

Determinação das constantes de velocidade da desnaturação da jack-bean urease por surfactantes. Um problema inverso mal-colocado.

Emilio Borges*(PQ)¹, Daniele Cristiane Menezes(PQ)¹ e João Pedro Braga(PQ)²
emilio.borges@ufv.br

1-Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas-Departamento de Química-Universidade Federal de Viçosa.

2-Instituto de Ciências Exatas -Departamento de Química-Universidade Federal de Minas Gerais.

Palavras Chave: Desnaturação da Urease, Constantes de velocidade, Problema Inverso mal-colocado.

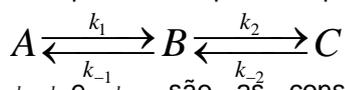
Introdução

O entendimento de mecanismos cinéticos de reações em processos químicos e biológicos é essencial para inúmeras áreas. Nesse contexto está o interesse pelo desenvolvimento de métodos numéricos capazes de obter parâmetros cinéticos a partir de concentrações experimentais de produtos de reações químicas. Esse tipo de procedimento é conhecido como *problema inverso da cinética química*¹ o qual é um problema mal-colocado, pois incertezas experimentais nas medidas das concentrações acarretam múltiplas soluções possíveis para as constantes de velocidade. Assim, métodos numéricos especiais devem ser utilizados para a resolução desse tipo de problema.

No presente trabalho, aplica-se uma técnica de redes neurais artificiais para a resolução de um problema inverso mal-colocado relacionado à cinética de desnaturação da enzima jack-bean urease por surfactantes aniônicos. As constantes cinéticas relacionadas ao processo de desnaturação são *invertidas* a partir das concentrações experimentais da enzima desnaturada monitoradas espectroscopicamente ao longo do tempo.

Resultados e Discussão

O mecanismo de desnaturação da jack-bean urease pode ser representado pelas etapas



em que k_1, k_{-1}, k_2 e k_{-2} são as constantes de velocidade de cada etapa do mecanismo. O problema inverso corresponde à determinação de todas as constantes de velocidade da reação a partir das concentrações do produto final, C que representa a enzima desnaturada por dodecilsulfato de sódio (SDS). A concentração de C foi monitorada ao longo do tempo da reação por UV/Visível². Esse problema pode ser modelado de acordo como um sistema não linear do tipo $K(f)=g$, em que g , f e K representam, respectivamente, as concentrações C , as constantes de velocidade a serem invertidas e o modelo diferencial fornecido pelo mecanismo da reação. A abordagem consiste em encontrar as constantes de velocidade f a partir das concentrações g , utilizando-se o modelo diferencial

K . Esse processo foi realizado utilizando-se um algoritmo baseado em redes neurais do tipo Hopfield o qual tem se mostrado bastante eficiente no tratamento de vários problemas inversos mal-colocados. Diferentes níveis de ruído randômico controlados por uma distribuição estatística normal foram adicionados às concentrações experimentais usadas para a inversão. Observa-se na tabela 1 que o erro médio encontrado para as constantes de velocidade invertidas se encontra próximo da incerteza experimental das concentrações o que ilustra a robustez e estabilidade numérica da rede neural de Hopfield para a solução desse problema.

Tabela 1. Análise do ruído randômico nas concentrações sobre as constantes de velocidades invertidas.

Ruído *	k_1 invertida/ s^{-1}	k_2 invertida/ s^{-1}	k_3 invertida/ s^{-1}	k_4 invertida/ s^{-1}	Erro/ %
0	0.1927	5.747×10^{-3}	8.487×10^{-2}	1.871×10^{-3}	-
±2	0.1924	5.757×10^{-3}	8.641×10^{-2}	1.547×10^{-3}	5,8
±4	0.1932	5.747×10^{-3}	8.612×10^{-2}	1.587×10^{-3}	4,9
±6	0.2127	5.216×10^{-3}	8.552×10^{-2}	1.802×10^{-3}	6,0
±8	0.1922	5.763×10^{-3}	8.438×10^{-2}	3.013×10^{-3}	9,8
±10	0.1918	5.797×10^{-3}	8.413×10^{-2}	2.069×10^{-3}	2,9

* Nas concentrações experimentais

Conclusões

A obtenção de parâmetros cinéticos que controlam a reação de desnaturação da enzima jack-bean urease está sendo realizada a partir de dados experimentais através da utilização de uma técnica numérica que se mostra bastante robusta perante incertezas experimentais, removendo o caráter mal-colocado desse problema inverso.

Agradecimentos

Suporte Financeiro: CNPq/Fapemig

¹Lemes, N.H.T.; Borges,E.; Braga,J.P.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **2009**, 96, 84.

²Nazari,K.;Mahmoudic,N.;Esmaeili,N.;Sadeghian,L.;Movahedi,A.A.;Khadafarin,R.K *Colloids Surf. B.*, **2006**, 53, 139.