



A NATUREZA E OS POLÍMEROS

Meio ambiente, geopolímeros,
fitopolímeros e zoopolímeros

ELOISA BIASOTTO MANO
LUIS CLAUDIO MENDES

Blucher

A NATUREZA E OS POLÍMEROS

MEIO AMBIENTE
GEOPOLÍMEROS
FITOPOLÍMEROS
E ZOOPOLÍMEROS

Blucher

Eloisa Biasotto Mano
Luis Claudio Mendes

A NATUREZA E OS POLÍMEROS

MEIO AMBIENTE
GEOPOLÍMEROS
FITOPOLÍMEROS
E ZOOPOLÍMEROS

*A natureza e os polímeros – meio ambiente, geopolímeros,
fitopolímeros e zoopolímeros*

© 2013 Eloisa Biasotto Mano

Luis Claudio Mendes

Editora Edgard Blücher Ltda.

Blucher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar

04531-012 - São Paulo - SP - Brasil

Tel 55 11 3078-5366

contato@blucher.com.br

www.blucher.com.br

Segundo Novo Acordo Ortográfico, conforme 5. ed. do
Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa,
Academia Brasileira de Letras, março de 2009.

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer
meios, sem autorização escrita da Editora

Todos os direitos reservados a Editora Edgard Blücher Ltda.

FICHA CATALOGRÁFICA

Mano, Eloisa Biasotto

*A natureza e os polímeros: meio ambiente,
geopolímeros, fitopolímeros e zoopolímeros /*
Eloisa Biasotto Mano, Luis Claudio Mendes. – São
Paulo: Blücher, 2013

ISBN 978-85-212-0739-9

1. Polímeros I. Título II. Mendes, Luis Claudio

13-00089

CDD 547.7

Índice para catálogo sistemático:

1. Polímeros

PREFÁCIO

A ideia de preparar um livro sobre polímeros naturais surgiu há cerca de dez anos, quando começou a ser ministrada uma disciplina sobre o assunto no curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, no Instituto de Macromoléculas da UFRJ. Nossa experiência em trabalhos e pesquisa com esses materiais se limitava à borracha natural, à guta-percha, ao amido, à celulose e às resinas lignânicas, sobre os quais havíamos realizado estudos.

O interesse despertado nos estudantes e a crescente motivação em busca do desenvolvimento, visando à preservação das condições de sustentabilidade da vida no planeta, indicavam ser o momento propício para concretizar aquela ideia.

Assim, o objetivo deste livro é oferecer uma visão geral dos polímeros encontrados na Natureza, sem aprofundar os temas científicos ou tecnológicos – o que levaria a uma obra enciclopédica, fora de cogitação. Considerando o meio ambiente, os polímeros foram agrupados conforme sua fonte natural, em polímeros de origem mineral – geopolímeros –, de origem vegetal – fitopolímeros –, de origem animal – zoopolímeros – e de outras fontes, como fungos e bactérias. Procuramos abordar os assuntos visando a heterogeneidade dos interessados em potencial, e incluímos compósitos naturais entre os plásticos, as borrachas e as fibras tradicionais. Cerca de 50 diferentes materiais poliméricos foram comentados em itens separados.

Esperamos que o resultado de nosso esforço se revele útil ao povo brasileiro, a quem devemos a oportunidade de poder dedicar nosso tempo ao fascinante estudo dos polímeros naturais, na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Rio de Janeiro, 28 de dezembro de 2011

Eloisa Biasotto Mano

Luis Claudio Mendes

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos que, de uma forma ou de outra, ao longo de seis anos, colaboraram para que fosse possível a preparação deste livro, especialmente aos alunos da disciplina MMP-861 – “Polímeros Naturais” –, sob responsabilidade de E.B.M., do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do IMA-UFRJ, inscritos e aprovados nos anos letivos de 1998, 2001, 2002, 2003, 2004, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010 e 2011. Esses estudantes forneceram cópia de todas as fontes por eles consultadas para a preparação de trabalho que devia ser apresentado como parte das exigências para aprovação na disciplina. Cada trabalho abordava três tópicos, sorteados dentre a vasta lista de compósitos poliméricos de origem mineral, vegetal ou animal. A relação nominal desses valiosos colaboradores consta a seguir.

Desejamos, ainda, expressar nossos sinceros agradecimentos às seguintes pessoas, relacionadas em ordem alfabética, que atuaram na preparação final dos Quadros e das Figuras, bem como na redação dos textos:

1. Daniela de França da Silva
2. Diego de Holanda Saboya Souza
3. Eliane Cristina Rodrigues da Silva
4. Elisabeth Ermel da Costa Monteiro
5. Isaac Albert Mallet
6. Joel Apparício Pacheco
7. Laís de Queiroz Gomes
8. Leila Lea Yuan Visconte
9. Luiz Carlos Bertolino
10. Marcos Dias Lopes
11. Mário Sérgio Sant’Anna Gonçalves
12. Rafael da Silva Araújo

Finalmente, os autores expressam seus agradecimentos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq –, cujo apoio ao longo dos anos, por meio de bolsas de pesquisa, permitiu a aquisição e a consolidação dos conhecimentos apresentados nesta obra.

Rio de Janeiro, 28 de dezembro de 2011

Eloisa Biasotto Mano

Luis Claudio Mendes

CONTEÚDO

Índice de ilustrações	13
-----------------------------	----

Apresentação

1 A importância dos polímeros naturais.....	19
2 As forças de ligação interatômicas e intermoleculares	26
3 A abrangência dos conceitos de macromolécula	29
4 A influência da estrutura química nas características dos polímeros.....	31
5 Os polímeros como materiais – os biopolímeros e os materiais de engenharia.....	34
6 Os polímeros naturais segundo a sua origem: mineral, vegetal, animal e outras	37

PARTE I – Polímeros de origem mineral – Geopolímeros

Introdução	43
1 Policarbonetos	51
1.1 Materiais	53
1.1.1 Diamante.....	55
1.1.2 Grafite.....	64
1.2 Polímeros	70
2 Polióxidos.....	73
2.1 Materiais	74
2.1.1 Areia	76
2.1.2 Bauxita.....	78
2.2 Polímeros	79
2.2.1 Sílica	83
2.2.2 Alumina.....	86
3 Polissais.....	89
3.1 Materiais	89
3.1.1 Argila.....	90
3.1.2 Asbesto.....	93
3.1.3 Mica	98
3.1.4 Lava vulcânica	101
3.2 Polímeros	106

PARTE II – Polímeros de origem vegetal – Fitopolímeros

Introdução	111
4 Poli-hidrocarbonetos	113
4.1 Materiais	125
4.1.1 Borracha de seringueira.....	130
4.1.2 Borracha de maníçoba.....	135
4.1.3 Borracha de mangabeira	137
4.1.4 Borracha de guaiúle.....	139
4.1.5 Borracha de caucho	141
4.1.6 Borracha de liana.....	143
4.1.7 Resina de guta-percha.....	143
4.1.8 Resina de balata.....	145
4.1.9 Resina de sorva	147
4.1.10 Resinas terpênicas.....	148
4.1.11 Âmbar.....	151
4.2 Polímeros.....	158
4.2.1 1,4- <i>cis</i> -Poli-isopreno.....	163
4.2.2 1,4- <i>trans</i> -Poli-isopreno	166
4.2.3 Politerpenos	167
5 Polifenóis.....	171
5.1 Materiais	171
5.1.1 Carvão	171
5.1.2 Nó-de-pinho	176
5.2 Polímeros	182
5.2.1 Resinas lignânicas	182
5.2.2 Resina de lignina	184
6 Poliacetais.....	191
6.1 Materiais	202
6.1.1 Amido	202
6.1.2 Papel.....	206
6.1.3 Madeira.....	208
6.1.4 Madeira petrificada.....	216
6.1.5 Pectina.....	220
6.1.6 Guar	222
6.1.7 Jarina.....	223
6.2 Polímeros	227
6.2.1 Amilose.....	231
6.2.2 Amilopectina.....	231
6.2.3 Celulose	232
6.2.4 Galacturonana.....	235
6.2.5 Galactomanana	237

6.2.6	Galactana	238
6.2.7	Ácido algínico	241
6.2.8	Manana.....	243
7	Poliâmidas.....	245
7.1	Materiais	245
7.1.1	Proteínas de grãos	246
7.2	Polímeros.....	248
8	Fibras vegetais	251
PARTE III – Polímeros de origem animal – Zoopolímeros		
	Introdução	261
9	Poliacetais.....	263
9.1	Materiais	263
9.2	Polímeros	263
9.2.1	Glicogênio.....	265
9.2.2	Quitina.....	267
10	Poliésteres.....	273
10.1	Goma laca	273
11	Poliâmidas.....	277
11.1	Materiais	277
11.1.1	Seda.....	278
11.1.2	Teia de aranha	279
11.1.3	Cabelo.....	284
11.1.4	Lã.....	293
11.1.5	Dente	296
11.1.6	Marfim	302
11.1.7	Chifre	306
11.1.8	Osso	308
11.1.9	Casco de tartaruga	313
11.1.10	Concha de madrepérola.....	318
11.1.11	Couro.....	322
11.1.12	Leite.....	323
11.1.13	Ovo.....	326
11.2	Polímeros	328
11.2.1	Proteínas.....	332
11.2.1.1	Fibroína.....	342
11.2.1.2	Espidroína.....	343
11.2.1.3	Queratina	345
11.2.1.4	Colágeno.....	350
11.2.1.5	Elastina	355

11.2.1.6	Caseína.....	357
11.2.1.7	Albumina.....	360
11.2.1.8	Ácidos nucleicos	362
11.2.1.9	Enzimas	368
12	Asfaltenos.....	375
13	Alimentos	383
Índice Remissivo		395

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Apresentação

- Quadro 1 Materiais descartados como lixo domiciliar no mundo por ano, 23
- Quadro 2 Degradação ambiental, 23
- Quadro 3 Vida útil de plásticos na Europa Ocidental (1989), 24
- Quadro 4 Degradabilidade ambiental dos polímeros, 25
- Quadro 5 Tipos de ligação química e suas energias, 28
- Quadro 6 Características dos processos de polimerização, 32
- Quadro 7 Classificação dos materiais, 35
- Figura 1 Marcas rupestres nas cavernas de Lascaux, 20
- Figura 2 Mapa da região de Lascaux, na França, 21
- Figura 3 A Revolução Industrial, 22
- Figura 4 Influência da massa molecular na resistência mecânica dos polímeros, 27
- Figura 5 Corais de diversas cores, 31
- Figura 6 Classificação dos materiais de engenharia, 36
- Figura 7 Escala de complexidade molecular, 37

PARTE 1

Introdução

- Quadro I.1 Energia de ligação e caráter iônico em alguns pares de átomos, 49
- Figura I.1 Bloco de rocha oco, com cristais de ametista, 44
- Figura I.2 Representação das ligações metálicas, 47
- Figura I.3 Energias de ligação em produtos de catenação, 47
- Figura I.4 Modelo de conformação estatística de uma molécula de polietileno de massa molar aproximada 2.800, 48

Capítulo 1

- Quadro 1.1 Escala Mohs de dureza de minerais, 54
- Quadro 1.2 Propriedades físicas do diamante, 58
- Quadro 1.3 Índice de refração de diversos materiais transparentes, 59
- Quadro 1.4 Propriedades físicas da grafite, 68
- Quadro 1.5 Características das pedras preciosas e semipreciosas, 71
- Figura 1.1 Ponto triplo do carbono, 53
- Figura 1.2 Representação gráfica do grafite e do diamante, 55
- Figura 1.3 Representação da macromolécula do diamante com modelos atômicos de Stuart-Briegleb, 60
- Figura 1.4 Depósitos de grafite, 65
- Figura 1.5 Estrutura cristalina do grafite, 66
- Figura 1.6 Representação de um trecho da macromolécula do grafite com modelos atômicos de Stuart-Briegleb, 67

 Capítulo 2

- Quadro 2.1 Abundância relativa dos elementos na parte superior da crosta terrestre, 74
- Quadro 2.2 Série de eletronegatividade de Pauling segundo o parâmetro de Wheland, 75
- Quadro 2.3 Série de eletronegatividade de Pauling segundo o parâmetro de Rochow, 75
- Quadro 2.4 Propriedades físicas do poli(óxido de silício), 82
- Quadro 2.5 Propriedades físicas do poli(óxido de alumínio), 83
- Figura 2.1 Representação de um trecho da macromolécula do poli(óxido de silício) com modelos atômicos de Stuart-Briegleb, 80
- Figura 2.2 Estrutura química do poli(óxido de silício), 80
- Figura 2.3 Modelo molecular de Evans-King para o poli(óxido de silício) vítreo, 81
- Figura 2.4 Representação de um trecho da macromolécula do poli(óxido de alumínio), 81
- Figura 2.5 Algumas variedades de quartzo, 85

 Capítulo 3

- Quadro 3.1 Propriedades físicas da crisotila, 94
- Quadro 3.2 Classificação dos silicatos, 107
- Figura 3.1 Estrutura química da montmorilonita, 91
- Figura 3.2 A rocha-hospedeira serpentina, “pedra cabeluda”, 95
- Figura 3.3 Detalhe dos veios de crisotila na rocha-hospedeira serpentina, 95
- Figura 3.4 Formação da fibra de crisotila, 96
- Figura 3.5 Estrutura do cristal de crisotila, 96
- Figura 3.6 Cadeias aniônicas de piroxênio e anfibólio, 97
- Figura 3.7 Estrutura química da mica, 99
- Figura 3.8 Viscosidade dos diferentes tipos de magma, 106

PARTE 2

 Capítulo 4

- Quadro 4.1 Espécies botânicas produtoras de poli-isopreno, 115
- Quadro 4.2 Composição química da resina de guaiúle, 141
- Quadro 4.3 Fracionamento da terebintina comercial, 148
- Quadro 4.4 Composição da resina terpênica exsudada do pinheiro-do-paraná, 149
- Quadro 4.5 Principais plantas que produzem *cis*-poli-isopreno, 164
- Quadro 4.6 Área plantada de *Hevea brasiliensis* no mundo (2001), 165
- Quadro 4.7 Consumo mundial *per capita* de borracha de seringueira em 2001, 166
- Quadro 4.8 Principais plantas que produzem *trans*-poli-isopreno, 167
- Quadro 4.9 Propriedades de monoterpenos encontrados na terebintina, 169
- Figura 4.1 Estrutura química dos poli-isoprenos naturais, 124
- Figura 4.2 Seringal nativo na Amazônia, 127
- Figura 4.3 Seringueiros sangrando a árvore na floresta amazônica, 128

- Figura 4.4 O látex de seringueira sendo recolhido na tijelinha, na floresta, 128
- Figura 4.5 Seringal cultivado, em plantação, em São Paulo, 129
- Figura 4.6 Seringueiro sangrando a árvore em plantação, em São Paulo, 129
- Figura 4.7 Borracha natural de *Hevea brasiliensis* no mundo, 131
- Figura 4.8 Ácido abiético, principal componente do breu, 150
- Figura 4.9 Mapa da Europa, região do Mar Báltico, 152
- Figura 4.10 Constituições possíveis do poli-isopreno: 1,4 – cabeça – cauda, 1,4 – cabeça – cabeça, 1,2 – cabeça – cauda, 1,2 – cabeça – cabeça, 3,4 – cabeça – cauda, 3,4 – cabeça – cabeça, 159
- Figura 4.11 Configurações *cis-* e *trans-* do poli – 1,4 – isopreno: *cis-* – 1,4 – cabeça – cauda, *trans-* – 1,4 – cabeça – cauda, *cis-* – 1,4 – cabeça – cabeça, *trans-* – 1,4 – cabeça – cabeça, 160
- Figura 4.12 Configuração isotática e sindiotática de poli – 1,2 – isopreno: 1,2 – cabeça – cauda isotático, 1,2 – cabeça – cauda sindiotático, 1,2 – cabeça – cabeça isotático, 1,2 – cabeça – cabeça sindiotático, 161
- Figura 4.13 Configuração isotática e sindiotática de poli – 3,4 – isopreno: 3,4 – cabeça – cauda isotático, 3,4 – cabeça – cauda sindiotático, 3,4 – cabeça – cabeça isotático, 3,4 – cabeça – cabeça sindiotático, 162
- Figura 4.14 Biossíntese do *cis*-poli-isopreno, 164
- Figura 4.15 Regiões produtoras de borracha de *Hevea brasiliensis* no mundo, 165
- Capítulo 5**
-
- Quadro 5.1 Poder calorífico dos diferentes tipos de material carbonáceo, 174
- Quadro 5.2 Composição química do extrato etanólico da resina de nó de pinho-do-paraná, 180
- Quadro 5.3 Composição do nó de pinho-do-paraná – Análise imediata, 181
- Quadro 5.4 Proporção das diferentes unidades lignânicas em ligninas, 184
- Quadro 5.5 Lignina em vegetais, 186
- Figura 5.1 Estrutura proposta para representação de um trecho da macromolécula reticulada encontrada no carvão de hulha, 173
- Figura 5.2 Pinheiro-do-paraná (*Araucária angustifolia*), 177
- Figura 5.3 Nó-de-pinho do pinheiro-do-paraná, 178
- Figura 5.4 Tábua de pinho-do-paraná, com os nós escuros, 179
- Figura 5.5 Estrutura química básica da resina de nó-de-pinho, 180
- Figura 5.6 Estrutura dímera fenol-propânica das lignanas, 183
- Figura 5.7 Estrutura da lignina, 187
- Figura 5.8 Unidades tipo H, G e S presentes nas ligninas, 187
- Capítulo 6**
-
- Quadro 6.1 Nomenclatura dos polissacarídeos, 193
- Quadro 6.2 Função dos polímeros geleificantes em preparações alimentícias industriais, 199
- Quadro 6.3 Polímeros geleificantes naturais empregados em tecnologia de alimentos, 200
- Quadro 6.4 Relação das oses e suas abreviações oficiais, 200

- Quadro 6.5 Principais fontes botânicas dos polissacarídeos obtidos de vegetais superiores, 201
- Quadro 6.6 Amido em diversas fontes botânicas, 203
- Quadro 6.7 Produtos industriais de madeira reconstituída, 213
- Quadro 6.8 Características importantes das madeiras mais conhecidas do Brasil, 215
- Quadro 6.9 Quantidade relativa das hemiceluloses em plantas, 216
- Quadro 6.10 Teor de pectina de alguns vegetais, 221
- Quadro 6.11 Composição do feijão guar, 223
- Quadro 6.12 Homopolissacarídeos, 228
- Quadro 6.13 Heteropolissacarídeos, 230
- Quadro 6.14 Grau de polimerização de celulose de diversas fontes vegetais, 233
- Quadro 6.15 Fontes naturais de celulose, 234
- Figura 6.1 Encadeamento de grupamentos por meio de ligações *alfa* ou *beta*-acetálicas, 191
- Figura 6.2 Estrutura química dos componentes do amido, 204
- Figura 6.3 Morfologia do grão de amido, 205
- Figura 6.4 Seção transversal e longitudinal das fibras de celulose do papel, 207
- Figura 6.5 Plantação de eucalipto no Brasil, 207
- Figura 6.6 Microfibrila da madeira – seção transversal, 208
- Figura 6.7 Microfibrila da madeira – seção longitudinal, 209
- Figura 6.8 Madeira petrificada. 217
- Figura 6.9 A planta produtora de jarina, 225
- Figura 6.10 Estrutura química da celulose, 233
- Figura 6.11 Unidades de açúcar encontradas em policondensações nas cadeias poliméricas presentes na hemicelulose, 235
- Figura 6.12 Estrutura química da galacturonana, 236
- Figura 6.13 Estrutura química da galactomanana: unidade manose (linear); unidade galactose (ramificação), 237
- Figura 6.14 Estrutura química da galactana, 238
- Figura 6.15 Estrutura química da agarose, 239
- Figura 6.16 Estrutura química da agarpectina, 239
- Figura 6.17 Representação das unidades repetidas encontradas na estrutura química da carragenana, 240
- Figura 6.18 Estrutura química do alginato de sódio, 24
- Figura 6.19 Estrutura química da manana, 244
-
- Capítulo 7
- Quadro 7.1 Teor de proteína em diversas plantas, 246
- Quadro 7.2 Composição de algumas proteínas comuns, 248
-
- Capítulo 8
- Quadro 8.1 Composição química de algumas fibras vegetais, 252
- Quadro 8.2 Características gerais das fibras vegetais nativas e modificadas, 253
- Quadro 8.3 Identificação de fibras naturais por microscopia óptica, 256

- Quadro 8.4 Identificação das fibras naturais por meio de reações químicas, 258
- Figura 8.1 Semente de algodão com detalhes das fibras, 254

PARTE 3

Capítulo 9

- Quadro 9.1 Quitina em invertebrados, 269
- Figura 9.1 Representação da estrutura de uma molécula de glicogênio, 268
- Figura 9.2 Estrutura química da quitina, 268
- Figura 9.3 Estrutura química da quitosana, 271

Capítulo 10

- Figura 10.1 Representação química dos componentes da goma laca, 275

Capítulo 11

- Quadro 11.1 Aminoácidos no cabelo, 287
- Quadro 11.2 Reações químicas que distinguem proteínas de polissacarídeos, 295
- Quadro 11.3 Características das fibras animais, 323
- Quadro 11.4 Composição química da clara e da gema do ovo de galinha, 327
- Quadro 11.5 Composição de ovos produzidos por diferentes espécies de aves, 327
- Quadro 11.6 Aminoácidos padrão, suas abreviações e fórmulas, 330
- Quadro 11.7 Aminoácidos presentes no cabelo, 349
- Quadro 11.8 Composição química de alguns tipos de caseína, 357
- Quadro 11.9 Composição em aminoácidos da albumina, 361
- Quadro 11.10 Algumas enzimas representativas, 373
- Figura 11.1 Aspecto longitudinal e transversal das fibras da seda do bicho-da-seda, 279
- Figura 11.2 Aranhas e suas teias, 283
- Figura 11.3 Vista transversal do fio de cabelo, 285
- Figura 11.4 Elementos estruturais componentes da microfibrila do fio de cabelo, 285
- Figura 11.5 Vista longitudinal do fio de cabelo, 286
- Figura 11.6 Vista longitudinal e transversal da fibra de lã, 294
- Figura 11.7 Representação da dentição humana, 297
- Figura 11.8 Representação dos constituintes de um dente molar mandibular (inferior), 298
- Figura 11.9 Cárie em dentes molares, 300
- Figura 11.10 Marfim de origem animal, 303
- Figura 11.11 Alce com chifre, 307
- Figura 11.12 Estrutura química hidroxiapatita, 309
- Figura 11.13 Tartaruga, cágado e jabuti, 313
- Figura 11.14 Concha de madrepérola, 318
- Figura 11.15 Estrutura química da lactose, 324
- Figura 11.16 Estrutura geral de um aminoácido, 329
- Figura 11.17 Estrutura química de uma proteína, 333

- Figura 11.18 Representação esquemática das estruturas primária, secundária, terciária e quaternária de proteínas, 337
- Figura 11.19 Representação da estrutura hélice alfa em proteínas, 338
- Figura 11.20 Representação da estrutura beta ou em folha dobrada em proteínas, 339
- Figura 11.21 Esquema de proteínas globulares e fibrosas, 340
- Figura 11.22 Representação da macromolécula da fibroína, 343
- Figura 11.23 Estrutura química da espidroína, 345
- Figura 11.24 Estrutura química da queratina, 346
- Figura 11.25 Representação das conformações *alfa* e *beta* da queratina, 347
- Figura 11.26 Estrutura de um fio de cabelo, 348
- Figura 11.27 Estrutura do colágeno, 351
- Figura 11.28 Representação da fibra elástica de pele, constituída de colágeno (microfibrila) e elastina (matriz), 356
- Figura 11.29 Representação esquemática da estrutura do DNA, 364
- Figura 11.30 Representação esquemática da estrutura do RNA, 365
-
- Capítulo 13
- Quadro 13.1 Alimentos e teor correspondente de fibras insolúveis e solúveis, 387
- Quadro 13.2 Composição, ocorrência e efeito de algumas fibras dietéticas solúveis selecionadas, 388
- Figura 13.1 Estrutura química da inulina e da oligofrutose, 390

APRESENTAÇÃO

1 A importância dos polímeros naturais

O mundo material que cerca o homem e existe independentemente de suas atividades constitui a **Natureza**. É a força que estabeleceu e conserva a harmonia de tudo que existe. Inclui o Universo físico, com todos os seus fenômenos e componentes, como atmosfera, montanhas, mares, rios, vulcões, jazidas minerais, plantas, animais, micro-organismos etc.

Vida é a condição que distingue animais, plantas e micro-organismos de objetos inorgânicos e organismos mortos. É manifestada pelo nascimento do organismo, pelo crescimento por meio de metabolismo, pela reação a estímulos, pelo poder de adaptação ao ambiente, por meio de mudanças internas, e pela reprodução. Sua etapa final é a morte, isto é, o retorno ao mundo inorgânico. A vida é o conjunto de propriedades e qualidades que permite aos seres vivos terem atividade contínua, ao contrário dos organismos mortos ou da matéria bruta.

A maior das categorias taxonômicas (isto é, classificatórias) que reúne tipos com características comuns a todos, mesmo que existam enormes diferenças entre eles, é o **Reino**. Tradicionalmente, os objetos naturais eram distribuídos em três Reinos: Mineral, Vegetal e Animal. Modernamente, diante do maior conhecimento sobre as características dos seres vivos, os Reinos da Natureza passaram a compreender cinco grupos: Mineral, Vegetal, Animal, das Bactérias e dos Fungos.

O **Reino Mineral** ou Reino *Mineralia* compreende as espécies não vivas, pertencentes ao numeroso grupo das substâncias inorgânicas que se encontram na superfície ou no interior da crosta terrestre: cristais, rochas etc. O **Reino Vegetal**, Reino *Vegetalia*, Reino *Plantae* ou Reino *Metaphytæ* engloba desde as algas verdes até as plantas superiores. O **Reino Animal**, Reino *Animalia* ou Reino *Metazoa*, inclui seres sem celulose, desde as esponjas marinhas até o homem. O **Reino das Bactérias**, Reino *Monera* ou Reino *Prokaryotæ*, engloba as bactérias, isto é, micro-organismos unicelulares, desprovidos de núcleo individualizado. O **Reino dos Fungos** ou Reino *Fungi* agrupa os seres que possuem hifas, isto é, massas de longos filamentos, vivendo em saprobiose (vida dependente de matéria orgânica em decomposição)



Figura 1
Marcas rupestres
nas cavernas de
Lascaux.

Fonte: CULTURAMIX.COM. Disponível em: <<http://cultura.culturamix.com/arte/pinturas-de-lascaux>>. Acesso em: nov. 2012.

ou em parasitismo (vida de um organismo ligado a outro organismo, dito hospedeiro, do qual obtém a totalidade ou parte de seus nutrientes); envolve desde os cogumelos até os mofos ou bolores.

Produtos naturais que contêm polímeros em sua composição – como cera de abelha, piche, alcatrão, bálsamo, breu, âmbar, goma-arábica, clara de ovo e gelatina – já eram conhecidos pelos antigos egípcios e gregos, que os usavam combinados a certos minerais coloridos para preparar revestimentos com finalidades arquitetônicas e estéticas. Nos anos 1120-220 a.C., China, Japão e Coreia utilizavam **lacas** para a ornamentação de edifícios, carruagens, arreios e armas. Alcatrão e bálsamo eram usados como aglutinantes para coberturas protetoras em barcos. No Egito, **vernizes** à base de goma-arábica, obtida de plantas do gênero *Acacia*, coloridas com produtos extraídos de animais marinhos, como polvos e lulas, eram utilizadas no revestimento de embarcações.

Em pinturas datadas de 15.000 anos a.C. (Figura 1), encontradas em cavernas nas regiões de Lascaux, ao Sudoeste da França (Figura 2), e de Altamira, ao Norte da Espanha, já eram empregadas misturas coloridas que se encontram preservadas até os tempos atuais. Acredita-se que essas pinturas eram feitas com um “pincel de ar”, isto é, o pigmento era soprado por um fragmento de osso apropriado, furado, e o pó ia aderindo à gordura ou ao óleo usados para formar os desenhos sobre a superfície das paredes da gruta. O pigmento era mistura de pós de areia, argila, carvão, sangue seco etc. Outras marcas rupestres – isto é, feitas sobre pedra – podem ter sido produzidas com composições primitivas de revestimento.

As **composições de revestimento** consistem em um material polimérico, resinoso, dissolvido ou disperso em líquidos solventes, podendo ainda conter pigmentos, corantes e aditivos diversos. As **tintas** são as principais composições de revestimento; de um modo geral, re-

Figura 2
Mapa da região de
Lascaux, na França.



Fonte: Google. Disponível em: <http://www.google.com.br/imgres?imgurl=http://antigo.rainhadapaz.com.br/projetos/artes/imagens/im_prehistoria/local_lascaux.jpg&imgrefurl=http>. Acesso: em nov. 2012.

cebem as denominações específicas de vernizes, lacas, esmaltes e *primers*. **Vernizes** são tintas transparentes, coloridas ou não; **lacas** são tintas opacas, coloridas ou não; **esmaltes** são tintas opacas, coloridas ou não, reativas. **Primers** são tintas opacas, coloridas ou não, com elevado teor de sólidos.

A Revolução Industrial, que se instalou no mundo a partir de 1760, tornou possível a produção de bens em larga escala, passando-se do trabalho manual para a produção em máquinas a vapor, concentradas em fábricas (Figura 3). Isso acarretou profundas modificações sociais e econômicas, em todos os ramos do conhecimento.

O surgimento das ciências exatas e o desenvolvimento científico e tecnológico, que atinge níveis inimagináveis com extrema rapidez nos dias atuais, fazem com que os produtos sintéticos, cada vez mais, se sobreponham em quantidade e diversidade aos produtos naturais.

A preservação da qualidade de vida no planeta vem sendo objeto de preocupação desde a década de 1970, com a inclusão desse assunto nos

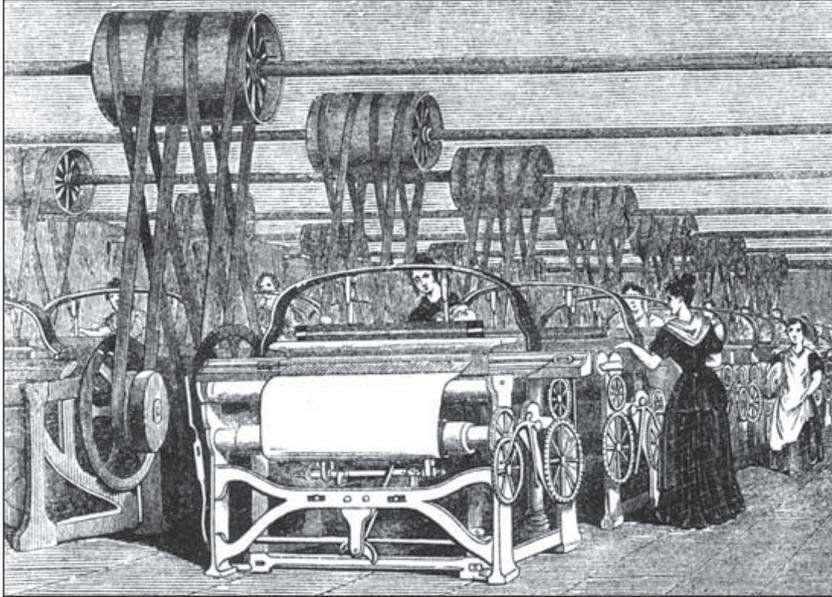


Figura 3
A Revolução Industrial.

Fonte: Trueroots. Disponível em: <<http://www.trueroots.us/blog/wp-content/uploads/2009/05/industrial-revolution-women.jpg>>. Acesso em: 18 maio 2010.

currículos escolares das crianças, em países avançados. A imensa quantidade de lixo urbano – cerca de 400 milhões de toneladas – gerada anualmente pelo mundo, contém principalmente papel e papelão, bem como resíduos orgânicos, além de percentuais menores de metal, vidro e plástico (Quadro 1). Desses constituintes, o que provoca maiores problemas é o lixo plástico, em razão de sua resistência à degradação ambiental, permanecendo por anos e, mesmo, décadas contaminando os vazadouros de lixo na periferia das cidades.

A degradação ambiental (Quadro 2) ocorre por atuação isolada ou conjunta de fotodegradação, termodegradação, degradação química, via oxidação ou hidrólise, e biodegradação. Os agentes da fotodegradação são as radiações de baixa ou alta energia, como luz solar, radioatividade e raios X. O agente da termodegradação é o calor, proveniente do sol, de vulcões ou de fontes termais. O agente da oxidação é o ar, presente na atmosfera, nos ventos e nos furacões. A hidrólise é causada pela água da chuva, do orvalho, dos mares, dos rios e dos lagos. A biodegradação é o resultado da ação de seres inferiores, como bactérias e fungos, ou seres superiores, como insetos, roedores e, principalmente, seres humanos.

Os resíduos orgânicos e celulósicos (que são os maiores componentes do lixo domiciliar), quando expostos à degradação ambiental,

Quadro 1 – Materiais descartados como lixo domiciliar no mundo por ano			
Componente	Composição (% p/p)		
	Europa Ocidental	EUA	Brasil*
Papel/papelão	25	41	28
Metal	8	9	5
Vidro	10	8	3
Plástico	7	7	6
Resíduo orgânico	30	27	52
Outros	20	8	6
Total	100	100	100

* São Paulo

Obs.: p/p - peso por peso

Fonte: BONELLI, C. M. C. *Recuperação secundária de plásticos provenientes dos resíduos sólidos urbanos do Rio de Janeiro*. 1993. Tese (Mestrado) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 1993. Orientador: E. B. Mano.

Quadro 2 – Degradação ambiental		
Tipo de degradação	Agente	Exemplo
Fotodegradação	Radiação	Luz solar Radioatividade Raios X
Termodegradação	Calor	Sol Vulcão
Degradação química	Oxidação	Ar Atmosfera Vento Furacão
	Hidrólise	Água Chuva Orvalho Mar Rio Lago
Biodegradação	Seres inferiores	Bactérias Fungos
	Seres superiores	Insetos Roedores Seres humanos

Fonte: MANO, E. B.; PACHECO, E. B. A. V.; BONELLI, C. M. C. *Meio ambiente, poluição e reciclagem*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2005.

são decompostos por ação de enzimas – isto é, catalisadores biológicos específicos –, associadas aos demais fatores naturais, e assim são reintegrados ao meio ambiente, incorporando-se ao solo.

Aliás, **solo** ou **terra** é um material não consolidado, que geralmente provém da decomposição de rochas. É constituído de matéria orgânica, matéria inorgânica e vida bacteriana.

Os plásticos de vida útil muito curta (Quadro 3), utilizados em embalagens, para serem transformados em solo precisam ser suscetíveis de ataque enzimático e, para isso, devem conter grupos funcionais específicos. Para ser degradado, o polímero precisa conter insaturação ou ter átomos de carbono terciário, e para ser biodegradável, o polímero deve apresentar cadeia sem ramificação ou com grupos funcionais éster, amida ou acetal (Quadro 4).

Diante da crescente preocupação da sociedade com a preservação da Natureza, os polímeros naturais, como materiais de fontes renováveis, vêm aumentando em importância em relação aos polímeros sintéticos, em geral, provenientes de fontes fósseis.

Este livro tem como principal objetivo despertar atenção e interesse para os **polímeros naturais**. Estes poderiam ser muito mais bem aproveitados por meio de modificações químicas que preservas-

Quadro 3 – Vida útil de plásticos na Europa Ocidental (1989)

Principais plásticos	Principais aplicações	Fração (% p/p)	Vida útil (ano)
PE, PP e PET	Embalagem de alimentos e produtos industriais: garrafas, sacolas, filmes domésticos, filmes contráteis.	20	Inferior a 1
PP e PU	Artigos domésticos, esportivos e de lazer, contentores industriais e engradados, estofamentos de móveis e carros.	35	1 a 10
PVC	Cabos, dutos, forração de estofamentos de móveis e carros, em construção civil.	45	Superior a 10

Obs.: p/p – peso por peso; PE – Polietileno; PP – Polipropileno; PET – Poli(tereftalato de etileno); PU – Poliuretano; PVC – Poli(cloreto de vinila).

Fonte: MANO, E. B.; PACHECO, E. B. A. V.; BONELLI, C. M. C. *Meio ambiente, poluição e reciclagem*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2005.

Quadro 4 – Degradabilidade ambiental dos polímeros		
Resistência à degradação ambiental	Requisito necessário na cadeia	Exemplo de cisão molecular
Degradável	Ligação insaturada entre carbonos	
	Átomo de carbono terciário	
Degradável e biodegradável	Cadeia sem ramificação	
	Ligação éster	
	Ligação amida	
	Ligação acetal	

Fonte: MANO, E. B.; PACHECO, E. B. A. V.; BONELLI, C. M. C. *Meio ambiente, poluição e reciclagem*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2005.

sem o esqueleto macromolecular e, portanto, a sua capacidade de reintegração natural ao meio ambiente, em contraposição aos polímeros sintéticos. Esta seria uma forma de restaurar parcialmente os **ciclos da Natureza**, para compensar a ação destruidora cumulativa, que vem ocorrendo em escala preocupante em todo o planeta.

2 As forças de ligação interatômicas e intermoleculares

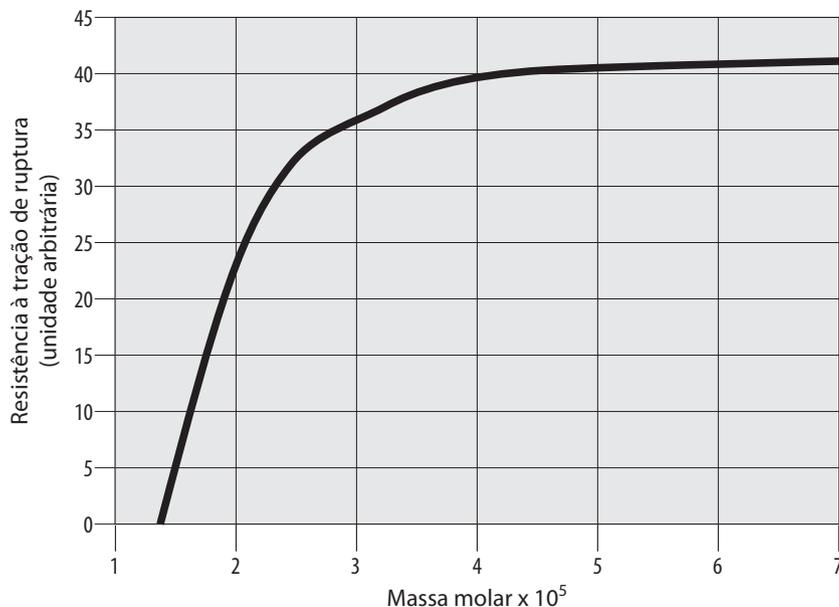
Um agrupamento de átomos somente constitui uma **molécula** quando as forças de ligação entre eles forem suficientemente fortes para os manterem unidos, dentro de condições determinadas de temperatura e pressão e na ausência de outros átomos e moléculas. São uma entidade independente, de massa molar e características próprias.

As forças de ligação entre os átomos são avaliadas pela energia da ligação e pelo caráter iônico dessas ligações. Daí decorre a capacidade de **catenação**, isto é, formação de homopolímeros, ou de **alternação** com outros átomos, isto é, formação de copolímeros, com maior ou menor estabilidade e, portanto, maior ou menor tamanho de cadeia. Quando o tamanho molecular atinge a ordem de milhar, a mudança nas características físicas dos produtos começa a ser mais apreciável, especialmente nas características mecânicas. A partir de certo limite, da ordem de 100.000, a variação nas propriedades se torna pouco sensível ao aumento da massa molar, e a curva tende a um platô (Figura 4).

As forças interatômicas, conforme o tipo e a energia de ligação, podem ser classificadas em primárias, intermediárias e secundárias (Quadro 5). As **forças primárias**, mais intensas, compreendem as ligações iônicas (600 a 1.100 kJ/mol), ligações covalentes (60 a 700 kJ/mol) e ligações metálicas (110 a 350 kJ/mol). As **forças intermediárias**, de interação doador-aceptor, variam conforme provenham de uma estrutura química tipo ácido de Brönsted, em que atingem até 1.000 kJ/mol, ou ácido de Lewis, que são muito mais fracas, até 80 kJ/mol. Deve-se lembrar que o ácido de Brönsted é um composto que pode perder um próton, e a base é um composto que pode aceitar um próton; e o ácido de Lewis é um composto que pode receber elétrons de um doador, que é a base. Finalmente, as **forças secundárias**, que se distribuem entre as ligações hidrogênicas, com flúor (até 40 kJ/mol) e sem flúor (10 a 25 kJ/mol), e as forças de van der Waals, do tipo dipolo-dipolo permanente (4 a 20 kJ/mol), dipolo-dipolo induzido (até 2 kJ/mol) e forças de dispersão de London (0,08 a 40 kJ/mol).

Quando um agrupamento de átomos revela organização geométrica, o que pode ser verificado por difração de raios X, trata-se de uma indicação da formação de **crystal**. O cristal não é uma macromolécula, embora uma macromolécula possa ser cristalina. O cristal se desagrega por ação de um solvente ou do calor, ocorrendo o rompimento das forças de ligação fracas que o caracterizam. Em cristalizações sucessivas, não há manutenção da mesma massa, o que demonstra a inexistência, no cristal, de uma unidade química concatenada, independente.

Figura 4
Influência da massa molar na resistência mecânica dos polímeros.



Fonte: MANO, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1991.

As forças primárias, em geral superiores a 60 kJ/mol de interações, podem exibir ou não **direcionamento**, conforme discutido em capítulos subsequentes. Nas cadeias poliméricas, as ligações encontradas são, em geral, covalências, às vezes de coordenação, e exibem direcionamento. O comprimento das ligações resultantes de interações primárias é, em geral, 0,90 a 2,0 Å; na ligação C—C, é cerca de 1,5 a 1,6 Å. As ligações iônicas, resultantes de interação entre átomos de eletronegatividade muito diferente, não exibem direcionamento e não são encontradas nas cadeias dos polímeros. As ligações metálicas, que envolvem átomos com número de elétrons de valência insuficiente para completar a última camada, são muitas vezes consideradas átomos carregados cercados por um mar de elétrons, potencialmente fluido; essas ligações não têm direcionamento e também não são comumente encontradas nos polímeros.

Como polímeros são substâncias químicas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares, é interessante observar as diferenças gerais de comportamento mecânico e térmico dos materiais, poliméricos e não poliméricos, relacionando-as aos tipos de ligação presentes nas cadeias.

A estrutura química se refere à composição, à constituição e à configuração da molécula. Tem influência na forma e, portanto, na cristalinidade do polímero. Da estrutura química decorrem a flexibilidade ou rigidez da cadeia polimérica, a existência ou não de ligações

Quadro 5 – Tipos de ligação química e suas energias

Tipo de ligação		Energia de ligação (kJ/mol)	
Primária	Iônica	600 – 1.100	
	Covalente	60 – 700	
	Metálica	110 – 350	
Doador–aceptor	Interação ácido–base (Brönsted)	até 1.000	
	Interação ácido–base (Lewis)	até 80	
Secundária	Ligação hidrogênica	Com flúor	até 40
		Sem flúor	10 – 25
	Força de van der Waals	Dipolo–dipolo permanente	4 – 20
		Dipolo–dipolo induzido	até 2
		Força de dispersão (London)	0,08 – 40

Obs.: kJ/mol – kilojoule por mol.

Fonte: DRUMOND, W. S. *Avaliação de películas obtidas a partir de vernizes à base de copolímeros de estireno / metacrilato de metila*. 1996. Tese (Mestrado) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996. Orientador: E. B. Mano.

cruzadas ou de sítios de reticulação potencial, e a disponibilidade ou não de grupos suscetíveis de interações, fortes ou fracas.

O tamanho, a estrutura e as interações respondem pelas propriedades físicas dos polímeros: aumento da **resistência mecânica** com o aumento da massa molar; aumento da **resistência mecânica** com a direção do estiramento; e **transparência** ou **opacidade**, conforme o menor ou maior grau de cristalinidade.

Assim, pode-se dizer que os polímeros são moléculas que, em geral, atendem aos seguintes requisitos:

- possuem elevada massa molar (acima de 10^3) – são macromoléculas, com grupos terminais definidos;
- apresentam ligações interatômicas primárias;
- exibem ligações e/ou macromoléculas direcionadas;
- mostram segmentos químicos repetidos.

3 A abrangência dos conceitos de macromolécula

O conceito inicial de **polímero** (do Grego, *poli*, muito, e *mero*, parte), é geralmente utilizado para os polímeros industriais, cuja origem sintética é bem definida e conhecida. O conceito de **macromolécula** (do Grego, *makros*, grande, e do Latim, *molecula*, molécula) é mais geral e abrangente, pois exige apenas que o composto tenha grande massa, sem condicionamento à repetição dos segmentos, **meros**. A palavra polímero foi criada em 1920, na Alemanha, por **Staudinger** (Hermann Staudinger, considerado o Pai dos Polímeros), quando afirmava que existiam substâncias, naturais ou sintéticas, que não eram agregados, como os coloides, mas moléculas de longas cadeias, com grupos terminais definidos. Durante uma década, este conceito foi muito discutido e criticado pelos cientistas e somente a partir de 1929 passou a ser aceito sem restrições.

Assim, a palavra “macromolécula” é ampla e geral, aplicável a qualquer estrutura química, desde que seja grande. A palavra “polímero” exige ainda que, além de grande, a estrutura química apresente unidades repetidas, os “meros”.

O conceito de “polímero” poderia ser estendido a “macromoléculas” regulares em que as forças de ligação interatômicas não fossem apenas covalências, como nos polímeros em geral, mas também ligações coordenativas, iônicas, metálicas, dipolo–dipolo, pontes hidrogênicas etc., desde que existissem moléculas independentes, nas quais fossem observadas propriedades crescentes (ou decrescentes) conforme o aumento (ou diminuição) da cadeia, a partir de certo grau de associação.

Embora as ligações metálicas sejam, em geral, mais fracas que as covalências, o imenso número de átomos encadeados torna **maior** a resistência mecânica nos metais do que nos polímeros orgânicos, de tal maneira que traz ao material propriedades de **maleabilidade** (lâmina flexível, dobrável) e **ductilidade** (fio flexível) em grau não encontrado nem nos polímeros orgânicos, nem nas cerâmicas, nem nos vidros, que são polímeros inorgânicos. Esse tipo de ligação permite o **fluxo de elétrons**, o que lhes confere condutividade elétrica.

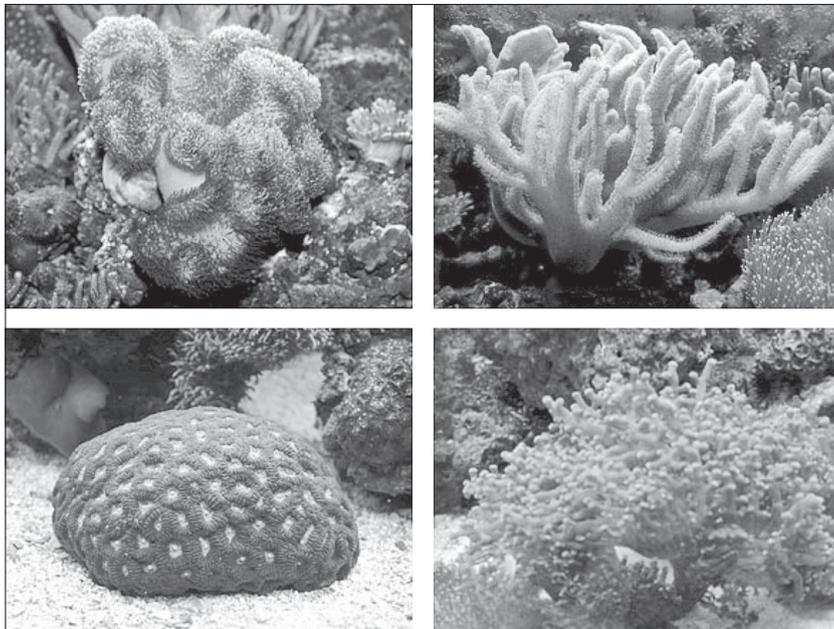
As cerâmicas têm **menor** resistência mecânica que os polímeros orgânicos em virtude da **porosidade**, gerada pela perda de água durante o cozimento das peças. Os vidros não têm porosidade, porque são produzidos em temperaturas bem mais altas; são mais resistentes do que as cerâmicas.

Dentre os materiais poliméricos naturais, destacam-se os **compósitos**. Estes são sistemas heterogêneos em que um dos componentes é descontínuo e tem como característica principal a resistência ao esforço (**componente estrutural** ou **reforço**) e o outro componente é contínuo, e representa o meio de transferência desse esforço (**componente matricial** ou **matriz**). Alguns compósitos naturais, encontrados em animais e vegetais, apresentam extrema complexidade e são de fundamental importância para os seres vivos.

Exemplos de compósitos naturais em que pelo menos um dos componentes é polimérico são: músculos, dentes, ossos, chifres, marfim, madrepérola, casco da tartaruga, madeira, madeira petrificada, âmbar, carvão, azeviche etc.

Alguns dos mais belos e valiosos bens da Terra são originários de organismos vivos, tanto vegetais quanto animais. É curioso observar que o coral não é compósito polimérico. Grandiosas estruturas formadas por minúsculos organismos vivos que se unem, constituem os recifes de coral. O coral é composto por esqueletos de animais marinhos, chamados pólipos de coral, pertencentes à classe zoológica *anthozoa*. Esses pólipos têm corpos ocos e cilíndricos e, embora algumas vezes vivam sozinhos, são, com maior frequência, encontrados em grandes colônias, onde se desenvolvem, uns sobre os outros, acabando por produzir imensas formações geográficas, como os recifes de coral e atóis (coroas de coral erigidas sobre um pilar vulcânico). Esses esqueletos são formados de carbonato de cálcio (rocha calcárea) que, com o passar dos anos, se torna maciço. O coral pode existir apenas em águas com temperatura acima de 22 °C – embora a maior parte deles seja encontrada em águas tropicais, há alguns nas regiões mais quentes do mar Mediterrâneo. Pode ser de diversas cores (Figura 5), geralmente azul, rosa, vermelho ou branco. O coral vermelho é o mais valioso, e há milhares de anos é usado em joias.

Figura 5
Corais de diversas
cores.



Fonte: Oceanário de Lisboa. Disponível em: <<http://www.oceanario.pt>.> Acesso em: 5 ago. 2011.

4 A influência da estrutura química nas características dos polímeros

A fabricação de uma substância química polimérica a partir de micromoléculas é feita por dois processos principais: poliadição e poli-condensação (Quadro 6). A modificação de polímeros preexistentes, naturais ou sintéticos, segue as mesmas reações empregadas para compostos micromoleculares.

A Natureza, no entanto, tem suas rotas próprias, extremamente rigorosas e impossíveis de serem seguidas pelos químicos. A especificidade das reações que ocorrem em organismos vivos está além do conhecimento dos pesquisadores na fase atual. As enzimas, que são a base de todas as rotas metabólicas, podem ser consideradas os mais perfeitos catalisadores imagináveis.

Até a década de 1970, a busca por novas estruturas químicas para os polímeros sintéticos se dirigia principalmente para a melhoria das propriedades mecânicas e térmicas, tendo em vista a substituição dos metais. As características de maior interesse eram as seguintes: termo-

Quadro 6 – Características dos processos de polimerização		
Processo	Característica	Exemplo
Poliadição	Reação em cadeia, três componentes reacionais: iniciação, propagação, terminação	LDPE HDPE PP PS BR etc.
	Mecanismos: homolítico, heterolítico, ou por coordenação	
	Não há subprodutos da reação	
	Reação rápida, com formação imediata de polímeros	
	Concentração de monômero diminui progressivamente	
	Grau de polimerização alto, da ordem de 10 ⁵	
Policondensação	Reação em etapas	PET PA PC PR etc.
	Mecanismo heterolítico	
	Há subprodutos da reação	
	Reação lenta, sem formação imediata de polímero	
	Concentração de monômero diminui rapidamente	
	Grau de polimerização médio, da ordem de 10 ⁴	

Obs.: LDPE – Polietileno de baixa densidade; HDPE – Polietileno de alta densidade; PP – Polipropileno; PS – Poliestireno; BR – Polibutadieno; PET – Poli(tereftalato de etileno); PA – Poliamida; PC – Policarbonato; PR – Resina fenólica.

Fonte: MANO E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1999.

plasticidade; alto módulo; propriedades mecânicas mantidas em larga faixa de temperatura; resistência a temperaturas elevadas; resistência a intempéries e a oxidação; autorretardamento da chama e pouca fumaça; resistência a solventes e reagentes; alta estabilidade dimensional; transparência a radiações eletromagnéticas; resistência a desgaste e baixo coeficiente de expansão térmica. Essas qualidades eram buscadas por meio do emprego de novos monômeros.

É interessante observar a correlação entre propriedade e estrutura química do polímero:

- **Termoplasticidade** é essencial para o fácil processamento; o polímero não deve ser reticulado.
- **Alto módulo** exige polímero de alta cristalinidade ou estrutura rígida aromática.
- **Propriedades mecânicas mantidas em alta faixa de temperatura** significam destruição difícil da ordenação macromolecular; as cadeias devem ser formadas por anéis aromáticos interligados por um ou dois átomos, por grupos não parafínicos.
- **Resistência a temperaturas elevadas** implica a presença de anéis aromáticos.
- **Resistência a intempéries e a oxidação** indicam a saturação e a ausência de átomo de carbono terciário, ou a presença de anéis aromáticos.
- **Autorretardamento da chama e pouca fumaça** refletem a ausência de cadeia parafínica, a presença de anel aromático e de grupo éster, que libera dióxido de carbono, ou a presença de átomos de halogênio, como cloro e bromo.
- **Resistência a solventes e reagentes** é indicação de estrutura aromática ou saturada, ou presença de polímero cristalino.
- **Estabilidade dimensional** exige polímero resistente ao calor e polímero sem grupos hidroxila ou amina, que favorecem a formação de ligações hidrogênicas com a água.
- **Transparência a radiações eletromagnéticas**, na região do espectro visível, significa polímero de baixa cristalinidade. Na região do ultravioleta, polímero de pouca conjugação. Na região de micro-ondas, polímero cristalino de baixa hidrofilicidade.
- **Resistência a desgaste** exige polímero de elevada massa molar ou alta cristalinidade.
- **Baixo coeficiente de expansão térmica** indica polímero de alta cristalinidade ou polímero de estrutura reticulada.

As inovações no campo dos polímeros podem ser distribuídas em dois grandes grupos. No primeiro grupo estão aquelas inovações que procuram reunir, em um mesmo material, características úteis, porém geralmente conflitantes, como transparência e rigidez, em poli-hidrocarbonetos, e resistência mecânica associada à biodegradabilidade, em poliésteres; são polímeros conhecidos, mas com a estrutura química modificada. No segundo grupo, encontram-se aquelas inovações que buscam a inteligência na resposta a estímulos externos, baseada

na interação dos materiais poliméricos com fatores ambientais, visando a miniaturização e a robotização; são **polímeros inteligentes**, que possuem a capacidade intrínseca de responder reversivelmente a estímulos externos de maneira controlada e direcionada, em decorrência de sua estrutura química. Assim, podem ser utilizados como sensores.

A busca do desenvolvimento sustentável poderá indicar uma reflexão sobre as modificações a serem procuradas nas estruturas poliméricas naturais, de modo a estender suas aplicações em substituição a produtos sintéticos, de características poluentes para o meio ambiente.

5 Os polímeros como materiais – os biopolímeros e os materiais de engenharia

Os polímeros industriais mais conhecidos são os componentes essenciais dos plásticos. **Plásticos** são materiais que têm como componente principal um polímero, geralmente orgânico, e em algum estágio de seu processamento tornam-se fluidos e passíveis de serem moldados pela ação isolada ou conjunta de calor e pressão. Distinguem-se das borrachas porque têm resistência mecânica muito maior, extensibilidade muito menor, não têm elasticidade e apresentam deformação permanente. Diferenciam-se das fibras porque têm resistência mecânica inferior.

Material é toda a matéria de que é constituído um corpo.

Matéria é tudo que ocupa lugar no espaço.

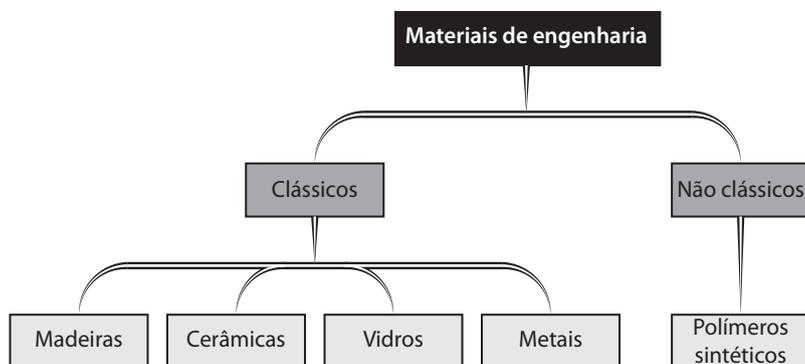
Material de engenharia é o material básico empregado na construção de edifícios, pontes, navios, aviões, equipamentos etc. Apresenta elevada resistência mecânica e térmica, bem como longa durabilidade. Mantém a estabilidade dimensional e a maioria das propriedades mecânicas abaixo de 0 °C e acima de 100 °C. Pode ser de natureza mineral ou orgânica, natural ou sintética.

A classificação geral de materiais depende do campo de aplicação visado (Quadro 7). A classificação dos materiais de engenharia clássicos, como madeira, cerâmica, vidro e metal, e não clássicos, que são os polímeros sintéticos, é condensada na Figura 6.

Os seres vivos são constituídos fundamentalmente por polissacarídeos, nos vegetais, e por proteínas, nos animais, que são seres mais evoluídos. Pode-se imaginar que os polímeros formados sejam a fase final, estável, da rota biogenética, e que sua estrutura deva cumprir

Quadro 7 – Classificação dos materiais			
Campo de aplicação	Especialidade	Constituinte representativo	Composto químico básico
Engenharia	Construção civil	Madeira	Polímero (celulose)
		Concreto	Óxidos metálicos, ferro
		Metal	Ferro, cobre, alumínio
		Cerâmica	Óxidos metálicos
		Vidro	Óxidos metálicos
		Mármore	Carbonato de cálcio
	Maquinário industrial	Metal	Ferro
		Plástico	Polímero
	Peças de alto desempenho	Metal	Ferro, níquel, cromo
		Cerâmica	Óxidos metálicos
		Plástico	Polímero
	Mobiliário	Madeira	Polímero (celulose)
Plástico		Polímero	
Biomedicina	Ortopedia	Metal	Ferro, titânio, platina
		Cerâmica	Óxidos metálicos
		Plástico	Polímero
	Odontologia	Plástico	Polímero
		Metal	Ouro, prata, mercúrio
Embalagens	Medicamentos	Vidro	Óxidos metálicos
		Plástico	Polímero
		Metal	Alumínio
	Alimentos	Papel	Polímero (celulose)
		Vidro	Óxidos metálicos
		Plástico	Polímero
		Metal	Alumínio
⋮	⋮	⋮	⋮

Figura 6
Classificação dos materiais de engenharia.



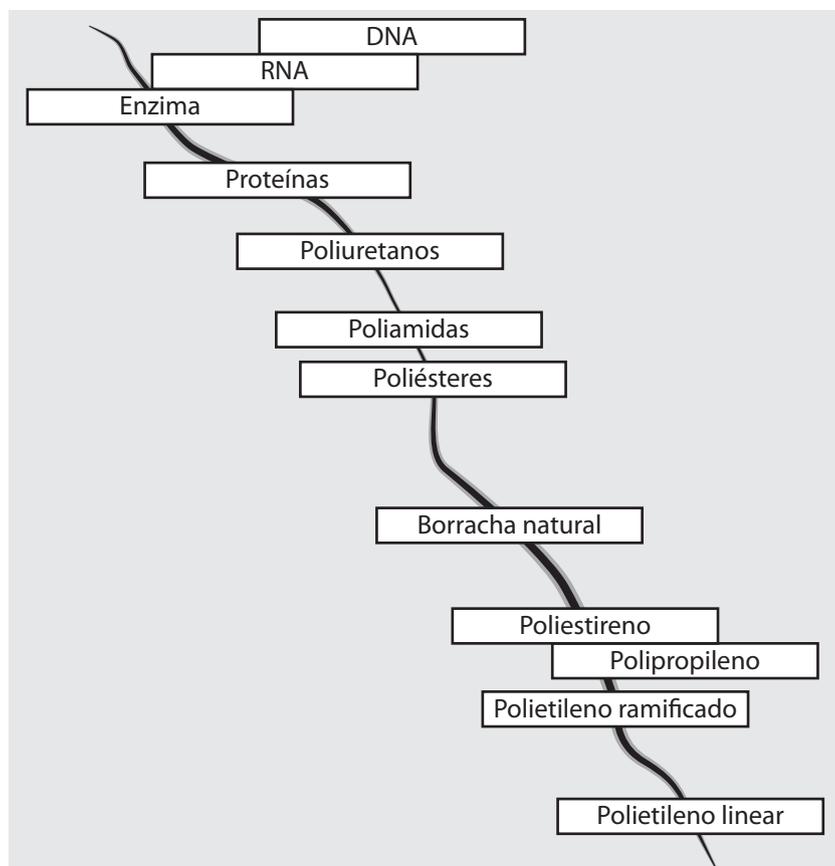
Fonte: MANO, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1991.

com eficiência as funções a que eles se destinam: resistência, proteção e alimento. O polímero natural mais abundante é a celulose, produzida por vegetais. A segunda maior presença é a quitina, que é uma celulose modificada, presente na carapaça de alguns animais. O papel desses polímeros é estrutural, isto é, formar o esqueleto das plantas e das árvores, ou a camada externa protetora dos invertebrados.

A complexidade crescente da estrutura molecular dos polímeros, a partir do mais simples, sintético – o polietileno linear –, até as mais sofisticadas conformações dos polímeros ligados à vida – os **biopolímeros** –, pode ser visualizada na Figura 7. Esta imagem cabe perfeitamente dentro do conceito pleno de sabedoria, emitido pelo saudoso Professor **Aharon Katchalsky**, em sua conferência de abertura do International Symposium on Macromolecules da Iupac (International Union of Pure and Applied Chemistry), em Bruxelas, Bélgica, em 1966: “As leis da Natureza são simples. Quando as expressões matemáticas para interpretá-las são muito complicadas, isto indica que não são corretas”.

A dificuldade de interpretação de inúmeros dados experimentais muitas vezes decorre da ausência de profissionais com formação em áreas diversificadas nas equipes de pesquisa. Daí a grande importância e atualidade que tem o estudo de polímeros naturais, com sólida fundamentação molecular.

Figura 7
Escala de complexidade molecular.



6 Os polímeros naturais segundo a sua origem: mineral, vegetal, animal e outras

Em plena Era da Genômica, que se iniciou no final do século XX, é essencial conscientizar os profissionais da Química que toda a imensa complexidade da vida se baseia em polímeros.

A abordagem dos polímeros naturais será feita considerando principalmente o ângulo químico, dando ênfase a aspectos científicos e tecnológicos, procurando correlacionar características importantes dos polímeros sintéticos com as propriedades correspondentes dos polímeros naturais. A preservação do meio ambiente indica que deve haver maior valorização dos polímeros naturais em detrimento dos sintéticos. Assim, abordaremos os polímeros:

- de origem **mineral**, sendo focalizados os policarbonetos, os polióxidos e os polissais; isto é, os **geopolímeros**;
- de origem **vegetal**, considerando em detalhe os poli-hidrocarbonetos, os polifenóis, os poliacetais e as poliamidas: os **fitopolímeros**.
- de origem **animal**, sendo estudados os poliacetais, os poliésteres e as poliamidas: os **zoopolímeros**.

Polímeros naturais de outras origens, como fungos e bactérias, serão comentados de modo geral.

Para facilitar a compreensão dos aspectos científico-tecnológicos de temas tão diversificados como aqueles que compõem a matéria exposta neste livro, foi feita a separação dos assuntos em **Partes**, segundo a origem natural dos produtos: **Parte I – Polímeros de origem mineral – Geopolímeros**; **Parte II – Polímeros de origem vegetal – Fitopolímeros** e **Parte III – Polímeros de origem animal – Zoopolímeros**.

Dentro de cada Parte, os produtos foram separados em Capítulos, de acordo com a função química dominante. Alguns assuntos, de maior amplitude ou complexidade, são focalizados em capítulos especiais, no final de cada uma das Partes do livro.

Com essa organização, espera-se permitir ao leitor concentrar sua atenção nas seções sobre os quais tem mais conhecimento ou interesse.

Bibliografia recomendada

DRUMOND, W. S. *Avaliação de películas obtidas a partir de vernizes à base de copolímeros de estireno / metacrilato de metila*. 1996. Tese (Mestrado) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996. Orientador: E. B. Mano.

FISH, J. G. Organic polymer coating. In: BUNSCHAH, R. F. *Deposition technologies for film and coating*. New York: Noyes Publications, 1982.

GERNGROSS, T. U.; SLATER, S. C. How green are green plastics? *Scientific American*, v. 283, n. 2, n. 24-29, 2000.

JARDINE, A. P. et al. (Eds.). *Smart materials fabrication and materials for micro-electro-mechanical systems*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1992.

KLEINTJENS, L. A. (Ed.). Smart polymer materials, *Macromolecular Symposia*, v. 102, January, 1996.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a polímeros*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1999.

MANO, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1991.

MANO, E. B.; PACHECO, E. B. A. V.; BONELLI, C. M. C. *Meio ambiente, poluição e reciclagem*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2005.

MUNGER, C. G. *Corrosion prevention by protective coatings*. Houston: NACE, 1986.

PARTE I

POLÍMEROS DE ORIGEM MINERAL GEOPOLÍMEROS POLICARBONATOS • POLIÓXIDOS • POLISSAIS

Introdução, 41

- 1 Policarbonetos, 51
 - 1.1 Materiais, 53
 - 1.1.1 Diamante, 55
 - 1.1.2 Grafite, 64
 - 1.2 Polímeros, 70

- 2 Polióxidos, 73
 - 2.1 Materiais, 74
 - 2.1.1 Areia, 76
 - 2.1.2 Bauxita, 78
 - 2.2 Polímeros, 79
 - 2.2.1 Sílica, 83
 - 2.2.2 Alumina, 86

- 3 Polissais, 89
 - 3.1 Materiais, 89
 - 3.1.1 Argila, 90
 - 3.1.2 Asbesto, 93
 - 3.1.3 Mica, 98
 - 3.1.4 Lava vulcânica, 101
 - 3.2 Polímeros, 106

INTRODUÇÃO

É importante comentar alguns conceitos para uma visão ampla e geral dos materiais encontrados na Natureza, visando facilitar a abordagem dos polímeros de origem mineral – os **geopolímeros**.

Mineral é um composto inorgânico de composição química e estrutural definida, em geral sólido, que se encontra no interior ou na superfície da Terra, como metais, pedras etc.

Quase todos os minerais ocorrem no estado cristalino, no qual os átomos ou grupamentos de átomos estão dispostos regularmente, segundo sistemas fixos e constantes. O **cristal** é um corpo sólido cuja superfície é formada por planos, dispostos simetricamente, que se interceptam segundo ângulos definidos, característicos. Qualquer que seja sua origem, o mineral pode se apresentar cristalizado. Diz-se **cristalizado** quando aparece na Natureza sob formas próprias, inconfundíveis, sempre holoédricas, isto é, com a totalidade de faces geometricamente iguais. **Amorfo** é o material que não tem forma poliédrica característica; pode ser considerado um verdadeiro líquido, de viscosidade muito elevada.

É interessante observar que alguns aglomerados de cristais ocorrem no centro de blocos de rocha ociosos (Figura I.1), cuja casca, quando umedecida, exala o odor característico de terra molhada, que é um metabólito volátil, a **geosmina**, produzido por uma bactéria encontrada no solo, o *Streptomyces coelicolor*. A geosmina é um álcool alicíclico, bicíclico condensado, o 2,6-dimetil-decalinol, muito volátil, que se desprende da rocha.

Quando é possível retirar de um mineral algum metal ou gema (isto é, mineral que tem valor para decoração pessoal) com vantagem econômica, o mineral é chamado **minério**. A parte não utilizável do minério é a **gangá**.

Clivagem é a propriedade de um cristal de fraturar ao longo de superfícies planas, lisas, paralelas entre si, dentro do corpo do cristal. É o desbastamento do cristal segundo planos paralelos. É uma propriedade descontínua, característica dos cristais.

A **dureza** exprime a resistência que um material oferece à penetração de uma ponta aguda, que poderá ou não riscá-lo. Esta propriedade será abordada mais detalhadamente na Seção 1.1.1 “Diamante”.

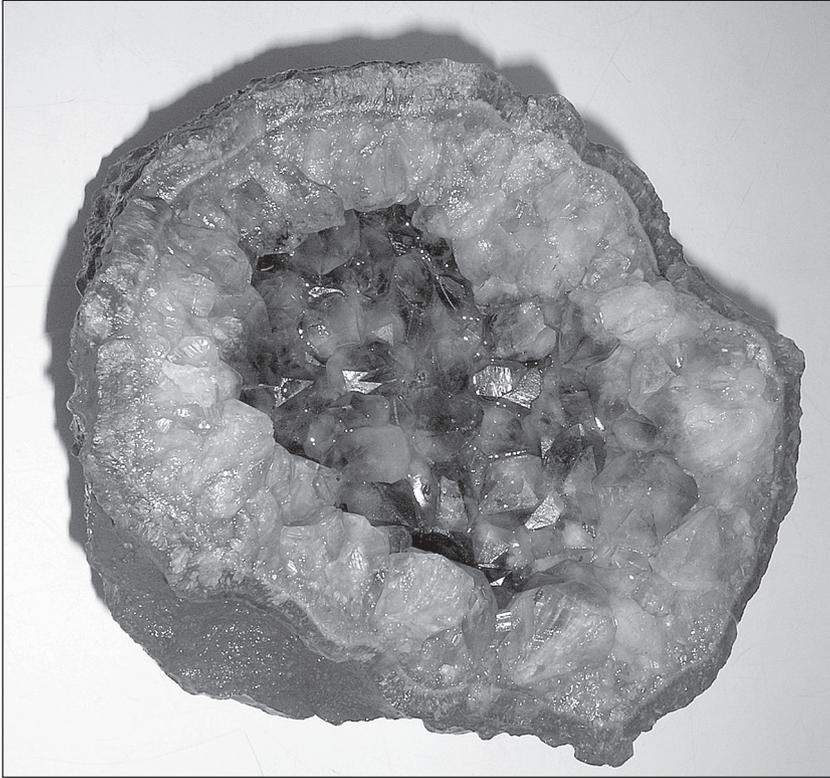


Figura I.1
Bloco de rocha oco,
com cristais de
ametista.

Magma é o material resultante da solidificação de massas em estado de fusão, dando origem a **rochas ígneas**, também chamadas **eruptivas** ou **magmáticas**. A **rocha** é formada por minerais. Os produtos de decomposição das rochas vão se depositar no fundo dos mares, rios e lagos, formando camadas, e dão origem às **rochas sedimentares**. Os mais frequentes constituintes das rochas são os **feldspatos**, que perfazem 60% da totalidade dos minerais. A seguir, os anfíbólios e piroxênios, 17%, o quartzo, 12%, e as micas, 4%.

Os **feldspatos** formam o grupo mais importante dentre os constituintes das rochas. São derivados da sílica em que um terço a um quarto dos átomos de silício são substituídos por átomos de alumínio. São translúcidos ou opacos e podem apresentar cristais mistos de três componentes: feldspatos potássico, sódico e cálcico, que são de difícil distinção à primeira vista. Dentre os feldspatos, quanto ao sistema de cristalização e à clivagem, distinguem-se o ortoclásio e o plagioclásio.

O **ortoclásio**, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, ocorre no sistema monoclinico, clivando em ângulo reto; é encontrado principalmente nas rochas magmáticas claras.

O **plagioclásio**, de composição química variável, forma cristais mistos de albita, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$, e anortita, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, no sistema triclinico, clivando em ângulo oblíquo. Ocorre como componente principal nas rochas cristalinas, tanto em rochas claras quanto escuras.

Anfibólíios e **piroxênios** são minerais de aparência muito similar. São prismáticos ou granulares, de cor preta, com clivagem segundo dois planos quase perpendiculares, nos piroxênios, e oblíquos, nos anfibólíios.

O **quartzo** é uma forma cristalina do poli(óxido de silício), conhecido por **sílica**. É o material básico constituinte de areias, solos e rochas.

A **mica** é um polissilicato hidratado de alumínio, potássio e magnésio, além de outros metais; separa-se facilmente em lâminas brilhantes, finas, resistentes, em geral claras e transparentes.

As **areias** são grãos soltos de minerais ou rochas, maiores do que poeira e menores que seixos, isto é, uma fração granulométrica.

O **granito** é uma rocha cristalina dura, que consiste principalmente de quartzo e feldspato.

O **metassomatismo** é o conjunto de ações que se processam na parte exterior da crosta terrestre, os quais causam a lenta precipitação dos sais em solução, formando cristais. Os materiais daí resultantes têm origem dita **metassomática**.

Metamorfismo é o fenômeno que consiste na transformação lenta das rochas sedimentares e ígneas, passada no interior da crosta terrestre. Ocorre sob a ação milenar e contínua dos agentes geológicos, como o calor central, os gases provenientes do interior incandescente da Terra, a pressão exercida pelas camadas superiores de detritos sobre as que ficam por baixo, tornando-as mais compactas, fazendo surgir novos minerais, com feições características. As rochas daí provenientes se chamam **rochas metamórficas**.

A variação das propriedades físicas segundo direções e sentidos diferentes no interior do mineral constitui um excelente meio para a diferenciação entre o material cristalizado e o material amorfo. Os corpos amorfos são sempre **isótropos**, isto é, suas propriedades são as mesmas segundo qualquer direção ou sentido. Nos cristais, as propriedades variam com a direção e o sentido segundo os quais são observados, e se dizem **anisótropos** (exceto os do sistema cúbico, que são isótropos).

Os minerais apresentam duas classes diferentes de propriedades. Certas propriedades não dependem da direção, são caracterizadas exclusivamente por um número; são ditas **grandezas escalares**. Elas existem para todos os corpos, não caracterizam os cristais. Por exemplo, densidade, fusibilidade, composição química, são propriedades escalares. As propriedades que dependem da direção são grandezas que só podem ser identificadas integralmente por três números, são **propriedades vetoriais** e caracterizam os corpos anisotrópicos, como os cristais. Por exemplo, a forma cristalina, a dureza, as propriedades óticas.

As **macromoléculas** são moléculas grandes, com massa molecular, em geral, entre 10^3 e 10^6 ; têm ligações covalentes, com direcionamento. Os **polímeros** são macromoléculas com unidades químicas repetidas, os **meros**.

As **cerâmicas** têm sequências alternadas de átomos de silício e oxigênio; suas ligações são iônicas, sem direcionamento. As cerâmicas têm menor resistência mecânica que os polímeros orgânicos em razão de sua **porosidade**, que é gerada durante o cozimento das peças, tornando-as opacas. São polissilicatos, poliméricos.

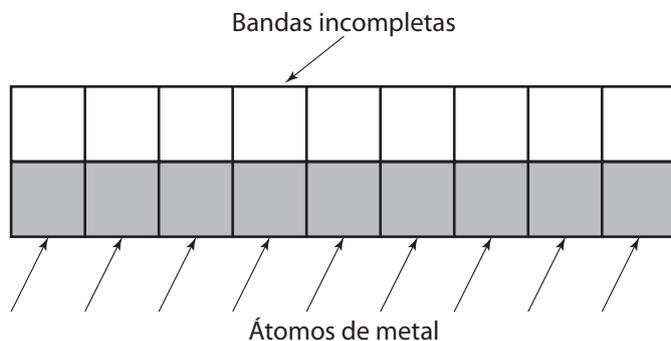
Os **vidros** são misturas de óxidos metálicos – geralmente silício, sódio e cálcio – amorfas, extremamente viscosas; são considerados líquidos super-resfriados. São polissilicatos, poliméricos como as cerâmicas, porém fabricados por fusão a temperaturas muito mais elevadas e resfriados a uma condição rígida, sem cristalização.

Os **metais** têm sequências de 10^4 a 10^{24} átomos interligados, com massas da ordem de 10^5 a 10^{25} ; as ligações são metálicas, sem direcionamento. Os metais não são polímeros. Têm características especiais, como brilho, resistência mecânica elevada, maleabilidade, ductibilidade, condutividade térmica e elétrica, e magnetismo. A estrutura cristalina dos metais é preservada sob deformações moderadas; daí resultam a maleabilidade e a ductibilidade, em virtude das chamadas **ligações metálicas**, que unem os átomos uns aos outros. Essas ligações são decorrentes do deslocamento de elétrons, porque as bandas energéticas desses átomos estão incompletamente preenchidas e permitem o seu escoamento em qualquer direção (Figura I.2).

Alguns elementos exibem **catenação**, tal como o carbono, porém os homopolímeros deles resultantes não atingem altos pesos moleculares; são **oligômeros** de grau de polimerização inferior a 10. Por exemplo, o fósforo, o enxofre, o silício, o estanho etc. Assim, não apresentam características mecânicas satisfatórias (Figura I.3).

Para que possa ocorrer emaranhamento das cadeias e, com isso, o surgimento de características típicas dos polímeros, é preciso que o

Figura I.2
Representação das
ligações metálicas.

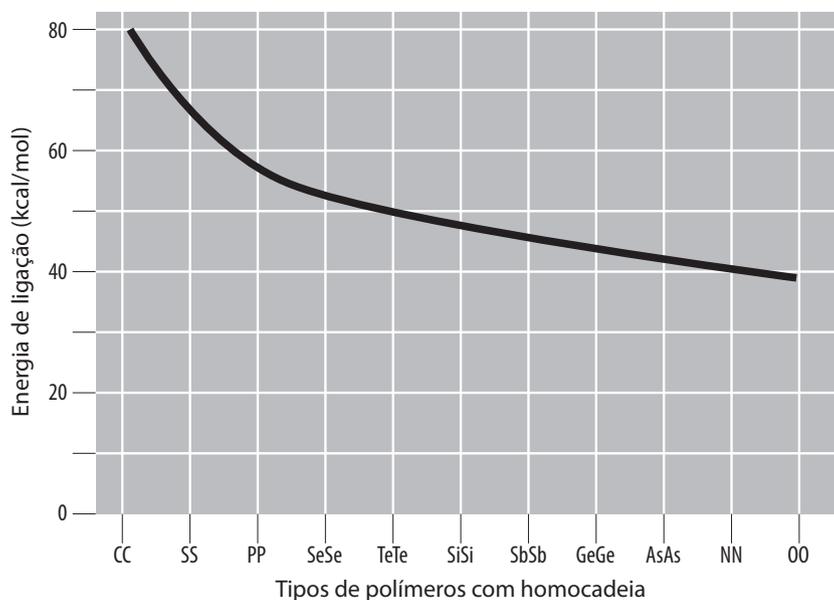


Obs.: O deslocamento de elétrons entre os átomos é a ligação metálica.

Fonte: BÓ, M. C. *Influência das condições reacionais nas características físicas e químicas de polifenilenos*. 1999. Tese (Mestrado) – IMA/UFRJ. Orientador: E. B. Mano.

número de átomos encadeados atinja um valor mínimo, que depende de cada caso. Para se ter uma ideia do tamanho de cadeia e da facilidade de emaranhamento, pode-se observar um modelo de conformação estatística de uma molécula de polietileno oligomérico, de massa molar 2.800 (Figura I.4). Por exemplo, para haver emaranhamento de

Figura I.3
Energias de ligação
em produtos de
catenação.



Obs.: As – Arsênio; C – Carbono; Ge – Germânio; N – Nitrogênio; O – Oxigênio; P – Fósforo; S – Enxofre; Sb – Antimônio; Se – Selênio; Si – Silício; Te – Telúrio.

Fonte: SEYMOUR, R. B.; CARRAHER Jr., C. E. *Polymer chemistry*. New York: Marcel Dekker, 1988.

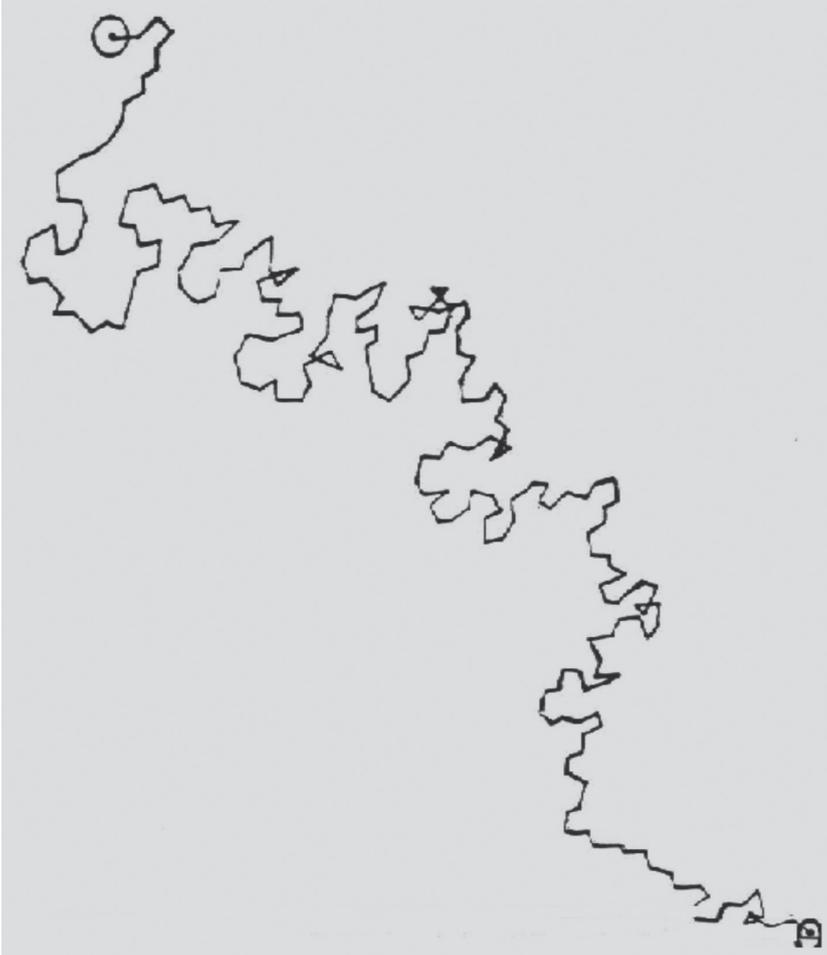


Figura I.4
Modelo de conformação estatística de uma molécula de polietileno de massa molar aproximada 2.800.

Fonte: MANO E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a polímeros*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1999.

cadeias no **PMMA** [poli(metacrilato de metila)], que possui obstáculos estéricos e também grupos carbonila, isto é, sítios de interação potencial, o número de átomos crítico é acima de 200; no **PS** (poliestireno), cujos anéis aromáticos, tabulares, dificultam a aproximação das cadeias, esse número é maior, acima de 700; e no **PIB** (poli-isobutileno), cuja cadeia é mais desimpedida, flexível, o número crítico é menor, pouco acima de 600.

Entre os elementos que apresentam catenação, encontram-se o enxofre, o silício e o fósforo. No Quadro I.1, nota-se que os três elementos possuem caráter iônico zero, tal como o carbono, porém têm menor energia de ligação que C—C, o que os torna portadores de menor resistência mecânica e térmica.

Quadro I.1 – Energia de ligação e caráter iônico em alguns pares de átomos		
Ligação	Energia de ligação (kcal/mol)	Caráter iônico (%)
Al—O	140	60
B—C	90	5
B—N	110	20
B—O	115	45
Be—O	125	65
C—C	85	zero
C—H	100	5
C—N	75	5
C—O	85	20
C—S	65	5
P—P	50	zero
P—N	140	20
P—O	100	40
P—S	80	5
S—S	60	zero
Si—Si	55	zero
Si—C	75	10
Si—N	105	30
Si—O	110	50
Si—S	60	10
Sn—Sn	40	zero
Sn—O	130	55
Ti—O	160	60

Obs.: Al – Alumínio; B – Boro; Be – Berílio; C – Carbono; H – Hidrogênio; N – Nitrogênio; O – Oxigênio; P – Fósforo; S – Enxofre; Si – Silício; Sn – Estanho; Ti – Titânio.

Fonte: SEYMOUR, R. B.; CARRAHER Jr., C. E. *Polymer chemistry*. New York: Marcel Dekker, 1988.

Os **polímeros inorgânicos** são polímeros que têm unidades repetidas inorgânicas na cadeia principal. São moléculas grandes, geralmente lineares, que não contêm qualquer porção orgânica; são constituídos apenas por átomos de carbono ou outros elementos. Por exemplo, o vidro, que é um polímero inorgânico constituído de anéis e cadeias de unidades repetidas de silicato. Fibras de carbono, grafite, polissilicatos e polissiloxanos também são considerados polímeros inorgânicos.

Algumas características especiais de muitos polímeros inorgânicos são o módulo de elasticidade mais alto e o alongamento na ruptura muito mais baixo, quando comparados aos polímeros orgânicos. Poucos polímeros inorgânicos se dissolvem realmente ou, alternativamente, se eles incham, poucos podem reverter ao estado inicial. A cristalinidade e a alta temperatura de transição vítrea são mais comuns nos polímeros inorgânicos do que nos polímeros orgânicos.

Os polímeros inorgânicos naturais são os principais componentes do solo, das rochas e dos sedimentos – daí a denominação moderna de **geopolímeros**. São extensivamente empregados como abrasivos e materiais cortantes (diamante, carboneto de silício ou carborundum, alumina), fibras (asbesto, fibra de boro), materiais de construção (vidro de janela, brita, cimento, tijolo, telha) e lubrificantes (negro de fumo, grafite, gel de sílica, alumina, argila).

Nesta Parte I, os capítulos abordam Policarbonetos, Polióxidos e Polissais. Em cada Capítulo, os produtos são focalizados em seções, como materiais naturais, na Seção “Materiais”, e como compostos químicos puros, na Seção “Polímeros”.

A abordagem científica é, assim, separada do tratamento tecnológico, que é mais acessível a uma ampla variedade de leitores. No caso da Parte I, no Capítulo 1, “Policarbonetos”, destacam-se os materiais, diamante e grafite, e os polímeros, saturados e aromáticos. No Capítulo 2, “Polióxidos”, destacam-se os materiais, isto é, areia e bauxita e os polímeros, poli(óxido de silício) e poli(óxido de alumínio). No Capítulo 3, “Polissais”, são abordados os materiais, asbesto, mica, argila e lava vulcânica, e os polímeros, polissilicatos.

Bibliografia recomendada

BÓ, M. C. *Influência das condições reacionais nas características físicas e químicas de polifenilenos*. 1999. Tese (Mestrado) – IMA/UFRJ. Orientador: E. B. Mano.

MANO E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a polímeros*. São Paulo: Editora Edgard Blücher,

SEYMOUR, R. B.; CARRAHER Jr., C. E. *Polymer chemistry*. New York: Marcel Dekker, 1988.

1 – POLICARBONETOS

Dentre os polímeros de origem mineral mais importantes, destacam-se os **policarbonetos**, isto é, macromoléculas que consistem em encadeamentos de átomos do elemento carbono. Esses polímeros podem ser saturados ou insaturados, especialmente aromáticos. Os policarbonetos saturados encontrados na Natureza são representados pelo **diamante**, e os aromáticos, pelo **grafite**.

Carbono, nome dado por A. Lavoisier, em 1789, provém do latim *carbo*, que significa *carvão*. O átomo de carbono neutro tem número atômico 6 e massa molar 12,011 g/mol. A configuração eletrônica do carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$.

O elemento carbono faz parte de toda matéria viva; está também presente no ar, principalmente como CO_2 , e nos minerais, em geral como carbonato. Estudando a razão isotópica do carbono em amostras, torna-se possível interpretar os registros da Natureza e traçar a história do carbono. Todo carbono existente na Terra vem das estrelas e é mistura de três isótopos naturais: ^{12}C (cerca de 99%), ^{13}C (1,01 a 1,14%) e ^{14}C (0,001%); somente este último é radioativo. No CO_2 atmosférico, além do ^{12}C , existe também o ^{14}C , resultante da decomposição do ^{14}N por colisão com nêutrons, provenientes do espaço sideral. Nessa colisão, o ^{14}N pode perder um próton e se transformar em ^{14}C , que emite partículas *beta*, as quais nada mais são do que elétrons; a meia-vida do ^{14}C é 5.730 anos. Isso significa que, antes de se desintegrar totalmente, o ^{14}C dispõe de tempo suficientemente longo para se incorporar à biosfera. Assim, de todo o carbono que faz parte das plantas e animais, cerca de $1,2 \times 10^{-10}\%$ está como ^{14}C .

Diferentemente dos processos a alta temperatura no centro da Terra, processos biológicos de baixa temperatura, tais como fotossíntese, são sensíveis a variações de massa e diferenciam a atividade dos isótopos do carbono. As razões de isótopos de carbono encontrados nos materiais orgânicos como plantas, animais e conchas, variam e também diferem daquelas entre o dióxido de carbono presente na atmosfera e nos oceanos.

É importante lembrar que as propriedades da molécula dependem não apenas da natureza dos átomos que a compõem, mas também da forma pela qual estão unidos, por meio de ligações mais fortes ou mais fracas. Daí decorrem maior ou menor flexibilidade molecular, presença ou ausência de volume livre dentro da molécula, tipo de simetria ou

assimetria etc. Assim, por exemplo, o elemento carbono se apresenta na Natureza em, pelo menos, sete **formas alotrópicas** ou **alótropos**, todas com uma estrutura cristalina bem definida: grafite *alfa* e *beta*, diamante, lonsdaleíta, caoíta, carbono e fulereno (C_{60} e C_{70}). Dessas, as formas alotrópicas mais importantes são grafite, o mais macio, e diamante, o mais duro dos materiais.

A característica que define qualquer propriedade fundamental de um mineral é o arranjo particular dos seus átomos, isto é, sua **estrutura cristalina**; no caso do diamante, são os átomos de carbono.

Um **crystal** é um corpo sólido, resultante da ligação de elementos atômicos ou compostos, em um arranjo repetido; já comentado na Introdução desta parte. Muitas vezes, os cristais possuem faces externas suaves. Em virtude de sua natureza simétrica e finita, os blocos de construção dos cristais são limitados a um número relativamente pequeno de átomos em suas composições químicas. Um átomo de carbono neutro tem seis prótons no núcleo e seis elétrons a sua volta. Quatro dos elétrons de um átomo de carbono são elétrons de valência, isto é, disponíveis para formar ligações com outros átomos. No grafite, cada átomo de carbono utiliza somente três dos quatro elétrons de valência para se ligar com átomos de carbono vizinhos. A estrutura resultante dessas ligações é uma folha plana de átomos de carbono interligados. Embora individualmente fortes, essas camadas estão apenas fracamente conectadas entre si, e a facilidade com que elas são separadas é que torna o grafite escorregadio. No diamante, entretanto, cada átomo de carbono partilha todos os quatro dos seus elétrons disponíveis com átomos de carbono adjacentes e equidistantes, formando uma unidade tetraédrica. Esse arranjo de átomos forma uma rede muito estável e rígida e, por esse motivo, os diamantes têm ponto de fusão tão alto e são tão duros. O carbono tem ponto triplo a 4.000 K (3.727 °C) e 100 bar, no qual coexistem as três fases, grafite–diamante–fundido (Figura 1.1).

Bibliografia recomendada

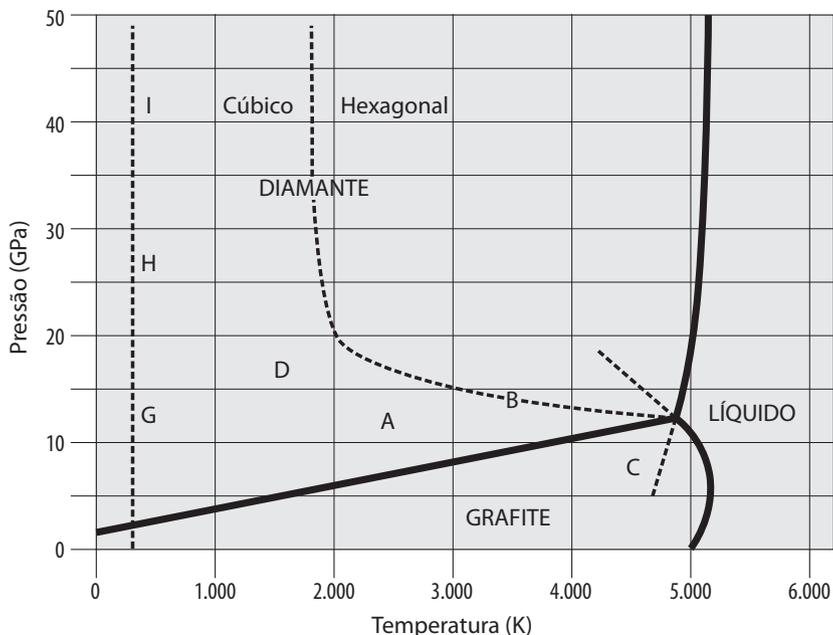
PEIXOTO, E. M. A. Elemento químico – carbono. *Química Nova na Escola*, n. 5, maio 1997.

SEYMOUR, R. B.; CARRAHER Jr., C. E. *Polymer chemistry*. New York: Marcel Dekker, 1988.

SEARA DA CIÊNCIA. Disponível em: <<http://www.seara.ufc.br/donafifi/datacao/datacao3.htm>>. Acesso em: 4 nov. 2010.

SEARA DA CIÊNCIA. Disponível em: <<http://www.seara.ufc.br/donafifi/datacao/datacao5.htm>>. Acesso em: 4 nov. 2010.

Figura 1.1
Ponto triplo do carbono.



1.1 Materiais

Dentre os materiais poliméricos de origem mineral à base de carbono, que são encontrados na Natureza, destacam-se como extremos na escala de dureza: o diamante, que é o mais duro, e o grafite, o mais macio.

Quando todos os átomos de carbono estão interligados por covalências do tipo sp^3 , forma-se o **diamante**, como cristais incolores, do sistema cúbico, em que cada átomo de carbono está no centro de um tetraedro, composto por quatro outros átomos de carbono; tem densidade 3,52, e dureza 10, na escala Mohs (Quadro 1.1), sendo o mais duro material conhecido.

Os diamantes são avaliados em **quilates**, uma vez que o quilate é a unidade padrão de medida das pedras preciosas. Um quilate é aproximadamente igual a 0,2 g e pode ser subdividido em pontos percentuais. Um dos motivos pelos quais os diamantes são tão apreciados é que a luz que eles absorvem é refletida diretamente, de trás para frente – se a pedra tiver sido cortada corretamente. A estrutura cristalina incomum da gema permite um alto grau de refractabilidade.

Entretanto, quando todas as ligações C—C envolvidas contêm elétrons deslocalizados, unidos por covalências do tipo sp^2 , formam-se lâminas superpostas de núcleos aromáticos condensados. Esse material é o **grafite**, que possui cristais cinza-metálico, sistema hexagonal,

Quadro 1.1 – Escala Mohs¹ de dureza de minerais

Mineral	Composição química	Sistema cristalino	Dureza	
			Mohs	Knoop
Diamante	C	Cúbico	10	7.000
Corindon	Al ₂ O ₃	Trigonal	9	1.800
Topázio	Al ₂ (F,OH) ₂ SiO ₄	Ortorrômico	8	1.340
Quartzo	SiO ₂	Trigonal	7	820
Feldspato	Na/K,Ca/Ba(Al, Si) ₄ O ₈	----	6	560
Ortoclásio	K(AlSi ₃)O ₈	Monoclínico	6	560
Apatita	CaF ₂ .3Ca ₃ (PO ₄) ₂	Hexagonal	5	430
Fluorita	CaF ₂	Trigonal	4	163
Calcita	CaCO ₃	Hexagonal	3	135
Enxofre	S	Ortorrômico	2	32
Gesso	CaSO ₄ .2H ₂ O	Monoclínico	2	32
Talco	Mg ₂ (Si ₂ O ₅) ₂ .Mg(OH) ₂	Monoclínico	1	1
Grafite	C	Hexagonal	1	1

Fonte: HOUAISS, A. *Enciclopédia mirador internacional*. v. 10. Rio de Janeiro: Encyclopaedia Britannica do Brasil Publicações, 1995.

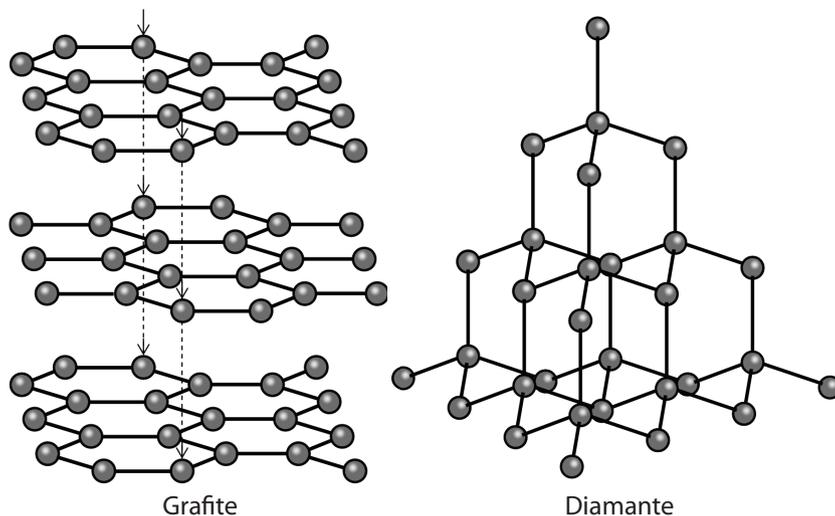
densidade 2,09-2,25, dureza 1-2 na escala Mohs, e que é o mais macio dos minerais, ao lado do talco (que possui cristais brancos, sistema monoclínico, densidade 2,7-2,8 e dureza 1-2).

A Figura 1.2 mostra a representação gráfica do grafite, laminar, e do diamante, compacto.

Baseados na forma cúbica e no arranjo de átomos altamente simétrico, os cristais de diamante podem se desenvolver de diferentes formas, conhecidas como **hábitos** do cristal. O hábito mais comum é o octaedro. Cristais de diamante podem também formar cubos, dodecaedros e combinações dessas formas. Essas estruturas são, em geral, manifestações do sistema cúbico cristalino.

1 A escala **Mohs** foi desenvolvida em 1822 pelo austríaco F. Mohs como um critério para a identificação de minerais. A escala lista dez minerais, sendo os mais duros, com número mais alto, capazes de riscar aqueles com número mais baixo. Outra escala importante é a escala Knoop, baseada na força necessária para fazer marcas usando-se um diamante.

Figura 1.2
Representação
gráfica do grafite e
do diamante.



Fonte: SEYMOUR, R. B.; CARRAHER Jr., C. E. *Polymer chemistry*. New York: Marcel Dekker, 1988.

Bibliografia recomendada

HOUAISS, A. *Enciclopédia mirador internacional*. v. 10. Rio de Janeiro: Encyclopaedia Britannica do Brasil Publicações, 1995.

PEIXOTO, E. M. A. Elemento químico – carbono. *Química Nova na Escola*, n. 5, maio 1997.

1.1.1 Diamante

Diamante (do grego, *adamas*, “invencível”)

O **diamante** é um mineral constituído inteiramente de carbono, elemento químico fundamental para a vida. O diamante representa uma das duas formas cristalinas principais desse elemento. A maioria dos diamantes consiste em carbono primitivo, existente à época da formação do manto terrestre. É um cristal que contém átomos de carbono ligados tetraedricamente, formando uma gigantesca macromolécula. Tem características físicas excepcionais, sendo as mais notáveis a extrema dureza, o alto índice de dispersão e a elevada condutividade térmica. Os diamantes podem ser transparentes, translúcidos ou opacos. Variam de incolores a negros, amarelos, castanhos, acinzentados, verdes e, raramente, vermelhos ou azuis. São usados em joalheria, como

gema (pedra preciosa); em instrumentos cortantes e como material abrasivo; e em microeletrônica, como dissipadores de calor de dispositivos, a fim de torná-los menores e mais poderosos.

Sob condições extremas de calor e pressão e ao longo de tempos geológicos, nas profundezas do planeta, são formados os diamantes naturais. Também são produzidos em crateras de impacto, nas quais meteoritos colidem com a Terra e criam zonas de choque de alta pressão e elevada temperatura, onde são encontrados **microdiamantes** ou **nanodiamantes**, de dimensões mínimas.

Os diamantes provêm de uma fonte finita. Ocorrem na Natureza como cristais simples, **gemas**, isto é, minerais que, pelo brilho, dureza e raridade, têm valor para decoração pessoal. Além das variedades de diamante-gema, há ainda o **bort**, que é mal cristalizado, de cor inferior e muito fragmentado, e o **carbonado**, ou **diamante negro**, que é opaco, de coloração cinza a negra e com clivagem pouco satisfatória. O bort e o carbonado são usados como abrasivos, no corte de diamantes e nas cabeças cortantes de perfuratrizes de rocha. Esses abrasivos já eram usados na China há muito tempo, desde 2500 a.C.

A formação do diamante natural exige exposição de materiais que contêm carbono a altas pressões, entre 45 e 60 kbar, a temperaturas comparativamente baixas, entre 900 e 1.300 °C. Essas condições são encontradas em dois lugares na Terra: no manto, sob placas continentais, e em sítios onde tenha ocorrido o impacto de meteoritos. As condições exigidas para a formação de diamantes no manto exigem considerável profundidade, 140-190 km. A exata combinação de temperatura e pressão somente é encontrada nas partes estáveis, espessas, antigas, de placas continentais, onde existem regiões da crosta conhecidas como **crátons**. Essa é uma ocorrência relativamente rara. A longa permanência dos diamantes na litosfera cratônica permite que eles cristalizem e que os cristais de diamante atinjam dimensões maiores. Os diamantes naturais são geralmente muito antigos, na faixa de 1 a 3,3 bilhões de anos. São muito mais antigos que a erupção vulcânica que os transportou do interior para a superfície da Terra.

As crateras vulcânicas com pequenas superfícies se estendem para baixo, em forma cilíndrica, mais ou menos vertical, constituindo os **dutos vulcânicos**. O diamante é, finalmente, transportado para a superfície da Terra por tipos de erupção que perfuram saídas estreitas, explosivas, ou tubos, através da crosta terrestre. Dois tipos diferentes de rocha ígnea preenchem o pescoço vulcânico do tubo: **kimberlito** e **lamproíto**. A palavra **kimberlito** deriva da cidade de Kimberley, na África do Sul, onde os dutos vulcânicos foram descobertos, em 1870. As kimberlitas e lamproítas têm sido avaliadas entre

50 e 1.600 milhões de anos de idade. A kimberlita ocorre na África do Sul, na Namíbia, em Botswana, em Angola, na Serra Leoa, na Guiné, no Brasil, na Venezuela, nos Estados Unidos, no Canadá, na Rússia, na Sibéria, na Índia, na Austrália, no Congo, na Tanzânia e na China. A lamproíta, contendo diamante, ocorre somente na Austrália e nos Estados Unidos. Os depósitos de diamante comercialmente mais viáveis estão na África do Sul. A mina mais produtiva no mundo, baseada no número de diamantes extraído por unidade de rocha-hospedeira, é de lamproíta, e está localizada na Austrália.

No kimberlito se encontram depósitos intermitentes de diamantes, ao lado de mica, granada e zircônia. Nem todo kimberlito contém diamante. Os diamantes ascendem à superfície da Terra em raros magmas, que também carregam outras rochas (**xenólitos**, “rochas estranhas”), minerais (**xenocristais**, “cristais estranhos”) e fluidos, além de fragmentos de madeira e/ou fósseis. O magma emana de rachaduras e fissuras profundas, quando os gases se separam e a massa fundida se eleva, sendo expelida em erupções vulcânicas violentas, nas quais esses gases desempenham papel principal. Exatamente debaixo desses vulcões, o duto assume a forma de cenoura ou pote, repleto de rocha vulcânica, fragmentos do manto e alguns diamantes arrastados. Essas raízes profundas possibilitam ao kimberlito “destampar” a fonte dos diamantes.

Após os aglomerados de diamantes terem sido transportados para a superfície pelo magma em um duto vulcânico, eles podem sofrer erosão e se desagregar, distribuindo-se por uma grande área. O duto vulcânico contendo diamantes é conhecido como **fonte primária**. Somente na Sibéria, na África do Sul, na Austrália e nos Estados Unidos, os diamantes são extraídos diretamente dos dutos vulcânicos. **Fontes secundárias** incluem todas as áreas onde existe um número significativo de diamantes, que se soltaram por erosão de suas matrizes, kimberlito ou lamproíta, e se acumularam por ação da água ou dos ventos. São os depósitos de **aluvião** – isto é, material solto, resultante da desintegração de rochas, consistindo em cascalho, areia e argila, que é depositado no solo pela água corrente dos rios, junto às margens ou na foz. Os diamantes soltos tendem a se acumular em virtude de sua resistência, ao seu tamanho e à alta densidade.

A produção de diamantes de aluvião é pequena quando comparada com a das minas de kimberlito e lamproíta. O maior diamante já encontrado, o **Cullinan**, era um fragmento quebrado e pesava cerca de 600 g.

Os diamantes são famosos como material com qualidades superlativas. É importante observar as propriedades físicas do diamante,

reunidas nos Quadros 1.2 e 1.3, com detalhamentos e comentários que permitem a melhor compreensão da importância da estrutura química.

Na Natureza, o diamante ocorre como carbono cristalizado no **sistema cúbico**, usualmente como octaedros incolores, às vezes cubos ou outras formas, podendo apresentar arestas e faces encurvadas. Tem brilho especial (adamantino) e fratura conchoidal; a clivagem é em octaedros perfeitos ou dodecaedros malformados. É o material mais duro que se conhece. Por essa razão, para lapidá-lo só se pode usar o próprio diamante. Embora sendo muito duro, o diamante é frágil, sendo fácil de quebrar.

Na estrutura cristalina do diamante, os átomos de carbono estão no centro de tetraedros regulares e são ligados a quatro outros átomos

Quadro 1.2 – Propriedades físicas do diamante

Nº	Categoria	Mineral nativo
1	Composição	C (carbono)
2	Classe cristalográfica	Sistema cúbico
3	Forma comum	Octaedro, cubo
4	Cor	Incolor, amarelado, azulado, tonalidades claras
5	Densidade	Alta: 3,52
6	Índice de refração	Alto: 2,42 (luz amarela, lâmpada de sódio)
7	Brilho	Adamantino
8	Dispersão	Grande: 0,044, levando a cores do arco-íris por refração
9	Ponto de fusão	Alto: 3.550 °C
10	Ponto de ebulição	Alto: 4.830 °C
11	Dureza	Altíssima: 10 Mohs; 56-115 Knoop
12	Clivagem	Excelente, paralela à face do octaedro
13	Condutividade térmica	Extraordinária: 5-25 Watt/cm. °C (300 K); quatro vezes maior do que o cobre
14	Condutividade elétrica	Baixa: 100 ohm cm ⁻¹ (300 K), isolante
15	Transmissão óptica	Transparente

Fonte: Dicionário Livre de Geociências. Disponível em: <<http://www.dicionario.pro.br/dicionario/index.php/Diamante>>. Acesso em: nov. 2012.

Quadro 1.3 – Índice de refração de diversos materiais transparentes		
Substância	Velocidade da luz (km/s)	Índice de refração
Espaço sideral	300.000	1,00
Ar	300.000	1,00
Água	225.000	1,33
Vidro	197.000	1,52
Diamante	124.000	2,42
Poli(metacrilato de metila) – PMMA	----	1,49
Poli(tereftalato de etileno) – PET	----	1,65
Poliestireno – PS	----	1,59

Fonte: Programa Educ@r. Disponível em: <<http://educar.sc.usp.br/optica/refracao.htm>>. Acesso em: nov. 2012.

de carbono. A estrutura resultante, apertada, compacta, acarreta propriedades que são muito diferentes daquelas do grafite, que é outra forma natural comum do carbono puro. O diamante é essencialmente uma cadeia ramificada de carbonos que cristalizou, conforme visualizado no modelo molecular da Figura 1.3. A dureza única do mineral é o resultado da natureza densamente concentrada das cadeias de carbono.

Os defeitos internos de um diamante são chamados **inclusões** e podem ser cristais de um material estranho, ou outro cristal de diamante, ou imperfeições estruturais, como pequenas rachaduras, que podem se apresentar esbranquiçadas ou nubladas. A inclusão mais frequente é olivina; outras inclusões encontradas são granada, cromodipsídio e apatita. As inclusões maiores, porém, são de grafite e costumam ser negras, parecendo-se com carvão. O número, o tamanho, cor, a localização, a orientação e a visibilidade das inclusões podem afetar a qualidade do diamante, definida pelo termo **claridade**.

Quando perfeitamente estruturado e quimicamente puro, o diamante é **transparente** e sem nenhuma tonalidade ou cor. Entretanto, na realidade, quase nenhum diamante natural com tamanho de joia é absolutamente perfeito. A cor pode ser afetada por impurezas químicas e/ou defeitos estruturais. A maioria das impurezas dos diamantes

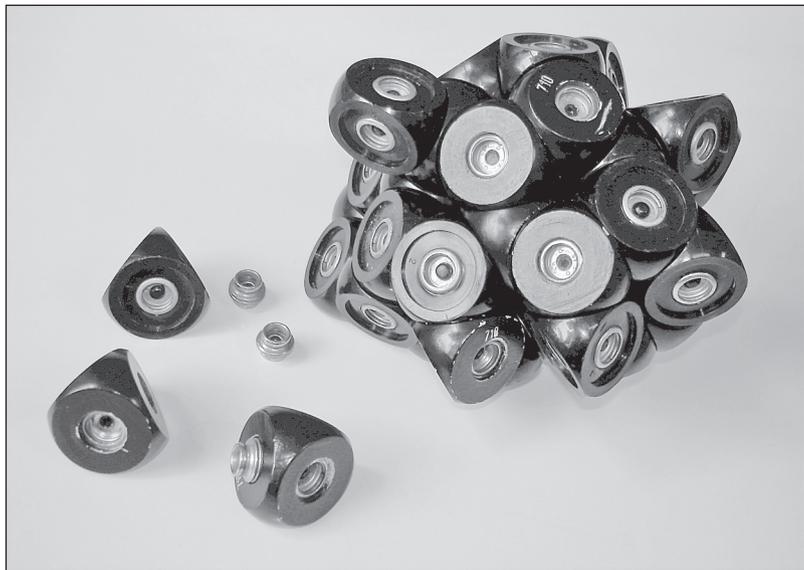


Figura 1.3
Representação da macromolécula do diamante com modelos atômicos de Stuart-Briegleb.

substitui um átomo de carbono na rede cristalina, e isto é conhecido como **falha de carbono**. A impureza mais comum, que é o nitrogênio, causa coloração amarela, leve a intensa, dependendo da concentração presente. A impureza boro produz a coloração azul.

Quanto maior é o **coeficiente de dispersão**, também maior é a separação no espectro de cores, que são refratadas da gema, e a distribuição angular das cores de um feixe de luz branca incidente, inclinado. Essa é uma característica descrita como **brilho**. **Dispersão** é a separação da luz branca nas cores componentes do arco-íris. O índice de refração pode ser usado para descrever como a luz visível pode ser decomposta nas cores do espectro quando passa através de uma substância transparente. Essencialmente, isso acontece porque o índice de refração de uma substância não é constante; varia para os diferentes comprimentos de onda da luz, ou cores. A combinação do índice de refração e da difração dá ao diamante o seu brilho e o chamado **fogo**, quando cortado e polido.

A macromolécula do diamante é muito compacta, surpreendentemente densa – densidade $3,52 \text{ g/cm}^3$, considerando a baixa massa atômica do carbono, 12. **Densidade** é a razão entre a massa de uma substância e seu volume. Em comparação, o grafite tem densidade muito menor, $2,25 \text{ g/cm}^3$.

O **índice de refração** do diamante – isto é, a razão entre a velocidade da radiação eletromagnética no vácuo e a velocidade em um dado meio – é muito alto, responsável pelo brilho extraordinário da pedra

depois de lapidada, maior do que o de qualquer outra gema natural. O índice de refração compara a velocidade da luz através de uma substância e no vácuo. O diamante retarda a luz em um grau significativo, e eleva muito o seu índice de refração.

O diamante apresenta a quantidade máxima de refletância para uma substância transparente, exibindo o que se chama de **lustre adamantino**, com brilho submetálico. A **refletância**, ou a quantidade de luz refletida de uma substância transparente, é avaliada a partir do índice de refração do material.

Uma propriedade interessante exibida por alguns diamantes é que, quando iluminados por luz UV, podem emitir luz no escuro, absorvendo a radiação de alta energia e reemitindo como luz visível, de menor energia. Esses diamantes são chamados de **fluorescentes**. Alguns podem continuar emitindo, mesmo depois que a fonte de UV é desligada; esses diamantes são **fosforescentes**. O **ponto de fusão** e o **ponto de ebulição** do diamante são muito altos, 3.550 °C e 4.830 °C, respectivamente; as ligações entre os átomos de carbono são ligações covalentes, muito fortes, que precisam ser rompidas antes que aconteça a fusão. Em presença de ar, a cerca de 500 °C, ocorre combustão.

A maioria dos diamantes mostra evidências de múltiplos estágios de crescimento, o que dá origem a inclusões, falhas e defeitos de plano na rede cristalina, os quais afetam a dureza. Em virtude de sua **resistência a riscos**, o diamante mantém o seu polimento extremamente bem, conservando o brilho por longos períodos de tempo. **Dureza** é a medida da resistência de um material ao risco, e somente um diamante pode riscar outro.

A **condutividade térmica** do diamante – isto é, a quantidade de calor transferida, na unidade de tempo, por unidade de área, através de uma camada de espessura unitária, sendo 1 °C a diferença da temperatura entre as faces – é a maior dentre todos os materiais (quatro vezes a do cobre). Os diamantes são chamados **gelo** (*ice*) por uma boa razão: podem-se sentir nos lábios os objetos frios, não somente porque estão a uma temperatura mais baixa, mas também porque podem extrair ou conduzir o calor para longe. Essa propriedade, além da dureza, torna o diamante um material ideal para uso como ferramenta de corte na indústria e também como um dissipador de calor, em microeletrônica.

O diamante é um **isolante elétrico**. Não conduz eletricidade, pois todos os seus elétrons estão comprometidos na ligação entre os átomos; não estão disponíveis para se deslocar e propagar a corrente elétrica. Os metais conduzem eletricidade, enquanto certos materiais, como o vidro e o diamante, são maus condutores elétricos. Entretanto,

raros diamantes, particularmente os de tonalidade cinza a azul, são **semicondutores**. O diamante tem importantes aplicações em eletrônica; pode ser usado tanto como isolante elétrico, não condutor, quanto como semicondutor. Uma substância é um **condutor elétrico** se muito pouca energia é requerida para movimentar um elétron da sua condição de participante na chamada ligação de valência para a condição móvel de uma banda de condução. Tais condutores têm aspecto metálico, porque a luz está também impulsionando os elétrons. Nos materiais isolantes, não condutores de eletricidade, existe uma grande barreira de energia entre a banda de valência e a banda de condução, já comentada (Figura I.2). Essa barreira precisa ser ultrapassada para permitir a condução da eletricidade. Os semicondutores, tais como os diamantes que contêm certas impurezas, têm condição de diminuir o salto de energia para a banda de condução.

Quanto à solubilidade, o diamante é **insolúvel** em água e solventes orgânicos porque, entre as moléculas do solvente e os átomos de carbono, não há possibilidade de ocorrência de atração que seja capaz de superar a atração entre os átomos de carbono ligados entre si covalentemente. Exceto por agentes oxidantes fortes, o diamante é resistente ao **ataque químico**. No vácuo ou em atmosfera inerte, o diamante-gema, incolor, aquecido a cerca de 1.500 °C, se transforma em uma massa cinza-negra de grafite. No ar, a 800 °C ou mais, o diamante se oxida, queima, gerando CO₂. A temperaturas altas, alguns metais, como, por exemplo, o tungstênio, o titânio e o tálio, reagem com o diamante para formar carbonetos metálicos. Ferro, níquel, cobalto e platina, no estado fundido, são solventes para o carbono e dissolvem o diamante.

Diamantes sintéticos geralmente não são grandes, com tamanhos da ordem de 0,1 mm. São muito usados como grânulos para polimento industrial. Os diamantes sintéticos são mais caros do que o produto natural e hoje encontram amplo uso na indústria, em cirurgias do olho, como dissipadores de calor e em semicondutores, na indústria eletrônica, em revestimentos não arranháveis, em lentes ópticas, discos compactos, engrenagens de máquinas e revestimentos inertes em geral, sobre superfícies e em locais de alta corrosão química, e também em janelas ópticas, em naves espaciais.

Os primeiros diamantes foram descobertos na Índia há 6.000 anos, nos leitos dos rios da região, em aluviões. Mercadores difundiram as gemas no Oriente e depois as levaram para o Ocidente. No século XVIII, depósitos de diamante foram encontrados no Brasil, depois na Austrália, na Rússia e nos Estados Unidos. Em 1866, a maior jazida de diamante foi descoberta na África do Sul, que se tornou a maior fonte mundial. Mesmo nas minas ricas, os diamantes são poucos em

número: são necessárias 15 toneladas de minério para obter-se 1 g de diamante. Cerca de 50% dos diamantes são originários da África, embora fontes significativas desse mineral tenham sido descobertas em países de grande extensão territorial.

Todos os diamantes famosos da antiguidade eram da Índia, inclusive o Grão-Mogul, o Orlov, o Koh-i-noor e o Regente. Alguns são coloridos; por exemplo, o pesado Dresden Green, verde, o Tiffany, amarelo, e o mal-afamado Hope, de cor azul, ao qual é atribuída uma energia negativa, com muitas mortes inexplicadas associadas aos seus possuidores.

Bibliografia recomendada

About.com. Quemistry. Disponível em: <<http://chemistry.about.com/cs/geochemistry/a/aa071601a>>. Acesso em: 17 ago. 2007.

American Museum of Natural History. Disponível em: <<http://www.amnh.org/exhibitions/diamonds>>. Acesso em: 17 ago. 2007.

BRACO, P. M. *Glossário gemológico*. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 1984.

Chemguide. Disponível em: <<http://www.chemguide.co.uk/atoms/structures/giantcov.html>>. Acesso em: 17 ago. 2007.

MANO, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1991.

MANO, E. B.; PACHECO, E. B. A. V.; BONELLI, C. M. C. *Meio ambiente, poluição e reciclagem*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2005.

PEIXOTO, E. M. A. Elemento químico – carbono. *Química Nova na Escola*, n. 5, maio 1997.

ROCHA FILHO, R. C. Os fulerenos e sua espantosa geometria molecular. *Química Nova na Escola*, n. 4, 1996.

Society of Plastic Engineers. Disponível em: <www.4spe.org/pub/pe/articles/2005/may/28_corneliussen.pdf>. Acesso em: 5 out. 2007.

1.1.2 Grafite

Grafite (do grego *graphein*, “escrever”)

Grafite é o carbono cristalino polimérico natural mais comum; é a forma mais estável de carbono sólido já descoberta. Pode ser considerado o carvão de grau mais puro, logo acima do antracito, isto é, com teor de carbono superior a 95%. É uma variedade alotrópica do carbono, cristalizada hexagonalmente, de cor variando de cinza-azul a negra, com brilho submetálico e toque gorduroso. Grafites naturais e cristalinos não são usados na forma pura como materiais estruturais, em virtude de seus planos de clivagem, sua fragilidade e propriedades mecânicas inconsistentes.

O grafite tem muitos usos nos campos elétrico, químico, metalúrgico, nuclear e aeroespacial. É empregado como eletrodo, em fornos elétricos, anéis de vedação, revestimento para reatores de reações químicas, trocadores de calor, válvulas, bombas, tubulações e outros equipamentos para processos tecnológicos. É usado misturado com argila, como “grafite” dos lápis. O grafite é um material extremamente forte, resistente ao calor (3.000 °C), usado durante a reentrada das naves ou foguetes espaciais na atmosfera terrestre, conferindo proteção para os cones do nariz de mísseis. Como um agente lubrificante, o grafite é altamente valorizado, porque diminui a fricção e tende a manter frias as superfícies em movimento.

Ocorre, na Natureza, principalmente em rochas metamórficas, em massas negro-acinzentadas, compactas ou cristalinas, muitas vezes na forma de escamas escorregadias, associado a minerais como quartzo, calcitas, micas, turmalinas e meteoritos ferrosos, em veios e massas nodulares, ou, finamente, disseminado através de camadas de calcário. Em 2005, a China foi o maior produtor de grafite do mundo, com 80% de produção, seguida da Índia e do Brasil. As mais importantes ocorrências estão em Madagascar e Sri Lanka, onde o grafite forma massas grandes e puras, em veios espessos. É obtido de várias partes do mundo: China, Índia, Brasil, Estados Unidos, México, Grã-Bretanha, Áustria, Rússia, Sibéria, Ceilão, Coreia do Norte e do Sul, além da Austrália.

As principais fontes de grafite são **gnaisse**, isto é, rocha metamórfica, feldspática, laminada, cristalina, de composição variável, e **xisto**, que é também uma rocha metamórfica na qual o mineral ocorre em massas folhosas, misturadas com quartzo, mica etc., cujos minerais, lamelares, são dispostos com a mesma orientação e visíveis a olho nu. O grafite é mais frequentemente encontrado como pequenos cristais negros, bem formados, em placas finas com faces romboédricas

Figura 1.4
Depósitos de grafite.



nas bordas. Aparentemente, o grafite é um produto de metamorfismo de contaminantes orgânicos do calcário. Os depósitos de grafite com potencial de exploração para fins comerciais são veios de material sólido ou placas abundantes, disseminadas através da rocha (Figura 1.4).

O grafite é um notável exemplo do efeito do arranjo atômico interno sobre as propriedades físicas de um mineral. Tem aparência metálica e é muito macio; no entanto, é quimicamente igual ao diamante, o outro alótropo natural do carbono, que é o material mais duro conhecido. As estruturas moleculares do grafite e do diamante são completamente diferentes e responsáveis por essa e outras diversidades de comportamento desses materiais, de mesma composição química – carbono. O grafite tem uma laminação aberta que resulta em densidade relativa de 2,09 a 2,23; é opaca. Cada átomo de carbono no grafite está covalentemente ligado a três outros átomos de carbono vizinhos. As folhas planas de átomos de carbono são unidas em estruturas hexagonais, em camadas que não são covalentemente conectadas às camadas vizinhas e são mantidas juntas por forças fracas de van der Waals. O comprimento da ligação carbono-carbono é 1,418 Å; o espaço entre as camadas é 3,347 Å, cerca de 2,5 vezes a distância entre os átomos dentro de cada camada. Sua estrutura em camadas, com anéis de seis átomos arranjados em folhas paralelas largamente espaçadas, é mantida graças ao fraco entrosamento dos orbitais de elétrons π , que dá ao material a característica de ser escorregadio.

A ligação entre os átomos dentro de uma camada de grafite é mais forte do que a ligação no diamante, mas a força interlaminar no grafite

é fraca, por isso as camadas de grafite podem escorregar umas sobre as outras, tornando o material macio.

Assim, o grafite possui comportamento anisotrópico, isto é, exibe muitas propriedades que são dependentes do ângulo segundo o qual elas são medidas.

A estrutura cristalina do grafite é mostrada na Figura 1.5. A representação de um trecho da macromolécula do grafite, construída com modelos atômicos de Stuart-Briegleb, é vista na Figura 1.6.

Grafite hexagonal é a forma termodinamicamente estável do grafite. A outra forma cristalina do grafite é romboédrica, na qual os átomos de carbono de uma camada e os da terceira camada são superponíveis. O grafite romboédrico é termodinamicamente instável e pode ser considerado uma extensão de falhas de empilhamento no grafite hexagonal. Na Natureza, o carbono romboédrico nunca é encontrado puro, mas sempre combinado com o carbono hexagonal.

Muitos pontos de contato elétricos industriais, como escovas e eletrodos, são feitos de grafite. Quimicamente, esse material é quase inerte, mesmo a altas temperaturas. Assim, muitos cadinhos para fundir metais são revestidos de grafite. O grafite resiste a ácidos fortes e é empregado para revestimento de tanques de aço. A pressão e tem-

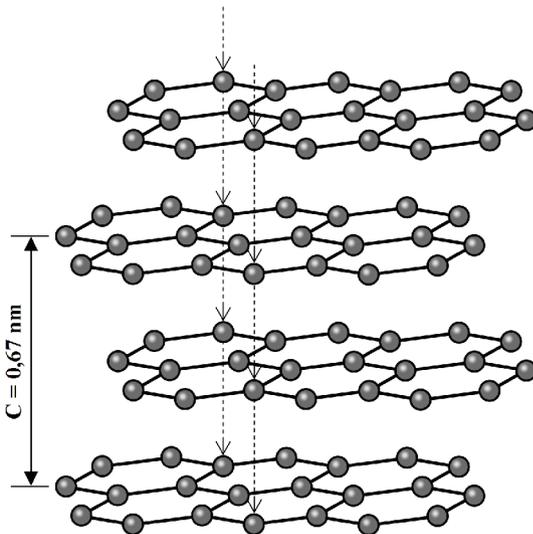


Figura 1.5
Estrutura cristalina do grafite.

Figura 1.6

Representação de um trecho da macromolécula do grafite com modelos atômicos de Stuart-Briegleb.



peratura comuns, diamante e grafite são estáveis. Sob temperaturas elevadas (1.700 a 1.900 °C), o diamante é prontamente transformado em grafite. A transformação reversa de grafite em diamante ocorre somente com aplicação de alta pressão e temperatura. Assim, a forma mais estável natural de carbono cristalino é grafite, não diamante.

Os melhores **indicadores no campo** são macieza, brilho, densidade e risco.

O caráter laminar do arranjo atômico do grafite resulta em propriedades físicas distintas, apresentadas no Quadro 1.4. As mais importantes são:

- **Densidade** menor que a do diamante, em virtude da quantidade relativamente grande de espaço vazio, que é perdido entre as camadas, e por causa da presença de poros e impurezas.
- **Ponto de fusão** alto, semelhante ao do diamante. Para fundir o grafite não é bastante afastar uma camada da outra, é preciso também quebrar as ligações covalentes através de toda a estrutura.
- É bom **condutor de eletricidade**, pois os elétrons deslocalizados estão disponíveis para se mover por sobre as folhas; se uma peça de grafite é ligada a um circuito, os elétrons podem fluir por um lado da folha e ser substituídos por novos elétrons do outro lado. Um pedaço de grafite pode produzir eletricida-

Quadro 1.4 – Propriedades físicas do grafite	
Categoria	Mineral nativo
Composição	C (carbono)
Classe cristalográfica	Hexagonal e romboédrica
Forma comum	Cristais negros em placas finas
Cor	Negra em material terroso, cinza em placas e azul profundo em flocos finos, à luz transmitida.
Densidade	2,09 - 2,23
Brilho	Submetálico
Ponto de fusão	Não funde a temperaturas muito altas; não queima facilmente
Dureza	1-2 Mohs
Clivagem	Excelente, basal
Condutividade térmica	Boa
Condutividade elétrica	Alta
Fratura	Grosseira (flocos flexíveis); clivagem basal (placas)
Risco sobre papel	Negro
Solubilidade	Insolúvel em solventes comuns; solúvel em níquel fundido
Hábito do cristal	Tabular, hexagonal, massa compacta, folheada ou granular, romboédrico
Toque	Macio, escorregadio, lubrificante

Fonte: REYNOLDS, W. N. *Physical properties of graphite*. Noyes Publications, 1968.

de em duas dimensões porque os elétrons só podem se mover em uma folha e não de uma folha para as folhas vizinhas. Na realidade, um fragmento de grafite não é um cristal perfeito, mas um hospedeiro de pequenos cristais, colados juntos, em todos os ângulos. Os elétrons serão capazes de encontrar um caminho em qualquer direção, por movimentos de um pequeno cristal para o próximo. Além de bom condutor de eletricidade, o grafite é bom condutor de calor e não é facilmente queimado.

- À temperatura ambiente, a **condutividade térmica** do grafite sintético é comparável à do alumínio ou latão.
- Uma propriedade incomum do grafite é a sua **resistência mecânica** aumentada a altas temperaturas. Ele geralmente reverte à forma hexagonal durante um tratamento térmico, acima de 1.300 °C. O grafite é resistente ao choque térmico, em razão de sua alta condutividade térmica e de seu baixo módulo elástico.
- É **insolúvel em água e em solventes orgânicos** – pela mesma razão pela qual o diamante também é insolúvel. A atração entre as moléculas de solvente e o átomo de carbono jamais serão suficientemente fortes para superar as ligações covalentes no grafite. É solúvel em níquel fundido.
- **Toque macio, escorregadio.** É usado em lápis e em fechaduras, como lubrificante seco. O grafite se assemelha a um baralho de cartas – cada carta é forte, mas escorregará sobre as outras, ou mesmo cairá do baralho, junto às outras. Quando se usa um lápis, as folhas de grafite são friccionadas umas sobre as outras e algumas se prendem ao papel.

É um dos materiais mais **inertes** com respeito a reação química com outros elementos e compostos. É sujeito a oxidação e reação com alguns metais.

Bibliografia recomendada

Amethyst Galleries. Disponível em: <<http://www.galleries.com/minerals/elements/graphite/graphite.htm>>. Acesso em: 15 fev. 2008.

ASBURY Carbons. Disponível em: <<http://www.asbury.com/natural-Graphite.html>>. Acesso em: 18 fev. 2008.

AZoM. Disponível em: <<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1630>>. Acesso em: 18 fev. 2008.

Chemguide. Disponível em: <<http://www.chemguide.co.uk/atoms/structures/giantcov.html>>. Acesso em: 17 ago. 2007.

EVERYSCIENCE. Disponível em: <<http://www.everyscience.com/Chemistry/Inorganic/Carbon/a.1189.php>>. Acesso em: 15 fev. 2008.

GIRIT, C. O. et al. Graphene at the edge: stability and dynamics. *Science*, v. 323, p. 1705, 2009.

HOUAISS, A. *Enciclopédia mirador internacional*. v. 10. Rio de Janeiro: Encyclopaedia Britannica do Brasil Publicações, 1995.

NACIONAL DE GRAFITE. Disponível em: <www.grafite.com>. Acesso em: 13 nov. 2003.

PIERSON, H. O. *Handbook of carbon graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications*. New Jersey: Noyes Publications, 1993.

THORPE, T. E. *Dictionary of applied chemistry*. v. III. Longmans, Green, and Co., 1928.

1.2 Polímeros

Os carbonetos poliméricos de origem mineral contêm somente carbono. Materiais como carvão ou asfaltenos, por exemplo, não são incluídos entre esses compostos, pois apresentam, em sua composição química, outros elementos além do carbono, e além disso, na Natureza, sua origem é respectivamente vegetal ou animal, e não mineral.

O diamante é o mais duro dos materiais, com a dureza 10.000 kg/mm², módulo elástico 1,22 GPa, densidade 3,52 g/cm³ e resistência à tração 1,2 GPa. A dureza do diamante é muito importante, especialmente por ser o único material capaz de cortar todos os materiais.

A observação cuidadosa das representações moleculares, confeccionadas com os modelos atômicos de Stuart-Briegleb, tornam bem evidentes algumas das características físicas de dois polímeros, diamante e grafite.

Do ponto de vista de ligação química ou de estrutura básica, o diamante é um polímero. Polímeros são moléculas muito grandes, com massas moleculares de milhares a milhões. O diamante é feito de unidades repetidas de átomos de carbono, cada um ligado a quatro outros átomos de carbono por meio de ligações covalentes sp³, que são as ligações químicas mais fortes quando comparadas às demais encontradas em compostos de carbono, e forma-se uma cadeia ramificada. Diferentemente, os polímeros sintéticos geralmente consistem de cadeias com esqueleto C—C. Assim, a reticulação em cadeias modifica a estrutura polimérica para mais próximo da estrutura do diamante. Pode-se compreender que o diamante seja o polímero reticulado limite. Uma vez que os átomos do diamante estão unidos por ligações simples, cada fragmento separado de diamante é uma imensa macromolécula.

Quadro 1.5 – Características das pedras preciosas e semipreciosas

Mineral	Composição química	Cor	Dureza Mohs	Sistema cristalino
Pedras preciosas				
Diamante	C	Incolor	10	Cúbico
Safira	Al ₂ O ₃	Azul	9	Trigonal
Rubi	Al ₂ O ₃	Vermelha	9	Trigonal
Esmeralda	(Al ₂ O ₃)(BeO)(SiO ₂)	Verde	8	Trigonal
Pedras semipreciosas				
Topázio	(SiO ₂)(Al ₂ O ₃)(F,OH)	Amarela	8	Ortorrômico
Citrino	SiO ₂	Amarela	7	Trigonal
Água-marinha	(SiO ₂)(Al ₂ O ₃)(BeO)	Azul	7	Trigonal
Ametista	SiO ₂	Roxa	7	Trigonal
Turmalina	(SiO ₂)(Al ₂ O ₃)(B ₂ O ₃)	Diversas	7	Trigonal
Turquesa	(P ₂ O ₅)(Al ₂ O ₃)(H ₂ O)	Azul esverdeada	6	Amorfo
Opala	(SiO ₂)(H ₂ O)	Opalescente	6	Amorfo

Obs.: Gemas são minerais que, pelo brilho, dureza e raridade, têm valor para decoração pessoal.

No grafite, os átomos de carbono estão unidos por três ligações sp³, formando ciclos hexagonais condensados, aromáticos, planares, que se estendem como lâminas de alta massa molecular, frouxamente sobrepostas, que deslizam facilmente umas sobre as outras. Daí suas características de excelente lubrificante, o mais macio dos materiais.

O grafite é somente alguns elétrons-volt mais estável do que o diamante, mas a barreira de ativação para conversão requer quase tanta energia quanto para destruir toda a rede e reconstruí-la. Por isso, uma vez que o diamante esteja formado, ele não reverte a grafite porque a barreira é muito alta.

Esse é um exemplo das forças limite de dispersão de van der Waals. À medida que os elétrons deslocalizados se movem na lâmina de grafite, podem ser estabelecidos dipolos temporários muito intensos, que irão induzir dipolos opostos nas camadas acima e abaixo, através de todo o cristal. Em virtude de sua estrutura aromática, o grafite é bom condutor de eletricidade.

Um diamante é constituído por átomos de carbono, todos unidos por ligações covalentes simples C—C, formando uma supercadeia ramificada. Em contrapartida, os plásticos sintéticos geralmente consistem de cadeias lineares de polímeros, com esqueleto C—C. Assim, a reticulação em cadeias modifica a estrutura polimérica para mais próxima da estrutura do diamante. Materiais poliméricos abrangem desde géis, macios, a diamantes, duros.

Cada átomo de carbono no diamante está dentro de uma rede rígida tetraédrica, na qual ele é equidistante dos átomos de carbono vizinhos. A unidade estrutural do carbono consiste em oito átomos, fundamentalmente arranjados em um cubo. Essa rede é muito estável e rígida; por este motivo, os diamantes têm ponto de fusão tão alto e são tão duros.