

# VALIDAÇÃO DE ESTRUTURAS CALCULADAS PELO MÓDULO *POLYMER BUILDER* PARA ESTUDOS CONFORMACIONAIS

**Marta Caldeira Igreja**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

**Julio Cesar Guedes Correia**

Orientador, Químico Industrial, M. Sc.

**Peter Rudolf Seidl**

Co-Orientador, Químico Industrial, Ph.D

## RESUMO

*A modelagem molecular pode ser vista como um instrumento interessante na área mineral, embora ainda seja pouco utilizada. Apesar de só começar a ganhar projeção nos últimos dez anos, vem deixando o restrito ambiente de laboratórios, e está ampliando novos horizontes e ganhando as indústrias e fábricas. A modelagem molecular é uma*

*ferramenta útil no auxílio de previsão de certas propriedades de substâncias, antes que se tenha uma quantidade considerável dessa substância, ou até em alguns casos antes que ela exista. Este estudo foi realizado com o objetivo de observar as variações de energia causadas por rotações na estrutura da amilose através do software CERIU2.*

## 1. INTRODUÇÃO

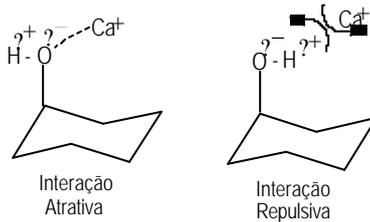
No Brasil, o depressor mais utilizado tem sido o amido de milho. Mesmo decorrendo mais de 25 anos, após o processo pioneiro de separação apatita/carbonatos por flotação, vários novos agentes coletores têm substituído os tradicionais coletores a base de ácidos graxos. Mas no que concerne aos depressores, por outro lado, ainda não foi possível encontrar uma substância que seja capaz de agir tão seletivamente quanto o amido.

Devido a isso, no trabalho que deu origem a este, o amido foi escolhido pela sua importância como depressor na indústria mineral. O amido se divide em duas substâncias: a amilose e amilopectina. No estudo anterior foi construída a estrutura da amilose a partir de unidades de glicose ligadas por ligações 1-4. Desta forma, foi possível realizar as medidas de distâncias entre os

grupamentos OH pertencentes as unidades centrais da cadeia, cobrindo uma volta da hélice em torno do eixo e descartando as imperfeições da simulação referentes as extremidades da cadeia. As distâncias medidas referiam-se aos grupos OH vizinhos presentes na superfície externa da macromolécula, de forma que fosse possível uma ligação com estruturas cristalinas sem haver repulsão entre as unidades de glicose que porventura estivessem entre as que possuem os grupamentos OH. Para a realização desse estudo de cálculos de distâncias utilizou-se um número chamado de *fitting number*, que é definido como a contagem das distâncias entre os átomos de um elemento em uma molécula que se quer deprimir, em comparação com a contagem das distâncias das hidroxilas ou carboxilas dos depressores que irão atuar.

De posse desses valores é realizada uma comparação na qual resultará um número, que irá ser o nosso *fitting number*; quanto maior esse número, maior será a interação entre depressor/ substância a ser deprimida. A Figura 1, mostra um exemplo de uma estrutura apresentando interações atrativa e repulsiva, motivo pelo qual é interessante calcular-se as rotações das hidroxilas da amilose, para se obter o sítio no qual se obterá uma melhor interação entre depressor e substância a ser deprimida.

Para realizar as simulações, foi utilizado o programa CERIU2-Versão 1.0 da *Molecular Simulations Inc.* Com este *software*, as substâncias foram simuladas com cálculos de mecânica molecular utilizando o campo de forças *Dreiding 2.11*.



**Figura 1 - Exemplo de interação atrativa e repulsiva de uma molécula.**

O amido é formado de uma cadeia  $\alpha$ -glicosídica que por hidrólise fornece somente glicose, sendo um homopolímero chamado glicosana ou glicana. Os dois constituintes principais são a amilose, de estrutura helicoidal não ramificada e a amilopectina, constituída de cadeias ramificadas formadas de

24 a 30 resíduos de glicose unidos por ligações 1? 4 nas cadeias e por ligações 1? 6 nos pontos de ramificações. O nosso estudo se preocupou mais com a amilose.

As barreiras de energia para rotação em torno de uma ligação simples são baixas na maioria dos casos, assim, à temperatura ambiente, as moléculas possuem energia suficiente para ultrapassá-las. Muitas das propriedades físico-químicas de moléculas complexas podem ser mais facilmente compreendidas se interpretadas em termos de arranjos rotacionais específicos ou preferidos.

No etano, por exemplo, podemos imaginar dois extremos no arranjo de um grupamento metila em relação ao outro durante a rotação em torno da ligação C-C. Esses arranjos são conhecidos como "em coincidência" e "em oposição". As fórmulas em perspectiva e usando as posições frontais segundo as ligações carbono-carbono, conhecidas como *projeções de Newman*, são mostradas na Figura 2.

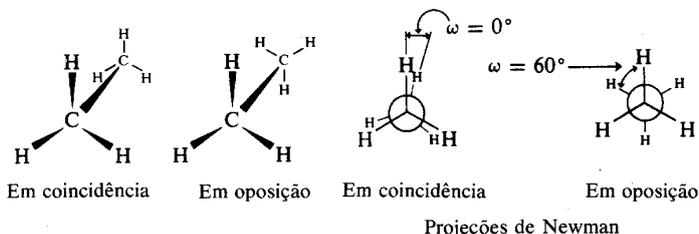


Figura 2 - Projeções de Newman do grupamento metila para as ligações C-C.

Em uma projeção de Newman o ângulo entre a ligação C-H do grupamento metila que se vê primeiro na projeção frontal e a direção do C-H do outro grupamento metila (o ângulo  $\omega$ ) varia de  $0^\circ$  a  $360^\circ$  com a rotação do grupamento metila. Se supormos  $\omega = 0^\circ$ , o arranjo em que os hidrogênios do carbono que estão atrás estão escondidos pelos hidrogênios do carbono da frente, isto é, em coincidência na projeção, então,  $\omega = 60^\circ$  corresponde a uma conformação em oposição. A energia da molécula varia com  $\omega$  de uma forma aproximada a uma senóide, como ilustra a Figura 3

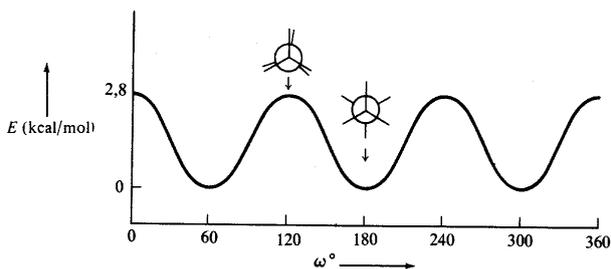


Figura 3 - Energia torcional ou rotacional do etano.

A altura da barreira é tal que, à temperatura ambiente, as moléculas passam a maior parte do tempo no poço de potencial e apenas ocasionalmente têm energia suficiente para alcançar a energia mais alta.

A modelagem molecular é uma área da química que possibilita a simulação de estruturas sub-microscópicas e suas interações, levando a formação de estruturas maiores e mais complexas, desde macromoléculas a estruturas cristalinas. Com a modelagem molecular também é possível realizar simulações de ensaios físico-químicos de estruturas previamente geradas, como a determinação de um espectro de raios-X e a medida da área ocupada por uma espécie.

Com o desenvolvimento da mecânica quântica, o universo sub-microscópico pôde ser estudado sob um enfoque diferente. Os elétrons são vistos como pequenas partículas com características que podem ser descritas por funções de onda. A partir de tal compreensão, foram criadas teorias que podem prever as estruturas de moléculas pelo conhecimento das partículas que as compõem e a forma pela qual elas interagem entre si.

Distâncias de ligação, ângulos de ligação, ângulos de torção, entre outros fatores, ditam o comportamento da energia interna de moléculas, cujos parâmetros dependem dos átomos que se ligam. O conjunto de tais informações compõem um determinado campo de força, que deve se adequar a cada situação. De posse de um campo de forças, é possível modelar uma estrutura, visando minimizar a energia dos diversos tipos de interações entre os átomos que a compõem e analisá-la, relacionado sua estrutura com propriedades que o composto possa apresentar.

## 2. OBJETIVO

Esse estudo foi dividido em duas etapas, a primeira visou a determinação do número de unidades representativas da estrutura da amilose, a partir de dados da literatura e a segunda etapa constou da determinação do ponto máximo da barreira de energia, que deve ser vencida com o intuito de se alcançar a estrutura mais estável da molécula de amilose.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

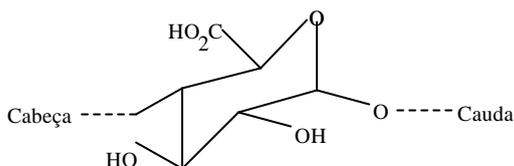
Uma unidade representativa é a fração da molécula que guarda suas características como um todo. E que corresponde ao número de unidades necessárias para se caracterizar uma volta completa da estrutura em hélice da amilose.

A ferramenta utilizada para esse estudo foi o *software* CERIOUS2 da *Molecular Simulations Inc.* (MSI), com o qual foram construídas estruturas com 2, 4, 8, 16 e 32 unidades. Após a obtenção da estrutura de 32 unidades foi observado que 20 unidades já seriam suficientes para representar a estrutura da amilose. Com isso, partiu-se para a construção de uma estrutura com 20 unidades.

O monômero foi construído usando o *3-D-Sketcher* e as estruturas montadas com o *Homopolymer Builder*, exceto a de 20 unidades, que foi construída utilizando o *Block Copolymer*, que é mais adequado para esse caso, pois o primeiro duplica o número de unidades. Esses módulos foram utilizados após serem definidas a cabeça ( head ) e a cauda ( tail ). A seguir, as estruturas passaram por um balanço de cargas e foram minimizadas.

Para a realização da segunda etapa, em cada uma das estruturas construídas foi selecionada uma unidade o mais distante possível das extremidades. Nesta unidade foram realizadas rotações, com incrementos de 60°, da hidroxila localizada na metila e da localizada mais próxima da cabeça separadamente (Figura 4). Essas rotações foram realizadas com ajuda do comando *twist* localizado na janela do *3-D-Sketcher*, por meio da seleção de 4 átomos, isto é, da definição do ângulo. As rotações foram realizadas no sentido cabeça para a cauda.

Os cálculos da energia total da molécula foram realizados com base nos parâmetros do campo de força *dreiding*. O campo de força *dreiding* tem boa cobertura para moléculas orgânicas e biológicas. É moderadamente preciso para geometrias, energias conformacionais, energias de ligação intermolecular e cristal.

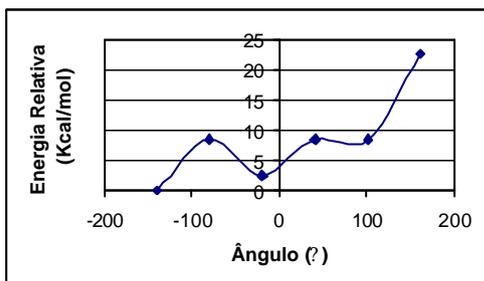


**Figura 4 - Unidade Representativa da amilose, indicando a cauda e a cabeça.**

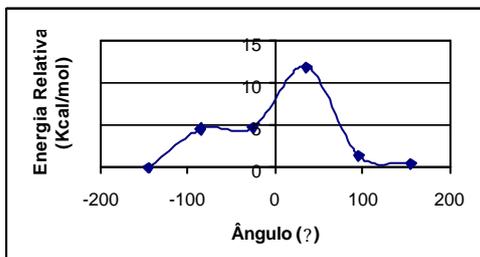
Pela análise dos resultados foi obtido para cada uma das estruturas um valor máximo de energia. De posse deste, foram realizadas rotações com incrementos cada vez menores, tanto no sentido horário, quanto no sentido anti-horário, em busca de um ponto máximo único.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As estruturas construídas do monômero de amilose constituídas de 20 e 32 unidades estão apresentadas nas figuras 5 e 6, a seguir. Nota-se através das mesmas, uma constância nas barreiras de energia, o que podemos afirmar então que para 20 unidades estruturais já existe uma representatividade para a molécula da amilose, o que é confirmado quando se compara com a estrutura de 32 unidades.

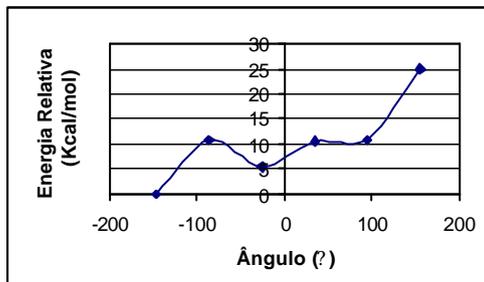


(a)

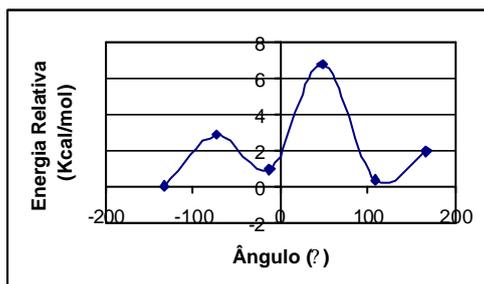


(b)

Figura 5 - Variação de Energia relativa em função do ângulo  $\theta$  para uma estrutura de 20 unidades (a) OH da metila e (b) próximo a cabeça.



(a)



(b)

Figura 6 - Variação de Energia relativa em função do ângulo  $\theta$  para uma estrutura de 32 unidades (a) OH da metila e (b) próximo a cabeça.

## 5. CONCLUSÕES

A primeira conclusão desse trabalho foi a observação de que pelos resultados obtidos, a partir de 20 unidades estruturais não há mais necessidade de se aumentar a cadeia polimérica. Concluiu-se também que o modelo é adequado para estudos de efeitos conformacionais.

## BIBLIOGRAFIA

- LEAL FILHO, L. S. Aspectos Relevantes na Separação Apatita/ Minerais de Ganga Via Processo Serrana. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado. São Paulo, 1991, 321pp.
- MOLECULAR SIMULATIONS , INC. User Manual CERIUSt Version 1.0, 1994.
- ALLINGER, N. L.; CHANG, S. H. M. Conformational Analysis - CXXIII Carboxylic Acids and Esters in Force Field Calculations. Tetrahedron, Vol. 33, pp. 1561-1567, 1977.
- CERQUEIRA, L. C. K.; CORREIA, J. C. G.; SEIDL, P. R. Estudo da Cinética da Reação de Complexação entre Metais e Extratantes Orgânicos, Anais da Sexta Jornada Interna do CETEM (1998) - Série Iniciação Científica.
- ALLINGER, N. L. *et alii* . Química Orgânica, Editora Guanabara, Segunda Edição, 1978.