

Efeito do grau de acetilação na conformação e solubilidade de filamentos finitos de quitina e quitosana

Silas B. P. de Moraes¹ (IC)*, Keila C. C. e Silva¹ (IC), Richard A. Cunha¹ (IC), Eduardo F. Franca¹ (PQ).

¹Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG – Brasil

* silas_morais@hotmail.com

Palavras Chave: quitina, quitosana, dinâmica molecular, conformação, solubilidade.

Introdução

A Quitina é um polissacarídeo natural composto por resíduos N-acetilglicosamina em ligação ($\beta 1 \rightarrow 4$). O biopolímero passa a ser chamado quitosana quando a porcentagem de grupo acetil ou grau de acetilação (GA) é menor que 50%¹. Estes biopolímeros têm sido amplamente utilizados como carregadores de fármacos e principalmente como descontaminante de águas residuais contendo metais pesados². Estas diversas aplicações dependem da estrutura e a solubilidade desses materiais, as quais são características diretamente afetadas pelo grau de acetilação.

O presente trabalho utilizou simulações por dinâmica molecular para avaliar a contribuição do grupo amino e N-acetil na conformação, energia livre de solvatação (solubilidade) e potencial eletrostático dos biopolímeros quitina e quitosana em solução aquosa.

Resultados e Discussão

Neste trabalho, com a utilização do programa GROMACS4.5³, a simulação de Dinâmica Molecular de filamentos finitos de quitina e quitosana em diferentes GA (0, 30, 50, 70 e 100%) foram realizadas em águas explícitas e por um tempo de 20 ns. Os resultados da simulação mostraram que os filamentos de quitosana com menor GA apresentaram maior mobilidade estrutural em solução aquosa. Análises conformacionais, dos padrões de repetição das cadeias polissacarídicas, revelaram que os filamentos estudados assumem preferencialmente conformações em hélice 2 e em hélice 5. De forma geral, o aumento da porcentagem de grupos N-acetil resulta no favorecimento da conformação em hélice 2, enquanto que a diminuição do grau de acetilação favorece a formação de hélice 5, cuja simetria e rigidez é muito menor que a da hélice 2.

Estudos anteriores⁴ evidenciaram que a hélice 2 é estabilizada pela ligação intra-molecular do tipo O3-HO3...O5 (Figura 1). Neste trabalho foi observado comportamento similar, sugerindo que os grupos acetil protege a ligação intramolecular e os grupos amino (NH₂) favorece as interações intermoleculares com as moléculas de água, formando ligações do tipo O3-HO3...O_{água}. Este comportamento está diretamente relacionado com a interação da cadeia de polissarídeo com o solvente e consequentemente com a solubilidade relativa do

mesmo. Neste contexto, foi calculado o potencial eletrostático e a energia livre de solvatação dos filamentos de quitina e quitosana resolvendo numericamente a equação não-linear de Poisson-Boltzmann, cuja metodologia está implementada no programa APBS⁵.

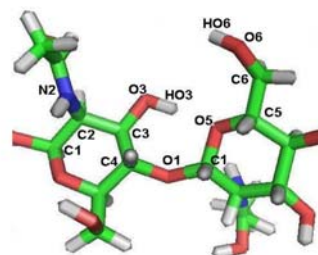


Figura 1. Descrição dos átomos ao redor da ligação glicosídica da quitina.

Os valores obtidos para a energia livre de solvatação revelaram que o aumento de grupos amino, por deacetilação, aumenta de forma significativa a contribuição eletrostática para a energia livre de solvatação. As maiores energias livres de solvatação foram observada para os filamentos com menor grau de acetilação, sugerindo que os mesmos são mais solúveis e que a presença de grupos amino (NH₂) favorecem uma maior interação com o solvente e a consequente interação do tipo O3-HO3...O_{água}. Isto confirma a hipótese⁴ de que a interação quitosana-água é majoritariamente eletrostática.

Conclusões

A diminuição do grau de acetilação contribui para o aumento do caráter eletrostático dos filamentos de quitina e quitosana, resultando em uma maior mobilidade conformacional e uma maior solubilidade desses biopolímeros em solução aquosa.

Agradecimentos

CNPq e FAPEMIG.

¹Sannan, T.; Kurita, K. & Iwakura, Y.. *Makomol. Chem.*, **1976**,177, 3589.

²Mazeau, K. & Rinaudo, M. *Food Hydrocolloids*, **2004**, 18(6):885.

³ Van Der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A. E. & Berendsen, H. J. C. *Journal of Computational Chemistry*, **2005**, 26(16):1701.

⁴Franca, E. F.; Lins, R. D.; Freitas, L. C. G. & Straatsma, T. P. *Journal of Chemical Theory and Computation*, **2008**,v.4,p.2141.

⁵Holst, M.; Baker, N. & Wang, F. *Journal of Computational Chemistry*, **2001**,22(4):475.