



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA E QUÍMICA DE PRODUTOS - LEQUIP

Resumo para o XXVIII Congresso de Iniciação Científica da Unicamp

**ESTUDO SOBRE A SEPARAÇÃO DE FASES DO SISTEMA FORMADO PELA
FIBROÍNA DE SEDA E ALGINATO DE SÓDIO**

Orientadora: Profª. Dra. Marisa Masumi Beppu

Bolsista: Clara Novais Moreira

1. Resumo das atividades do segundo semestre de 2019

Os polímeros naturais, devido a algumas características, como a biodegradabilidade e biocompatibilidade, têm uma demanda crescente de uso para o desenvolvimento de novos biomateriais. Diante desse cenário, alguns polímeros naturais vêm se destacando para esse fim, como a fibroína de seda e o alginato de sódio, que podem ser combinados formando blendas poliméricas. Apesar de trabalhos da literatura apontarem para o bom desempenho dessas blendas como biomateriais, a sua comercialização ainda não é viável devido a algumas dificuldades encontradas no processo de desenvolvimento, como a falta de estudos termodinâmicos sobre essas blendas. Esse projeto de iniciação científica teve como objetivo inicial produzir blendas poliméricas de fibroína de seda e alginato de sódio e estudar a separação de fases desse sistema.

A fibroína de seda (SF) é uma proteína produzida por artrópodes, como a aranha e o bicho da seda, sendo o segundo mais comum pela facilidade de domesticação. É uma macromolécula que apresenta propriedades interessantes, como alta resistência mecânica e térmica, o que não é comum em polímeros de origem natural (LOPES, 2016). Blendas de fibroína de seda e alginato de sódio apresentam características intermediárias aos dois, podendo ser utilizadas na produção de curativos de alto desempenho. (MORAES, 2014)

O alginato de sódio (SA) é um polissacarídeo composto por unidades de β -D-manuronato (grupo M) e α -L-guluronato (grupo G), em diferentes proporções variando conforme a sua origem (LACROIX; TIEN, 2005). Esse polímero é extraído de algas marrons e de algumas bactérias. Neste trabalho, dois alginatos de sódios foram utilizados, o primeiro extraído da alga *Macrocystis pyrifera*, rico em blocos M (alginato-M) e o segundo extraído da alga *Laminaria hyperborica*, rico em grupos G (alginato-G). Esses tipos de alginatos podem apresentar uma grande variação de massa molar e viscosidade entre si, acarretando diferenças substanciais nas propriedades dos produtos finais (LUCAS et al., 2000). A fim de caracterizar os alginatos de sódio utilizados, a determinação da massa molar viscosimétrica média foi feita por meio da técnica de viscosimetria, utilizando a equação de Mark-Houwink (Equação 1).

$$\eta_{int} = K (Mv)^a \quad \text{Equação 1}$$

Em que η_{int} é a viscosidade intrínseca; K e a são constantes dependentes do tipo de polímero, solvente e temperatura e Mv é a massa molar viscosimétrica do polímero. Para os alginatos utilizados nesse trabalho, os valores de K e a adotados foram $1,228 \cdot 10^{-4}$ e 0,963, respectivamente (VAZ, 2012). As equações 2 a 6 foram utilizadas para o cálculo de η_{int} e o resultado obtido está mostrado na Tabela 1, assim como o valor de Mv para cada alginato de sódio

$$\eta_r = t/t_0 \quad \text{Equação 2}$$

$$\eta_{esp} = \eta_r - 1 \quad \text{Equação 3}$$

$$\eta_{esp.red} = \eta_{esp} / C \quad \text{Equação 4}$$

$$\eta_{ine} = \ln(\eta_r) / C \quad \text{Equação 5}$$

$$\eta_{int} = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{esp.red} \quad \text{Equação 6}$$

onde C é a concentração em g/dL, η_r é a viscosidade relativa, t é o tempo de escoamento de cada fluido, t_0 é o tempo de escoamento do solvente puro, que nesse caso foi uma solução de NaCl, η_{esp} é a viscosidade específica, $\eta_{esp.red}$ é a viscosidade específica reduzida e η_{ine} é a viscosidade inerente.

Tabela 1 - Valores de viscosidade intrínseca e de massa molar viscosimétrica média para os dois alginatos

	Alginato-M	Alginato-G
η_{int} (dL/g)	3,39	8,78
Mv (g/mol)	40906,41	109850,2

Como observa-se na Tabela 1, a viscosidade intrínseca do alginato-G é maior do que a do alginato-M, o que está de acordo com a literatura (VAZ, 2012). Essa propriedade tem influência direta na massa molar viscosimétrica média; além disso a proporção e organização dos blocos M e G são determinantes para as propriedades físico-químicas, reológicas e mecânicas do polímero (GARCIA-CRUZ et al., 2008). Por ser menos viscoso, o alginato-M é mais fácil de ser manipulado experimentalmente, por isso, apenas ele foi utilizado nos demais experimentos.

Após caracterização do alginato de sódio, as blendas de fibroína de seda e alginato de sódio foram preparadas. Para isso, a solução de fibroína foi adicionada lentamente à solução de alginato em temperatura ambiente e sob baixa agitação, até a sua completa homogeneização. Blendas com diferentes frações mássicas de fibroína, alginato e água foram preparadas, conforme indicado na Tabela 2. Após o seu preparo, elas foram mantidas em banho termostático a 25°C por 7 dias. Após esse período, observou-se a formação de duas fases, uma líquida e outra sólida, então a quantificação de cada componente em cada fase foi feita. A quantificação da fibroína de seda e do alginato de sódio, na fase líquida, foi feita utilizando-se espectroscopia de absorção atômica no Uv-vis e de fluorescência, respectivamente. O alginato de sódio foi previamente funcionalizado com DAPI (4',6-diamidino-2-phenylindole), um marcador fluorescente. A água é quantificada por evaporação de solvente em ambas as fases. Na fase sólida, os polímeros foram quantificados por balanço de massa. Os valores de fração mássica de cada polímero em cada fase estão mostrados na Tabela 3, com esses dados foi possível construir o gráfico ternário mostrado na Figura 1.

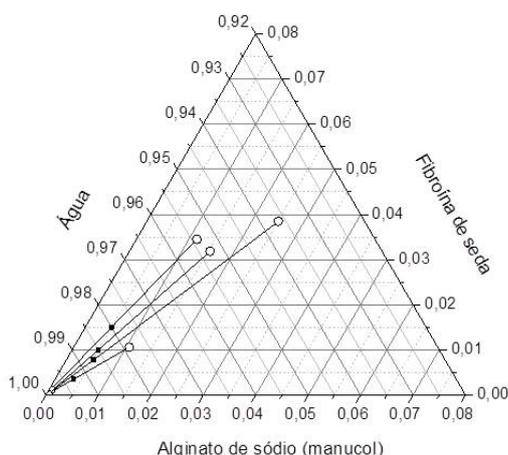
Tabela 2 - Frações mássicas das blendas de fibroína de seda (SF), alginato de sódio (SA) e água (WA) utilizadas nesse trabalho.

Tabela 2 - Frações mássicas das blendas		
Frações mássicas		
SA	SF	WA
0,0035	0,0035	0,993
0,005	0,0075	0,9875
0,005	0,01	0,985
0,005	0,015	0,98

Tabela 3 – Frações mássicas de alginato-M, fibroína de seda e água na fases líquida e sólida após quantificação dos componentes nas fases.

Blenda	Fase líquida			Fase sólida		
	SA	SF	WA	SA	SF	WA
SA0,35/SF0,35/WA99,3	0,00106	0,00029	0,99471	0,01418	0,01610	0,98058
SA0,5/SF0,75/WA98,75	0,00026	0,00019	0,99955	0,02512	0,03847	0,93642
SA0,5/SF1/WA98,5	0,00034	0,00022	0,99943	0,01537	0,03183	0,95280
SA0,5/SF1,5/WA98	0,00036	0,00118	0,99846	0,01156	0,03451	0,95394

Figura 1 – Diagrama de fases para as blendas. Os pontos iniciais estão representados no diagrama por ■, a fase líquida está representada por ◇ e a sólida por ○



Como apresentado na Tabela 3 e no diagrama ternário, após a separação de fases, a fase líquida se encontra rica em alginato de sódio, enquanto a sólida é rica em fibroína de seda, e esses resultados estão de acordo com estudos anteriores (LOPES, 2016). A única blenda que apresentou maior proporção de fibroína do que de alginato na fase líquida foi a SA0,5/SF1,5/WA98, visto que ela foi preparada com uma fração de fibroína equivalente a três vezes a fração mássica utilizada de alginato-M.

2. Resumo das atividades de 2020

Com a ocorrência da pandemia do novo coronavírus, as aulas presenciais na Unicamp foram suspensas no dia 13 de março. Isso impossibilitou a continuidade do cronograma inicialmente proposto para o primeiro semestre do ano, pois ele compreendia atividades experimentais similares às desenvolvidas no primeiro semestre. De modo a continuar o estudo sobre as blendas poliméricas de fibroína de seda e alginato de sódio, as atividades foram repensadas para que pudessem ser feitas sem a necessidade da presença física da aluna no laboratório. Utilizando resultados experimentais de outros trabalhos desenvolvidos em paralelo pelo grupo de pesquisa, a aluna desenvolveu um programa computacional utilizando linguagem Python para calcular os parâmetros de interação de Flory-Huggins para o sistema estudado, que poderá ser utilizado para outros sistemas de macromoléculas com pequenas adaptações.

O modelo de Flory-Huggins é uma abordagem para sistemas de macromoléculas que considera tanto a contribuição entrópica, das interações moleculares, quanto a entálpica, da área e volume das moléculas (Lopes et al, 2020). Os parâmetros do modelo colaboram para o entendimento da miscibilidade do alginato de sódio e da fibroína de seda nas blendas, assim como a natureza da interação polímero-polímero e polímero-solvente, além de prever melhor a ocorrência de separação de fases nesse sistema.

Como esse novo objetivo surgiu apenas em setembro, foi adiada a data de entrega do Relatório Final de Atividades para o dia 30 de novembro; então as atividades ainda estão em curso no momento da redação deste resumo, de modo que a bolsista ainda não possa discorrer acerca de resultados, mas somente da metodologia por ela proposta.

3. Referências

DE MORAES, M. A. **Obtenção e Caracterização de Materiais Micro e Nanoestruturados Contendo Fibroína de Seda Combinada a Outros Polímeros Biocompatíveis Para Contato Com Células**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2014.

GARCIA-CRUZ, C. H.; FOGGETTI, U.; SILVA, A. N. da. **Ácido algínico bacteriano: aspectos tecnológicos, características e produção**. Química Nova, Campinas - SP, v. 31, p. 1006-1080, 2008.

LACROIX, M.; TIEN, L. C. **Edible films and coatings from non-starch polysaccharides**. Ed. HAN, J. H. In: Innovations and Food Packaging. Elsevier, 2005.

LOPES, L. M. **Estudo termodinâmico de blendas de fibroína de seda e alginato de sódio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2016.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação do Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro, Editora E- papers, 2000.

VAZ, J. M. **Preparação e caracterização de biofilme ativos à base de alginato de diferentes estruturas poliméricas reticulado com cálcio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2012.

LOPES, Laise Maia; DE MORAES, Mariana Agostini; BEPPU, Marisa Masumi. Phase Diagram and Estimation of Flory-Huggins Parameter of Interaction of Silk Fibroin/Sodium Alginate Blends. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, p. 973, 2020.