

Revisitando o Experimento de Viscosidade Intrínseca de Shoemaker e Garland: Uma Abordagem Ambiental

João de Araújo Jr. e Sidnei S. Santos Jr.

Um experimento clássico em Físico-Química é a determinação da massa molar média do poli(álcool vinílico) (PVOH), a partir de dados de fluidez de soluções aquosas medidas em um viscosímetro de Ostwald. Duas soluções de mesma concentração são utilizadas, sendo que uma delas contém periodato de potássio (KIO_4) para evidenciar a perda de massa ocasionada pela ação deste oxidante. Neste artigo, trabalhamos com os alunos o conceito da vermicompostagem (compostagem com minhocas) como acelerador da degradação de polímeros biodegradáveis ao invés do uso do KIO_4 – uma solução adequada para a destinação de resíduos sólidos urbanos (RSUs) nas grandes cidades. Dessa forma, a perda de massa foi gerada pela vermicompostagem parcial da amostra de PVOH. Os alunos, além de conhecerem a técnica de determinação da massa molar média viscosimétrica, puderam desenvolver um minhocário e constatar a grande eficiência da perda de massa do polímero pela ação da vermicompostagem, aprendendo sobre a importância da correta destinação dos RSUs.

► vermicompostagem, polímeros biodegradáveis, viscosimetria ◀

Recebido em 07/05/2017, aceito em 01/03/2018

Um dos maiores desafios no gerenciamento de resíduos sólidos urbanos (RSUs) é logístico: com o aumento do preço do metro quadrado nas grandes cidades, o gasto com o transporte dos resíduos para aterros sanitários localizados em cidades vizinhas é crescente (Santos Junior *et al.*, 2016). Na cidade de São Paulo, por exemplo, menos da metade das 12 mil toneladas de lixo diárias são processadas em solo paulistano (dados de 2014), e o restante é destinado a municípios vizinhos como Caieiras (Milanez *et al.*, 2012). A tendência é o aumento na geração de RSUs com a mudança no estilo de vida da população que, com o aumento do custo de vida, e principalmente com a violência crescente, passa a ficar cada vez mais tempo em suas casas consumindo produtos industrializados com uma frequência maior e, conseqüentemente, gerando mais resíduos sólidos (Araújo Junior, 2014).

Uma das principais constatações da Rio Mais 20 acerca deste assunto foi que a solução seria processar ao menos parte destes resíduos dentro dos próprios lares através da compostagem. Esta técnica consiste em um processo de valorização dos resíduos sólidos que consiste na decomposição controlada, exotérmica e bio-oxidativa de materiais

de origem orgânica por microrganismos, num ambiente úmido, aquecido e aeróbico, com produção de dióxido de carbono, água, minerais e matéria orgânica estabilizada, definida como composto. O composto que se obtém no fim do processo pode ser utilizado como adubo, uma vez que melhora substancialmente a estrutura do solo (Barreira *et al.*, 2006). No entanto, há limitações ao uso da compostagem em ambientes residenciais urbanos: o espaço reduzido, o controle das altas temperaturas geradas durante o processo e o próprio tempo de processamento. A vermicompostagem – técnica de compostagem onde a degradação é acelerada pela presença de minhocas – resolve estes três problemas, haja vista que pode ser feita em minhocários do tamanho de uma caixa plástica de escritório, em temperatura ambiente, e a uma velocidade muito maior que a compostagem tradicional (Araújo *et al.*, 2014; Araújo *et al.*, 2016). Neste trabalho, visando despertar uma maior consciência ambiental nos alunos e transformá-los em formadores de opinião na Sociedade Civil, adaptamos um experimento de Físico-Química largamente utilizado em cursos de Graduação em Química e Engenharia Química, onde é feita a determinação da massa molar média do poli(álcool vinílico) (PVOH) por

medições de viscosimetria antes e depois de um processo degradativo (Shoemaker *et al.*, 2009). Substituímos a degradação por ação de um agente oxidante (periodato de potássio, KIO_4) pela biodegradação causada por vermicompostagem, enterrando as amostras de PVOH juntamente com outros resíduos orgânicos gerados na cantina da faculdade em uma composteira contendo minhocas.

Embora o método mais aceito e difundido na atualidade para determinação da massa molar média de polímeros seja a cromatografia de permeação em gel (gel permeation chromatography – GPC), esta técnica envolve equipamentos cuja aquisição se torna inviável economicamente para um laboratório de experimentos de Físico-Química. Dessa forma, costuma-se trabalhar com dados de viscosimetria, utilizando um viscosímetro de Ostwald (Figura 1), e medindo a vazão do menisco “A” ao “B” de soluções do polímero.

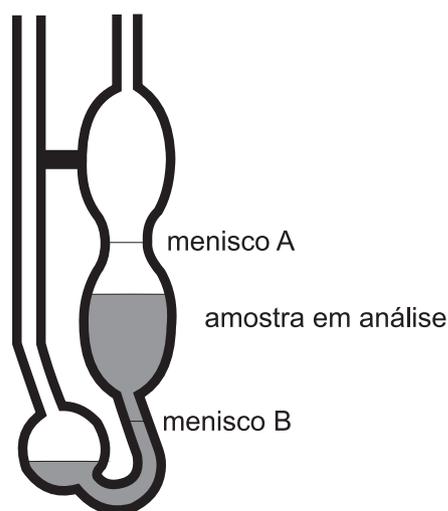


Figura 1: Representação esquemática de um viscosímetro de Ostwald.

A partir destes dados, obtém-se a viscosidade intrínseca $[\eta]$ do polímero em análise. Leutner e Flory (1948) chegaram a uma equação que permite facilmente correlacionar a viscosidade intrínseca com a massa molar do PVOH em solução aquosa a 25 °C:

$$[\eta] = 2,0 \times 10^{-4} \times \bar{M}_v^a \quad (1)$$

onde $a = 0,76$, e \bar{M}_v está em unidades de g mol^{-1} .

O experimento realizado neste trabalho foi conduzido com alunos do terceiro ano do curso de Engenharia Química – disciplina “Tecnologia dos Polímeros” da Faculdade Anhanguera de Sorocaba, visando aprofundar os conhecimentos acerca do conceito de viscosidade de fluidos e sua aplicação na Físico-Química de polímeros para a determinação de massas molares médias.

Etapa Experimental

O desenvolvimento do minhocário foi feito conforme já relatado por este grupo de pesquisa (Araújo *et al.*, 2016).

Foram coletados, em um restaurante em Sorocaba, dois baldes vazios de margarina, cuja destinação final seria o descarte em aterros sanitários. Os baldes, com 0,31 m de altura e 0,14 cm de raio foram empilhados e receberam furos laterais, para melhorar a aeração; a tampa do balde inferior, bem como o fundo do balde superior, também foram vazados de modo a permitir a intercomunicação. No balde inferior, foi instalada uma pequena mangueira coletora de chorume, produto líquido do processo de decomposição dos resíduos que constitui um excelente biofertilizante. Estes detalhes podem ser melhor visualizados na renderização feita em AutoCAD, na Figura 2.

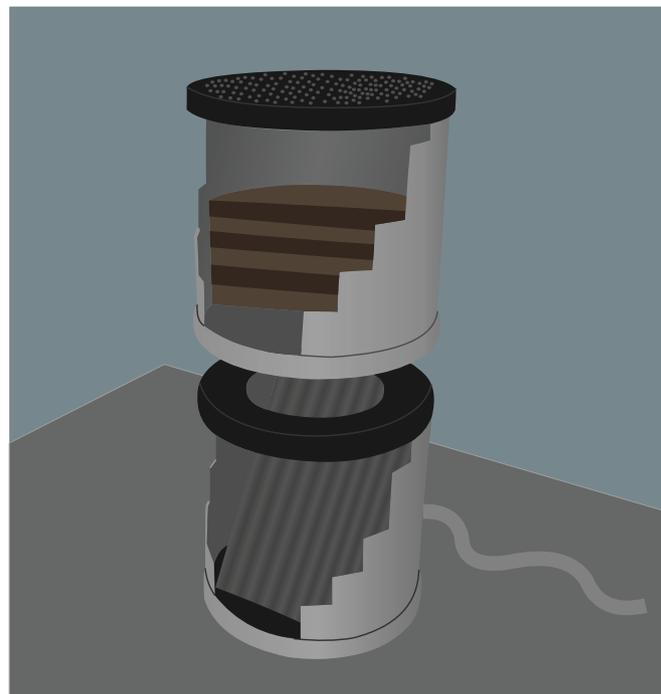


Figura 2: Minhocário construído com baldes de margarina.

No balde superior foi adicionado uma camada fina de terra agrícola (também conhecida como solo simulado, ou “cama das minhocas”), seguida de uma camada de resíduos orgânicos a serem processados, adição das minhocas 60 unidades, o suficiente para chegar a uma densidade de 1000 minhocas por metro quadrado (Araújo Junior, 2014), e uma nova camada de terra agrícola – ver perfil na Figura 3. Os resíduos orgânicos, obtidos no restaurante da faculdade, eram cascas de frutas (não ácidas), vegetais sem tempero, cascas de ovos e borra de café. Os resíduos foram adicionados por 5 semanas pois este é um período suficiente para climatização das minhocas no minhocário (Araújo Junior, 2014) até início dos testes de degradação das amostras de poli(álcool vinílico). No período, estima-se que a população de minhocas triplicou.

Preparação das amostras de poli(álcool vinílico)

As amostras de PVOH foram gentilmente cedidas pela Dermet Agekem. Trata-se de um polímero que hoje é utilizado em algumas embalagens biodegradáveis (Solublon, 2017), e sua utilização no ambiente do laboratório permitiu

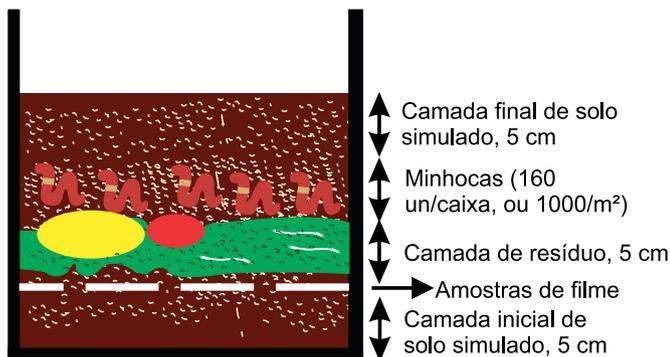


Figura 3: Perfil das várias camadas de material dispostas no minhocário.

a utilização da água como solvente, reduzindo o risco para os alunos na manipulação das soluções. Com uma folha de politetrafluoretileno (teflon) revestiu-se uma chapa de aquecimento que, ajustada a 70 °C, recebeu a aplicação de uma camada de uma solução de 20 g L⁻¹ de PVOH. Usando duas régua como moldes, e com o auxílio de um bastão de vidro, espalhou-se a solução de PVOH visando a formação de um filme após evaporação.

Após a primeira camada secar, repetiu-se a aplicação mais cinco vezes, sobrepondo a camada anterior, fazendo com que o material tomasse um aspecto resistente ao manuseio após seco.

Após a secagem da última aplicação, desligou-se a chapa térmica e aguardou-se resfriar. Após resfriamento, separou-se o filme de PVOH do revestimento de teflon e, usando uma tesoura dividiu-se o filme em partes de tamanho uniforme.

Acondicionamento das amostras de poli(álcool vinílico) no minhocário

Após preparadas as amostras, dividiu-se o minhocário em quadrantes, em seguida depositou-se uma amostra em cada quadrante e uma amostra no centro. Em seguida as mesmas foram cobertas com uma camada de composto de, pelo menos, cinco centímetros de altura. As amostras foram retiradas após 3 horas, cada amostra teve a terra em excesso removida com o auxílio de uma pinça metálica antes do preparo da solução 1 (20 g L⁻¹).

Metodologia do experimento de viscosimetria e tratamento dos dados

O procedimento seguido foi aquele descrito na literatura (Shoemaker *et al.*, 2009) com pequenas modificações, conforme descrito abaixo. Este mesmo procedimento foi utilizado para as amostras de filmes de PVOH preparadas na chapa de aquecimento, antes e depois dos ensaios de vermicompostagem.

1. Usando um béquer de 50 mL, pipetas volumétricas de 25 e 2 mL, chapa magnética e peixinho, preparou-se uma solução de 20 g L⁻¹ de PVOH, deixando o sistema em agitação por 24 horas.
2. Um banho em cuba de vidro foi climatizado a 25 °C.

3. Um balão de 100 mL foi preenchido com água destilada.
4. A solução preparada no item 1 foi filtrada e guardada em proveta de vidro de 50 mL. Esta é a solução 1 (20 g L⁻¹).
5. 25 mL da solução 1 foram pipetados em uma proveta de 50 mL, e pipetou-se 25 mL de água destilada. Esta é a solução 2 (10 g L⁻¹).
6. O procedimento do item 5 foi repetido para preparação das soluções 3, 4, 5 e 6 (5,0; 2,5; 1,3 e 0,7 g L⁻¹, respectivamente). Sempre que houve a formação de espuma após a adição dos volumes, esta foi retirada com um bastão de vidro umedecido com álcool.
7. As 6 provetas de 50 mL e o balão de 100 mL com água destilada foram climatizados no banho termostatizado a 25 °C.
8. Após 20 min, as medições (5 para cada amostra) foram realizadas, começando com a água destilada. As medições foram feitas fora do banho, em um tripé com suporte universal adequado para o viscosímetro, tomando o cuidado de realizá-las em até 3 min (após este período, o viscosímetro foi reaclimatizado no banho por no mínimo 10 min).
 - a. O viscosímetro de Ostwald, foi preenchido pela extremidade de maior diâmetro, até o menisco de nível “B” (vide Figura 1).
 - b. Usando uma pêra, o líquido foi succionado de maneira tal que o nível da solução estivesse cerca de 2 cm acima do menisco “A”.
 - c. Retirando a pêra, rapidamente a parte superior do viscosímetro foi coberta com o dedo.
 - d. Usando um cronômetro, mediu-se o tempo necessário para o líquido escoar do nível “A” para o “B”.
 - e. Repetiu-se o procedimento, indo da solução menos concentrada para a mais concentrada.
 - f. Logo após as medições, o viscosímetro e demais vidrarias foram lavadas com água e sabão, e depois com água destilada, evitando-se (por segurança e praticidade) a utilização de KOH alcoólico ou soluções de ácido nítrico e sulfúrico.
9. Tratamento dos dados
 - a. Dado que a viscosidade da água a 25 °C é de $8,909 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$, e a densidade de $0,99708 \text{ g cm}^{-3}$, os dados de tempo de escoamento da água destilada foram usados para calcular a constante B do equipamento, com a equação 2. Sabendo “B”, a densidade “ ρ ” da solução (que foi considerada como igual à da água, seguindo o procedimento descrito em Shoemaker *et al.*, 2009) e o tempo de escoamento “ t ”, a viscosidade η de cada solução foi calculada, usando a equação 2.

$$\eta = \rho B t \quad (2)$$

10. Calculou-se a concentração c de cada solução (em g por 100 mL).
11. A viscosidade específica η_{esp} , foi calculada, usando a equação 3:

$$\eta_{esp} = \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) \quad (3)$$

Onde η_0 é a viscosidade da água.

12. Os valores de η_{esp} e c foram tabulados em Excel e foi feito o gráfico de $\eta_{esp} \cdot c^{-1} \times c$. Um gráfico típico é mostrado na Figura 4.

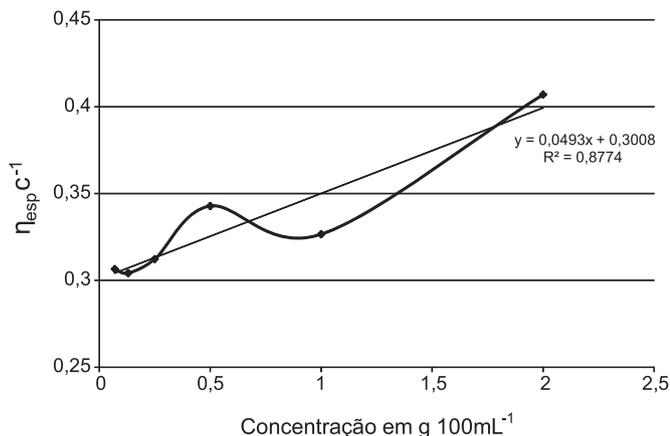


Figura 4: Gráfico típico de $\eta_{esp} / c \times c$, a partir do qual é obtida a viscosidade intrínseca do polímero em solução.

13. Este gráfico corresponde a uma reta (equação geral: $y = ax + b$). Matematicamente, o coeficiente linear (“b”) dessa reta é a viscosidade intrínseca $[\eta]$ do material, ou seja, a viscosidade quando sua concentração em solução tende a zero. A massa molar média viscosimétrica (\bar{M}_v) foi então obtida pela equação 1.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1, encontram-se os resultados de $[\eta]$ e \bar{M}_v . Fica evidenciado que a massa molar do PVOH, após apenas algumas horas de vermicompostagem, diminui significativamente. Foi pesquisada a degradação do PVOH em experimentos seguindo a metodologia original (usando o periodato de potássio como agente oxidante), e constatou-se que uma perda de massa comparável é obtida (Gonzalez e Jiou, 2016).

Vale destacar que esta importante redução da massa molar não está associada a alguma ação mecânica promovida pelas minhocas. Na verdade, o intestino das minhocas é um verdadeiro biorreator, onde o bolo alimentar é digerido por proteases, lipases, amilases, celulasas e quitinases. Também são ingeridas bactérias, actinomicetos e fungos, que se proliferam em seu intestino e são excretadas junto com o vermicomposto (Sinha, 2010) – são estes microorganismos que aceleram a degradação do PVOH.

Os valores de viscosidade intrínseca permitiram uma discussão muito interessante com os alunos sobre tamanho da cadeia polimérica antes e depois da vermicompostagem, sabendo que a viscosidade intrínseca está intimamente associada com o volume hidrodinâmico das moléculas, ou seja, o volume ocupado com cada molécula em solução. A diminuição expressiva de $[\eta]$ evidencia, portanto, a redução

Tabela 1: Resultados obtidos de viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica média após a degradação

Parâmetro	Resultado	
	Antes	Depois
$[\eta]$	1,0994 dL g ⁻¹	0,3008 dL g ⁻¹
\bar{M}_v	83.409 g mol ⁻¹	15.156 g mol ⁻¹

do tamanho da cadeia polimérica, e, portanto, da massa molar média.

Conclusões

A degradação parcial do poli(álcool vinílico) através da vermicompostagem se mostrou bastante próxima à degradação preconizada no experimento original, utilizando o periodato de potássio – o que corrobora a viabilidade da adaptação proposta neste artigo.

O experimento teve êxito na abordagem teórica da viscosidade de fluidos e sua correlação com a massa molar média da solução de polímero em análise, haja vista que os alunos chegaram a um alto valor de coeficiente de correlação (R^2) no gráfico de viscosidade intrínseca e concentração das soluções.

O experimento, que tipicamente tem duração de três horas, acabou se transformando em um projeto de Físico-Química associada à Química Ambiental de um bimestre para os alunos, tendo bastante sucesso nesta nova frente de trabalho: eles dedicaram tempo para o estudo do cenário atual da gestão dos resíduos sólidos urbanos, obtenção das minhocas, construção e estabilização do minhocário, preparação das amostras de PVOH, acondicionamento das mesmas junto com outros resíduos orgânicos (obtidos no restaurante da Faculdade), para só então realizar o procedimento experimental como descrito na literatura (Shoemaker *et al.*, 2009).

João de Araújo Junior (joaoaraujo1976@hotmail.com) é mestre em Físico-Química e doutor em Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo, professor titular nas Faculdades Oswaldo Cruz em São Paulo, São Paulo, SP – BR. **Sidnei Silva Santos Junior** (sidnei_junior@aedu.com) é graduando em Engenharia Química pela Faculdade Anhanguera de Educação, Ciências e Tecnologia de Sorocaba. Sorocaba, SP – BR.

Referências

- ARAÚJO JUNIOR, J. Estudo da degradação parcial de filmes de blendas de poli(terefalato de butileno-co-adipato de butileno) e poli(ácido láctico) no processo de compostagem doméstica. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 20, 2014.
- ARAÚJO JUNIOR, J.; MAGALHÃES, D.; DE OLIVEIRA, N. A.; WIEBECK, H. e MATOS, J. R. Thermal degradation and kinetic parameters of polyester and poly(lactic acid) blends used in shopping bags in Brazil. *J. Polym. Environ.*, v. 22, p. 52-57, 2014.

ARAÚJO JUNIOR, J.; SANTOS JUNIOR, S. S.; SANTOS, L. C.; LIMA, J. G. A.; BENEVIDES, R. M. L. e MELATI, K. R. M. Vermicompostagem de baixo custo – uma alternativa para a redução dos resíduos sólidos nos assentamentos humanos. *Assentamentos Humanos*, v. 1, n. 1, 2016.

BARREIRA, L. P.; PHILIPPI JUNIOR, A. e RODRIGUES, M. S. Usinas de compostagem do estado de São Paulo: qualidade dos compostos e processos de produção. *Eng. Sanit. Ambient.*, v. 11, n. 4, p. 385-393, 2006.

FLORY, P. J. e LEUTNER, F. S. Occurrence of head-to-head arrangements of structural units in polyvinyl alcohol. *Polymer Chemistry*, v. 3, n. 6, p. 880-890, 1948.

GONZALEZ, D. e JIOU, J. *Determination of chain linkage in polyvinyl alcohol*. Technical Report. Disponível em <https://pt.scribd.com/document/312641074/PVOH-Chain-Linkage>, acessado em Abril 2018.

MILANEZ, B. e MASSUKADO, L. M. *Diagnóstico dos resíduos sólidos urbanos*. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA: Brasília, 2012.

SANTOS JUNIOR, S. S.; SANTOS, L. C.; LIMA, J. G. A.; BENEVIDES, R. M. L. e MELATI, K. R. M. *Vermicompostagem*

de baixo custo - uma alternativa para resíduos orgânicos e polímeros biodegradáveis. Disponível em <http://www.uniara.com.br/arquivos/file/cic/publicacoes/anais/2016-anais-XI-congresso-iniciacao-cientifica.pdf>, acessado em Abril 2018.

SINHA, R. K.; AGARWAL, S.; CHAUHAN, K.; CHANDRAN, V. e SONI, B. K. Vermiculture technology: reviving the dreams of Sir Charles Darwin for scientific use of earthworms in sustainable development programs. *Technology and Investment*, v. 1, p. 155-172, 2010.

SHOEMAKER D. P.; GARLAND C. W. e NIBLER, J. W. *Experiments in physical chemistry*. 8th ed. Toronto: McGraw-Hill Publishing Company, 2009.

SOLUBLON. Disponível em http://www.solublon.com/water_soluble_packaging.htm, acessado em Abril 2018.

ZANON, L. G; *Filmes biodegradáveis de zeína e poli (álcool vinílico) utilizando ácido cítrico como compatibilizante*. Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, p. 5, 2016. Disponível em http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/6201/1/LD_COEMA_2016_1_05.pdf, acessado em Abril 2018.

Abstract: *Revisiting the Intrinsic Viscosity Experiment from Shoemaker and Garland: An Environmental Approach.* A classical experiment in Physical Chemistry is Garland and Shoemaker's determination of viscosity-average molar mass of polyvinyl alcohol (PVOH), measuring the time of flow of aqueous solutions using an Ostwald Viscosimeter. Two solutions of same concentration are provided, having potassium periodate (KIO_4) in one of them to highlight the molar mass reduction by the action of this oxidant. In this article, we worked with the students in the concept of Vermicomposting (composting with worms) as a way to accelerate the degradation of biodegradable polymers instead of the KIO_4 – a viable solution for Urban Solid Wastes Management in major cities. The students not only learned the technique for determining polymeric molar masses, but also developed and maintained a worm farm to verify the high efficiency of vermicomposting for processing solid wastes, including biodegradable polymers such as PVOH and ultimately learned about the importance of Solid Wastes Management.

Keywords: vermicomposting, biodegradable polymers, viscosimetry