

O Cotidiano é Meio Amorfo:

Transição Vítreas

Uma Abordagem para o Ensino Médio

Patterson Patricio de Souza, Glaura Goulart Silva e Luis Otávio Fagundes Amaral

Plásticos e borrachas possuem fases amorfas em grande proporção. A temperatura de transição da fase amorfa rígida (sólido) para a fase amorfa com características de líquido é a temperatura de transição vítrea (T_g , de *glass transition*). Pretende-se desenvolver uma proposta de ensino da transição vítrea contextualizada na observação de materiais poliméricos. Para tal são selecionados exemplos onde variações da T_g podem ser interpretadas em termos de propriedades atômico-moleculares acessíveis ao aluno de Ensino Médio. É proposto um experimento para medida da T_g de componentes de um CD (*compact disc*).

► transição vítrea, polímeros, ensino de química contextualizado ◀

Recebido em 21/6/04, aceito em 5/11/04

A pesar de grande parte dos materiais sólidos que nos cercam possuírem estrutura desordenada, ou seja, amorfa (Yamaki *et al.*, 2002), as transições de fase sólido-sólido ou sólido-líquido estudadas no Ensino Médio abrangem sólidos cristalinos, sendo que pouco ou quase nada é dito sobre transições que envolvam materiais amorfos.

Polímeros - plásticos e borrachas - (Wan *et al.*, 2001) e vidros (Alves *et al.*, 2001) são exemplos de materiais sólidos com estrutura desordenada. Sendo assim, ao passar da fase sólida para a fase líquida, não estão realizando uma fusão, como os materiais cristalinos, mas sim uma transição de fase chamada de *transição vítrea* (T_g). Existem também vários polímeros que possuem estrutura semi-cristalina, apresentando uma parte da sua estrutura ordenada e uma outra amorfa (Mano e Mendes, 1999).

No desenvolvimento de um trabalho no Ensino Médio tendo com fio condutor materiais amorfos, além da relevância do estudo da transição

vítrea para o entendimento das propriedades dos materiais, podem ser relacionados tópicos do conteúdo, tais como interação intermolecular e eletronegatividade, às variações de T_g . A correlação das propriedades de cada material (e suas aplicações tecnológicas) com a sua estrutura física e química pode ser assim desenvolvida, além de permitir conhecer mais sobre materiais utilizados nas atividades domésticas, comerciais ou industriais, o que pode trazer ao estudante de Ensino Médio e futuro profissional um posicionamento mais ativo nas relações sociais, econômicas e políticas.

A transição vítrea: Uma apresentação no contexto de materiais poliméricos

A transição vítrea (T_g) vem sendo descrita com abordagens variadas desde os anos 30 (Yamaki *et al.*, 2002). Ela é característica de materiais

amorfos, sendo definida como a passagem do estado vítreo para o estado elastomérico (Mano e Mendes, 1999). Em outras palavras, nessa transição o polímero passa de um estado desordenado rígido (vítreo) para um estado desordenado no qual as cadeias poliméricas possuem uma mobilidade maior. Essa mobilidade no caso de algumas classes de polímeros dá origem ao comportamento de elasticidade de borracha.

Um fato importante acerca das fases da matéria que são densas, como sólidos cristalinos, é que forças intermoleculares ou interatômicas mantêm as moléculas ou átomos unidos. É necessária uma quantidade de energia para retirar as partículas do arranjo cristalino ordenado para o arranjo desordenado no estado líquido, que possui distâncias de separação ligeiramente maiores (Atkins, 1999). Essa energia é o calor de fusão.

Enquanto a fusão é uma transição na qual a fase cristalina perde sua es-

Polímeros e vidros são materiais sólidos com estrutura desordenada que, ao passar da fase sólida para a fase líquida, não sofrem fusão, como os materiais cristalinos, mas sim uma transição de fase chamada de transição vítrea

A seção 'Conceitos científicos em destaque' tem por objetivo abordar, de maneira crítica e/ou inovadora, conceitos científicos de interesse dos professores de Química.

trutura repetitiva, a transição vítrea (T_g) pode ser entendida como um ganho de mobilidade da fase desordenada. Na transição da fase sólida cristalina para líquido, o modelo de esferas rígidas é muito útil para a representação da mudança estrutural ocorrida. O estado líquido é representado com esferas aleatoriamente distribuídas apresentando, inclusive, movimento translacional.

No caso da visualização de uma estrutura vítrea e da transição vítrea, esse modelo não apresentaria as mesmas vantagens, devido à forma irregular em que átomos ou moléculas se encontram antes e depois da transição. Para introduzir o tema transição vítrea, a abordagem mais adequada (Yamaki *et al.*, 2002; Alves *et al.*, 2001) é o gráfico de volume em função da temperatura que está representado na Figura 1.

A Figura 1 mostra também uma representação de cadeias poliméricas. Um conjunto de linhas ou de fios como de macarrão é o modelo esquemático mais utilizado para cadeias poliméricas (Wan *et al.*, 2001). Como já mencionado, os polímeros podem ser cristalinos, com as cadeias dispostas de forma organizada, ou amorfos, sendo constituídos na sua totalidade por cadeias distribuídas de ma-

neira desordenada. No esquema (Figura 1) é mostrado um polímero semicristalino, pois possui ambas as fases - cristalina e vítrea. A primeira é representada por cadeias paralelas e está associada à fusão (T_f) no gráfico de volume em função da temperatura. Já a fase vítrea é representada por cadeias sem organização, enoveladas, associadas à transição vítrea (T_g).

A transição vítrea se reflete macroscopicamente através de mudanças em vários tipos de propriedades, como por exemplo capacidade calorífica, coeficiente de expansividade térmica, resposta a forças de compressão ou extensão etc. O escoamento (como água líquida escoar) do polímero após a T_g não é um evento frequentemente observado nos materiais comerciais. A presença de pontos de ligação covalente entre as cadeias (como no caso da vulcanização de borrachas) ou de fortes interações intermoleculares impedem esse grau de escoamento mesmo após a T_g .

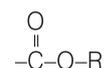
No gráfico da Figura 1 vemos para a T_g uma mudança suave do volume com a temperatura, o que se distingue do comportamento da fusão, pois na fusão uma descontinuidade é observada na evolução do volume com a temperatura.

A transição vítrea e as interações intermoleculares

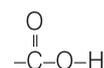
É relativamente complexo o estudo das interações atômico-moleculares em materiais poliméricos no Ensino Médio. Mas se houver um

esforço em escolher exemplos nos quais a influência de determinado parâmetro é mais importante, é possível produzir discussões interessantes. Por exemplo, podemos ver como é a evolução da transição vítrea com a adição de grupos mais eletronegativos a uma família de poliácridatos (Figura 2).

Poliácridatos são polímeros de estrutura totalmente amorfa contendo em cada unidade repetitiva a função:



É observada uma grande diferença nos valores de T_g quando comparamos o composto com o substituinte -H, ou seja,



e os outros exemplos da Figura 2 com $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$.

A T_g de 228 °C cai para valores abaixo de 100 °C, devido fundamentalmente a diferenças de interações intermoleculares entre as cadeias. O primeiro composto possui o grupo -OH em cada uma de suas unidades repetitivas, realizando interações de hidrogênio entre suas cadeias poliméricas. Por essa interação ser forte, o material é mais coeso com menor mobilidade das cadeias, sendo mais alta a temperatura de transição vítrea.

Por outro lado, ao comparar os acrílicos com os substituintes X de ordem de eletronegatividade crescente ($\text{X} = \text{CH}_3$, Br e Cl), podemos perceber que quanto mais alta a eletronegati-

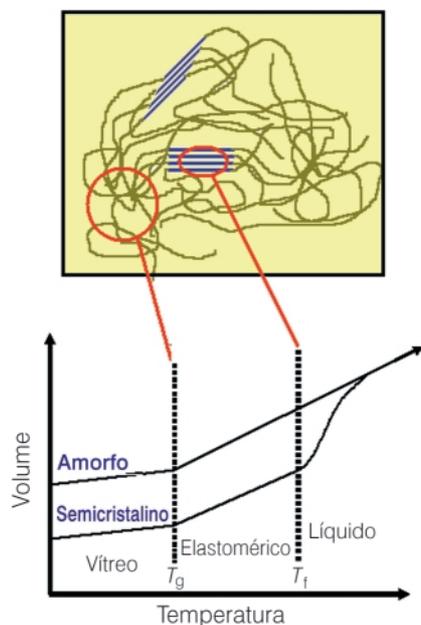


Figura 1: Volume em função da temperatura para um material amorfo e para um material semi-cristalino.

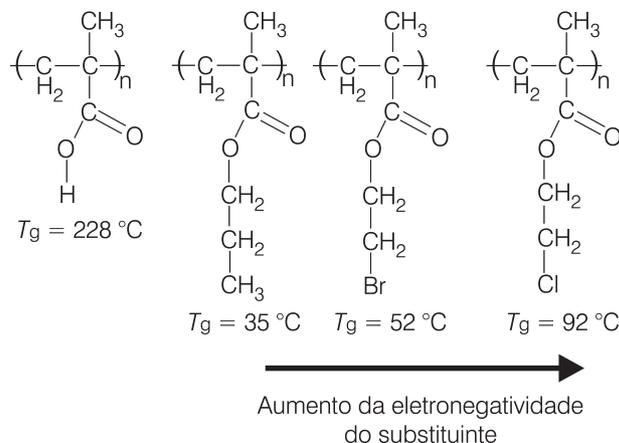


Figura 2: Fórmula estrutural da unidade repetitiva de alguns poliácridatos e o valor da temperatura de suas respectivas transições vítreas (Brandrup e Immergut, 1989).

vidade de X, mais forte é a interação entre as cadeias. Quando $X = \text{CH}_3$, as interações entre as cadeias poliméricas são de van der Waals (ou London), que por envolverem estruturas sem dipolos elétricos são mais fracas e resultam em uma T_g menor. Já as cadeias que possuem $X = \text{Br}$ e Cl têm a contribuição de interações intermoleculares chamadas dipolo permanente-dipolo permanente. A diferença de T_g entre as duas cadeias poliméricas é consequência da diferença de eletronegatividade de Br e Cl.

Pode-se observar o efeito do substituinte melhor representado em um gráfico de temperatura de transição vítrea em função da eletronegatividade do substituinte (Figura 3).

A diferença de eletronegatividade entre o grupo X e o carbono ligado a ele causará um deslocamento da nuvem eletrônica que resultará na existência de momento de dipolo permanente. Quanto maior a diferença de eletronegatividade, maior o momento dipolo e mais forte a interação dipolo permanente-dipolo permanente entre as cadeias poliméricas, aumentando a T_g do material.

A T_g e o tamanho do substituinte à cadeia polimérica

Mais uma vez pode-se lançar mão da família dos poliácridatos como um exemplo que nos permite discutir aspectos fundamentais. Considere as estruturas das unidades repetitivas

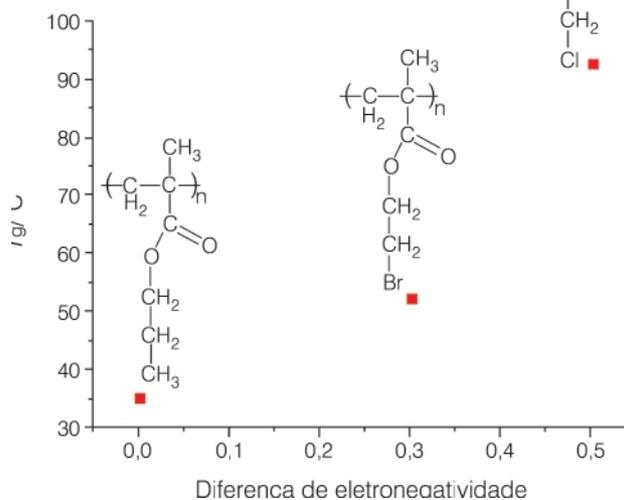


Figura 3: Temperatura de transição vítrea (T_g) em função da diferença de eletronegatividade do substituinte R' e carbono.

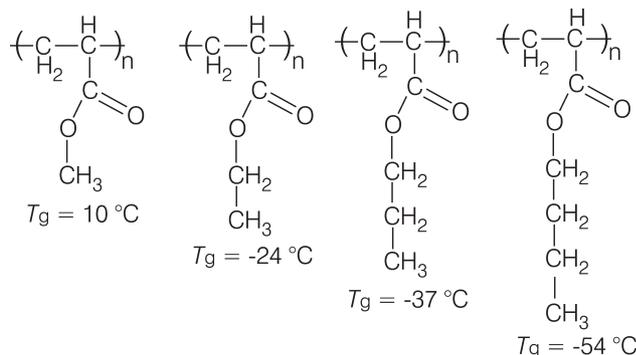


Figura 4: Fórmulas estruturais de diferentes poliácridatos com ramificações de vários tamanhos e seus valores de T_g (Brandrup e Immergut, 1989).

dos poliácridatos mostrados na Figura 4.

Como pode-se perceber, houve um decréscimo no valor da transição vítrea à medida que o tamanho da ramificação aumenta. Esse decaimento ilustra bem como o fator espacial impede que as cadeias carbônicas se aproximem e interajam mais efetivamente. À medida que a interação entre as cadeias vai diminuindo, os segmentos do polímero ficam mais livres para movimentarem-se e, portanto, a transição vítrea ocorre em uma temperatura menor, já que as interações de van der Waals são prejudicadas com o afastamento de uma cadeia da outra. Interações de van der

Waals são comumente conhecidas como interações “fracas”, mas quando se trata de um conjunto muito grande de interações, envolvendo cadeias com massa molar da ordem de 10^5 ou 10^6 g mol^{-1} (como no caso de polietilenos e polipropilenos), então esse tipo de interação é central para a interpretação das propriedades macroscópicas.

Proposta de atividade experimental: Transições vítreas em materiais poliméricos

Para esta prática propõem-se materiais que possuam a T_g próxima à temperatura ambiente, de modo que em experimentos com um aquecimento moderado possa ser observado o ganho de fluidez do material ao passar pela T_g . Deste modo, foram selecionados os materiais que constituem um “compact disc” (CD), um produto comercial de fácil acesso.

A capa transparente de um CD é de poliestireno (PS), material amorfo que possui a transição vítrea em torno de 100 °C (Bandrup e Immergut, 1989; sítio *Macrogalleria*, 2004). Outro material interessante é aquele que é o constituinte principal do próprio CD, o policarbonato; sendo igualmente um plástico amorfo, sua transição vítrea situa-se em torno de 150 °C (Bandrup e Immergut, 1989; sítio *Macrogalleria*, 2004). Esses plásticos amorfos possuem aspecto vítreo - quebradiço até a região de sua transição vítrea. Quando ultrapassam a transição vítrea começam a apresentar deformação sob compressão e, a temperaturas mais elevadas, poderão escoar, mas serão ainda materiais

altamente viscosos.

As amostras de capa de CD e CD são completamente amorfas em qualquer estágio da vida destes, como pode ser comprovado por diversas técnicas de análise físico-química (difração de raios X, calorimetria diferencial de varredura etc.) e não é necessário usar CDs novos, pois a idade do CD não prejudica o experimento de observação da transição vítrea para o poliestireno e o policarbonato.

Atividade experimental - Observação da transição vítrea para polímeros constituintes de um CD

Objetivo

- Discutir aspectos estruturais do poliestireno e do policarbonato oriundos de um "compact disc" (CD).
- Discutir a transição de fase sólido-líquido para materiais amorfos.

Procedimento

- Coloque aproximadamente 300 mL de óleo vegetal em um béquer grande e introduza um tubo de ensaio contendo pedaços quebrados da capa de CD dentro do óleo (quebre pedaços bem pequenos para permitir um bom contato com as paredes do tubo de ensaio e coloque apenas uma quantidade suficiente para cobrir o fundo do tubo de ensaio).
- Aqueça o óleo, com bico de Bunsen, de modo que a temperatura aumente lentamente.
- Leia e anote a temperatura do óleo quando a amostra começa a amolecer, utilizando um termômetro que permita medir até 180 °C pelo menos.
- Com uma espátula ou bastão de vidro, verifique o amolecimento da amostra comprimindo-a de encontro ao fundo do tubo de ensaio.
- Retire o tubo de ensaio com a capa de CD - poliestireno.
- Mergulhe no óleo o tubo com pedaços pequenos do material do CD.
- Anote a temperatura em que a amostra começa a amolecer. O teste de amolecimento é feito utilizando um bastão de vidro e comprimindo os pedaços de plástico.

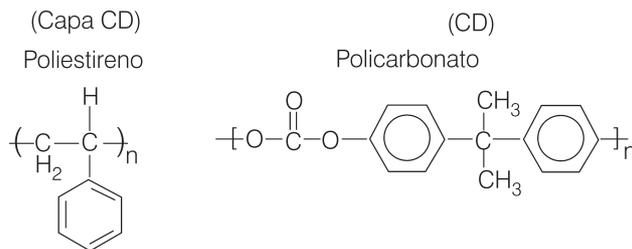


Figura 5: Fórmulas estruturais dos constituintes poliméricos principais de capa de CD e CD.

Análise do experimento

O amolecimento após a T_g é observado porque os pedaços se agregam, colam no fundo do tubo de vidro e ficam mais macios. Essa variação de características entre vítreo/quebradiço para macio/deformável é que deve ser considerada como evidência da transição de fase. O escoamento do polímero líquido que possui massa molar elevada somente será possível sob pressão, especialmente considerando as limitações deste experimento. A temperatura de observação dessa mudança de comportamento dos plásticos é aproximadamente 10 a 20 °C superior à transição vítrea tabelada para os materiais.

Questões do experimento para discussão em grupo

1. Levando em consideração a fórmula estrutural da unidade repetitiva de cada polímero (Figura 5), discutam a diferença na temperatura de transição vítrea observada para cada material.

2. A partir apenas do experimento realizado, vocês saberiam afirmar que não se trata de uma fusão, mas sim de transição vítrea? Discutam como poderia ser obtido, em uma experiência parecida com a realizada (provavelmente mais sofisticada), a distinção entre uma fusão e uma transição vítrea.

Comentários sobre as questões para discussão do experimento

1. Os dois polímeros apresentam anéis aromáticos em sua estrutura; entretanto, no caso do poliestireno, o anel está como ramificação e no policarbonato o anel aromático está na cadeia da unidade repetitiva, deixando o material mais rígido. É importante considerar que no policarbonato

existem os grupos muito eletronegativos do tipo OCOO em sua unidade monomérica e é de se esperar que estes induzam dipolos permanentes e possibilitem ligação de hidrogênio. Esses efeitos implicam em maior temperatura de transição vítrea. Além desses efeitos, o substituinte aromático no poliestireno dificulta o empacotamento das cadeias, diminuindo as interações de van der Waals. Como as interações entre as cadeias são mais fracas, a mobilidade das mesmas é atingida mais facilmente e a T_g fica menor. É importante discutir o fato de que os polímeros são cadeias longas. Para o PS, por exemplo, um segmento da cadeia apresenta o arranjo apresentado na Figura 6 (se for atático - vide Mano e Mendes, 1999 ou Bandrupt e Immergut, 1989), com um grande número de substituintes fenila distribuídos espacialmente.

2. Para distinguir entre uma transição vítrea e uma fusão deve-se tentar realizar um experimento onde seja

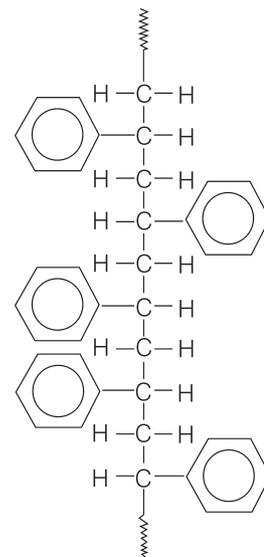


Figura 6: Fórmula estrutural do poliestireno atático.

construído um gráfico como o da Figura 1. Medir o volume da amostra à medida que a temperatura aumenta lentamente pode não ser fácil, mas existem equipamentos específicos para isto.

Considerações finais

O diagrama de volume em função da temperatura onde são comparados os comportamentos de um sólido semicristalino e de um sólido amorfo passando a líquido sob aquecimento é, a nosso ver, a chave que permite correlações entre o conhecimento já

estabelecido na formação do aluno e as novas idéias aqui apresentadas.

A complexidade do tema “transições de fase de estruturas desordenadas” foi contornada através de duas estratégias:

- a escolha criteriosa de polímeros completamente amorfos (na maior parte dos casos) com variações sistemáticas na unidade repetitiva para a exemplificação de cada tópico da discussão, e
- a priorização da abordagem de aspectos fenomenológicos da questão. Essa opção nos parece adequa-

da para uma primeira aproximação do tema transição vítrea, tendo em vista que os tratamentos matemáticos para o problema exigem o trânsito entre modelos termodinâmicos e cinéticos (Yamaki *et al.*, 2002).

Patterson Patrício de Souza (patterson@ufmg.br), bacharel em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), é mestrando em Química na UFMG. **Glaura Goulart Silva** (glaura@qui.ufmg.br), bacharel e mestre em Química pela UFMG, doutora em Eletroquímica pelo Instituto Nacional Politécnico de Grenoble - França, é docente do Departamento de Química da UFMG (DQ-UFMG). **Luís Otávio Fagundes Amaral** (amaral@qui.ufmg.br), bacharel e especialista em Química pela UFMG, é docente do DQ-UFMG.

Referências bibliográficas

YAMAKI, S.B.; PEDROSO, A.G. e ATVARS, T.D.Z. O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em Química (Físico-Química). *Química Nova*, v. 25, p. 330-334, 2002 (disponível no endereço: <http://quimicanova.s bq.org.br/qnol/2002/vol25n2/22.pdf>).

WAN, E.; GALEMBECK, E. e GALEMBECK F. Polímeros sintéticos. Em: De Paoli, M.A. e Maldaner, O.A. (Eds.) *Ca-*

dernos Temáticos de Química Nova na Escola (Novos Materiais), n. 2, p. 5-8, 2001 (disponível no endereço: http://sbqensino.foco.fae.ufmg.br/caderno_novos_materiais).

ALVES, O.L.; GIMENEZ, I.F. e MAZALI, I.O. Vidros. Em: De Paoli, M.A. e Maldaner, O.A. (Eds.) *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola (Novos Materiais)*, n. 2, p. 13-24, 2001 (disponível no endereço: http://sbqensino.foco.fae.ufmg.br/caderno_novos_materiais).

MANO, E.B. e MENDES, L.C. *Introdução a polímeros*. 2ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1999.

ATKINS, P.W. *Físico-Química*. 6ª ed. Trad. H. Macedo. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1999.

BRANDRUP, J. e IMMERGUT, E.H. *Handbook of polymers*. 3ª ed. Nova Iorque: John Wiley, 1989.

Sítio *Macrogalleria*: <http://www.psrc.usm.edu/macrog/index.htm> (consulta em 9/11/04).

Abstract: *The Everyday is Somewhat Amorphous: Vitreous Transition - An Approach for High School* - Plastics and rubbers have amorphous phases in great proportion. The transition temperature from the rigid (solid) amorphous phase to the liquid-like amorphous phase is the vitreous transition temperature (T_g). The goal is to develop a proposal for the teaching of the vitreous transition contextualized in the observation of polymeric materials. For such examples are chosen where the T_g variations can be interpreted in terms of atomic-molecular properties accessible to the high-school student. An experiment for the measurement of the T_g of the components of a CD (compact disc) is proposed.

Keywords: vitreous transition, polymers, contextualized chemistry teaching

Nota

Relato sobre o XII ENEQ

O XII Encontro Nacional de Ensino de Química (XII ENEQ) foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás nos dias 27 a 30 de julho de 2004, tendo contado com a participação de 1.324 pessoas (representantes de 22 estados brasileiros), entre professores de todos os níveis e alunos de graduação e pós-graduação.

O tema geral do encontro foi: “As novas políticas educacionais e seus impactos no Ensino de Química”. Foram realizados 35 mini-cursos, uma conferência inaugural proferida pelo professor Dr. Luiz Carlos de Freitas (Unicamp), 12 palestras, 6 mesas redondas, 6 sessões coordenadas de discussão de trabalhos científicos, 3 sessões de painéis com a apresentação de 350 trabalhos, 8 atividades científico-culturais além de lançamento de livros.

Setenta convidados, representantes da comunidade de educadores de todo o Brasil, da Sociedade Brasileira de Química, do Ministério da Educação, das Secretarias Estaduais de Educação e de Ciência e Tecnologia do Estado de Goiás, contribuíram de forma decisiva para o êxito do evento.

Simultaneamente ao XII ENEQ, ocorreram o XIII Encontro Centro-Oeste de Debates sobre o Ensino de Química (XIII ECODEQ), o III Encontro Centro-Oeste de Química e a V Semana do Químico (UFG/UEG/UnB/CEFET-GO).

Uma intensa atividade de divulgação da *Revista Química Nova na Escola* foi realizada, o que resultou em 308 novas assinaturas somente no período do evento.

Foi realizada uma reunião entre representantes da Divisão de Ensino de Química da SBQ presentes no evento com a profa. Lúcia Lodi, Diretora de

Ensino Médio do MEC. Nessa reunião foram discutidas questões relativas ao ensino de Química no nível médio, bem como a importância da participação da Divisão de Ensino de Química da SBQ em instâncias de discussão do ensino de Química. Na reunião a profa. Lodi solicitou a elaboração, pela Divisão de Ensino de Química, de um documento avaliativo dos PCNEM – Parâmetros Curriculares Nacionais para o Ensino Médio. O referido documento já foi elaborado e pode ser consultado na página do MEC: (<http://www.mec.gov.br/seb/pdf/09Quimica.pdf>).

O XII ENEQ contou com o apoio da Divisão de Ensino de Química da SBQ, da CAPES, da Vitae, do CNPq, do Conselho Regional de Química e da Associação Brasileira de Química (ABQ).

Agustina Rosa Echeverría - UFG
Coordenadora Geral do XII ENEQ