

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Curso Bacharelado em Química
Departamento de Química – COQUI

TAÍS NAIANA REOLON

**DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DO BIOPOLÍMERO
PRODUZIDO PELO FUNGO NATIVO *Botryosphaeria rhodina* MMPI**

Pato Branco, 2011

TAÍS NAIANA REOLON

**DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DO BIOPOLÍMERO
PRODUZIDO PELO FUNGO NATIVO *Botryosphaeria rhodina* MMPI**

Trabalho de Conclusão do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharelado em Química.

Professor Orientador: Dr.^a. Patrícia Teixeira Marques.

Pato Branco, 2011

AGRADECIMENTOS

“Agradeço a minha orientadora por sempre me manter com os pés no chão, ao companheiro que não me deixa desanimar e aos amigos que nunca me deixaram na mão.”

RESUMO

REOLON, Taís Naiana. Determinação da viscosidade do biopolímero produzido pelo fungo nativo *Botryosphaeria rhodina* MMPI. 2011. 33f. Trabalho de Conclusão de Curso - Curso de Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Pato Branco, 2011.

A determinação da viscosidade intrínseca de um biopolímero é parte importante na caracterização reológica de materiais. No caso do biopolímero produzido pelo fungo nativo *Botryosphaeria rhodina* MMPI, neste trabalho determinou-se valores de viscosidade relativa, específica, reduzida e intrínseca. Parâmetros estes importantes para determinação de utilidades futuras a esse polímero. Na literatura foi possível compará-lo viscosimetricamente com xantanas, biopolímeros hoje muito difundidos no mercado.

ABSTRACTS

REOLON, Taís Naiana. Determination of viscosity of the biopolymer produced by the fungus *Botryosphaeria rhodina* MMPI native. 2011. 33f. Trabalho de Conclusão de Curso - Curso de Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Pato Branco, 2011.

The determination of viscosity of a biopolymer is an important part in the rheological characterization of materials. In the present work the specific, reduced and intrinsic viscosity were determined. The parameters of viscosity studied are important to define future uses for that polymer. In literature it was possible to even compare it with viscometry xanthans, biopolymers widespread on the market today.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	17
Equação 2	17
Equação 3	17
Equação 4	18
Equação 5	18
Equação 6	18
Equação 7	18
Equação 8	19
Equação 9	19

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Configuração de polímeros em diferentes solventes.	19
Figura 2 - Viscosímetro de Cannon-Fenske Opaque.	23
Figura 3 – Amostra G do biopolímero.	24
Figura 4 - Solução a partir do biopolímero inicialmente congelado (Solução C).	25
Figura 5 - Aparência da Solução C.	25
Figura 6 - Amostras da solução C desidratada por Etanol absoluto.....	26
Figura 7 - Amostras da solução C dessecadas em estufa a 50°C.	26
Figura 8 - Determinação gráfica da Viscosidade Intrínseca.	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentrações das soluções C.....	26
Tabela 2 - Tempos de escoamento das soluções C.	27
Tabela 3 - Densidade das soluções C.....	28
Tabela 4 - Viscosidades determinadas para as soluções C.....	28

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 DELIMITAÇÃO DO PROJETO	11
2.1 PROBLEMA	11
3 OBJETIVOS.....	12
3.1 OBJETIVO GERAL	12
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
4 REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
4.1 POLÍMEROS	13
4.2 IMPORTÂNCIA DA CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA	15
4.3 MÉTODOS DE MEDIDAS DE VISCOSIDADE.....	16
5 MATERIAL E MÉTODOS	21
5.1 MATERIAIS	21
5.2 MÉTODOS	21
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
6.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA AMOSTRA INICIAL E DETERMINAÇÃO DO SOLVENTE	24
6.2 ENSAIO VISCOSIMÉTRICO.....	27
6.3 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE.....	28
6.4 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA	28
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	31
REFERÊNCIAS.....	32

1 INTRODUÇÃO

O que é denominado de viscosidade corresponde, basicamente, a uma medida da resistência que um líquido apresenta para fluir ou escoar. Ela está relacionada com as forças intermoleculares e o estudo do comportamento dessa propriedade (estudo reológico) é muito importante em vários ramos da ciência porque possui implicações de todos os tipos (MINATTI, 2010), permite conhecer o comportamento dos materiais nas mais variadas situações (temperatura, pH, pressão) durante a produção, transporte, armazenagem, etc. (TAVARES, 2011).

A viscosidade de uma solução aumenta pela presença de solutos macromoleculares. Medidas de viscosidade intrínseca têm sido usadas para caracterização de macromoléculas, desde que foi comprovada sua existência. É um dos métodos mais simples para a determinação de massa molar de polímeros, mas permite também a obtenção de informações referentes a interações polímero-solvente (BIANCO, 2010).

A viscosidade de polímeros tem grande importância prática. Polímeros são utilizados, por exemplo, como aditivo para óleos de motores. Um bom óleo deve ter baixa viscosidade em temperaturas baixas, mas não deve ser muito fluido em temperaturas mais elevadas. Como o óleo puro se torna menos viscoso à medida que a temperatura aumenta a solução para o problema é adicionar moléculas de polímeros, cuja viscosidade reduzida aumente com a temperatura (BIANCO, 2010).

2 DELIMITAÇÃO DO PROJETO

2.1 PROBLEMA

A poluição do meio ambiente devido ao descarte de filmes plásticos de polímeros sintéticos sem nenhum controle é um grande problema mundial. Para minimizar este problema, existe a possibilidade da utilização de biofilmes, bioplásticos, ou seja, os biopolímeros (HENRIQUE, 2008).

O interesse em biopolímeros deve-se principalmente ao fato destes apresentarem uma alternativa de substituição para os polímeros sintéticos derivados do petróleo, os quais poluem o meio ambiente, uma vez que não sofrem degradação biológica, ou seja, não são biodegradáveis, demorando décadas para serem consumidos por degradação química. A idéia de criar polímeros a partir de fontes renováveis e a partir da síntese por microrganismos, é um avanço da biotecnologia. Parte-se da idéia que dessa forma, os biopolímeros gerados além de virem de fontes renováveis, também sejam biodegradáveis.

A obtenção de biopolímeros na UTFPR, Campus Pato Branco, é resultado do projeto Bioprodução e Caracterização Tecnológica de um Novo Biopolímero Sintetizado pelo Fungo *Botryosphaeria rhodina* MMPI, coordenado pelo professor Dr. Mário Antônio Alves da Cunha. Este projeto tem como proposta de trabalho a avaliação do potencial de produção biotecnológica de um novo biopolímero sintetizado pelo fungo nativo *Botryosphaeria rhodina* MMPI, bem como sua caracterização reológica e química buscando seu aproveitamento tecnológico (CUNHA, 2010).

Assim como todos os materiais novos, este biopolímero deve ser caracterizado para definir a melhor aplicabilidade tecnológica que este poderá vir a ter. Uma destas caracterizações é a determinação da viscosidade intrínseca do biopolímero, e este é o ponto abordado por este trabalho.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar reológicamente o biopolímero sintetizado pelo fungo *Botryosphaeria rhodina* MMPI.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o comportamento do biopolímero, em solução, em diferentes concentrações;
- Determinar a densidade das soluções do biopolímero trabalhado;
- Determinar a viscosidade intrínseca para as soluções de biopolímero.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 POLÍMEROS

As macromoléculas estão por toda parte, dentro do nosso organismo e fora dele. Algumas são naturais como os polissacarídeos, a exemplo da celulose, os polipeptídios, como as enzimas, os polinucleotídeos, como o ácido desoxirribonucléico (DNA). Outras são sintéticas como o náilon e o poliestireno, que se preparam pelo agrupamento seqüencial e (às vezes) pela reticulação de pequenas unidades conhecidas como monômeros (ATKINS, 2008).

As macromoléculas são responsáveis por problemas típicos que incluem a determinação dos tamanhos, das formas e dos comprimentos das cadeias poliméricas. Macromoléculas naturais (biopolímeros) são diferentes de macromoléculas sintéticas (polímeros), particularmente na sua composição e nas estruturas resultantes, mas as duas compartilham de várias propriedades em comuns (ATKNIS, 2008).

Os polímeros biodegradáveis são aqueles em que a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO_2 , CH_4 , componentes celulares e outros produtos, segundo estabelecido pela norma ASTM D-833 (American Standard for Testing and Methods). Ou de outro modo, são materiais que se degradam em dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas (FRANCHETTI, 2006).

Descobertos há cerca de 10 anos, os plásticos biodegradáveis, também denominados plásticos biológicos ou bioplásticos, hoje ainda têm uma participação mínima no mercado internacional. Apesar da vantagem de sua aplicação quanto à preservação do meio ambiente, os plásticos biológicos são mais caros, e têm aplicações mais limitadas que os sintéticos, por serem menos flexíveis. Em meados da década de 90 iniciou-se, no Brasil, o desenvolvimento de uma tecnologia para produção de plásticos biodegradáveis empregando como matéria-prima, derivados da cana-de-açúcar, a partir de um projeto cooperativo desenvolvido pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), Copersucar e Universidade de São Paulo. Desta parceria, iniciou-se um estudo, com os polímeros da família dos poli

hidroxialcanoatos (PHAs), que podem ser produzidos por bactérias, em biorreatores, a partir de açúcares. Tais polímeros possuem propriedades semelhantes às dos plásticos petroquímicos, com a vantagem de poderem ser biodegradados por microrganismos presentes no meio ambiente, em curto espaço de tempo, após o descarte. O principal representante dos PHAs é o poli β -hidroxibutirato (PHB), semelhante ao polímero sintético, polipropileno (PP), em propriedades físicas e mecânicas (FRANCHETTI, 2006).

Nos últimos anos, vários países em todo o mundo têm reconhecido a necessidade de se reduzir à quantidade de materiais plásticos desperdiçados e descartados, além de incentivarem a reciclagem. Esta, apesar de depender em grande parte da coleta e seleção do produto, e mesmo com grande parte dos municípios brasileiros possuírem algum tipo de coleta seletiva, não atinge a totalidade de recicláveis. Neste contexto, o interesse na utilização de produtos que tenham origem vegetal e a produção de materiais, principalmente plásticos com caráter biodegradável tem se intensificado como política em diversos setores da sociedade (RÓZ, 2003).

No entanto o alto custo da produção destes biopolímeros ainda é uma grande desvantagem em relação aos polímeros convencionais. Basta comparar o custo de produção do PHB, estimado a US\$ 2.65/kg para uma planta de 100.000 t/ano, com uso de sacarose como substrato, com o valor do polipropileno US\$ 1.00/kg. Outras estimativas preliminares apresentam um custo de produção de US\$5.85/kg para uma planta de 30.000 t/ano. O custo dos PHAs, utilizando *A. eutrophus* é de US\$ 16/kg, isto é 18 vezes mais que o polipropileno. Com *E. coli*, o preço pode ser reduzido a US\$4/kg, um custo semelhante a materiais plásticos biodegradáveis, tais como o poli ácido láctico (PLA) e a poli ϵ -caprolactona (PCL). A produção de PHB demanda 3 kg de sacarose/kg final do produto, sendo que o preço do açúcar representa 29% do custo final do produto (sem considerar taxas), portanto, o custo médio de produção do PHB varia em função do tipo de açúcar empregado, do preço do açúcar, do microrganismo utilizado e da planta de produção (FRANCHETTI, 2006).

Polímeros formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos são, então, denominados polímeros naturais ou biopolímeros. Sua síntese envolve, geralmente, reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a

partir de monômeros ativados, que são formados dentro das células por processos metabólicos complexos.

Os principais polissacarídeos de interesse comercial são celulose e amido, havendo uma atenção especial aos carboidratos mais complexos: quitosanas, quitinas e xantanas. Comparando-se as estruturas de alguns destes polímeros, verifica-se que são formados por unidades básicas de glicose, ligadas como anéis de grupos acetais (aldeído e álcool) e, portanto, com grande quantidade de grupos hidroxilas (alta hidrofiliabilidade). A celulose é um polissacarídeo formado de unidades de glicose, presente em madeira, papel e algodão. Os outros polissacarídeos têm estrutura semelhante à da celulose: quitina é uma molécula complexa encontrada nos crustáceos: caranguejos, siris, lagostas, camarões. Também existe em insetos, fungos, cogumelos e minhocas; quitosana polímero derivado da quitina, utilizado em aplicações médicas e em programas de perda de peso. Possui significativa compatibilidade com tecidos vivos e melhora a cicatrização de ferimentos; xantana – polímero comercial hidrofílico, muito utilizado como espessante e estabilizante, em cosméticos e alimentos e como cápsulas de liberação controlada de drogas (FRANCHETTI, 2006).

4.2 IMPORTÂNCIA DA CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

O estudo da viscosidade é um ramo da reologia. O estudo reológico dos materiais, no estado sólido ou em solução, nos permite obter informações muito importantes a respeito das propriedades de escoamento e deformação dos materiais. Através do estudo da reologia podem-se avaliar duas componentes que atuam na deformação de um material sob a influência de uma tensão mecânica, que em geral atuam concomitantemente, a elasticidade e a viscosidade. Um sólido perfeito é completamente elástico, enquanto que um líquido perfeito é completamente viscoso. No entanto, o comportamento mecânico da grande maioria dos materiais, em níveis variáveis, é regido por uma contribuição conservadora elástica, quanto por uma contribuição dissipativa viscosa. A caracterização reológica dos polímeros no estado sólido ou no estado fundido permite avaliar determinadas propriedades mecânicas e que estão associadas diretamente à capacidade de processamento termomecânico de materiais poliméricos, como por exemplo: a

injeção, extrusão, sopro, calandragem, etc. A viscosidade, representada pela letra grega η , pode ser considerada, como já visto, a medida da resistência de um material à fluência. A unidade de viscosidade no sistema CGS é *Poise*, que corresponde a dyne.s.cm^{-2} . A unidade no sistema SI é *Pascal (Pa.s)*, que corresponde a N.s.m^{-2} . A relação entre as duas unidades é: $10 \text{ Poise} = 1 \text{ Pa.s}$ (PINTO, 2010).

Uma característica de soluções poliméricas diluídas é que a viscosidade é consideravelmente maior que a do solvente puro, ou de soluções diluídas de pequenas moléculas. Isto se deve à grande diferença em tamanho entre as moléculas de polímero e as de solvente; a viscosidade aumenta à medida que aumenta as dimensões das moléculas poliméricas em solução.

Quando o soluto é polimérico, tais medidas permitem obter informações a respeito das dimensões da cadeia, do formato e tamanho da partícula de polímero (volume hidrodinâmico), e de sua massa molecular. Este cálculo de massa molecular não é absoluto, uma vez que se faz necessário uma técnica secundária de caracterização de massas moleculares (PINTO, 2010).

A viscosidade de soluções poliméricas diluídas é medida em capilares, sendo os mais comuns os viscosímetros de Oswald, Cannon Fenske e o de Ubbelohde (MEI, 2011).

4.3 MÉTODOS DE MEDIDAS DE VISCOSIDADE

A viscosidade de um líquido mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo das diferentes partes desse líquido (resistência ao fluxo). Conhecer e controlar essa propriedade é muito importante na formulação e preparação de emulsões, cremes, géis, soluções etc. (VILLETTI, 2010).

Para soluções poliméricas diluídas tem-se as relações entre polímero solvente que não podem ser deixadas de lado, estando assim adaptadas as equações para este fator.

Todos os sistemas Newtonianos e os viscosímetros capilares usados na prática seguem a lei de Hagen-Poiseuille (Equação 1):

$$\eta = \frac{\pi r^4 g h \rho t}{8. l. V} = \frac{\pi r^4 \Delta P_H t}{8. l. V} = A \rho t$$

Equação 1

Onde: t = tempo, ρ = densidade do líquido, r = diâmetro do capilar, V = volume do líquido, l = comprimento do capilar, $\Delta P_H = g h \rho$ = pressão hidrostática, h = altura, g = aceleração da gravidade e A = constante experimental.

O viscosímetro de Ostwald ou de Cannon-Fenske permite uma determinação simples do coeficiente de viscosidade, desde que seja conhecida sua constante, no entanto, quando se desconhece a constante, as medidas de viscosidade são feitas por comparação entre o tempo de vazão do líquido cuja viscosidade se deseja determinar e de um líquido de viscosidade conhecida, geralmente água. Na mesma temperatura e no mesmo aparelho (TAVARES, 2011).

Para um determinado viscosímetro, pode-se dizer que os demais fatores são constantes e a viscosidade será função apenas da densidade da solução e do tempo de escoamento da mesma no capilar. Assim, podemos escrever a seguinte relação para a viscosidade relativa (Equação 2).

$$\eta_{rel} = \rho t / \rho_1 t_1$$

Equação 2

Onde ρ e t = densidade e tempo de escoamento da solução, respectivamente e ρ_1 e t_1 = densidade e tempo de escoamento do solvente, respectivamente para que se escoem volumes iguais (MEI, 2011) (TAVARES, 2011).

Tendo a viscosidade relativa, pode-se obter a viscosidade específica (η_{sp}) aplicando a Equação 3.

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

Equação 3

Quando se divide a equação 3 pela concentração (c) da solução, obtém-se a seguinte relação para a viscosidade reduzida (η_{red}) (Equação 4).

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

Equação 4

Desta última expressão, podemos obter a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) pela aplicação da Equação 5.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

Equação 5

A viscosidade intrínseca é obtida pela extrapolação gráfica da relação da viscosidade reduzida com a concentração, e exprime o efeito de uma partícula isolada (sem influências de interações intermoleculares) sobre a viscosidade do solvente.

Através de outras relações como as equações 6, 7 e 8 podemos chegar à viscosidade intrínseca.

Equação de Huggins:

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

Equação 6

Equação de Kraemer:

$$\eta_{rel} / c = [\eta] + k''[\eta]^2 c$$

Equação 7

Equação de Shulz-Blaschke:

$$\eta_{sp} = [\eta] + k''[\eta]\eta_{sp}$$

Equação 8

Onde $k' - k'' \sim 1/2$. As equações acima, em geral foram obtidas a partir da expansão em série da relação de η_{sp}/c e $[\eta]$, fazendo-se algumas aproximações. Através destas relações e em concentrações bem diluídas (quando se satisfaz: $\eta_{sp} \ll 1$ e quando $[\eta]c \ll 1$) a equação 9 pode ser deduzida, e é utilizada para determinação de $[\eta]$ através de uma única medida de viscosidade em sistemas bem diluídos (PINTO, 2010) (MEI, 2011).

$$[\eta] = \frac{(2\eta_{sp} - 2 \ln \eta_{rel})^{1/2}}{c}$$

Equação 9

Sendo expressa em unidade de volume por unidade de massa, a $[\eta]$ está diretamente relacionada ao volume hidrodinâmico da partícula. Quanto maior for o volume hidrodinâmico, maior será $[\eta]$. Portanto, $[\eta]$ depende da massa molecular e da interação entre os segmentos do polímero e das moléculas do solvente. Quanto maior for esta interação, tanto maior (mais inchado) será o novelo polimérico (Figura 1) (PINTO, 2010).



Figura 1 - Configuração de polímeros em diferentes solventes.

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

Para as medidas de viscosidade intrínseca foi empregado um Viscosímetro de Cannon-Fenske Opaque e Banho ultratermostatizado com circulação, com cuba de vidro acoplada (Logen Scientific, modelo: LS150UC-0220 série: 7351). Utilizou-se como solventes água destilada, etanol absoluto, NaOH 0,1 mol/L e DMSO.

Foram utilizadas as seguintes vidrarias e instrumentos para análise:

- Cronômetro;
- Erlenmeyers de 125 mL;
- Pipetas volumétricas de 2, 10 e 50 mL;
- Placas de pétri;
- Funis;
- Suporte e garra de argola;
- Béqueres de 100 mL;
- Provetas de 100 mL;
- Dessecador;
- Geladeira;
- Estufa;
- Tubos de ensaio com rosca;
- Agitador magnético com aquecimento;
- Seringa e mangueiras;
- Filtros de papel;

5.2 MÉTODOS

Na determinação da concentração em massa do biopolímero na solução padrão, foi utilizada metodologia preconizada por OLIVEIRA (2011) com adaptações. A cada volume do sobrenadante foram acrescentados cinco volumes de etanol absoluto para extração do biopolímero. Posteriormente a massa de biopolímero foi seca em estufa (40°C) até peso constante e quantificada em balança

de precisão, expressa em gramas por litro. Seguindo-se assim o procedimento descrito a seguir.

Em proveta de 100 mL adiciona-se 10 mL da solução concentrada de polímero (solução padrão), em seguida adiciona-se 50 mL de álcool etílico absoluto, deixando esta solução em repouso por 24 horas em geladeira. Após este período, a solução deve ser filtrada em papel filtro. O produto retido no papel filtro deve ser passado integralmente para placas de pétri (ou vidro de relógio) numeradas e pesadas. As placas de pétri contendo o polímero devem ficar em estufa a temperatura de até 50 °C por 24 horas, após o tempo de secagem, as placas contendo o polímero seco devem ser pesadas novamente. Por gravimetria (diferenças de massa entre placa vazia, e placa com polímero seco) determina-se a massa de biopolímero presente nos 10 mL de solução padrão.

O material polimérico seco deve ser testado em solventes como DMSO, solução 0,1% de NaOH e água, sob agitação constante e temperatura (~30°C), por um período de até 48 horas.

Após ser determinado o solvente, a partir da solução concentrada, prepara-se diluições com volume total de 10 mL de solução. Estas soluções devem seguir as proporções: 1/9, 2/8, 4/6, 6/4, 8/2 e 9/1 (volume de solução/volume de solvente). Posteriormente determina-se a concentração de massa de polímero por litro de cada solução diluída, partindo-se da concentração da solução inicial.

Com relação ao tempo de escoamento das soluções, estes serão determinados em viscosímetro capilar. Inicia-se as medidas com o solvente puro utilizando volume fixo, que deve ser adotado para todas as medidas posteriores realizadas com as soluções diluídas, partindo da solução menos concentrada para a de maior concentração. Todas as medidas devem ser feitas em triplicata, e em cada troca de solução, o viscosímetro deve ser esvaziado por pressão forçada (PINTO, 2010 adaptado).

A viscosidade será determinada pelo método do Viscosímetro capilar, descrito por RANGEL, 1997. Utilizaremos o Viscosímetro de Cannon-Fenske Opaque com capilar de diâmetro 25 (Figura 2) e banho termostatizado por circulação com cuba de vidro acoplada.

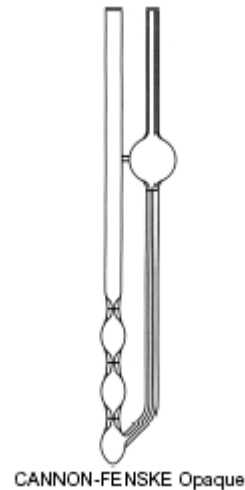


Figura 2 - Viscosímetro de Cannon-Fenske Opaque.

Para a determinação da densidade da solução esta deve permanecer no banho termostático por aproximadamente 5 minutos para estabilizar a temperatura. Posteriormente deve ser levada para a pesagem (esta medida deve ser feita com o auxílio de um picnômetro) segundo metodologia descrita em TAVARES, 2011. Caso não haja volume suficiente de solução, a alternativa é medir um volume fixo em pipeta volumétrica (usar sempre a mesma pipeta), e pesá-lo em balança analítica. Pela relação massa/volume encontra-se a densidade da solução em questão.

A viscosidade intrínseca de um polímero deve ser determinada por extrapolação gráfica.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA AMOSTRA INICIAL E DETERMINAÇÃO DO SOLVENTE

Partindo do biopolímero produzido pelo fungo, *Botryosphaeria rhodina* MMPI, projeto desenvolvido na UTFPR, o qual foi doado pelo professor Dr. Mário Antônio Alves da Cunha, responsável por este projeto de obtenção do biopolímero, iniciamos o trabalho de caracterização reológica do mesmo.

Das amostras recebidas, uma estava inicialmente congelada, e a outra foi mantida apenas em refrigeração (geladeira). Estas amostras apresentaram aspecto gelatinoso, o que indica que estas apresentam hidratação proveniente do método utilizado para sua recuperação (diálise).

As amostras receberam a identificação de Amostra C, para a inicialmente congelada e Amostra G para a mantida em geladeira (Figura 3). No entanto por apresentar contaminação no decorrer dos estudos a Amostra G foi descartada.

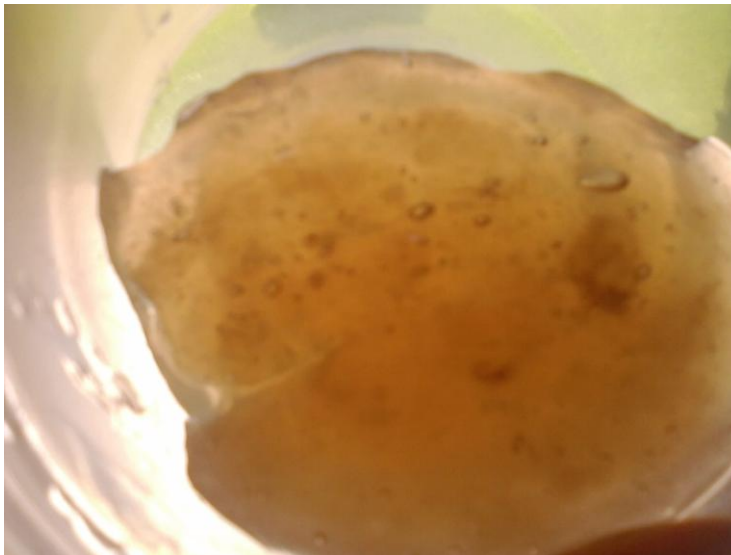


Figura 3 – Amostra G do biopolímero.

Partindo da amostra C testou-se a solubilidade em água segundo item 5.2 em volume de 100 mL necessitando de 24 horas de agitação. Deste obteve-se a solução C, assim nomeada. Esta solução apresentou os seguintes aspectos: coloração opaca e turva e com pequenos resquícios sobrenadantes (Figuras 4 e 5).



Figura 4 - Solução a partir do biopolímero inicialmente congelado (Solução C).

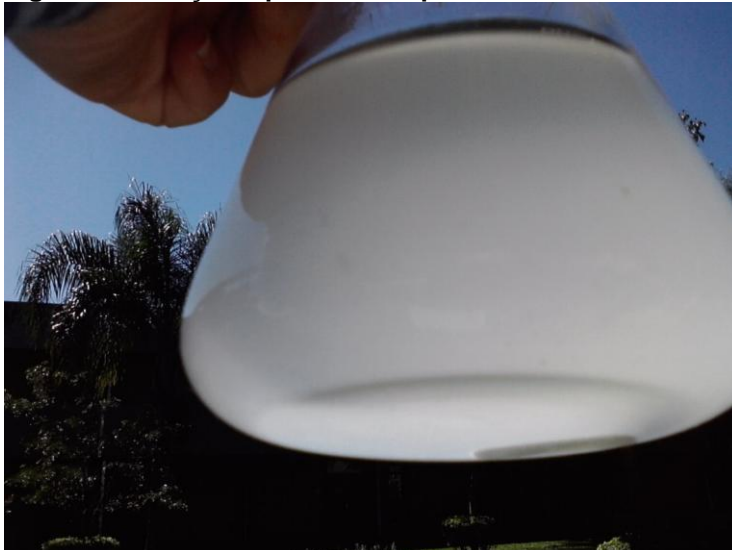


Figura 5 - Aparência da Solução C.

A solução C foi quantificada em massa de polímero presente em 10 mL de solução, segundo a metodologia descrita no item 5.2. Na fase de filtração obtiveram-se os produtos filtrados antes e após a secagem, Figuras 6 e 7.

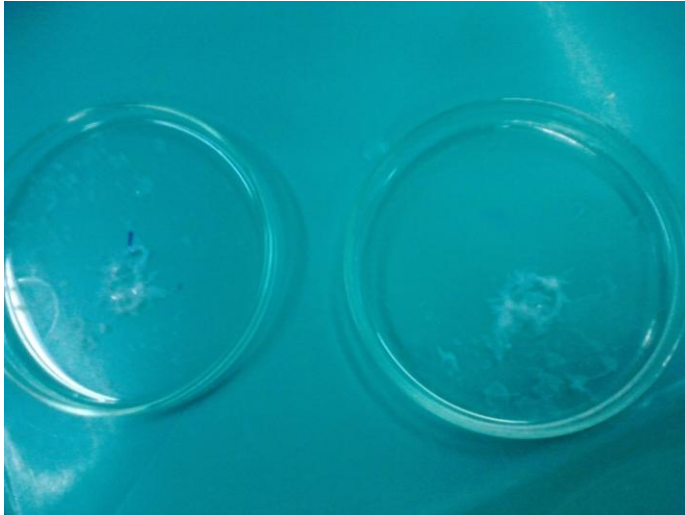


Figura 6 - Amostras da solução C desidratada por Etanol absoluto.

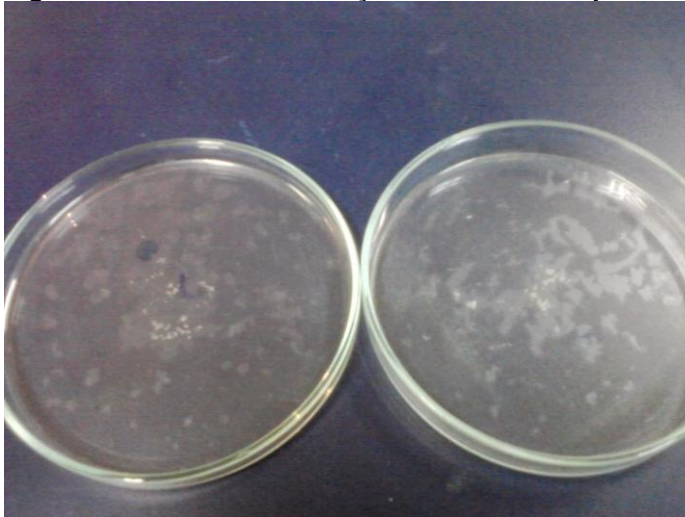


Figura 7 - Amostras da solução C dessecadas em estufa a 50°C.

As determinações das massas foram realizadas em duplicata resultando em um valor médio para a massa de polímero na solução C de 0,0047g, obtendo-se assim uma concentração de 0,47 g de polímero por litro de solução. Sendo assim determinou-se a concentração das diluições como consta na Tabela 1.

Tabela 1 - Concentrações das soluções C.

Solução C (v-v)	Massa de biopolímero (g)	Concentração (g/L)
1/9	0,00047 g	0,047
2/8	0,00094 g	0,094
4/6	0,00188 g	0,188
6/4	0,00282 g	0,282
8/2	0,00376 g	0,376
9/1	0,00423 g	0,423

Partindo-se do produto seco obtido na quantificação, foram realizados testes de solubilidade com os demais solventes, DMSO e solução de NaOH 0,1M. No entanto nenhum dos solventes solubilizou a amostra de maneira homogênea, necessária para as análises.

Desta forma determinou-se a água como melhor solvente, assim como descrito por OLIVEIRA, 2011 e VENDRUSCULO, 2004 que relatam em seus estudos que biopolímeros obtidos por síntese microbiana podem ser melhor trabalhadas em soluções aquosas.

6.2 ENSAIO VISCOSIMÉTRICO

Os ensaios viscosimétricos foram realizados inicialmente com o solvente puro (água), com volume fixo de 3,5 mL, obtendo-se assim o tempo médio de escoamento de 170,12 segundos.

Após o preparo das soluções e tempo de agitação, as soluções ficaram em repouso por 72 horas e só então foram para a análise viscosimétrica em viscosímetro capilar.

Obteve-se, para um volume fixo (3,5 mL) das soluções diluídas da Solução C, os tempos de escoamento no viscosímetro capilar, segundo Tabela 2.

Tabela 2 - Tempos de escoamento das soluções C.

Solução C (mL/mL)	Tempo 1 (min.)	Tempo 2 (min.)	Tempo 3 (min.)	Média tempo (min.)	Média tempo (s)
1/9	3:25:50	3:29:31	3:39:59	3:31:47	211,47
2/8	4:13:47	4:15:87	4:16:97	4:15:10	255,10
4/6	6:14:71	6:23:27	6:21:88	6:19:95	379,95
6/4	8:02:34	8:21:91	8:16:93	8:13:12	493,12
8/2	10:59:87	11:11:90	11:22:65	11:17:27	677,27
9/1	13:49:25	13:25:19	13:31:69	13:35:38	815,38

6.3 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

Em nossas análises o volume de solução foi insuficiente para utilizarmos o picnômetro, uma vez que o menor picnômetro disponível era de 25 mL e produziu-se apenas 10 mL das soluções.

Sendo assim partimos para alternativa sugerida na metodologia e obtivemos os valores dispostos na Tabela 3. Para a água utilizou-se o valor teórico da densidade de 0,99707 g/cm³ para 25°C.

Tabela 3 - Densidade das soluções C.

Soluções	Densidades (g/cm ³)
1/9	0,99115
2/8	0,99105
4/6	0,98855
6/4	0,98630
8/2	0,98440
9/1	0,98140

6.4 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA

Utilizando os dados experimentais dispostos acima obteve-se os valores para viscosidade relativa, através da aplicação da Equação 2, em seguida determinou-se a viscosidade específica, utilizando-se da Equação 3, e então a viscosidade reduzida com a Equação 4, chegando-se aos resultados dispostos na Tabela 4 para as viscosidades de cada uma das soluções.

Tabela 4 - Viscosidades determinadas para as soluções C.

Soluções (ml/ml)	Viscosidade relativa (η_{rel})	Viscosidade específica (η_{sp})	Viscosidade reduzida (η_{red})
1/9	1,2357	0,2357	5014,8936 cm ³ /g
2/8	1,4900	0,4900	5212,7660 cm ³ /g
4/6	2,2143	1,2143	6459,0426 cm ³ /g
6/4	2,5089	1,5089	5350,7092 cm ³ /g
8/2	3,9305	2,9305	7793,8830 cm ³ /g
9/1	4,7210	3,7210	8796,6903 cm ³ /g

A partir da obtenção dos dados da Tabela 4, pode-se montar o gráfico da viscosidade reduzida em função da concentração das soluções para, através da extrapolação gráfica, obter-se a viscosidade intrínseca (Figura 8).

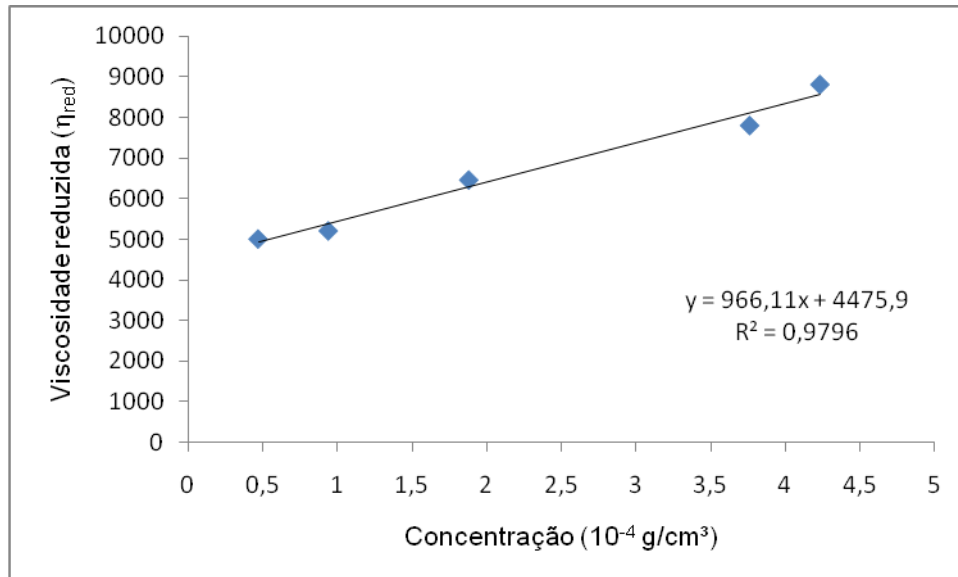


Figura 8 - Determinação gráfica da Viscosidade Intrínseca.

Observa-se no gráfico que a viscosidade intrínseca, tem um valor de 4475,9 cm^3/g .

Encontram-se divulgações de estudos com o fungo *Botryosphaeria rhodina* MMPI, descritos por BONGIOVANI, R. A. M. et al, onde ele encontra a tensão de cisalhamento. No entanto seus estudos não determinam a viscosidade das soluções obtidas, e por isso comparações e especulações entre os experimentos tornam-se difíceis. Infelizmente poucos estudos são encontrados sobre a produção polimérica e caracterização do polímero produzido por este fungo.

Neste caso comparando nosso estudo com ensaios realizados por OLIVEIRA, 2011 na caracterização reológicas de xantanas encontramos para soluções de 1%, (m/v) uma viscosidade aparente (determinada por viscosímetro rotacional) a 25°C de 0,475 Pa.s ou 4,75 poise. Para as soluções estudadas, muito mais diluídas, encontramos para uma solução de aproximadamente 0,4 g/L (solução mais concentrada utilizada em nossos estudos) uma viscosidade relativa de 4,7.

Valores de viscosidade intrínseca para estes biopolímeros microbianos não foram encontrados para comparação, na literatura encontramos valores desta viscosidade para polímeros naturais como a quitosana e para polímeros sintéticos, já

largamente empregados no mercado. Neste caso a quitosana purificada segundo estudos de SIGNINI, 1998 encontra-se na faixa de 1000 cm³/g, em soluções salinas (NaCl). Nosso resultado apresenta-se superior em quase cinco vezes este valor, desta forma não foram encontrados polímeros com viscosidade intrínseca semelhante a do polímero estudado.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho de determinação da viscosidade intrínseca do biopolímero produzido pelo fungo nativo *Botryosphaeria rhodina* MMPI, foi alcançado com sucesso, após determinado o solvente (água), no entanto os resultados encontrados não se aproximaram de valores conhecidos de viscosidade intrínseca de polímeros conhecidos, o que dificulta as discussões realizadas ao longo do estudo.

Apesar do biopolímero caracterizado neste trabalho ser desconhecido, os ensaios gerais realizados por pesquisadores como CUNHA, 2010, indicam tratar-se de uma glucana. As pesquisas na área de polímeros são muito expandidas e são encontrados estudos com o mesmo microrganismo para produção de biopolímeros. Estes estudos ainda em andamento devem ser aprofundados para que possamos chegar à total caracterização química e reológica deste biopolímero.

Também estudos com viscosímetro rotacional podem revelar, se há ou não, semelhanças viscosimétricas entre o polímero estudado e as xantanas estudadas por Oliveira. Comparando apenas os resultados podemos dizer que estas apresentam semelhanças viscosimétricas interessantes, apesar de muito menos viscosas, os valores comparados são pertinentes, no entanto a variação dos resultados com o método e equipamento utilizados não podem ser desconsiderados.

Este trabalho apesar de inicial não deve ser dado por terminado, sendo que o biopolímero deve ser melhor estudado e analisado tanto química quanto reologicamente, para determinar sua classe, suas futuras aplicações e se há realmente interesse comercial viável neste produto.

A determinação da viscosidade aparente pode ser outra análise a ser empregada em testes futuros, visto sua abrangência na literatura estudada.

Desta forma pode-se definir este biopolímero sendo hidrofílico, de fácil degradação e alta viscosidade, se comparado aos polímeros citados. Sua solubilidade em meios apolares, como solventes orgânicos, é baixa, no entanto outros solventes podem ser testados, em condições diferentes de temperatura e concentração, visando melhores resultados.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Físico-química**. 8ª ed. Vol. 2. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BIANCO, G. Físico-química Experimental: **Experimento 3: Viscosidade Intrínseca**, disponível no endereço eletrônico: <http://www.ceunes.ufes.br/downloads/2/gilmenebianco-Exp8_viscosidade_.pdf>. Acessado em 20 de maio 2010.

BONGIOVANI, R. A. M. et al., “**Caracterização reológica dos botriosferanas produzidos pelo *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 em glucose, sacarose e frutose como fontes de carbono**”. Nota científica, Braz. J. Food Technol., v. 12, n. 1, p. 53-59, jan./mar. 2009.

CEMPRE (Compromisso Empresarial para Reciclagem), Cempre Informa Numero-94-julho/agosto 2007, **Atenções voltadas para os plásticos, Biopolímeros**. Documento eletrônico disponível em: <http://www.cempre.org.br/cempre_informa.php?lnk=ci_2007-0708_desafios.php>. Acessado em 23 de abril de 2010.

CUNHA, M. A. A. da. “**Bioprodução e Caracterização Tecnológica de um Novo Biopolímero Sintetizado pelo Fungo *Botryosphaeria rhodina* MMPI**”. Projeto em andamento, na UTFPR. Entrevista ao autor, Pato Branco-PR, out. de 2010.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C., “**Polímeros biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos**”. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 4, 811-816, 2006.

HENRIQUE, C. M., CEREDA, M. P., SARMENTO, S. B. S. “**Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca**”. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, Vol. 28, Nº1, 231-240, jan.-mar. 2008.

MEI, L. H. I., “**Determinação da massa molar viscosimétrica (M_v)**”. Disponível em: http://www.fapi.br/conteudo/conteudo_programatico/farmacia/cpsp-determinacao_da_massa_molar_viscosimetica-jucimara.pdf. Acessado em 14 de maio de 2011.

MICHAEL, R. C., “**Viscosimetria de soluções diluídas**”. Disponível em: http://www.ima.ufrj.br/~rmichel/04-aulas/IMA_aulas/metfis/04%20-%20Viscosimetria-2011.pdf. Acessado em 16 de maio de 2011.

MINATTI, E.; **Determinação da Viscosidade Intrínseca e da Massa Molar de um Polímero**. Universidade Federal de Santa Catarina - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas – CFM - Departamento de Química - Físico-química Experimental II. Disponível no endereço eletrônico: <http://150.162.31.1/~minatti/aulas/qmc5409/extra/qmc5409_viscosimetria_polimeros.html>. Acessado 20 de maio de 2010.

OLIVEIRA, K. S. M., et. al. “**Influência da temperatura de produção sobre a concentração, viscosidade aparente e parâmetros α e k do biopolímero produzido por *xanthomonas campestris* pv *campestris***”. Disponível em: http://prope.unesp.br/xxi_cic/27_06627212684.pdf. Acessado em 18 de maio de 2011.

PINTO, M. R., “**Viscosidade de soluções diluídas de polímeros**”. Instituto de Química da Unicamp, departamento de físico-química. Disponível em: <www.iqm.unicamp.br/~wloh/exp/exp8/viscosimetria.pdfzip>. Acessado em 5 de maio de 2010.

RANGEL, R. N., “**Práticas de Físico-Química**”. Editora Edgard Blücher LTDA. 2ªed. S. Paulo-SP, 1997.

RÓZ, A. L. Da, “**O Futuro dos Plásticos: Biodegradáveis e Fotodegradáveis**”. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 13, Nº 4, 2003.

SIGNINI, R. e CAMPANA FILHO, S P. “**Purificação e Caracterização de Quitosana Comercial**”. Polímeros: Ciência e Tecnologia - Out/Dez pg.63-68, 1998.

TAVARES, R. “**Apostila de práticas – Físico-Química**”. Universidade Federal do Ceará. Disponível em: http://www.labufc.com.br/arqs/Apostila_FQII.pdf. Acessado em 10 de maio de 2011.

VENDRUSCULO, C. T. et al. “**Caracterização de biopolímeros produzidos por *Beijerinckia sp. 7070* em diferentes tempos de cultivo**” Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 24(3): 327-332, jul.-set. 2004

VILLETTI, M. A., “**Determinação do Coeficiente de viscosidade pelo Viscosímetro de Oswald**”. Documento eletrônico disponível em <<http://w3.ufsm.br/juca/viscosidade.pdf>>. Acessado em 20 de abril de 2010.