Quando isso ocorre, a energia cinética é conservada. E esta é a única interação entre as partículas.
- d) A energia cinética média de todas as partículas de um gás é igual para todas elas, independentemente da massa molecular, sendo proporcional à temperatura desse gás.

Você pode perceber que as partículas de um gás estão em movimento quando, por exemplo, sente o perfume de alguém que acabou de entrar em uma grande sala. O aroma que seu olfato detecta são moléculas que se tornaram gasosas e se moveram pelo ar. O movimento de moléculas de gás ocorre em diferentes velocidades. Em uma determinada temperatura a maioria das moléculas percorre uma velocidade intermediária, algumas poucas uma velocidade menor e outras uma velocidade maior, sendo que a velocidade das moléculas de um gás pode ser descrita como apresentando uma distribuição normal. A velocidade das moléculas de um gás está relacionada com a temperatura e o tamanho das moléculas do gás. Por exemplo, a distribuição das velocidades do gás nitrogênio na temperatura de 100 K, apresenta uma velocidade de cerca de 250 m/s; poucas moléculas apresentam uma velocidade baixa e poucas chegam a 500 m/s. Dessa forma, você pode dizer que a velocidade mais provável das moléculas desse gás, nessa temperatura, é de cerca de 250 m/s.

	<p>Você pode observar o efeito da temperatura na velocidade das moléculas ou ainda a análise de diferentes massas acessando o QR Code.</p>
--	--

Você consegue explicar a lei dos gases pelo movimento das moléculas, como descrito no quadro 2.2?

Quadro 2.2 | Análise da lei dos gases pelo movimento das moléculas

<p>T e n constantes: ao diminuirmos o volume do recipiente que armazena um gás, aumentamos as colisões das moléculas com as paredes do recipiente, de modo que aumentamos a pressão.</p>	$P = \left(\frac{1}{V}\right) \cdot nRT$
<p>T e V constates: ao aumentarmos o número de moléculas em um recipiente de volume fixo, aumentamos os choques moleculares, portanto aumentamos a pressão.</p>	$P = n \cdot \left(\frac{RT}{V}\right)$

n e V constantes: a pressão é decorrente da razão entre a força das colisões e a área. Ao aumentarmos a temperatura, aumentamos a energia cinética das moléculas, portanto aumentamos a força das colisões, aumentando, assim, a pressão.	$P = T \cdot \left(\frac{nR}{V} \right)$
P constante: ao aumentarmos o número de moléculas, aumentamos os choques; para que a pressão permaneça constante, ou o volume aumenta, ou a temperatura, esta devido à maior energia cinética média do sistema.	$V = nT \left(\frac{R}{P} \right)$

Fonte: elaborado pela autora.

Como foi mencionado, os gases se misturam com facilidade. Você pode racionalizar este fenômeno pensando no movimento aleatório das moléculas de todos os gases. O movimento natural dos gases é chamado difusão. Já se você colocar gases diferentes em câmaras separadas por um pequeno orifício, você observará o movimento de difusão.

	<p>Você pode observar a representação gráfica do processo de efusão acessando o QR Code.</p>
--	--

A lei dos gases ideais é completamente aplicável para gases próximos à temperatura ambiente, com uma pressão de 1 atm. Em outras condições ocorrem alguns desvios na relação PVT, isso devido à suposição de que moléculas de gases têm volumes desprezíveis e de que não há nenhum tipo de força entre elas. **Pressões muito elevadas** fazem com que o espaço disponível para movimento das moléculas seja menor. Embora com volume pequeno, nas suposições realizadas nesta seção, em nenhum momento se levou em conta que as moléculas ocupam uma parte do volume disponível para o movimento. Porém, se elevarmos muito a pressão, mais o volume da molécula influenciará no volume do gás e na temperatura, levando a alterações na lei dos gases ideais. Se considerarmos as interações intermoleculares que ocorrem entre as moléculas de gases ao se chocarem, teremos uma variação na energia cinética, sendo que até agora consideramos que não ocorria nenhuma variação. Quanto **mais baixa a temperatura**, mais este tipo de interação é observado e maior será o desvio da lei dos gases ideais.

Quando estudamos os gases vimos que eles são facilmente descritos devido à distância entre as moléculas ser relativamente grande, o que lhes confere compressibilidade. Já os líquidos e os sólidos resistem a essa força, apresentando uma falta de compressibilidade. Além disso, a aproximação existente entre as moléculas torna a descrição de sólidos e líquidos mais

complexa que para os gases. Dos três estados, o líquido é o mais difícil de ser descrito, pois as moléculas não são completamente independentes, como nos gases ideais, e nem tão próximas, como nos sólidos.

Para os líquidos, a dualidade entre as forças intermoleculares e a liberdade de movimento das moléculas leva a propriedades interessantes, são elas:

a) Viscosidade: consiste na resistência de um líquido ao escoamento.

Quanto maior for a viscosidade, mais lento um líquido escoar.

É causada pelas interações entre as moléculas do líquido: quanto mais intensas forem as forças intermoleculares, maior a viscosidade, pois haverá menos liberdade de movimento entre as moléculas.

Normalmente o aumento da temperatura, resulta em menor viscosidade: a energia das moléculas cresce com o aumento da temperatura, levando a uma maior movimentação molecular e facilitando o escoamento.

b) Tensão superficial: a interação entre as moléculas dentro de um líquido faz com que elas se mantenham juntas e sejam conduzidas para o centro do líquido.

Define a superfície de um líquido e faz, por exemplo, com que líquidos de interações intermoleculares fortes formem esferas (a gota é resultado da ação da gravidade).

O esperado é que líquidos com interações intermoleculares mais fortes apresentem maior tensão superficial.

O aumento da temperatura leva a uma diminuição da tensão superficial (mesma causa da viscosidade).

c) Ação capilar: faz com que o líquido se eleve nas paredes de um tubo estreito e ocorre devido ao que nada mais é que a interação entre as moléculas do líquido com as moléculas da parede do tubo. A força que mantém juntas as moléculas do líquido e da superfície do tubo é chamada de **adesão**. Já as interações que ocorrem entre moléculas de um mesmo material (líquido-líquido ou superfície-superfície) são chamadas de forças de **coesão**. A diferença entre essas forças leva à formação de **meniscos** (superfícies curvas) nos líquidos desses tubos. Quando as forças de adesão se sobrepõem às forças de coesão, há a formação de um menisco côncavo, como na água em um tubo de vidro. Agora, quando as forças de coesão são mais fortes que as forças de adesão, há a formação de meniscos convexos, como o mercúrio em um tubo de vidro.

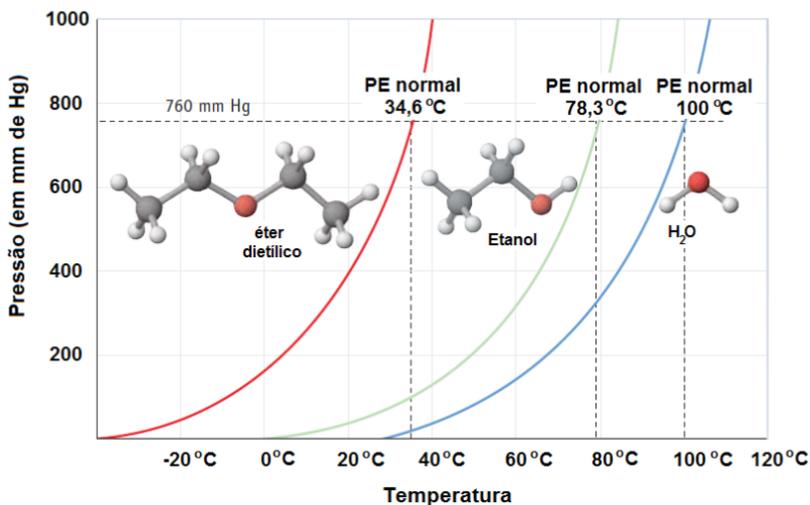


Você pode observar os dois casos de formação do menisco acessando o QR Code.

Para qualquer estado da matéria, quanto mais temperatura fornecermos, maior é a energia cinética das moléculas deste líquido. Quando as moléculas possuem energia cinética o bastante para escapar das interações com as moléculas vizinhas, elas passam do estado líquido para o estado gasoso. Este processo é chamado de **vaporização (ou evaporação)**, ou seja, para que uma substância passe do estado líquido para o gasoso, é preciso adicionar calor (essa variação de energia é conhecida como entalpia molar de vaporização padrão, ΔH_{vap}^0). Na vaporização, como estamos fornecendo energia ao sistema, o valor da entalpia é positivo, temos um processo endotérmico. Quanto maior forem as atrações entre as moléculas, maior deve ser a entalpia molar de vaporização, ou seja, mais energia deve ser fornecida ao sistema para que passe para a fase gasosa. O processo inverso da vaporização é a condensação, sendo este um processo exotérmico, ou seja, que libera calor para o meio.

Quando temos água em um béquer selado, mesmo sem aquecimento, um pouco de água irá evaporar até que nada mais seja observado a olho nu. Neste ponto, a taxa de evaporação é igual à taxa de condensação, ou seja, a quantidade de água que evapora é igual à quantidade de água que condensa (escrevemos Líquido \rightleftharpoons Vapor, que caracteriza um equilíbrio dinâmico). Você não observa nenhuma mudança macroscópica porque a velocidade das moléculas que passam do líquido para o vapor é igual à velocidade das moléculas que passam do vapor para o líquido. Em um sistema fechado como o béquer, após atingido o equilíbrio, a pressão que o vapor exerce sobre o líquido é denominada **pressão de vapor de equilíbrio**. Se você pensar que quanto mais vapor tivermos, maior será a pressão exercida, a pressão de vapor nos diz a tendência que as moléculas têm de evaporarem, de modo que quanto maior a pressão de vapor, mais volátil o composto. Em um líquido, a energia cinética das moléculas se assemelha à distribuição de energia de gases (uma curva normal de distribuição). Portanto, quanto maior a temperatura, maior será a energia cinética média das moléculas, com isso maior será o número de moléculas com energia suficiente para escapar da superfície do líquido. Essa relação nos diz que a pressão de vapor deve aumentar com o aumento da temperatura até atingir a pressão atmosférica, ocorrendo nesse momento a evaporação.

Figura 2.9 | Curvas de pressão de vapor do éter etílico, do etanol e da água



Fonte: adaptada de Kotz et al. (2016, p. 518).

A temperatura em que a pressão de vapor se iguala à pressão atmosférica é denominada de **ponto de ebulição** (chamado **normal** a 760 mmHg). Como a pressão atmosférica varia de acordo com a altitude, o ponto de ebulição também irá variar, sendo que, em lugares altos com pressão atmosférica maior que o nível do mar, a água ferverá a uma temperatura menor que 100 °C; já em lugares abaixo do nível do mar, em que a pressão é maior, a água ferve a temperaturas mais baixas. No nível do mar ($P = 760 \text{ mmHg}$), o ponto de ebulição da água é exatamente 100 °C (ponto de ebulição normal).



Refleta

No nível do mar ($P = 760 \text{ mmHg}$), o ponto de ebulição da água é exatamente 100 °C (ponto de ebulição normal). Como você seca sua roupa sem ter que aquecê-la até a temperatura de vaporização da água?

Voltando ao béquer selado e ao equilíbrio entre líquido e vapor, se o abrirmos, o equilíbrio não será atingido, pois a água gasosa formada se mistura com as moléculas de ar, sendo que mais moléculas gasosas são formadas. Será que é assim que você consegue secar roupa? Até agora falamos bastante em forças intermoleculares. Para discutirmos essas interações, você precisa ter claro que à medida que moléculas se aproximam, ocorre uma força atrativa entre elas, a qual leva a uma diminuição da energia do sistema (maior estabilidade). Porém, quando esta distância se torna muito pequena,

passam a ocorrer forças de repulsão, que levam a um aumento de energia potencial, ou seja, para cada tipo de interação existe uma distância mínima entre as moléculas quando o sistema se encontra mais estável.



Assimile

“Quando forças atrativas juntam as moléculas, formam-se fases condensadas. As repulsões dominam em distâncias pequenas” (ATKINS; JONES, 2012, p. 172). Fase condensada refere-se à fase sólida ou líquida.

Até agora, você estudou compostos nos estados gasoso e líquido, ou seja, compostos com possibilidade de movimento das moléculas.

Agora, ao reduzir a temperatura de um composto até o ponto de as moléculas terem energia cinética tão baixa que não “escapam” dos seus vizinhos, obtém-se um composto na sua forma sólida. A temperatura varia de molécula para molécula; por exemplo, a água é sólida a temperaturas abaixo de 0 °C, já o alumínio é sólido até aproximadamente 660 °C. Os sólidos são classificados de acordo com o tipo de ligação que mantém a conectividade dos seus constituintes: **moleculares**, **reticulares**, **metálicos** ou iônicos. A natureza dos sólidos (metálicos, iônicos ou moleculares) define suas características físico-químicas.

Um **sólido cristalino** é aquele em que os átomos, íons ou moléculas se encontram em um arranjo ordenado; já um **sólido amorfo** é aquele que não apresenta nenhum tipo de organização periódica ou regular dos constituintes do sólido. Você aprenderá muito mais sobre estrutura de sólidos na próxima seção.

A transformação do estado sólido para o estado líquido é denominada de **fusão**. Nesse processo, energia deve ser fornecida ao sistema para que as moléculas aumentem sua energia cinética e passem a líquidos, estado em que essa energia é absorvida como energia térmica na fusão, e sua variação é a entalpia de fusão ($\Delta H^{\circ}_{\text{fusão}}$ em kJ/mol).

O processo inverso à fusão é a cristalização, e sua energia corresponde a $-\Delta H^{\circ}_{\text{fusão}}$, ou seja, a energia é liberada no processo. O ponto de fusão corresponde à temperatura em que ocorre a passagem de um sólido para um líquido. Baixos pontos de fusão correspondem a entalpias de fusão menores, assim como pontos de fusão elevados indicam entalpias de fusão elevadas. Sólidos cristalinos puros apresentam ponto de fusão bem definidos, sendo usualmente utilizado como dado de caracterização de um composto. Já sólidos amorfos fundem ao longo de uma faixa de temperatura, como é o caso do vidro. Lembre-se de que sólidos amorfos não apresentam organização molecular repetida.

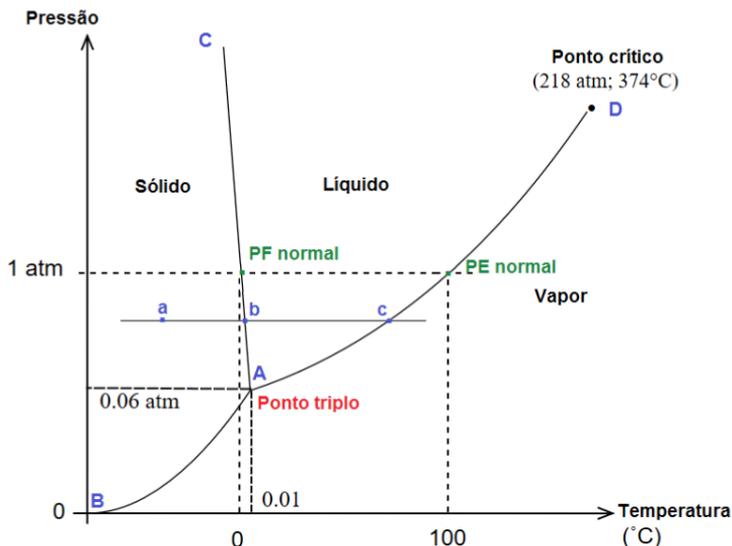
Além de dados sobre a pureza, como no ponto de ebulição, a temperatura em que uma amostra funde revela informações sobre as forças intermoleculares. Compostos que se mantêm unidos por interações fortes, como os sólidos iônicos, apresentam pontos de fusão maiores que compostos moleculares (interações eletrostáticas são mais fortes que as forças de Van der Waals ou que ligações de hidrogênio). À medida que ocorre o aumento da massa molecular em uma série de compostos, o ponto de fusão também aumenta, devido às forças de London serem mais intensas em moléculas maiores. Em sólidos iônicos, quanto menor o tamanho do íon ou maior sua carga, maior será a interação eletrostática, sendo, portanto, maior o ponto de fusão. Isso pode ser observado na série de sais NaF (996 °C), NaCl (801 °C), NaBr (747 °C) e NaI (660 °C). Para os sólidos metálicos, alguns como o mercúrio (PF -36 °C) são líquidos à temperatura ambiente; já outros como o tungstênio (1908 °C) são sólidos a temperaturas bem elevadas. Essas características definem muito suas aplicações.

Alguns compostos podem passar diretamente da fase sólida para a fase gasosa em um processo conhecido como **sublimação**, energia que deve ser fornecida para o sistema ($\Delta H^{\circ}_{\text{sublimação}}$).

Como mencionamos no início de nosso estudo desta unidade, as condições de temperatura e pressão influenciam se um composto será sólido, líquido ou gasoso, e em algumas condições, mais de um estado pode coexistir. Podemos representar todas essas informações em um único gráfico chamado de **diagrama de fases**. A partir de um diagrama de fases você consegue obter informações sobre qual será o estado da matéria em diferentes temperaturas e pressões.

Para a água, você pode observar o diagrama de fases na Figura 2.10. As curvas A-B, A-C e A-D demarcam o equilíbrio entre as fases. Note que a inclinação da reta A-C é negativa e isso pode ser explicado pelo fato do gelo apresentar maior volume que a água. A pressões maiores, a água apresenta uma maior tendência a ser líquida, pois ocupa menos volume que quando sólida, logo precisamos de uma temperatura ligeiramente maior para realizar a fusão. Note que em combinações de pressão e temperatura que fiquem entre as linhas A-C e A-D, você terá água líquida (por exemplo, pressão ambiente de 1 atm e temperatura de 25 °C). Seguindo essa análise, o ponto **a** determina uma condição em que a água está na forma sólida. Ao aumentarmos a temperatura, mantendo a pressão constante, chegaremos até o ponto **b**, em que há equilíbrio entre as fases sólida e líquida. Seguindo o aumento da temperatura, chegamos a uma condição em que a água é como um líquido até o ponto **c**, no qual ocorre a passagem para a fase gasosa e, a partir deste ponto, em qualquer temperatura a água será um gás.

Figura 2.10 | Diagrama de fases da água



Fonte: adaptada de https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/12/Diag_phase_eau.svg. Acesso em: 12 dez. 2018.

Cabe ressaltar ainda que o ponto de fusão e ebulição normais (pressão ao nível do mar) são as temperaturas em que a água muda de fase (fusão e evaporação, respectivamente). O ponto triplo é aquele em que as três fases estão em equilíbrio, e ponto crítico define que a partir dali não há mais separação entre as fases líquida e vapor.

Agora é aprofundar seus estudos sobre os sólidos!

Sem medo de errar

Você está trabalhando em uma indústria, mais especificamente no processo de implementação da produção de NaOH. No estudo deste processo é importante utilizar as informações que você já tem: serão utilizados 176,2 kg de NaCl, aproximadamente 450 mL de água e um reator de 600 L. Para saber qual a pressão que será obtida dentro do reator após a reação e escolher o modelo a ser utilizado, você precisa utilizar as relações estequiométricas de maneira análoga à Figura 2.8.

Você tem a reação $2\text{NaCl}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons 2\text{NaOH}_{(aq)} + \text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g)$ e deve considerar a massa utilizada de 176,2 kg de NaCl e a massa molar do sal como 58,5 g/mol. Você deverá realizar o cálculo para obter a quantidade utilizada em mols de NaCl.

$$0,0585 \text{ kg NaCl} \text{ ---- } 1 \text{ mol}$$

$$176,2 \text{ kg NaCl} \text{ ---- } x \text{ mol}$$

$$x = 3012 \text{ mol de NaCl}$$

Pela estequiometria da reação, cada mol de NaCl irá produzir 0,5 mol de gás hidrogênio, 0,5 mol de gás cloro e 1 mol de NaOH. Ou seja, utilizando 3012 mol de NaCl, você obterá 3012 mol de NaOH, 1506 mol de gás hidrogênio (MM= 2 g/mol, 3 kg) e 1506 mol de gás cloro (MM = 70,9 g/mol, 106,8 kg). Observando as análises anteriores do processo, já temos o volume total do reator (600 L) e um volume aproximado de 410 L de solução. Vamos considerar, então, esse volume como o final ocupado no tanque, tendo volume livre de $600 - 410 = 190$ litros para os gases formados.

A fórmula ideal dos gases ideais é $PV = nRT$, na qual, ao se isolar a pressão tem-se $P = \frac{nRT}{V}$. Como a natureza dos gases independe, podemos trabalhar com a soma dos valores de mol dos dois gases nesta equação ($3012 \text{ mol} + 3012 \text{ mol} = 6024 \text{ mol}$). Agora você deve ficar atento, pois temos duas temperaturas a serem estudadas: $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$, que devem estar em Kelvin, sendo que as temperaturas convertidas são $303,15 \text{ K}$ ($30 \text{ }^\circ\text{C} + 273,15$) e $333,15 \text{ K}$ ($60 \text{ }^\circ\text{C} + 273,15$). A Tabela 2.4 mostra os cálculos de pressão para cada temperatura, considerando $R = 0,082057 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$.

Tabela 2.4 | Cálculo de pressão dos gases hidrogênio e cloro

T = 303,15 K	T = 333,15 K
$P = \frac{0,082057 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \cdot 3012 \text{ mol} \cdot 303,15 \text{ K}}{190 \text{ L}}$	$P = \frac{0,082057 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \cdot 3012 \text{ mol} \cdot 333,15 \text{ K}}{190 \text{ L}}$
$P = \frac{74925,2 \text{ L}\cdot\text{atm}}{190 \text{ L}} = 394,3 \text{ atm}$	$P = \frac{82339,9 \text{ L}\cdot\text{atm}}{190 \text{ L}} = 433,4 \text{ atm}$

Fonte: elaborada pela autora.

Para as duas temperaturas, teremos pressões acima dos 200 atm em que o reator opera. Então você deve analisar possibilidades para resolver este problema.

1) Redução da massa do material: vamos manter a temperatura de $303,15 \text{ K}$, o volume livre do reator (190 L) e a pressão como 200 atm. Utilizando a fórmula $PV = nRT$ podemos obter a quantidade máxima de mols que podem ser obtidos.

$$n = \frac{200 \text{ atm} \cdot 190 \text{ L}}{0,082057 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 303,15 \text{ K}}$$

$$n = \frac{38000 \text{ atm} \cdot \text{L}}{24,87 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol}}} = 1527,6 \text{ mol}$$

Sendo 763,8 mol de cada gás, pouco mais da metade da proposta de massa utilizada na reação anterior. Ou seja, diminuir a massa de NaCl pela metade, mantendo o restante das condições. Se você alterar a concentração, o volume de solvente diminuirá também, portanto a pressão deverá ser ainda menor.

2) Reduzir a temperatura: vamos manter a quantidade de mols dos dois gases (3012 mol), a pressão de 200 atm, o volume de 190 L. Assim teremos:

$$T = \frac{200 \text{ atm} \cdot 190 \text{ L}}{0,082057 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 3012 \text{ mol}}$$

$$T = \frac{38000 \text{ atm} \cdot \text{L}}{247,16 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K}}} = 153,7 \text{ K}$$

Esta temperatura equivale a $-119 \text{ }^\circ\text{C}$ ($153,7 \text{ K} - 273,15$), uma condição bastante extrema. Logo, você deve verificar se a reação ocorre a essa temperatura para verificar se a alteração é viável. Mas pense que aquecer e resfriar reações são processos que geram custo.

3) Manter todas as condições originais e ir removendo o gás para as etapas de purificação na medida que a reação vai ocorrendo: essa alternativa deve ser operacionalmente possível, ou seja, condições da planta piloto da empresa devem ser estudadas. Lembrando que o gás cloro é bastante tóxico.

4) Aumentar o volume: neste caso você pode pensar em alterar a concentração da reação, de maneira a diminuir o volume de líquido no reator, aumentando o volume livre. Porém, lembre-se de que o NaCl e o NaOH apresentam concentrações máximas em água. Neste caso uma análise complexa do processo é necessária, pois precipitações do reagente podem ser prejudiciais para a reação. Outra opção é utilizar um reator de maior capacidade.

5) Alterar a pressão limite: aqui você deve avaliar se existe a possibilidade de aquisição/disponibilidade de um reator que suporte maior pressão.

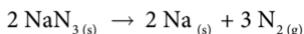
Você deve elaborar um relatório contendo todas estas observações e, junto ao seu gerente, tomar a decisão que melhor se adequa à empresa. Sua análise ficou bem completa e você está quase no momento de montar o processo e executar a implementação. Parabéns!

Avançando na prática

Projetando um airbag

Descrição da situação-problema

Quando há um choque violento de um carro com um muro, por exemplo, o airbag é acionado e o motorista sofre menos danos. O funcionamento de airbags é bem conhecido e envolve a reação de decomposição de azida de sódio iniciada por um impulso elétrico acionado pelo choque da batida. Nesta reação são produzidos sódio e gás nitrogênio que inflam o airbag. A reação do airbag é:



Como o sódio metálico é muito reativo, no airbag há ainda KNO_3 para inativá-lo e SiO_2 para garantir que os óxidos formados nesta inativação levem a compostos que não irão ferir os passageiros. Porém, estas reações são secundárias e não formam gases (MORAIS, 2018).

Você está trabalhando em uma empresa que produz airbags para diversos compradores, com as mais diferentes aplicações, não apenas em veículos automotores. Um deles solicitou um airbag para teste, que inflado ficasse com um volume de 8 L. O comprador solicitou que a pressão dentro do *airbag* fosse de 840 mmHg. Você deve, a partir das especificações do cliente, calcular a quantidade de reagentes que deve ser utilizada.

Resolução da situação-problema

Para resolver este problema, você deve utilizar os conceitos estequiométricos, partindo dos dados do gás, para chegar a quantos mols de gás nitrogênio devem ser obtidos; e utilizando os fatores estequiométricos deve descobrir quantos mols de azida de sódio devem ser utilizados.

Sobre o gás, usaremos $n = \frac{PV}{RT}$, sendo que você deve considerar a temperatura ambiente de 22 °C (295,215 K) e a pressão para atm (se 1 atm = 760 mmHg,

840 mmHg = 1,1 atm) $n = \frac{1,1 \text{ atm} \times 8 \text{ L}}{0,082057 \text{ L} \cdot \text{atmK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 295,15 \text{ K}} = 0,36 \text{ mol}$ de gás nitrogênio.

Se 2 mols de NaN_3 formam 3 mols de N_2 , para formar 0,36 mol de gás, deve-se reagir 0,24 mol de azida de sódio. Como a massa molar da azida de sódio é 65 g/mol, 0,24 mols correspondem a 15,6 g de reagente. Utilizando esta quantia, em um saco de airbag de 8 L, ao ocorrer o choque e, em decorrência, a decomposição da azida, será formado gás suficiente para que o *airbag* tenha uma pressão de 840 mmHg.

Faça valer a pena

1. Ao fornecermos energia térmica para um líquido, as moléculas aumentam sua energia cinética e escapam da superfície do líquido, superando assim a força das interações intermoleculares. As forças intermoleculares variam de intensidade, portanto para líquidos diferentes, a energia necessária para que as moléculas escapem de sua superfície, será diferente.

O conceito descrito diz respeito à propriedade dos líquidos, estando relacionado com:

- a) Adesão.
- b) Tensão superficial.
- c) Vaporização.
- d) Pressão de vapor.
- e) Coesão.

2. Ao mantermos o número de mols e o volume constantes, a pressão, que está relacionada com a razão entre a força das colisões e a área, aumenta na medida que aumenta a temperatura devido ao aumento da energia cinética das moléculas.

Esta afirmação da teoria cinética dos gases diz respeito à:

- a) Lei de Boyle.
- b) Lei de Dalton.
- c) Lei de Charles.
- d) Lei de Graham.
- e) Hipótese de Avogadro.

3. Assim como gases apresentam a propriedade de **expansibilidade** (ocupam todo volume disponível), eles também possuem uma propriedade chamada **compressibilidade**. Pode-se evidenciar isso ao apertar uma bola de borracha, pois uma força é

exercida na bola, e ela diminui de volume, mantendo as mesmas moléculas de gás que havia no início do processo.

Sobre a pressão de gases e a teoria cinética molecular, temos:

I- Ao aumentarmos o volume de um gás, a pressão aumenta, pois assim as moléculas têm maior espaço para desenvolverem trajetórias.

II- Ao aumentarmos a temperatura, a energia cinética das moléculas aumenta, aumentando assim sua velocidade, o choque com as paredes do frasco e também a pressão.

III- Ao adicionarmos mais gás em um recipiente, mantendo seu volume e temperatura constantes, a pressão aumentará, pois haverá mais choque com as paredes do recipiente.

Sobre a pressão de gases e a teoria cinética molecular, assinale a alternativa que apresenta as afirmativas corretas:

- a) Apenas I.
- b) Apenas I e III.
- c) Apenas I e II.
- d) Apenas II e III.
- e) I, II e III.

Referências

- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010. 1048 p. v. 1.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química** - Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- BROWN, L. S.; HOLME, T. A. **Química Geral Aplicada à Engenharia**. 3. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016.
- CARDOSO, A. A.; FRANCO, A. Algumas reações do enxofre de importância ambiental. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 39-41, 2002.
- DREKENER, R. L. **Química Geral**. Londrina: Editora e Distribuidora Educacional S/A, 2017. 208p.
- KOTZ, J. C. et al. **Química Geral e Reações Químicas**. 3. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. 864p. v. 1.
- KOTZ, J. C. **Química Geral e Reações Químicas**. 3. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2017. 864 p. v. 2.
- MAIA, D. J.; BIANCHI, J. C. de A. **Química Geral e Fundamentos**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2007. 448 p.
- MORAIS, M. L. B. O que Acontece no interior de um airbag. **PET Química**, Fortaleza, 5 jan. 2018. Disponível em: <http://www.petquimica.ufc.br/2018/01/o-que-acontece-no-interior-deo-um-airbag/>. Acesso em: 16 jan. 2019.

Unidade 3

Estruturas cristalinas

Convite ao estudo

Em algum momento você já se questionou sobre a importância dos diversos tipos de materiais em nosso cotidiano e em como eles impactam nossa vida? Quer um exemplo simples? A maneira como você tem acesso ao seu material de estudo: você pode tê-lo impresso em papel, ou como um e-book para acessá-lo através de um computador, tablet ou smartphone. Esses aparelhos normalmente são fabricados com diversos tipos de plásticos e diferentes metais. Mas você já se questionou por que temos plásticos e metais com propriedades tão distintas? Por exemplo, por que alguns plásticos podem ir ao micro-ondas e outros não? Por que alguns metais são duros enquanto outros são extremamente maleáveis? Esses e outros questionamentos serão respondidos a partir dos estudos da Ciência dos Materiais.

Então vamos ao nosso desafio. Uma grande empresa metalúrgica produz diversas ligas metálicas e recentemente investe na produção de ferro alfa (ferro α). Um comprador interessado nessa produção pretende utilizar a propriedade ferromagnética do ferro α em aplicações que utilizam diferentes temperaturas de trabalho. Você, como vendedor técnico da metalúrgica, irá conduzir essa negociação. É possível realizar a caracterização da estrutura cristalina do ferro α ? Quais fenômenos podem estar envolvidos nesse processo? Quais as possíveis imperfeições que os sólidos cristalinos podem apresentar? Como o transporte de matéria por movimento é importante para os metais e suas ligas? Assim, para responder a esses questionamentos, nesta unidade daremos ênfase ao estudo da estrutura cristalina e conheceremos as diversas maneiras em que os átomos estão arranjados; vamos aprender os conceitos de célula unitária, polimorfismo, alotropia e conheceremos os diferentes sistemas cristalinos. Por fim, veremos os tipos de imperfeições presentes nos sólidos e compreenderemos o fenômeno de difusão. A partir desses estudos você compreenderá os diferentes arranjos atômicos e as imperfeições presentes em sólidos, assim como os mecanismos de difusão atômica. Dessa forma, ao final dos estudos desta unidade, você será capaz de identificar as principais estruturas e sistemas cristalinos, assim como identificar as principais imperfeições em cristais.

Bons estudos e boa negociação!

Estruturas cristalinas e sistemas cristalinos

Diálogo aberto

No universo da Ciência dos Materiais estudamos a inter-relação entre desempenho/custo, síntese/processamento, estrutura/composição e propriedades. Vamos ver como essas relações são importantes? Você sabia que o diamante e a grafita, por exemplo, são materiais compostos exclusivamente por átomos de hidrogênio e carbono? No entanto, eles se diferem apenas em relação ao tipo de ligação intermolecular e ao arranjo espacial, isto é, à estrutura, o que faz toda a diferença! Os diamantes apresentam elevada resistência e rigidez, excelente condutividade térmica e baixa condutividade elétrica. Já a grafita, é relativamente macia, apresenta baixa condutividade térmica e elevada condutividade elétrica. Esse é um exemplo clássico de como as inter-relações estudadas na Ciência dos Materiais são importantes para determinação das aplicações dos materiais. Agora, imagine você atuando em uma metalúrgica como vendedor técnico que atenderá uma empresa cliente fabricante de discos rígidos. Esse cliente informou previamente que o metal será utilizado em aplicações que requerem a retenção de memória. Entre os diversos tipos de metais comercializados pela empresa em que trabalha, qual metal poderia ser indicado para esse cliente? Quais as propriedades específicas necessárias para essa aplicação? A variação da temperatura influenciará no comportamento metalúrgico do metal? Antes de quaisquer respostas será importante você compreender de que maneira os átomos estão organizados tridimensionalmente em um material, isto é, entender o conceito de célula unitária.

Os átomos serão considerados esferas rígidas para que se compreenda a organização atômica, para que seja possível calcular o volume de cada célula unitária, e para que se possa prever o número de átomos internos na célula e determinar a quantidade de átomos vizinhos, o que é chamado de número de coordenação. Posteriormente, você compreenderá o fator de empacotamento atômico e a densidade específica dos elementos químicos a partir do seu arranjo atômico. Nesta seção, também serão abordados dois conceitos muito parecidos e que estão relacionados ao estudo da estrutura cristalina: o polimorfismo e a alotropia. Em seguida você estudará os sete diferentes sistemas cristalinos e verá que na prática todos os cristais se formam em um desses sistemas. Posteriormente você será capaz de compreender que a partir dos sete sistemas cristalinos existem 14 possíveis redes cristalinas e que normalmente, ao se trabalhar com materiais sólidos, é necessário especificar uma posição atômica no

interior da célula unitária, uma direção ou plano cristalográfico. Mãos à obra e seja persistente.

Bom trabalho!

Não pode faltar

As propriedades exibidas pelos materiais são o resultado da combinação entre suas características atômicas, como composição, ligação interatômica e estrutura cristalina.

A estrutura cristalina refere-se aos arranjos que os átomos podem assumir quando os materiais estão no estado sólido, e descreve uma estrutura altamente ordenada devido à natureza dos seus constituintes em formar padrões simétricos. Na grande maioria, as partículas que compõem um material sólido iônico, molecular, covalente ou metálico são mantidas unidas por forças atrativas intensas e, para efeito de estudo, consideramos que as posições atômicas dos átomos, moléculas ou íons são fixas no espaço. Os constituintes de um sólido podem ser dispostos de duas maneiras: a) quando formam um padrão tridimensional repetitivo de longo alcance denominado rede cristalina, produzindo, assim, um sólido cristalino e b) quando não há um padrão tridimensional repetitivo de longo alcance, formando assim um sólido amorfo, do grego *amorphos*, que significa “sem forma” (CALLISTER; RETHWISH, 2018, p. 84). A Figura 3.1 (a) traz a pedra preciosa opala, exemplo de um sólido amorfo utilizado na fabricação de joias (Figura 3.1 (b)), já na Figura 3.1 (c) temos a stibnite que é um sólido cristalino constituído por antimônio e enxofre.

Figura 3.1 | Exemplos de sólidos amorfos e cristalinos: (a) opala; (b) pingente de opala e diamantes; (c) stibnite



Fonte: (a) https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/32/Opal-rock_hg.jpg; (b) https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/e4/Jupiter_20_Opal_and_Diamond_Pendant.jpg; (c) https://c1.staticflickr.com/1/286/18899972316_bdfa744b2a_b.jpg. Acesso em: 3 out. 2018.



Saiba mais

O artigo intitulado *Química de (nano) materiais* traz uma visão geral dos diferentes aspectos relacionados à Química dos Materiais e Nanomateriais. ZARBIN, Aldo J. G. *Química de (nano) materiais*. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, dez. 2007.

Os sólidos cristalinos, ou cristais, apresentam estruturas internas distintas que resultam em diferentes superfícies planas, também conhecidas como faces. As faces se interceptam em ângulos característicos de cada substância e, quando expostos a raios-X, cada estrutura também produz um padrão distinto que pode ser utilizado para identificar o material. Esses ângulos característicos refletem a regularidade espacial do arranjo periódico dos átomos, das moléculas ou íons. Dessa forma, representa-se a totalidade de um cristal a partir da sua menor unidade de repetição denominada célula unitária. Por exemplo, se uma pilha de tijolos fosse um cristal, qual seria sua célula unitária (unidade de repetição)? É muito fácil, seria um único tijolo que se repete tridimensionalmente (Figura 3.2).

Figura 3.2 | Representação de uma célula unitária de uma pilha de tijolos



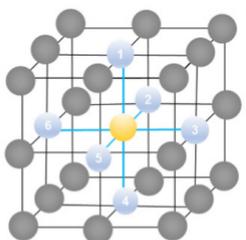
Fonte: adaptada de https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5d/Stapel_bakstenen_-_Pile_of_bricks_2005_Fruggo.jpg. Acesso em: 3 out. 2018.

As células unitárias, para a maioria das estruturas cristalinas, têm seis lados, e cada lado é um paralelogramo. Por convenção, admite-se que os átomos ou íons são esferas sólidas e com diâmetros definidos, e que os vértices do paralelogramo devem coincidir com os centros de massa dos átomos (CALLISTER; RETHWISH, 2018, p. 48). Os materiais metálicos, por exemplo, podem se solidificar em estruturas cristalinas que apresentam quatro tipos de células unitárias:

Cúbica Simples (CS): na CS cada átomo possui seis átomos vizinhos mais próximos (Figura 3.3) e estão localizados nos oito vértices do cubo e apenas $1/8$ de sua massa se encontra dentro da célula unitária em um arranjo octaédrico. Dessa maneira, tem-se somente um átomo no interior da célula unitária CS, razão pela qual os metais não se cristalizam nessa estrutura devido ao ineficiente empacotamento atômico, já que somente 52% do seu

volume total é preenchido. A quantidade de átomos vizinhos também é denominada número de coordenação; assim a célula cúbica simples possui número de coordenação igual a seis. O arranjo atômico de uma célula unitária cúbica simples é representado em diferentes perspectivas na Figura 3.3.

Figura 3.3 | Célula unitária cúbica simples (CS)

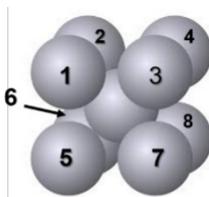


Fonte: elaborada pelo autor.

O único elemento que se cristaliza em uma célula unitária cúbica simples é o polônio (Po), elemento radioativo e extremamente tóxico.

Cúbica Corpo Centrado (CCC): a célula unitária CCC é uma maneira mais eficiente de empacotamento atômico e muito mais comum entre os elementos puros. Nela, cada átomo tem oito átomos vizinhos mais próximos (Figura 3.4), portanto, número de coordenação igual a oito e 68% do seu volume ocupado. A célula unitária cúbica de corpo centrado, além dos átomos nos vértices, possui um átomo central, de forma que se tem dois átomos na célula unitária CCC. A Figura 3.4 apresenta o arranjo atômico de uma célula unitária cúbica de corpo centrado.

Figura 3.4 | Célula unitária cúbica de corpo centrado (CCC)



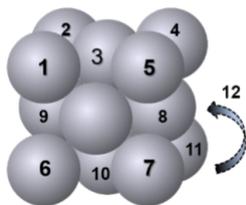
Fonte: adaptada de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:BCC_crystal_structure.svg. Acesso em: 18 jan. 2019.

Os metais alcalinos, o bário e vários metais de transição são exemplos de sólidos cristalinos que se solidificam em estruturas com células unitárias CCC.

Cúbica de Face Centrada (CFC): outra maneira bastante eficiente de empacotamento atômico muito encontrada nos metais é a estrutura cristalina de célula unitária cúbica de face centrada. Na CFC os átomos estão localizados em cada um dos vértices e nos centros de todas as faces do cubo

(CALLISTER; RETHWISH, 2018, p. 49). A Figura 3.5 traz representações do arranjo atômico de uma célula unitária cúbica de face centrada. Os átomos nos vértices são compartilhados por oito células unitárias, enquanto os átomos no centro das faces são compartilhados por duas células unitárias; adicionalmente cada átomo apresenta número de coordenação igual a 12. A célula CFC tem quatro átomos e 74% do seu volume total ocupado. O alumínio, o cobre, a prata e o ouro são alguns dos metais que apresentam estruturas cristalinas CFC.

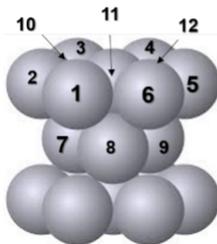
Figura 3.5 | Célula unitária cúbica de face centrada (CFC)



Fonte: adaptada de https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fa/FCC_crystal_structure.svg. Acesso em: 18 jan. 2019.

Hexagonal Compacta (HC): a maneira mais eficiente de empacotamento atômico nas estruturas cristalinas é a célula hexagonal compacta (Figura 3.6). A célula HC é formada por camadas atômicas alternadas, na qual a primeira e a terceira camadas ocupam os vazios tetraédricos em que cada átomo toca seis átomos no seu próprio plano, três átomos na camada acima e três abaixo do seu plano; dessa forma a HC possui número de coordenação igual a 12. A célula HC contém um átomo em cada vértice e em cada centro da face hexagonal, podendo ser descrita com ordenação atômica “a-b-a-b-a-b”. Na célula hexagonal compacta os átomos ocupam 74% do volume total da célula unitária.

Figura 3.6 | Célula unitária hexagonal compacta (HC)



Fonte: adaptada de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:HCP_crystal_structure.svg. Acesso em: 18 jan. 2019.

Além do número de coordenação característico para cada célula unitária, outra característica muito importante das estruturas cristalinas é o fator de empacotamento atômico (FEA), que é a razão entre a soma dos volumes das esferas de todos os átomos internos de uma célula unitária (V_E) pelo volume da célula unitária (V_c), como apresentada em:

$$FEA = \frac{V_E}{V_c}$$

No entanto, anteriormente ao cálculo do FEA das estruturas cristalinas, é necessário calcular V_E e V_c para cada célula unitária. O volume dos átomos em uma célula unitária (V_E) é dado por:

$$V_E = n \frac{4}{3} \pi R^3$$

Em que: n é o número de átomos no interior da célula unitária e $\frac{4}{3} \pi R^3$ é o volume de uma esfera.

Para cada tipo de célula unitária existe uma relação distinta do comprimento da aresta (a) e o raio atômico (R), assim como uma relação distinta para o cálculo do volume da célula unitária, como são apresentadas na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 | Tipos, comprimentos e volumes das células unitárias

Célula unitária	Comprimento da aresta (a)	Volume ($erf(x/2\sqrt{Dt})$)
CS	$2R$	$8R^3$
CCC	$\frac{4R}{\sqrt{3}}$	$\frac{64R^3}{3\sqrt{3}}$
CFC	$2R\sqrt{2}$	$16R^3\sqrt{2}$
HC	$2R_{>*}$ $c \cong 1,633a_*$	$24R^3\sqrt{2}$

Fonte: adaptada de Askeland e Wright (2014, p. 50).

O conhecimento do tipo de célula unitária e da estrutura cristalina de um sólido possibilita o cálculo da sua massa específica teórica ρ através da expressão:

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_A}$$

Onde n = número de átomos associado a cada célula unitária; A = peso atômico; V_c = volume da célula unitária e $N_A = 6,023 \times 10^{23}$ átomos/mol (Número de Avogadro).



Exemplificando

O ródio apresenta raio atômico 0,134 nm, estrutura cristalina CFC e peso atômico de 102,91 g/mol. Calcule sua massa específica.

Resolução:

São dados que a estrutura CFC possui $n = 4$, $V_c = 16R^3\sqrt{2}$, e o Rh massa atômica $A = 102,91$ g/mol e o número de Avogadro. Sabendo que a massa específica é dada em g/cm^3 , primeiramente vamos transformar a unidade de raio atômico:

$$R = 0,134 \text{ nm} = 1,34 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

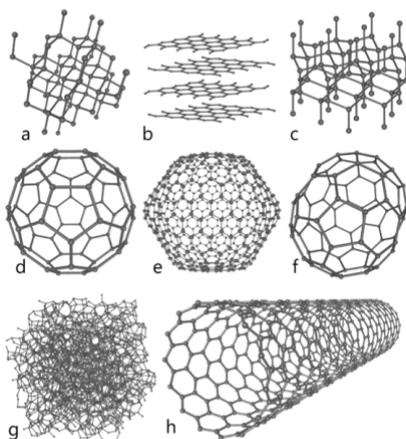
Assim temos:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{nA}{V_c N_A} = \frac{nA}{16R^3\sqrt{2} N_A} = \\ &= \frac{(4 \text{ átomos/célula unitária})(102,91 \text{ g/mol})}{\left[16 \cdot (1,34 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 \sqrt{2}\right] / \text{célula unitária} \cdot 6,023 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}} = \\ &= \frac{411,64}{32,79} = 12,55 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Uma característica interessante dos materiais é a de que muitas vezes, um determinado material se solidifica com diferentes estruturas cristalinas, fenômeno que é conhecido como polimorfismo. O polimorfismo é muito semelhante à alotropia, no entanto, esta é usada para descrever sólidos elementares, enquanto aquele é utilizado para compostos. Em geral, para qualquer material cristalino utiliza-se o termo polimorfismo. Por exemplo, as formas alotrópicas do carbono incluem o diamante (em que os átomos de carbono estão ligados em um arranjo de estrutura tetraédrica); a grafita (na qual os átomos de carbono estão ligados em conjuntos de camadas em uma rede hexagonal); a lonsdaleíta (os átomos encontram-se em um arranjo hexagonal); o grafeno (camadas soltas de grafite) e os fulerenos (em que os átomos de carbono estão ligados em um conjunto esférico, tubular ou em formações elipsoidais). Mais recentemente foram conhecidos outros alótropos como o buckminsterfulereno, também conhecido como *buckyball*, e os nanotubos de carbono sintetizados.

O buckminsterfulereno, em um padrão bidimensional, apresenta um padrão de 12 pentágonos regulares e 20 hexágonos regulares. Já os nanotubos de carbono são folhas de grafita, isto é, são grafenos enrolados em diferentes direções que produzem tubos com tampas hemisféricas de fulerenos em suas extremidades. Na transformação alotrópica todos os alótropos do carbono apresentam a mesma composição, ou seja, são de carbono puro, porém os materiais apresentam propriedades drasticamente distintas devido aos diferentes arranjos atômicos em cada alótropo, isto é, aos diferentes sistemas cristalinos (ASKELAND; WRIGHT, 2014, p. 61). A Figura 3.7 apresenta oito alótropos do carbono puro, os quais são representados, respectivamente, por: a) diamante; b) grafita; c) lonsdaleíta; d) buckminsterfulereno; e) C540 fulereno; f) C70 fulereno; g) carbono amorfo; e h) nanotubos de carbono.

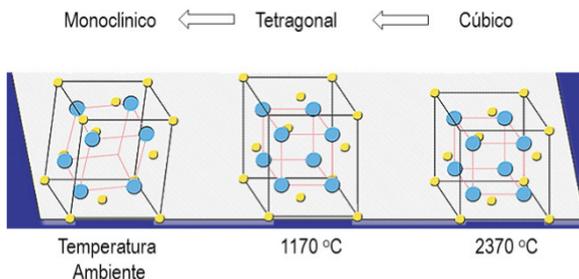
Figura 3.7 | Representação de oito alótropos do carbono puro



Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Eight_Allotropes_of_Carbon.png. Acesso em: 9 out. 2018.

Muitas cerâmicas, como a sílica (SiO_2 - óxido de silício) e a zircônia (ZrO_2 - dióxido de zircônio), são exemplos de materiais polimórficos. Neste caso, a mudança de volume acompanha a transformação da estrutura cristalina durante o resfriamento ou aquecimento e, se essas condições não forem controladas corretamente, a mudança de volume pode tornar o material cerâmico frágil e quebradiço. A Figura 3.8 mostra o arranjo atômico da zircônia, que apresenta estrutura cristalina monocliníca estável entre 25 e 1170 °C. Acima dessa temperatura e até 2370 °C, o dióxido de zircônio monocliníco transforma-se em uma estrutura tetragonal estável. Acima de 2370 °C a zircônia tetragonal se transforma em uma forma cúbica estável até 2370 °C para uma temperatura de fusão de 2680 °C. A zircônia também pode ter a forma ortorrômbica quando submetida a elevadas pressões (ASKELAND; WRIGHT, 2014, p. 61). Esse material é muito utilizado em substituição aos materiais metálicos em próteses dentárias devido à elevada resistência e por ser inerte em meio fisiológico.

Figura 3.8 | Estruturas cristalinas da zircônia em diferentes temperaturas



Fonte: elaborada pelo autor.



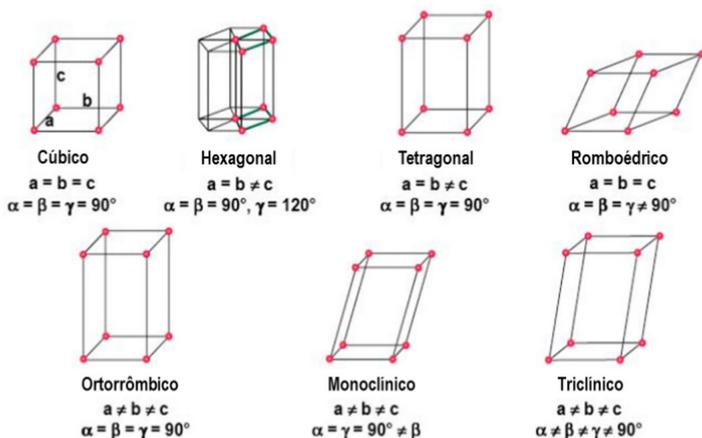
Saiba mais

Assim como a zircônia, o ferro puro apresenta diferentes estruturas cristalinas de acordo com a faixa de temperatura em que se encontra. Aprofunde seus conhecimentos a partir dos estudos do Capítulo 3, *Estruturas dos Sólidos Cristalinos*, páginas 55 e 56 do livro *Ciência e Engenharia de Materiais – uma introdução*, disponível em sua biblioteca virtual.

CALLISTER, W.; RETHWISH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. 861p.

As estruturas de todos os cristais que conhecemos podem ser classificadas de acordo com a simetria das células unitárias e existe um total de sete tipos fundamentalmente distintos dessas células que diferem nos comprimentos relativos das arestas e dos ângulos formados entre elas. Os arranjos atômicos ou iônicos dos materiais cristalinos são descritos por sete sistemas cristalinos apresentados na Figura 3.9: cúbico, hexagonal, tetragonal, romboédrico (trigonal), ortorrômbico, monoclinico e triclinico. A estrutura cristalina é caracterizada pelos comprimentos a , b e c , e pelos três ângulos α , β e γ . Esses parâmetros são denominados parâmetros de rede cristalina.

Figura 3.9 | Sistemas cristalinos



Fonte: adaptada de: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/9c/Sistemas_cristalinos.jpg. Acesso em: 9 out. 2018.

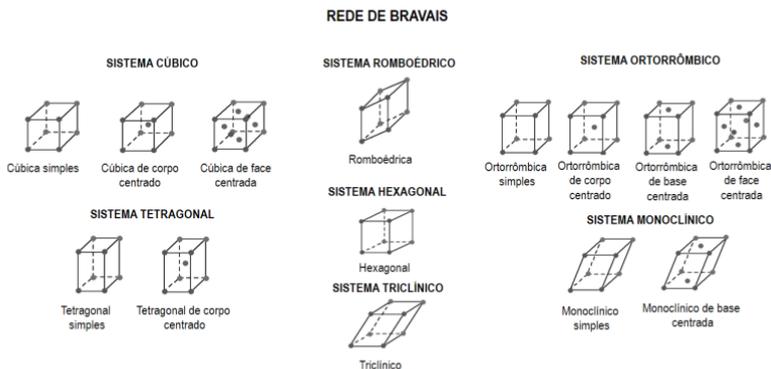


Assimile

Algumas propriedades como a deformação sob carga, condutividade elétrica e térmica e o módulo de elasticidade podem variar de acordo com a orientação do cristal, assim como as propriedades do ferro.

Entre os sistemas cristalinos, o sistema cúbico é o que apresenta maior grau de simetria, enquanto o sistema triclinico apresenta a menor simetria. Embora existam apenas sete sistemas de cristais ou formas, existem 14 redes cristalinas distintas, chamadas rede de Bravais, em homenagem a Auguste Bravais (1811-1863), que foi um dos primeiros cristalógrafos franceses. A rede de Bravais apresenta as seguintes redes cristalinas: três tipos cúbicos, um tipo romboédrico, quatro tipos ortorrômnicos, dois tipos tetragonais, um tipo hexagonal, um tipo triclinico e dois tipos monoclinicos (Figura 3.10).

Figura 3.10 | Rede de Bravais



Fonte: adaptada de http://sites.poli.usp.br/d/pmt2100/Aula02_2005%201p.pdf. Acesso em: 13 nov. 2018.

Na prática todos os cristais apresentam um desses tipos de sistemas cristalinos. No entanto, alguns compostos que têm o mesmo sistema apresentam diferentes parâmetros de redes, fatores que dependem da composição química e dos tamanhos dos átomos na célula unitária.

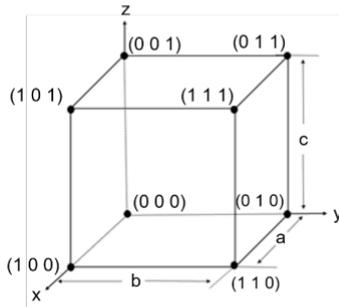


Refleta

A mudança nas estruturas e redes cristalinas sempre envolvem uma transformação nas propriedades dos materiais?

Normalmente é necessário especificar um ponto, uma direção ou um plano cristalográfico dos átomos já que algumas propriedades como a deformação sob carga, a condutividade elétrica e térmica e o módulo de elasticidade podem variar de acordo com a orientação do cristal de um material sólido. A posição de qualquer ponto dentro da célula unitária pode ser especificada em termos de suas coordenadas na forma de múltiplos fracionários dos comprimentos das arestas da célula unitária. A Figura 3.11 apresenta uma célula unitária com as respectivas coordenadas dos átomos localizados nos vértices do cubo e os parâmetros de rede, assumindo uma unidade de aresta igual a 1.

Figura 3.11 | Célula unitária com as coordenadas atômicas dos vértices e parâmetros de rede



Fonte: elaborada pelo autor.

Algumas “regras” gerais são utilizadas para determinação de um ponto, uma direção ou um plano cristalográfico:

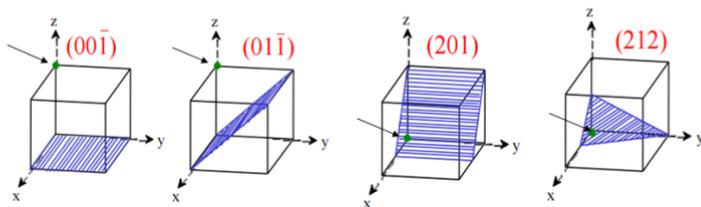
- Os índices de Miller (notações para definir famílias de planos na rede de Bravais) são utilizados para expressar planos de rede e direções; x , y e z são os eixos.
- a , b e c são os parâmetros de rede (comprimento da célula unitária ao longo de um lado).
- h , k e l são os índices de Miller para planos e direções expressas como planos (hkl) e direções $[hkl]$.
- Não existem vírgulas entre os índices.
- Números negativos são representados com uma barra acima do número. Exemplo: -2 é representado $\bar{2}$.

Os índices de Miller são determinados a partir de alguns procedimentos:

- Se o plano passar pela origem, selecione um plano equivalente ou mova a origem.
- Determine a intersecção do plano com os eixos em função de a , b e c .
- Um plano que é paralelo a um eixo pode ser considerado como tendo uma intersecção no infinito $1/\infty = 0$.
- Converter os valores para o menor número inteiro e representá-lo entre parênteses.

A Figura 3.12 apresenta os índices de Miller para os diferentes planos cristalográficos, onde as setas apontam as origens utilizadas para a determinação dos índices de Miller.

Figura 3.12 | Planos cristalográficos



Fonte: elaborada pelo autor.

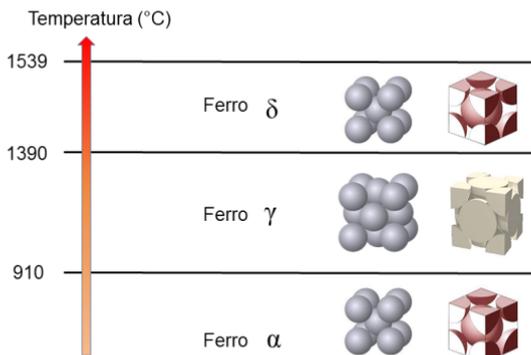
Uma característica interessante e única dos cristais cúbicos é o fato de que os planos e direções com índices iguais são perpendiculares entre si; entretanto, para os demais sistemas cristalinos, não existem relações geométricas simples entre planos e direções com índices iguais.

Sem medo de errar

Você está atuando em uma metalúrgica como vendedor técnico, e uma empresa fabricante de discos rígidos o procura, pois necessita de um material metálico que tenha como propriedade a retenção de memória. Neste caso, qual metal pode ser indicado? Quais propriedades são esperadas desse material? Antes de quaisquer respostas será importante você compreender de que maneira os átomos estão organizados tridimensionalmente em um material, isto é, entender o conceito de célula unitária. Os conteúdos abordados lhe permitiram identificar que existem os sólidos amorfos, quando não há um padrão tridimensional repetitivo de longo alcance, e cristalinos, que formam um padrão tridimensional repetitivo de longo alcance e que são denominados rede cristalina.

A célula unitária é a menor unidade de repetição que descreve completamente o padrão de rede cristalina. Assim, a caracterização do ferro α é possível a partir dos estudos da estrutura cristalina. O ferro α é estável a temperaturas inferiores a 910 °C, possui estrutura cristalina de célula unitária CCC e nestas condições uma de suas principais propriedades é ser ferromagnético. No entanto, em temperaturas acima de 910 °C até 1390 °C, o ferro α não é mais estável e forma o ferro γ de célula unitária CFC; em temperaturas acima de 1390 °C até atingir o ponto de fusão a 1539 °C ocorre uma nova transformação para o ferro δ , que possui célula unitária CCC igual ao ferro α , porém, em temperaturas acima de 771 °C o ferro α não apresenta mais a característica de ser ferromagnético e torna-se paramagnético. A Figura 3.13 apresenta um gráfico das células unitárias do Fe em função da temperatura.

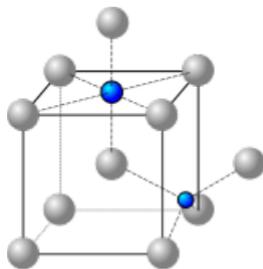
Figura 3.13 | Transformações das células unitárias em função da temperatura



Fonte: elaborada pelo autor.

O ferro α , em temperaturas inferiores a 771 °C, apresenta estrutura cristalina CCC e sistema cristalino cúbico, o qual apresenta os três eixos cristalográficos a, b e c de mesmo tamanho e mutuamente perpendiculares, isto é, α , β e γ apresentam ângulos iguais a 90°. A estrutura cristalina do ferro α faz parte da chamada rede de Bravais. A Figura 3.14 apresenta a estrutura cristalina ferro α , também chamada de ferrita, em que os átomos de ferro estão dispostos em um arranjo CCC (átomos maiores) e os átomos de carbono (átomos menores) estão em espaços vazios da célula unitária.

Figura 3.14 | Estrutura cristalina do ferro α



Fonte: [https://it.wikipedia.org/wiki/Ferrite_\(siderurgia\)](https://it.wikipedia.org/wiki/Ferrite_(siderurgia)). Acesso em: 9 out. 2018.

Assim, o cliente poderá utilizar ferro α na fabricação de discos rígidos, uma vez que esse material apresenta a propriedade de ferromagnetismo em temperaturas até 910 °C.

Estruturas cristalinas

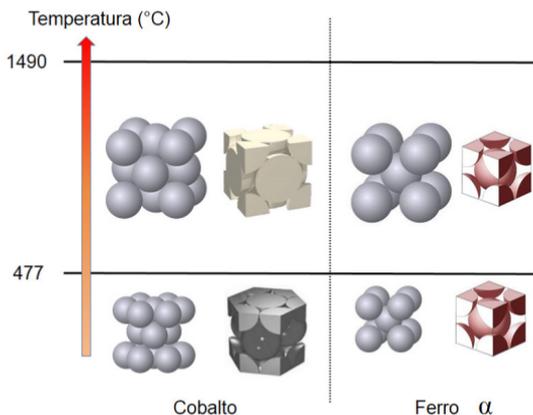
Descrição da situação-problema

Recentemente você foi contratado como analista em uma empresa que fabrica cartões de crédito. Para a confecção dos cartões são utilizados alguns tipos de plásticos e metais; para a tarja magnética são utilizados metais que requerem a capacidade de armazenar dados como as informações do cliente, as funções do cartão e as transações realizadas. Assim como o ferro α , o cobalto é ferromagnético e essa característica, no primeiro caso, está relacionada à temperatura e ao tipo de célula unitária. É possível afirmar que o cobalto possui os mesmos tipos de células unitárias que o ferro nas mesmas condições de temperatura? O cobalto poderia ser utilizado nessas aplicações?

Resolução da situação-problema

O cobalto é um elemento químico de símbolo Co e número atômico 27. Tal como o níquel, o cobalto não é encontrado puro na natureza, sua forma pura é obtida por fusão, isto é, por metalurgia extrativa. O cobalto é um metal cinza-prateado, brilhante e duro; e assim como o ferro, é ferromagnético e ocorre em duas estruturas cristalográficas: hexagonal compacta e cúbica de face centrada. Da temperatura ambiente até 477 °C apresenta estrutura HC; já em temperaturas superiores, na faixa de 477 °C a 1490 °C, é CFC; no entanto, a diferença de energia é tão pequena que, na prática, é comum o intercrescimento aleatório das duas estruturas. Assim, podemos concluir que a característica ferromagnética dos metais não depende unicamente do tipo de estrutura. Ao compararmos o ferro com o cobalto observa-se que os metais apresentam estruturas cristalinas distintas: enquanto o ferro a 477 °C possui estrutura cúbica de corpo centrado e não se observam quaisquer tipos de transformação de célula unitária, o cobalto, nessa temperatura, possui célula unitária hexagonal compacta (Figura 3.15).

Figura 3.15 | Comparação entre as estruturas cristalinas do cobalto e ferro



Fonte: elaborada pelo autor.

Assim, é possível concluir que o cobalto pode ser utilizado na fabricação de tarjas magnéticas de cartão de crédito, uma vez que é ferromagnético mesmo em elevadas temperaturas.

Faça valer a pena

1. A estrutura cristalina refere-se aos arranjos que os átomos podem assumir quando os materiais estão no estado sólido, e descreve uma estrutura altamente ordenada devido à natureza dos seus constituintes em formar padrões simétricos.

Assinale a alternativa que denomina corretamente a menor unidade de repetição e que descreve completamente o padrão de uma estrutura cristalina.

- a) Parâmetro de rede.
- b) Célula unitária.
- c) Ligação iônica.
- d) Átomo.
- e) Elétron.

2. A célula unitária pode ser definida como o menor agrupamento de átomos no espaço, possuindo a simetria do cristal que, quando repetido em todas as direções, resultará na estrutura cristalina original. “A célula _____ é formada por camadas atômicas _____, nas quais a primeira e a terceira camada ocupam os vazios tetraédricos, onde cada átomo toca _____ no seu próprio plano, três átomos na camada acima e três abaixo do seu plano; essa célula unitária apresenta número de coordenação igual a _____”.

Assinale a alternativa que preenche corretamente as lacunas:

- a) cúbica de corpo centrado; alternadas; quatro átomos; dois.
- b) hexagonal compacta; lineares; seis átomos; quatro.
- c) cúbica de face centrada; regulares; quatro átomos; 12.
- d) cúbica simples; lineares; dois átomos; quatro.
- e) hexagonal compacta; alternadas; seis átomos; 12.

3. A prata é um metal de transição que ocorre naturalmente em sua forma pura e dentre suas principais propriedades destaca-se a ótima condutividade elétrica. A prata tem uma estrutura cristalina CFC, massa específica igual a $10,5 \text{ g/cm}^3$ e peso atômico igual a $107,87 \text{ g/mol}$.

A partir da estrutura cristalina e dos dados fornecidos sobre a prata, é correto afirmar que o volume de sua célula unitária, em m^3 igual a:

- a) $6,83 \times 10^{-23}$
- b) $6,32 \times 10^{24}$
- c) $6,83 \times 10^{-29}$
- d) $6,83 \times 10^{23}$
- e) $6,83 \times 10^{29}$

Imperfeições cristalinas

Diálogo aberto

O estudo da Ciência dos Materiais é dinâmico e muito interessante, pois a cada dia surgem novas ideias e novas necessidades que resultam no desenvolvimento de novos materiais. Os metais e as ligas metálicas, por exemplo, apresentam diversas propriedades. Você sabia que em algumas marcas de smartphones são utilizados alguns metais como ouro e prata por apresentarem uma ótima condutividade elétrica e maleabilidade? Já o ferro nodular, por apresentar uma elevada resistência, é utilizado na fabricação de virabrequins, engrenagens e outros componentes automotivos. Nesta seção, vamos estudar sobre as imperfeições nos sólidos, isto é, os defeitos nos materiais sólidos. No entanto, vamos compreender quão importante é a presença desses defeitos nas propriedades dos materiais. Se não existissem defeitos, os cristais não teriam cores, não existiriam os dispositivos eletrônicos do estado sólido e alguns metais seriam tão resistentes que não poderiam ser utilizados.

Portanto, é chegado o momento em que você, como vendedor técnico de uma metalúrgica, está negociando a venda de um lote de ferro α para um cliente bem exigente e que a cada momento tem uma nova dúvida. Essa venda é muito importante para a metalúrgica, já que a empresa está passando por uma expansão e precisa aumentar suas vendas. O cliente utilizará o ferro α em diversas aplicações e em diferentes condições de temperatura e você já esclareceu que o ferro α só apresenta a propriedade de ser ferromagnético em temperaturas inferiores a 771 °C e, posteriormente, explicou porque esse metal de estrutura cúbica de corpo centrado é maleável, flexível e apresenta baixa rigidez e propriedades que estão relacionadas com o sistema cristalino. Pensando em novas aplicações, o cliente questionou se existe a possibilidade de aumentar a dureza do ferro α . Mas como é possível modificar a propriedade do metal? Os metais apresentam algum tipo de impureza ou defeito? Quais tipos de defeitos o ferro α pode apresentar? No estudo desta seção você compreenderá o que significam as impurezas nos materiais sólidos e também compreenderá que a adição de impurezas pode ser intencional quando queremos alterar algumas propriedades iniciais dos materiais. Você entenderá que os sólidos apresentam diferentes tipos de defeitos e será capaz de identificá-los e distingui-los. Mais uma vez você recorrerá aos estudos da Ciência dos Materiais para responder a essas questões e, no final, conhecerá conceitos e aspectos importantes que devem ser

considerados na seleção de um material adequado para uma determinada aplicação.

Então, vamos iniciar nossos estudos?

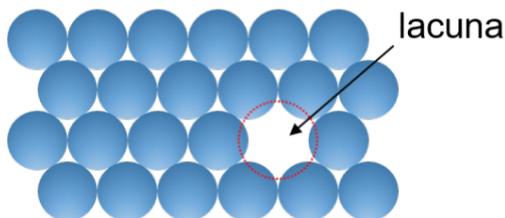
Boa sorte!

Não pode faltar

As estruturas cristalinas estudadas anteriormente são estruturas idealizadas e simplificadas, de maneira que possam ser utilizadas para compreendermos muitos princípios importantes que regem o comportamento de sólidos. Em contraste, os cristais reais contêm um grande número de defeitos que variam desde a quantidade de impurezas até a falta de átomos ou íons e que contribuem para as propriedades dos materiais. É verdade que a palavra “defeito” nos remete a algo ruim ou indesejável, no entanto, nos estudos sobre materiais, os defeitos são intencionalmente utilizados para manipular as propriedades de um material. Por exemplo, a adição de elementos de liga em um metal é um modo de introduzir um defeito no cristal. Há alguns tipos básicos de defeitos em um sólido cristalino: defeitos pontuais, defeitos lineares, defeitos interfaciais e defeitos volumétricos.

Os defeitos pontuais são regiões em que há ausência de um átomo ou o átomo encontra-se em uma região irregular na estrutura cristalina. Entre os defeitos pontuais incluem-se: lacunas, autointersticial, impurezas substitucionais e intersticiais. A lacuna é o defeito mais simples e, como o próprio nome sugere, pode-se observar a ausência de um átomo na rede cristalina (Figura 3.16).

Figura 3.16 | Representação bidimensional de uma lacuna



Fonte: elaborada pelo autor.

As lacunas são defeitos comuns, especialmente em altas temperaturas, quando os átomos estão frequentemente em movimento e mudam de posições aleatoriamente, deixando para trás sítios da rede vazios. A maioria dos casos em que temos difusão (transporte de massa por movimento atômico), esta só ocorre devido à presença de lacunas. É possível determinar o número de lacunas em uma rede cristalina utilizando a equação:

$$N_i = N \exp\left(-\frac{Q_i}{kT}\right)$$

Em que N é o número total de sítios atômicos, Q_i é a energia necessária para a formação de uma lacuna, T é a temperatura absoluta em Kelvin e k é a constante de Boltzmann ($8,62 \times 10^{-5} \text{ eV}/\text{átomo} \cdot \text{K}$ ou $1,38 \times 10^{-23} \text{ J}/\text{átomo} \cdot \text{K}$). O número total de sítios atômicos é calculado a partir da equação:

$$N = \frac{N_A \rho}{A}$$

Nessa expressão N_A é o número de Avogadro, ρ é a massa específica e A peso atômico. Assim observa-se que a quantidade de lacunas aumenta exponencialmente em função da temperatura.



Exemplificando

Vamos determinar o número de lacunas no ferro em 900°C , sabendo que a massa específica do ferro é igual a $7,65 \text{ g}/\text{cm}^3$, peso atômico igual a $55,85 \text{ g}/\text{mol}$, o número de Avogadro igual a $6,023 \times 10^{23} \text{ átomos}/\text{mol}$ e energia de formação de uma lacuna é $1,08 \text{ eV}/\text{átomo}$.

$$\begin{aligned} N_i &= N \exp\left(-\frac{Q_i}{kT}\right) = \frac{N_A \rho}{A} \exp\left(-\frac{Q_i}{kT}\right) \\ &= \frac{(6,023 \times 10^{23} \text{ átomos}/\text{mol})(7,65 \text{ g}/\text{cm}^3)}{55,85 \text{ g}/\text{mol}} \exp\left(-\frac{1,08 \text{ eV}/\text{átomo}}{(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV}/\text{átomo} \cdot \text{K})1173\text{K}}\right) \\ &= \frac{4,61 \times 10^{24}}{55,85} \exp\left(-\frac{1,08 \text{ eV}/\text{átomo}}{(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV}/\text{átomo} \cdot \text{K})1173\text{K}}\right) \\ &= (8,25 \times 10^{22}) \exp -10,68 = (8,25 \times 10^{22}) \cdot (2,30 \times 10^{-5}) \\ &= 1,9 \times 10^{18} \text{ lacunas} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

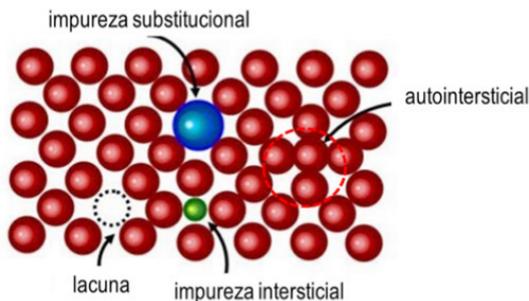
O número de lacunas é comumente representado das seguintes maneiras:

Em função de **centímetros cúbicos** $1,9 \times 10^{18} \text{ lacunas}/\text{cm}^3$
 ou $1,9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ou **metros cúbicos** $1,9 \times 10^{24} \text{ lacunas}/\text{m}^3$
 ou $1,9 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

Outro tipo de defeito pontual é o autointersticial, no qual um átomo da rede cristalina se desloca e fica comprimido em um sítio intersticial, uma região que, sob condições normais, não estaria ocupada. As impurezas também são consideradas defeitos pontuais e são do tipo impureza substitucional, em que um átomo, diferente daqueles que formam a rede cristalina, substitui outro átomo da estrutura e geralmente apresenta diferença de no máximo 15% do raio do átomo da estrutura original. Um exemplo de átomos

de impureza substitucional são os átomos de zinco no latão, os quais têm raio igual a 0,133 nm e substituem alguns átomos do cobre que têm raio 0,128 nm; e impureza intersticial, na qual os átomos são muito menores do que os da rede cristalina. Esses tipos de átomos de impurezas intersticiais encaixam-se no espaço vazio entre os átomos da estrutura cristalina. É importante destacar que a adição de impurezas também pode resultar na formação de uma solução sólida que se forma quando a adição de soluto (elemento em menor quantidade) ao material hospedeiro (solvente – material em maior quantidade) não provoca nenhuma mudança na estrutura cristalina. A Figura 3.17 apresenta os diferentes tipos de defeitos pontuais.

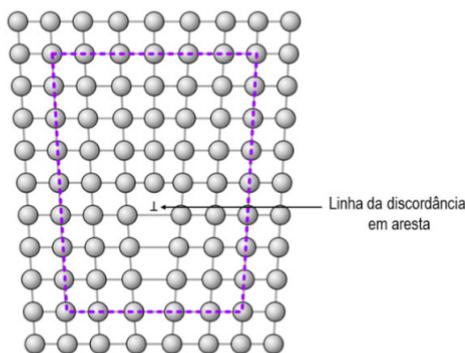
Figura 3.17 | Defeitos pontuais



Fonte: adaptada de https://sites.google.com/site/danamaterials/imperfections/Fracture_Eng003.jpg. Acesso em: 17 out. 2018.

Outros tipos de defeitos são os defeitos lineares e as discordâncias. As discordâncias são defeitos em que alguns átomos se encontram fora da sua posição na estrutura cristalina, e sua principal função na microestrutura é controlar a resistência ao escoamento e a subsequente deformação plástica dos sólidos cristalinos a temperaturas normais, isto é, temperaturas em que não são observadas transformações do estado da matéria. As discordâncias também participam do crescimento dos cristais e das estruturas de interfaces entre eles e são geradas e movidas quando uma tensão é aplicada. Existem dois tipos básicos de discordâncias: a discordância aresta e a discordância espiral. Na verdade, a maioria das discordâncias é, provavelmente, um híbrido das formas de aresta e espiral. A discordância aresta pode ser facilmente visualizada como um semiplano extra de átomos em uma estrutura cristalina. Muitas vezes esses semiplanos são chamados de linhas da discordância devido ao alinhamento dos átomos estarem alinhados ao longo de uma linha (Figura 3.18). Na discordância em aresta as ligações interatômicas são significativamente distorcidas nas imediações da linha de discordância. Compreender o movimento de uma discordância é fundamental para entender a deformação plástica nos materiais, que corresponde ao movimento de grandes números de discordâncias.

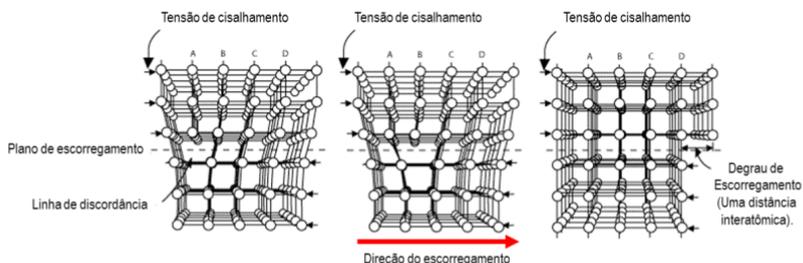
Figura 3.18 | Discordância aresta



Fonte: adaptada de [https://de.wikipedia.org/wiki/Versetzung_\(Materialwissenschaft\)#/media/File:Burgers_vektor.svg](https://de.wikipedia.org/wiki/Versetzung_(Materialwissenschaft)#/media/File:Burgers_vektor.svg). Acesso em: 17 out. 2018.

A discordância se move de forma semelhante a uma lagarta, ou seja, uma pequena quantidade por vez. A discordância na metade superior do cristal está deslizando plano por plano, da esquerda para a direita, iniciando na posição A, passando por B até formar uma unidade de distância interatômica à direita do cristal. Assim, uma pequena fração das ligações interatômicas são quebradas durante o movimento da discordância. Na Figura 3.19 se observa o movimento de uma discordância quando o cristal é sujeito a uma tensão de cisalhamento, formando uma unidade de distância interatômica.

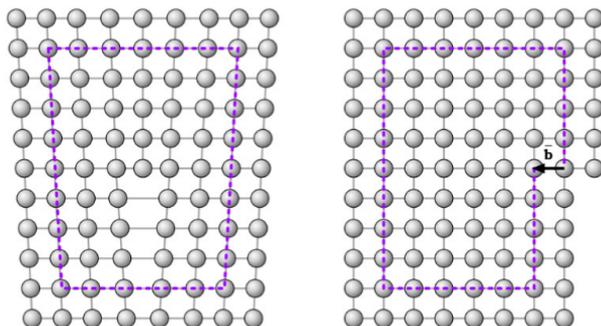
Figura 3.19 | Movimento de discordância



Fonte: adaptada de <https://e5a5e21295859d53b15f-83f0bd7793a5a4b61ea12de988b1f44d.ssl.cf2.rackcdn.com/noticias/imagem/Imagem/con-515.gif>. Acesso em: 17 out. 2018.

A magnitude e a direção da distorção de rede associada a uma discordância são expressas em termos de um vetor de Burgers representado por \vec{b} , como mostra a Figura 3.20 (CALLISTER; RETHWISH, 2018).

Figura 3.20 | Vetor de Burgers



Fonte: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/dd/Burgers_vektor.svg. Acesso em: 17 out. 2018.

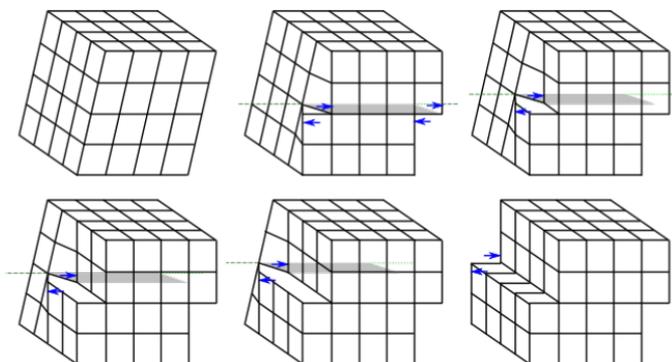


Refleta

Como o movimento das discordâncias podem ser fundamentais para a deformação e aumento da resistência dos materiais?

Já a discordância do tipo espiral é um pouco mais difícil de visualizar. A natureza de uma discordância é definida pelas orientações relativas da linha da discordância e do vetor de Burgers. Em uma discordância aresta elas são perpendiculares, enquanto em uma discordância espiral elas são paralelas (CALLISTER; RETHWISH, 2018, p.). A Figura 3.21 mostra a representação do movimento de uma discordância espiral.

Figura 3.21 | Movimento de uma discordância espiral



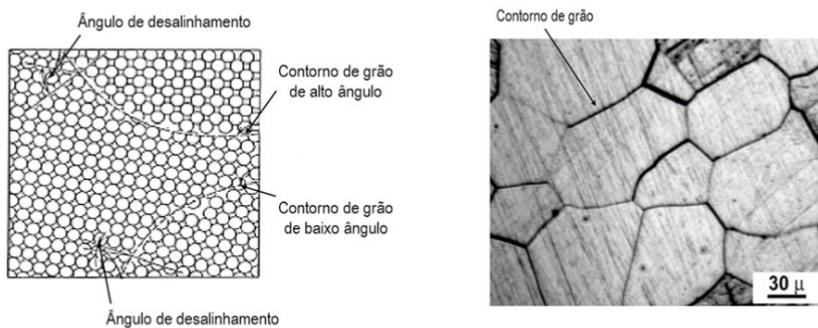
Fonte: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dislocation_vis_et_deformation_3d.svg. Acesso em: 17 out 2018.

Os defeitos interfaciais são defeitos bidimensionais que aparecem em cristais em que normalmente o material apresenta estruturas cristalinas ou orientações cristalográficas diferentes. Esses defeitos podem ser divididos em: superfícies externas, contornos de grão contornos de fase e contornos de macla. Nos defeitos de superfície externa, cada átomo na superfície já não apresenta o número de coordenação adequado e as ligações atômicas já se encontram rompidas, de modo que os átomos encontram-se em estado de maior energia.

Outro tipo de defeito interfacial é o contorno de grão, que é o limite onde termina e começa outro grão; os sólidos são geralmente constituídos por um número de grãos que podem variar em comprimento e na transição de suas orientações cristalinas em relação a um grão adjacente. Quando a diferença entre as orientações cristalinas dos grãos é pequena, utiliza-se o termo contorno de grão de baixo ângulo, e quando esse desajuste de orientação é grande, utiliza-se o termo contorno de grão de alto ângulo.

A Figura 3.22 apresenta um esquema dos contornos de grão e a micrografia de um metal policristalino com os limites de grão evidenciados por ataque ácido.

Figura 3.22 | Esquemático mostrando os contornos de grão baixo e alto e micrografia eletrônica



Fonte: adaptada de Callister e Rethwish (2018, p. 108); Simêncio (2016, p. 89).

O tamanho dos grãos pode ser controlado pela taxa de resfriamento quando um material é fundido ou tratado termicamente. Geralmente um resfriamento rápido produz grãos menores, enquanto um resfriamento lento produz grãos maiores. O tamanho do grão pode ser determinado utilizando o método desenvolvido pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM – do inglês *American Society of Testing and Materials*), no qual se utilizam vários quadros comparativos com números atribuídos de 1 a 10, que são chamados números do tamanho do grão. Para usar esse método uma amostra deve ser preparada adequadamente e fotografada com uma ampliação de 100×, assim o tamanho do grão é determinado pelos grãos que

mais se assemelham aos grãos da micrografia. A comparação dos quadros para determinação do tamanho de grão está relacionada ao número médio de grãos por polegada quadrada sob ampliação de $100\times$. Esses parâmetros estão relacionados pela equação:

$$N = 2^{n-1}$$

Em que n representa o número do tamanho do grão.

Outro tipo de defeito interfacial é o contorno de macla, que é um tipo especial de contorno de grão. Nesse defeito existe uma específica simetria em espelho da rede cristalina, onde os átomos em um dos lados do contorno estão localizados em posições de imagem em espelho em relação aos átomos do outro lado do contorno. Por fim, os defeitos denominados contornos de fase são aqueles nos quais existe uma fase distinta em cada lado do contorno, em que cada uma das fases constituintes tem suas próprias características físicas e/ou químicas distintas.



Saiba mais

Quer aprender mais sobre os defeitos interfaciais? Acesse em sua biblioteca digital o Capítulo 4, *Imperfeições nos Sólidos*, de Callister e Rethwish (2018), nas páginas de 108 a 110.

CALLISTER, W.; RETHWISH, D. G. Imperfeições nos Sólidos. In: CALLISTER, W.; RETHWISH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais**: uma introdução. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. p. 108-110.

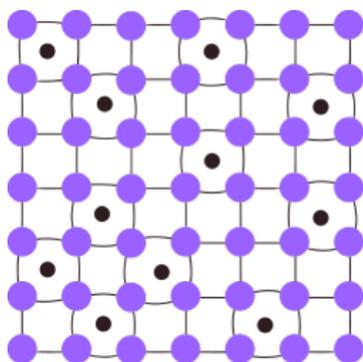
Outro tipo de defeito encontrado nos materiais sólidos são os defeitos volumétricos. É comum dividi-los em quatro classes, que se baseiam na combinação do tamanho e do efeito da partícula:

- **Precipitados:** são pequenas partículas introduzidas na matriz de uma reação no estado sólido e que aumentam a resistência das ligas estruturais.
- **Dispersantes:** são partículas maiores que se comportam como uma segunda fase e que adicionalmente influenciam o comportamento da fase primária.
- **Inclusões:** são geralmente constituintes indesejáveis na microestrutura.
- **Vazios (ou poros):** são causadas por gases que ficaram presos durante a solidificação, ou por condensação vaga no estado sólido, e são quase sempre defeitos indesejáveis.

Chegamos ao final do estudo desta seção e, neste momento, como vendedor técnico da metalúrgica, você deve ser capaz de responder às dúvidas do cliente: é possível manipular a propriedade do metal? Quais impurezas ou defeitos podem haver no ferro α ?

As impurezas também são consideradas defeitos pontuais e são do tipo impureza substitucional em que um átomo, diferente daqueles que formam a rede cristalina, substitui outro átomo da estrutura e geralmente apresenta diferença de no máximo 15% do raio do átomo da estrutura original. Um exemplo de átomos de impureza substitucional são os átomos de zinco no latão, os quais têm raio igual a 0,133 nm e substituem alguns átomos do cobre que têm raio 0,128 nm. Já átomos de impurezas intersticiais são muito menores do que os átomos da rede cristalina e por isso encaixam-se no espaço vazio entre os átomos dessa estrutura cristalina. É importante destacar que a adição de impurezas também pode resultar na formação de uma solução sólida que se forma quando a adição de soluto (elemento em menor quantidade) ao material hospedeiro (solvente – material em maior quantidade) não provoca nenhuma mudança na estrutura cristalina. A Figura 3.23 apresenta um esquema do que poderia acontecer com o ferro α e os átomos de carbono. A rede cristalina é “esticada” por meio da adição de soluto intersticial, o que provoca uma tensão. No caso do ferro α , o soluto seria o carbono e o ferro, o solvente. Os átomos de carbono nos locais intersticiais da rede criam um campo de tensão que impede o movimento de deslocação e consequentemente aumenta a resistência mecânica.

Figura 3.23 | Esquemático de impurezas intersticiais



Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Strengthening_mechanisms_of_materials. Acesso em: 17 out. 2018.

O ferro α , assim como os outros materiais sólidos, pode apresentar diversos tipos de defeitos, tais como: defeitos pontuais, defeitos lineares, defeitos interfaciais e defeitos volumétricos. E como observamos, muitas vezes a presença desses defeitos é imprescindível para termos materiais com determinadas propriedades. Dessa forma, você foi capaz de explicar ao cliente a maneira correta de manipular as propriedades do ferro α .

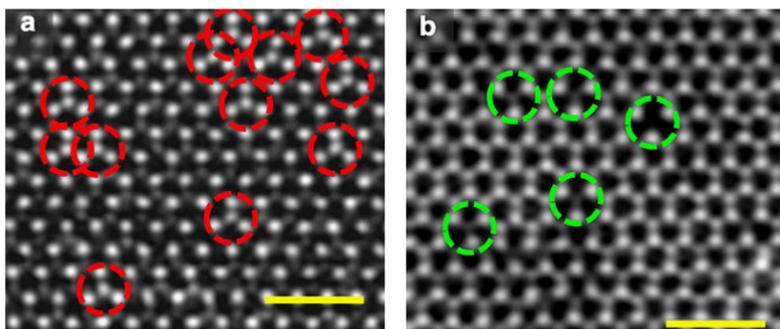
Avançando na prática

Imperfeições cristalinas

Descrição da situação-problema

Atuando em um laboratório de análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), você obteve a micrografia apresentada na Figura 3.24. Como responsável técnico pelo laboratório, você deve emitir um laudo sobre os defeitos encontrados no material analisado: o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) – um sólido branco utilizado como lubrificante devido às suas propriedades de baixo atrito.

Figura 3.24 | Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV)



Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/File:MoS2_antisites%26vacancies.jpg. Acesso em: 17 out. 2018.

A partir da análise das micrografias, quais os defeitos que estão presentes na estrutura cristalina do dissulfeto do molibdênio?

Resolução da situação-problema

A micrografia apresentada do dissulfeto de molibdênio traz dois tipos de defeitos: na Figura 3.24 (a) os átomos de molibdênio (Mo) substituem os átomos de enxofre (S), ou seja, são considerados impurezas e defeitos pontuais. Os defeitos pontuais do tipo impureza substitucional é quando um

átomo diferente daqueles que formam a rede cristalina substitui um átomo da estrutura e geralmente apresenta diferença de no máximo 15% do raio do átomo da estrutura original. Já na Figura 3.24 (b) temos outro tipo de defeito pontual, as lacunas. Esse tipo de defeito é muito comum especialmente em altas temperaturas e ocorre quando os átomos estão frequentemente em movimento e mudam de posições aleatoriamente, deixando para trás sítios da rede vazios. Na micrografia apresentada na Figura 3.24 (b) é possível observar a ausência de átomos de enxofre (S) originando a lacuna.

Faça valer a pena

1. Os cristais reais contêm um grande número de defeitos que variam desde quantidades de impurezas à falta de átomos ou íons. Esses defeitos ou imperfeições contribuem para as propriedades dos materiais. Os defeitos pontuais são regiões em que há a ausência de um átomo ou o átomo encontra-se em uma região irregular na estrutura cristalina.

Assinale a alternativa que apresenta somente tipos de defeitos pontuais.

- a) Lacunas e trincas.
- b) Autointersticial e impurezas substitucionais.
- c) Lacunas e poros.
- d) Autointersticial e contornos de grãos.
- e) Impurezas intersticiais e trincas.

2. Analise as afirmações abaixo e classifique-as entre falsas (F) ou verdadeiras (V)

- I. A discordância aresta pode ser facilmente visualizada como um semiplano extra de átomos em uma estrutura cristalina.
- II. A natureza de uma discordância é definida pelas orientações relativas da linha da discordância e do vetor de Burgers.
- III. O movimento de uma discordância quando o cristal é sujeito a uma tensão de cisalhamento, forma uma célula unitária.

Assinale a alternativa que apresenta a sequência correta:

- a) I-V; II-V; III-F.
- b) I-V; II-V; III-V.
- c) I-F; II-F; III-F.
- d) I-F; II-V; III-F.

3. A classificação de imperfeições cristalinas é feita, frequentemente, de acordo com a geometria ou com a dimensionalidade do defeito. As lacunas são defeitos comuns, especialmente em altas temperaturas, quando os átomos estão frequentemente em movimento e mudam de posições aleatoriamente, deixando para trás sítios da rede vazios.

Sabendo que a massa específica da prata é igual a $9,5 \text{ g/cm}^3$, peso atômico igual a $107,9 \text{ g/mol}$, o número de Avogadro igual a $6,023 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}$ e energia de formação de uma lacuna é $1,10 \text{ eV/átomo}$, o número de lacunas da prata a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ é igual a:

- a) $3,63 \times 10^{17} \text{ lacunas} \cdot \text{m}^{-3}$.
- b) $36,3 \times 10^{17} \text{ lacunas} \cdot \text{cm}^{-3}$.
- c) $3,63 \times 10^{17} \text{ lacunas} \cdot \text{cm}^{-3}$.
- d) $3,63 \times 10^{19} \text{ lacunas} \cdot \text{cm}^{-3}$.
- e) $36,3 \times 10^{19} \text{ lacunas} \cdot \text{m}^{-3}$.

Difusão

Diálogo aberto

No nosso dia a dia é muito comum usufruirmos de equipamentos em que algumas peças ou materiais dependeram do processo que envolva a movimentação atômica, antes de sua aplicação/utilização. E onde podemos encontrar essas peças ou materiais no nosso cotidiano? Um exemplo de um objeto em que ocorre esse fenômeno é a garrafa plástica. Em seu processo de fabricação ocorre a movimentação do dióxido de carbono (CO_2). Nesta última seção vamos estudar sobre esse movimento que é conhecido como difusão atômica, um fenômeno muito importante que nos ajuda a compreender por que os materiais submetidos a tratamentos térmicos, como os metais, apresentam melhoras em suas propriedades. O estudo da difusão nos ajuda analisar a inter-relação entre a estrutura, o processamento, as propriedades e o desempenho de um material. A partir dos mecanismos de difusão vamos entender como é possível introduzir átomos de impurezas em sólidos cristalinos e qual a relação com o tempo e a temperatura. Adicionalmente vamos compreender que, para ocorrerem os fenômenos da difusão, é necessária a presença de imperfeições na rede cristalina, como os defeitos de lacunas e os defeitos em que átomos estão localizados em uma posição intersticial. Agora vamos iniciar seu último desafio desta unidade: você, como vendedor técnico de uma metalúrgica, está negociando a venda de um grande lote de ferro α para um cliente bem exigente. O ferro alfa será utilizado em diversas aplicações e em diferentes condições de temperatura, mas, por sigilo empresarial, o cliente não lhe informou a aplicação exata. Justamente por esse motivo você tem sido questionado sobre algumas características do material, como as propriedades exibidas em certas temperaturas. No último contato você esclareceu que o ferro alfa, assim como os outros materiais sólidos, pode apresentar diversos tipos de defeitos, tais como: defeitos pontuais, defeitos lineares, defeitos interfaciais e os defeitos volumétricos. E que muitas vezes a presença desses defeitos são imprescindíveis para termos materiais com determinadas propriedades. Mas, além de exigente, o cliente é muito curioso e lançou uma nova pergunta: como é possível aumentar a dureza do ferro alfa? É possível aumentar a dureza de uma engrenagem de aço, por exemplo? No estudo desta seção você será capaz de descrever os dois mecanismos da difusão e apontar as principais diferenças entre eles. Você também irá adquirir a habilidade de calcular o coeficiente de difusão para um determinado material a uma temperatura conhecida. Ao final desta seção, você conhecerá os conceitos de difusão atômica e o movimento de átomos, assim

como a importância desses movimentos para a manipulação das propriedades dos materiais.

Lembre-se, essa é sua última oportunidade de convencer o cliente e fechar a venda.

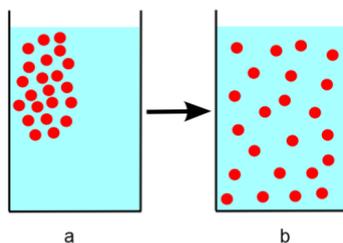
Bons estudos e boa sorte!

Não pode faltar

A difusão é um fenômeno que ocorre no interior de materiais sólidos, líquidos e gasosos e, genericamente, pode ser definida como o fluxo de átomos ou espécies de uma região de elevada concentração a uma região de baixa concentração, dependendo essencialmente do gradiente de concentração e da temperatura (ASKELAND, 2014, p. 124). Nos casos em que o conceito de difusão está associado a um determinado tipo de material, é comum encontrarmos definições que utilizam termos mais específicos quanto à natureza do material como:

A difusão é o fenômeno de transporte de matéria por movimento: atômico (nos metais), iônico (nas cerâmicas) e macromoléculas (nos polímeros) que dependem do gradiente de concentração e temperatura. Atualmente vários processos tecnológicos importantes necessitam do controle do aumento ou da diminuição da difusão, como o endurecimento superficial de aços na condutividade elétrica de materiais cerâmicos condutores, em componentes microeletrônicos e fibras ópticas (ASKELAND, 2014). A Figura 3.25, apresenta um contexto em que ocorre a difusão. Nela temos algumas partículas dissolvidas em um copo com água. Inicialmente essas partículas se encontram próximas ou agrupadas (Figura 3.25a), posteriormente, observa-se que se todas as partículas se movem aleatoriamente em torno da água, as partículas irão eventualmente se distribuir de forma aleatória e uniforme e seu movimento continuará ocorrendo mesmo sem o fluxo da água (Figura 3.25b).

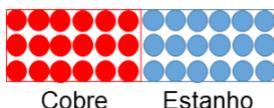
Figura 3.25 | Representação esquemática da difusão de partículas em meio líquido



Fonte: adaptada de: <https://goo.gl/LcP7C5>. Acesso em: 22 out. 2018.

Nos materiais sólidos o fenômeno é o mesmo, no entanto, não é tão simples de se observar. Vamos imaginar uma barra de cobre e uma barra de estanho que estão intimamente em contato entre as duas faces (Figura 3.26).

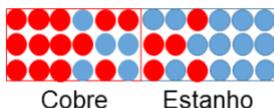
Figura 3.26 | Representação esquemática das barras de cobre (Cu) e estanho (Sn) e seus respectivos átomos



Fonte: elaborada pelo autor.

Se as barras fossem aquecidas a uma temperatura elevada (inferior à temperatura de fusão) durante um certo período de tempo e posteriormente fossem resfriadas, uma análise química indicaria o que está representado na Figura 3.27, ou seja, os átomos de cobre se difundiram entre os átomos de estanho e os átomos de estanho se difundiram entre os átomos de cobre. Esse processo em que átomos de um metal difundem (migram) para o interior de outro metal é denominado interdifusão ou difusão de impurezas.

Figura 3.27 | Representação esquemática da difusão de impurezas (Cu-Sn)



Fonte: elaborada pelo autor.



Saiba mais

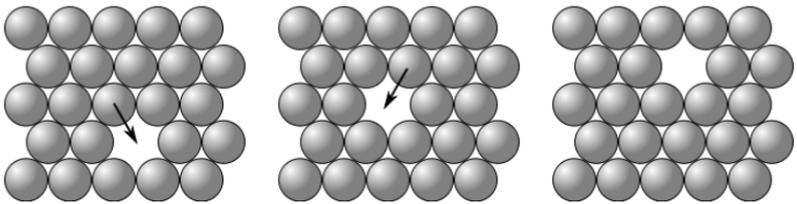
O artigo intitulado *Difusão em Materiais Cerâmicos: um estudo preliminar* apresenta e discute o fenômeno da difusão nos materiais cerâmicos em que foi possível constatar a ocorrência da interdifusão.

BERNARDIN, A. M.; RIELLA, H. G. Difusão em Materiais Cerâmicos: um estudo preliminar. **Cerâmica Industrial**, v. 4, p. 25-30, 2002.

A difusão não ocorre somente entre diferentes metais ou diferentes sólidos, esse fenômeno também ocorre em sólidos puros, nos quais os átomos mudam de posição e são do mesmo tipo, não havendo mudanças na composição. Esse tipo de difusão é denominado autodifusão. Para que um átomo ou espécie mude de posição são necessárias duas condições: primeiro deve haver uma posição adjacente (vizinha) vazia e o átomo deve ter uma quantidade de energia capaz para romper as ligações químicas entre os seus átomos vizinhos causando uma distorção na rede cristalina durante seu

movimento. Essa energia é de origem vibracional e possibilita que o átomo se desloque ao longo da rede cristalina, porém, apenas uma pequena fração de átomos é capaz de se mover devido à magnitude das energias vibracionais. A fração de átomos aumenta com o aumento da temperatura (CALLISTER, 2018, p.49). Especificamente nos materiais metálicos, os movimentos dos átomos acontecem prioritariamente por difusão em lacunas e difusão intersticial. Como o próprio nome sugere, na difusão em lacunas ocorre o movimento do átomo e da lacuna existente na rede cristalina do metal, em que o átomo ocupa a posição da lacuna e a lacuna passa a ocupar a posição do átomo (Figura 3.28).

Figura 3.28 | Difusão por lacunas



Fonte: <https://goo.gl/ikbtJm>. Acesso em: 22 out. 2018.

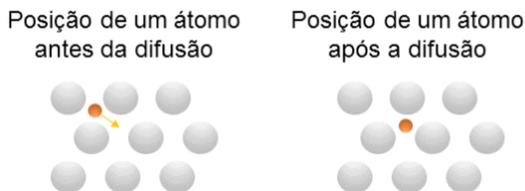


Refleta

A quantidade de lacunas aumenta em função da temperatura. De que forma esse fenômeno está relacionado à difusão?

A difusão intersticial é outro tipo de movimento atômico no qual os átomos, inicialmente localizados em uma posição intersticial, migram para uma posição intersticial adjacente e vazia (Figura 3.29).

Figura 3.29 | Difusão intersticial



Fonte: elaborada pelo autor.

Esse mecanismo é observado na interdifusão de impurezas que possuem raios suficientemente pequenos para ocupar esses interstícios, como os átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Nesse mecanismo não é preciso ter lacunas para que ocorra a movimentação das espécies. Na maioria dos metais esse tipo de difusão ocorre mais rapidamente do que a

difusão por lacunas, justamente pelos menores tamanhos atômicos e consequentemente pela fácil movimentação. Nos materiais cerâmicos, os cátions, que são menores, difundem-se mais rapidamente que os ânions (ASKELAND, 2014, p.128). A movimentação atômica ou de íons só é possível quando é fornecida uma energia suficiente e capaz de fazer com que essas espécies saltem para uma nova posição, no entanto, para que as espécies ocupem essa nova posição, antes, é necessário vencer uma barreira de energia denominada energia de ativação (Q). A taxa que os átomos, íons e outras partículas se difundem em um material pode ser aferida pelo fluxo J , no entanto, para melhor compreensão, vamos nos referir apenas a átomos. O fluxo J corresponde ao número de átomos que se movimentam por unidade de área, por unidade de tempo em regime estacionário ao longo de uma única direção (x) e é determinado pela equação também conhecida como primeira lei de Fick:

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

em que D é a constante de proporcionalidade (m^2/s), o sinal negativo indica a direção da difusão que se dá contra o gradiente de concentração $\frac{dC}{dx}$, isto é, da concentração mais alta para a mais baixa (CALLISTER, 2013, p. 130). No entanto, na maioria das situações ocorre a difusão em regime transiente ou não estacionário em que o fluxo de difusão e a concentração de gradiente em um determinado ponto no interior do sólido variam com o tempo. Assim, faz-se necessária a segunda lei de Fick, expressa por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Caso seja estabelecido que o coeficiente de difusão D não é uma função da posição x e da concentração C do átomo em difusão, a equação que corresponde à segunda lei de Fick pode ser reescrita de maneira simplificada conforme:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)$$

A solução dessa expressão depende das condições iniciais e de contorno em cada situação específica e uma das soluções é expressa:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

Na qual C_x representa a concentração em uma profundidade x após um tempo t , C_s é a concentração constante na superfície, C_0 é a concentração uniforme inicial dos átomos em difusão no material e $\operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})$ é a função erro de Gauss.



Assimile

A função erro de Gauss, também conhecida apenas como função erro, foi desenvolvida para elaborar o cálculo da integral da distribuição normal.

Alguns fatores influenciam a difusão, como a temperatura. O aumento da temperatura fornece a energia térmica necessária para os átomos e íons vencerem a energia de ativação. A dependência dos coeficientes de difusão se relacionam com a temperatura ou a energia de térmica por meio da equação:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q_d}{RT}\right)$$

onde D_0 é uma constante pré-exponencial independente da temperatura (m^2/s), R é a constante universal dos gases ideais ($\frac{1,987\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ ou $\frac{8,314\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ ou $\frac{8,62\text{eV}}{\text{átomo}\cdot\text{K}}$), T é a temperatura absoluta (K) e Q_d é a energia de ativação para a difusão. Em via de regra, as energias de ativação são menores na difusão intersticial quando comparadas à difusão por lacunas. A Tabela 3.2 apresenta alguns valores das energias de ativação para a difusão de átomos em alguns materiais que são representados em pares, denominados pares de difusão, os quais apresentam a combinação do átomo de um elemento químico em difusão em uma certa matriz (metal hospedeiro). Valores baixos de energia de ativação indicam uma difusão mais fácil enquanto valores elevados indicam uma difusão mais difícil. No caso da autodifusão, a energia de ativação é a energia necessária para se criar uma lacuna e assim ocorrer o movimento do átomo.

Figura 3.29 | Difusão intersticial

Espécie em difusão	Metal hospedeiro	D_0 (m^2/s)	Q_d (kJ/mol)
Fe	Fe- α	$2,8 \times 10^{-4}$	251
Zn	Cu	$2,4 \times 10^{-5}$	189
Cu	Cu	$7,8 \times 10^{-5}$	211
Al	Al	$2,3 \times 10^{-5}$	144
C	Fe- α	$2,8 \times 10^{-4}$	251

Fonte: adaptada de Callister (2018, p. 136).



Exemplificando

É possível determinar o coeficiente de difusão do carbono a 600 °C? Resposta: utilizando a equação abaixo e os dados da Tabela 3.2 temos:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q_d}{RT}\right)$$

$$D = (2,8 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}) \exp\left[-\frac{(251000 \text{ J/mol})}{(8,31 \text{ J/mol.K})(600+273 \text{ K})}\right]$$

$$D = (2,8 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}) \exp[-34,6]$$

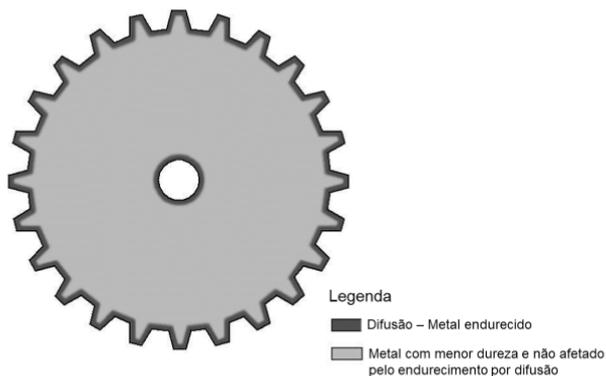
$$D = 2,63 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$$

Os cálculos dos coeficientes de difusão mostram como a temperatura altera a magnitude da difusão.

Sem medo de errar

Hoje certamente foi o seu grande dia na empresa. Você, como vendedor técnico de uma metalúrgica, estava atendendo um cliente muito exigente e muito curioso e foi questionado por que o ferro α apresenta determinadas características. Você explicou o que são impurezas em sólidos cristalinos e o seu último desafio foi explicar se era possível aumentar as durezas do ferro alfa e de peças como as engrenagens de aço. Como um bom vendedor, você estudou, ao longo desta seção, a difusão, que é definida para os metais como o transporte de matéria por movimento atômico. Atualmente vários processos tecnológicos necessitam do controle do aumento ou da diminuição da difusão, como o endurecimento superficial de aços e, neste caso, objetivamente, você pode dizer ao cliente que é possível aumentar a dureza do ferro α e a superfície de uma engrenagem de aço, graças à difusão, e utilizou a Figura 3.30 para explicar melhor esse fenômeno para o cliente.

Figura 3.30 | Corte esquemático de uma engrenagem metálica com superfície endurecida



Fonte: <https://goo.gl/hgwbq2>. Acesso em: 6 nov. 2018.

Na Figura 3.30 é possível observar que a superfície da engrenagem foi endurecida, isto é, houve o aumento da dureza superficial. A camada mais externa da superfície foi endurecida por um tratamento térmico adequado e em elevada temperatura, e permitiu que átomos de carbono da atmosfera se difundissem, ou seja, se movimentassem para o interior da superfície da engrenagem. A superfície que apresenta maior dureza é destacada na figura como uma borda escura. O aumento do teor de carbono é o responsável pelo aumento da dureza. Dessa forma, temos uma engrenagem de aço que apresenta uma elevada resistência ao desgaste. Adicionalmente você foi capaz de explicar que a difusão apresenta dois mecanismos: difusão por lacunas e difusão intersticial. E explicou que quando o fluxo não varia com o tempo ocorre a difusão em regime estacionário, e quando existe a variação do fluxo a difusão ocorre em regime não estacionário. Você como um excelente e dedicado vendedor conquistou a confiança do cliente e finalmente fechou a venda do lote de ferro α .

Parabéns!

Avançando na prática

Difusão

Descrição da situação-problema

Atuando em uma empresa de telefonia, você foi acionado pelo gestor pois um lote de *sim card* fabricado a partir de monocristais de silício (Figura 3.31) apresentou problemas quando testado em diversos *smartphones*. Para que funcionem adequadamente, os *chips* foram submetidos a tratamentos térmicos e você recebeu apenas a informação de que esses tratamentos são utilizados em razão das impurezas. Mas o qual a função dessas impurezas nessa aplicação? Os tratamentos térmicos promovem algum fenômeno conhecido? Como eles funcionam? Sua hipótese será importante para direcionar a investigação do problema.

Figura 3.31 | Sim card



Fonte: iStock .

Resolução da situação-problema

Os chips são encontrados em celulares, computadores, televisões e smartphones; são fabricados por materiais semicondutores, como os monocristais de silício. Para que os chips funcionem adequadamente eles são submetidos a dois tratamentos térmicos: no primeiro, átomos de impurezas são difundidos no silício a partir de uma fase gasosa cuja pressão é mantida constante; já o segundo tratamento é utilizado para migrar os átomos das impurezas que estão inicialmente na superfície para o interior do silício, com o objetivo de obter uma distribuição de concentração de impurezas mais uniforme sem o aumento do teor global das impurezas. Esse tratamento é conduzido a uma temperatura mais elevada que a primeira etapa e exposto a uma atmosfera oxidante formando uma camada de óxido na superfície. Qualquer tipo de problema durante os tratamentos térmicos podem ocasionar o mau funcionamento dos sim cards. Nos dois tratamentos térmicos observa-se o fenômeno da difusão, utilizada para manipular as características do material.

Faça valer a pena

1. A difusão é o fenômeno de transporte de matéria por movimento atômico, de íons e de macromoléculas. A difusão não ocorre somente entre diferentes metais ou diferentes sólidos, esse fenômeno também ocorre em sólidos puros, em que os átomos mudam de posição e são do mesmo tipo, não havendo mudanças na composição.

Assinale a alternativa correta que apresenta a qual fenômeno o texto-base se refere:

- a) Interdifusão.
- b) Difusão de impurezas.

- c) Difusão por lacunas.
- d) Difusão intersticial.
- e) Autodifusão.

2. A difusão é um fenômeno que ocorre no interior de materiais sólidos, líquidos e gasosos e, genericamente, pode ser definida como o fluxo de átomos ou espécies de uma região de elevada concentração a uma região de baixa concentração, dependendo essencialmente do gradiente de concentração e da temperatura. Dada as seguintes afirmações:

- I. Para que um átomo ou espécie mude de posição é necessário, apenas, haver uma posição adjacente vazia e o átomo ter uma energia suficiente capaz de quebrar as ligações químicas entre os átomos adjacentes.
- II. A energia vibracional possibilita que o átomo se desloque ao longo da rede cristalina, movendo uma fração significativa de átomos devido à magnitude das energias térmicas.
- III. O fluxo atômico, no regime estacionário, corresponde a uma constante pré-exponencial que independe da temperatura e da concentração do gradiente.

É correto somente o que se afirma em:

- a) I, II e III estão corretas.
- b) Apenas II e III estão corretas.
- c) Apenas I e II estão corretas.
- d) Apenas I está correta.
- e) Apenas II está correta.

3. Uma placa de ferro é exposta a $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma atmosfera rica em carbono em um de seus lados e a uma atmosfera deficiente em carbono no outro lado. Se uma condição de regime estacionário é atingida, calcule o fluxo difusional do carbono por meio do carbono pela placa, caso as concentrações de carbono nas posições a 10 e a 20 mm abaixo da superfície carbonetante sejam de 1,5 e $1,0\text{ kg/m}^3$, respectivamente. Considere um coeficiente de difusão de $3 \times 10^{-11}\text{ m}^2/\text{s}$ nessa temperatura.

Assinale a alternativa que apresenta o valor do fluxo difusional:

- a) $2,0 \times 10^{-9}\text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$.
- b) $-2,5 \times 10^{-9}\text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$.
- c) $-1,5 \times 10^{-9}\text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$.
- d) $1,5 \times 10^{-9}\text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$.
- e) $2,5 \times 10^{-9}\text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$.

Unidade 4

Propriedades, processamento e desempenho dos materiais

Convite ao estudo

O desenvolvimento e a pesquisa de novos materiais nos asseguram mais conforto devido à melhora da qualidade de vida. Você conseguiria viver em mundo sem a internet e outras tecnologias que nos proporcionam conforto e praticidade? Certamente teríamos muita dificuldade, mas o fato é que muitos avanços tecnológicos nos proporcionaram uma expectativa de vida maior e melhor. Graças a materiais inovadores conseguimos captar a energia solar e converter em energia elétrica, produzimos meios de transportes cada vez mais velozes e seguros e meios de se comunicar mais eficientes, como os celulares e smartphones. Neste momento talvez você esteja se questionando: como é possível descobrir novos materiais ou então inovar os que já conhecemos? E como é possível fabricar componentes, peças e produtos que atendam às necessidades de uma aplicação específica? Se interpretarmos as informações que já temos é possível concluirmos que a procura de um determinado material surge da necessidade do homem, posteriormente, é necessário compreender a estrutura e as propriedades para que possamos estudar outros dois componentes muito importantes, o processamento e o desempenho destes materiais. Assim, nessa unidade de ensino vamos estudar alguns dos princípios fundamentais da ciência dos materiais: as propriedades, os processamentos e o desempenho dos materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos. Ao final desta unidade, você terá conhecido mais alguns conceitos que lhe permitirão a análise e compreensão das propriedades dos materiais para seleção, de modo a atender às características de desempenho e processamento. Dessa forma, você será capaz de utilizar e aplicar diferentes tipos de materiais de acordo com um determinado projeto.

É hora de enfrentarmos nosso próximo desafio: você foi contratado como analista em um laboratório de análise de materiais que presta serviços para diversas empresas. Em um primeiro momento, você será desafiado a auxiliar uma empresa fabricante de componentes utilizados em motores de combustão interna. Mas quais são as propriedades dos materiais metálicos? Todos os componentes de um motor podem ser produzidos com o mesmo metal ou liga metálica? Quais os processamentos utilizados para a obtenção das peças com as propriedades desejadas? Em um segundo momento, será

a vez de auxiliar no projeto de órgãos artificiais e na utilização de materiais cerâmicos empregados como implantes. Posteriormente, você auxiliará uma empresa fabricante de próteses utilizadas na artroplastia do joelho ou do quadril. Mas quais materiais podem ser utilizados nessa aplicação? Quais as características de interesse desses materiais? Por fim, você ajudará uma empresa na avaliação de dois materiais compósitos utilizados na fabricação de componentes primários e secundários de aeronaves comerciais. Mas como você conseguirá prestar essas consultorias? Quais as características que deverão ser avaliadas? Esses são alguns questionamentos que você será capaz de responder ao concluir os estudos dessa unidade, portanto, seja persistente e desenvolva um raciocínio crítico capaz de trazer sempre a resolução de vários problemas.

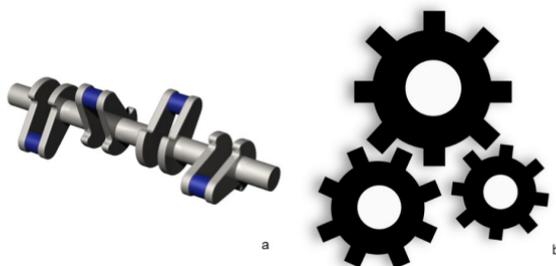
Propriedades, processamento e desempenho dos materiais metálicos

Diálogo aberto

Caro aluno, iniciamos mais uma etapa rumo ao final do semestre. No nosso dia a dia, utilizamos diversos tipos de materiais metálicos, não é mesmo? Desde as estruturas metálicas utilizadas para construir nossas casas aos talheres que utilizamos nas refeições, sempre temos a presença dos metais. Nesta seção vamos conhecer as propriedades, processamentos de alguns metais e suas ligas metálicas normalmente utilizadas em diversos setores industriais. Vamos conhecer a composição, os agrupamentos de diversas ligas metálicas e seus respectivos agrupamentos, aprender sobre os sistemas de especificações e introduzir alguns dos principais métodos de processamento. Dessa forma, você compreenderá a importância de termos estudado todos esses temas e será capaz de selecionar os metais adequados para uma determinada aplicação, que atenda todas as especificidades de utilização.

Você, recém contratado como analista em um laboratório de análise de materiais, recebeu uma demanda para auxiliar uma fabricante de peças para motores automotivos na escolha dos possíveis materiais utilizados na fabricação de engrenagens e virabrequins. A Figura 4.1a apresenta um virabrequim, enquanto a Figura 4.1b apresenta uma engrenagem.

Figura 4.1 | Peças para motores automotivos (a) virabrequim; e (b) engrenagens



Fonte: (a) <https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Crankshaftrendering.png>; (b) https://cdn.pixabay.com/photo/2013/07/12/14/18/gears-148196_960_720.png. Acesso em: 26 fev. 2019.

Quais os materiais mais indicados para a fabricação desses componentes metálicos? Quais suas propriedades? Ao longo desta seção, vamos estudar os principais tipos de ligas ferrosas e ligas não ferrosas, compreender as diferenças entre os aços com baixo, médio e alto teor de carbono e conhecer

suas aplicações típicas. Você será introduzido sobre alguns tipos de fabricação de metais e operações de conformação a quente e a frio. Lembre-se de que as decisões sobre a seleção de um determinado material também são influenciadas pelas facilidades de processamento, mas, como sabemos, todas as escolhas devem ser pautadas na inter-relação entre composição, propriedades, processamento e desempenho.

Ao final deste estudo, você será capaz de selecionar o material ideal na fabricação das engrenagens e virabrequins, assim como indicar o tipo de processamento e as propriedades desse material.

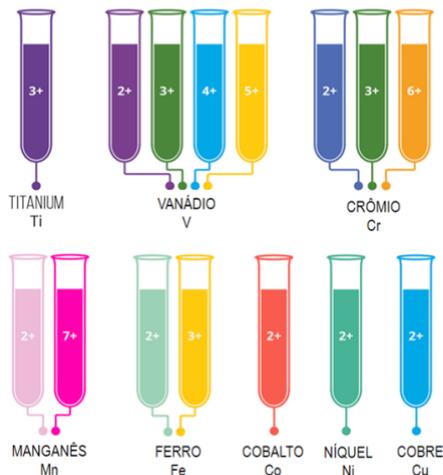
Bons estudos!

Não pode faltar

A versatilidade da utilização dos materiais metálicos comprova a grande variedade das propriedades dos mais de 70 metais encontrados na tabela periódica. As principais propriedades exibidas por esses materiais são químicas, mecânicas, elétricas, térmicas, magnéticas e ópticas.

A propriedade química fundamental dos metais é a habilidade desses elementos se combinarem com outros metais ou elementos não metálicos e formarem um grande número de ligas que melhoram suas propriedades iniciais para utilizá-las em aplicações específicas, por exemplo, com a combinação de ferro, níquel e cromo temos uma série de ligas de aço inoxidável que são comumente encontradas. Os aços austeníticos, por exemplo, são utilizados na construção civil para fins estruturais, os aços ferríticos são empregados em sistemas de exaustão de gases em motores de combustão e os aços martensíticos são utilizados em áreas de mineração e instrumentos odontológicos. Metais como o níquel, vanádio, molibdênio, cobalto, terras-raras e do grupo da platina ativam reações catalíticas para a síntese de muitos produtos químicos orgânicos obtidos a partir do petróleo e uma grande variedade de sais e compostos metálicos melhoram as propriedades de produtos plásticos em termos de cor, brilho, resistência à chama e resistência à degradação. A Figura 4.2 apresenta as cores de íons metálicos de transição quando estão em solução aquosa e evidencia a razão pela qual vemos compostos e complexos de metais de transição coloridos.

Figura 4.2 | Coloração de íons metálicos em solução aquosa



Fonte: adaptada de: <https://goo.gl/CRNCLi>. Acesso em: 9 nov. 2018.

Isso ajuda a explicar, por exemplo, por que a ferrugem (Fe_2O_3 - óxido de ferro) apresenta cor laranja (Figura 4.3a) e a Estátua da Liberdade, feita de cobre (Figura 4.3b1), não apresenta mais a cor laranja brilhante e metálica do cobre, mas uma cor verde pálida dada pela formação de carbonato de cobre ($CuCO_3$), produto constituído a partir de oxidações parciais que revestem as superfícies de metais como o cobre, bronze ou latão (Figura 4.3b2).

Figura 4.3 | Ferrugem e Estátua da Liberdade



Fonte: (a) <https://pxhere.com/pt/photo/1128315>; (b1) <https://goo.gl/bPp85A>; (b2) <https://goo.gl/WWiifm>. Acesso em: 9 nov. 2018.

A grande utilização dos metais também é justificada pelas diversas propriedades mecânicas, possibilitando sua aplicação nos mais diferentes contextos. Entre as propriedades mecânicas exibidas por esses materiais, podemos citar a resistência e a ductilidade, que permitem o uso desses materiais em máquinas e estruturas. Os metais e suas ligas exibem ductilidade, maleabilidade e a capacidade de serem deformados plasticamente (isto é, sem quebrar), tornando-os fáceis de moldar em vigas (vigas de aço para a construção), extrusões (esquadrias de alumínio para portas e janelas), moedas, latas de metal e uma variedade de elementos de fixação (pregos e cliques de papel). As propriedades mecânicas de um material são aquelas que envolvem uma reação a uma carga aplicada.

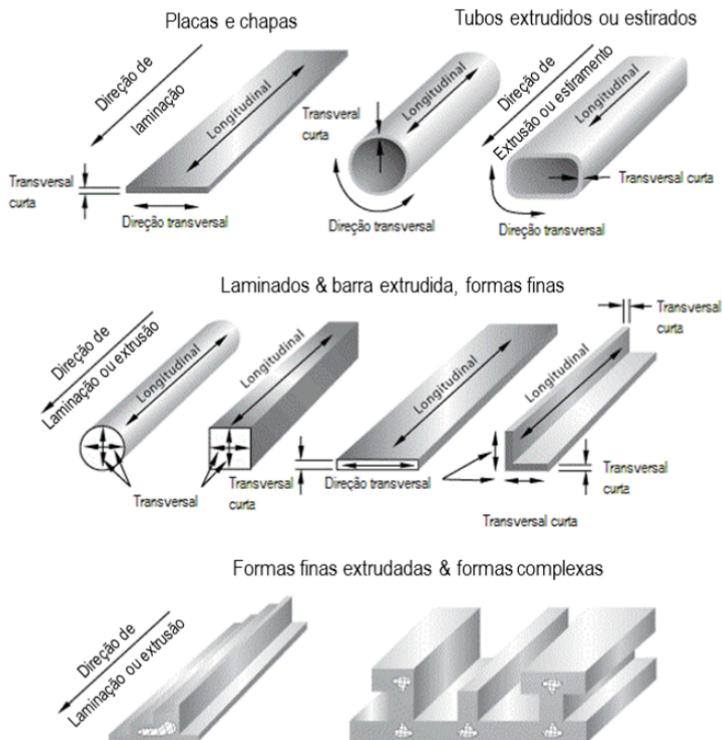


Assimile

As propriedades mecânicas de um material são aquelas que envolvem uma reação a uma carga aplicada.

As propriedades mecânicas dos metais, por exemplo, determinam sua gama de utilidades e estabelecem a vida útil esperada de um material. Essas propriedades também são utilizadas para ajudar a identificar e classificar o material e as mais comuns, além da resistência e ductilidade, são dureza, resistência ao impacto e resistência à fratura. A maioria dos materiais metálicos são anisotrópicos, o que significa que as suas propriedades variam de acordo com a orientação/direção em que são medidas. A variação nas propriedades ocorre, por exemplo, devido à direcionalidade da microestrutura (textura) formada durante a conformação mecânica ou em operações de trabalho a frio. As propriedades mecânicas são geralmente específicas para a forma do produto, tais como placas, chapas, extrusão, moldagem, forjamento etc. Além disso, é comum ver propriedades mecânicas devido à direção da estrutura dos grãos. Em produtos como chapas e placas, a direção de rolamento é chamada de direção longitudinal, enquanto a largura do produto é chamada de direção transversal e a espessura, de direção transversal curta. As orientações dos grãos em produtos metálicos de acordo com diferentes processamentos são apresentadas na Figura 4.4.

Figura 4.4 | Orientações dos grãos em componentes metálicos



Áreas hachuradas são transversais e as demais áreas de acordo com a indicação acima

Fonte: adaptada de Primo (2012, p.12).



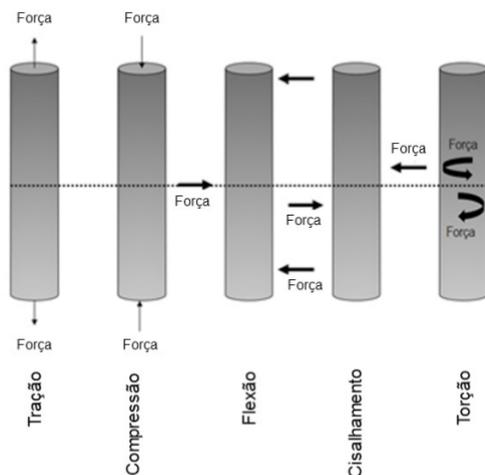
Refleta

Uma peça de metal fabricada por diferentes processos apresentam, necessariamente, as mesmas propriedades mecânicas?

As propriedades mecânicas de um material não são constantes e muitas vezes mudam em função de temperatura, taxa de carregamento e outras condições. Por exemplo, temperaturas inferiores à temperatura ambiente geralmente causam um aumento na resistência mecânica das ligas metálicas; enquanto ductilidade, resistência à ruptura e alongamento, normalmente, diminuem. Temperaturas acima da temperatura ambiente costumam causar uma diminuição nas propriedades de resistência das ligas metálicas. Deve também notar-se que há, muitas vezes, uma variação significativa nos valores obtidos na medição das

propriedades mecânicas. Assim, as propriedades mecânicas podem ser avaliadas a partir de ensaios, nos quais são utilizadas as cinco condições de carregamento. A resistência de metais sob pressão (compressão), alongamento (tração) e forças de corte os torna ideais para fins estruturais em edifícios, automóveis, quadros de aeronaves, gasodutos, pontes, cabos e alguns equipamentos desportivos. A tensão é um tipo de carregamento no qual as duas seções de material em cada lado de um plano tendem a ser separadas ou alongadas. A compressão é o inverso da carga de tração e envolve a prensagem do material. O carregamento por flexão envolve a aplicação de uma carga de modo que cause uma curva no material, resultando na compressão de um de seus lados e no estiramento do outro. O cisalhamento envolve a aplicação de uma carga paralela a um plano, que faz com que uma das partes adjacentes de um mesmo corpo do material se deslize sobre a outra. A torção é a aplicação de uma força que causa uma “torção” no material. A Figura 4.5 apresenta as forças das cinco condições de cargas fundamentais, e a linha pontilhada indica a metade do comprimento do corpo de prova.

Figura 4.5 | Forças de carregamentos fundamentais



Fonte: adaptada de <https://goo.gl/JZNnWS>. Acesso em: 19 dez. 18.

A resistência ao desgaste é crítica em rolamentos para todos os meios de transporte e de máquinas/ferramentas, e a resistência à fadiga é a capacidade de o metal resistir à fratura após repetidas deformações, tais como flexão, permitindo o uso de metais em molas, alavancas e engrenagens. Outras propriedades importantes dos metais são as elétricas, com destaque para a condutividade. Os metais são excelentes condutores de

calor e eletricidade. Em geral, a condutividade desses materiais aumenta com a diminuição da temperatura, de modo que no zero absoluto (-273°C) a condutividade é infinita; isto é, os metais se tornam supercondutores. A condutividade térmica é aproveitada em radiadores de automóveis e utensílios de cozinha enquanto a condutividade elétrica possibilita que as distribuidoras de energia consigam transmitir eletricidade por longas distâncias para fornecer luzes e energia elétrica às cidades mais remotas a partir de estações de geração de eletricidade. Os circuitos em aparelhos domésticos, aparelhos de televisão e computadores dependem, por exemplo, da condutividade elétrica. Entre os metais, os condutores de eletricidade mais eficazes são aqueles que têm um único elétron de valência, que é livre para se movimentar e, assim, promove fortes reações de repulsão entre os outros elétrons. Temos também os metais semicondutores (ou metaloides) que possuem um número maior de elétrons de valência (normalmente quatro ou mais) e são ineficientes na condução de eletricidade. No entanto, quando são aquecidos ou dopados com outros elementos semicondutores, como silício e germânio, tornam-se condutores elétricos extremamente eficientes. A Figura 4.6 apresenta um ímã flutuando sobre um supercondutor de alta temperatura, resfriado com nitrogênio líquido.

Figura 4.6 | Ímã flutuando sobre um supercondutor



Fonte: <https://goo.gl/fnxCLS>. Acesso em: 9 nov. 2018.

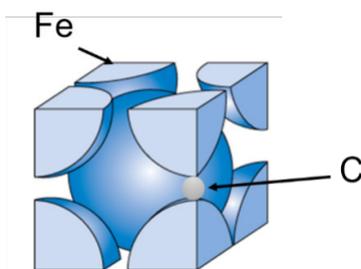
O fenômeno observado na Figura 4.6 ocorre devido à corrente elétrica constante que flui sobre a superfície do supercondutor, agindo na exclusão do campo magnético do ímã. A resistividade é outra propriedade elétrica muito importante dos materiais metálicos e é o oposto da condutividade; essa propriedade avalia o quão fortemente um metal se opõe ao fluxo de corrente elétrica. Esta corrente efetivamente constitui o eletroímã e repele o ímã que está sobre a superfície do supercondutor. Os metais também apresentam outras propriedades, como as magnéticas. O ferromagnetismo, por exemplo, é uma propriedade encontrada no ferro e em vários outros metais. Além disso, metais e ligas podem

ser magnetizados em um campo elétrico e exibem uma propriedade denominada paramagnetismo. As propriedades magnéticas são empregadas em motores, geradores e sistemas de alto-falantes elétricos para equipamentos de áudio. Os metais emitem elétrons quando expostos à radiação (por exemplo, luz) de um curto comprimento de onda ou quando aquecidos a temperaturas suficientemente elevadas.

No entanto, a capacidade de metais, como o chumbo, em absorver a radiação é denominada blindagem. Considere, por exemplo, o avental fornecido pelos dentistas durante um exame de raios X. Os metais também apresentam propriedades ópticas: são uniformemente brilhantes e, com exceção de cobre e ouro, são prateados ou acinzentados. Isso ocorre porque todos esses elementos absorvem a luz em todas as frequências e a irradiam imediatamente. Os metais formam espelhos com sua superfície reflexiva e o seu brilho lhes dá a aparência atraente, que é tão importante em joias e moedas. As propriedades dos materiais metálicos podem ser melhoradas ou modificadas a partir de várias maneiras, seja pelos diferentes tipos de processamento ou pela adição de impurezas de tamanhos de macro a nanoescala. Dessa forma é possível melhorar as propriedades de um metal e obter as características adequadas e necessárias para uma determinada aplicação. Assim, a seleção de um material é, frequentemente, um problema a ser resolvido dentro de projetos industriais e aplicações específicas. Os materiais devem atender às características do projeto, assim como apresentar as propriedades requeridas. Os materiais metálicos e suas ligas são os mais utilizados nas diversas áreas das ciências e engenharias e são agrupados em duas classes: metais ferrosos e não ferrosos. Essa classificação baseia-se principalmente na composição química desses materiais. Os metais ferrosos ou ligas ferrosas são aqueles nos quais o ferro (Fe) é o principal constituinte, enquanto que os demais metais e ligas são denominados como metais ou ligas não ferrosas. Os materiais ferrosos são produzidos em quantidades superiores a de qualquer outro material metálico, em virtude da disponibilidade abundante de matéria-prima, facilidade de conformação, viabilidade econômica e, por fim, pela versatilidade de suas propriedades físicas e mecânicas. No entanto, os metais ferrosos apresentam algumas desvantagens, como densidade relativamente elevada e suscetibilidade à corrosão. Em materiais ferrosos, o principal elemento de liga é o carbono (C) e, de acordo com a quantidade de carbono presente, as ligas ferrosas apresentarão propriedades distintas, especialmente quando o teor de carbono é inferior ou superior a 2,14%. De maneira geral, as ligas ferrosas com quantidade de carbono inferior a 2,14% são denominadas aços, enquanto que as ligas ferrosas com teor de carbono

acima de 2,14% são denominadas ferros fundidos. Já os aços são ligas de ferro-carbono que contêm outros elementos químicos em sua composição, como cromo (Cr), níquel (Ni), molibdênio (Mo), tungstênio (W), entre outros. Nos aços, as propriedades mecânicas são sensíveis ao teor de carbono, isto é, quanto maior a concentração de carbono mais duro e menos dúctil é o aço. Dessa forma, os aços são classificados em aços com baixo, médio e alto teor de carbono. Os aços com baixo teor de carbono apresentam menos de 0,25% em peso de carbono (%p C), os com médio teor de carbono possuem concentrações de 0,25 a 0,6 %p C e, finalmente, os aços com alto teor de carbono apresentam concentrações superiores a 0,6%p C. Nos aços, os átomos de carbono ocupam os interstícios da estrutura cristalina do ferro, como mostra a representação da Figura 4.7, porém, outros elementos de liga são adicionados propositalmente, por diversas razões, a fim de melhorar as propriedades mecânicas dos aços e a resistência à corrosão, como observado nos aços-ligas.

Figura 4.7 | Representação para estrutura CCC do Fe-C, por meio de esferas rígidas



Fonte: adaptada de <https://goo.gl/aknKGg>. Acesso em: 19 dez. 18.

Os aços com baixo teor de carbono são os mais produzidos e, por apresentarem uma baixa concentração de carbono, não respondem eficientemente a tratamentos térmicos para o aumento de resistência mecânica, mas isso é possível por meio do trabalho a frio. A microestrutura é basicamente composta por ferrita e perlita, o que faz desses aços relativamente macios, frágeis e com uma excelente ductilidade combinada à elevada tenacidade. Assim, esses materiais são facilmente usinados e soldados e dentre todos os tipos de aços são os mais baratos de serem produzidos. Os aços e as ligas com baixo teor de carbono são tipicamente aplicados na construção de edifícios, pontes, perfis estruturais, carcaças e componentes de automóveis, entre outras. Na Tabela 4.1 é possível analisarmos a especificação, o limite de resistência à tração, limite de escoamento e ductilidade de alguns aços-carbono comuns com baixo teor de carbono. No gráfico da Figura 4.8 é possível visualizar como

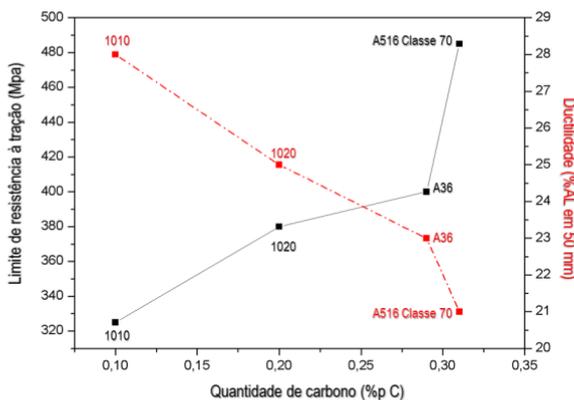
o aumento da quantidade de carbono afeta as propriedades mecânicas dos aços, aumentando também o limite de resistência e diminuindo a ductilidade.

Tabela 4.1 | Composição e propriedades mecânicas de Aços-Carbono Comuns com baixo teor de carbono e laminados a quente

Especificação	Composição (%p)			Propriedades Mecânicas		
	C	Mn	Outros	LRT* (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	%AL em 50 mm
1010	0,10	0,45	-	325	180	28
1020	0,20	0,45	-	380	210	25
A36	0,29	1,00	0,20 Cu (min)	400	220	23
A516 Classe 70	0,31	1,00	0,25 Si	485	260	21

Fonte: Adaptado Callister, 2018, p. 376.

Figura 4.8 | Propriedades mecânicas de aços-carbono comuns em função da quantidade de carbono



Fonte: elaborada pelo autor.

Um grupo especial de ligas ferrosas com uma quantidade notável de elementos de liga são conhecidas como HSLA (*high-strength, low-alloy*) ou ARBL (aços de alta resistência e baixa liga). Os elementos de liga mais comuns são: Cu, V, Ni, W, Cr, Mo etc. Estas ligas podem ter sua resistência aumentada através de tratamento térmico, ao mesmo tempo que são dúcteis, usinados e conformados. Em condições atmosféricas normais estes aços ou ligas apresentam maiores resistência à corrosão quando comparados aos aços-carbono comum.

O Quadro 4.1 apresenta as principais aplicações de aços-carbono comuns com baixo teor de carbono e de aços de alta resistência e baixa liga.

Quadro 4.1 | Principais aplicações de Aços-Carbono Comuns com baixo teor de carbono e laminados e aços ARBL

Aços	
Número AISI/SAE ou ASTM	Aplicações
Aços-Carbono com Baixo Teor de Carbono	
1010	Painéis de automóveis, arames e pregos
1020	Aço estrutural, chapas e tubos
A36	Estrutural (pontes e edificações)
A516 Classe 70	Vasos de pressão para baixas temperaturas
Aços de Alta Resistência e Baixa Liga	
A440	Estruturas rebitadas ou aparafusadas
A633 Classe E	Estruturas utilizadas em baixas temperaturas
A656 Classe 1	Chassis de caminhões e vagões de trem

Fonte: adaptado de Callister (2018, p. 376).

Os aços com médio teor de carbono (0,25 a 0,6 %p C) são mais resistentes e menos dúcteis quando comparados aos aços de baixo teor de carbono. Esses aços apresentam baixa temperabilidade e, assim, podem ser tratados termicamente com sucesso em seções muito finas e com elevada taxa de resfriamento. No entanto, a adição de elementos de liga, como o níquel, cromo e molibdênio, melhora sua temperabilidade. Entre as aplicações de aços com médio teor de carbono, temos a utilização em vias e rodas férreas, componentes estruturais de elevada resistência, na fabricação de engrenagens e virabrequins. A AISI, SAE e ASTM são responsáveis por classificar e especificar os aços e ligas metálicas. As especificações AISI/SAE consistem em um número com quatro dígitos, os quais os dois primeiros correspondem ao tipo de liga, enquanto os últimos dois dígitos representam a quantidade de carbono multiplicada por 100. Para os aços-carbono comuns, os dois primeiros dígitos são 1 e 0, já para os aços-liga são especificadas outras combinações dos dois dígitos iniciais.



Exemplificando

Os aços AISI/SAE 1020, 1045 e 1060 são exemplos de aços-carbono comuns e possuem, respectivamente, 0,20, 0,45 e 0,60 % p C.

Além dessas classificações também é utilizada a especificação UNS (*Unified Numbering System*), que é um sistema de numeração unificado tanto de ligas ferrosas como não ferrosas. Nesse sistema cada família de metais é indicada por uma letra, seguida do número AISI/SAE, acrescentado de um quinto dígito igual a zero. Assim, o aço AISI/SAE 1020 na especificação UNS é G10200. Os aços com elevado teor de carbono são mais resistentes e duros, conseqüentemente, apresentam a ductilidade muito limitada. Eles são tratáveis termicamente e utilizados principalmente em condições endurecidas e revenidas. Além disso, têm elevada resistência ao desgaste e são capazes de manter a aresta de corte afiada, característica utilizada na fabricação de ferramentas, como facas, lâminas de barbear, lâminas de serra, entre outras. A adição de elementos de liga como o Cr, V, Mo, W, reagem com o carbono produzindo carbonetos duros e resistentes ao desgaste. O aço inoxidável é outro tipo de aço que apresenta elevada resistência à corrosão, ou seja, dificulta a formação de ferrugem em virtude da adição de elementos de liga, principalmente, um mínimo de 11% p de Cr.

Os aços inoxidáveis são utilizados em componentes de exaustão automotiva, câmaras de combustão, construções com solda, peças de motores a jato, instrumentos cirúrgicos, vasos de pressão, entre outros. Além dos aços, fazem parte das ligas metálicas ferrosas os ferros fundidos, que são ligas com teor superior a 2,14% p C, no entanto, na prática, os ferros fundidos apresentam entre 3 a 4,5% p C. As ligas metálicas com esse teor de carbono são facilmente fundidas em temperaturas inferiores às dos aços, o que viabiliza a utilização destes na produção de peças fundidas. A cementita (Fe_3C) é uma fase metaestável, dura e quebradiça que está presente nos ferros fundidos e em determinadas condições de decomposição para formar ferrita (α) e grafita. A tendência de ferros fundidos formarem grafita é geralmente controlada por sua composição e taxa de resfriamento. Com base na forma de carbono presente, os ferros fundidos são classificados como cinzento, nodular, branco, maleável e vermicular.

Os tipos de ferros fundidos:

Ferro cinzento: essas ligas são constituídas de grafita em forma de flocos envoltos por uma matriz de ferrita (α) ou perlita. Em virtude da presença de grafita, quando a superfície é fraturada ela fica acinzentada. Esses metais têm boas propriedades de amortecimento e algumas aplicações típicas incluem: estruturas de base, cama para máquinas pesadas etc.

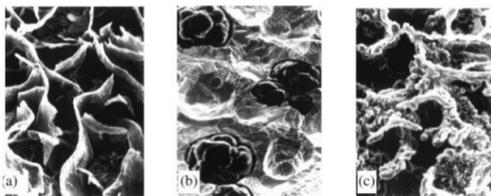
Ferro nodular: adições de magnésio e cério ao ferro cinzento durante a fundição resultam na formação de microestrutura e de grafita em forma de aplicações típicas que incluem: corpos de bomba, eixos de manivela, componentes automotivos etc.

Ferro branco: quando o teor de silício é inferior a 1%, em combinação com taxas de resfriamento rápidas, não há tempo suficiente para a cementita se decompor, fazendo com que grande parte se conserve. A presença da cementita torna a superfície fraturada esbranquiçada. Esse metal é utilizado em cilindros de laminação em laminadores.

Ferro maleável: esses metais são formados após o tratamento térmico do ferro fundido branco que é mantido por horas em uma temperatura de 800 a 900 °C. Posteriormente, o material é resfriado na temperatura ambiente, promovendo a decomposição da cementita e, conseqüentemente, a formação de grafita na forma de aglomerados envolvidos por uma matriz de ferrita ou perlita, de acordo com a taxa de resfriamento. Algumas aplicações típicas incluem: estradas de ferro e outros serviços pesados.

Ferro vermicular: como o próprio nome sugere, nesse tipo de liga a grafita está disposta em forma de vermes em uma matriz perlítica ou ferrítica/perlítica. A Figura 4.9 apresenta alguns exemplos da disposição das grafitas.

Figura 4.9 | Micrografia eletrônica de varredura mostrando da esquerda para a direita a grafita lamelar, nodular e vermicular, respectivamente.



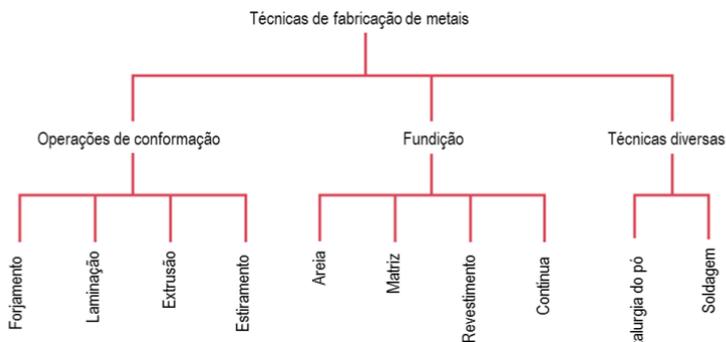
Fonte: adaptada de Colpaert (2008, p. 123).

Outra classe dos materiais metálicos são os metais ou ligas não ferrosas. Estes são fabricados com facilidade e de forma econômica. Entre eles destacam-se as ligas de alumínio e cobre. As ligas de alumínio são caracterizadas pela baixa densidade, alta condutividade térmica e elétrica, e boa resistência à corrosão. As aplicações comuns de ligas de alumínio são: latas de bebidas, peças automotivas, blocos de motores, carrocerias, estruturas de aeronaves etc. Algumas das ligas de alumínio são capazes de aumentar a resistência por precipitação, enquanto outras são reforçadas por trabalho a frio ou métodos de solução sólida.

As ligas de cobre são caracterizadas por apresentarem boa resistência à corrosão em diversas atmosferas. Assim como as de alumínio, a maioria dessas ligas são reforçadas por um ou outro trabalho a frio ou método de solução sólida. O latão e o bronze são exemplos de ligas de cobre. O latão é uma liga de cobre e zinco, enquanto o bronze é uma liga de cobre e estanho. Entre as principais aplicações destacam-se o uso em bijuterias, moedas, instrumentos musicais, eletrônicos, molas, instrumentos cirúrgicos e odontológicos, radiadores, entre outros.

Todos esses metais e ligas são submetidos a diferentes processos para a obtenção de uma determinada peça, o processamento mais adequado será definido com base nas propriedades dos metais, o tamanho e forma acabada, assim como o custo. A Figura 4.10 apresenta as principais técnicas de fabricação de peças metálicas.

Figura 4.10 | Principais técnicas de fabricação de peças metálicas.



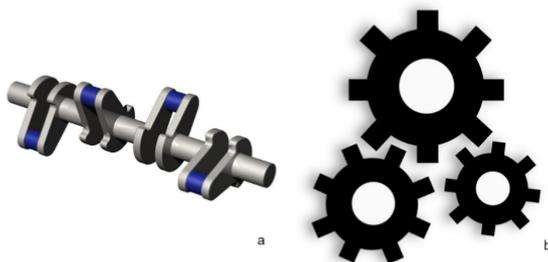
Fonte: adaptada de Colpaert (2008, p. 123).

Os métodos escolhidos dependem de vários fatores, sendo os mais importantes as propriedades do metal, o tamanho e a forma da peça acabada, e, obviamente, o custo.

Sem medo de errar

Atuando como analista em um laboratório de análise de materiais, você recebeu a missão de auxiliar uma empresa que atua na fabricação de componentes metálicos utilizados em motores de combustão interna. Os principais componentes que a empresa fabrica são os virabrequins e engrenagens.

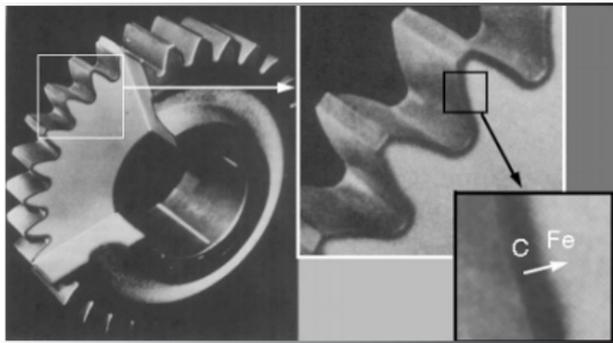
Figura 4.1 | Peças para motores automotivos (a) virabrequim; e (b) engrenagens



Fonte: a) <https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Crankshaftrendering.png>; (b) https://cdn.pixabay.com/photo/2013/07/12/14/18/gears-148196_960_720.png. Acesso em: 26 fev. 2019.

Quais os materiais mais indicados para essa fabricação? Quais os métodos de processamento? Ao longo desta seção estudamos os principais tipos de metais e vimos que esses materiais podem ser classificados de acordo com sua composição em ligas metálicas ferrosas e não ferrosas, sendo que a principal diferença entre elas é a quantidade de Fe. Você aprendeu que as chamadas ligas ferrosas são diferenciadas com base na concentração de carbono presente nesses metais entre aços com baixo, médio e alto teor de carbono. As engrenagens e virabrequins são componentes mecânicos que tipicamente são fabricados com aços com médio teor de carbono (0,25 a 0,6 %p C), apresentam baixa temperabilidade e podem ser tratados termicamente com sucesso em seções muito finas e com elevada taxa de resfriamento. Essas são características necessárias na fabricação de virabrequins e engrenagens, que precisam apresentar elevada dureza superficial e núcleo mais dúctil e tenaz para que a peça suporte os esforços solicitados e não frature. A Figura 4.11 apresenta uma engrenagem submetida a um tratamento térmico de superfície.

Figura 4.11 | Engrenagem submetida a tratamento térmico de superfície.



Fonte: Marquezi e Ceccato (2011, p. 93).

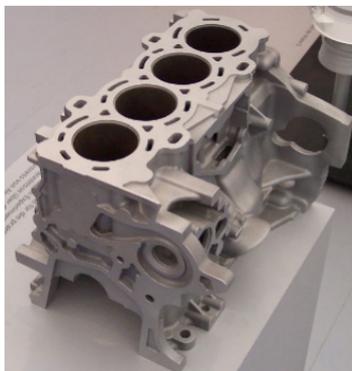
Na Figura 4.11 é possível observar que os dentes da engrenagem apresentam uma microestrutura diferente da microestrutura presente no núcleo da peça, que é evidenciado pela diferença de coloração. Essa formação corresponde a uma estrutura que apresenta elevada dureza e resistência mecânica, no entanto, baixa ductilidade. As engrenagens e virabrequins podem ser fabricados, por exemplo, por usinagem e por forjamento (conformação mecânica).

Processamento e desempenho dos materiais metálicos

Descrição da situação-problema

A empresa fabricante de componentes para motor está estudando a linha de produção de blocos de motores. Você foi acionado para auxiliar nas etapas de produção desse componente. O bloco do motor é a peça que aloja os cilindros de um motor de combustão interna (Figura 4.12). Ele é chamado de “bloco” porque geralmente é uma peça sólida do carro que abriga os cilindros e seus componentes dentro de um cárter refrigerado e lubrificado.

Figura 4.12 | Bloco de um motor



Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Bloco_do_motor. Acesso em: 9 nov. 18.

Quais materiais e processos podem ser utilizados para a obtenção desta peça? Quais as características que esses materiais devem ter?

Resolução da situação-problema

As indústrias automobilísticas sempre buscam materiais que apresentam boa resistência mecânica associada à baixa densidade. Na produção de blocos de motores, as ligas de alumínio e os ferros fundidos são os materiais tipicamente utilizados. As ligas de alumínio apresentam baixa densidade, alta condutividade térmica e elétrica, e boa resistência à corrosão. Assim, essas ligas se destacam em relação ao ferro fundido, pela menor densidade, isto é, são mais leves e têm melhores propriedades dissipadoras, propriedades ideais para o uso na fabricação de blocos de motores. Como desvantagem, as ligas de alumínio apresentam um custo mais elevado que o ferro fundido.

1. As propriedades mecânicas de um material não são constantes e muitas vezes mudam em função de temperatura, a taxa de carregamento, e outras condições. Normalmente, é possível aumentar a resistência mecânica de uma barra metálica quando esta é submetida a temperaturas inferiores à temperatura ambiente.

Assinale a alternativa que apresenta as alterações corretas quanto às propriedades mecânicas dos materiais.

- a) O aumento da resistência mecânica provoca a diminuição da ductilidade e alongamento.
- b) O aumento da resistência mecânica provoca o aumento da ductilidade e alongamento.
- c) O aumento da resistência mecânica provoca a diminuição da dureza superficial da barra.
- d) A ductilidade é a capacidade do metal resistir à fratura após repetidas deformações.
- e) A ductilidade é a capacidade do metal deformar plasticamente em um ponto específico, mediante a uma aplicação de carga pontual.

2. A seleção de um material é frequentemente um problema a ser resolvido dentro de projetos industriais e aplicações específicas. Os materiais devem atender às características do projeto, assim como apresentar as propriedades requeridas e, os materiais metálicos e suas ligas são os mais utilizados nas mais diversas áreas das ciências e engenharias.

Assinale a alternativa que apresenta a classificação dos metais e suas ligas de acordo com a sua composição química:

- a) Aços inoxidáveis e aços.
- b) Aços e ligas.
- c) Ferros fundidos e ferro nodular.
- d) Metais ferrosos e não-ferrosos.
- e) Ligas não ferrosas e aços inoxidáveis.

3. Os aços são ligas de ferro-carbono que contêm outros elementos químicos em sua composição, como cromo (Cr), níquel (Ni), molibdênio (Mo), tungstênio (W), entre outros. Nos aços, as propriedades mecânicas são sensíveis ao teor de carbono.

Analisar as informações das colunas A e B:

Coluna A	Coluna B
A. Baixo teor de carbono	I Elemento predominante é o cromo.
B. Médio teor de carbono	II Baixa temperabilidade mas eficiente têmpera superficial.
C. Alto teor de carbono	III Resistentes ao desgaste e pouco dúcteis.
D. Aço inoxidável	IV Microestrutura é basicamente composta por ferrita e perlita.

Assinale a alternativa que apresenta a relação correta entre as colunas:

- a) A- I, B- II, C- III, D- IV.
- b) A- III, B- II, C- IV, D- I.

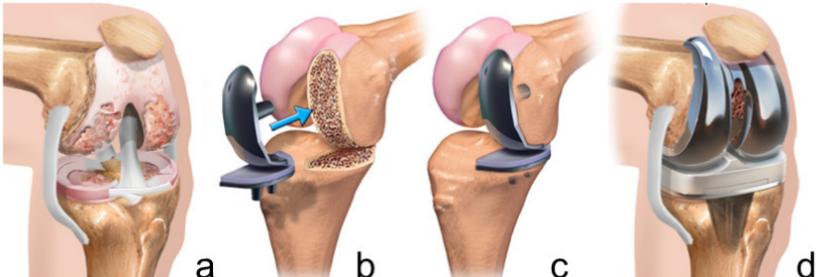
- c) A- IV, B- II, C- III, D- I.
- d) A- II, B- III, C- IV, D-I.
- e) A- II, B- I, C- III, D- IV.

Propriedades, processamento e desempenho dos materiais cerâmicos

Diálogo aberto

Quando falamos em material cerâmico, o que lhe vem à cabeça? Normalmente, já pensamos nos materiais que estão a nossa volta como os pisos, azulejos, telhas e louças. Esses são alguns exemplos de materiais cerâmicos muito importantes, visto que sem eles não teríamos nossas habitações da forma que conhecemos e nossa qualidade de vida seria afetada. No entanto, existem diversos materiais cerâmicos que vão muito além dessas aplicações. Por exemplo, para produzir as ligas metálicas é necessário a utilização de *containers* revestidos por cerâmicas para reter o metal fundido, pois o material cerâmico suporta temperaturas bem acima da temperatura de fusão dos metais. Assim, nessa unidade de ensino vamos estudar sobre as propriedades, processamento e desempenho dos materiais cerâmicos e para iniciarmos nossos estudos imagine que você está atuando como analista em um laboratório de análise de materiais que presta serviços para empresas de diversos ramos. Nesse momento, você foi acionado por uma empresa fabricante de próteses usadas na artroplastia do quadril ou do joelho (artroplastia é uma cirurgia indicada a pacientes com quadro crônico de artrite). Nos joelhos, por exemplo, a lesão ou o desgaste da cartilagem entre os ossos resulta no atrito ósseo, o que ocasiona dores e dificuldade de locomoção. Assim, a superfície da cabeça dos ossos é substituída por superfícies metal-polietileno (Figura 4.13).

Figura 4.13 | Artroplastia do joelho (sequência do implante metal-polietileno)



Fonte: (a) e (d) <https://goo.gl/rjXMZd>; (b) e (c) <https://goo.gl/d2DPrJ>. Acesso em: 29 out. 2018.

A empresa procurou o laboratório para encontrar alternativas de materiais como substitutos ao uso do metal-polietileno. Nessas aplicações, quais outros tipos de materiais poderiam ser utilizados? As cerâmicas seriam

uma opção? Quais as propriedades gerais desses materiais? E quais seriam as características específicas e desejáveis dessas cerâmicas para essas aplicações?

Nesta seção, vamos estudar sobre o caráter iônico e as propriedades mecânicas das cerâmicas, também vamos conhecer algumas propriedades elétricas dessa classe de materiais como a condutividade elétrica, piezoeletricidade, piroeletricidade. Por fim, vamos conhecer a classificação e as principais técnicas de fabricação dos materiais cerâmicos. Ao fim do estudo dessa unidade, você será capaz de identificar as principais propriedades dos materiais cerâmicos, os tipos de processamento e suas aplicações. Você compreenderá a versatilidade dessa classe de materiais, que vai desde a utilização como isolantes elétricos e térmicos em ônibus espaciais até a aplicação em implantes dentários ou próteses. Assim, você será capaz de auxiliar a empresa fabricante de próteses identificando o material mais adequado e que atenda às especificações de utilização para próteses.

Bons estudos!

Não pode faltar

As cerâmicas são materiais inorgânicos formados entre elementos metálicos e não metálicos, como por exemplo, o óxido de alumínio (Al_2O_3), que é composto por átomos de alumínio (metal) e de oxigênio (não metal). Os materiais cerâmicos são constituídos basicamente por óxidos, carbetos e nitretos, e normalmente são quebradiços (frágeis) e utilizados como isoladores térmicos e elétricos. Nesses materiais, as ligações atômicas podem ser de natureza iônica, covalente ou uma mistura entre esses dois tipos. Sabendo os valores de eletronegatividade, pode-se dizer que quanto maior for a diferença de eletronegatividade dos elementos, mais iônicas serão as ligações; em contrapartida, quanto menor for essa diferença, mais covalente serão. Por meio da equação a seguir é possível calcular o percentual de caráter iônico (%CI) de cada cerâmica, que dependerá da diferença de eletronegatividade (X_n) entre os átomos (A e B), segundo:

$$\%CI = 1 - \exp[-0,25(X_A - X_B)^2] \times 100$$



Exemplificando

Vamos pensar no óxido de alumínio, qual deve ser o caráter iônico desse composto? Sabendo que os valores de eletronegatividade do alumínio (Al) e do oxigênio (O) são, respectivamente, 1,61 e 3,44. A partir dessas informações temos:

$$\%CI = 1 - \exp\left[-0,25(X_A - X_B)^2\right] \times 100$$

$$\%CI = 1 - \exp\left[-0,25(3,44 - 1,61)^2\right] \times 100$$

$$\%CI = 1 - \exp\left[-0,25(1,83)^2\right] \times 100$$

$$\%CI = 1 - \exp -0,25(3,35) \times 100$$

$$\%CI = 1 - \exp -0,84 \times 100$$

$$\%CI = 1 - 0,43 \times 100$$

$$\%CI = 57\%$$

O óxido de alumínio é um exemplo de material cerâmico que apresenta um bom percentual das duas ligações (iônicas e covalentes), 57% iônica e 43% covalente.

Os compostos cerâmicos que possuem um elevado percentual de caráter iônico apresentam uma estrutura que depende do tamanho relativo dos íons e, conseqüentemente, do balanço eletrostático, enquanto os compostos cerâmicos que têm um elevado percentual de caráter covalente possuem estruturas dependentes da direcionalidade das ligações. As ligações iônicas e covalentes presentes nessa classe de materiais são mais fortes que as ligações metálicas, e devido a essa característica as cerâmicas são frágeis, como por exemplo, pratos, vidros e louças quebradas enquanto os metais são dúcteis.

As propriedades físicas de qualquer cerâmica são consequência direta da sua estrutura cristalina e composição química. O óxido de alumínio ou alumina, por exemplo, apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta e elevada dureza, resistência à abrasão e compressão; e quando polida, possui excelente acabamento superficial. As fortes ligações iônicas tornam a alumina um material quimicamente inerte, apresentando grande estabilidade em meios fisiológicos. Quando peças de alumina para próteses são polidas e utilizadas como par, o coeficiente de atrito entre essas diminui com o tempo, aproximando-se ao de uma articulação normal. Assim, fica evidente a relação entre a microestrutura e as propriedades, tais como variações localizadas de densidade, granulometria, tipo de porosidade e a composição de segunda fase, que podem ser correlacionadas com as propriedades das cerâmicas, como a resistência mecânica, dureza, tenacidade, constante dielétrica, densidade e elevados pontos de fusão e ebulição.



Saiba mais

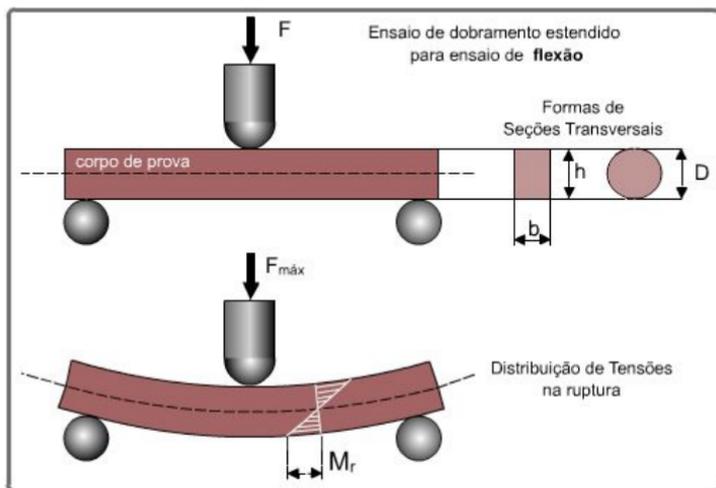
O artigo de:

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015, traz

alguns exemplos de diversos materiais denominados biomateriais e que são utilizados em várias áreas da saúde.

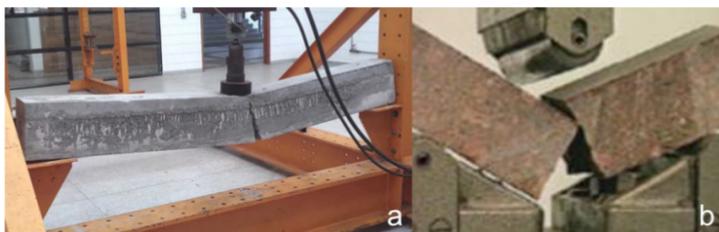
As propriedades mecânicas das cerâmicas são importantes em materiais estruturais e de construção e incluem elasticidade, resistência à tração, resistência à compressão, resistência ao corte, resistência à fratura, ductilidade (baixa em materiais quebradiços) e dureza. No entanto, diferentemente dos metais, as propriedades mecânicas das cerâmicas não são avaliadas por meio de um ensaio de tração devido à dificuldade em produzir corpos de prova que possuam a geometria exigida. A fixação adequada desses materiais pode ocasionar fraturas e, por fim, as cerâmicas falham após uma deformação de aproximadamente 0,1% (CALLISTER; 2018, p. 453). Assim, é mais conveniente utilizar um ensaio de flexão transversal no qual um corpo de prova de seção retangular ou circular é flexionado até sua fratura. A Figura 4.14 apresenta um esquema do ensaio de flexão, enquanto a Figura 4.15 mostra uma viga de concreto (4.15a) e um corpo de prova de uma rocha ornamental (Figura 4.15b), ambos submetidos a um ensaio de flexão.

Figura 4.14 | Esquema de um ensaio de flexão



Fonte: <https://goo.gl/3hWhTd>. Acesso em: 29 out. 2018.

Figura 4.15 | Materiais cerâmicos submetidos a ensaios de flexão



Fonte: (a) <https://goo.gl/Y69vfH>; (b) <https://goo.gl/q6R3WC>. Acesso em: 29 out. 2018.

A fim de melhorar o comportamento frágil dos materiais cerâmicos, desenvolveram-se compósitos com matriz cerâmica. Esse mecanismo aumenta substancialmente a resistência à fratura desses materiais. Os freios a disco são um exemplo desses compósitos que utilizam matrizes cerâmicas e são fabricados a partir de processos específicos. Esse tipo de pastilha é muito eficiente quando comparada aos discos de freios de ferro fundido, devido à excelente dissipação de calor do material cerâmico e à elevada resistência ao desgaste, sem experimentar perda de capacidade de frenagem quando em elevadas temperaturas.

Como vimos anteriormente, as cerâmicas, em sua maioria, apresentam comportamento frágil, no entanto, definitivamente não cabe a elas o sinônimo de delicadas. Esses materiais são muito resistentes a altas temperaturas e a ambientes severos. O ônibus espacial *Discovery*, por exemplo, possuía um sofisticado sistema térmico de proteção nos cones de exaustão do foguete, telhas de isolamento, componentes de motor e revestimentos cerâmicos embutidos no vidro do para-brisa.

Além das propriedades mecânicas, os materiais cerâmicos apresentam diversas propriedades elétricas. Com o aumento da temperatura, por exemplo, as cerâmicas iônicas (que são isolantes à temperatura ambiente) experimentam um aumento da condutividade elétrica que pode ser maior que a condutividade apresentada por semicondutores. A Tabela 4.2 traz alguns materiais cerâmicos e seus respectivos valores de condutividade à temperatura ambiente.

Tabela 4.2 | Condutividade térmica de alguns materiais cerâmicos

<i>Materiais cerâmicos</i>	<i>Condutividade elétrica $[(\Omega - m)^{-1}]$</i>
Concreto (seco)	10^{-9}
Vidro de cal de soda	$10^{-10} - 10^{-11}$
Porcelana	$10^{-10} - 10^{-12}$
Vidro borossilicato	$\approx 10^{-13}$
Óxido de alumínio	$< 10^{-13}$
Sílica fundida	$< 10^{-18}$

Fonte: Callister (2018, p. 698).

É interessante compararmos a magnitude dos valores da condutividade elétrica dados na Tabela 4.2 com o valor da condutividade da grafita, que é igual a $3 \times 10^4 - 2 \times 10^5$ e é considerada um bom condutor elétrico, observe que os expoentes dos materiais dados na tabela são negativos, evidenciando as propriedades como materiais isolantes. Algumas cerâmicas são semicondutoras e a maior parte é formada por óxidos de metais de transição que são semicondutores, como o óxido de zinco (ZnO). As cerâmicas semicondutoras são aplicadas em subestações de distribuição de energia elétrica e protegem a infraestrutura de relâmpagos, pois apresentam resposta rápida ao dissipar uma grande quantidade de energia, são de baixa manutenção e não se degradam. A Figura 4.16 mostra uma subestação de energia elétrica protegida por peças de material cerâmico.

Figura 4.16 | Cerâmicas utilizadas na proteção de subestações de energia elétrica e linhas de transmissão



Fonte: iStock.

As cerâmicas semicondutoras também são empregadas como sensores de gás, em que a passagem de gases altera a resistência elétrica da cerâmica policristalina.



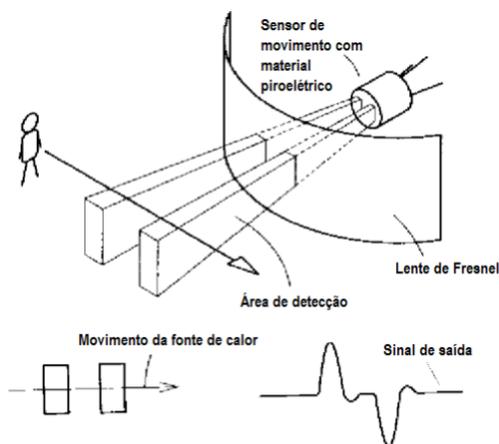
Assimile

A resistividade elétrica é definida como a medida da oposição que um material apresenta em relação ao fluxo de corrente elétrica. Essa propriedade pode ser compreendida como o oposto da condutividade elétrica.

A piezoelectricidade, que pode ser definida como a habilidade de alguns cristais produzirem tensão elétrica a partir de uma pressão mecânica, é outra propriedade exibida por um grande número de materiais cerâmicos, incluindo o quartzo utilizado em relógios para medir o tempo e em outros equipamentos. Esses dispositivos empregam as propriedades da

piezoelectricidade utilizando a energia elétrica para criar um movimento mecânico (alimentando o dispositivo) e depois, a partir desse movimento, produzem eletricidade (gerando um sinal). A piezoelectricidade é geralmente mais forte em materiais cerâmicos que também exibem piroelectricidade, e todos os materiais piroelétricos são, do mesmo modo, piezoeletrônicos. A piroelectricidade é a habilidade de alguns materiais produzirem temporariamente um potencial elétrico quando aquecidos ou resfriados. Esses materiais podem ser utilizados para converter energia térmica em mecânica ou elétrica. Um cristal piroelétrico, após síntese em um forno, deixado para resfriar sem nenhuma tensão aplicada, geralmente acumula uma carga estática de milhares de volts. Esses materiais são utilizados em sensores de movimento, em que um pequeno aumento da temperatura, a partir de um corpo quente ao entrar em uma sala, é suficiente para produzir uma tensão mensurável no cristal (Figura 4.17).

Figura 4.17 | Sensor de movimento com cerâmica piroelétrica



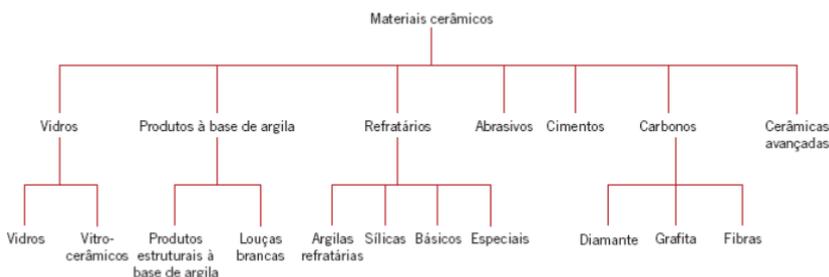
Fonte: adaptada de <https://goo.gl/h2Tu9r>. Acesso em: 21 nov.18.

Por sua vez, a piroelectricidade é vista mais fortemente em materiais que também apresentam o efeito da ferroelectricidade, em que um dipolo elétrico estável pode ser orientado ou revertido através da aplicação de um campo eletrostático. A piroelectricidade é uma consequência necessária da ferroelectricidade, que é utilizada para armazenar informações em capacitores ferroelétricos e elementos ferroelétricos de memória RAM (*random-access memory*). Outra característica importante é que as cerâmicas não possuem elétrons livres, que são responsáveis por absorver fótons de luz, assim, esses materiais podem ser transparentes à luz visível e apresentam os fenômenos de reflexão, refração, transmissão e absorção. Na formação de cerâmicas policristalinas,

o tamanho dos grãos é determinado pelo tamanho das partículas cristalinas presentes na matéria-prima, durante a formação (ou compressão) do objeto. Dessa forma, uma redução do tamanho da partícula original pode eliminar qualquer dispersão de luz, resultando em um material transparente.

Os materiais cerâmicos são utilizados nas mais diversas aplicações de engenharia em virtude da diversidade das composições básicas e ligações interatômicas, que resultam em diferentes propriedades do material final. Esse material pode ser classificado de acordo com sua composição específica ou com base em suas aplicações. A Figura 4.18 apresenta a classificação dos materiais cerâmicos de acordo com suas aplicações.

Figura 4.18 | Classificação dos materiais cerâmicos



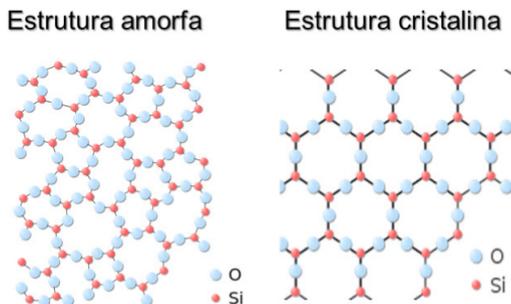
Fonte: Callister (2018, p. 467).

Em geral, os materiais cerâmicos utilizados para aplicações de engenharia podem ser divididos em dois grupos: cerâmicas tradicionais e cerâmicas de engenharia. Normalmente, as cerâmicas tradicionais são feitas de três componentes básicos: argila, sílica e feldspato, produzindo produtos como tijolos, telhas e artigos de porcelana. Já as cerâmicas de engenharia são compostos altamente puros de óxido de alumínio (Al_2O_3), carboneto de silício (SiC) e nitreto de silício (Si_3N_4).

O vidro é um dos tipos de materiais cerâmicos com o qual temos contato diariamente: o vemos em recipientes, janelas, espelhos, utensílios domésticos, entre outros. Os vidros são silicatos não cristalinos com adição de outros óxidos que influenciam suas propriedades finais. Entre os óxidos mais utilizados destacam-se CaO (óxido de cálcio), Na_2O (óxido de sódio), K_2O (óxido de potássio) e o óxido de alumínio. Os vidros são uma linha exclusiva de materiais cerâmicos definidos principalmente por sua estrutura atômica, que não é cristalina e ordenada, como a maior parte das outras cerâmicas, mas apresentam uma estrutura amorfa altamente desordenada. Já os denominados vidrocerâmicos são, em sua grande maioria, vidros inorgânicos submetidos a tratamentos térmicos em elevadas temperaturas.

A Figura 4.19 apresenta as estruturas da sílica amorfa (SiO_2), estrutura típica de um vidro, e a estrutura desse mesmo material, mas como sólido cristalino.

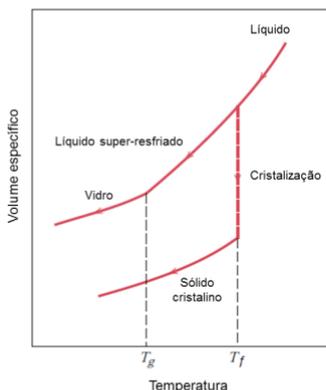
Figura 4.19 | Estruturas atômicas da sílica



Fonte: <https://goo.gl/4hmDP5>; <https://goo.gl/pM9doZ>. Acesso em: 22 nov. 18.

A utilização de vidros é importante, principalmente em aplicações que envolvam sua resposta ao aquecimento, pois, diferentemente dos materiais cristalinos, não existe uma temperatura em que o líquido se transforma em sólido. A temperatura específica, denominada temperatura de transição vítrea (T_g) ou temperatura fictícia é definida com base na viscosidade, isto é, o volume diminui continuamente com a redução da temperatura, enquanto que nos materiais cristalinos ocorre uma redução descontínua do volume na temperatura de fusão. O gráfico apresentado na Figura 4.20 apresenta um contraste entre o comportamento do volume específico versus temperatura para os materiais cristalinos e não cristalinos.

Figura 4.20 | Comportamento do volume específico versus temperatura para os materiais cristalinos e não cristalinos



Fonte: adaptada de Callister (2018, p. 550).

No caso dos materiais vítreos, a partir da temperatura de transição vítrea até a temperatura de fusão (T_f), o material é denominado como líquido super-resfriado e, após a T_f , é denominado líquido, enquanto que para temperaturas abaixo da T_g o material é denominado vidro.

Os produtos à base de argila são materiais muito utilizados e encontrados em abundância em virtude da facilidade que esses são feitos. Esses produtos são basicamente de dois tipos: os produtos estruturais (tijolos, telhas, tubos de esgoto) e louças brancas (porcelana, louças, cerâmicas etc). Os produtos estruturais, como o próprio nome já indica, têm como característica mais importante a integridade estrutural do material. Já as louças brancas recebem esse nome pela característica desses materiais quando submetidos ao cozimento em elevadas temperaturas, que tornam-se brancos.

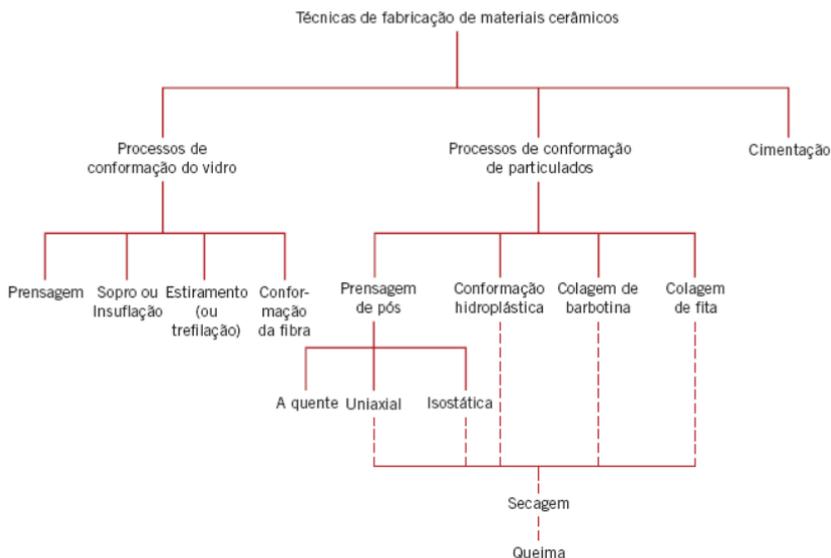
Os materiais refratários pertencem a outra classe de materiais cerâmicos e são descritos pela sua capacidade de suportar altas temperaturas sem fundir ou se decompor, eles mantêm-se inertes quando expostos a ambientes severos e são bons isolantes térmicos. Essas propriedades descritas dependem da composição química, fazendo com que esses materiais sejam classificados em argila refratária, à base de sílica, básicos e especiais.

As cerâmicas abrasivas são materiais que se destacam pela elevada dureza e resistência ao desgaste, além de alta tenacidade. Esses materiais são utilizados no desgaste, corte ou polimento de materiais com menor dureza. O diamante, carboneto de silício, carboneto de tungstênio, areia de sílica e óxido de alumínio são alguns exemplos típicos de materiais cerâmicos abrasivos, que podem ser empregados em várias formas, como: grãos soltos, abrasivos revestidos e colados a discos de esmerilhamento.

Os cimentos constituem outra classificação de material cerâmico. Estes, ao serem misturados em água, formam inicialmente uma pasta que, posteriormente, pega e seca. Essa propriedade do cimento é muito útil, pois permite que materiais sólidos com diferentes geometrias sejam moldados, além de ser utilizado como fase de ligação entre os tijolos em construção. O cimento, cimento *portland*, gesso e cal são materiais que fazem parte desse grupo de materiais cerâmicos.

As cerâmicas avançadas são mais recentes e fabricadas em aplicações específicas. Normalmente, as propriedades ópticas, magnéticas e elétricas são as mais exploradas. Motores de combustão, fibras ópticas e sistemas microeletromecânicos são algumas aplicações típicas. Os materiais cerâmicos podem ser processados por diversas técnicas. A Figura 4.21 apresenta um esquema dos principais processos de fabricação desses materiais.

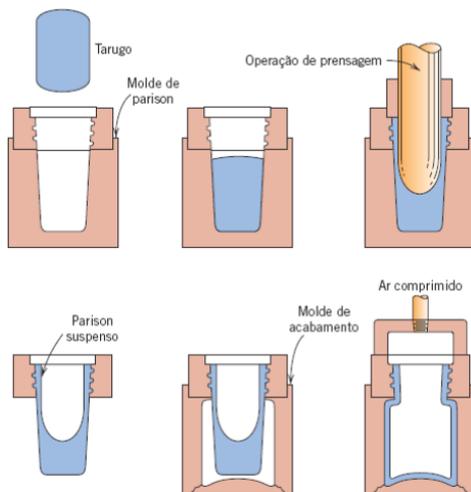
Figura 4.21 | Técnicas de fabricação de cerâmicas



Fonte: Callister (2018, p. 480).

As cerâmicas apresentam temperaturas de fusão elevadas e exibem um comportamento frágil sob tensão. Como resultado, a fusão convencional, a fundição e rotas de processamento termomecânicos não são técnicas de fabricação adequadas para o processamento de cerâmicas policristalinas. Porém, os vidros inorgânicos apresentam temperaturas de fusão mais baixas em virtude da formação de eutéticos. Assim, a maioria dos produtos cerâmicos é fabricada com base no processamento de pós-cerâmicos. Esse processamento é muito similar ao denominado de metalurgia do pó, que é empregado na fabricação de peças metálicas. No entanto, há uma consideração na formação de cerâmica que é mais proeminente do que na conformação de metal: a tolerância dimensional. Os vidros, no entanto, são produzidos pelo aquecimento das matérias-primas acima da temperatura de fusão. Diferentes técnicas de fabricação são utilizadas na fabricação dos vidros, por exemplo, objetos de vidro com paredes grossas, como pratos e louças, são produzidos por prensagem, na qual a peça é conformada pela aplicação de pressão em um molde de ferro fundido revestido com grafita (CALLISTER, 2018, p. 482), enquanto que o sopro é utilizado para produzir objetos como jarros, garrafas e ampolas. Neste processo, um tarugo de vidro é submetido a um processo de prensagem em molde temporário (parison), posteriormente, é inserido em um molde de acabamento. A peça é forçada a obter as formas do contorno do molde por causa da pressão criada pela injeção de ar, como mostra a Figura 4.22.

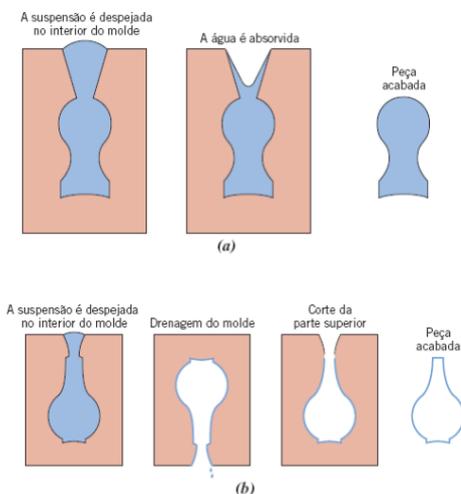
Figura 4.22 | Técnica de prensagem e sopro



Fonte: Callister (2018, p. 482).

Entre as técnicas utilizadas na fabricação de particulados, destaca-se a conformação hidroplástica e a colagem de barbotinas. A conformação hidroplástica mais comum é a extrusão, na qual a massa cerâmica é forçada por meio do orifício de uma matriz que apresenta uma geometria desejada. Na colagem de barbotinas, utiliza-se uma suspensão de argila que é derramada no interior de um molde poroso, a água é absorvida formando uma camada sólida sobre a parede do molde (drenagem) ou uma peça toda preenchida (sólida). A Figura 4.23 apresenta as etapas da colagem de barbotinas.

Figura 4.23 | Etapas da colagem de barbotinas em (a) suspensão sólida e (b) com drenagem



Fonte: Callister (2018, p. 487).

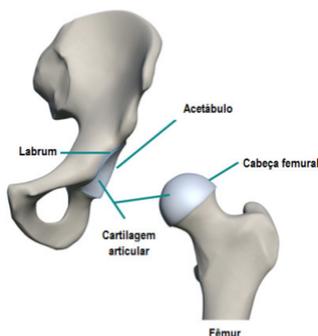
Uma das técnicas mais populares para produzir formas relativamente simples de produtos cerâmicos em grandes números é uma combinação de compactação e sinterização, denominada como prensagem de pós. Basicamente, esse processo envolve a aplicação de uma pressão igual em todas as direções a uma mistura de pó cerâmico, a fim de aumentar sua densidade. Posteriormente, a peça moldada é submetida ao cozimento, nessa etapa a peça se contrai e reduz a presença de porosidade.

Sem medo de errar

O laboratório de análise de materiais em que você atua como analista foi acionado para atender uma empresa fabricante de próteses utilizadas na artroplastia de joelhos e quadril que pretende utilizar outro material das próteses em substituição ao metal-polietileno. Neste caso, qual material poderia ser utilizado como alternativa? Existem materiais cerâmicos que podem ser utilizados nessa aplicação? Quais as propriedades dessa classe de materiais? Quais seriam as características específicas e desejáveis dessas cerâmicas para essas aplicações?

Ao longo desta seção vimos que os materiais cerâmicos apresentam diferentes propriedades, como resistência mecânica, dureza, tenacidade e elevados pontos de fusão e ebulição. Especificamente em nosso desafio, o material cerâmico alumina é utilizado na fabricação de acetábulos e cabeças femorais usados na artroplastia do quadril e do joelho. A alumina apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta, o que lhe confere elevada dureza, resistência à abrasão e compressão. As peças polidas têm excelente acabamento superficial e as fortes ligações iônicas fazem com que a alumina seja um material quimicamente inerte e com boa estabilidade em meios fisiológicos. Ao serem polidas, o coeficiente de atrito entre as peças de alumina utilizadas em pares diminui com o tempo, aproximando-se ao de uma articulação normal. A Figura 4.24 apresenta um esquema da artroplastia do quadril evidenciando as partes em que é utilizada a alumina.

Figura 4.24 | Esquema da artroplastia do quadril evidenciando as partes de alumina



Fonte: adaptada de <https://goo.gl/Z1WMTU>. Acesso em: 22 nov. 18.

A alumina se apresenta como alternativa ideal em substituição ao metal-polietileno em próteses utilizadas na artroplastia de joelhos e quadril, devido a suas propriedades. Por exemplo, a resistência ao desgaste de superfícies alumina-alumina são aproximadamente 10 vezes menor que o das superfícies metal-polietileno. Outras aplicações clínicas da alumina incluem próteses de joelho, parafusos para ossos e implantes dentários. Assim, você foi capaz de indicar um novo material para ser utilizado em substituição ao metal-polietileno em próteses utilizadas na artroplastia de joelhos e quadril.

Avançando na prática

Propriedades dos materiais cerâmicos

Descrição da situação-problema

Uma empresa automobilística atualmente trabalha em um projeto com diversos materiais aplicados ao sistema de frenagem. Os primeiros carros utilizavam pastilhas de freios formados por placas metálicas de fricção à base de resina e partículas metálicas que envolvem o disco de freio (Figura 4.25).

Figura 4.25 | Pastilhas de freios com material metálico



Fonte: <https://goo.gl/4g9MWJ>. Acesso em: 22 nov. 18.

Ao acionar o pedal de freio, um circuito hidráulico aciona as pastilhas que comprimem o disco resultando na frenagem do automóvel. As pastilhas de freios são fabricadas a partir do processo de sinterização de uma mistura de pó metálicos, tipicamente bronze, alumínio, ferro e cobre. No entanto, a empresa constatou que estas pastilhas não apresentavam frenagem eficiente quando frias e eram agressivas ao disco de freios. Para sanar esse problema, qual tipo de material poderia ser utilizado?

Resolução da situação-problema

Os materiais cerâmicos já são utilizados em pastilhas e discos de freios, como por exemplo, em aviões-caça de combate, em porta-aviões. Esses materiais possibilitam frear as aeronaves em um trecho de 100 metros a uma velocidade de 240 km/h. Não muito distante, a indústria automobilística de automóveis de luxo como a *Porsche* e a *Mercedes* já equipam alguns modelos que utilizam materiais cerâmicos no sistema de freios. Nos carros populares são utilizados discos de freios de ferro fundido e quando muito exigidos atingem uma temperatura de até 500 °C. A utilização dos materiais cerâmicos aumentam em até 25% a eficiência em relação ao sistema de ferro fundido e por ter um coeficiente de atrito maior que o ferro fundido requer uma distância muito menor para o automóvel parar. Os discos de cerâmicas são capazes de atingir até 1400 °C e mantêm sua eficiência mesmo com chuva, já que esses materiais não absorvem água. O sistema com material cerâmico é aproximadamente 20 quilos mais leve do que o sistema de ferro fundido e apresenta uma durabilidade aproximada de 300.000 quilômetros para os discos e 60.000 quilômetros para as pastilhas.

Faça valer a pena

1. Os materiais cerâmicos apresentam diferentes propriedades como resistência mecânica, dureza, tenacidade e elevados pontos de fusão e ebulição. A alumina é utilizada na fabricação de acetábulo e cabeças femorais utilizadas na artroplastia do quadril e do joelho.

Assinale a alternativa correta, que apresenta a justificativa do emprego da alumina em próteses utilizadas na artroplastia de quadril e joelho.

- a) As estruturas cristalinas cúbicas de corpo centrado presentes neste composto e que lhe confere excelente dureza.
- b) As fortes ligações iônicas que a tornam um material quimicamente inerte apresentando grande estabilidade em meios fisiológicos.
- c) As fortes ligações covalentes que a tornam um material inerte a qualquer tipo de ambiente.
- d) A estrutura hexagonal compacta que lhe confere baixa resistência à abrasão.
- e) A baixa densidade e as ligações secundárias que as tornam inertes.

2. Avalie as seguintes asserções e a relação proposta entre elas:

I. A fusão convencional, a fundição e rotas de processamento termomecânicos são técnicas de fabricação adequadas para o processamento de cerâmicas policristalinas.

PORQUE

II. As cerâmicas apresentam temperaturas de fusão elevadas e exibem um comportamento frágil sob tensão.

A respeito das asserções expostas, assinale a alternativa correta.

- a) As asserções I e II são proposições verdadeiras, e a II é uma justificativa da I.
- b) As asserções I e II são proposições verdadeiras, mas a II não é uma justificativa da I.
- c) A asserção I é uma proposição verdadeira, e a II é uma proposição falsa.
- d) A asserção I é uma proposição falsa, e a II é uma proposição verdadeira.
- e) As asserções I e II são proposições falsas.

3. O óxido de zinco (ZNO) é um composto inorgânico com fórmula ZnO que é amplamente usado como um aditivo em vários materiais e produtos, incluindo borrachas, plásticos, cerâmicas, vidro, cimento, lubrificantes, tintas, pomadas, adesivos, entre outros.

A partir das eletronegatividades do zinco e oxigênio, respectivamente, iguais a 1,65 e 3,44, assinale a alternativa correta.

- a) As ligações interatômicas no óxido de zinco apresentam percentual iônico aproximadamente igual a 60%, sendo predominantemente iônicas.
- b) As ligações interatômicas no óxido de zinco são predominantemente covalentes e apresentam um percentual iônico aproximadamente igual a 2%.
- c) As ligações interatômicas no óxido de zinco apresentam aproximadamente 55% natureza iônica e 45% natureza covalente.
- d) As ligações interatômicas no óxido de zinco são predominantemente metálicas.
- e) As ligações interatômicas no óxido de zinco são predominantemente covalentes e apresentam um percentual iônica aproximadamente igual a 55%.

Propriedades, processamento e desempenho dos materiais poliméricos e compósitos

Diálogo aberto

Em nosso dia a dia utilizamos diversos tipos de materiais. Mas você, por exemplo, já se questionou o porquê alguns plásticos podem ir ao micro-ondas e outros não? E que existem diferentes tipos de plásticos? O material plástico utilizado na fabricação de garrafas de refrigerantes, não é o mesmo tipo de plástico utilizado em cabos de painéis e, esses dois tipos de plásticos são diferentes daqueles utilizados no solado de um calçado, não é mesmo?

Nessa seção vamos estudar os materiais poliméricos também conhecidos como plásticos, mas além desse tipo de material, você conhece outra classe de material diferente dos metais ou cerâmicos? Vamos pensar em duas aplicações: coletes à prova de balas e um carro de corrida. Nessas aplicações temos algumas características parecidas, tanto o colete à prova de balas quanto o carro de corrida devem ser os mais leves possíveis, ao mesmo tempo que precisam de resistência ao impacto. Se usássemos metais nessas aplicações teríamos um problema, a quantidade de aço necessária para resistir ao impacto de uma bala tornaria inviável o uso de coletes, da mesma forma que o peso do carro de corrida seria tão elevado que talvez nem poderíamos mais chamá-los assim.

Nessa seção, além dos materiais poliméricos vamos conhecer os materiais compósitos. Esses materiais são utilizados principalmente em aplicações que necessitam de elevada resistência e baixo peso. Assim, para iniciarmos nossos estudos, imagine que você está atuando em um laboratório de análise de materiais que presta consultoria para diversos clientes. Nesse momento, você recebeu uma demanda de uma indústria aeronáutica que atua na fabricação de componentes utilizados em aeronaves comerciais. A empresa enviou duas amostras de materiais que foram submetidas a um ensaio de impacto, no qual um pêndulo de impacto de massa, comprimento, energia e altura conhecidos é solto, impactando o material e causando uma deformação. O objetivo é verificar as propriedades dos materiais (a) e (b) (Figura 4.26), uma vez que a empresa pretende utilizar o material (b) como alternativa ao material (a).

Figura 4.26 | Amostras dos materiais (a) e (b)



Fonte: acervo do autor.

A qual classificação pertencem esses materiais? Quais as propriedades de interesse para a aplicação em componentes de aeronaves? Esses materiais apresentam as mesmas propriedades? Qual a diferença entre eles? O material (b) poderá ser utilizado como alternativa à utilização do material (a)?

Para responder a esses questionamentos vamos conhecer os materiais poliméricos e compósitos e suas principais características.

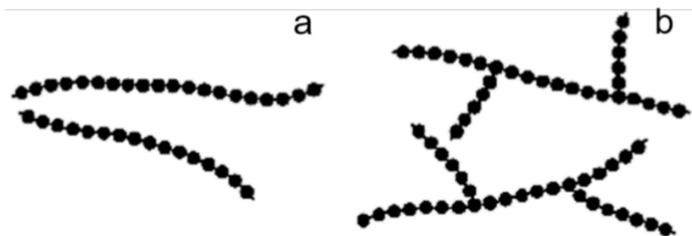
Bons estudos.

Não pode faltar

Os materiais poliméricos podem ser definidos como materiais que possuem várias partes quimicamente ligadas. A própria palavra polímero significa “muitas partes”. Os polímeros são compostos orgânicos de elevada massa molecular formados por unidades que se repetem, denominadas monômeros, formando cadeias de longa extensão (CANEVAROLO, 2006). Os materiais poliméricos podem ser de ocorrência natural, como as proteínas, a celulose e a borracha, ou sintética, como o polietileno (PE).

Os materiais poliméricos também podem ser classificados pela forma em que as moléculas estão estruturadas. Por exemplo, os polímeros denominados lineares (Figura 4.27a) consistem em longas cadeias poliméricas dispostas aleatoriamente, enquanto que os polímeros ramificados (Figura 4.27b) possuem as cadeias poliméricas principais e ramificações secundárias na forma de cadeias menores que se originam a partir das cadeias principais (CALLISTER, 2018).

Figura 4.27 | Estruturas poliméricas (a) linear, (b) ramificada



Fonte: elaborada pelo autor.

Industrialmente, os polímeros são classificados em duas classes principais: plásticos e elastômeros. Os plásticos são resinas orgânicas moldáveis, podem ser de ocorrência natural ou sintética e o método mais comum de fabricação destes é a moldagem. Esses materiais são importantes na engenharia por muitas razões: apresentam uma ampla gama de propriedades e na maioria dos casos, são de custo relativamente baixo. Entre essas destacam-se: baixa densidade, baixa condutividade térmica e elétrica, boa tenacidade, boa resistência a ácidos, bases e umidade, alta rigidez dielétrica (uso em isolamento elétrico) etc. Esses materiais também apresentam um comportamento tensão-deformação semelhante aos metais, que é a capacidade de o material suportar um esforço que tende a alongá-lo até a ruptura. Assim, os polímeros podem ser frágeis, altamente elásticos e plásticos. As magnitudes da tensão de ruptura para os materiais poliméricos são menores quando comparadas com os metais, no entanto, o alongamento pode ser na ordem de 1000% maior. Essas propriedades alteram drasticamente com a temperatura, indo de um comportamento frágil igual a um vidro à baixa temperatura ou a um comportamento semelhante à borracha em elevadas temperaturas. Dessa forma, o aumento da temperatura torna o polímero mais macio e dúctil.



Saiba mais

Ficou curioso sobre as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos? Pesquise mais sobre esse comportamento consultando a página 532 do livro:

ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. *Ciência e engenharia dos materiais*. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

Os polímeros são classificados de acordo com suas propriedades mecânicas, estruturas e ligações interatômicas, em: termorrígidos, termoplásticos e termofixos.

A maioria dos polímeros produzidos são termoplásticos, o que significa dizer que, uma vez que o polímero é formado, ele pode ser fundido e reutilizado, isto é, pode ser reciclado e novamente processado com facilidade. Polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e policloreto de vinila (PVC) são alguns exemplos de materiais termoplásticos. Esses materiais são normalmente fabricados pela aplicação simultânea de calor e pressão. Os termoplásticos são polímeros lineares sem qualquer ligação cruzada na estrutura, no qual longas cadeias moleculares estão ligadas umas às outras por ligações secundárias e têm a propriedade de aumentar a plasticidade com o aumento da temperatura, que rompe as ligações secundárias entre cadeias moleculares. Outras propriedades mecânicas dos polímeros termoplásticos como fluência, tração, tenacidade, são afetadas pelo grau de polimerização, que pode ser obtido a partir da equação:

$$\text{Grau de polimerização} = \frac{\text{massa molecular do polímero}}{\text{massa molecular da unidade repetitiva}}$$

À medida que ocorre o aumento da massa molecular média do polímero, a temperatura de fusão desse polímero aumenta. A polimerização ou síntese é o conjunto de reações químicas que promove a união dos monômeros ou oligômeros para criar as macromoléculas, que se inicia com a produção de grandes cadeias nas quais os átomos estão fortemente unidos por ligações covalentes (ASKELAND, 2014). A polimerização pode ocorrer por adição, em que as unidades monoméricas são ligadas uma de cada vez, ou por condensação, através de reações químicas que ocorrem por etapas e produzem estruturas com propriedades semelhantes às dos polímeros de adição. Os termoplásticos mais comuns são: acrílicos, cloreto de polivinila (PVC), nylon, polipropileno, poliestireno, polimetilmetacrilato (PMMA).

Já os materiais termorrígidos são aqueles que requerem calor e pressão para moldá-los. Eles são produzidos em uma forma permanente e curados ou “ativados” por meio de reações químicas, como a reticulação. Os termorrígidos não podem ser refundidos ou reformados em outra forma, isto é, não podem ser reciclados, uma vez que foram moldados e quando são novamente submetidos a elevadas temperaturas esses polímeros se decompõem. A maioria dos termoendurecíveis são compostos de longas cadeias que são fortemente reticuladas (Figura 4.28) (e/ou ligada de forma covalente) umas às outras para formar estruturas de rede 3-D, um sólido rígido.

Figura 4.28 | Estrutura polimérica reticulada típica de um termofixo



Fonte: elaborada pelo autor.

Em sua grande maioria, os termofixos são mais duros (elevada resistência mecânica) e mais frágeis, quando comparados aos termoplásticos. Algumas vantagens desses polímeros incluem: elevada estabilidade térmica, dimensional, baixa densidade, boas propriedades de isolamento elétrico e térmico, resistência à deformação e deformação sob carga.

Existem dois métodos pelos quais as reações de reticulação podem ser iniciadas: a ligação cruzada, também denominada *crosslinking*, que pode ser obtida por aquecimento da resina em um molde apropriado (por exemplo, a baquelite). No segundo método, as resinas, como a epóxi, são curadas em baixa temperatura pela adição de um agente de ligação cruzada, por exemplo, uma amina. Epóxis, borrachas vulcanizadas, fenólicos, resinas de poliéster insaturadas, resinas de amino (ureias e melaminas) são exemplos de termofixos. Outro tipo de polímero são os elastômeros, popularmente conhecidos como borrachas. Eles são polímeros que, em temperatura ambiente, suportam grandes alongamentos sob carga e retornam à condição original quando a carga é liberada. O processamento dos polímeros envolve a preparação e síntese de matérias-primas derivadas de carvão e de produtos petrolíferos em substâncias menores por meio da polimerização. A polimerização dessas macromoléculas pode acontecer por adição onde as unidades dos monômeros são ligadas uma de cada vez, encadeando-se para formar uma macromolécula linear ou por condensação na qual geralmente envolve mais do que uma espécie de monômero e normalmente existe um subproduto que é eliminado, isto é, condensado, um exemplo comum de subproduto é a condensação da água.



Exemplificando

As proteínas, por exemplo, são polímeros de condensação feitos a partir de monômeros de aminoácidos, enquanto que os carboidratos são um exemplo de polímero de condensação obtidos a partir de monômeros de açúcares, como a glicose.

O tempo das reações de polimerização por condensação é maior quando comparado ao das reações de polimerização por adição. Os fenóis-formaldeídos, *nylons* e policarbonatos são exemplos de polímeros produzidos por condensação. As reações de polimerização também ocorrem na técnica sol-gel utilizada no processamento de materiais cerâmicos.

A maioria das propriedades dos polímeros são características intrínsecas, isto é, de um polímero específico. As substâncias denominadas como aditivos são introduzidas para melhorar ou modificar as propriedades dos polímeros. Esses aditivos incluem cargas, plastificantes, estabilizadores, corantes e retardantes de chama (CALLISTER, 2018). As cargas são usadas para melhorar a resistência à tração e à compressão, a abrasão, a tenacidade e a estabilidade dimensional e térmica. Pó de madeira, areia, argila, talco, entre outros são alguns exemplos desses aditivos. Já os aditivos plastificantes são utilizados quando o objetivo é melhorar a flexibilidade, ductilidade e a tenacidade dos polímeros, diminuindo a temperatura de transição vítrea do polímero. Os aditivos plastificantes são, geralmente, líquidos de baixo peso molecular e utilizados em polímeros que são frágeis a uma temperatura ambiente, o que melhora a tenacidade, ductilidade e flexibilidade e, conseqüentemente, diminui a dureza e rigidez. Os estabilizadores são outro tipo de aditivo polimérico que neutraliza os processos de deterioração como a oxidação e radiação. Os corantes são os responsáveis por dar uma cor específica a um polímero. Esses corantes são adicionados na forma de pigmentos, que permanecem como uma fase distinta ou tintas (*matiz*) que se dissolvem no polímero.

Por fim, os aditivos retardantes de chama são usados para aumentar a resistência ao fogo dos polímeros combustíveis, já que a maioria dos materiais poliméricos é inflamável na forma pura. Esses aditivos interferem no processo de combustão por meio da fase gasosa ou pela iniciação de uma reação de combustão que gera menos calor (CALLISTER, 2018).

Outras propriedades interessantes dos materiais poliméricos são as viscoelásticas, isto é, a capacidade que ao se deformar, simultaneamente sofrem deformações elásticas e viscosas. Essas propriedades podem ser modificadas utilizando catalisadores que podem formar a chamada *memory foam*, também conhecida como espuma de memória. Esse tipo de espuma é muito mais macio à temperatura da pele humana quando comparado à temperatura ambiente. Um exemplo de polímeros viscoelásticos são as popularmente conhecidas espumas da NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), desenvolvidos por essa agência norte-americana em 1966.

Os materiais poliméricos podem ser processados por diversas técnicas que serão determinadas com base em alguns fatores, como a natureza do

material (ser termoplástico ou termorrígido), a temperatura de fusão (para os termoplásticos) e a degradação (para os termorrígidos).



Assimile

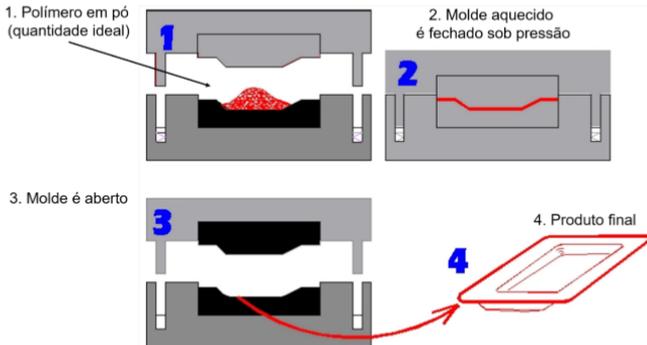
A baquelite é um polímero termofixo utilizado na fabricação de peças de automóveis, cabos de panela, entre outros. Lembrando que termofixo, termorrígido e termoendurecível são sinônimos.

Existem diversas técnicas para a fabricação de polímeros e a escolha do processamento correto dependerá de alguns fatores, como: o material é termoplástico ou termoendurecível, temperatura de fusão/degradação, estabilidade atmosférica quando está sendo conformado e as dimensões, forma e complexidade do produto acabado.

Os polímeros termoplásticos são conformados acima da temperatura de transição vítrea, quando amorfos, ou acima da temperatura de fusão, quando semicristalinos. Os termofixos são conformados em duas etapas, na primeira, prepara-se um polímero líquido de baixa massa molecular que, posteriormente, é curado, isso pode ocorrer pelo aquecimento ou pela adição de catalisadores, posteriormente o termofixo é submetido à pressão, moldando-o.

Entre os diversos processos de fabricação dos materiais poliméricos, destaca-se a moldagem por compressão que envolve uma quantidade apropriada com um pequeno excesso do polímero e de aditivos que são colocados entre as partes “macho” e “fêmea” do molde já aquecidas. O molde é fechado e o calor e a pressão são aplicados, tornando o polímero viscoso e, conseqüentemente, preenchendo o molde. O produto final é obtido com uma possível pequena rebarba de material. A Figura 4.29 apresenta um esquema de um equipamento de compressão.

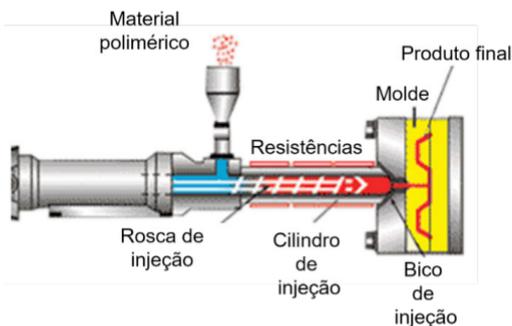
Figura 4.29 | Moldagem por compressão



Fonte: adaptada de <https://goo.gl/AzFYG1>. Acesso 28 nov. 18.

A moldagem por transferência difere da moldagem por compressão na forma como os materiais são introduzidos na cavidade do molde, já que o polímero é, primeiramente, fundido em uma câmara de transferência aquecida e externa às cavidades do molde no qual será introduzido. Quando o molde está fechado, um êmbolo força o material para o interior das cavidades do molde, no qual o material é curado e moldado. Já a moldagem por injeção, amplamente utilizado na fabricação de termoplásticos no qual a quantidade correta do material peletizado é alimentada por uma moega de carregamento para o interior de um cilindro, pelo movimento de um êmbolo ou pistão (CALLISTER, 2018), conforme apresentado na Figura 4.30.

Figura 4.30 | Esquema de um equipamento de moldagem por injeção



Fonte: <https://goo.gl/HhMbXj>. Acesso em: 28 nov.18.

Além dos materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos, uma classe muito importante são os materiais compósitos. Um compósito geralmente é definido como a combinação de dois ou mais materiais distintos, cada um com suas propriedades específicas que, juntas, criam um novo material com combinações de propriedades não observadas nos materiais isolados. Assim, esses materiais são possíveis por meio da combinação entre metais, cerâmicas e polímeros. Em sua grande maioria, consistem de uma fase de reforço (fase dispersa) composta por partículas, fibras ou folhas envolvidas por uma matriz (fase contínua). Os materiais compósitos podem ser classificados como: **reforçados com partículas**: partículas grandes ou reforçados por dispersão; **reforçados com fibras**: contínuo ou descontínuo (alinhado ou orientado aleatoriamente); **estrutural**: laminados ou painéis sanduíche. Os compósitos reforçados com partículas são divididos em dois tipos, de acordo com o tamanho das partículas: as **partículas grandes** atuam na restrição do movimento da matriz, mas não impedem de modo eficaz o movimento de defeitos denominados discordâncias (ASKELAND, 2014). Já os compósitos reforçados por dispersão contêm partículas na escala de 10 a 250 nm (nanômetros) de diâmetro. Nesse compósito, a matriz suporta a maior parte

da carga aplicada enquanto as partículas impedem o movimento das discordâncias, limitando a deformação permanente (plástica). O concreto é um exemplo de compósito reforçado por partículas grandes, feito de uma matriz de cimento que une partículas de diferentes tamanhos, como areia e brita. As propriedades do cimento dissolvido em água, com os materiais particulados, dependem do quão bem os materiais foram misturados, do tamanho dos materiais particulados e da quantidade de água. Água demais resulta em uma porosidade excessiva do concreto solidificado, em contrapartida, com água insuficiente o concreto tende a ficar com a superfície porosa e a compactação comprometida. O uso de diferentes tamanhos de pedra e areia permite uma melhor compactação do que quando são usadas partículas de tamanho semelhante, agora ficou fácil compreender por que temos as popularmente chamadas areias fina, média e grossa, por causa das diferentes granulometrias. Para os compósitos reforçados por dispersão, o exemplo clássico é o compósito à base de pó de alumínio sinterizado, no qual a matriz de alumínio é endurecida com até 14% de óxido de alumínio. Esse compósito é utilizado em reatores nucleares.



Refleta

Um reator nuclear é um sistema que contém e controla reações nucleares em cadeia. Estes reatores são usados para geração de eletricidade, movimentação de porta-aviões e submarinos, produção de radioisótopos para tratamentos médicos, entre outras aplicações. Com base nestas informações, quais devem ser as propriedades dos materiais compósitos que são utilizados na fabricação desses sistemas?

As propriedades físicas dos materiais compósitos em geral, na natureza, não são isotrópicas (independentes da direção da força aplicada), mas são tipicamente anisotrópicas (diferentes, dependendo do sentido da força ou carga aplicada), isto é, o compósito é mais resistente ao longo da direção de orientação das fibras e mais fraco na direção perpendicular à fibra. A rigidez de um painel composto (anisotrópico), por exemplo, além da orientação das forças e/ou momentos aplicados, também depende do desenho do painel, reforço de fibra, matriz, método de construção do painel, tipo de tecido e a orientação do eixo da fibra em relação à força primária. Em contraste, os materiais isotrópicos, como o alumínio e o aço já forjados, tipicamente apresentam a mesma rigidez independentemente da orientação e direção das forças ou dos momentos aplicados.

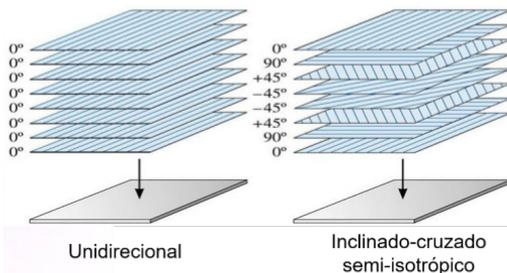
As propriedades dos compósitos dependem da natureza dos materiais que são utilizados, isto é, das propriedades da fase matriz e da fase de reforço, da geometria da fase dispersa e do grau de ligação entre as interfaces. Nos compósitos as funções da matriz são: absorver as deformações, dar suporte às fibras, partículas ou folhas e conferir resistência mecânica quando submetidas à compressão.

Nos materiais compósitos termoendurecíveis são utilizadas resinas em forma de reagentes, que são inseridas no molde e posteriormente curadas. Além dos compósitos de matriz polimérica, temos os compósitos de matriz cerâmica: estes materiais são leves, apresentam boa resistência e dureza.

Nos compósitos cerâmicos são utilizadas como fases de reforço fibras de carbono, fibras de vidro, fibras de carbetto de silício, entre outros. Por fim, temos os compósitos de matriz metálica, nos quais são utilizadas como matrizes ligas metálicas de baixa densidade à base de alumínio, titânio e magnésio. Nesse tipo de compósito, a maior parte dos materiais de reforço empregados é cerâmica, como partículas de alumina, fibras de grafita e filamentos de boro etc. A fibra de vidro é um exemplo muito comum de materiais compósitos. Essa fibra é feita com pequenas fibras de vidro que são envolvidas por uma resina polimérica. É um material de baixa densidade, reciclável, apresenta pouca condutividade térmica, boa resistência à corrosão e é um bom isolante elétrico. Apesar de não serem tão resistentes e duras como os compósitos de fibra de carbono, as matérias-primas da fibra de vidro são baratas e, quando comparada com alguns metais, esse compósito apresenta melhores propriedades em termos de peso em massa, resistência mecânica e facilidade de ser moldado em formas complexas. A fibra de vidro pode estar disposta de forma aleatória, achatada para formar uma folha ou em tecido e a matriz polimérica pode ser um polímero termoendurecível. Na maioria das vezes são utilizadas resinas epóxi, de poliéster ou então um termoplástico.

Outro tipo de compósito muito importante são aqueles que possuem como fase de reforço fibras ou mantas de carbono, como por exemplo, o compósito carbono/epóxi que é classificado como um compósito estrutural. Nesse tipo de compósito, além das propriedades dos materiais, o projeto geométrico dos elementos estruturais é extremamente importante. Os materiais compósitos podem ser classificados em duas categorias de acordo com a construção do material: laminados, que têm camadas ligadas em conjunto com orientações específicas da disposição das fibras (Figura 4.31), e painéis sanduíche, que são materiais estruturais de múltiplas camadas contendo um núcleo de baixa densidade entre camadas finas de materiais compósitos, como visto anteriormente.

Figura 4.31 | Compósito laminado



Fonte: Askeland (2014, p. 569).

Os compósitos reforçados com fibras de carbono são resistentes e podem ser utilizados em ambientes com altas temperaturas. A Figura 4.32 apresenta um laminado carbono/epóxi utilizado na indústria aeronáutica e produzido a partir de camadas sobrepostas de mantas de fibra de carbono envolvidas em resina epóxi.

Figura 4.32 | Laminado carbono/epóxi

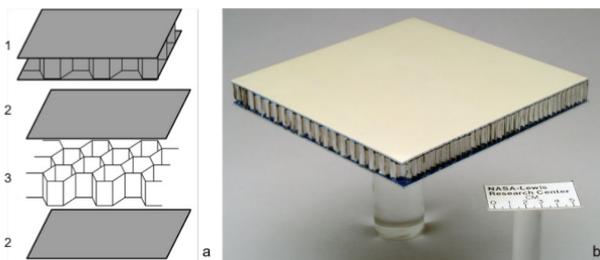


Fonte: acervo do autor.

Nessa indústria, os laminados compósitos são importantes na substituição de ligas metálicas e exibem excelentes características, como rigidez, resistência mecânica, resistência a elevadas temperaturas em condições de trabalho, além de exibir um bom desempenho sob fadiga (CALLISTER, 2018). Outro tipo de compósito estrutural muito importante são os painéis, que consistem basicamente em duas placas finas de um material resistente intercaladas por um outro material (núcleo), que geralmente apresenta uma baixa densidade e baixo módulo de elasticidade. Normalmente são utilizadas espumas poliméricas rígidas, madeira balsa e colmeias.

A Figura 4.33a apresenta um esquema de painel sanduíche do tipo *honeycomb* (colmeia) e a Figura 4.33b mostra um painel sanduíche do tipo *honeycomb* desenvolvido pela NASA.

Figura 4.33 | Painéis sanduíche (*honeycomb*)



Fonte: (a) <https://goo.gl/d5uR6o>; (b) <https://goo.gl/k9zwDt>. Acesso em: 29 nov. 18.

A Figura 4.33a apresenta um painel que está estruturado da seguinte maneira: (1) representa um esquema do painel sanduíche; (2) corresponde às placas de um determinado material, isto é, a face da lâmina, enquanto (3) refere-se ao núcleo (colmeia) que adere às placas por meio de adesivos. Ao final, o painel sanduíche apresenta, em determinadas condições, resistência à flexão bem maior que placas maciças dos mesmos materiais e da mesma densidade. Nesse compósito as faces suportam as tensões normais de compressão, tração ou cisalhamento que estão associadas à flexão e são fabricadas de materiais relativamente resistentes, como ligas de alumínio, aços, madeiras compensadas ou plásticos reforçados com fibras. O núcleo deve manter as faces afastadas em uma determinada espessura, ser suficientemente rígido na direção perpendicular a elas, a fim de evitar o esmagamento.

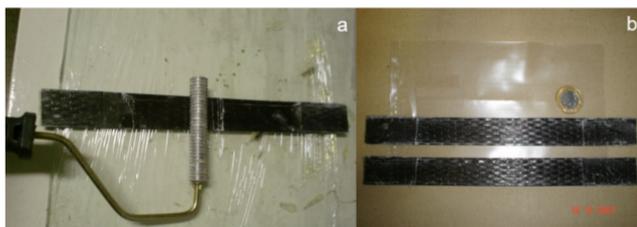
Nos materiais compósitos podemos usar os diferentes tipos de fibras que podem ser orgânicas naturais (coco, sisal, bambu) e sintéticas (carbono, aramida, poliamida) ou inorgânicas (metálicas, boro, vidro). Os compósitos estruturais mais avançados utilizam-se de fibra de vidro, carbono/grafite, boro e outros materiais orgânicos, resultando em materiais leves e que ao mesmo tempo apresentam elevada resistência e dureza. Além dos diferentes tipos de fibras, na fabricação de um material compósito vários materiais, como polímeros, metais e não metais podem ser utilizados como matrizes.

Alguns dos métodos mais comuns de fabricação de compósitos são: laminação manual e automática (*hand lay-up* e *automatized lay-up*), *spray up*, enrolamento filamental (*filament winding*), modelagem por transferência de resina (*resin transfer molding*) e pultrusão.

Na laminação manual ou *hand lay-up* deve-se cortar o material de reforço do tamanho adequado e colocar as fibras dispostas como tecidos ou mantas. As peças cortadas são molhadas e impregnadas no material da matriz e são colocadas sobre a superfície de um molde aberto que é coberta com um *gel-coat*. A acomodação da manta impregnada é realizada com o auxílio de um rolete, garantindo a distribuição uniforme da matriz e a remoção de

ar retido. Terminada essa etapa, o compósito é deixado em repouso até a completa secagem da matriz. O tempo de espera para secagem irá variar de acordo com a espessura do compósito fabricado, quanto maior a quantidade de camadas mais tempo para secagem. A Figura 4.34 apresenta algumas dessas etapas da laminação manual para um corpo de prova utilizando uma manta de fibras de carbono.

Figura 4.34 | Laminação manual (a) distribuição da resina polimérica e remoção de ar retido; (b) secagem e compósito final.

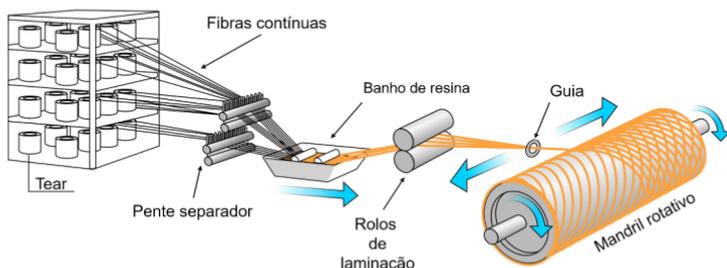


Fonte: acervo do autor.

A produtividade da laminação manual pode ser automatizada usando máquinas CNC (Comando Numérico Computadorizado). Essas máquinas são utilizadas tanto para a pré-impregnação das fibras quanto das mantas, e normalmente a indústria aeroespacial faz uso dela. Na técnica de *spray up* a resina é pulverizada sobre a superfície e preparada do molde por uma pistola especialmente projetada.

A técnica conhecida como enrolamento filamentar ou *filament winding* consiste no enrolamento de fibras contínuas impregnadas de resina em torno de um cilindro, mandril ou do perfil que se deseja (Figura 4.35). Assim, após a remoção do molde (cilindro), tem-se como resultado uma forma oca. As aplicações mais comuns para essas técnicas são as fabricações de tubulação, tubos, vasos de pressão, tanques, entre outras.

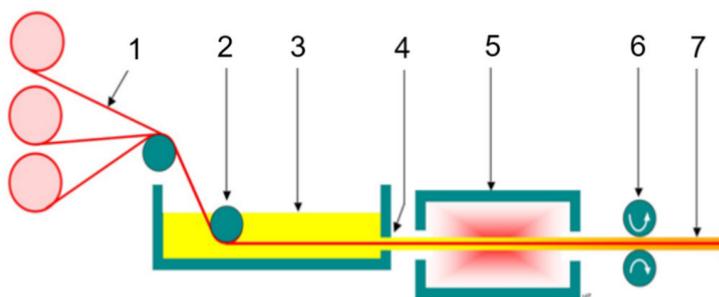
Figura 4.35 | Enrolamento filamentar



Fonte: <https://goo.gl/Y4YUpB>. Acesso em: 29 nov. 18.

A pultrusão é um processo de laminação contínuo utilizado principalmente para produção de longos perfis lineares de seção transversal constante. Essa técnica de fabricação é muito semelhante à extrusão, exceto pelo fato de que o material compósito deve ser puxado ao invés de ser empurrado por meio de uma matriz, como acontece na extrusão. Na pultrusão as fibras contínuas são impregnadas pela matriz, em seguida, moldados e curados por um molde pré-aquecido ou um conjunto de feiras. Uma vez curado, o material é cortado. Algumas das aplicações típicas dessa técnica é a fabricação de tubulação, tubos, escada e degraus, entre outros. A Figura 4.36 apresenta um esquemático da pultrusão.

Figura 4.36 | Processo de pultrusão

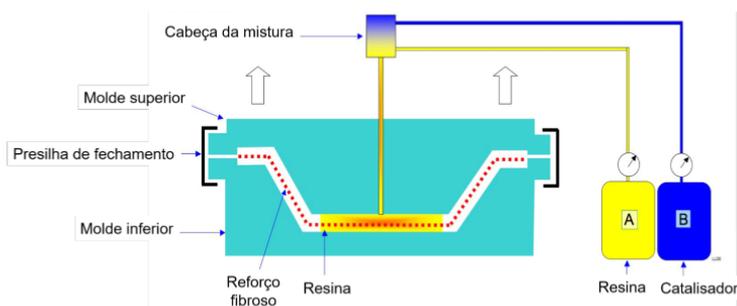


1 – Fibras contínuas / tapete de fibra tecida; 2- rolete de tração, 3 – banho de resina; 4 – fibra embebida em resina; 5- matriz e fonte de calor; 6 – rolos de laminação; 7 – Polímero reforçado com fibras.

Fonte: adaptado de: <https://goo.gl/u2zRuh>. Acesso em: 29 nov. 18.

A moldagem por transferência de resina (Figura 4.38) ou RTM (*resin transfer molding*) é utilizada na fabricação de itens complexos e com grandes dimensões, como banheiras, armários, peças de aeronaves e componentes automotivos.

Figura 4.37 | Moldagem por transferência de resina



Fonte: adaptada de <https://goo.gl/VAMu2f>. Acesso em: 19 dez. 2018.

Nesse processo de fabricação, um conjunto de metades de molde são carregados com o material de reforço e, em seguida, fechados em conjunto. A resina é então injetada sob pressão na cavidade do molde fechado contendo a manta de fibras. O molde preenchido de resina é curado e após essa etapa as metades do molde são separadas e a peça é removida para corte ou acabamento final.

Sem medo de errar

Como analista de um laboratório que trabalha com análises de amostras de materiais, você recebeu amostras de materiais de uma empresa cliente que atua na fabricação de componentes para aeronaves comerciais. Você recebeu duas amostras de materiais deformados, a partir de um ensaio de impacto. A empresa pretende substituir o material (a) pelo material (b).

Figura 4.26 | Amostras dos materiais (a) e (b)



Fonte: acervo do autor.

Como esses materiais são classificados? Quais as propriedades interessantes para a aplicação em componentes de aeronaves? Esses materiais apresentam as mesmas propriedades? Qual a diferença entre eles? O material (b) poderá ser utilizado como alternativa à utilização do material (a)?

As amostras recebidas são de materiais denominados compósitos. Material compósito pode ser definido como a combinação entre diferentes materiais que, quando juntos, apresentam propriedades características e distintas daquelas dos materiais isolados. Assim, o material apresentará a combinação das melhores propriedades daqueles que o compõem. Existem diversos tipos de compósitos, como o concreto, a fibra de vidro e as fibras de carbono; e cada um desses materiais apresentará uma determinada propriedade que atenderá a uma necessidade específica.

Os compósitos podem ser do tipo reforçado por partículas, por fibras e estruturais (painéis e laminados). Um compósito termoplástico pode ser

entendido como um material que utiliza uma resina termoplástica, isto é, uma resina que quando atinge determinada temperatura apresenta alta viscosidade e facilidade para ser moldada e conformada, como a poli-éter-éter-cetona (PEEK), o sulfeto de polifenileno (PPS) e a polieterimida (PEI). Já um compósito termorrígido utiliza-se de resinas que, uma vez aquecidas, não podem ser mais remodeladas, como as resinas epóxis. Os compósitos termorrígidos apresentam melhores propriedades mecânicas e maior resistência à umidade quando comparados aos termoplásticos. Os dois materiais apresentados na Figura 4.26 são compostos por camadas de fibra de carbono, diferenciando o tipo de resina utilizado. A Figura 4.26a apresenta um compósito termorrígido de carbono epóxi enquanto a Figura 4.26b um compósito termoplástico (PPS), ambos foram sujeitos a um ensaio de impacto com mesma energia no centro dos espécimes. Pela análise visual das figuras, podemos concluir que o compósito-PPS (Figura 4.27b) apresenta uma região de deformação maior quando comparado ao carbono epóxi (Figura 4.27a), corroborando a premissa de que os compósitos termorrígidos têm melhores propriedades mecânicas. Assim, a partir das características desses materiais, você foi capaz de concluir que o material (b) pode ser utilizado como alternativa à utilização do material (a) em aplicação que requerem uma menor resistência ao impacto, já que esse material apresenta uma maior área de deformação quando submetidos a diferentes níveis de energia.

Avançando na prática

Processamento e desempenho dos materiais compósitos

Descrição da situação-problema

Atuando em uma empresa que fabricava caixas d'água à base de amianto e que teve a linha de produção encerrada, devido à proibição do uso de amianto no país, você foi acionado pelo gestor, pois a empresa fará um investimento em uma nova linha de produção para fabricar banheiras em que se utiliza fibras de vidro. Você será o encarregado em propor um método de fabricação que seja eficiente e rápido, ao mesmo tempo que o produto final apresente boa resistência mecânica. Mas qual seria um método eficiente nessa produção?

Resolução da situação-problema

Entre os métodos de fabricação, você concluiu que a técnica *spray up* é indicada na fabricação de banheiras. Nessa técnica, a aplicação da fibra

de vidro e da resina é realizada sobre a superfície preparada do molde por uma pistola laminadora especialmente projetada. Nessa técnica são obtidas peças com bom acabamento e alta resistência. A Figura 4.39 apresenta uma banheira fabricada a partir desse método de fabricação.

Figura 4.38 | Banheira fabricada pela técnica de *spray up*.



Fonte: adaptada de <https://www.youtube.com/watch?v=wZDpsTBdwgs>. Acesso em: 19 dez. 18.

Assim, você foi capaz de indicar um processo de fabricação para a nova linha de produção, obtendo peças com as propriedades desejadas.

Faça valer a pena

1. Os vidros são uma linha exclusiva de materiais cerâmicos definidos principalmente por sua estrutura atômica e não apresentam a estrutura cristalina ordenada como a maior parte das outras cerâmicas, os vidros apresentam uma estrutura amorfa altamente desordenada.

Analise as afirmações abaixo:

- I. Os vidrocerâmicas são na grande maioria vidros inorgânicos submetidos a tratamentos térmicos em elevadas temperaturas.
- II. A utilização de vidros é importante, principalmente em aplicações que envolvam sua resposta ao aquecimento.
- III. Nos vidros destacam-se a adição do CaO , Na_2O , K_2O e Al_2O_3 .

Assinale a alternativa que apresenta a(s) afirmação(ões) correta(s):

- a) I, II e III são corretas.
- b) Somente II é correta.
- c) Somente III é correta.
- d) Somente I e III são corretas.
- e) Somente II e III são corretas.

2. Os materiais compósitos são materiais típicos do consumo da indústria de tecnologias avançadas como a aeronáutica, automóveis, barcos, peças de esportes e dispositivos médicos. Os materiais compósitos, muitas vezes, são utilizados na substituição de outro material como, por exemplo, os metais.

Assinale a alternativa que apresenta desvantagens na utilização de compósitos.

- a) Baixa densidade, baixa condutividade e baixa rigidez dielétrica.
- b) Custo de materiais, longo tempo de preparação e danos invisíveis.
- c) Baixa dureza, densidade, condutividade elétrica.
- d) Não podem ser utilizados na fabricação de formas com geometria complexa.
- e) Baixa condutividade térmica, baixa expansão térmica e baixa resistência à fadiga.

3. Os materiais compósitos podem ser classificados em duas categorias de acordo com a construção do material em: laminados, que têm camadas ligadas em conjunto com orientações específicas da disposição das fibras, e painéis sanduíche, que são materiais estruturais de múltiplas camadas contendo um núcleo de baixa densidade entre camadas finas de materiais compósitos.

Sobre as fibras dispostas unidirecionalmente é correto apenas o que se afirma em:

- a) Produzem propriedades anisotrópicas com boa resistência mecânica paralelas às fibras.
- b) Quando designadas 90° indicam que todas as fibras estão alinhadas com a direção da tensão aplicada.
- c) A resistência mecânica elevada é obtida em duas direções perpendiculares.
- d) Fibras dispostas desta maneira fornecem reforço em múltiplas direções.
- e) Essas fibras resultam em elevadas propriedades se a carga for perpendicular às fibras.

Referências

- ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. **Ciência e engenharia dos materiais**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014. 633p.
- CALLISTER, W.; RETHWISH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. 861p.
- COLPAERT, H.; COSTA E SILVA, A. L. V. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2008. 653p.
- MARQUEZI, S. L.; CECCATTO, S. L. A usinabilidade nos aços para cementação SAE 8620 e DIN 20MNCR5. **Unoesc & Ciência – ACET**, v. 3, n. 1, p. 91-108, 2011.
- PRIMO, J. **Welding Inspection Qualifications & Testing Procedures**, 2012. 116p. Disponível em: <http://www.pdhcenter.com/courses/m415/m415content.pdf>. Acesso em: 5 dez. 18.
- SIMÊNCIO, E. C. A. **Ciência dos materiais**. 1. ed. Londrina: Editora e Distribuidora Educacional S.A., 2016. 216p.
- SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2008. 576p.

ISBN 978-85-522-1436-6



9 788552 214366 >