

 <p><b>EnICT</b> 2025 ISSN 2526-6772</p>	<p><b>IX Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica</b>  <b>IX EnICT</b>  <b>ISSN: 2526-6772</b>  <b>IFSP – Campus Araraquara</b>  <b>6 de dezembro de 2025</b></p>	 <p><b>INSTITUTO FEDERAL</b> São Paulo Câmpus Araraquara</p>
---	---	---

## **Do Resíduo ao Biofilme: DFT dos Compostos da Casca de Abacaxi para Racionalizar Propriedades de Filmes de PVA**

### **Autores:**

**Caio Pereira Ferreira (IFSP)**

**Orientador: Prof. Filipe Camargo Dalmatti Alves Lima (IFSP)**

**Área do conhecimento (Tabela CNPq):** Química teórica — 1.06.03.07-7

### **RESUMO**

A valorização de resíduos agroindustriais pela ótica da química verde apresenta grande potencial para a substituição de plásticos convencionais. A casca do abacaxi, frequentemente descartada, contém elevados teores de celulose e compostos fenólicos com reconhecida atividade antioxidante, configurando-se como biomassa promissora para o desenvolvimento de biofilmes sustentáveis. Neste estudo, investigaram-se propriedades eletrônicas de moléculas representativas da casca — ácidos fenólicos, flavonoides e celobiose — por meio de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) no software ORCA. Foram obtidas geometrias otimizadas, orbitais de fronteira, energias HOMO–LUMO, potenciais de ionização, afinidades eletrônicas e análises de reatividade. Os resultados indicam que os fenólicos apresentam HOMO elevado e delocalização eletrônica compatível com sua forte ação antioxidante, enquanto a celobiose exibe grande gap eletrônico e comportamento  $\sigma$ -localizado, coerentes com seu papel estrutural e isolante térmico. As informações obtidas fornecem base molecular sólida para explicar propriedades experimentais observadas em biofilmes de PVA reforçados com componentes da casca de abacaxi.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanocelulose; Filmes biodegradáveis; Casca de abacaxi; PVA; DFT; Orbitais de fronteira; Potencial de ionização; Afinidade eletrônica.

### **INTRODUÇÃO**

O acúmulo de resíduos plásticos e seus impactos ambientais motivam a busca por materiais biodegradáveis e alternativas derivadas de biomassa, em consonância com os princípios da química verde (ANASTAS; WARNER, 1998). Nesse contexto, o aproveitamento de resíduos agroindustriais não apenas reduz descartes, como também agrega valor a subprodutos ricos em componentes estruturais e funcionais (CLARK; LUQUE; MATHARU, 2012).

A casca do abacaxi destaca-se por apresentar alto teor de celulose e hemiceluloses, além de compostos fenólicos bioativos com atividade antioxidante comprovada (BALDWIN et al., 2012; NGO et al., 2021). Biofilmes de poli(álcool vinílico) (PVA) reforçados com extratos ou nanocelulose derivados da casca já demonstraram melhorias em estabilidade térmica, resistência mecânica,

propriedades de barreira e atividade antioxidante (NOGUEIRA et al., 2023). Contudo, permanecem lacunas sobre os mecanismos moleculares responsáveis por essas propriedades (LI; CHEN, 2022).

Assim, a modelagem teórico-computacional via DFT fornece meios para investigar, em nível eletrônico, como fenóis e celobiose contribuem para o comportamento funcional de biofilmes de PVA. A compreensão desses mecanismos é crucial para estabelecer critérios de formulação e otimização de biomateriais..

## **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT), formulada nos teoremas de Hohenberg-Kohn e implementada na abordagem orbitais de Kohn-Sham, representa o método eletrônico-estrutura de melhor compromisso entre custo computacional e acurácia para sistemas moleculares (PARR; YANG, 1995). A aproximação de Kohn-Sham descreve a densidade eletrônica exata por meio de orbitais de partícula única, permitindo estimar propriedades como energias de orbitais de fronteira (HOMO/LUMO), potenciais de ionização (IP), afinidades eletrônicas (EA) e índices de reatividade conceitual — incluindo índices de Fukui — amplamente empregados para racionalizar estabilidade eletrônica e propensão a mecanismos redox ou radicalares (CHATTAJAR; SARKAR; ROY, 2006). Desta forma, a DFT fornece arcabouço robusto para correlacionar propriedades eletrônicas intrínsecas de compostos fenólicos e nanocelulose com suas funções químicas em biofilmes poliméricos.

## **METODOLOGIA**

As estruturas moleculares dos compostos fenólicos representativos da casca de abacaxi (ácido gálico, ferúlico, cafeico e p-cumárico; catequina; epicatequina; queracetina), bem como do fragmento de celulose (celobiose) e dos oligômeros de PVA, foram construídas e pré-otimizadas no Avogadro 1.99 utilizando o método MMFF94.

Em seguida, realizou-se a otimização geométrica e o cálculo de frequências vibracionais no software ORCA 6.1 (NEESE, 2012; NEESE, 2022), empregando o funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1993; LEE; YANG; PARR, 1988) com correção de dispersão empírica D3(BJ) (GRIMME; EHRLICH; GOERIGK, 2010), o conjunto de base def2-TZVP (WEIGEND; AHLRICH, 2005) e o esquema de aceleração RIJCOSX (NEESE; OLIVIERO; WIRSCHING, 2009), adotando critérios TightSCF. A ausência de frequências imaginárias confirmou a obtenção de mínimos vibracionais.

Após a otimização, foram extraídas as energias de HOMO, LUMO, o gap eletrônico (ELUMO – EHOMO), o potencial de ionização vertical via aproximação de Koopmans e a afinidade eletrônica (PARR; YANG, 1995). As simulações foram conduzidas tanto em fase gasosa quanto em meio aquoso, utilizando o modelo de solvatação implícita CPCM-water (KLAMT; SCHÜÜRMANN, 1993; MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009).

Por fim, as interações intermoleculares entre celobiose, PVA e fenólicos foram avaliadas qualitativamente a partir da densidade eletrônica e inspeção visual de potenciais ligações de hidrogênio, auxiliadas pela análise visual dos orbitais e superfícies eletrônicas no IboView.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os cálculos realizados permitiram analisar, em nível eletrônico, a contribuição dos principais compostos fenólicos presentes na casca de abacaxi para o desempenho funcional de biofilmes de PVA. Na fase gasosa, observou-se que moléculas altamente oxigenadas e com maior extensão de conjugação, como queracetina e ácido cafeico, apresentaram os menores valores de gap eletrônico

(3,97 eV e 3,98 eV, respectivamente), sugerindo maior facilidade de transferência eletrônica e maior propensão a processos antioxidantes via doação de elétrons. Por outro lado, compostos como catequina e epicatequina exibiram gaps mais altos (5,54–5,58 eV), indicando menor reatividade eletrônica relativa, coerente com sua estrutura parcialmente saturada e menor conjugação.

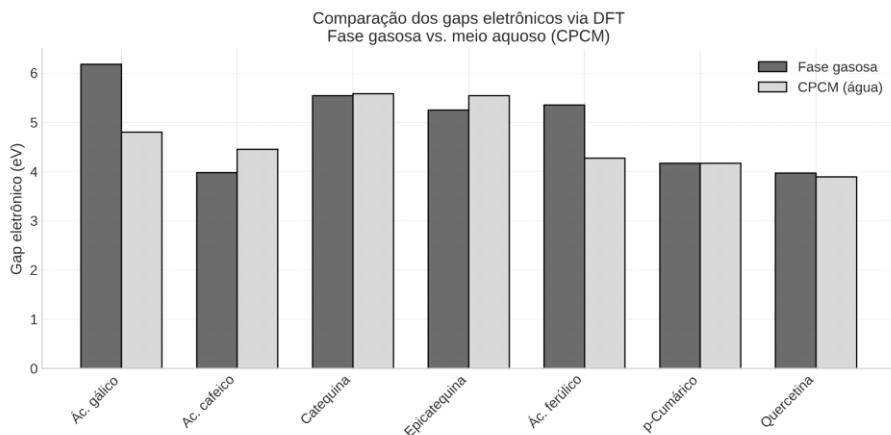


Figura 1 - Gráfico comparativo de gaps eletrônicos

A análise comparativa entre fase gasosa e meio aquoso (CPCM) revelou efeitos de solvatação relevantes. De modo geral, houve estabilização do HOMO e do LUMO em solução, com tendência à diminuição do gap eletrônico para parte dos sistemas — especialmente ácido gálico e ácido ferúlico, que apresentaram redução de até ~1,4 eV. Esse comportamento é consistente com o maior caráter polar dessas estruturas e destaca o papel do solvente na modulação da atividade antioxidante e de interação com a matriz polimérica hidratada.

A inspeção dos orbitais de fronteira reforçou a associação entre conjugação e reatividade. Para os ácidos cafeico, ferúlico e p-cumárico, o HOMO concentrou-se predominantemente nos anéis aromáticos e grupos hidroxila, indicando esses sítios como mais propensos à oxidação e interação por ligações de hidrogênio. Em flavonoides como quercetina, observou-se distribuição eletrônica mais delocalizada, favorecendo a estabilização de espécies radicalares. Esse resultado corrobora a literatura sobre mecanismo antioxidante dependente de ressonância fenólica e estabilização eletrônica pós-doação.

A variação de gap observada também sugere diferentes papéis funcionais dos compostos no biofilme: moléculas como ácido gálico e quercetina tendem a atuar como principais agentes estabilizantes redox, enquanto catequina e epicatequina podem contribuir mais significativamente para interações estruturais com a matriz. A análise preliminar da celobiose — embora ainda sem representação numérica na tabela — indica gap elevado, em linha com seu caráter estrutural e sua participação em processos de carbonização e formação de char, hipótese coerente com estudos prévios de resistência térmica e retardância à chama em materiais lignocelulósicos.

A associação destes resultados eletrônicos com propriedades experimentais relatadas na literatura sugere que a combinação de polifenóis e celulose na casca do abacaxi pode conferir ao biofilme sinergia entre estabilização antioxidante, reforço estrutural e resistência térmica. Assim, a análise computacional aqui conduzida fornece um arcabouço mecanístico sólido para racionalizar o

desempenho observado em filmes de PVA reforçados com extratos vegetais e orienta etapas subsequentes envolvendo interação explícita com a matriz polimérica e água.

<u>Molécula</u>	<u>HOMO</u>		<u>LUMO</u>	<u>Gap</u>	<u>HOMO</u>		<u>LUMO</u>	<u>Gap</u>
	<u>(eV) Gás</u>				<u>(eV) CPCM</u>			
<u>Ácido gálico</u>	<u>-7.52</u>		<u>-1.34</u>	<u>6.18</u>	<u>-5.97</u>		<u>-1.17</u>	<u>4.80</u>
<u>Ácido cafeico</u>	<u>-5.95</u>		<u>-1.97</u>	<u>3.98</u>	<u>-6.02</u>		<u>-1.57</u>	<u>4.45</u>
<u>Catequina</u>	<u>-5.72</u>		<u>-0.18</u>	<u>5.54</u>	<u>-5.94</u>		<u>-0.36</u>	<u>5.58</u>
<u>Ácido <i>p</i>-cumárico</u>	<u>-6.13</u>		<u>-1.96</u>	<u>4.17</u>	<u>-6.13</u>		<u>-1.96</u>	<u>4.17</u>
<u>Epicatequina</u>	<u>-5.78</u>		<u>-0.53</u>	<u>5.25</u>	<u>-5.90</u>		<u>-0.36</u>	<u>5.54</u>
<u>Ácido ferúlico</u>	<u>-7.00</u>		<u>-1.65</u>	<u>5.35</u>	<u>-6.19</u>		<u>-1.92</u>	<u>4.27</u>
<u>Quercetina</u>	<u>-5.87</u>		<u>-1.90</u>	<u>3.97</u>	<u>-5.83</u>		<u>-1.94</u>	<u>3.89</u>

## CONCLUSÕES

Os resultados evidenciaram relação direta entre conjugação fenólica e propriedades eletrônicas, com compostos mais conjugados exibindo HOMO mais elevados e menores valores de gap, coerentes com maior capacidade antioxidante e estabilização radicalar. A solvatação promoveu estabilização eletrônica e redução seletiva do gap em sistemas mais polares, destacando a importância do meio aquoso para o desempenho em matrizes de PVA hidratadas. A análise orbital indicou sítios preferenciais para interação por ligações de hidrogênio e transferência eletrônica, enquanto o perfil eletrônico da celobiose sugeriu papel estrutural e potencial contribuição à formação de char e resistência térmica. Esses achados fornecem base mecanística para compreender a atuação sinérgica de fenólicos e nanocelulose em biofilmes de PVA e orientam etapas subsequentes de modelagem explícita das interações intermoleculares no material

## AGRADECIMENTOS

A infraestrutura computacional empregada neste estudo foi disponibilizada pelo CENAPAD/SP, com suporte adicional do projeto de pesquisa financiado pela FAPESP (processo 2023/17506-6).

## REFERÊNCIAS

- ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York: Oxford University Press, 1998.
- BALDWIN, E. et al. Fruit processing and phytochemical recovery. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, n. 42, p. 10419-10427, 2012.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry III: the role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, v. 98, p. 5648-5652, 1993.
- CHATTAJAR, P. K.; SARKAR, U.; ROY, D. R. Electrophilicity Index. *Chemical Reviews*, v. 106, p. 2065-2091, 2006.

CLARK, J. H.; LUQUE, R.; MATHARU, A. S. Green chemistry, biofuels, and biorefinery. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 3, p. 183-207, 2012.

GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion-corrected DFT. *Journal of Computational Chemistry*, v. 32, p. 1456-1465, 2010.

KLAMT, A.; SCHÜÜRRMANN, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, p. 799-805, 1993.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, v. 37, p. 785-789, 1988.

LI, Y.; CHEN, X. Antioxidant mechanisms in polymer composites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 203, p. 110054, 2022.

MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, p. 6378-6396, 2009.

NEESE, F. The ORCA program system. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 2, p. 73-78, 2012; v. 12, e1606, 2022.

NEESE, F.; OLIVIERO, G.; WIRSCHING, G. The resolution of identity approximation and the COSX method in ORCA. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2009.

NGO, T. M. P. et al. Valorization of pineapple peel waste. *Food Chemistry*, v. 347, p. 129004, 2021.

NOGUEIRA, R. F. et al. Bio-based PVA films reinforced with phytochemicals: structure, antioxidant activity and stability. *Carbohydrate Polymers*, v. 305, p. 120543, 2023.

PARR, R. G.; YANG, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1995.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split-valence, triple-zeta valence and quadruple-zeta valence quality for H to Rn. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 7, p. 3297-3305, 2005.