

Estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de biopolímeros utilizando DFT

Study of the electronic and structural properties of biopolymers by using DFT

RESUMO

A evolução das técnicas aplicadas no tratamento de doenças apresenta uma grande evolução nas últimas décadas, e uma área com especial destaque é o tratamento localizado de determinadas doenças. Além de uma maior eficácia na cura da enfermidade, um tratamento mais localizado reduz os efeitos colaterais, evitando danos à células e órgãos que não necessitam de tratamento. Por isso o transporte de fármacos vem sendo largamente estudado, visto que seria uma alternativa mais eficiente e menos prejudicial. Para ser aplicado no transporte de fármacos, um material precisa ter duas características. Ter regiões onde o fármaco possa se ligar, sem que essa ligação seja intensa a ponto do fármaco não ser liberado no local de interesse; ser biodegradável, para que esse material não cause danos à saúde. Os biopolímeros são bons candidatos para esse tipo de aplicação, pois são constituídos de moléculas orgânicas e possuem cadeias longas onde os fármacos podem se ligar. Um passo importante é entender como a geometria desses biopolímeros altera as propriedades eletrônicas. Neste trabalho utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade para analisar as propriedades estruturais e eletrônicas de biopolímeros polihidroxialcanoatos (PHAs). De acordo com os nossos resultados, o gap de energia depende do tamanho e da geometria dos biopolímeros. O valor do gap converge para um número pequeno de monômeros, o que indica ser possível analisar a aplicação desses materiais no transporte de fármacos com um custo computacional relativamente reduzido.

PALAVRAS-CHAVE: Biopolímeros. Teoria do Funcional da Densidade. Nanomateriais.

ABSTRACT

The evolution of the techniques applied in the treatment of diseases has shown great evolution in the last decades, and an area with special emphasis is the localized treatment of certain diseases. In addition to being more effective in curing the disease, a more localized treatment reduces side effects, preventing damage to cells and organs that do not need treatment. For this reason, drug transport has been widely studied, as it would be a more efficient and less harmful alternative. To be applied in the transport of drugs, a material must have two characteristics. Having regions where the drug can bind, without this bond being so intense that the drug is not released at the site of interest; be biodegradable, so that this material does not cause damage to health. Biopolymers are good candidates for this type of application, as they are made up of organic molecules and have long chains where drugs can bind. An important step is to understand how the geometry of these biopolymers changes the electronic properties. In this work we use the Density

Jordana Mello Lunardelli
jordanamlunardelli@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Ernesto Osvaldo Wrasse
eowrasse@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Bruno Heleno Gomes da Silva
brunohelenog@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



Functional Theory to analyze the structural and electronic properties of polyhydroxyalkanoate biopolymers (PHAs). According to our results, the energy gap depends on the size and geometry of the biopolymers. The gap value converges for a small number of monomers, which indicates that it is possible to analyze the application of these materials in the transport of drugs with a relatively low computational cost.

KEYWORDS: Biopolymers. Density Functional Theory. Nanomaterials.

INTRODUÇÃO

Durante a Segunda Guerra Mundial, o polímero polietileno, um dos derivados do petróleo, começou a ser produzido em larga escala para a utilização humana. Após isso, os polímeros se tornaram indispensáveis e são visíveis nos mais variados produtos do dia a dia, por exemplo, nas garrafas plásticas, tintas das paredes, sacolas de mercado, entre outros artefatos. No entanto, há uma procura por materiais que substituam esse, visto que é obtido por uma fonte não renovável, além de trazer vários impactos ambientais pela difícil degradabilidade desses polímeros.

Polímeros são macromoléculas formadas por monômeros, ou seja, repetições de cadeias com centenas ou milhares de átomos. Existem diversos tipos de polímeros e eles podem ser classificados quanto à natureza (naturais ou sintéticos), ao método de obtenção (adição, condensação ou rearranjo), ao comportamento mecânico (elastômeros ou borrachas) e a degradabilidade (biodegradáveis) (ATKINS et al., 2018). O polihidroxicanoato (PHA) é um poliéster, ou seja, polímero que possui o grupo funcional éster na cadeia principal e biodegradável. A cadeia principal desse material pode ser formada por diversos monômeros, variando com a produção.

O polímero PHA é uma alternativa em potencial para a substituição do plástico comum, já que possui propriedades notáveis. Algumas delas são: a biodegradabilidade em um tempo curto, comparado ao plástico convencional, a biocompatibilidade, ou seja, é compatível com tecido vivo e não estranho ao sistema imune, a termoplasticidade, capacidade de ser moldado, a insolubilidade em água e a impermeabilidade ao ar. Além disso, são rígidos e cristalinos (STEINBÜCHEL e LÜTKE-EVERSLOH, 2002).

A sua produção é feita a partir de bactérias, por meio da acumulação de grânulos dentro da célula, com o objetivo de ser uma reserva de carbono. Essa produção ocorre quando a bactéria é colocada em um meio privado de pelo menos um dos nutrientes considerados essenciais para que ocorra a multiplicação da célula, por exemplo o fósforo, ferro e nitrogênio. Em contrapartida, o meio precisa conter abundância de carbono (SILVA et al., 2009). Com a variação da matéria-prima fonte de carbono e as vias metabólicas que o microrganismo utiliza, os monômeros constituintes do PHA podem ser diferentes. Com a mudança dos monômeros, as propriedades e aplicações do material se diferem (LEE e GILMORE, 2003).

Vários microrganismos capazes de produzir o PHA já foram descobertos e registrados na literatura, atualmente há cerca de 150 deles (TOKIWA e UGWI, 2007). Uma das bactérias mais comuns é a *Cupriavidus necator* por conta da facilidade de crescimento e bom acúmulo do material dentro das células. Na tabela 1 são apresentados alguns microrganismos produtores.

A extração do polihidroxicanoato é feita, normalmente, seguindo as etapas: rompimento celular (pode ser feito por meios químicos, físicos ou biológicos), separação do meio de cultivo da biomassa, recuperação do PHA (pode ser feita por meio mecânico, biológico ou químico) e a purificação. A técnica de extração

com solventes orgânicos é a mais utilizada por ser considerada simples e conseguir obter o biomaterial com elevada pureza.

Tabela 1 – Exemplos de microrganismos e os materiais produzidos por eles. A diferença entre os PHAs obtidos está nos radicais, o P(3HB) possui o radical metila e o $m=1$. Já o P(3HV), o radical etila e o $m=1$.

Microrganismo	PHA
<i>Cupriavidus necator</i> (renomeada <i>Alcaligenes eutrophus</i>)	P(3HB)
<i>Alcaligenes latus</i>	P(3HB)
<i>Azobacter vinelandii</i>	P(3HB)
<i>Chromobacterium violaceum</i>	P(3HV)
<i>Methylobacterium organophilum</i>	P(3HB)
<i>Azobacter chroococcum</i>	P(3HB)
<i>Protomonas extorquens</i>	P(3HB)
<i>Pseudomonas oleovorans</i>	P(3HB)
<i>Escherichia coli recombinante</i>	P(3HB)
<i>Bacillus mehaterium</i>	P(3HB)
<i>Pseudomonas denetrificans</i>	P(3HV)
<i>Pseudomonas putida</i>	P(3HB)

Fonte: SANTOS, D. (2019)

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizamos o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory) (HOHENBERG e KOHN, 1964; KOHN e SHAM, 1965), implementado no código computacional SIESTA (SOLER et al., 2002). Esse formalismo se baseia em uma solução elegante da equação de Schrödinger, e permite obter as propriedades estruturais e eletrônicas de sistemas contendo muitos elétrons, cuja solução analítica não é possível. As interações entre o caroço iônico e os elétrons de valência foram descritos por pseudopotenciais de Troullier-Martins (TROULLIER e MARTINS, 1991), e o termo de troca e correlação foi descrito por funcionais GGA segundo a parametrização PBE (PERDEW et al., 1996). Analisamos as propriedades eletrônicas dos PHAs, verificando o GAP de energia, definido como a diferença de energia entre o último orbital ocupado (HOMO) e o primeiro orbital vazio (LUMO).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na pesquisa utilizamos como base os PHAs obtidos quando temos $n = 1, 2$ e 3 e o R = hidrogênio, metila, etila, propila, pentila e nonila, conforme pode ser visto na figura 1. Sendo o objetivo descobrir e comparar os GAPs de energia (ou banda de energia), ou seja, a energia necessária para o elétron passar da banda de valência para a banda de condução. Com a variação do GAP é possível classificar o material como isolante, semicondutor ou condutor. Com o aumento do valor, mais energia é necessária para a transição da banda de valência para a banda de

condução. A partir do GAP é possível descobrir e analisar propriedades eletrônicas do material (EISBERG e RESNICK, 1994).

Levando isso em consideração, obtivemos os GAPs dos diferentes polímeros de PHA por meio do programa SIESTA, sendo os valores apresentados na tabela 2. Todos os valores foram calculados para a configuração mais estável, onde não foi imposta nenhuma restrição para a otimização dos átomos.

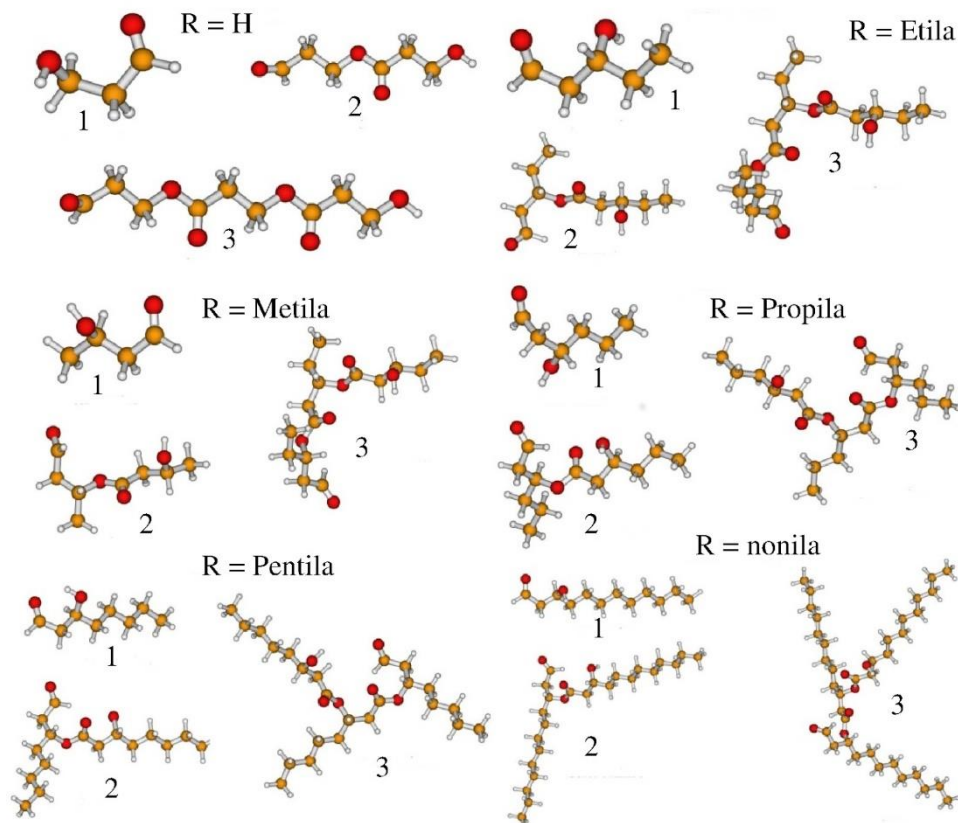
Tabela 2 – Exibição dos resultados obtidos pelo SIESTA dos PHAs com 1 a 3 monômeros e com os radicais hidrogênio, metila, etila, propila, pentila e nonila.

Radical	Nº de monômeros	Gap (eV)	Radical	Nº de monômeros	Gap (eV)
hidrogênio	1	3,73	propila	1	3,55
	2	3,65		2	3,67
	3	3,65		3	3,70
metila	1	3,78	pentila	1	3,66
	2	3,71		2	3,68
	3	3,63		3	3,72
etila	1	3,74	nonila	1	3,77
	2	3,63		2	3,68
	3	3,63		3	3,71

Fonte: Autoria própria (2020).

Inicialmente, é visível um padrão de diminuição do GAP de energia com o aumento dos monômeros. Esse comportamento é esperado, sendo resultado do efeito de confinamento quântico. É possível observar que o hidrogênio apresentou uma estabilização do GAP rapidamente, assim como a etila. No entanto, a propila, a pentila e a nonila fugiram desse padrão e tiveram o GAP aumentado com a adição dos monômeros. Uma explicação para esse acontecimento é que o radical se tornou maior ou do mesmo tamanho que a cadeia principal, como é visível na figura 1, o que acaba fazendo que os valores oscilem, antes de ocorrer a estabilização.

Figura 1 - Comparação entre as moléculas com os radicais hidrogênio, metila, etila, propila, pentila, e nonila, contendo 1, 2 e 3 monômeros. As esferas em amarelo representam átomos de carbono, as esferas em vermelho átomos de oxigênio, e as esferas em branco átomos de hidrogênio.



Fonte: Autoria própria (2020).

CONCLUSÕES

A pesquisa apresentou informações quanto aos polímeros polihidroxicanoatos, sua produção e separação. Os PHAs vêm sendo cada vez mais estudados por serem biodegradáveis e biocompatíveis, podendo ser utilizados para substituir os plásticos convencionais. Além disso, esses polímeros apresentam características variáveis, já que elas podem mudar dependendo da composição da molécula.

Os resultados obtidos são os GAPs de energia das moléculas analisadas, sendo elas o PHA com radical hidrogênio, metila, etila, propila, pentila e nonila. Pode-se observar que eles variaram bastante, sendo necessário a análise com mais monômeros dos que não se estabilizaram, a metila, propila, pentila e nonila. O hidrogênio e a etila apresentaram estabilização com 3 monômeros. Esses resultados mostram que nanopartículas de PHA são semicondutores de GAP largo, podendo ser utilizados em aplicações como sensores, transporte de fármacos, desenvolvimento de materiais dentários, dentre outras aplicações que necessitam de materiais biodegradáveis.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, 2018. p. 808-816.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. 9. ed. Rio de Janeiro: Campus, 1994. p. 563-599.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, p. B864-B871, 1964.

KOHN W.; SHAM, L. Self-consistent equations including exchange and correlations effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.

LEE, K.; GILMORE, D. Formulation and process modeling of biopolymer (polyhydroxyalkanoates: PHAs) production from industrial wastes by novel crossed experimental design. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 229-246, jan. 2005.

PERDEW, J.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.** v. 77, p. 3865, 1996.

SANTOS, D. **Produção de poli(hidroxialcanoatos) a partir de glicerol**. 2009. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SILVA, L. F. D. *et al.* Produção biotecnológica de poli-hidroxialcanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1732-1743, ago. 2007.

SOLER, J.; ARTACHO, E.; GALE, J.; GARCÍA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJÓN, P.; SANCHEZ-PORTAL, D. The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, p. 2745-2779, 2002.

STEINBÜCHEL, A.; LÜTKE-EVERSLOH, T. Metabolic engineering and pathway construction for biotechnological production of relevant polihydroxyalkanoates in microorganisms. **Biochemical Engineering Journal**, v. 16, p. 81-96, nov. 2002.

TOKIWA, Y.; UGWU, C.. Biotechnological production of (R)-3-hydroxybutyric acid monomer. **Journal of Biotechnology**, v. 132, p. 264-272, nov. 2007.

TROULLIER, N.; MARTINS, J., Efficient pseudopotentials for plane-waves calculations. **Physical Review B**, v. 43, p. 1993-2006, 1991.