

# Polímeros e Materiais Poliméricos

---

MANUAL PARA O PROFESSOR

# Índice

---

|  |    |
|--|----|
| 1. Enquadramento histórico .....                                     | 2  |
| 2. Importância dos plásticos para a sociedade actual.....            | 3  |
| 3. Classificação dos polímeros.....                                  | 4  |
| 4. Noções de ciência dos polímeros .....                             | 6  |
| 4.1. Polímeros e monómeros .....                                     | 6  |
| 4.2. Combinação de monómeros - Homopolímeros e copolímeros.....      | 9  |
| 4.3. Massa molecular relativa de polímeros .....                     | 11 |
| 4.4. Estrutura dos polímeros – polímeros amorfos e cristalinos ..... | 12 |
| 4.5. Reacções de polimerização .....                                 | 14 |
| 5. Propriedades dos polímeros .....                                  | 20 |
| 6. Tipos de plásticos .....  | 22 |
| 6.1. Termoplásticos .....  | 22 |
| 6.2. Termoendurecíveis .....   | 29 |
| 7. Degradabilidade .....   | 30 |
| 8. Reciclagem .....  | 31 |
| BIBLIOGRAFIA .....   | 33 |

## 1. Enquadramento histórico

Desde a Antiguidade que se conhecem aplicações de polímeros naturais, no entanto, a ciência e indústria dos polímeros teve origem no início do século XIX, quando Hancock, em Inglaterra, descobriu o efeito da “mastigação” da borracha natural, tendo sido em 1843 patenteada a vulcanização da borracha por meio de enxofre. Em 1839, Goodyear, na América do Norte, tinha apresentado independentemente uma patente semelhante e, mais tarde, em 1851, viria a descobrir a ebonite, iniciando assim o desenvolvimento dos plásticos termoendurecíveis.

A primeira experiência comercial bem sucedida na área dos polímeros deve-se a J. W. Hyatt que, em 1870, nos E.U.A., usando cânfora como plastificador do nitrato de celulose produziu a celulóide. Esta invenção surgiu na sequência dos seus trabalhos para conseguir sintetizar um substituto para o marfim para o fabrico de bolas de bilhar. Assim, a celulóide tornou-se rapidamente um sucesso comercial e controlou o mercado durante cerca de 30 anos, embora, devido à sua elevada inflamabilidade, logo se procurassem materiais alternativos mais estáveis.

Os plásticos baseados em acetato de celulose e caseína foram desenvolvidos em princípios do século XX e, entre 1907 e 1910, comercializou-se a “bakelite”, um polímero que ainda hoje é muito usado em caixas e ligações eléctricas. Em 1917, a falta de matérias-primas fez com que os químicos alemães desenvolvessem uma borracha sintética a partir do dimetilbutadieno. O produto, cujas propriedades eram incomparavelmente inferiores às da borracha natural, serviu, no entanto, como ponto de partida para a importantíssima indústria da borracha artificial sintética.

Até ao início da década de 20, não era possível um verdadeiro desenvolvimento neste domínio dada a ausência de conhecimentos fundamentais sobre a estrutura dos materiais poliméricos. Quando, em 1953, Staudinger recebeu o prémio Nobel da Química pelo seu trabalho monumental no estabelecimento da ciência de polímeros, já esta ciência e a indústria dos polímeros estavam firmemente implantadas. De facto, desde 1930, nomes como Mark, Carothers, Flory, Meyer e muitos outros tinham contribuído fortemente para o desenvolvimento destes materiais.

Em 1933, três investigadores da ICI, Gibson, Fawcett e Swallow descobriram o polietileno. Em 1934, W. H. Carothers, trabalhando para a Dupont descobriu o nylon e, subsequentemente, desenvolveu um trabalho pioneiro sobre a teoria das reacções de polimerização por

condensação. Nessa década, Hill e Crawford, da ICI, sintetizaram o poli(metacrilato de metilo) (perspex e vidro acrílico). Nessa mesma altura começou a produzir-se comercialmente o poliestireno e o poli(cloreto de vinilo) (PVC). Em 1939 a ICI produzia industrialmente o polietileno de alta pressão. Depois da 2ª Guerra Mundial, acelerou-se quer a investigação científica quer o desenvolvimento industrial. A maioria dos polímeros poliolefinicos modernos são o resultado directo do trabalho de Natta (e Ziegler) que desenvolveu catalisadores organometálicos de polimerização que permitiram obter, na década de 50, o polietileno de alta densidade e o polipropileno isotático. Juntamente com os poliuretanos (1937), os epóxidos (1939), o poli(tetrafluoroetileno) (1941), os silicones (1942), as resinas de poliéster insaturadas (1946), o policarbonato (1956) e as poliamidas (descobertas em 1964), estes polímeros são a base de mais de 90 % dos plásticos utilizados actualmente.

## ***2. Importância dos plásticos para a sociedade actual***

Com o desenvolvimento da indústria dos polímeros, muitos produtos que antigamente eram produzidos com materiais como o vidro, cerâmica, aço, etc. hoje são substituídos por diversos tipos de plásticos que, devido à sua versatilidade, menor peso, maior facilidade de manuseamento, menor custo de produção, entre outros aspectos, cumprem de forma mais eficaz os requisitos pretendidos para os produtos.

A utilização dos plásticos, quer em novas aplicações, quer como substituto dos materiais tradicionais (metais, madeira, vidro), tem experimentado um significativo aumento nos últimos anos. As actuais sociedades desenvolvidas já não são capazes de subsistir sem a utilização dos plásticos, sendo inúmeras as situações em que se evidencia a utilização deste material. Actualmente, existem mais de mil tipos de plásticos diferentes que se utilizam para os mais variados fins, como para a produção de fibras e novos materiais para a indústria têxtil, para a construção de materiais de construção civil com melhores desempenhos e menores custos que os materiais tradicionais, para a indústria dos transportes, da qual se destaca a indústria automóvel, na indústria farmacêutica, para a produção de embalagens, electrodomésticos, etc.



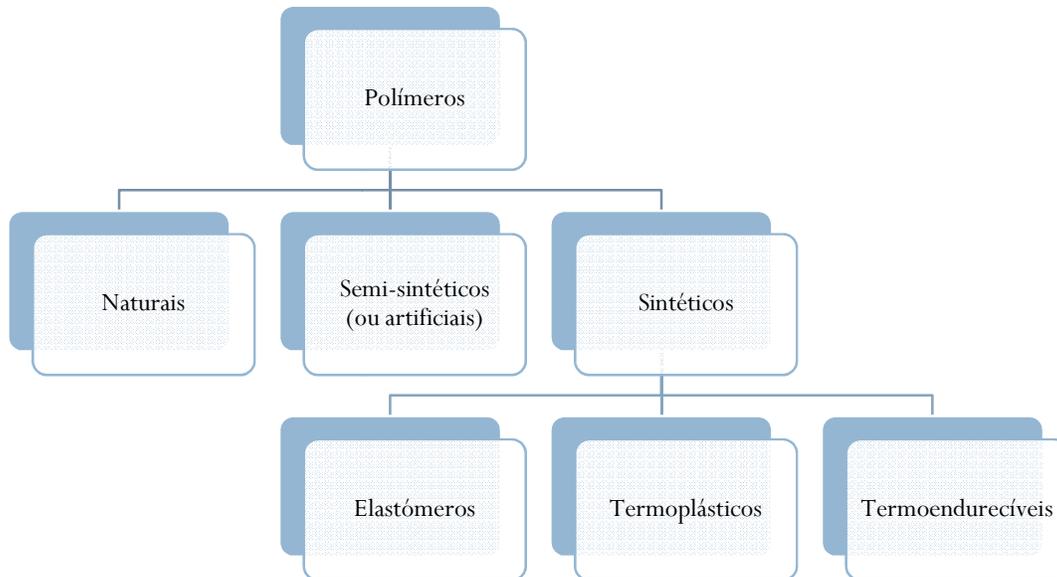


Diagrama 3.1. Classificação dos polímeros

Tal como os materiais que se obtêm directamente da Natureza são designados por materiais naturais, os polímeros que podem ser extraídos directamente da Natureza também são designados por polímeros naturais. São exemplo de polímeros naturais o látex extraído da árvore *hévea brasiliensis* (seringueira), a celulose extraída da madeira e do algodão.

Muitos polímeros como a caseína, o etanoato de celulose e o nitrato de celulose são semi-sintéticos ou artificiais, pois, como acontece com os restantes materiais artificiais, são obtidos através de manufactura de substâncias naturais. Os polímeros semi-sintéticos são obtidos por reacções químicas a partir de polímeros naturais.

Os polímeros sintéticos são produzidos por acção do Homem através de processos de transformação, como reacções químicas.

Os polímeros podem ser divididos em elastómeros, termoplásticos e termoendurecíveis.

Os elastómeros, que podem ter origem natural ou sintética, possuem um elevado grau de elasticidade, isto é, quando submetidos a uma tensão, mesmo que pequena, deformam-se significativamente. Esta deformação é reversível, voltando o material às suas dimensões originais quando removida a tensão. Os elastómeros possuem uma estrutura macromolecular composta por longas cadeias, enroladas e torcidas entre si, o que lhes confere uma grande flexibilidade. A coesão molecular é garantida por reticulações, cujo número condiciona a rigidez do material.

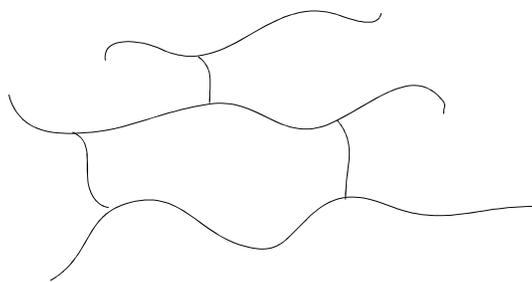


Fig.3.4. Representação da estrutura macromolecular de um elastômero

Os restantes polímeros sintéticos podem classificar-se em termoplásticos ou termoendurecíveis, consoante a sua capacidade de serem fundidos e solidificados repetidamente com ou sem perda significativa das suas propriedades fundamentais. Os termoplásticos suportam vários ciclos térmicos (fusão e subsequente solidificação) sem perda significativa das suas propriedades. São constituídos por macromoléculas lineares ou ligeiramente ramificadas e a coesão intermolecular é garantida por ligações químicas fracas. Os termoendurecíveis assumem a sua forma definitiva quando processados, ou seja, quando sujeitos a um único ciclo térmico, não podendo voltar a ser submetidos a um aquecimento sem deterioração das suas propriedades. São formados por estruturas poliméricas muito ramificadas e a coesão intermolecular é garantida por ligações químicas fortes – as reticulações.

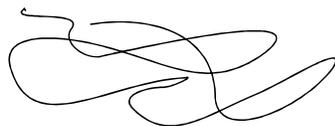


Fig.3.5. Representação da estrutura macromolecular de um termoplástico

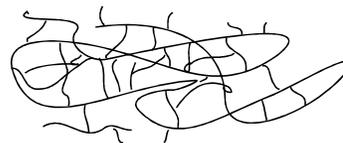


Fig.3.6. Representação da estrutura macromolecular de um termoendurecível

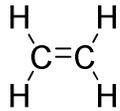
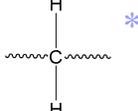
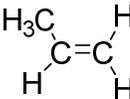
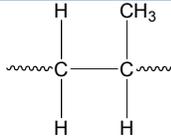
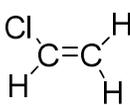
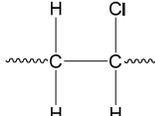
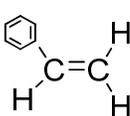
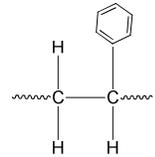
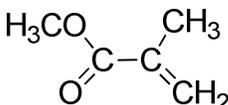
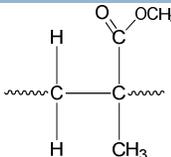
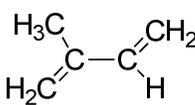
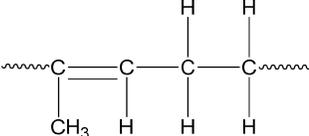
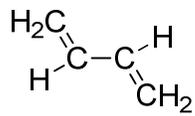
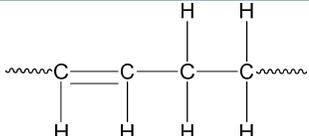
## 4. Noções de ciência dos polímeros

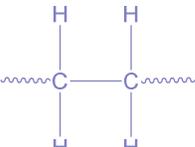
### 4.1. Polímeros e monómeros

Como já foi referido, os polímeros são constituídos por macromoléculas constituídas por um conjunto de átomos que se repete várias vezes. A este conjunto de átomos que se repete sistematicamente para formar a macromolécula do polímero atribui-se a designação de unidade repetitiva. Por sua vez, os polímeros obtêm-se a partir de reacções químicas entre espécies que se designam por monómeros.

A tabela 4.1. apresenta alguns exemplos de polímeros comuns, assim como a respectiva unidade repetitiva e o monómero que lhe dá origem.

Tabela 4.1. Alguns exemplos de polímeros e de monómeros de que são derivados

| Polímero                               | Monómero  | Unidade repetitiva   |
|--|---|--|
| Polietileno                            |    |   |
| Polipropileno                          |    |    |
| Poli(cloreto de vinilo)                |    |    |
| Poliestireno                           |   |   |
| Poli(metacrilato de metilo)            |  |  |
| Polisopreno<br>(borracha natural)      |  |  |
| Polibutadieno<br>(borracha artificial) |  |  |

\* A unidade estrutural  é utilizada com maior frequência.

De acordo com a IUPAC, é aceitável devido à sua ampla utilização no passado e constitui uma forma de manter uma certa similaridade com as fórmulas da unidade repetitiva de homopolímeros derivados do eteno.

Tal como todas as substâncias orgânicas, os polímeros possuem um nome que se relaciona directamente com a sua fórmula química. De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os polímeros são designados pelo prefixo “poli” seguido do nome da unidade repetitiva colocado entre parêntesis. Se se considerar que o nome da unidade repetitiva é “ABC”, o nome do polímero correspondente será poli(ABC).

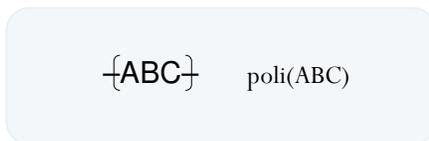


Fig.4.1. Nome do polímero e correspondente unidade repetitiva

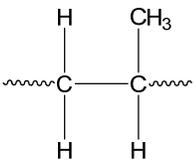
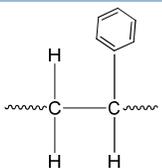
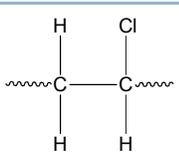
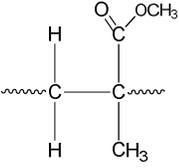
Como muitos polímeros foram desenvolvidos antes da sistematização da nomenclatura das substâncias químicas, possuem nomes comuns que se utilizam frequentemente. Por exemplo, o polímero normalmente designado por “polipropileno”, de acordo com a nomenclatura recomendada pela IUPAC, dever-se-á designar por “poli(1-metiletileno)”. No entanto, a IUPAC reconhece que um grande número de polímeros possui nomes comuns que se encontram fortemente enraizados na linguagem e não pretende que sejam imediatamente abolidos. No entanto, recomenda que a comunidade científica recorra à classificação dos polímeros de acordo com a nomenclatura sistemática. De forma a uniformizar e simplificar a designação de polímeros e materiais poliméricos é frequente abreviar o nome do material recorrendo a siglas.

Os polímeros sintéticos são muitas vezes designados por um nome comercial atribuído pela empresa que o sintetiza. Por exemplo, o poli(tetrafluoroetileno) é muito conhecido por um dos seus nomes comerciais – Teflon.

Na tabela 4.2. apresenta-se para diversos polímeros a sua estrutura, nome comum e nome sistemático.

Tabela 4.2. Estrutura nomes e sigla de alguns polímeros comuns

| Sigla (IUPAC) | Nome comum  | Estrutura   | Nome sistemático (IUPAC) |
|---------------|-------------|---|--------------------------|
| PE            | polietileno | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \sim\text{C}\sim \\   \\ \text{H} \end{array}$ | poli(metileno)           |

| Sigla (IUPAC) | Nome comum                  |  | Estrutura  | Nome sistemático (IUPAC)                |
|---------------|-----------------------------|--|--|---|
|               |                             |  |  |   |
| PP            | polipropileno               |  |   | poli(1-metiletileno)                    |
| PS            | poliestireno                |  |   | poli(1-feniletileno)                    |
| PVC           | poli(cloreto de vinilo)     |  |   | poli(1-cloroetileno)                    |
| PMMA          | Poli(metacrilato de metilo) |  |  | poli(1-(metoxicarbonil)-1-metiletileno) |

#### 4.2. Combinação de monómeros - Homopolímeros e copolímeros

Quando os polímeros são obtidos por reacção entre monómeros da mesma natureza designam-se por homopolímeros. Se se representar o monómero pela letra A, o homopolímero originado poderá ser representado por:



Fig.4.2. Representação de um homopolímero

O polietileno, o polipropileno e o poli(cloreto de vinilo) são alguns exemplos de homopolímeros.

Contudo, se as cadeias forem constituídas por mais do que um tipo de unidades repetitivas, a macromolécula resultante é designada por copolímero. Podem existir quatro tipos



e alternados apresentam características que são um compromisso entre as propriedades de ambas as unidades repetitivas. É de notar, também, que existem copolímeros constituídos a partir de mais do que dois monómeros, como o copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).

### 4.3. Massa molecular relativa de polímeros

A massa molecular relativa de qualquer substância obtém-se a partir da soma das massas atómicas relativas dos diversos átomos que a constituem, sendo a massa atómica relativa de um elemento expressa numa escala em que a massa do  $^{12}\text{C}$  é de 12 unidades.

No caso partículas dos polímeros, a massa molecular relativa é função do número de unidades repetitivas que os constituem. A este número de unidades repetitivas que formam um polímero, atribui-se a designação de grau de polimerização. Assim, a massa molecular relativa de um polímero dependerá do seu grau de polimerização e da massa molecular relativa da unidade repetitiva.

Por exemplo, um polipropileno com um grau de polimerização de 2000 terá uma massa molecular relativa de 84000.

Dado que a massa molecular relativa da unidade repetitiva que constitui o polipropileno é de 42 e sendo que o grau de polimerização é igual a 2 000, a massa molecular do polímero será, então, igual a 84 000 ( $42 \times 2\,000$ ).

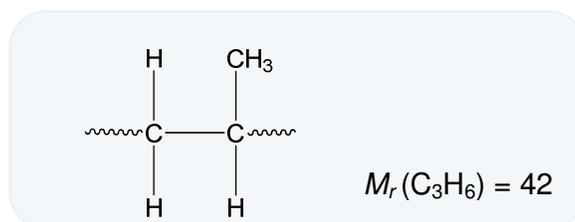


Fig.4.7. Estrutura da unidade repetitiva do polipropileno

No entanto, em ciência de polímeros, um cálculo deste tipo não apresenta grande significado, pois uma das características mais importantes de um material polimérico sintético é a impossibilidade de se lhe atribuir um número definido de unidades repetitivas que o constituem e conseqüentemente, uma massa molecular relativa exacta. Isto deve-se ao facto das reacções de polimerização (reacções que conduzem à formação de um polímero) darem

origem a cadeias formadas aleatoriamente e, assim, o produto final da reacção ser uma mistura de cadeias de comprimento diferente. Porém, em muitos casos, a distribuição dos comprimentos das cadeias pode ser determinada estatisticamente e, assim, o polímero pode caracterizar-se pela distribuição das massas moleculares relativas das moléculas que o constituem (e as massas moleculares médias que lhe estão associadas).

A distribuição típica das massas moleculares relativas das macromoléculas que constituem um polímero é a apresentada na figura 4.8.



Fig.4.8. Distribuição típica de massas moleculares relativas de um polímero sintético (nº de moléculas em função das massas moleculares relativas correspondentes)

#### 4.4. Estrutura dos polímeros – polímeros amorfos e cristalinos

Para se compreender a estrutura dos polímeros é necessário visualizar-se as suas dimensões e a forma das macromoléculas que o constituem e o modo como estas se orientam umas em relação às outras.

Para se obter uma ideia do tamanho de uma macromolécula de um polímero, considere-se a estrutura mais simples possível, a do polietileno:

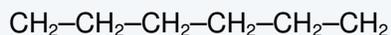


Fig.4.9. Estrutura molecular da cadeia polimérica do polietileno

Dado que o valor médio típico da massa molecular relativa deste polímero é de 350 000 e a massa molecular relativa associada à unidade repetitiva (um átomo de carbono e dois átomos de hidrogénio) é 14, então poder-se-á concluir que existem cerca de 25 000 unidades repetitivas na cadeia, ou seja, 25 000 átomos de carbono ligados a 50 000 átomos de hidrogénio. Isto significa, por exemplo, que se se tentasse escrever completamente a estrutura

acima apresentada, seria necessário uma cadeia com 230 m de comprimento. Considerando a distância entre os centros dos átomos de carbono na cadeia (0,154 nm), o comprimento real da macromolécula seria de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$ . Esta dimensão, que já se aproxima dos valores para os quais temos sensibilidade no dia-a-dia, é várias ordens de grandeza superior à das moléculas simples, e é responsável pelas propriedades que os polímeros apresentam.

Da análise efectuada, facilmente se verifica que as cadeias não se dispõem linearmente, como se apresentou a molécula de polietileno. A forma de uma macromolécula aproxima-se muito da de um fio enovelado, sendo a distância entre as extremidades da cadeia muito menor que o seu comprimento caso a macromolécula se apresentasse na forma de um arame rígido e direito. Uma estrutura molecular como a descrita corresponde à inexistência de qualquer ordem estrutural e o material, nestas condições, considera-se amorfo. Alguns exemplos de polímeros amorfos são o poliestireno e o poli(metacrilato de metilo), assim como cerca de 40 % dos termoplásticos e todos os termoendurecíveis. Os polímeros amorfos são inerentemente transparentes e possuem uma rigidez e fragilidade semelhantes às do vidro.

Existem, também, alguns polímeros que apresentam um alinhamento de parte das suas cadeias umas em relação às outras, formando zonas chamadas cristalites.

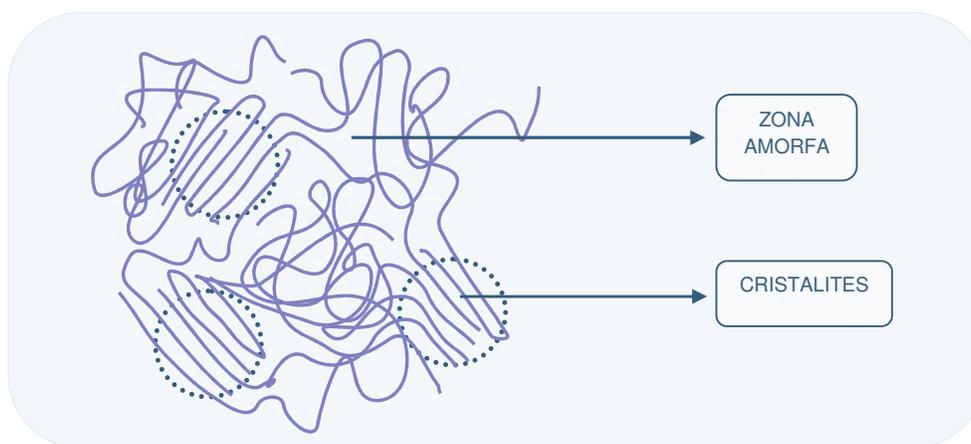


Fig.4.10. Representação esquemática de cristalites num polímero semicristalino

Os polímeros que apresentam cristalites embebidas em zonas amorfas são parcialmente cristalinos. A cristalinidade confere aos polímeros maior densidade, maior resistência e menor dureza, devido ao empacotamento das macromoléculas que se verifica nestas zonas. Exemplos de polímeros semi-cristalinos são o polietileno, o polipropileno e as poliamidas, que possuem moléculas relativamente lineares, pouco ramificadas e sem grupos laterais volumosos. No caso particular do polietileno de alta densidade, a percentagem de cristalinidade pode atingir os 90% em volume.



Um iniciador eficaz deverá ser uma molécula que, quando sujeita, por exemplo, a uma elevada temperatura ou a radiação electromagnética, sofra cisão homolítica, produzindo radicais mais reactivos que os monómeros. A formação dos radicais pode ocorrer a partir dos próprios monómeros, por exemplo, o estireno, quando aquecido, pode sofrer a seguinte reacção:

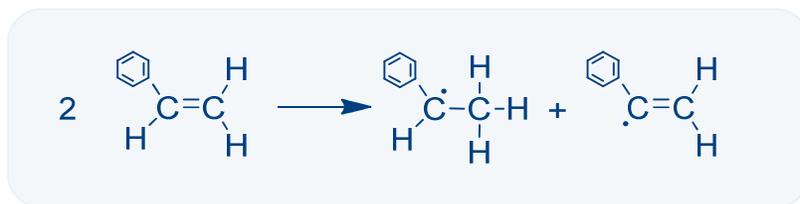


Fig.4.12. Formação de radicais livres a partir do monómero de estireno

- Propagação: a reacção de propagação consiste no ataque de uma molécula do monómero (M) pelo radical anteriormente originado, com formação de um novo radical de maiores dimensões, conforme se apresenta na figura 3.2.19.



Fig.4.13. Esquema da fase de crescimento

O processo de adição a uma ligação dupla é um dos que ocorre mais usualmente neste tipo de mecanismo. É através dele que se obtêm os polímeros como o polipropileno, o poliestireno ou o poli(cloreto de vinilo). Como exemplo, pode ilustrar-se o passo de propagação para o caso do poliestireno:

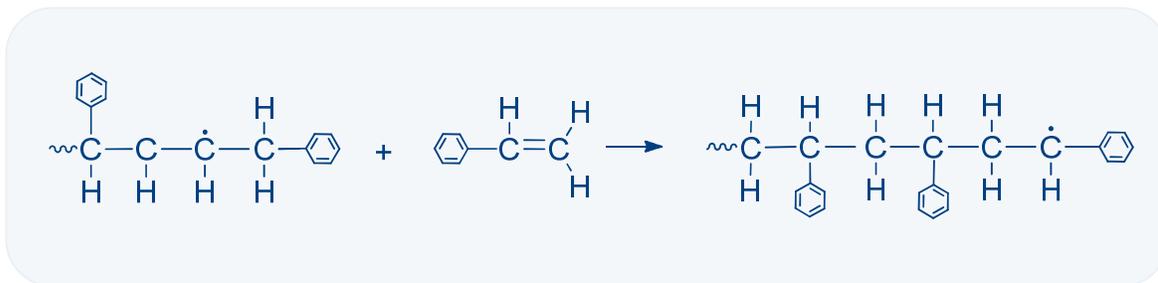


Fig.4.14. Passo de propagação da polimerização do poliestireno

- Terminação: a terminação é a cessação do crescimento da cadeia polimérica por destruição do centro activo. Pode ocorrer por:

- combinação simples de dois macroradicaís:



Fig.4.15. Esquema da fase de terminação (combinação de dois macroradicaís)

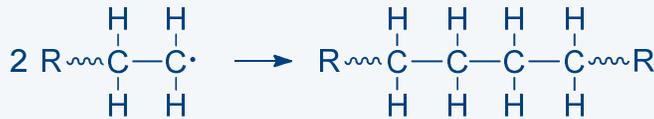


Fig.4.16. Esquema da fase de terminação da polimerização do polietileno (combinação de dois macroradicaís)

- por dismutação, em que o centro activo é neutralizado por transferência de um átomo de hidrogénio de uma espécie activa para a outra, com formação de uma ligação dupla numa das substâncias formadas:

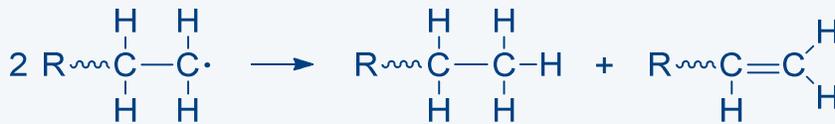


Fig.4.17. Esquema da fase de terminação da polimerização do polietileno (dismutação)

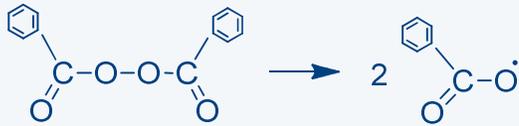
- por combinação do macroradical com o centro activo formado na fase de iniciação



Fig.4.18. Esquema da fase de terminação da polimerização do polietileno (combinação do macroradical com o centro activo)

Quando a terminação da reacção de polimerização ocorre por combinação de dois macroradicaís, obtém-se, obviamente, um polímero de maior massa molecular relativa.

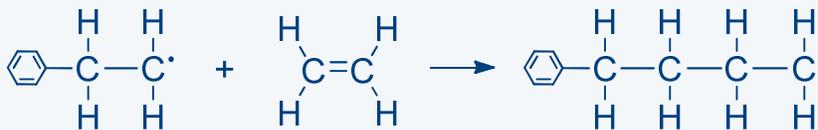
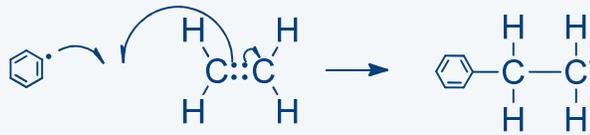
Na figura 4.19 ilustram-se os vários passos da polimerização por adição do polietileno:



A reacção de polimerização inicia-se com a formação de um centro activo (radical fenilo) que, devido à sua elevada reactividade, rapidamente desencadeia a reacção com o monómero.



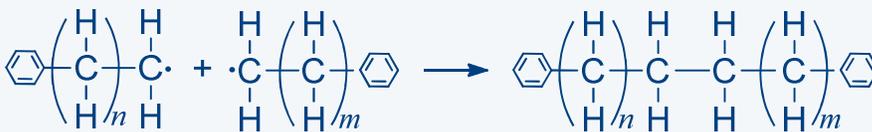
Na fase de propagação, o radical liga-se ao monómero de eteno ao partilhar o seu electrão desemparelhado com um dos electrões que constituem a ligação covalente dupla do eteno, formando um macroradical capaz de prosseguir com as reacções de adição de monómeros à cadeia polimérica.



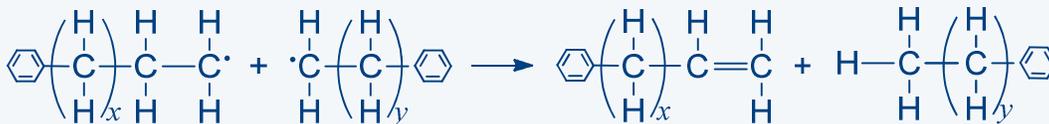
O macroradical reage com as moléculas do monómero e promove o crescimento da cadeia polimérica.



Durante o crescimento da cadeia polimérica pode ocorrer transferência de átomos de hidrogénio.



A terminação pode ocorrer por combinação de dois macrorradicais.



Se a terminação do crescimento da cadeia ocorrer por dismutação, há formação de dois polímeros de menor grau de polimerização.

Fig.4.19. Etapas da polimerização por adição do polietileno

- Polimerização por condensação

A designação “polimerização por condensação” teve origem em 1929 e pretendeu englobar as reacções em que o monómero se polimeriza por etapas ou passo-a-passo com libertação de moléculas de baixa massa molecular relativa, como por exemplo, H<sub>2</sub>O, em cada um dos passos. Contudo, há reacções de polimerização por condensação em que não há libertação destas substâncias, como no caso dos poliuretanos.

O mecanismo de polimerização por condensação (ou polimerização com crescimento em etapas ou passo-a-passo) envolve diversos passos em que ocorrem reacções entre os grupos funcionais das espécies moleculares presentes no sistema reaccional. De uma forma esquemática, poder-se-á representar o mecanismo da seguinte forma:

i) reacção de dois monómeros A e B para formar o dímero (AB):



Fig.4.20. Formação de um dímero a partir de dois monómeros

ii) reacção do dímero (AB) com o monómero A ou B para formar o trímero (ABA ou BAB):



Fig.4.21. Formação do trímero ABA



Fig.4.22. Formação do trímero BAB

iii) reacção do *n*-mero com o *m*-mero para formar o (*n+m*)-mero.

Cada passo de uma polimerização por condensação é essencialmente uma reacção entre grupos funcionais de moléculas, sendo, por isso, a polimerização mais lenta que a de adição. Da reacção entre cada par de grupos funcionais resulta a formação de um novo grupo funcional característico.

Como exemplo, poder-se-á referir a formação de:

- poliésteres que envolve a reacção de grupos –OH com grupos –COOH;

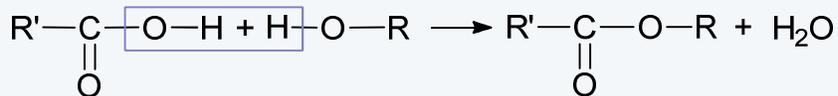


Fig.4.23. Esquema da reacção de formação de um poliéster por polimerização por condensação



Fig.4.24. Reacção de formação de um poliéster por polimerização por condensação

- poliamidas que pode envolver a reacção de grupos  $-\text{NH}_2$  com grupos  $-\text{COCl}$ ;

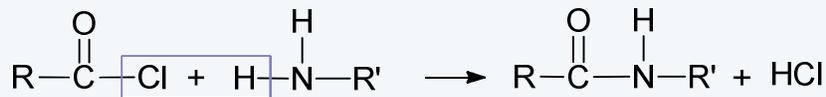


Fig.4.25. Esquema da reacção de formação de uma poliamida por polimerização por condensação



Fig.4.26. Reacção de formação de uma poliamida por polimerização por condensação

- poliuretanos que envolve a reacção de grupos  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  com grupos  $-\text{OH}$ .

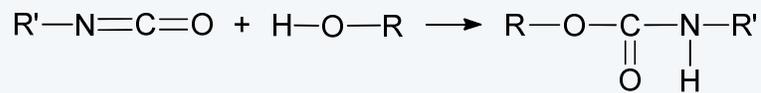


Fig.4.27. Esquema de formação de um poliuretano por polimerização por condensação

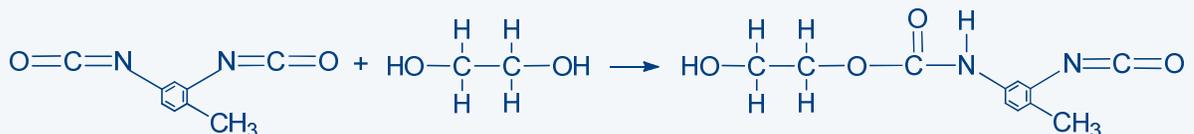


Fig.4.28. Reacção de formação de um poliuretano por polimerização por condensação

Se os grupos funcionais se localizarem apenas nas extremidades das moléculas intervenientes, formar-se-ão polímeros lineares; se alguns dos grupos funcionais não estiverem localizados nas extremidades, formar-se-ão polímeros ramificados ou mesmo reticulados, havendo ainda a possibilidade da formação de estruturas cíclicas por reacção intramolecular entre grupos funcionais.

Na tabela 4.3 apresentam-se um resumo das principais características das reacções de polimerização por adição e por condensação.

Tabela 4.3. Principais características das reacções de polimerização por adição e por condensação

| Polimerização por adição   | Polimerização por condensação  |
|--|--|
| A concentração de monómeros decresce progressivamente durante a reacção.                       | Praticamente todos os monómeros formam cadeias poliméricas (dímeros e trímeros) logo no início da reacção.   |
| Há formação de polímeros com elevada massa molecular relativa logo nos instantes iniciais.     | Para se obterem polímeros de elevada massa molecular relativa é necessário um elevado tempo de reacção e que praticamente todos os monómeros tenham reagido. |
| O comprimento médio da cadeia polimérica não varia significativamente durante a polimerização. | O comprimento médio da cadeia polimérica aumenta gradualmente ao longo da reacção.   |
| A velocidade da reacção de polimerização é elevada.  | A velocidade da reacção de polimerização é baixa.  |

## 5. Propriedades dos polímeros

Antes de analisar as propriedades que conferem aos plásticos uma grande versatilidade, será conveniente efectuar a distinção entre o conceito de plástico e de polímero, que tantas vezes se utiliza indiscriminadamente. Na prática o plástico conterà, para além da matriz macromolecular, que se designa por polímero, impurezas (ocasionais ou provenientes do processo de polimerização) e aditivos. Os aditivos são substâncias que se incorporam intencionalmente nos polímeros, de forma a conferir-lhes propriedades específicas, quer durante a transformação, quer enquanto produtos acabados. Esta incorporação torna-se necessária, dado que os polímeros só muito raramente podem ser utilizados isoladamente de outras substâncias para produzir artigos de consumo, devido às características limitativas que

apresentam por si sós. Entre estas, salientam-se a instabilidade aos agentes atmosféricos, baixa resistência mecânica e alta inflamabilidade.

O sucesso da aplicação de polímeros deriva das suas propriedades que diferem substancialmente das dos outros materiais convencionais, nomeadamente os metais. Apesar de existir uma grande variedade de polímeros, é possível delinear as propriedades que, em termos gerais, os definem. O conhecimento destas propriedades permite decidir se um polímero é ou não recomendável para um determinado tipo de aplicação, sem ter de se analisar com detalhe as características dos polímeros potencialmente utilizáveis.

A densidade dos plásticos é baixa quando comparada com a dos metais, possuindo valores típicos compreendidos entre os 900 e 1450 kg m<sup>-3</sup>, para polímeros no estado natural. O PTFE (Teflon) é o polímero mais denso, com uma densidade de 2200 kg m<sup>-3</sup>. Sob a forma de espuma (por exemplo, poliestireno expandido - esferovite) a densidade dos polímeros pode ser reduzida a valores até 10 kg m<sup>-3</sup>. Os polímeros são normalmente misturados com cargas e reforços, podendo, nestes casos, a densidade subir até 3000 kg m<sup>-3</sup>.

A estabilidade dimensional dos plásticos depende de dois factores principais: a variação de temperatura e a absorção de líquidos. Alguns plásticos, como as poliamidas, podem absorver líquidos e, portanto, aumentar de volume, podendo este aumento de volume atingir 1% em volume. A absorção de líquidos é acompanhada de mudanças nas propriedades físicas dos materiais.

A degradação química dos plásticos é diferente da dos metais na medida em que, ao contrário destes, não é essencialmente de natureza electroquímica, isto é, não envolve o fluxo de corrente eléctrica. O ataque químico aos plásticos faz-se por inchamento, dissolução e, sobretudo, quebra de ligação química (por hidrólise, oxidação, etc.) ou por combinação de quaisquer destes efeitos. De forma geral, soluções de sais inorgânicos, soluções alcalinas e ácidas fracas não afectam significativamente os plásticos e os elastómeros. A maioria dos solventes orgânicos, pelo contrário, atacam-nos, especialmente a quente, de forma mais ou menos intensa. Este ataque será tanto maior quanto maior for a semelhança entre a estrutura do solvente e a do polímero. Assim, por exemplo, os polietilenos são facilmente atacados por óleos constituídos por hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa.

Todos os polímeros podem ser destruídos pelo fogo ou por um aquecimento excessivo, embora a velocidade a que se dá essa destruição dependa do polímero, da temperatura e da duração de exposição ao calor. Materiais como o polietileno e o polipropileno ardem com

relativa facilidade, enquanto que o PTFE e as polisulfonas resistem a temperaturas da ordem dos 300 °C. A inflamabilidade destes materiais pode ser minimizada utilizando aditivos retardadores de chama.

Os plásticos são maus condutores térmicos e podem ser excelentes “isoladores” eléctricos. À temperatura de 20 °C, a condutividade térmica típica dos materiais não carregados é cerca de 0,15 – 0,30 W m<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>, podendo atingir valores ainda mais baixos (0,03 W m<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>) para materiais celulares. A condutividade térmica dos metais, por exemplo, é cerca de três ordens de grandeza superior à dos plásticos (por exemplo, o alumínio apresenta uma condutividade térmica de 220 W m<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>). Os plásticos também são maus condutores eléctricos, daí se utilizarem amplamente em revestimentos de fios eléctricos e equipamentos de protecção. No entanto, possuem um elevado valor de resistividade superficial, o que não favorece a dissipação de cargas electrostáticas superficiais, podendo causar acumulação de poeiras e descargas de electricidade estática.

As propriedades estéticas, relacionadas com a mudança do aspecto físico, independentemente da sua forma, são responsáveis por muitas aplicações dos plásticos, especialmente no domínio da embalagem. Os plásticos podem ser transparentes (os amorfos) ou translúcidos ou opacos (os cristalinos). Todos eles podem ser facilmente coloridos por adição de corantes ou pigmentos.

O comportamento mecânico dos plásticos, quando sujeitos a deformação por aplicação de tensões, é designado por viscoelástico. Tal comportamento é devido às propriedades dos plásticos, que combinam características elásticas, típicas dos metais, com características viscosas, típicas dos fluidos. De uma forma geral, as propriedades mecânicas dos plásticos são fortemente dependentes da temperatura, o que não se verifica nos metais, que são praticamente insensíveis a pequenas variações de temperatura (da ordem das dezenas).

## **6. Tipos de plásticos**

### **6.1. Termoplásticos**

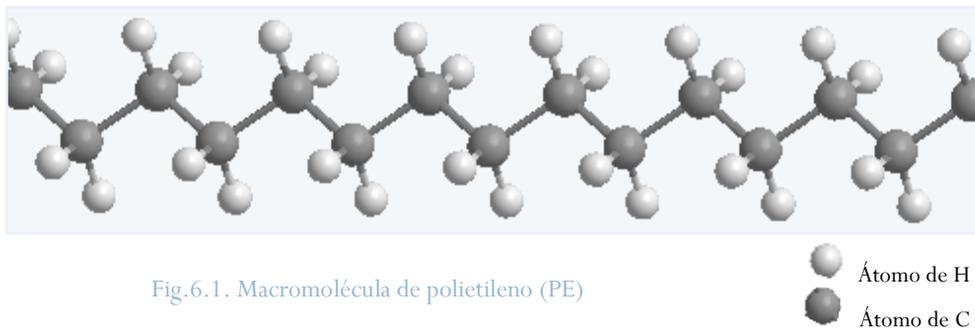
Os termoplásticos podem ser classificados com base em diversos critérios: grau de cristalinidade, método de polimerização ou mesmo com base no seu custo para a indústria transformadora. Seguindo este último critério, é frequente classificar os termoplásticos em

dois grandes grupos: os de baixo custo e elevado consumo (termoplásticos comerciais) e os de elevado custo e baixo consumo, mais especializados e dispendiosos (plásticos de engenharia).

Por sua vez, é frequente agrupar os termoplásticos comerciais em três grandes grupos: poliolefinas, plásticos estirénicos e plásticos de cloreto de vinilo.

Grande parte dos termoplásticos consumidos no mundo pertence ao grupo poliolefinas, nomeadamente o polietileno e o polipropileno.

A unidade repetitiva do polietileno é constituída por um átomo de carbono e dois átomos de hidrogénio.



Dependendo do método de polimerização, o polietileno pode apresentar duas formas distintas: o polietileno de alta densidade (HDPE) ou de baixa densidade (LDPE). No polietileno de alta densidade, as macromoléculas são lineares e apresentam poucas ramificações (cinco a sete grupos metilo por mil átomos de carbono da cadeia principal). O grau de polimerização varia entre 5 000 a 15 000. A grande regularidade das cadeias das macromoléculas faz com que o polímero apresente um elevado grau de cristalinidade (cerca de 85 %). Dadas as suas propriedades, o HDPE é utilizado, por exemplo, para a produção de barris de petróleo de 200 litros, depósitos de gasolina de automóveis, tubos para transporte de gás de cidade e produtos sujeitos a baixas temperaturas, como grades para garrafas de leite em países de clima frio.

Em contrapartida, o polietileno de baixa densidade apresenta um grau de ramificação maior, sendo as cadeias laterais mais longas e mais frequentes (entre 25 a 30 ramificações por cada mil átomos de carbono da cadeia principal). O maior grau de ramificação impede que as moléculas se agrupem tão ordenadamente como no caso do HDPE e, assim, o grau de cristalinidade é menor (cerca de 50 %) e apresenta uma rigidez cerca de dez vezes mais reduzida. O grau de polimerização é semelhante ao do polietileno de alta densidade. Sob a forma de filme de pequena espessura, tem elevada transparência. Este facto, aliado ao custo reduzido e ao fácil processamento tornam o mercado do filme, por exemplo para a produção

de sacos de plástico, o mais importante do LDPE. Devido às suas excelentes propriedades eléctricas, como “isolador”, é amplamente utilizado no revestimento e isolamento de cabos eléctricos.

O polipropileno (PP) tem uma cadeia, aparentemente desequilibrada, em que, em átomos alternados da cadeia principal, aparecem grupos laterais metilo volumosos e de grande massa molecular relativa, em comparação com os átomos de hidrogénio.

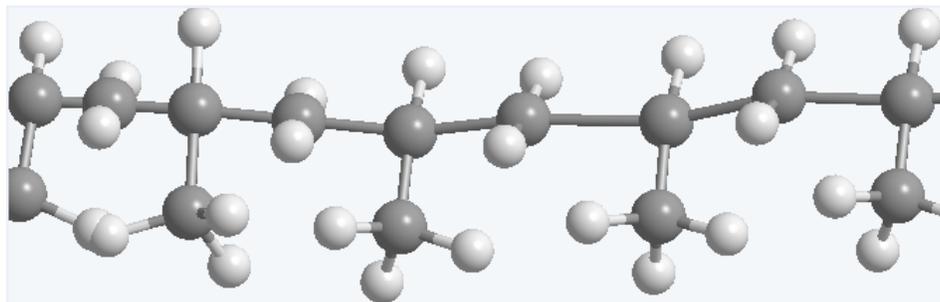


Fig.6.2. Macromolécula de polipropileno (PP)



No entanto, o polímero é cristalino porque as cadeias apresentam tendência para se enrolar em hélice, o que facilita a sua ordenação cristalina. O ponto de fusão é mais elevado que o dos polietilenos, à volta de 170 °C, o que torna o PP bastante rígido à temperatura ambiente e os seus produtos esterilizáveis em água em ebulição. A baixas temperaturas é mais frágil que as restantes poliolefinas. Tem a propriedade, única entre todos os polímeros, de formar articulações integrais altamente resistentes à fadiga. Usando esta propriedade, podem moldar-se caixas com tampas articuladas numa só peça ou, mesmo, pedais de acelerador já articulados à placa de fixação ao chão da viatura.

Para além do polietileno e do polipropileno, o grupo das poliolefinas também engloba outros polímeros, menos comuns, como o polibuteno (PB) e o poliisobutileno (PIB).

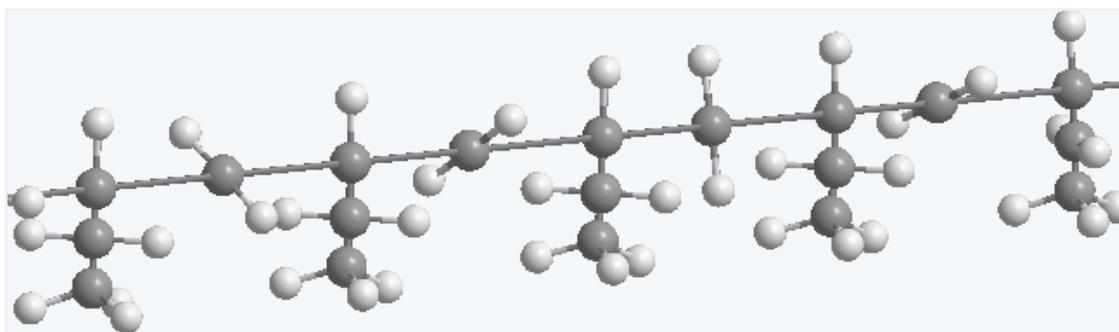
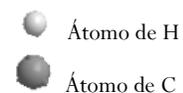


Fig.6.3. Macromolécula de polibuteno (PB)



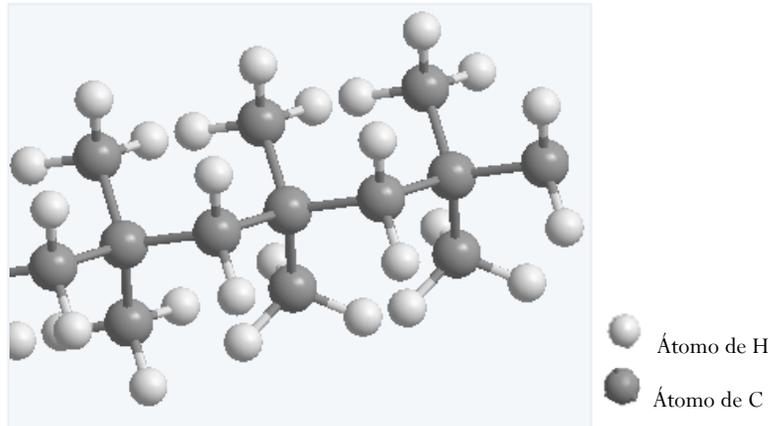


Fig.6.4. Macromolécula de poliisobutileno (PIB)

Dos plásticos estirénicos, realça-se o poliestireno (PS), o primeiro polímero derivado do estireno, obtido em escala industrial, logo a seguir ao fim da 2ª Grande Guerra, principalmente devido à necessidade de utilizar o excesso de capacidade das fábricas produtoras de estireno que tinha sido largamente utilizado no fabrico de borracha sintética durante a guerra. A cadeia do poliestireno é formada pela ligação dos grupos vinilo, sendo o fenilo o grupo lateral.

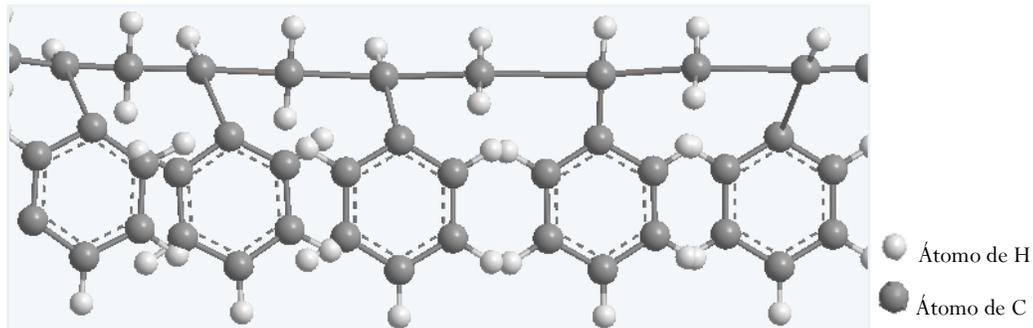


Fig.6.5. Macromolécula de poliestireno (PS)

O grupo lateral de elevada massa molecular relativa, dificulta a ordenação das cadeias e torna o material essencialmente amorfo, rígido e transparente. É facilmente atacado por hidrocarbonetos, por exemplo, o benzeno e o tolueno. O poliestireno é utilizado principalmente em embalagens e em produtos em que a sua fragilidade não constitua um inconveniente para os utilizadores, como por exemplo em copos de iogurte.

O poli(cloreto de vinilo) (PVC), pertencente ao grupo dos plásticos de cloreto de vinilo, é um dos polímeros mais versáteis e com importância comercial. O grau de cristalinidade deste polímero é baixo, variando entre 5 e 15%, devido à estrutura molecular do grupo repetitivo

que apresenta um átomo de cloro de elevadas dimensões em comparação com o de hidrogénio.

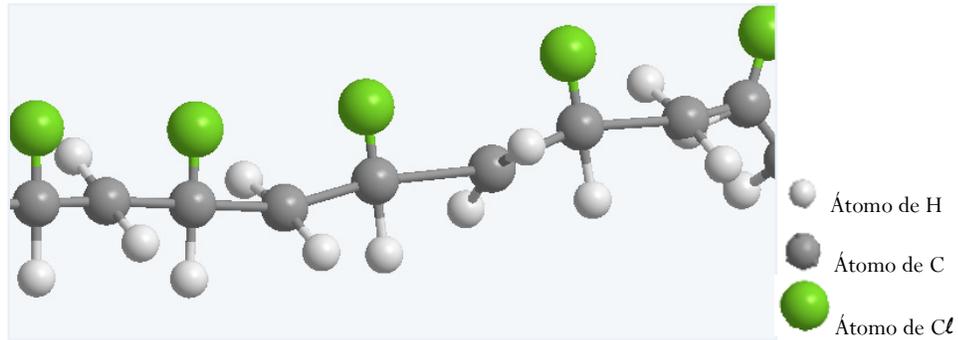


Fig.6.6. Macromolécula de poli(cloreto de vinilo) (PVC)

O monómero cloreto de vinilo é cancerígeno, no entanto este problema pode ser superado com um rigoroso controlo dos teores máximos de monómero presente no polímero. Este polímero apresenta uma estabilidade térmica limitada (por aquecimento sofre degradação com libertação de HCl) e quando fundido possui uma elevada viscosidade, factores estes que dificultam o seu processamento. Assim, é frequentemente aditivado com lubrificantes, plasticizadores e estabilizadores de forma a facilitar o seu processamento. Algumas das suas principais aplicações são na indústria da construção civil (tubagens, perfis para janelas) e na indústria das embalagens.

Os termoplásticos comerciais, como o poli(cloreto de vinilo), o polietileno, o polipropileno e o poliestireno, quando aplicados em peças técnicas, de elevada precisão, apresentam algumas limitações, tais como o elevado coeficiente de expansão e a baixa resistência mecânica. Para suprimir estas lacunas, a partir de 1950, começaram a surgir novos termoplásticos (plásticos de engenharia) capazes de cumprir especificações mais exigentes. O acrílico, as poliamidas, os poliésteres termoplásticos e o policarbonato são alguns exemplos de plásticos de engenharia.

O poli(metacrilato de metilo) (PMMA), conhecido por acrílico, é um polímero amorfo e transparente à radiação visível. Apresenta uma excepcional estabilidade à exposição do meio ambiente e uma elevada resistência à radiação UV. Possui uma elevada rigidez, dureza e resistência ao riscamento.

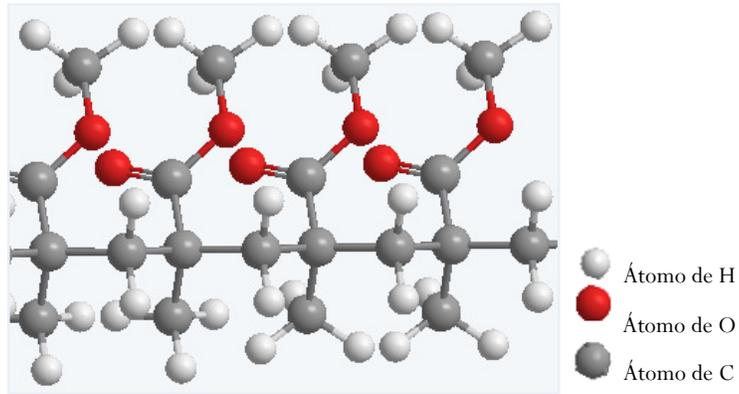


Fig.6.7. Macromolécula de poli(metacrilato de metilo) (PMMA)

As principais aplicações do PMMA relacionam-se com estas propriedades, com a sua elevada durabilidade e com a sua transparência que lhe confere uma boa aparência. É utilizado, por exemplo, em objectos decorativos, acessórios de iluminação, janelas para aeronaves e faróis de automóveis.

As poliamidas (PA), muito conhecidas pelo nome comercial da primeira poliamida lançada no mercado pela DuPont – Nylon – são amplamente utilizadas em fibras têxteis. As poliamidas apresentam, geralmente, massas moleculares relativas inferiores às dos plásticos comuns, por isso, quando fundidas apresentam menor viscosidade. Uma limitação das poliamidas é o facto de serem fortemente higroscópicas, o que afecta a sua rigidez e compromete a estabilidade dimensional. Para além de serem utilizadas no fabrico de fibras têxteis, são também utilizadas, por exemplo, no fabrico de radiadores de automóveis (devido à sua resistência térmica) ou no fabrico de dentes de fechos *éclair* (devido ao reduzido coeficiente de atrito).

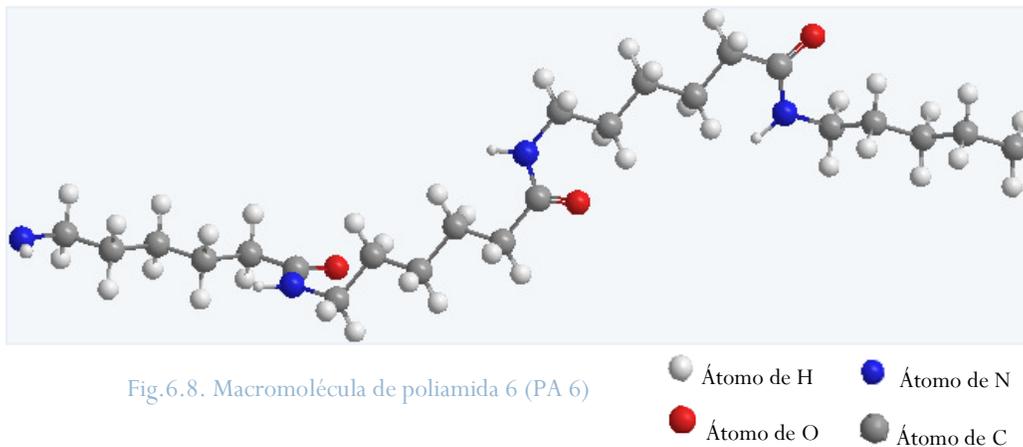


Fig.6.8. Macromolécula de poliamida 6 (PA 6)

O policarbonato (PC) é um polímero amorfo e transparente. As suas aplicações principais baseiam-se nas excelentes propriedades mecânicas que este polímero apresenta: elevada resistência ao impacto, rigidez e resistência à flexão. Assim, é utilizado em candeeiros públicos, capacetes de protecção, escudos da polícia, etc. Como apresenta uma elevada estabilidade num intervalo de temperatura alargado (- 50 °C a 135 °C), é utilizado em biberons, acessórios para interiores de aviões, peças para carros de neve, etc. Devido à sua elevada transparência, também é utilizado na produção de lentes.

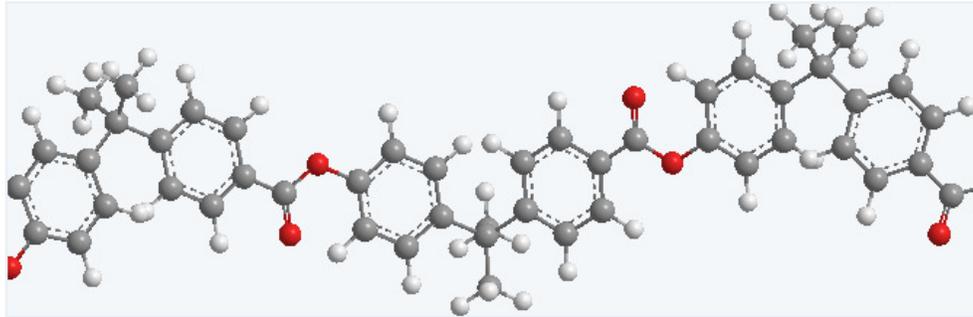
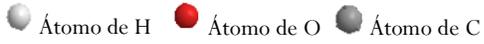


Fig.6.9. Macromolécula de policarbonato (PC) 

Existem dois poliésteres termoplásticos de interesse comercial: o poli(tereftalato de etileno) (PET) e o poli(tereftalato de butileno) (PBT). O PET foi, inicialmente, concebido como material para fibras têxteis de grande resistência ao mergulhamento e à absorção de humidade. Em seguida entrou no campo do filme biorientado e mais tarde no das garrafas para bebidas, onde actualmente é utilizado em larga escala. O PBT é utilizado na indústria automóvel, em componentes de motores eléctricos, pegas para fogões, ferros de engomar, etc.

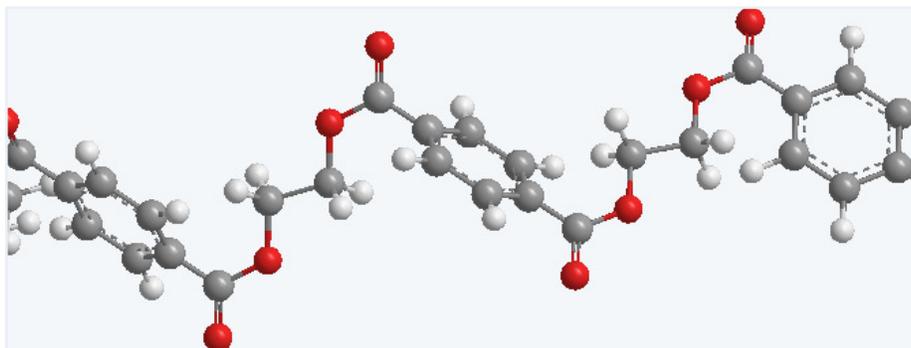


Fig.6.10. Macromolécula de PET 

O poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), muito conhecido por um dos seus nomes comerciais, Teflon, é um plástico de engenharia de alto ponto de fusão. A unidade repetitiva incorpora átomos de flúor na cadeia principal. É um polímero cristalino (o grau de cristalinidade pode atingir 98 %) e apresenta excelente resistência química e térmica. A sua densidade é elevada, cerca de  $2,3 \text{ kg cm}^{-3}$ .

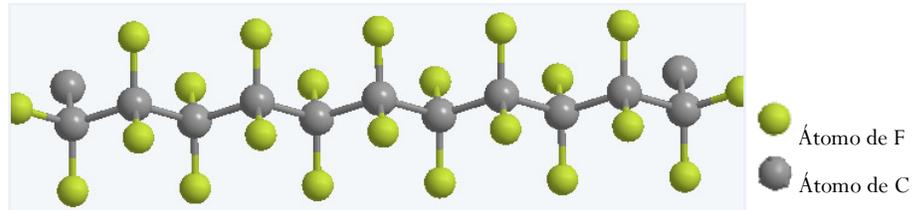


Fig.6.11. Macromolécula de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE)

O seu processamento pelos métodos tradicionais é muito difícil, pelo que normalmente é sinterizado, ou seja, o material em pó é comprimido a altas pressões e temperaturas. É muito utilizado em material de laboratório químico e em revestimentos de frigideiras e caçarolas anti-aderentes.

## 6.2. Termoendurecíveis

Alguns dos principais termoendurecíveis são os polímeros baseados no formaldeído, os poliuretanos e os silicões.

Os plásticos baseados no fenol-formaldeído foram os primeiros a ser produzidos completamente por via sintética, em 1907, pelo químico Baekeland. Os plásticos fenólicos são materiais duros e resistentes ao calor.

Os poliuretanos (PU) empregam-se, principalmente, como espumas, revestimentos e adesivos. As espumas podem ser flexíveis ou rígidas, dependendo do seu grau de reticulação. As espumas de poliuretano são comercializadas numa ampla gama de densidades, promovem um bom isolamento acústico e térmico e apresentam boas propriedades mecânicas. Os poliuretanos utilizados em revestimentos e adesivos apresentam estruturas diversificadas, que vão desde estruturas lineares simples, até estruturas reticuladas muito complexas. As espumas de poliuretano são amplamente utilizadas em colchoaria (sofás e bancos de automóveis) e os revestimentos de PU constituem uma excelente alternativa à pele natural.

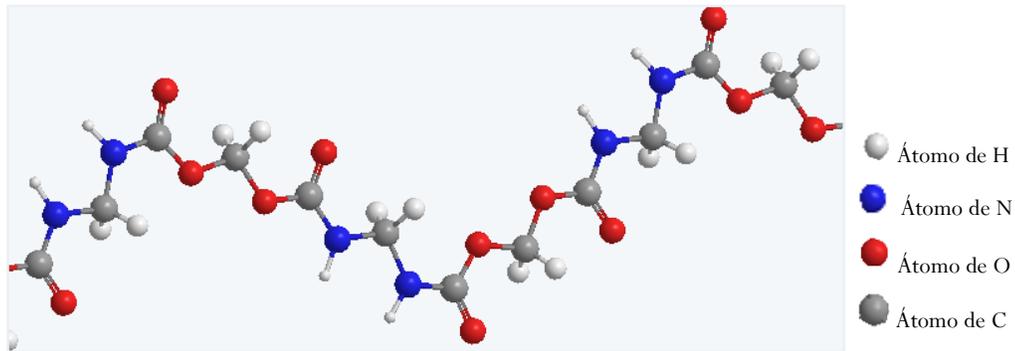


Fig.6.12. Macromolécula de um poliuretano (PU)

As resinas de silicone são polímeros de elevada massa molecular relativa. A sua unidade repetitiva é o siloxano. As formas de maior importância comercial são os silicones fluidos, as borrachas de silicone e as resinas de silicone.

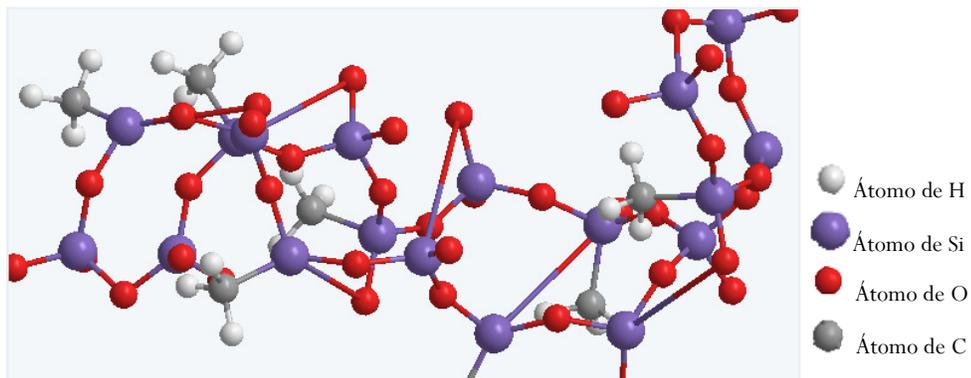


Fig.6.13. Macromolécula de uma resina de silicone

Os silicones fluidos são polímeros lineares, com elevada estabilidade térmica. Empregam-se, por exemplo, no tratamento de couros ou como lubrificantes. As borrachas de silicone podem ser reticuladas. O seu custo é elevado, pelo que apenas se utilizam em situações em que se exijam comportamentos especiais, como na produção de válvulas cardíacas. As resinas de silicone podem apresentar graus variáveis de reticulação, apresentam características semelhantes às dos outros silicones.

## 7. Degradabilidade

A degradação de um material polimérico consiste na alteração irreversível das propriedades do material, através de reacções químicas propiciadas por determinados agentes físicos ou

químicos. Geralmente a degradação de um material é indesejável, dado que se pretende uma elevada durabilidade dos produtos, no entanto, em muitas situações, como na medicina ou na agricultura, poderão ser desejáveis.

A degradação pode ocorrer durante o processamento do material, sendo neste caso de realçar a degradação térmica e mecânica, ou durante vida útil, sendo neste caso de realçar a fotodegradação e a biodegradação.

O processo de biodegradação consiste na alteração das propriedades físicas e químicas do polímero por acção enzimática de microorganismos em determinadas condições de temperatura, humidade, radiação, oxigénio e nutrientes orgânicos e minerais.

Por norma, os plásticos são materiais muito resistentes à degradação no meio ambiente, sendo necessário, para muitos deles, mais de cem anos para que ocorra a degradação total do material, dada a sua elevada massa molecular relativa e a sua hidrofobicidade que dificulta a acção enzimática dos microorganismos na superfície do polímero. O desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, para além de promover a preservação do meio ambiente, contribui para a diminuição da dependência do petróleo que a indústria dos polímeros sintéticos apresenta, uma vez que os polímeros biodegradáveis podem ser obtidos a partir de biopolímeros naturais, como a celulose ou o amido.

## **8. Reciclagem**

Na década de 90 a preocupação com a reciclagem dos plásticos aumentou de forma drástica devido ao impacto ambiental provocado pelos resíduos plásticos e devido ao elevado desenvolvimento que esta indústria estava a ter comparativamente ao desenvolvimento das indústrias do alumínio, do cobre e do aço, quando consideradas em conjunto.

Com o desenvolvimento da indústria dos polímeros, muitos produtos que antigamente eram produzidos com materiais como o vidro, cerâmica, aço, etc, hoje são substituídos por diversos tipos de plásticos que, devido à sua versatilidade, menor peso, maior facilidade de manuseamento, menor custo de produção, entre outros aspectos, cumprem de forma mais eficaz os requisitos pretendidos para os produtos. Assim, são produzidos, diariamente, grandes quantidades de plásticos que têm necessidade de ser tratados no final da sua vida útil. O tratamento dos plásticos é, actualmente, um problema social e ambiental de enorme importância.

O processo de reciclagem mecânica de plásticos não é simples. Não se trata, apenas, de colocar todos os plásticos num recipiente, fundir e voltar a processar. Para que se possam reciclar plásticos, estes deverão ser separados por tipo de plástico. Um dos maiores obstáculos ao processo de reciclagem é o processo de triagem.

Infelizmente, a maioria dos produtos plásticos são misturas de diferentes plásticos, não sendo constituídos por apenas um tipo de plástico. Por exemplo, uma embalagem para champô, pode ter na sua constituição dois plásticos diferentes: a tampa do frasco pode ser em PP e o corpo em HDPE, ou, um garrafão de água, pode ser em PET e a sua pega em HDPE. As embalagens flexíveis que se utilizam frequentemente nos produtos alimentares são, na maioria das vezes, laminados, constituídos por vários filmes de plásticos diferentes, podendo ainda incorporar filmes de alumínio (como no caso das embalagens de café). Todos estes filmes flexíveis são aderidos uns aos outros através de adesivos, num processo designado por complexagem, com ou sem solventes, dependendo do tipo de adesivo utilizado. Para que se possa reciclar estes materiais, que representam um grande número dos materiais existentes no dia-a-dia, é necessário separá-los, para que posteriormente se possam incorporar, juntamente com a matéria-prima virgem, num ciclo de produção. A incorporação de reciclados na matéria-prima virgem altera as propriedades dos produtos, assim, dependendo das especificações destes, a incorporação é feita em maior ou menor percentagem. O processo de reciclagem passa por lavar e triturar os materiais a reciclar e adicioná-los, em percentagens variáveis, à matéria-prima virgem.

Um processo que não exige a separação dos plásticos é a reciclagem energética. Este processo consiste na combustão dos materiais plásticos com vista ao seu aproveitamento energético. A reciclagem química também constitui uma forma de tratar os resíduos plásticos e também não necessita de uma prévia separação dos plásticos. Este processo permite a conversão dos resíduos plásticos em substâncias químicas ou combustíveis com interesse para a indústria.

## BIBLIOGRAFIA

- Challa G., "Polymer Chemistry – An Introduction", Ellis Horwood, London, 1993
- Blackadder D.A., "Some Aspects of Basic Polymer Science", The Chemical Society, London, 1975
- Garforth F.; Standcliffe A., "Polymers", Polymer Industry Education Centre, Universidade de York, York, 1994
- Pouzada A.S.; Bernardo C.A., "Introdução à Engenharia de Polímeros", Universidade do Minho, Braga, 1983
- Odian G., "Principles of Polymerization", A Wiley-Interscience publication, E.U.A., 1991
- IUPAC, "Nomenclature of Regular Single-Strand Organic Polymers (IUPAC Recommendations 2002), Pure Appl. Chem., Volume 74, 2002
- IUPAC, "List of Standard Abbreviations (Symbols) for Synthetic Polymers", Butter Worths, London, 1974
- Metanomsky W.V., "Compendium of Macromolecular Nomenclatura", 1991
- Direcção-geral de Formação Vocacional, "Programa Componente de Formação Científica Disciplina de Física e Química – Cursos Profissionais de Nível Secundário", Lisboa, 2007
- Kolb K.E.; Kolb D.K., *A Quick Simple Demonstration to Distinguish between HD and LD Polyethylene*, J. Chem. Educ., 1986
- Franchetti S.M.; Marconato J.C., *Polímeros Biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos Resíduos Plásticos*, Quim. Nova, 2006