

LISTA DE EXERCÍCIOS P1
LOT2060 – Tecnologia de Biopolímeros (Profa. Talita)

Questão 1. Dois experimentos foram conduzidos paralelamente para a síntese de polímeros, de modo que, no Frasco 1 havia um monômero que polimeriza por um mecanismo de poliadição, e no Frasco 2 um monômero que polimeriza por um mecanismo de policondensação. Quando as reações são terminadas e o conteúdo dos frascos é analisado, um frasco contém um polímero de alto peso molecular e um pouco de monômero, mas muito pouco material de peso molecular intermediário. O outro frasco contém principalmente material de peso molecular intermediário e muito pouco monômero ou material de alto peso molecular. Qual frasco contém cada produto? Explique.

Questão 2. a) Quais são as forças de ligação primárias e secundárias presentes nas macromoléculas e que influenciam suas propriedades físicas?
b) Explique e ilustre as diferentes interações do tipo forças de van der Waals possíveis nos polímeros e como elas afetam as propriedades observadas nos materiais.
c) A natureza química dos polímeros (átomos e grupos funcionais que constituem as cadeias poliméricas) também impacta suas propriedades físicas. Defina o conceito de rigidez e flexibilidade da cadeia polimérica e explique que tipo de estruturas e ligações químicas presentes nos polímeros “enrijecem” e “flexibilizam” a cadeia.

Questão 3. A estrutura do estado sólido de polímeros consiste no modo (ordenado ou desordenado) em que as cadeias moleculares estão posicionadas no espaço, exercendo grande influência em seus comportamentos térmico e mecânico.

a) Defina cristalinidade de um material polimérico, destacando os diferentes graus de organização no modelo da micela franjada.
b) A cristalinidade de um dado polímero é influenciada por diversos fatores. Discuta a diferença nos graus de cristalinidade de polímeros em termos de polaridade, presença de ramificações e presença de grupos laterais.

Questão 4. A mobilidade de uma cadeia polimérica determina as características físicas do produto final. A mobilidade é função da agitação dos átomos nas moléculas, sendo esta diretamente proporcional à temperatura.

a) Defina temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão em materiais poliméricos amorfos e semi-cristalinos.
b) Ilustre a representação gráfica da variação dos respectivos volumes específicos de cada classe de polímeros em função da temperatura.

Questão 5. Como as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos podem variar em uma ampla faixa, mais do que apenas um mecanismo pode levar à sua fratura.

a) Defina o que são materiais poliméricos classificados como termorrígidos, fibras, elastômeros e termoplásticos.
b) Explique a diferença observada nas curvas de tensão vs. deformação para cada uma das quatro classes de materiais mencionadas no item (a).

Questão 6. Existe um grande número de ensaios físico-mecânicos, todos tentando representar uma possível sollicitação a que a peça polimérica venha a ser submetida em sua vida útil. Discuta a necessidade e a validade de se normalizar métodos mecânicos de ensaio, como, por exemplo, a ASTM e sua equivalente brasileira ABNT.

Questão 7. Há dois tipos principais de massa molecular comumente referidos na literatura de polímeros: massa molecular numérica média (\overline{M}_n) e massa molecular ponderal média (\overline{M}_w).

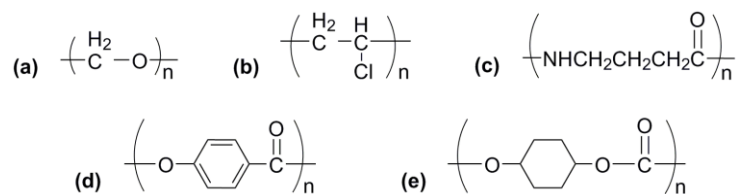
- Qual é a diferença conceitual entre esses dois valores?
- A que se refere o termo dispersividade (\mathfrak{D}) de um polímero?
- A Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) é uma técnica cromatográfica que separa moléculas dissolvidas com base no seu tamanho, bombeando-as através de colunas especializadas que contém no seu interior um material microporoso. Uma análise de GPC hipotética de um polímero levou a valores de massa molecular que estão listados na Tabela abaixo. Calcule o \overline{M}_n , o \overline{M}_w e a \mathfrak{D} deste polímero.

Número de moléculas	Massa molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$	$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$
	1000
	10000
	30000
60	40000

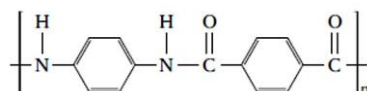
Questão 8. Os processos de polimerização podem ser classificados de diferentes maneiras. Uma classificação importante leva em consideração a cinética de polimerização, e define-se a polimerização em etapas (ou policondensação), e a polimerização em cadeia (ou poliadição).

- Aponte as principais diferenças entre os dois processos de polimerização.
- Quais são as características fundamentais que moléculas devem ter para que sejam classificadas como monômeros de adição e de condensação?
- Dê um exemplo de um monômero de condensação e de um monômero de adição e ilustre a estrutura molecular dos polímeros sintetizados a partir deles.

Questão 9. Identifique as unidades de monômero a partir da qual os seguintes polímeros são feitos e, para cada caso, diga se se trata de um polímero de crescimento em cadeia (mecanismo de adição) ou de crescimento em etapas (mecanismo de condensação).



Questão 10. Kevlar® é a marca registrada da DuPont para uma fibra sintética muito resistente e leve. Trata-se de um polímero (ilustrado abaixo) resistente ao calor e cinco vezes mais resistente que o aço por unidade de peso. Está presente principalmente em cintos de segurança, peças aeronáuticas, coletes à prova de bala, vestimentas de bombeiros, na composição de alguns pneus, e em alguns telefones celulares.



- Quais as fórmulas estruturais dos dois monômeros que dão origem ao Kevlar® por reação de condensação? Escreva-as e apresente o mecanismo de reação de polimerização.
- Qual o monômero que, contendo dois grupos funcionais diferentes, origina o polímero Kevlar® com uma estrutura ligeiramente modificada? Escreva as fórmulas estruturais desse monômero e do polímero por ele formado.

Questão 11. Monômeros “verdes” são moléculas obtidas a partir de recursos renováveis e que podem ser usadas como plataforma para a síntese polímeros.

- Dê três exemplos de moléculas que são classicamente obtidas a partir do petróleo e que podem, alternativamente, ser obtidas a partir da biomassa vegetal. Quais polímeros podem ser produzidos a partir destes monômeros?
- Quais diferenças são esperadas nos materiais finais (propriedades térmicas, mecânicas e biodegradabilidade), quando se opta pela utilização de matérias-primas renováveis em detrimento àquelas baseadas em recursos fósseis?
- Escolha um polímero que pode ser 100% produzido a partir de fontes renováveis de matéria-prima e apresente os principais obstáculos que devem ser superados para sua consolidação no mercado.

Questão 12. a) Açúcares (carboidratos) são moléculas naturalmente disponíveis que possuem grande potencial para o desenvolvimento de novos polímeros. Quais são as principais aplicações a que são destinados tais polímeros? Por que?

- Aldoses e cetoses são frequentemente reduzidas a alditéis que, na forma cíclica, são chamados de anidroalditéis. Três dianidrohexitéis são amplamente empregados como monômeros na síntese de polímeros quirais. Dê um exemplo e ilustre sua estrutura molecular.
- A qual mecanismo de polimerização o dianidrohexitol mencionado no item b é suscetível? Dê um exemplo genérico de um polímero que pode ser sintetizado a partir deste monômero.

Questão 13. Os óleos vegetais são importantes matérias-primas para a produção de polímeros, pois os ácidos graxos que os constituem possuem grande potencial para substituir insumos químicos que atualmente são provenientes da indústria petroquímica. Correspondem a triglicerídeos, cuja estrutura e composição variam de acordo com a fonte da qual o óleo é extraído.

- Ilustre a estrutura genérica de um triglicerídeo e indique três sítios passíveis de funcionalização (modificação química).
- Sugira uma estratégia de síntese de qualquer homo- ou copolímero que tenha como matéria-prima principal um óleo vegetal. Não é necessário incluir os mecanismos de reação.

Questão 14. Os derivados de furano são obtidos de fontes renováveis, e abrem caminhos para a produção de uma vasta gama de polímeros e copolímeros (poliadição e policondensação).

- Como os derivados de furano são produzidos a partir da biomassa lignocelulósica? Ilustre sua resposta com representações esquemáticas das reações químicas envolvidas.
- Apresente a estrutura molecular de 5 derivados furânicos que podem ser usados para a síntese de polímeros de condensação.
- Dê um exemplo de poliéster que seja baseado em um derivado furânico. Qual a principal aplicação deste polímero?

Questão 15. Defina e exemplifique, quando possível os seguintes conceitos:

- Polímeros, dímeros, monômeros e oligômeros;
- Polímeros de adição;
- Polimerização em cadeia;
- Polímeros de condensação;]
- Polimerização em etapas;
- Forças moleculares secundárias;

- g) Mobilidade das cadeias poliméricas;
- h) Viscoelasticidade;
- i) Polímeros rígidos; termoplásticos e elastômeros;
- j) Polímeros de cadeia heterogênea;
- k) Poliamidas (com mecanismo de reação de formação);
- l) Poliésteres (com mecanismo de reação de formação);
- m) Resinas epóxi (com mecanismo de reação de formação);
- n) Poliuretanas (com mecanismo de reação de formação);
- o) Monômeros derivados óleos vegetais;
- p) Alditóis;
- q) Dianidroalditóis;
- r) Monômeros derivados de furanos;
- s) Potencial de biodegradação.