

EFEITO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA E ÂNGULO DE LIGAÇÃO DA AMILOPECTINA EM PRESENÇA DE ÁGUA POR MODELAGEM MOLECULAR

J. P. O. LIMA¹, E. MOCHIUTTI¹, A. L. S. CARVALHO¹, A. E. S. NASCIMENTO¹, M. C. MARTELLI¹

¹ Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: pedroolima@live.com

RESUMO – Este trabalho visa a aplicação de simulação computacional para o estudo da estrutura da amilopectina torcionada e solvatada em água, com intuito de analisar a influência da variação da temperatura na energia do sistema. Para a construção da estrutura da amilopectina utilizou-se o software *Glycam carbohydrate builder*, bem como o auxílio do software *Spartan Wavefunction V.8* e do servidor *Automated Topology Builder (ATB)* para o cálculo de minimização de energia e análise conformacional. Após a otimização foi utilizado o software GROMACS para a realização da dinâmica molecular. Conforme os resultados obtidos, observou-se que há uma relação de influência direta da temperatura com a variação de energia do sistema.

1. INTRODUÇÃO

Na atualidade, o acúmulo de materiais sintéticos não-biodegradáveis representa uma grande problemática para a conservação do meio ambiente. Um dos principais fatores para isto é o crescimento econômico e populacional, sendo estes relacionados de forma intrínseca com a produção desenfreada de produtos plásticos destinados a manufatura de embalagens. O principal fator atrativo da produção de produtos sintéticos plásticos se dá devido à ampla aplicabilidade e da sua alta durabilidade. Por consequência, a pesquisa e aplicação de polímeros biodegradáveis representa uma possível solução para a redução de impactos ao meio ambiente (Liporacci *et al.*, 2005).

Nesse cenário, uma das principais formas para a redução de impactos ambientais é a produção de biofilmes, os quais são preparados a partir de materiais biológicos, comportando-se como uma barreira para agentes externos. A fabricação de biofilmes envolve essencialmente a presença de três constituintes: um agente formador do filme, um solvente e um agente plastificante (Rocha *et al.*, 2014).

Estudos como os de Lourdin *et al.* (1997) e Thiré *et al.* (2004) mostram que o amido é um polímero natural de grande potencial como agente formador do filme. O amido é composto por dois tipos de cadeias poliméricas de glucose, denominadas de amilose e amilopectina. Sendo um dos principais biopolímeros, encontrado facilmente na natureza em vegetais, frutas e legumes. A partir desta informação, o presente estudo tem como base a

composição geral do amido, o qual é composto por amilose e amilopectina (Liporacci *et al.*, 2005; Rocha *et al.*, 2014).

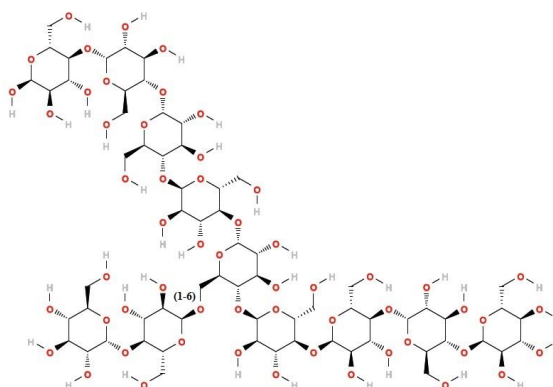
Este trabalho tem como objetivo o estudo da forma estrutural da amilopectina, realizando análises para conformações com torções distintas, avaliando a energia de minimização destas. Por conseguinte, a amilopectina que apresentou menor conformação energética, foi solvatada em água, para a aplicação de dinâmica molecular no sistema (amilopectina e água), com intuito de estudar-se o efeito da variação de temperatura nos calculos de energia cinética, potencial e total.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Construção da molécula

A amilopectina é um polímero altamente ramificado, formado por cadeias de α -D-glucose unidas através de ligações α -(1-4) e com ramificações de 4% a 6%, unidas através de ligações α -(1-6) (Lajolo e Menezes, 2006). Seguindo as especificações descritas por Lajolo e Menezes (2006), foi construída uma molécula de amilopectina de fórmula molecular $C_{66}H_{112}O_{56}$, composta de onze anéis de α -D-glucose, de forma que, a cadeia principal possui nove anéis de α -D-glucose (totalizando oito ligações α -(1-4) entre estes anéis) e ramificação, a qual inicia no anel central da cadeia principal, composta de dois anéis, sendo o primeiro contendo uma ligação α -(1-6). O modelo desenvolvido da estrutura geral do polímero foi baseado no apresentado por Lajolo e Menezes (2006). A construção da estrutura modificada foi realizada através do software *Glycam carbohydrate builder*. Após a representação deste modelo foram aplicadas torções entre os anéis com graus variando de 180° a 70° e passo de 5° entre cada estrutura. A estrutura geral estudada da amilopectina encontra-se demonstrada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura da amilopectina composta de 11 anéis α -D-glucose.



2.2. Dinâmica molecular

Utilizando o software *Spartan Wavefunction V.8*, através da aplicação do método semi-empírico com base PM6, realizou-se o cálculo de minimização de energia para diversas conformações construídas.

Após a realização dos cálculos de minimização de energia estrutural da amilopectina, selecionou-se a conformação de menor energia para uma otimização através do servidor *Automated Topology Builder (ATB)*, onde executou-se um novo cálculo de minimização de energia, para a estrutura selecionada com o método Semi-Empírico.

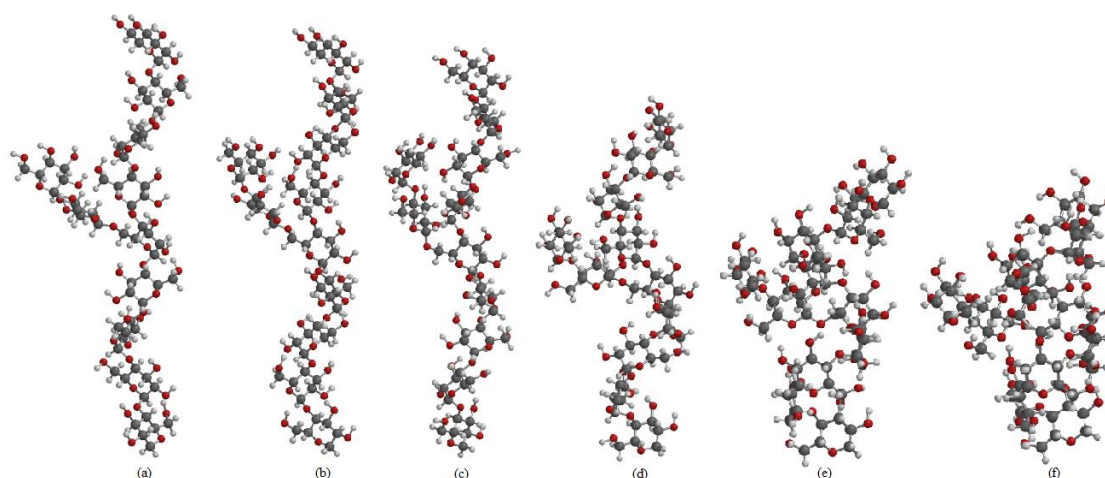
Os cálculos de dinâmica molecular foram realizados utilizando o campo de força GROMOS 54a7 (Schmid *et al.*, 2011). Foi criada uma caixa de solvatação com 11.154 moléculas de água, utilizando o modelo de carga pontual simples (SPC) descrito por Berendsen *et al.* (1981).

Primeiramente, realizou-se cálculos de minimização de energia, aplicando-se o método de máximo declive (steepest descent minimization), com um passo de energia de 0,01 e número total de passos de 50.000. Posteriormente, realizou-se duas etapas de equilíbrio, ambas com um tempo total de 250 ps cada. Uma etapa utilizando o conjunto NVT (número de mols, temperatura e volume constantes) e outra utilizando o conjunto NPT (número de mols, temperatura e pressão constantes). Em seguida, realizou-se o cálculo de dinâmica molecular com um número total de 500.000 passos, com um tempo de 1 ns. Para todas as simulações, utilizou-se condições periódicas de contorno em 3-Dimensões, o algoritmo de integração Leap-Frog, o algoritmo LINCS para a restrição do comprimento de todas as ligações. Para o cálculo de interações de longa distância, utilizou-se o método PME (Particle Mesh Ewald) com um corte de 1,4 nm. Para o controle de pressão, foi utilizado o barostato Parrinello-Rahman, com uma escala isotrópica e pressão de referência de 1 bar. As simulações foram executadas em três temperaturas diferentes, sendo estas de 298,15 K; 323,15 K e 348,15 K, as quais foram controladas utilizando um termostato modificado de Berendsen V-rescale.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

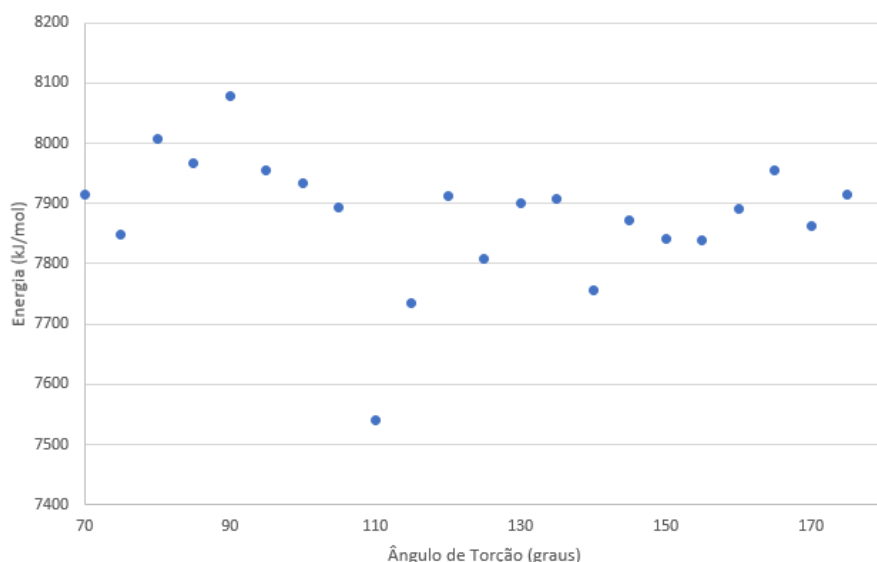
Na Figura 2 estão apresentadas, em destaque, as conformações de 180°, 160°, 140°, 110°, 90° e 80° (em ordem a, b, c, d, e, f).

Figura 2 – Estruturas da amilopectina com graus de torção variados.



A Figura 3 demonstra uma relação entre a energia calculada de acordo com o ângulo de torção entre os anéis.

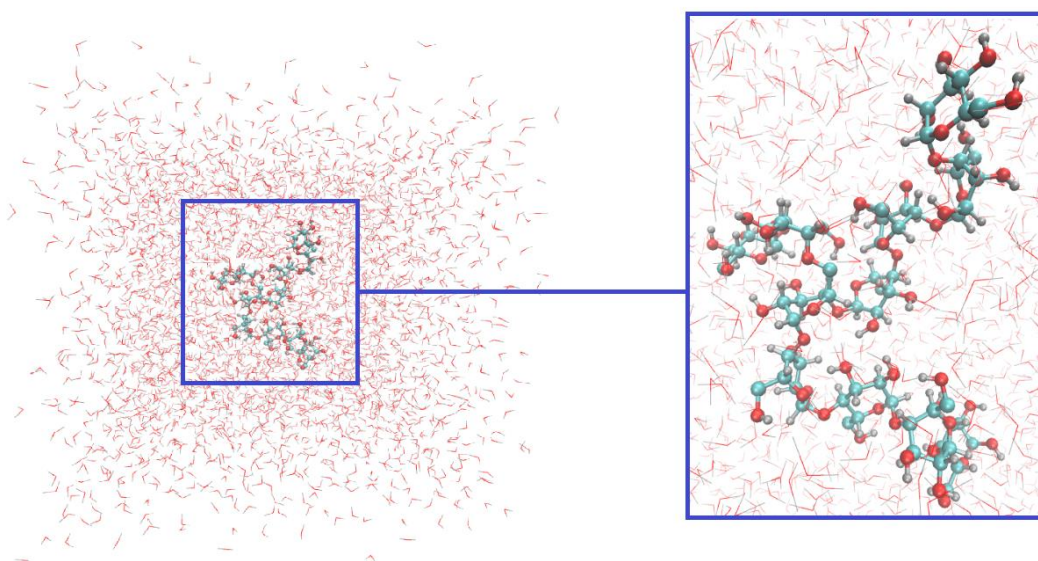
Figura 3 – Gráfico de mínimos de energia vs grau de torção.



Através da análise da Figura 3 é possível determinar que, a melhor conformação para a amilopectina é a com 110° de torção, isto é, ela obteve o menor valor de energia entre todas as testadas, sendo este valor obtido de 7.541,25 kJ/mol.

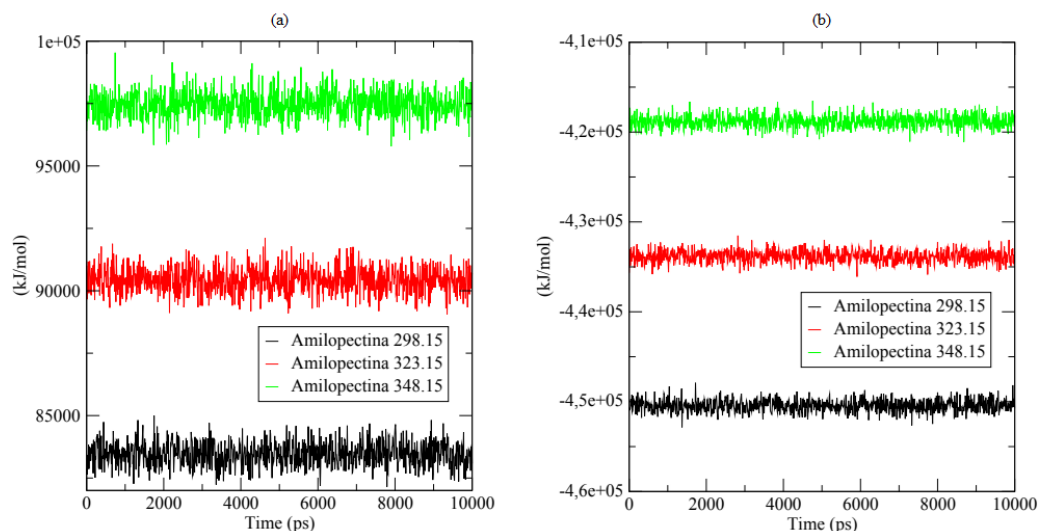
Após a otimização da amilopectina de 110° através do servidor *Automated Topology Builder (ATB)*, realizou-se a solvatação, como a Figura 4 demonstra.

Figura 4 – Caixa de solvatação para dinâmica molecular.



A Figura 5 demonstra os gráficos de energia cinética (a) e de energia potencial (b) para as conformações nas três temperaturas estudadas.

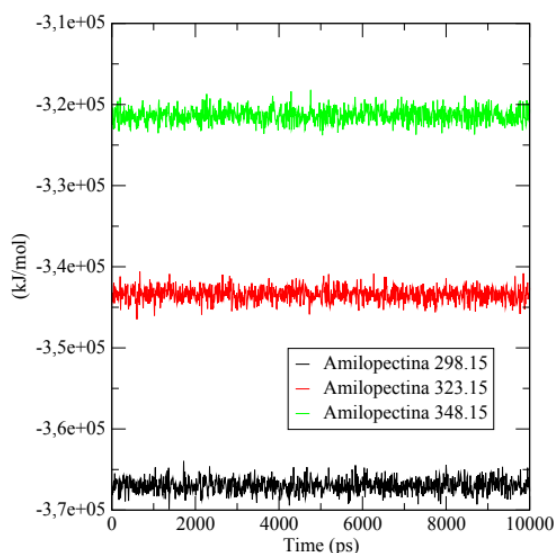
Figura 5 – (a) Energia cinética, (b) Energia potencial dos sistemas.



Analisando a Figura 5, é possível inferir que o sistema está de acordo com a primeira lei da termodinâmica, onde o aumento da temperatura reflete no aumento da energia cinética, devido ao aumento do movimento molecular. Para a energia potencial, as mudanças ocorrem devido a mudança em suas configurações relativas.

A Figura 6 demonstra os gráficos de energia total do sistema no decorrer da dinâmica molecular, com tempo total de 10 nanosegundos.

Figura 6 – Energia total do sistema nas três temperaturas de estudo.



Pode-se afirmar que, através da análise da Figura 6, a energia total do sistema encontra-se em uma faixa constante. A conservação da energia total demonstra que o processo de simulação de dinâmica molecular foi realizado de forma correta, como é corroborado por (Picinin, 2007).



4. CONCLUSÃO

O estudo demonstra que para torções variáveis de 180° à 70° , a melhor conformação, ou seja, a qual obteve o menor resultado de energia estrutural foi a amilopectina de 110° . Demonstrou-se também que, a variação de temperatura do sistema tem efeito direto nos valores calculados de energia obtidos no decorrer da simulação por dinâmica molecular. Pode-se afirmar que os efeitos de temperatura estão de acordo com as leis da termodinâmica, principalmente a primeira lei. Onde o aumento da temperatura ocasionou um aumento relevante na energia cinética do sistema, bem como na energia potencial.

Os resultados obtidos demonstram que a simulação de dinâmica molecular foi realizada com sucesso, bem como os procedimentos de minimização de energia, equilíbrios NVT e NPT.

5. REFERÊNCIAS

- BERENDSEN, H.; POSTMA, J. P.; VAN GUNSTEREN, W. F.; HERMANS, J. Interaction models for water in relation to protein hydration intermolecular forces. *Netherlands: Springer*, p. 331-342, 1981.
- LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. Carbohidratos en alimentos regionals Iberoamericanos. São Paulo: Universidade de São Paulo, 648p, 2006.
- LIPORACCI, J. S. N.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeito do método de extração na composição química e nas propriedades funcionais do amido de inhame (*Discorea alata*). *Semina: Ciências Agrárias.*, v. 26, núm. 3, p. 345-352, 2005.
- LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, v. 38, p. 5401-5406, 1997.
- PICININ, A. Simulações por dinâmica molecular aplicadas ao estudo de defeitos em cristais coloidais bidimensionais. Tese (doutorado em Física) -Instituto de física de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos. 2007.
- ROCHA, G. O.; FARIAS, M. G.; CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI, J. L. R.; GALDEANO, M. C. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. *Polímeros*, v. 24, núm. 5, p. 587-595, 2014.
- SCHMID, N.; EICHENBERGER, A. P.; CHOUTKO, A.; RINIKER, S.; WINGER, M.; MARK, A. E.; VAN GUSTEREN, W. F. Definition and testing of the GROMOS force-field versions 54A7 and 54B7. *Eur. Biophys*, J. 40, 843-856 10.1007/s00249-011-0700-9, 2011.
- THIRÉ, R. M. S. M.; SIMÃO, R. A.; ARAÚJO, P. J. G.; ACHETE, C. A. Redução da hidrofobicidade de filmes biodegradáveis à base de amido por meio de polimerização por plasma. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n. 1, p. 57-62, 2004.