



CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONFORMAÇÃO E TEMPERATURA NA AMILOSE POR MODELAGEM MOLECULAR

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

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

RESUMO – Simulações computacionais são a alternativa menos custosa para realizar análises em ramos da ciência dos materiais. Nesse trabalho, o objetivo foi simular a estrutura de amilose solvatada em água para analisar parâmetros com base na mudança de temperatura e conformação no sistema. A dinâmica molecular foi feita no software GROMACS com uma estrutura construída anteriormente no software *Glycam carbohydrate builder* e otimizada no *Spartan Wavefunction V.8*. Como resultados, percebeu-se que a temperatura possui influência direta na energia cinética do sistema, enquanto a torção alterou a energia potencial e consequentemente a energia total do sistema.

1. INTRODUÇÃO

O biofilme é um material produzido a partir de um componente biológico que tem como função, ser uma barreira contra o ambiente externo. (LUCHESE *et al.*, 2015). Amido é um polímero biodegradável com potencial termoplástico quando na presença água ou um plastificante (geralmente poliol ou glicerol). O material resultante pode ser produzido com as mesmas tecnologias já utilizadas em plásticos sintéticos. (GARCÍA *et al.*, 2011).

Amilose e amilopectina são as estruturas majoritárias presentes em todos os tipos de amido encontrados na natureza. A amilose, que representa cerca de 15 a 35% dos grânulos na maioria das plantas, é um polissacarídeo em maior parte linear com D-glucoses ligadas por ligação α -(1-4). Ainda sobre a estrutura, amiloses tendem a formar uma conformação de dupla hélice (amilose ligado a amilose) ou de uma hélice (quando em presença de complexante) (PÉREZ *et al.*, 2010).

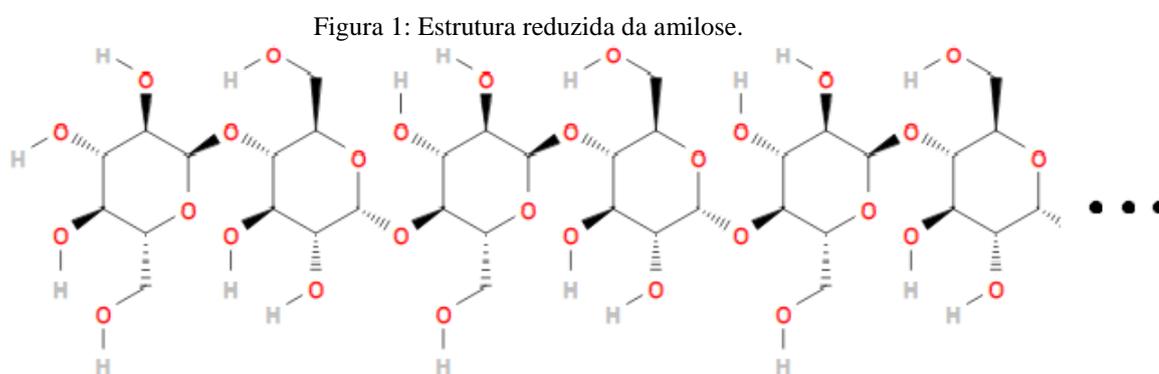
Em estudos de ciência dos materiais, várias das análises experimentais precisam ser realizadas para caracterizar, medir e manipular as propriedades que a estrutura possa apresentar. Desta forma, alguns experimentos tornam-se inviáveis em algumas situações, como quando se faz necessário expor o material a temperaturas e pressões extremamente altas ou a um reator nuclear. Sendo, simulações computacionais podem ser uma alternativa mais simples para obter os mesmos resultados (HILL *et al.*, 2005)

O trabalho teve como objetivo realizar uma simulação computacional, analisando a conformação da molécula de amilose baseada em suas torções e realizar a dinâmica molecular

do sistema formado por amilose e água, obtendo assim, resultados de interação entre as estruturas e observar como o polímero reage a solvatação e à mudança de temperatura no sistema.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As moléculas de amilose foram construídas com 12 anéis de α -D-glucose em uma cadeia linear ($C_{72}H_{122}O_{61}$), assim dispendo de 11 ligações α -(1-4), com o auxílio do software *Glycam carbohydrate builder*, variando a torção das ligações entre os monômeros entre 60° a 180° , variando em 5° . A Figura 1 representa a estrutura em 2D da Amilose.



Utilizando o software *Spartan Wavefunction V.8* realizou-se o cálculo de minimização de energia estrutural de cada conformação, através da aplicação de um método semi-empírico com base PM6 (HOSTAŠ *et al.*, 2013). Em seguida, foram selecionadas, para as próximas etapas de dinâmica, a conformação de menor energia e a conformação linear. A dinâmica molecular no software *GROMACS* com o campo de força reotimizado para carboidratos GROMOS 56_{CARBO} adaptado por HANSEN e HÜNENBERGER (2010).

O campo de força GROMOS 56_{CARBO} é um campo adaptado do GROMOS 53A6 para carboidratos baseados em hexopiranosose restrito para estruturas contendo apenas átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio, contendo apenas ligações simples, sem funções oxigenadas além de álcool, éter, hemiacetal, acetal e sem componentes cíclicos que não sejam anéis de 6 átomos. (HANSEN E HÜNENBERGER, 2010).

O sistema foi montado como uma caixa cúbica de dimensões 60 x 60 x 60, sendo solvatado com 6948 moléculas de água de modelo SPC (*Simple Point Charge*) (PULLMAN, 1981), contendo condições periódicas de contorno nos eixos XYZ, o qual demonstra multiplas repetição da caixa cúbica de solvatação nas 3 dimensões.

Antes do cálculo de dinâmica, um cálculo de minimização foi feito a partir de um algoritmo *steepest descent* com um total de 50000 passos. Posteriormente, foram realizadas duas etapas de equilíbrio, NVT, que consiste em um sistema formado a partir de número de mols, volume e temperatura constantes, e NPT, com número de mols, pressão e temperatura constantes. Por fim, a dinâmica molecular foi executada seguindo parâmetros previamente estabelecidos. Essa simulação foi efetuada com 10^7 passos para um tempo de 20 ns (nanossegundo), baseando-se no algoritmo de integração Leap-Frog em condições periódicas



de contorno em 3 dimensões. Foi especificado também o método de cálculo de interações a longa distância, sendo esse o PME (Particle Mesh Ewald) com uma restrição de 1,4 nm de alcance eletrostático e de Van der Waals. O controle de pressão foi feito a partir de um barostato de Parrinello-Rahman com temperatura de referência de 1 bar. Todas essas dinâmicas foram executadas com temperatura 298,15 K; 323,15 K e 348,15 K estabelecidas com um termostato de V-rescale.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra a representação tridimensional das estruturas de 180°, 160°, 140°, 120°, 100° e 80° (da esquerda para direita) e Figura 3 contém o gráfico de energia por ângulo da torção da cadeia.

Figura 2: Conformações das Amiloses de (a) = 180°, (b) = 160°, (c) = 140°, (d) = 120°, (e) = 100° e (f) = 80°, da esquerda para direita

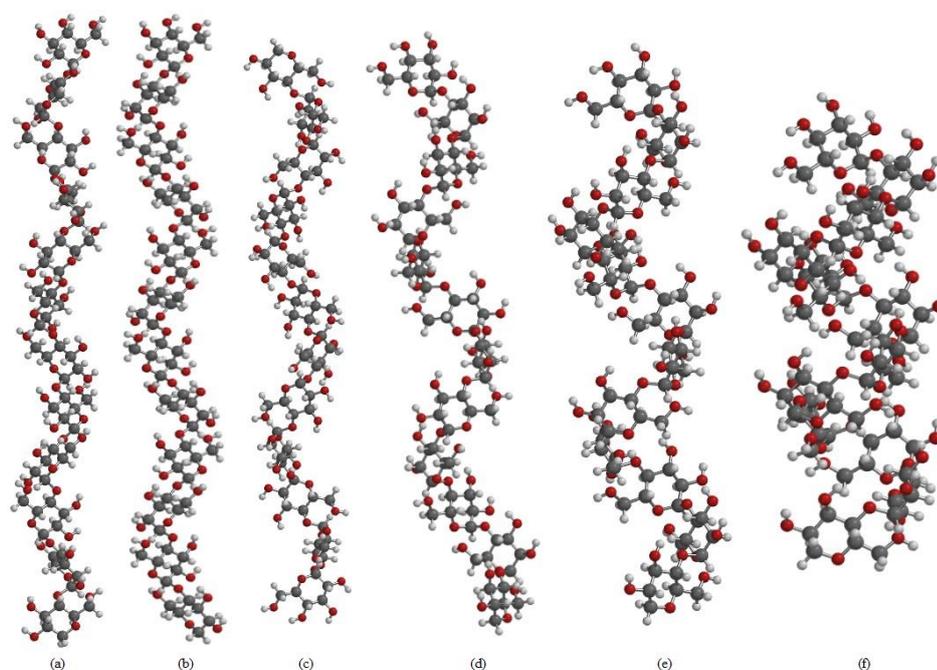
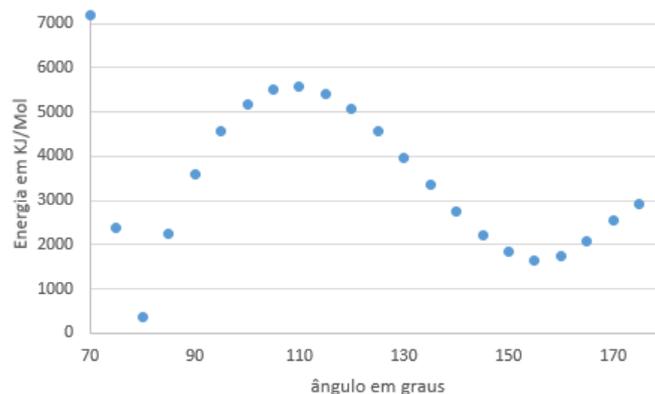
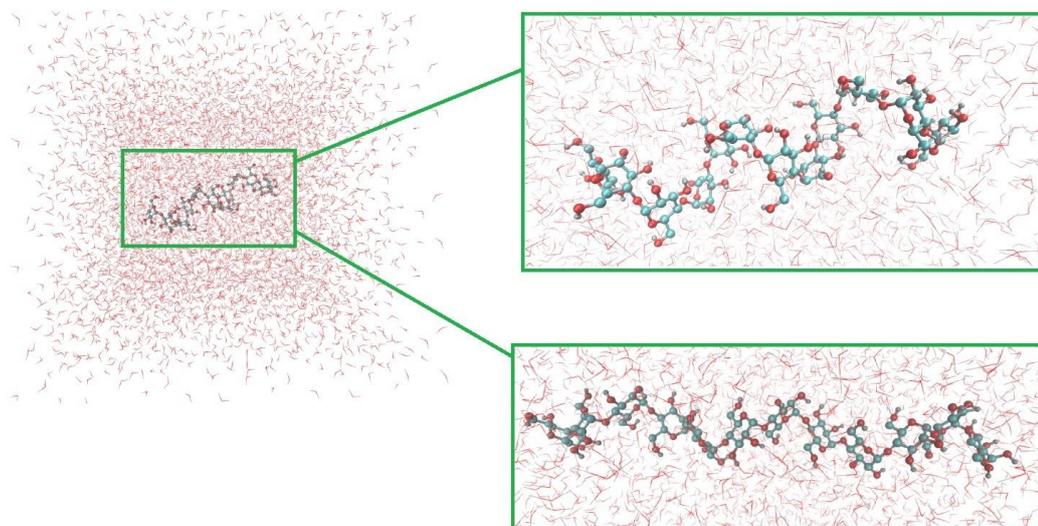


Figura 3: Análise da energia das Conformações Amiloses 180° a 70°.



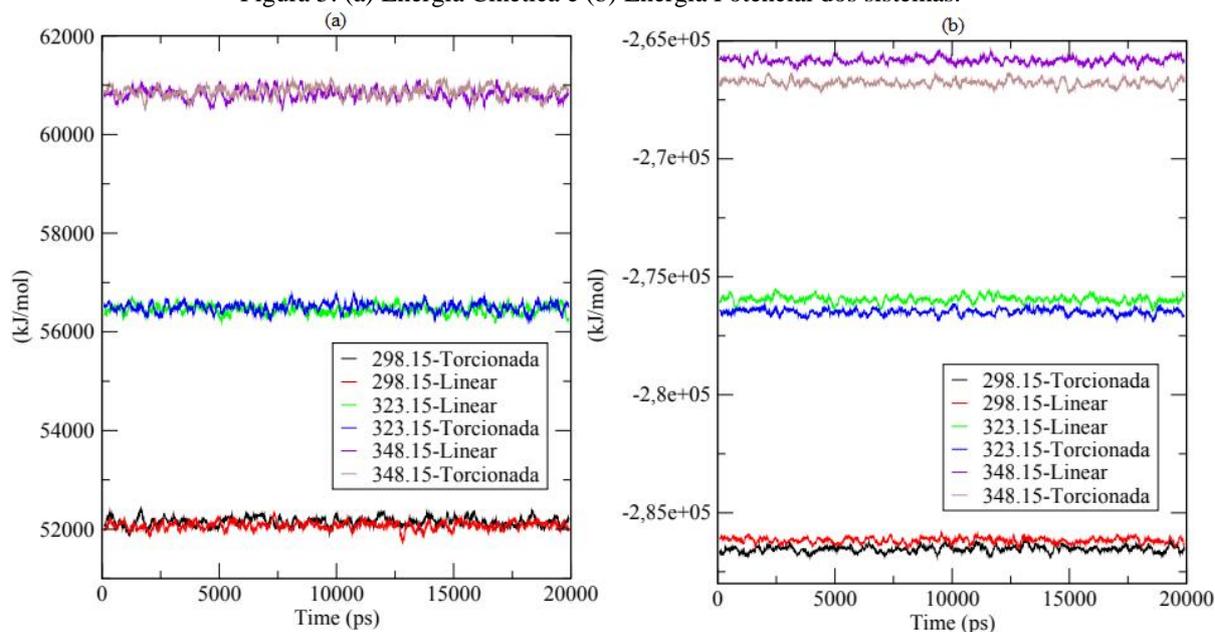
A Figura 3 mostra o ângulo que as conformações foram geradas e a energia de cada uma. Os ângulos abaixo de 60° e 65° obtiveram resultados de energia nos valores de 3443004,7 kJ/mol e 11718243,96 kJ/mol respectivamente, mostrando que as energias nessas conformações são altíssimas. Para a angulação de 80° obteve-se 361,95 kJ/mol, valor que apresentou a menor energia de conformação estrutural. Para as etapas de dinâmica molecular selecionou-se as conformações de 180° e 80° . Na Figura 4 estão as figuras das caixas de simulação para dinâmica molecular.

Figura 4: Caixa de simulação para os sistemas solvatados com as conformações de 180° e 80° .



A Figura 5 (a) mostra a energia cinética no decorrer da simulação, e a Figura 5 (b) demonstra a energia potencial dos sistemas montados ao longo da simulação.

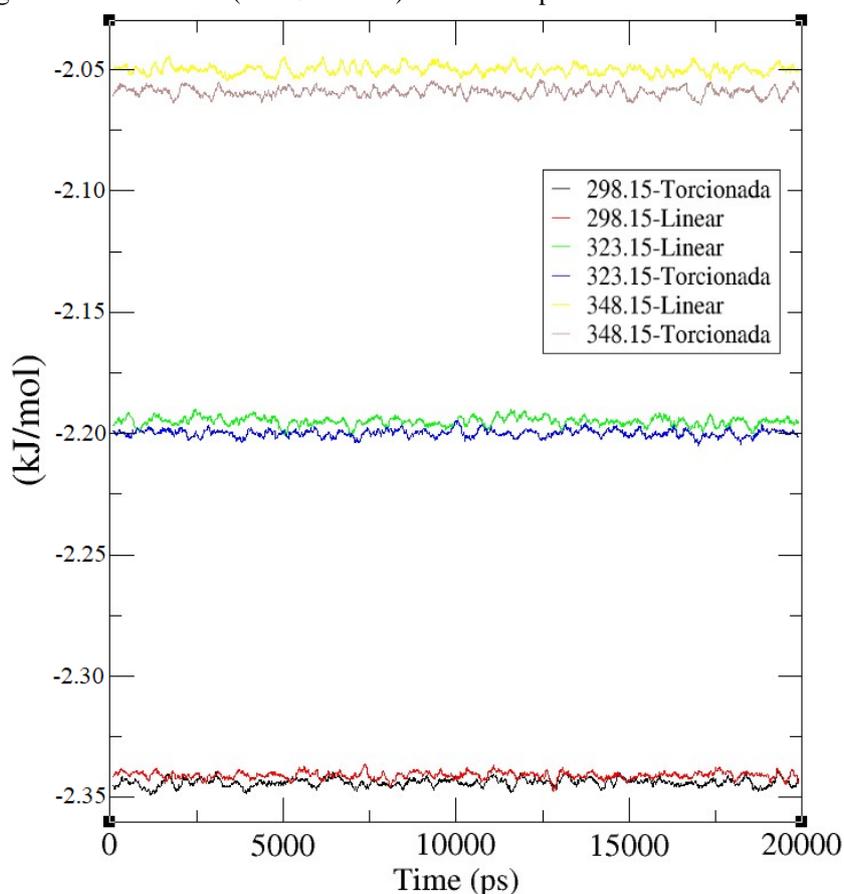
Figura 5: (a) Energia Cinética e (b) Energia Potencial dos sistemas.



A Figura 5 (a) mostra que existe um aumento da energia cinética com o aumento da temperatura do sistema, independentemente da conformação inicial. Porém, os resultados da energia potencial, Figura 5 (b), mostram que há diferença perceptível entre os de sistemas com amilose torcionada (80°) e linear (180°), onde a amilose torcionada apresentou menor energia potencial.

A Figura 6 apresenta os gráficos de energia total dos sistemas ao longo da dinâmica de 20 nano segundos.

Figura 6: Energia total dos sistemas (em 10^5 kJ/mol) nas três temperaturas com estrutura linear e torcionada.



Analisando a Figura 6, é possível observar a conservação da energia total do sistema que segundo Picinin (2007), a conservação de energia total é um parâmetro importante para verificar se a simulação foi realizada corretamente. É possível observar também que os valores das simulações realizadas com a estrutura com torção de 180° apresentou energia total maior comparada com a equivalente com torção de 80° .

4. CONCLUSÃO

A partir das análises de energia entre diferentes torções (60° a 180°), obteve-se que a menor energia foi obtida por uma conformação de 80° (torcionada). Assim, quando comparado com a de 180° no cálculo de energia por dinâmica molecular, observa-se que a torcionada tende a ter uma menor energia. Os sistemas mostraram que para resultados de



energia potencial e energia total há diferença significativa entre valores obtidos de amiloses torcidas e linear. Além disso, a temperatura teve influência direta na energia cinética, de forma que à medida que a temperatura aumenta, a energia cinética aumenta, não havendo mudança relacionada a conformação. Portanto pode-se concluir que a conformação inicial da simulação altera a energia potencial do sistema estudado.

5. REFERÊNCIAS

- GARCÍA, N. L., RIBBA, L., DUFRESNE, A., ARANGUREN, M., GOYANES, S. Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, v. 84, p. 203–210, 2011.
- HANSEN, H. S., HÜNENBERGER, P. H. A reoptimized GROMOS force field for hexopyranose-based carbohydrates accounting for the relative free energies of ring conformers, anomers, epimers, hydroxymethyl rotamers, and glycosidic linkage conformers. *Journal of Computational Chemistry*, v. 32, p. 998–1032, 2010.
- HILL, J. R., SUBRAMANIAN, L., MAITI, A. Molecular modeling techniques in material sciences. Boca Raton: *Taylor & Francis*, 2005.
- HOSTAŠ, J.; ŘEZÁČ, J.; HOBZA, P. On the performance of the semiempirical quantum mechanical PM6 and PM7 methods for noncovalent interactions. *Chemical Physics Letters*, v. 568–569, p. 161–166, 2013.
- LUCHESE, C. L., FRICK, J. M., PATZER, V. L., SPADA, J. C., TESSARO, I. C. Synthesis and characterization of biofilms using native and modified pinhão starch. *Food Hydrocolloids*, v. 45, p. 203–210, 2015.
- PÉREZ, S., BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch - Stärke*, v. 62, p. 389–420, 2010.
- 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.
- PULLMAN, B. (Ed.). Intermolecular Forces. Jerusalém: *The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry*, 1981.