

INTERACCIONES DE ADSORCIÓN DE MONOSACÁRIDOS Y AMINOÁCIDOS ACETILADOS SOBRE UN NANO-CLÚSTER DE SÍLICA

Rodrigo I. Avila Demitroff^a, André N. Petelski^a, N. M. Jimena Martinez Amezaga^a,
Silvana C. Pamies^a, Gladis L. Sosa^a

^aGrupo de Investigación en Química Teórica y Experimental (QUITEX), Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Resistencia, Universidad Tecnológica Nacional, French 414 (H3500CHJ), Resistencia (Chaco), Argentina.
glsosa@frre.utn.edu.ar

Introducción

La estabilidad coloidal es uno de los factores determinantes de la vida útil y, por lo tanto, de la calidad de bebidas fermentadas como la cerveza. Durante el almacenamiento se forman agregados coloidales por interacción molecular entre proteínas, fenoles, β -glucanos, arabinoxilanos y almidón, entre otros (Bamforth, 2016). En general se considera que el velo coloidal se debe fundamentalmente a las interacciones entre polifenoles y proteínas ricas en prolina (PRP) (Siebert, 2006), lo cual lleva al desarrollo de métodos de predicción de estabilidad coloidal basados sólo en la determinación de la concentración de ambos componentes. Sin embargo, algunos estudios han mostrado que los polisacáridos podrían también jugar un importante papel en la determinación de la estabilidad coloidal, dado que estos son capaces de inhibir las interacciones entre las proteínas y los polifenoles (Ozawa, Lilley, y Haslam, 1987).

La sílica gel es uno de los estabilizantes comúnmente utilizados en la industria de la cerveza, dado que remueve selectivamente proteínas formadoras de velo sin afectar a las proteínas responsables de la formación de espuma, las cuales no presentan prolina en su secuencia peptídica. Además, ha sido demostrado que la sílica se une a los mismos sitios activos de las PRP en donde se unen los polifenoles precursores de turbidez. (Siebert and Lynn, 1997). No obstante, el mecanismo de adsorción es complejo y a la fecha no se ha esclarecido el papel que juegan los polisacáridos.

Con el propósito de caracterizar las interacciones de adsorción entre azúcares y péptidos con la superficie de la sílica gel, en este trabajo se realiza un estudio de la estructura electrónica de complejos formados por un nano clúster de sílice ($\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})$), como modelo de superficie, y diferentes adsorbatos modelos: aminoácidos acetilados (Prolina, Glutamina y Glicina) y diferentes monosacáridos presentes en β -glucanos (glucosa), arabinoxilanos y almidón (Xilosa y Arabinosa).

Metodología

Los cálculos fueron realizados con el programa Gaussian03. La geometría de los aminoácidos fueron tomadas de la estructura del colágeno (PDB ID A189) y sus extremos fueron saturados con grupos metilos. Las geometrías de los complejos y de los compuestos aislados fueron totalmente optimizadas al nivel B3LYP/6-311++G** y la naturaleza de mínima energía de los complejos fue confirmada mediante un análisis de frecuencia. Las energías de interacción se obtuvieron al mismo nivel y el error de superposición del conjunto base (BSSE) fue corregido por el método de counterpoise. Para considerar las interacciones de largo alcance, se realizaron cálculos de un solo punto al nivel ω -B97XD/6-311++G**. Las interacciones fueron examinadas mediante un análisis topológico de la densidad electrónica en el marco de la teoría de Átomos

en Moléculas (AIM), utilizando el programa AIMALL sobre las funciones de onda generadas al nivel ω -B97XD/6-311++G**.

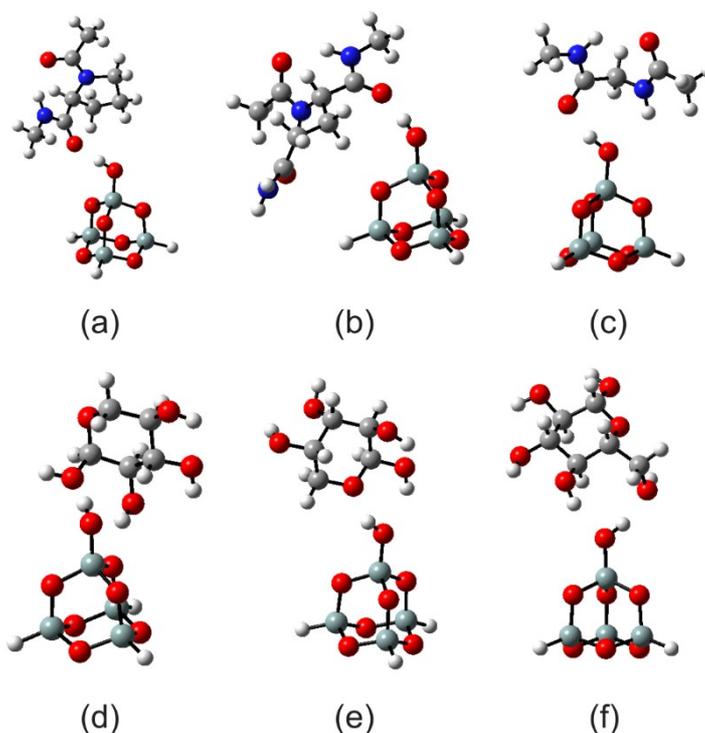


Figura 1. Estructuras optimizadas de los complejos (a) T4/Pro, (b) T4/Gln, (c) T4/Gly, (d) T4/Xilosa, (e) T4/Arabinosa y (f) T4/Glucosa

Resultados y Discusión

Los resultados del análisis AIM muestran las interacciones no covalentes que ocurren en los diferentes complejos, manifestándose el mecanismo mediante el cual los compuestos se adsorben a la sílica. La adsorción de los aminoácidos involucra mayoritariamente enlaces de hidrógeno (EHs) del tipo $O-H \cdots O=C$ y en menor número EHs del tipo $C-H \cdots O$. La interacción de mayor fortaleza se da entre el grupo silanol de la sílica y el enlace carbonilo del aminoácido.

Con respecto a los monosacáridos, la disposición de los grupos oxidrilos parece tener cierta relevancia al momento de analizar las diferencias en las energías de interacción. Aunque los monosacáridos poseen un mayor número de sitios activos para formar EH (número de grupos $-OH$), a diferencia de los aminoácidos, en general sólo participan uno de ellos junto con el O endocíclico.

Conclusiones

Este estudio contribuye a entender las interacciones moleculares de la sílica con las proteínas y polisacáridos. Los resultados revelan que las energías de interacción con los aminoácidos son mayores que con los monosacáridos. Este hecho se encuentra en buen acuerdo con resultados experimentales, en los cuales se establece que la sílica retiene una cierta proporción de polisacáridos. Esta adsorción modifica la composición de la bebida y por lo tanto sus propiedades organolépticas, por lo que en el proceso de clarificación las interacciones sílica/polisacáridos deben ser consideradas.

XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

Referencias

Bamforth, C. W. Chapter 12 – Haze Measurement In Brewing Materials and Processes, **2016**, 251–256.

Mateus, N., Carvalho, E., Luis, C., & de Freitas, V. Influence of tannin structure towards the disruption effect of carbohydrates on protein-tannin aggregates. *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 513,135-140.

Ozawa, T., Lilley, T. H., &Haslam, E.. Polyphenol interactions: astringency and the loss of astringency in ripening fruit. *Phytochemistry*, **1987**, 26, 2937 - 2942.

Siebert, K. J. Haze formation in beverages. *LWT Food Science and Technology*, **2006**, 39, 987–994.

Siebert, K. J.; Lynn, P. Y. Mechanisms of beer colloidal stabilization. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **1997**, 55, 73-78.