

## OS POLÍMEROS SINTÉTICOS

Emerson Wan (Licenciado em Química)

Eduardo Galembeck (Doutor, Professor-Assistente de Bioquímica)

Fernando Galembeck (Doutor, Professor de Química)

Institutos de Química e de Biologia da Universidade Estadual de Campinas

Cidade Universitária Zeferino Vaz, 13083-970 Campinas, SP - Brasil.

## ***Introdução***

Os humanos convivem com polímeros desde sempre, uma vez que as proteínas, o DNA e os polissacarídeos que existem em nosso organismo são polímeros naturais. Apesar desta longa convivência, foi só no século vinte que os químicos descobriram a existência de moléculas muito grandes, as *macromoléculas*. Essa descoberta levou a uma série de outras descobertas e invenções, cujo resultado mais visível são os plásticos, borrachas, tintas e vernizes que fazem parte do nosso dia-a-dia, ou seja, os *polímeros sintéticos*. A importância destes materiais vem da sua enorme utilidade, que por sua vez sustenta uma intensa atividade industrial, e muitos empregos.

Este texto mostra como se constrói a estrutura de macromoléculas e como esta determina suas propriedades mais importantes.

Palavras-chave: conectividade, cadeias lineares e redes, transição vítrea, polímeros, plásticos e borrachas.

***Como se faz macromoléculas: a conectividade das substâncias químicas.***

Moléculas pequenas como a de açúcar têm alguns átomos ou dezenas de átomos, mas as macromoléculas são formadas por milhares ou milhões de átomos, reunidos de maneira a formar grandes cadeias, ou redes. Por exemplo, se um ácido carboxílico reage com um álcool, forma-se um éster. Entretanto, se uma molécula com duas carboxilas reagir com um diálcool, forma-se uma macromolécula formada pela junção de muitas partes semelhantes (que chamamos de polímero) um *poliéster*, como está representado na Figura 1. Este pode ser cíclico ou linear, e neste caso temos plásticos importantíssimos como o PET, ou poli(tereftalato de etileno), amplamente usado para fabricar garrafas de bebidas e outros frascos, fibras têxteis, filmes para transparências e embalagens e peças de engenharia.

Também podemos fazer reagir um ácido dicarboxílico com um triálcool (por exemplo, a glicerina). Neste caso, resulta uma rede tridimensional, em que as cadeias de átomos estão interconectadas entre si.

Nós dizemos que o ácido dicarboxílico e o diálcool têm conectividade 2, isto é, cada molécula liga-se a duas outras. A glicerina tem conectividade 3, e assim por diante. Açúcares têm muitas hidroxilas, portanto têm conectividade muito alta.

Além de poliésteres, existem muitas famílias de polímeros: poliolefinas, poliamidas, poliuretanos, policarbonatos, polisulfonas, polifenólicos, polióxidos, etc.. Sempre que houver a possibilidade de juntar moléculas com conectividade dois ou maior, haverá a formação de uma macromolécula. Químicos usam essa lógica para inventarem novas macromoléculas, embora muitas tenham sido descobertas por acaso.

### ***Polímeros de compostos insaturados***

Os polímeros fabricados em maior quantidade são feitos transformando moléculas insaturadas em cadeias, lineares ou reticuladas. Neste caso, uma dupla ligação é aberta e os seus elétrons formam duas ligações simples com outras moléculas, conectando-se a elas. O caso principal é o do etileno, que reage sob a ação de um iniciador ou catalisador, como está representado na Figura 1.

Estas reações produzem cadeias lineares ou ramificadas, que podem ainda serem transformadas em redes por outras reações. Dessa forma, o etileno que é um gás formado por moléculas pequenas e muito simples pode ser transformado em um grande número de polímeros com propriedades muito diferentes entre si: desde ceras moles até sólidos muito rígidos, apropriados para fazer implantes ortopédicos em joelhos. Toda esta transformação ocorre

porque as pequenas moléculas que se atraem apenas por forças de van der Waals se transformam em grandes moléculas, unidas por ligações covalentes.

### ***As propriedades de polímeros lineares***

Estas substâncias são filas de átomos, com outros átomos ou mesmo ramificações, como em um galho de árvore. Com elas fazemos filmes e sacos plásticos para embalagens, e as peças de plástico rígido que encontramos em muitos utensílios. Podemos descobrir sua principal propriedade usando um modelo simples, ou seja: fios de linha. Para isso, consiga alguns metros de linha de costura fina, corte 100 pedaços de 1 cm, e vinte pedaços de 30 cm. Misture os primeiros, e tente puxar um fio: ao fazer isto, você consegue separar o fio que está sendo puxado, sem muita dificuldade. Agora, misture bem os fios de 30 cm, e tente puxar algum deles: você vai ter muita dificuldade em separá-lo dos outros, porque ele estará *entrelaçado*. Cadeias de macromoléculas também se entrelaçam fortemente, por isto um sólido polimérico tem uma grande resistência mecânica, ao contrário dos sólidos formado por moléculas pequenas. Isto é o que nos permite fabricar móveis, materiais de construção, peças de automóvel e uma infinidade de outros materiais com polímeros, mas não com moléculas curtas.

### ***Propriedades de redes tridimensionais***

Podemos conseguir propriedades mecânicas muito interessantes se formarmos uma rede tridimensional, ao invés de apenas entrelaçar as cadeias. Por exemplo, coloque-se (mentalmente) no lugar da borracha de um pneu, ou na sola do seu tênis, e pense em todas as pancadas, puxões, atrito e agressões mecânicas que eles sofrem. Apesar disso, resistem por muitos quilômetros, e anos. Isso resulta da sua estrutura em *rede tridimensional*. A borracha de um pneu é formada por cadeias carbônicas de poli-isopreno e polibutadieno, todas conectadas entre si por ligações covalentes- portanto, é uma molécula, tão grande que você pode enxergar. Quando as macromoléculas estão formando uma rede, dizemos que elas estão *reticuladas*, como na Figura 2.

Outro exemplo é o das resinas fenólicas como a baquelite, que resistem muito bem a altas temperaturas e por isso são usadas em cabos de panelas, ou dos adesivos de epoxi. Nesses casos a rede tridimensional é rígida e continua rígida, mesmo em temperaturas elevadas - porque há um número muito elevado de ligações covalentes entre as cadeias.

### ***Cadeias rígidas e cadeias flexíveis: a transição vítrea***

As cadeias lineares ou reticuladas podem ser *flexíveis*, *moles* ou *rígidas* e *duras*. Um emaranhado ou uma rede de cadeias flexíveis podem ser *deformados elasticamente*, como você faz com um "elástico" do tipo usado

para prender o cabelo. Quando puxamos as pontas do material, ele se deforma porque as moléculas flexíveis se alinham. Verifique isto no seu modelo de fios de linha emaranhadas: se você puxar um emaranhado lentamente, vai observar que alguns (ou muitos) fios vão se alinhar, como está esquematizado na Figura 3.

Entretanto, se os fios forem rígidos, como em um arame de aço emaranhado, o alinhamento será pequeno, ou inexistente.

Macromoléculas são sempre rígidas, em temperaturas baixas, e flexíveis, em temperaturas altas. Em temperaturas baixas, a energia cinética dos átomos é menor, eles se movem menos e há pouco espaço entre eles. Quando a temperatura aumenta o sólido se dilata, porque os átomos vibram mais, se movem mais e aumenta o espaço livre entre eles. Um sólido formado por macromoléculas rígidas é um *vidro* de polímero, como o acrílico usado para fazer réguas, painéis e enfeites. Um sólido formado por macromoléculas flexíveis é *viscoelástico*, ou uma *borracha*: é viscoso, porque escoar como um fluido, mas elástico porque tende a recuperar sua forma original.

Cada substância formada por macromoléculas tem uma *temperatura de transição vítrea*, na qual passa de rígida para flexível, e vice-versa. Você pode verificar isso experimentalmente, com um pedacinho de goma de mascar. Algumas gomas são feitas de PVA, o poli(acetato de vinila), que tem a

temperatura de transição superior à temperatura ambiente, mas inferior à do corpo humano. Portanto, o PVA é duro na temperatura ambiente, mas amolece na boca, que é mais quente. Tirando da boca, ele endurece, e se for colocado na geladeira fica muito duro. Por esta razão, a maneira mais simples de desgrudar chicletes de uma roupa é colocar a roupa na geladeira (ou esfregar gelo sobre a goma), até que ela endureça, e possa ser puxada saindo sem dificuldade.

### ***Transformando substâncias em objetos***

Substâncias orgânicas poliméricas são transformadas em objetos (tubos, filmes, fios, tecidos, revestimentos, peças moldadas) com muito maior facilidade que os sólidos inorgânicos iônicos, ou os metais. Há vários processos de fabricação de objetos feitos de plásticos ou de borracha: extrusão, injeção, moldagem por compressão, rotomoldagem, sopro, formação a vácuo, entre outros. A máquina de processar polímeros mais comum é a extrusora de rosca, que tem uma certa semelhança conceitual com a máquina de moer carne que existe em açougues e residências. No essencial, trata-se de um tubo em cujo interior gira uma rosca. O polímero é introduzido em uma extremidade do tubo; quando a rosca gira, ela impele o polímero submetendo-o a um forte atrito, que provoca o seu aquecimento (pelo efeito Joule) e a sua



transformação em uma massa viscosa, que pode então ser transformada em tubos, tarugos e perfís, ou injetada em moldes.

A rotomoldagem é usada para fazer peças de grandes dimensões, como cascos de barcos e bombonas para líquidos. Esta operação se parece com a que é usada para fazer ovos de Páscoa de chocolate: o plástico é colocado em um molde que pode ser aberto separando-se em duas partes, e que é aquecido e feito girar. A massa aquecida adquire a forma do molde, que é então resfriado e aberto para retirar o plástico endurecido na forma do molde. Máquinas de sopro são usadas para se fabricar sacos, filmes e garrafas, e usam o mesmo princípio de funcionamento que nós usamos para soprar bolas de chicletes, ou de água com sabão.

A principal vantagem dos processos de transformação de plásticos é que eles sempre consomem pouca energia, se forem comparados aos processos usados na fabricação de artefatos de vidro, cimento, metais ou cerâmicas. Exatamente por isso, as indústrias de transformação de plásticos causam pouca poluição térmica, contribuindo pouco para o efeito estufa e sofrem poucas restrições ambientais, quanto aos locais de instalação.

### *E daí?*

Os polímeros sintéticos estão hoje presentes na nossa vida diária, porque nos permitem resolver um grande número de problemas, na indústria,

agricultura e serviços, já que até dinheiro passou a ser feito de plástico. Estes materiais são fabricados por uma grande e vigorosa indústria *petroquímica*, que é cerca de metade da indústria química, em todo o mundo. Sua fabricação e transformação garantem o emprego e sustento de milhões de pessoas.

Nesta área, o ritmo de inovação continua muito intenso, e as novidades surgem continuamente, graças ao esforço continuado de cientistas, engenheiros, tecnólogos e empreendedores.

### ***O ciclo de vida dos materiais poliméricos***

Plásticos e borrachas também causam problemas ambientais, como todos os outros produtos da atividade humana. Por isto, devemos sempre atentar ao seu *ciclo de vida*, isto é, o conjunto das etapas que fazem a sua história, desde que a sua matéria-prima (o petróleo) é extraída da Terra, transformada e reciclada, até o seu descarte ou destruição por queima ou degradação no ambiente, transformando-se de novo em substâncias simples como o gás carbônico, água, carvão, etc.

O uso e descarte irresponsáveis de plásticos e borrachas acabaram criando problemas ambientais sérios. Estes problemas são devidos à durabilidade dos polímeros sintéticos no ambiente, e não à sua toxidez, e por isso vemos garrafas plásticas, pneus, restos de fraldas descartáveis e embalagens enfeando rios, lagoas e praias. Esta poluição feita pelos plásticos

não é um defeito dos plásticos, e sim uma manifestação de má-educação e de burrice. Má-educação, porque o culpado é sempre uma pessoa que usou o plástico e não se deu ao trabalho de descartá-lo de maneira correta. Burrice, porque o plástico ou o pneu velho sempre têm valor e utilidade; ao invés de sermos prejudicados pelo seu descarte irresponsável, todos nós deveríamos usar criatividade para reciclá-los, fazendo que deixem de ser problemas, para passarem a ser soluções para outros problemas.

Para saber mais:

Livro: Moléculas, de P.W.Atkins, traduzido por P.S.Santos e F.Galembeck, EDUSP, 2000, capítulo 3.

Na internet: <http://www.quimica.matrix.com.br/>  
<http://www.sandretto.it/museo/portoghese/>  
<http://www.brittanica.com> (em inglês)

