

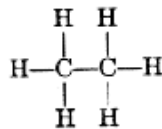
ESTRUTURAS MOLECULARES

VI.1. INTRODUÇÃO

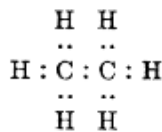
A estrutura molecular é formada pelo agrupamento de diversas moléculas constituídas, por sua vez, por um número limitado de átomos fortemente ligados entre si, através de ligações covalentes. Em alguns casos, é possível constatar a presença, também, de ligações iônicas. Em qualquer destes casos, as moléculas apresentam um grupo de átomos eletricamente neutro. A formação da estrutura molecular é resultado da interação entre diversas moléculas por meio de ligações fracas, do tipo de Van der Waals.

Nos materiais de estrutura molecular, a natureza das ligações intermoleculares e intramoleculares exerce influência decisiva em suas características e propriedades. Características como pontos de fusão e ebulição, resistência mecânica e dureza dependem do tipo de tais ligações.

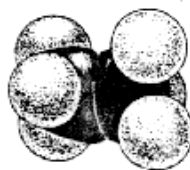
Dentre os muitos compostos moleculares, pode-se citar a água (H_2O), o gás carbônico (CO_2), o metano (CH_4), o oxigênio (O_2) e o hidrogênio (H_2). A figura VI.1 exibe diagramas esquemáticos da molécula do etano.



(a)



(b)



(c)

Figura VI.1. Diagrama esquemático da molécula de etano: (a) convencional; (b) com par eletrônico covalente e (c) tridimensional.

VI.2. NATUREZA DAS LIGAÇÕES EM ESTRUTURAS MOLECULARES

No estudo das estruturas moleculares, o número de ligações entre os átomos, o comprimento e a intensidade das mesmas e finalmente, o ângulo formado por tais ligações são parâmetros básicos para o perfeito entendimento destes arranjos atômicos.

Para os materiais com ligações covalentes, o número de ligações de um átomo depende do número de elétrons de valência do mesmo. Assim, os elementos do grupo VII da tabela periódica, exibem apenas uma ligação e, portanto, têm número de coordenação, N.C., igual a um. Seguindo o mesmo raciocínio, os elementos do grupo VI podem ter um número de coordenação máximo igual a dois e da mesma forma, os elementos do grupo V têm número máximo de vizinhos igual a três. Finalmente, os elementos do grupo IV têm número de coordenação máximo igual a quatro. O número de coordenação neste caso, com exceção das ligações do hidrogênio, é obtido pela equação:

$$N_L = 8 - G \quad (VI.1)$$

onde N_L é o número máximo de ligações e G é o grupo da tabela periódica. Na tabela VI.1 são apresentados grupos da tabela periódica onde as ligações covalente ocorrem com maior frequência.

GRUPO DA TABELA PERIÓDICA			
4A	5A	6A	7A
C	N	O	F
Si	P	S	Cl
Ge			Br
			I

Tabela VI.1. Elementos químicos de grupos onde as ligações covalente ocorrem com maior frequência.

As características dos átomos envolvidos em um par covalente, bem como o número de ligações entre o mesmo, exercem influência fundamental no comprimento e na intensidade de tais ligações. Se o número de ligações atômicas existente entre o par covalente é elevado, os átomos envolvidos na ligação estão

relativamente mais próximos e assim, o comprimento da ligação é menor. Quanto mais próximos estão tais átomo, mais forte é a ligação, ou seja, é necessário utilizar uma quantidade de energia maior para romper a mesma. Por exemplo, um par atômico apresentando ligações dupla ou tripla apresenta comprimento de ligação menor que aquele com ligação simples e portanto, requer mais energia para romper as mesmas. A tabela VI.2 apresenta valores de comprimentos e energia de ligação para algumas ligações covalentes.

TIPO DE LIGAÇÃO	COMPRIMENTO DA LIGAÇÃO (10^{-9} m)	ENERGIA DE LIGAÇÃO*	
		kcal/mol	kJ/mol
C - C	0,154	88	370
C = C	0,13	162	680
C \equiv C	0,12	213	890
C - H	0,11	104	435
C - N	0,15	73	305
C - O	0,14	86	360
C = O	0,12	128	535
C - F	0,14	108	450
C - Cl	0,18	81	340
O - H	0,10	119	500
O - O	0,15	52	220
O - Si	0,16	90	375
N - O	0,12	60	250
N - H	0,10	103	430
F - F	0,14	38	160
H - H	0,074	104	435

* Estes valores podem variar em função da natureza das ligações adjacentes.

Tabela VI.2. Comprimento e energia de ligação de algumas ligações covalentes.

A natureza da ligação covalente faz com que os átomos se associem com outros em apenas algumas direções. Isto resulta na formação de moléculas com características tridimensionais bem definidas. Por exemplo, na molécula de água, o ângulo entre os átomos de hidrogênio é 105° como pode ser visto na figura VI.2. Na

molécula de metano, o ângulo entre os átomos de hidrogênio é de $109,5^\circ$, como é visto na figura VI.3.a. Para ligações entre átomos de carbono (por exemplo: -C-C-C-), o ângulo entre o primeiro átomo e o terceiro é de $109,5^\circ$, como pode ser observado na figura VI.3.b.

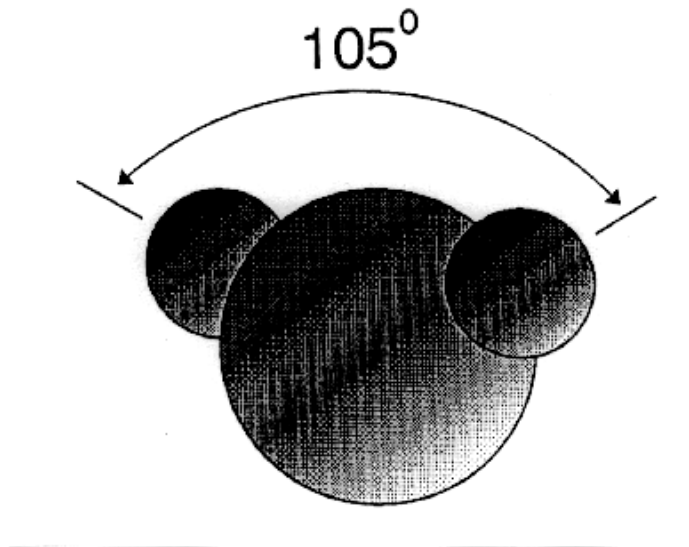


Figura VI.2. Representação esquemática de uma molécula de água.

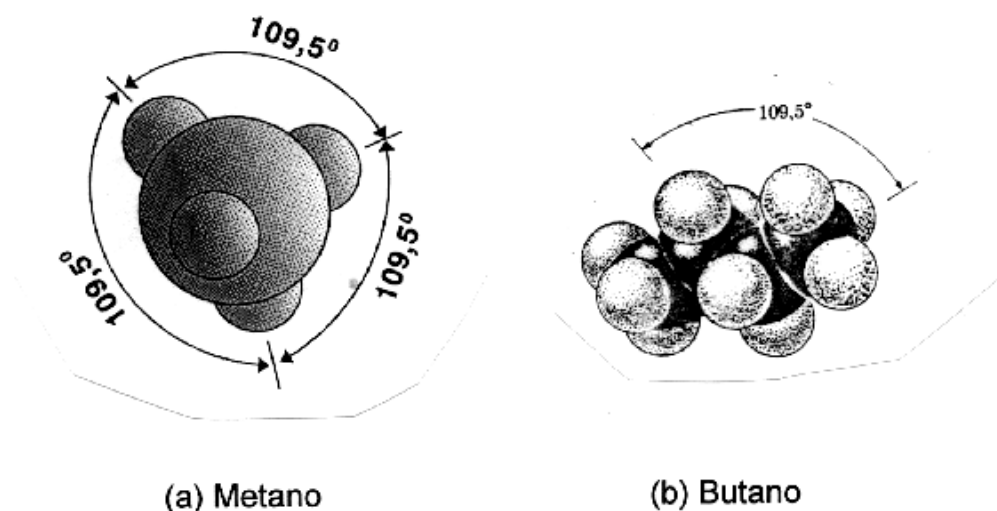


Figura VI.3. Moléculas do metano e do butano.

VI.3. HIDROCARBONETOS

Uma classe importante de materiais com estrutura molecular é aquela formada pelos hidrocarbonetos. Estes compostos são constituídos essencialmente por átomos de carbono ligados a átomos de hidrogênio. Um dos exemplos mais comuns de hidrocarboneto, além de ser o menor deles, é o metano (CH_4).

Os hidrocarbonetos podem ser classificados como saturados e insaturados. O conceito de saturação pode ser obtido pela análise de uma molécula de etano, tomada aqui como unidade de uma estrutura. Se átomos de hidrogênio e carbono são adicionados a esta "molécula unidade", pode-se obter uma molécula de tamanho teoricamente infinito. Essas moléculas, de fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ são denominadas "parafinas". Uma molécula é considerada parafínica se todas as suas ligações são simples. Assim, cada átomo de carbono dentro da cadeia tem número de coordenação igual a 4 e não existe possibilidade de novos átomos serem adicionados a esta molécula, que é considerada "saturada".

As moléculas saturadas apresentam ligações intramoleculares fortes (covalentes) e intermoleculares fracas (Van der Waals). Quando o número de átomos de uma molécula é elevado, a intensidade das forças de Van der Waals é também elevada, pois existe um número maior de posições ao longo da molécula, o que permite que forças secundárias do tipo dipolo-dipolo e efeito de dispersão ocorram com maior probabilidade. Por exemplo, a parafina contém em torno de 30 átomos de carbono por molécula e se funde à temperatura ambiente. Já o plástico polietileno, que é um hidrocarboneto com milhares de átomos de carbono por molécula, tem temperatura de fusão em torno de 145°C .

Por outro lado, as moléculas consideradas "insaturadas" apresentam átomos de carbono com ligações duplas e triplas. A quebra dessas ligações é possível e permite a adição de novos átomos à molécula. Em geral, qualquer molécula com ligações carbono-carbono múltiplas, é considerada insaturada. Tais moléculas são bastante importantes industrialmente, já que permitem a polimerização de pequenas moléculas em uma única molécula, de tamanho bem maior, como mostra figura VI.4.

Os hidrocarbonetos dão origem aos materiais poliméricos. Os materiais poliméricos englobam os plásticos, as borrachas sintéticas, as borrachas naturais e os materiais biológicos, como couro, lã e celulose. Por outro lado, em função da origem dos materiais poliméricos, os mesmos são classificados em naturais

(madeira, borracha natural), artificiais, que são preparados a partir de matéria-prima natural (acetato de celulose) e sintéticos, que são obtidos de matéria-prima artificial.

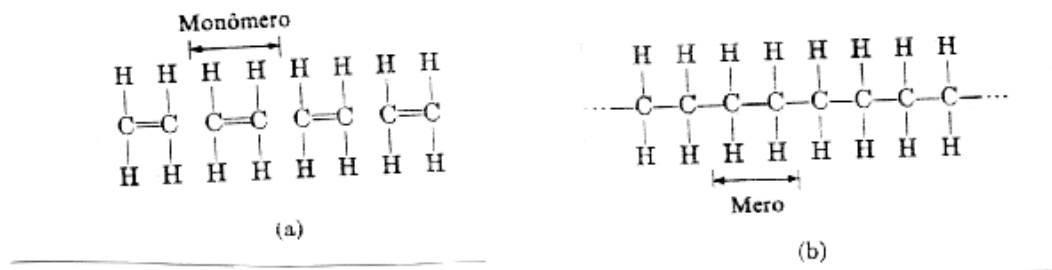


Figura VI.4. Polimerização do etileno: (a) Monômeros de etileno e (b) Polímero contendo muitas unidades de C_2H_4 (meros).

VI.4. PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

A polimerização é a etapa básica na formação dos materiais poliméricos. Tal processo consiste na reação de monômeros, que formarão os polímeros. Os monômeros, que são o insumo fundamental em tal processo, são definidos como substâncias constituídas por pequenas moléculas com ligações covalentes. Para formar um polímero, os monômeros devem apresentar pelo menos dois pontos reativos em cada molécula. Tais pontos reativos estão relacionados a ligações insaturadas entre átomos de carbono e grupos funcionais oxigenados e nitrogenados. O processo de polimerização pode ocorrer de duas formas principais: polimerização por adição e polimerização por condensação. Na polimerização por adição, os pontos reativos dos monômeros são gerados pela quebra de ligações duplas ($C=C$), resultando na possibilidade de duas novas ligações à molécula. Em tal forma de polimerização, não ocorre a geração de subprodutos. A polimerização por adição ocorre em três etapas:

a. Iniciação

Ocorre quando, pela aplicação de calor, luz, pressão ou catalisador, as ligações duplas podem ser rompidas.

b. Preparação

É a etapa onde as moléculas do monômero, com pontos reativos iniciam o processo de formação de cadeias poliméricas.

c. Término

Nessa última etapa, os pontos reativos são eliminados, o que encerra o processo de polimerização. A figura VI.5 apresenta um diagrama do processo de polimerização por adição.

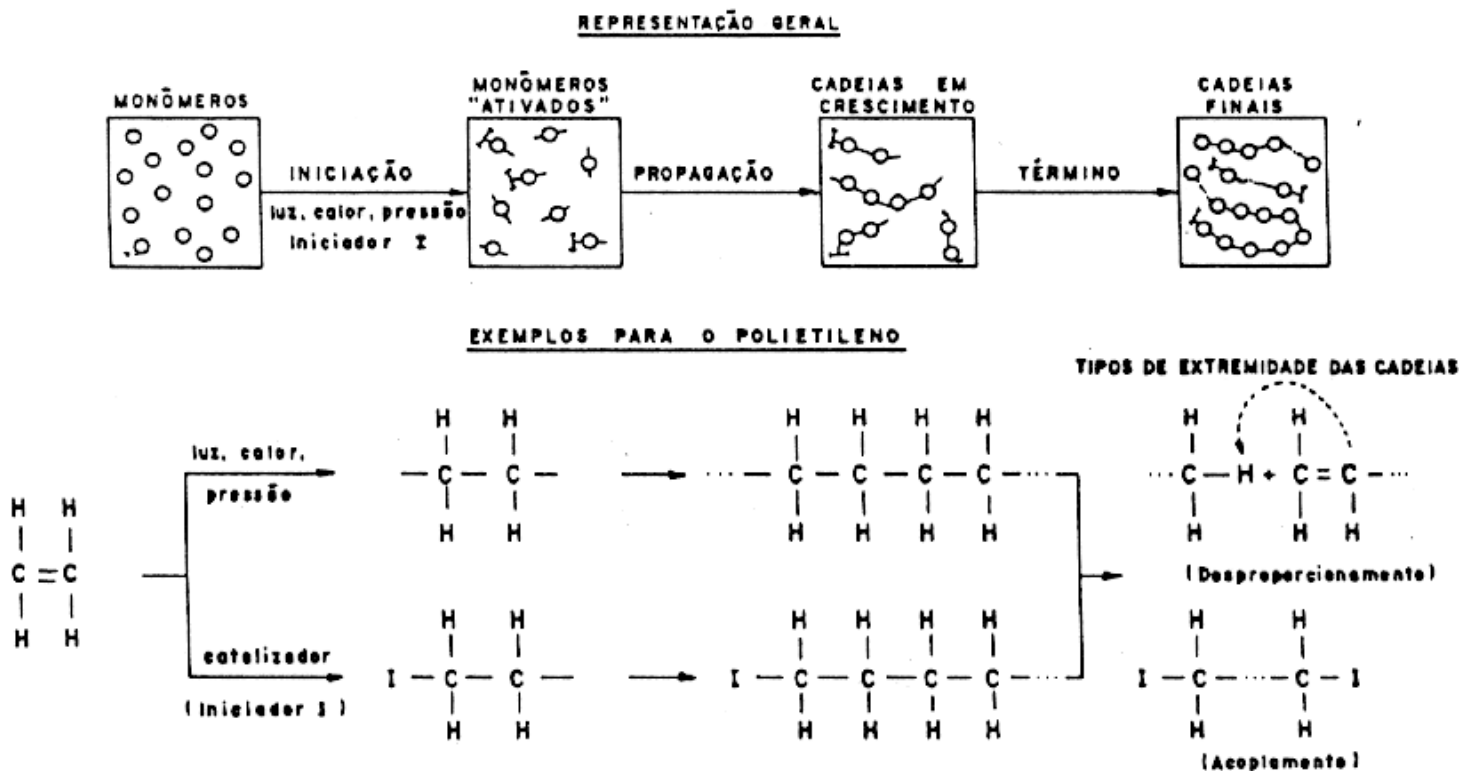
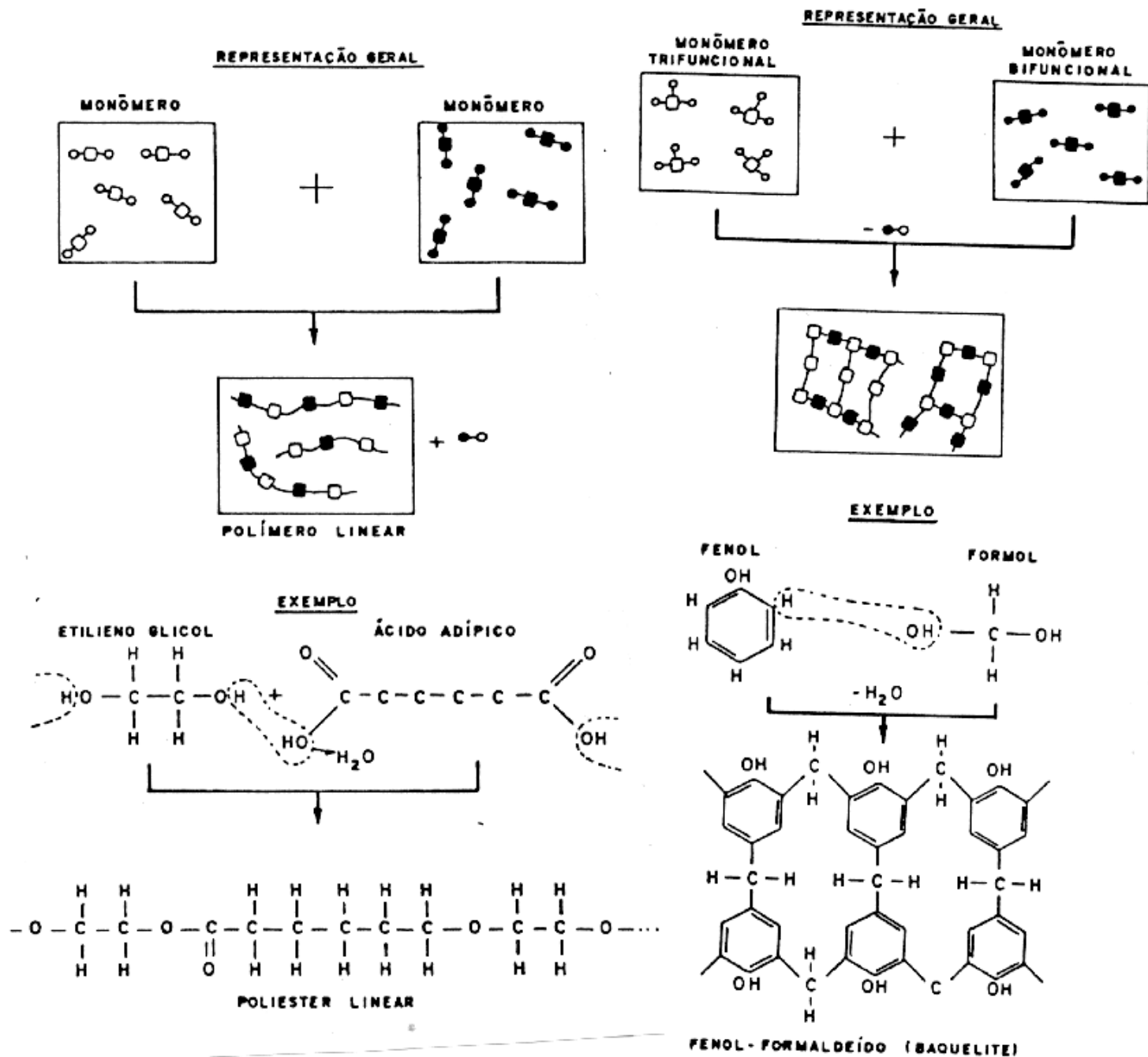


Figura VI.5. Diagrama esquemático do processo de polimerização por adição.

Na polimerização por condensação, o processo é iniciado pela reação de duas ou mais substâncias diferentes. A polimerização ocorre com a eliminação, geralmente, de água e HCl. No caso da reação envolver apenas compostos bifuncionais (apenas dois pontos reativos), as cadeias poliméricas resultantes serão lineares. No caso da reação envolver compostos trifuncionais, é possível a obtenção de retículos

tridimensionais. A figura VI.6. mostra um diagrama do processo de polimerização por condensação.



(a)

(b)

Figura VI.6. Diagrama esquemático do processo de polimerização por condensação: (a) cadeias lineares e (b) cadeias não-lineares.

Além dos dois processos de polimerização citados, existe ainda o processo de copolimerização, que envolve a polimerização por adição de dois ou mais monômeros de natureza distinta, denominados de comonômeros.

VI.5. ESTRUTURAS DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

A forma das cadeias poliméricas exerce influência significativa nas propriedades do material polimérico. As cadeias poliméricas podem ser dos tipos linear, ramificada e com ligações cruzadas. As lineares são formadas por monômeros bifuncionais. Nesse caso, as moléculas adjacentes são unidas por forças secundárias, o que permite o escorregamento intermolecular. Além disso, em função do arranjo da cadeia, a plasticidade aumenta com a temperatura. Em geral, os polímeros de cadeia linear podem ser submetidos a elevados níveis de deformações em altas temperaturas e quando resfriados voltam a exibir as características originais.

Os polímeros de cadeias ramificadas são obtidos quando cadeias lineares formam ligações paralelas no corpo do monômero. Tais ramificações permitem o entrelaçamento das cadeias, limitando o movimento das mesmas. Os materiais poliméricos de ligações cruzadas são formados quando uma ligação ocorre entre duas cadeias lineares. Um exemplo clássico de polímero com ligações cruzadas é encontrado na borracha vulcanizada, onde átomos de enxofre permitem a união de duas cadeias lineares. A figura VI.7 mostra um diagrama diferenciando as cadeias lineares, ramificadas e com ligações cruzadas.

A estrutura dos materiais poliméricos é caracterizada pela presença de cadeias de átomos bastante longas ligadas entre si por ligações covalentes. A natureza das ligações possíveis em polímeros, no tocante à tetravalência do carbono, bem como aos diversos tipos de monômeros existentes, permite combinações quase que ilimitadas de arranjos estruturais. Um exemplo de tal fato é a natureza da cadeia principal do polímero. A figura VI.8 mostra as cadeias do tipo carbônica e do tipo heterogênea, o que é definido pelos átomos presentes na mesma.

A natureza da estrutura dos materiais poliméricos define o comportamento dos mesmo quando submetidos a altas temperaturas. O comportamento de um material polimérico em relação a ação de calor, permite classificar os polímeros como termoplásticos e termofixos. Os polímeros termoplásticos, geralmente de cadeias lineares, podem ser amolecidos sob ação de calor, deformados sob ação de tensões e

após o resfriamento, recuperam a natureza sólida. Este processo pode ser repetido e exemplos de materiais dessa classe envolvem o polietileno e o pvc.

Por outro lado, os polímeros termofixos, de cadeias mais complexas, quando submetidos a altas temperaturas podem ser amolecidos e conformados sob ação de tensões. Entretanto, após o resfriamento e recuperação da natureza sólida, o processo não pode ser repetido. Exemplos de polímeros termofixos: silicones, poliuretano e epóxi.

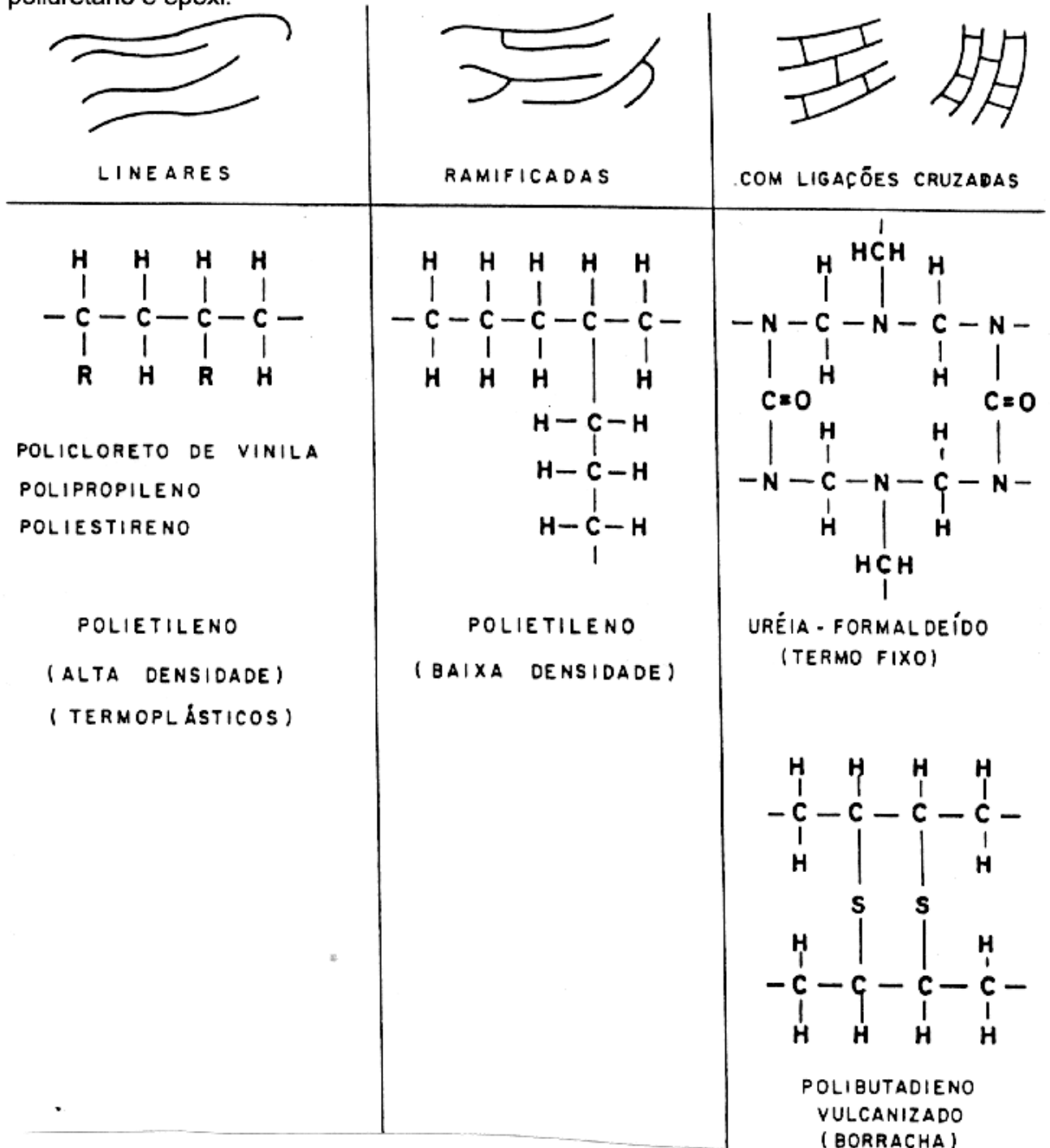


Figura VI.7. Diagrama esquemático mostrando as diferenças entre cadeias lineares, ramificadas e com ligações cruzadas.

Cadeia Carbônica

Cadeia Heterogênea

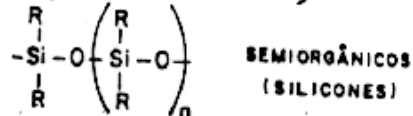
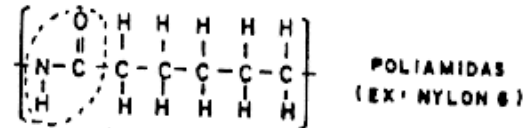
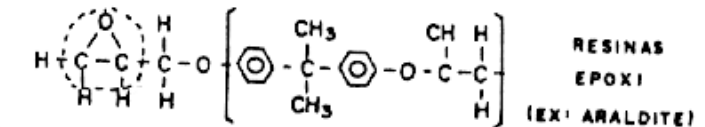
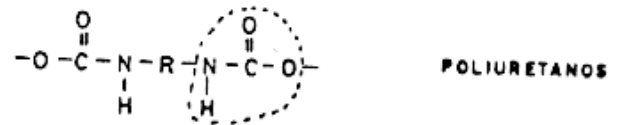
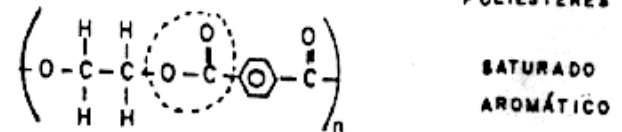
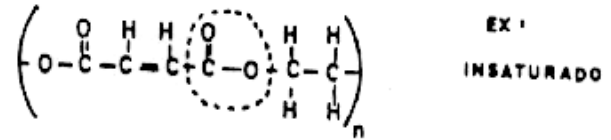
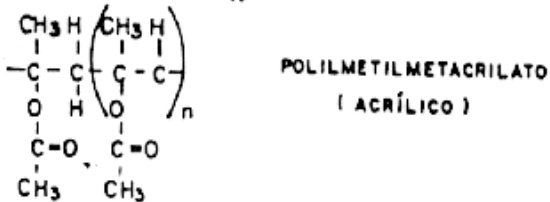
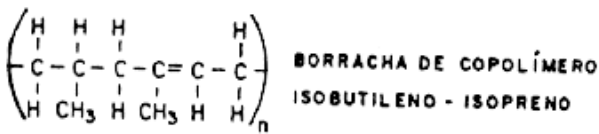
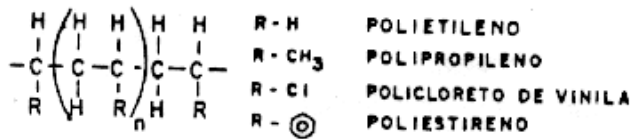


Figura VI.8. Cadeias do tipo carbônica e do tipo heterogênea.

EXERCÍCIOS

VI.1. Descreva as diferenças básicas dos materiais poliméricos quando comparados ao materiais metálicos e cerâmicos.

VI.2. Descreva os dois processos básicos de polimerização.

VI.3. Como são formados os materiais poliméricos?

VI.4. É possível formar um material polimérico a partir de monômeros com apenas um ponto reativo? Explique.

VI.5. Como é realizado o processo de vulcanização da borracha?

VI.6. Descreva qual é a diferença entre termoplásticos e termofixos.