

Estudo do efeito do pH e da força iônica em filamentos de quitosana via simulação por dinâmica molecular

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

¹Instituto de Química, UFU, Uberlândia, MG.

Palavras Chave: Dinâmica Molecular, quitosana, pH, força iônica.

Introdução

A quitina é um polissacarídeo natural composto por N-acetil-β-D-glucosaminas, cuja desacetilação resulta na quitosana. Este biopolímero possui inúmeras propriedades e uma delas é a capacidade de interagir com contaminantes ambientais. Esta propriedade depende diretamente da força iônica e do pH do meio¹. Neste contexto, foram realizadas simulações por dinâmica molecular de filamentos de quitosana em meio aquoso ácido em diferentes força iônicas (0; 0,4 e 2,0 mol.L⁻¹ de NaCl), e variando-se a porcentagem de grupos aminos protonados para se obter diferentes pH (3; 6,5 e 9).

Resultados e Discussão

As simulações foram feitas a partir de um filamento linear de quitosana com 10 resíduos, segundo uma geometria do tipo hélice 2 (Figura 1).

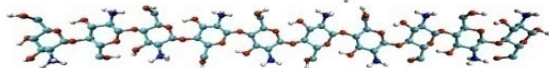


Figura 1. Filamento de quitosana na geometria hélice 2.

Nas simulações foi utilizado o programa GROMACS 4.04² e uma extensão do campo de força GROMOS para carboidratos. O tempo de simulação foi de 40 ns para cada configuração do sistema.

As tendências helicoidais foram calculados para as simulações de quitosana em diferentes pH e força iônica. Estes cálculos deixaram evidentes que a força iônica não afeta significativamente a conformação do filamento.

A análise da preferência conformacional revelou que o filamento de quitosana em pH 6,5 assume uma conformação randômica. Este comportamento estrutural pode ser explicado pelo fato do filamento possuir grupos aminos protonados e desprotonados dispostos alternadamente. Neste caso a atração eletrostática predomina enfraquecendo a ligação de hidrogênio intramolecular do tipo O3–HO3...O5 (Figura 2), responsável pela rigidez e estabilidade da hélice 2. Cálculos do desvio quadrático médio (RMSD), flutuação estrutural (RMSF) e raio de giro das estruturas em relação à conformação inicial confirmam a maior mobilidade do filamento em pH 6,5. Comportamento similar foi observado para a quitosana em pH 3, onde foi observado um pequeno tempo de vida para a ligação O3–

HO3...O5 devido à orientação das moléculas de água ao redor do grupo amino protonado, causando a desestabilização da ligação intramolecular (Figura 2). Entretanto, em pH 9 a ligação O3–HO3...O5 é estabilizada pela presença de grupos aminos desprotonados (NH₂) como observado na Figura 2.

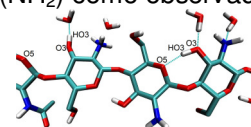


Figura 2. Desestabilização e estabilização da ligação de hidrogênio intramolecular O3–HO3...O5.

A solubilidade da quitosana foi analisada pelo cálculo da energia livre de solvatação, a partir da resolução numérica da equação não-linear de Poisson-Boltzmann, cuja metodologia foi implementada no programa APBS³.

Tabela 1. Energia livre de solvatação calculada para cada condição de pH e força iônica.

pH (força iônica)	$\Delta G_{\text{solvatação}} / \text{kJ.mol}^{-1}$
9 (0 mol.L ⁻¹)	-266
6,5 (0 mol.L ⁻¹)	-701
3 (0 mol.L ⁻¹)	-1691
3 (2,0 mol.L ⁻¹)	-1600

A Tabela 1 confirma o que era esperado: o aumento do pH diminui a solubilidade da quitosana. Além disso, foi possível verificar que o aumento da força iônica diminui a solubilidade da quitosana. Isto é justificado pela blindagem dos íons Cl⁻ nos grupo aminos protonados que diminuem a interação quitosana-solvente.

Conclusões

As simulações por Dinâmica Molecular concordam com as observações experimentais e sugerem que a variação de pH afeta significativamente a conformação e solubilidade da quitosana. A força iônica afeta somente a sua solubilidade.

Agradecimentos

CNPq e FAPEMIG.

¹Franca, E. F.; Lins, R. D.; Freitas, L. C. G. & Straatsma, T. P. Journal of Chemical Theory and Computation, **2008**, 4, 2141.

²Van Der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A. E. & Berendsen, H. J. C. J. Comp. Chem., **2005**, 26, 1701.

³Holst, M.; Baker, N. & Wang, F. Journal of Computational Chemistry, **2001**, 22, 475.