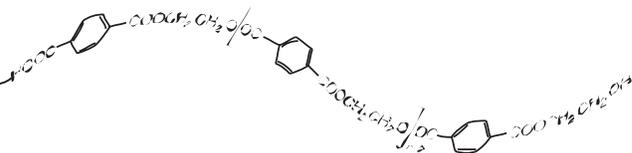




# Polímeros Sintéticos



**Emerson Wan, Eduardo Galembeck e Fernando Galembeck**

Os polímeros sintéticos são macromoléculas, produzidas pela junção de muitas moléculas pequenas semelhantes. Podem apresentar diferentes tipos de organização: em cadeias lineares ou ramificadas, e em redes. Cada modo de organização produz propriedades especiais, que permitem o uso dos polímeros em objetos de uso pessoal, embalagens, vestimentas, materiais elétricos e optoeletrônicos, casa e automóveis.

► conectividade, cadeias lineares e redes, transição vítrea, polímeros, plásticos, borrachas ◀

## 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 XX que um químico, Staudinger, formulou a hipótese macromolecular afirmando que existem moléculas muito grandes, as 'macromoléculas'. Essa hipótese foi verificada experimentalmente nos anos 20, quando Svedberg e os Bragg provaram que a hemoglobina e a celulose são formadas por moléculas gigantes. A aceitação da existência de macromoléculas permitiu a descoberta de muitas substâncias macromoleculares cujo resultado mais visível são os plásticos, borrachas, tintas e vernizes que fazem parte do nosso dia-a-dia, ou seja, os polímeros sintéticos. Além de descobertas intencionais, como a do nylon, dos poliésteres e do polipropileno isotático, houve também descobertas acidentais, como as do polietileno e do politetrafluoroetileno. Hoje, continuam sendo criadas novas e interessantes macromoléculas, para se obter novas propriedades mecânicas, ópticas e elétricas.

A importância destes materiais pode ser observada olhando ao nosso redor e vendo a quantidade de objetos feitos de plásticos que nós utilizamos, sustentando uma intensa atividade industrial, e muitos empregos. Os polímeros sintéticos mudaram a face da indústria química: superando em valor os quimioterápicos, fertilizantes e corantes, os polímeros passaram a ser a principal fonte de receita dessa indústria na segunda metade do século 20, e criaram um forte vínculo entre a química e a ciência e engenharia de materiais. Este texto mostra como se constrói a estrutura de macromoléculas e como esta determina suas propriedades mais importantes.

### Como se fazem 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 (Figura 1). 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): é um poliéster, como está representado na Figura 2. 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.

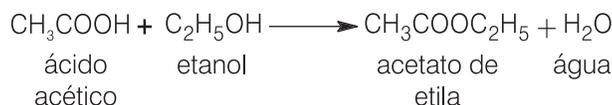


Figura 1: Reação de um ácido carboxílico com um álcool formando um éster.

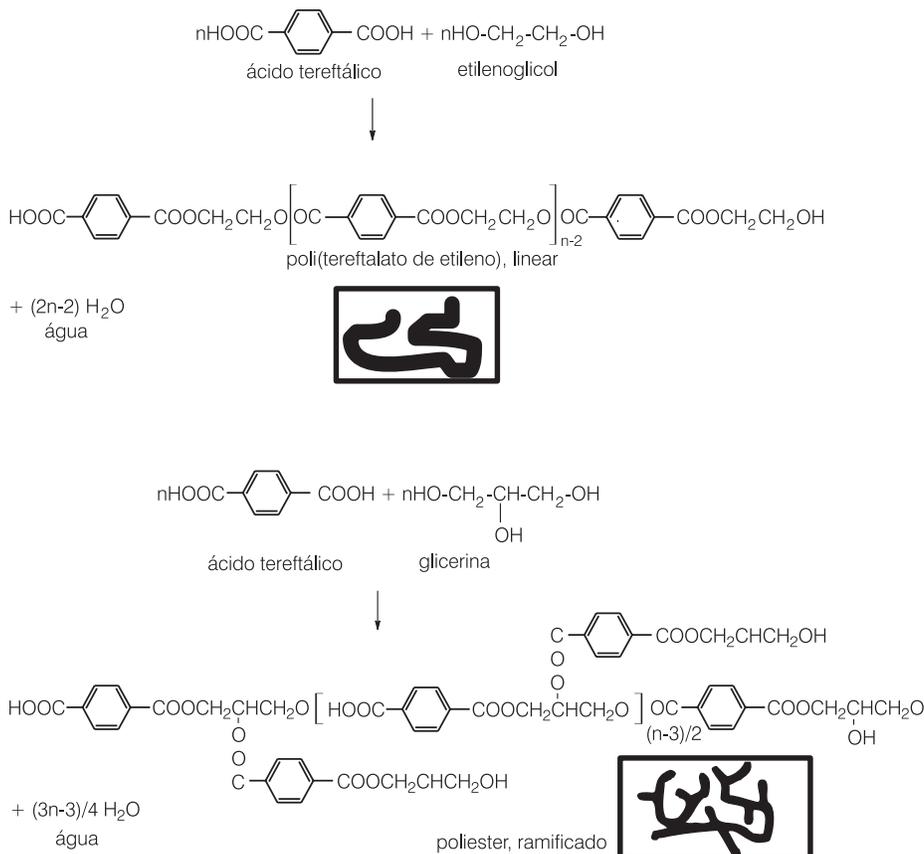


Figura 2: Reação de uma molécula com duas carboxilas com um diálcool, formando uma macromolécula pela junção de muitas partes semelhantes, um poliéster (polímero).

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, poliuretanas, policarbonatos, polisulfonas, polifenólicos, polióxidos etc. Sempre que houver a possibilidade de se juntar moléculas com conectividade dois ou maior, haverá a formação de uma macromolécula. Os químicos usam essa lógica para inventar novas macromoléculas, embora muitas tenham sido descobertas por acaso.

### Polímeros de compostos insaturados

Os polímeros fabricados em maior quantidade são o resultado da transformação de moléculas insaturadas em cadeias, lineares ou reticuladas. Estas moléculas possuem ligações duplas, e por isso podem ser transforma-

das em macromoléculas como no caso do etileno, representado na Figura 3. Sob a ação de um iniciador ou catalisador, a dupla ligação do etileno é aberta e os seus elétrons formam duas ligações simples com outras moléculas, conectando-se a elas.

Estas reações produzem cadeias lineares ou ramificadas, que podem

ainda ser 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, são transformadas em grandes moléculas, nas quais os átomos estão unidos por ligações covalentes e com uma infinidade de possibilidades de variação, seja do número de átomos ligados, seja da quantidade e comprimento das ramificações, seja ainda da quantidade de ligações covalentes entre as cadeias.

### As propriedades de polímeros lineares

Estas substâncias são formadas por filas ou cadeias de átomos. Outros átomos estão ligados lateralmente, podendo formar ramificações como em um galho de árvore. Com polímeros lineares 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 20 pedaços de 30 cm. Misture os primeiros, e tente puxar um fio: ao fazer isto, você consegue se-

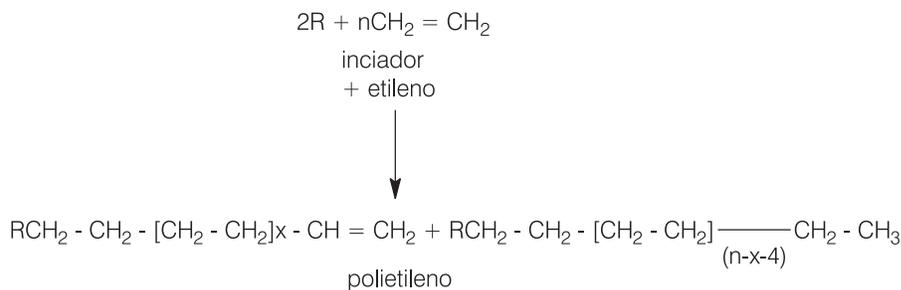


Figura 3: Sob a ação de um iniciador ou catalisador, a dupla ligação do etileno é aberta e os seus elétrons formam duas ligações simples com outras moléculas, conectando-se a elas, formando então o polietileno.

parar 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 isso um sólido polimérico tem uma grande resistência mecânica, ao contrário dos sólidos formados por moléculas pequenas. Isso 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 por muitos 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 a olho nu. Quando as macromoléculas estão formando uma rede, dizemos que elas estão reticuladas, como visto na Figura 4.

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 painéis, 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 emaranhados: se você puxar um emaranhado lentamente, vai observar que alguns (ou muitos) fios vão se alinhar, como está esquematizado na Figura 5. Entretanto, se os fios forem rígidos, como em um arame de aço emaranhado, o alinhamento será pequeno, ou inexistente. Algumas características das macromoléculas dependem muito da facilidade de se alinhar as cadeias. Quais cadeias são fáceis de alinhar? São aquelas que podem ser dobradas, desdobradas e torcidas com facilidade, como as cadeias que formam o polietileno e as siliconas. Por outro lado, as presenças de grupos laterais volumosos e de duplas ligações nas cadeias diminuem a sua flexibilidade: no poliestireno, os volumosos grupos fenilas esbarram uns nos outros, dificultando a movimentação das cadeias e isto torna o plástico rígido.

Macromoléculas são sempre rígidas em baixas temperaturas, e flexíveis em altas temperaturas. Em baixas temperaturas, 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, permitindo-lhes fazer outros movimentos além das vibrações. Assim, um sólido formado por macromoléculas rígidas é um vidro de polímero, como o acrílico usado para fazer régua, painéis e enfeites. Um sólido formado por macromoléculas flexíveis é viscoelástico, ou uma borracha: é viscoso, porque escoava 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(ace-

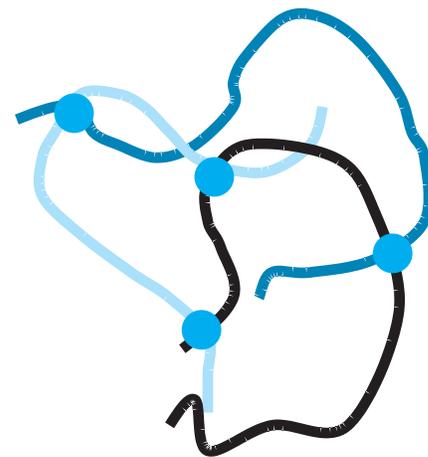


Figura 4: Cadeias poliméricas ligadas entre si formam uma rede. Por isso, nesse caso chamamos o polímero de 'reticulado'. Nessa figura, os círculos representam ligações covalentes entre as cadeias.

tato 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 então sem dificuldade.

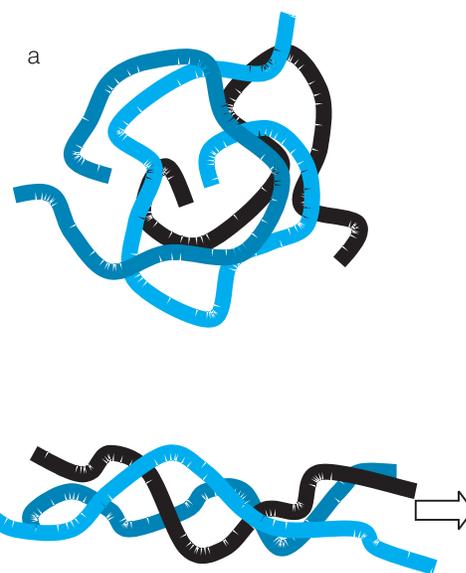


Figura 5: a. Macromoléculas lineares se entrelaçam, como fios; b. Macromoléculas entrelaçadas são alinhadas quando o polímero é estirado.

## 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 e formação a vácuo, dentre 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 rígido 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 perfis, 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 e separado 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 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

**Os polímeros sintéticos estão hoje presentes na nossa vida diária porque nos permitem resolver um grande número de problemas, já que até o dinheiro passou a ser feito de plástico**

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

Nesta área o ritmo de inovação continua muito intenso e as novidades surgem continuamente, graças ao esforço continuado de cientistas, engenheiros, tecnólogos e empreendedores. Uma grande novidade dos anos 80 foi a descoberta de polímeros condutores de eletricidade, que foi premiada em 2000 com o Prêmio Nobel de Química. O impacto desses polímeros condutores na construção de dispositivos elétricos promete ser tão grande que alguns especialistas já afirmam que o Vale do Silício, na Califórnia, poderá vir a ser chamado no futuro de Vale do PPV (poli-parafenilenovinileno, que poderá substituir o silício em muitas de suas aplicações).

### 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 crian-

do 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 enfeitando rios, lagoas e praias. Esta poluição feita pelos plásticos não é um defeito

dos plásticos em si, mas uma manifestação de má-educação de indivíduos, de burrice coletiva e de falta de responsabilidade por parte de empresas e de representantes do poder público. Má-educação, porque o culpado final 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 a criatividade para reciclá-los, fazendo que deixem de ser problemas para passarem a ser soluções para outros problemas. Finalmente, o poder público (governos) deve legislar e fiscalizar para impedir a contaminação por plásticos, e as empresas devem renunciar a lucros obtidos às custas de danos ambientais decorrentes do uso de plásticos, pois os prejuízos sociais não justificam os lucros gerados.

**Emerson Wan** é licenciado em química. **Eduardo Galembeck** é doutor em química e professor assistente de bioquímica no Instituto de Biologia da Unicamp. **Fernando Galembeck** é doutor em química e professor no Instituto de Química da Unicamp.

### Para saber mais

ATKINS, P.W. *Moléculas*. Trad. P.S. Santos e F. Galembeck. São Paulo: EDUSP, 2000, capítulo 3.

FAEZ, R.; MARTINS, P.S.; FREITAS, C.R.; KOZIMA, O.K.; RUGGERI, G. e DE PAOLI, M.-A. *Química Nova na Escola*, n. 11, p. 13-18, 2000.

### Na internet

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