

## INTEGRAÇÃO ENTRE AULAS TEÓRICAS E DE LABORATÓRIO: UMA ABORDAGEM PARA LIGAÇÕES QUÍMICAS

José Luis Pires Camacho – jlpcam@usp.br Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química. Av. Luciano Gualberto CEP:05508-900 –São Paulo – SP.

Patricia Helena Lara dos Santos Matai – patricia.matai@poli.usp.br Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química. Av. Luciano Gualberto CEP:05508-900 –São Paulo – SP.

**Resumo**: A compreensão da estrutura da matéria é de importância fundamental quando se deseja entender o comportamento dos materiais. Partindo-se da estrutura molecular, diversas conclusões podem ser obtidas, já que o tipo de ligação predominante num dado material define muitas de suas propriedades e usos.

Na disciplina de Química Tecnológica Geral ministrada aos alunos ingressantes da Escola Politécnica da USP, o assunto Ligações Químicas é abordado em teoria no primeiro módulo do curso. Paralelamente às aulas teóricas, são ministradas aulas práticas em que os experimentos efetuados têm estreita ligação com as aulas teóricas.

Em Ligações Químicas, os alunos efetuam uma experiência que envolve a polimerização de acetato de vinila, a fim de obter o poli (acetato de vinila). Observa-se como o polímero surge, acompanhando a sua reação de produção. Por meio de medidas de massa, o aluno acompanha a conversão do monômero em polímero e tem uma idéia da cinética da reação. Acompanha a influência do iniciador, catalisador, quantidade de monômero e emulsificante. A identificação da ligação covalente e das forças de van der Waals e sua importância é observada.

Por meio da medida do índice de fluidez de polímeros, as mesmas ligações são observadas sob o aspecto das fracas forças de van der Waals que são facilmente vencidas pelo aumento da temperatura e restabelecidas pelo resfriamento do material polimérico fundido.

**Palavras-chave:** Química tecnológica geral, Ligações químicas, Laboratório de química, ligações covalentes, polimerização



## 1. INTRODUÇÃO

A disciplina Química Tecnológica Geral é ministrada a todos os alunos ingressantes da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (www.poli.usp.br/d/pqi2110). Tal disciplina tem como objetivo trazer ao aluno uma série de conteúdos que permitam integrar fatos do cotidiano da Engenharia com aspectos teóricos. De acordo com CAMACHO e MATAI (2001), o primeiro módulo da disciplina trata do tópico Ligações Químicas e tem por objetivo permitir ao aluno a compreensão da estrutura dos materiais usados em Engenharia e, assim, a possibilidade de justificar comportamentos observados por esses materiais quando submetidos a determinadas condições do meio onde tal material é usado. Para que os conceitos desenvolvidos em aula passem a ser melhor compreendidos, a disciplina citada acopla às aulas de teoria, aulas de laboratório que visam consolidar os conceitos apreendidos. Dentre as diversas práticas de laboratório, destaca-se, aqui, o experimento "Polimerização em emulsão do acetato de vinila e medida do índice de fluidez de polímeros". Este experimento permite explorar as questões das ligações químicas envolvidas de maneira muito rica através das ligações covalentes e das forças de van der Waals.

Este trabalho apresenta, assim, esta experiência de ensino e procura ressaltar os ganhos obtidos com esta prática.

### 2. A AULA PRÁTICA

#### 2.1. Polimerização em emulsão de acetato de vinila

Conforme descrito por MELO *et al* (2003), na polimerização em emulsão de acetato de vinila são usados os seguintes materiais e reagentes: reator de vidro com camisa, agitador, condensador de vidro, cilindro de nitrogênio, banho termostático, balança para a determinação de umidade, vidrarias de laboratório, monômero (acetato de vinila), emulsificante (laurilsulfato de sódio), iniciador solúvel em água (persulfato de potássio). Em linhas gerais, o procedimento seguido é:

Inicialmente deve-se ligar o banho termostático a 60°C. Carregar o monômero e a solução de emulsificante no reator cujo esquema está apresentado na figura 1. O agitador é ligado em 100 rpm. A seguir, introduz-se o nitrogênio borbulhante (gás inerte) através do sistema, durante 15 minutos, para se evitar a presença de oxigênio que impede o curso da reação. A polimerização é iniciada injetando-se no reator, o iniciador dissolvido em água. Um cuidado especial deve ser tomado com o iniciador que só deve ser dissolvido no exato momento de utilização, pois a solução do iniciador pode se decompor. O controle da temperatura será feito para que esta não ultrapasse muito 60 °C, já que a reação é exotérmica. As amostras são retiradas a cada 5 minutos, após o início da reação. Uma amostra de aproximadamente 5 ml é retirada do reator e coletada em um béquer de 50 mL. Adiciona-se cerca de 0,5 ml de solução de hidroquinona (a 2%) para bloquear a polimerização, na amostra, agita-se bem com o auxílio de uma bagueta, para promover a homogeneização. A seguir, a amostra é colocada por cerca de 5 a 10 minutos em banho de gelo. Cerca de 1 a 2 mL desta amostra resfriada são transferidos para uma placa de alumínio contendo areia seca. A placa é colocada na balança de determinação de umidade na qual ocorrerá a secagem do material. Anotam-se as massas do material antes e após a secagem.

A figura 1 apresenta a aparelhagem utilizada na polimerização em emulsão de acetato de vinila.



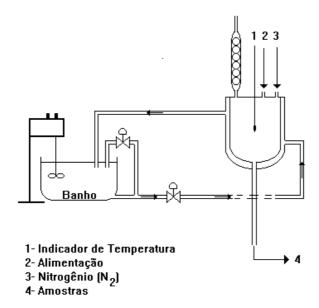


Figura 1. Representação esquemática do reator de polimerização.

#### 2.2. Medida do índice de fluidez de polímeros

Nesta experiência, utiliza-se um plastômetro marca Kayeness. O esquema do equipamento é mostrado na figura 2. A amostra de polímero (5) é colocada no cilindro aquecido por resistências elétricas (3). A temperatura é lida por um termopar. Um revestimento isolante (4) envolve externamente o equipamento. Um peso (1) colocado sobre o pistão (2) empurra o polímero que escoa através da matriz (6). A marca dupla no pistão indica a posição adequada para o início da medição, e a marca simples indica o limite final para o ensaio. O procedimento de medição do índice de fluidez segue o chamado "método A " descrito na norma ASTM D 1238.

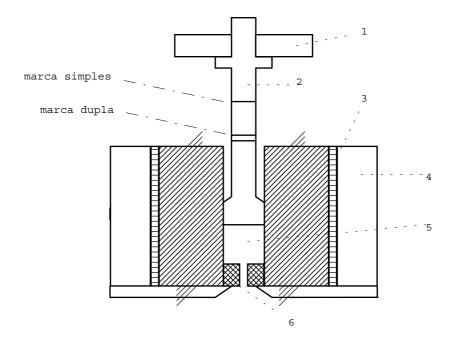


Figura 2. Esquema do plastômetro: (1) peso, (2) pistão,(3) aquecimento elétrico, (4) camada de isolante, (5) polímero, (6) matriz



## 3. INTEGRAÇÃO PRÁTICA – TEORIA

A primeira etapa da experiência que trata da polimerização apresenta uma integração bastante rica com os aspectos teóricos discutidos em aula da disciplina PQI 2110 Química Tecnológica Geral. De acordo com MANO (1985), a produção do polímero (poli acetato de vinila) em laboratório, envolve inicialmente o conhecimento da ligação covalente. Segundo MELO et al. (2003), a quebra de duplas ligações covalentes do tipo Pi  $(\pi)$  de uma molécula com pequena massa molecular justifica a formação de substâncias – os monômeros - capazes de reagirem entre si para formar uma molécula maior. A junção de um número elevado destas pequenas moléculas através de ligações covalentes Sigma (σ) resulta na formação de moléculas com elevada massa molecular (polímero). Por meio da modificação da coloração do meio reacional, que passa a apresentar um aspecto leitoso, o aluno percebe, visualmente, a indicação de alteração nesse meio e, portanto, a formação de uma nova substância. Esta experiência pode ser discutida usando-se o equacionamento químico mostrado a seguir.

n CH<sub>2</sub>=CH 
$$\xrightarrow{\text{polimerização}}$$
 >  $\approx$  CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-CH  $\approx$  O-C=CH<sub>3</sub> O O O O  $\Rightarrow$  C=O C=O C=O  $\Rightarrow$  CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub> acetato de vinila

O iniciador é o persulfato de potássio cujo mecanismo pode ser descrito pela reação química: 
$$K_2S_2O_8$$
  $\xrightarrow{50^*C}$   $2 \text{ K}^+ + 2 \text{ SO}_4^-$  persulfato de potássio

$$SO_{4} + C = C \longrightarrow S H H$$

$$H O-C-CH_{3} O O - C - C$$

$$\parallel H O-C-CH_{3} \cup H O-C-CH_{3}$$

$$O O O - C - C$$

$$\parallel H O - C - CH_{3} \cup H O - C - CH_{3}$$

A fase de propagação pode ser esquematizada pelo mecanismo:

$$RM$$
  $\stackrel{\bullet}{\longrightarrow} RMM$   $\stackrel{\bullet}{\longrightarrow} RMMM$   $\stackrel{\bullet}{\longrightarrow} RMMM$   $\stackrel{\bullet}{\longrightarrow} ...$ 

onde R é o núcleo reativo formado na iniciação e M é o monômero.

A outra ligação discutida nesta experiência são as forças de van der Waals, caracterizadas por ligações fracas e de curto alcance. São tais interações que permitem que, por exemplo, um



polímero apresente-se no estado sólido, à temperatura ambiente, sendo que tal polímero não apresente em sua estrutura, ligações covalentes cruzadas. Estas forças são discutidas quando se observa a amostra seca do material recolhido do reator. Verifica-se que ocorre a formação de um filme plástico fino, que se rompe facilmente com a aplicação de um pequeno esforço (puxar pelas extremidades do filme formado). Aqui o aluno percebe a importância de tais ligações, uma vez que tendo entendido o mecanismo da polimerização, observa que não há possibilidade de uma molécula ligar-se à outra por ligações do tipo covalente.

Na experiência sobre a determinação do Índice de Fluidez de um polímero, empregam-se amostras de polipropileno, que é um polímero termoplástico, que sofre amolecimento ao ser ensaiado. Este amolecimento deve-se ao fato de que os polímeros termoplásticos possuem ligações covalentes do tipo sigma, fortemente direcionais, no aspecto intramolecular e fracas forças intermoleculares de natureza secundária (forças de van der Waals). Aqui, o aluno percebe a interferência de um dos fatores que afetam tais interações fracas – a temperatura. Nas aulas teóricas, discute-se que o aumento de temperatura causa um maior afastamento relativo entre as moléculas. Como as forças de van der Waals diminuem rapidamente sua intensidade quando se aumenta a distância entre as espécies que interagem, estas forças são facilmente vencidas por aumentos na temperatura fazendo com que as moléculas deslizem umas em relação às outras resultando em amolecimento e posterior fusão do material. Entretanto, o material não perde sua identidade, garantido por interações mais intensas, no caso, as ligações covalentes existentes no interior da molécula do polímero.

Uma outra observação é feita neste experimento pelo ensaio de duas amostras diferentes de polímero. As duas amostras são de polipropileno, porém com graus de polimerização diferentes. O aluno é informado de que as duas são polipropileno, entretanto, os índices de fluidez são diferentes. O raciocínio é conduzido de forma a que o aluno avalie a importância do tamanho da molécula na questão das interações entre as mesmas. Quanto maior a molécula, maiores são as possibilidades de estabelecimento de pontos por interação de van der Waals e assim, mais difícil é romper todas essas interações e o cisalhamento torna-se mais difícil também.

## 4. A ELABORAÇÃO DOS RELATÓRIOS DA EXPERIÊNCIA REALIZADA

Os alunos de cada turma são divididos em dois grupos tanto para a realização da polimerização em emulsão de acetato de vinila quanto para a medida do índice de fluidez de polímeros. Na polimerização em emulsão, os dois grupos empregam diferentes quantidades de iniciador de polimerização. Na elaboração do relatório, os grupos comparam e discutem os resultados obtidos através de gráficos de conversão do monômero em polímero em função do tempo e a influência da quantidade de iniciador na mesma conversão, ou seja, na formação de ligações covalentes. Os grupos indicam também de maneira bastante simplificada as etapas de iniciação e de propagação da reação de polimerização.

Na etapa da medida do índice de fluidez, os grupos discutem a que fatores são atribuídos diferentes valores obtidos para as amostras ensaiadas com respeito à presença de cadeias poliméricas com graus de polimerização diferentes.

#### 4. CONCLUSÕES

Com estes dois experimentos, o aluno é levado a perceber como aspectos que, a princípio são puramente teóricos, apresentam importância no cotidiano.

Inicialmente, com os experimentos, o aluno identifica as ligações químicas envolvidas em cada etapa dos experimentos realizados e como tais ligações agem no comportamento do



produto final, seja no seu estado físico, seja na sua integridade física. O aluno identifica como condições externas ao material podem interferir na estrutura interna do mesmo.

Com estas informações, o aluno é levado a refletir sobre o seu cotidiano e sobre as ligações químicas com as quais convive, permitindo assim que as identificações feitas no laboratório passem a ter importância no dia-a-dia e na futura vida de engenheiro seja como compreensão da realidade física com a qual interage, seja como forma de previsão de comportamentos possíveis de serem apresentados por substâncias quando colocadas sob determinadas condições.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAMACHO, J.L.P.; MATAI, P.H.L.S. Novas perspectivas para o ensino de Química Tecnológica Geral. In: Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia, 29, 2001, Porto Alegre. **Anais**.

MELO, H.G.; AOKI, I. V.; CAMACHO, J. L. P.; MATAI, P. H. L. S. **PQI 2110 – Química Tecnológica Geral. Apostila de laboratório.** São Paulo, 2003.

MANO, E. B. Introdução a polímeros. São Paulo. Editora Edgard Blucher, 1985

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

NEIVA, A. C.; MELO, H.G; AOKI, I.V.; GUEDES. I.C.;.; CAMACHO, J.L.P.; MATAI, P.H.L.S. **PQI 2110- Química Tecnológica Geral. Notas de aula – Ligações Químicas**, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2003.

www.poli.usp.br/d/pqi2110

# INTEGRATION OF LECTURES AND LABORATORY PRACTICES: AN APPROACH TO CHEMICAL BONDING

Abstract: Understanding the structure of matter is an important goal when understanding the material's performance is desired. Molecular structure leads to several conclusions about the material, because the principal chemical bond defines the properties and uses of such material. In General and Technological Chemistry, the classes are taught about some technological topics and one of these is Chemical Bonding. Lectures and laboratory practices are put together during the semester. One of the laboratory practices is the polymerization of vinyl acetate and the objective is to produce polyvinyl acetate. The student follows the reaction and observes the formation of the polymer. By measuring mass, he is able to estimate the conversion of the reaction and to know something about the reaction kinetics. The influence of initiator, catalyst, amount of monomer and emulsifier could be understood. Another aspect of the chemical bond is explored by measuring the melt flow index of polymers in this practice.

**Key words:** General and Technological Chemistry, chemical boning, chemical laboratory, polumerization.