

Introdução

O processamento da biomassa lignocelulósica via o uso de coquetéis enzimáticos é promissor para a geração de açúcares fermentáveis a etanol, mas é dificultado pela sua recalcitrância.

Alguns LI's apresentam a capacidade de dissolver a celulose em altas concentrações:

- a celulose regenerada apresenta cristalinidade menor
- o ataque de enzimas celulolíticas é facilitado
- não há reações laterais
- LI's possuem baixa pressão de vapor



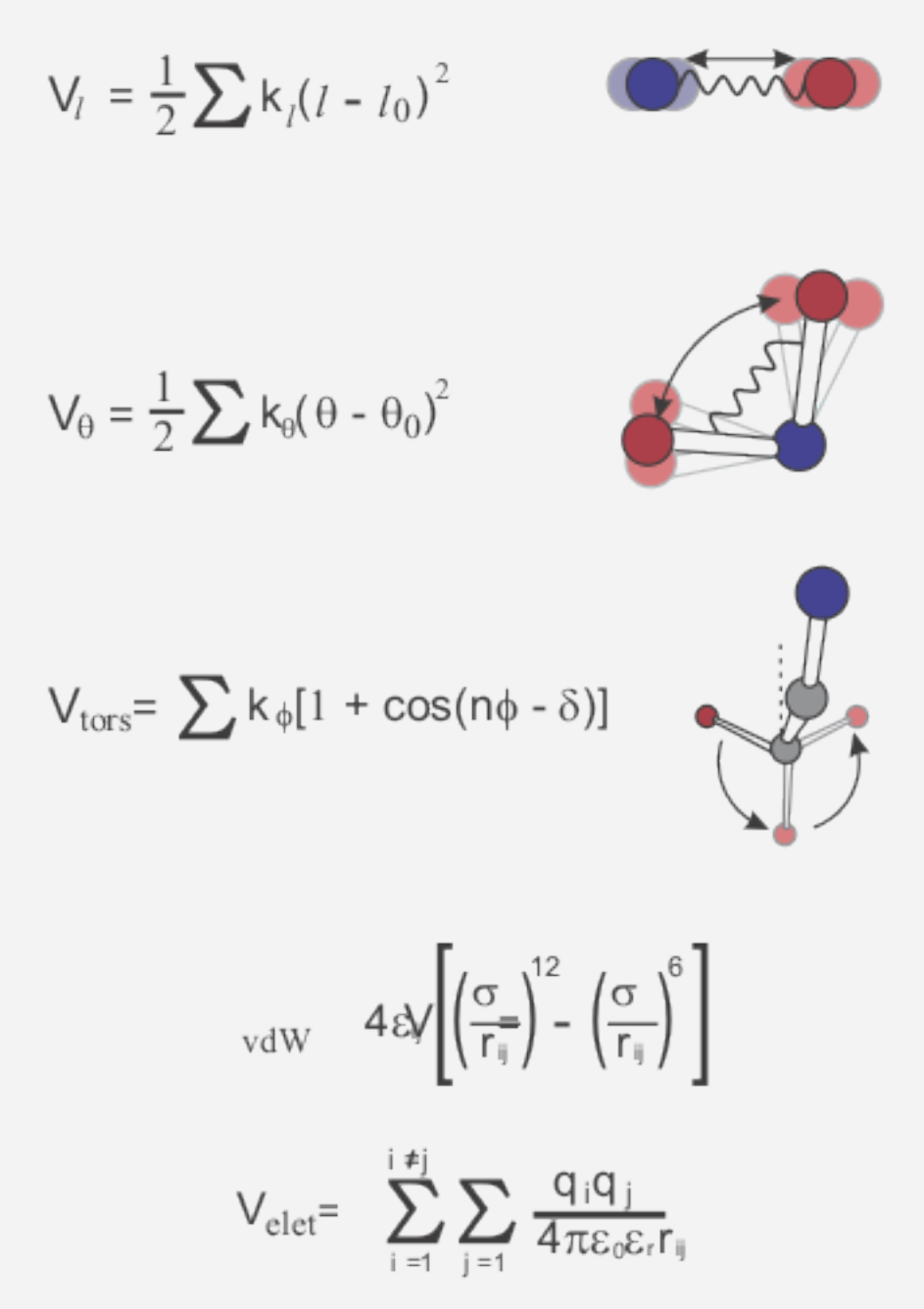
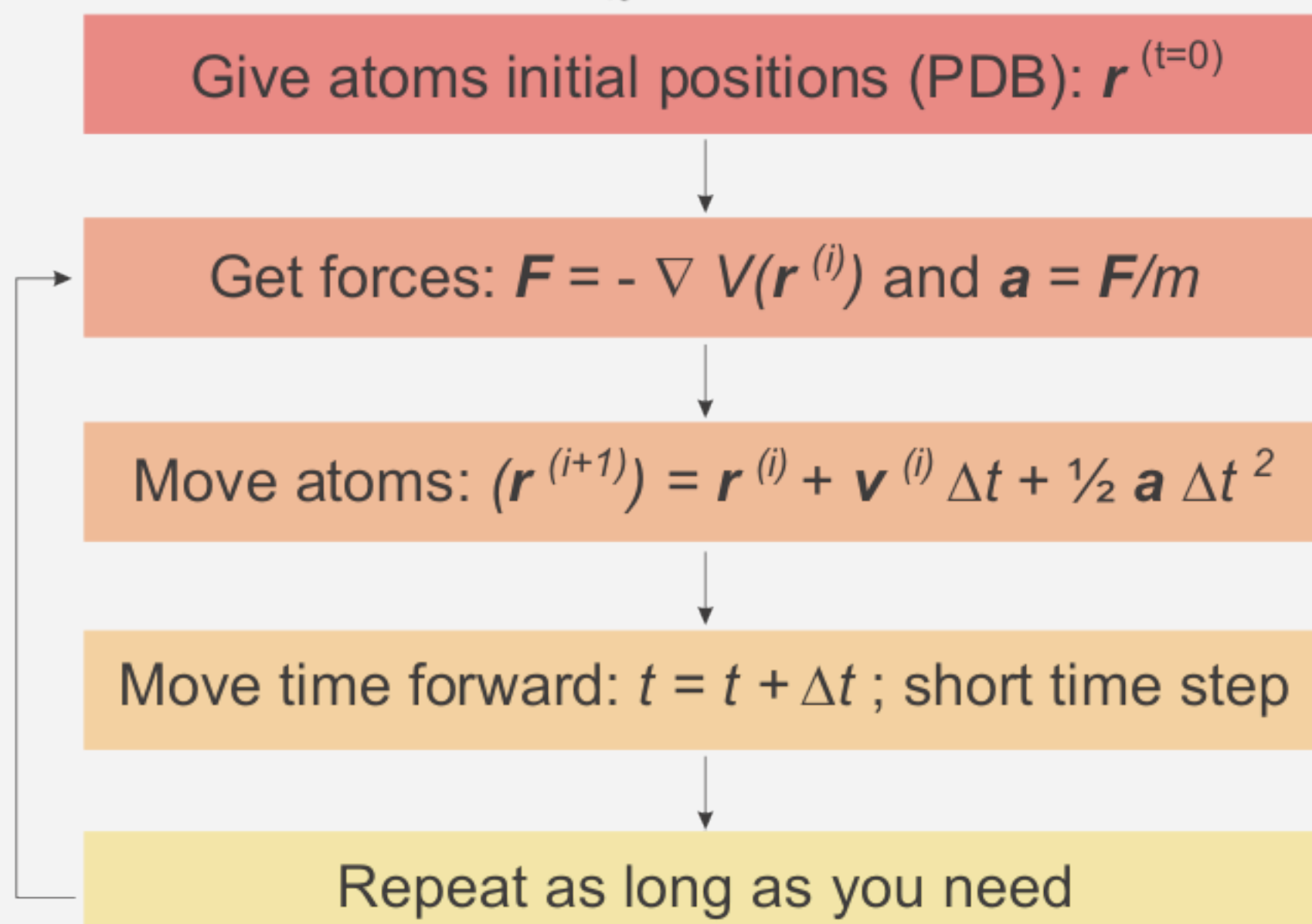
O mecanismo de dissolução ainda não é bem compreendido, principalmente quanto ao papel exercido pelo cátion.

Neste projeto, usamos simulações de MD para estudar tais mecanismos.

Metodologia

Simulações de Dinâmica Molecular (MD)

Force Field

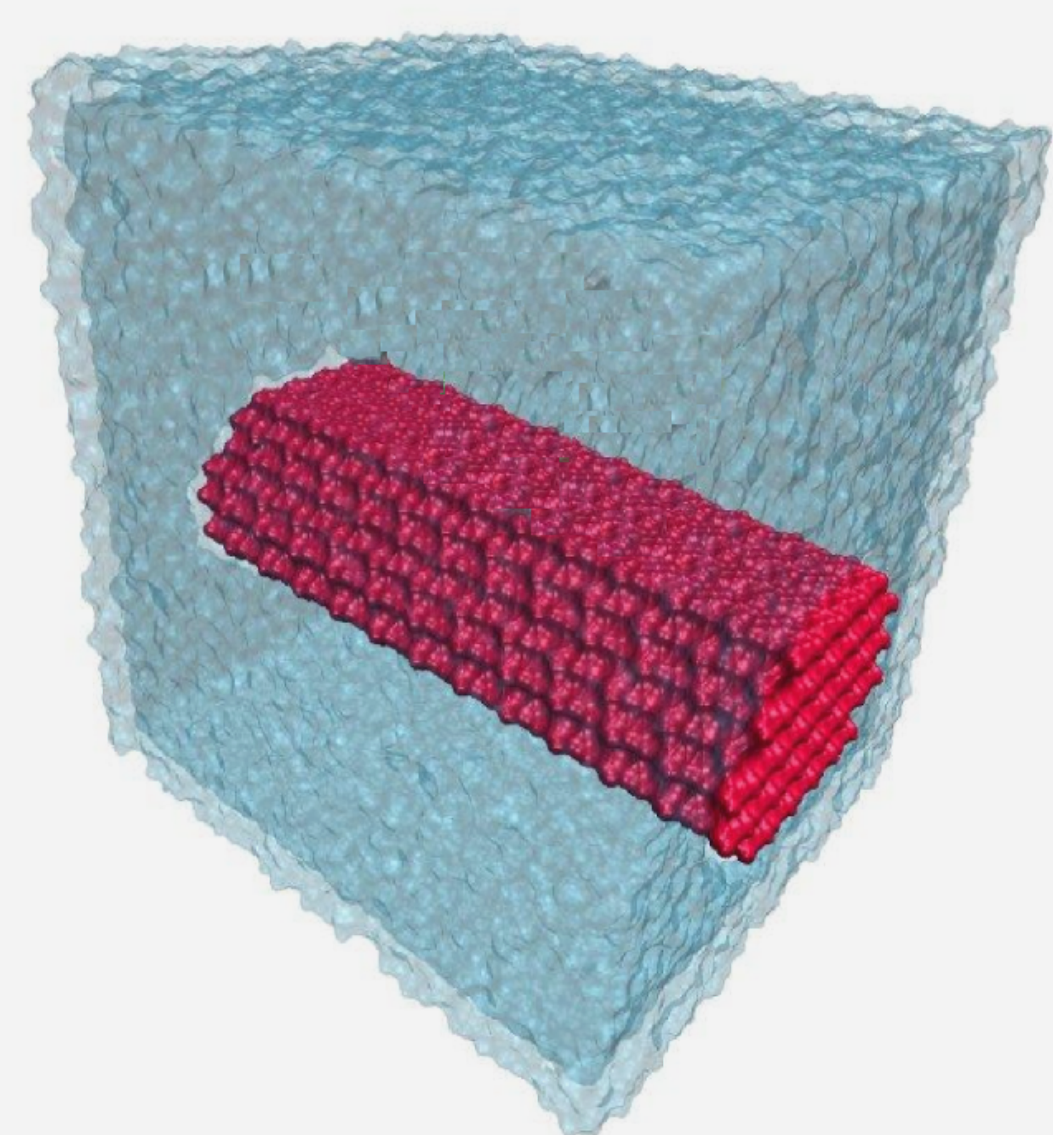


Cellulose builder

Fibrila de Celulose:

- alomorfo Iβ
- 36 cadeias
- 8 celobioses por cadeia

30 Å de LI de cada lado da microfibrila



Packmol

Fibrila solvatada em [Bmim]Cl

Simulação de MD

Namd

Minimização: 0,03 ns
 Equilíbrio: 0,5 ns
 Dinâmica: 50 ns

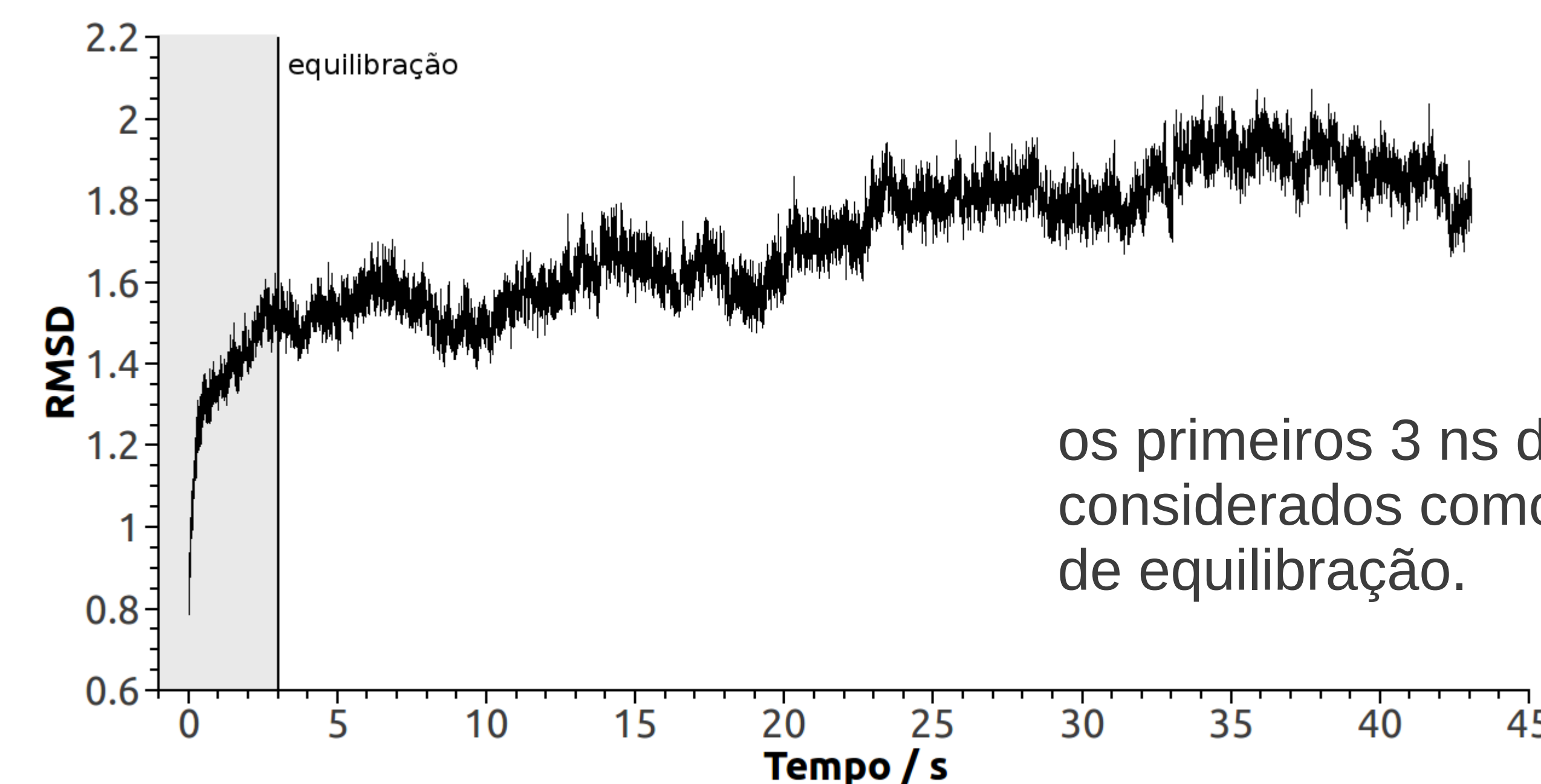
Condições periódicas de contorno
 Sistema nTP: 450 K, 1,01325 bar

Resultados

A) Desvio Médio Quadrático (RMSD)

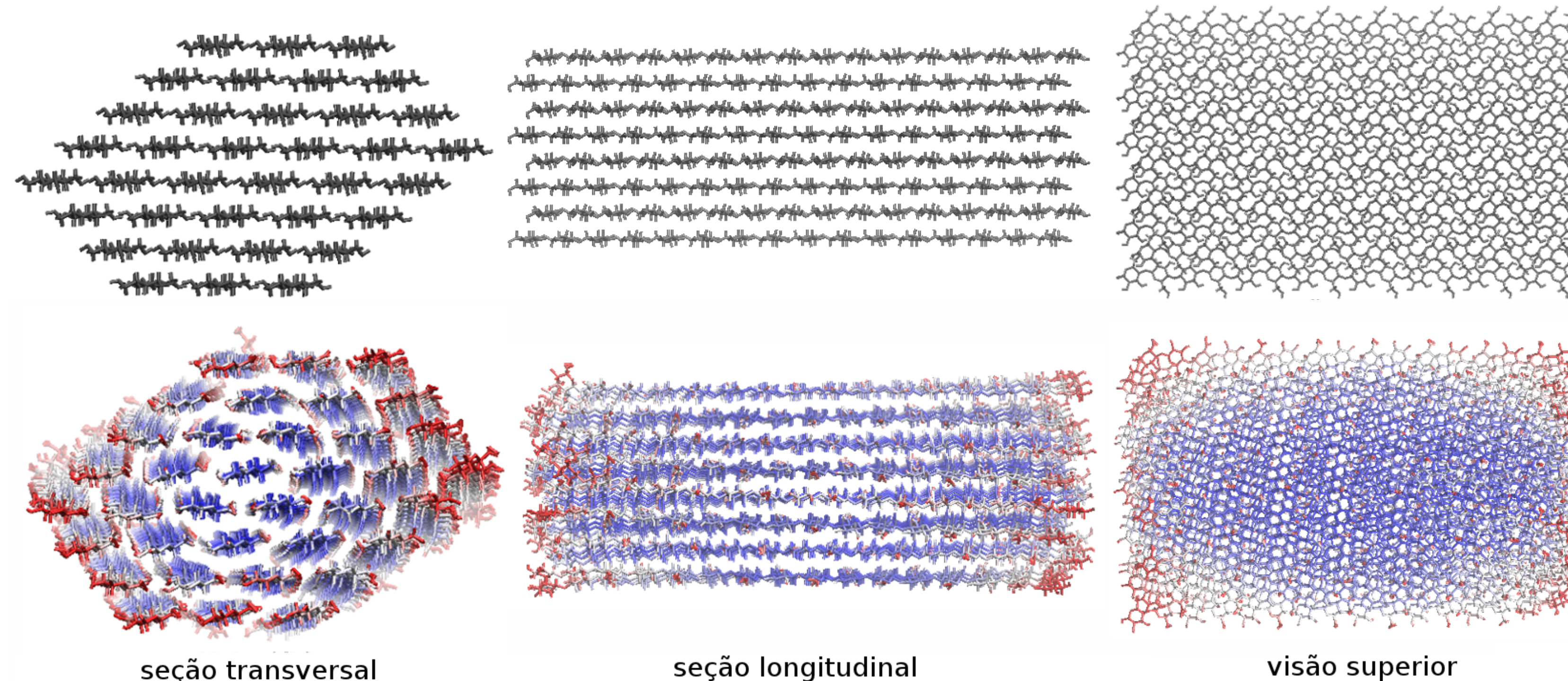
$$RMSD(t) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i^{ref})^2}{N}}$$

- A estrutura cristalográfica foi usada como referência
- O RMSD não chega a se estabilizar



os primeiros 3 ns de dinâmica foram considerados como uma nova etapa de equilíbrio.

B) Estrutura Média



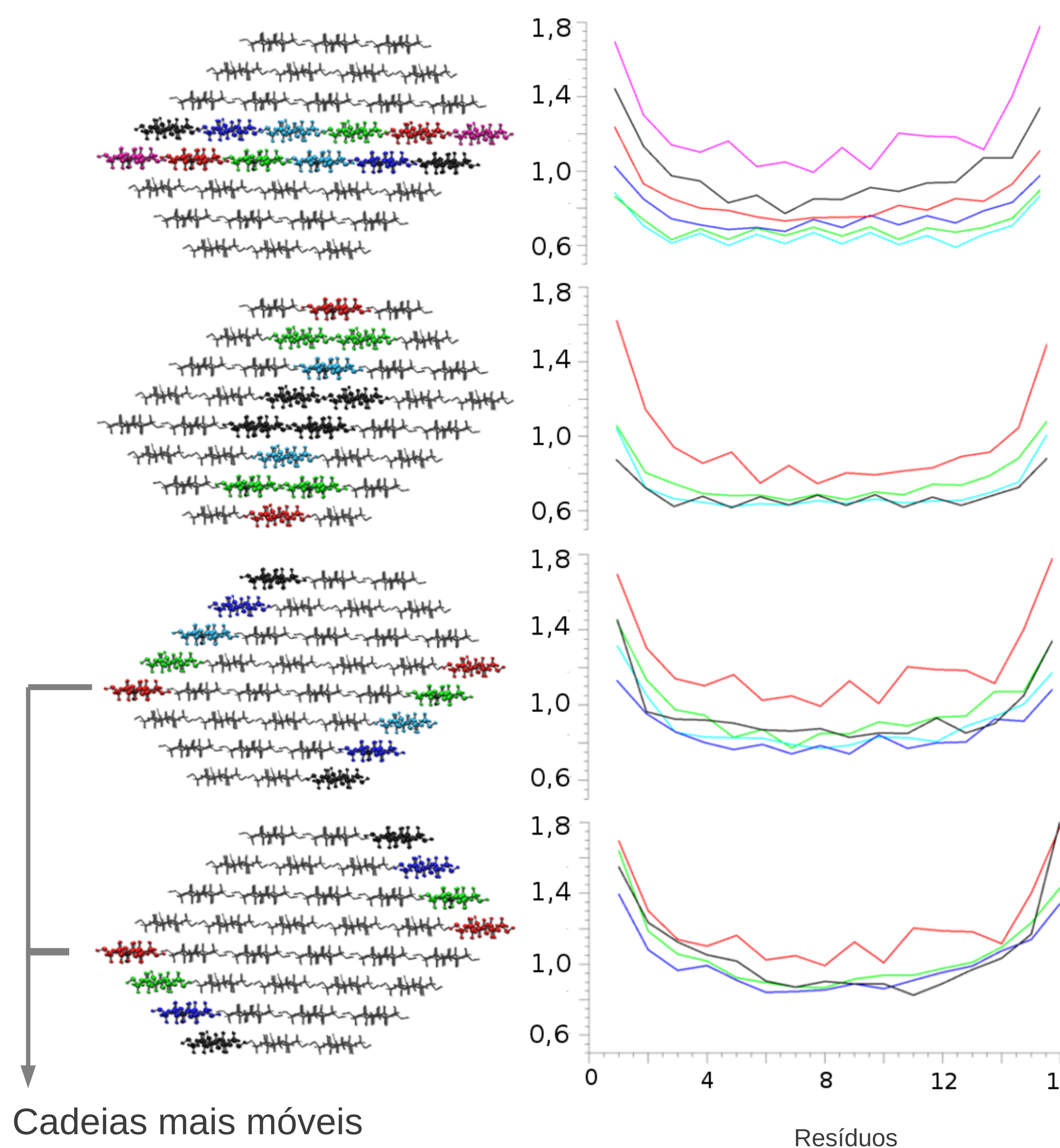
Torção ao longo do eixo das cadeias

Regiões vermelhas - maior mobilidade
 Regiões azuis - menor mobilidade

As extremidades das cadeias são mais móveis e sofrem uma maior deformação

As cadeias no vértice agudo da secção transversal da microfibrila são as com maior mobilidade

C) Flutuação Média Quadrática (RMSF)



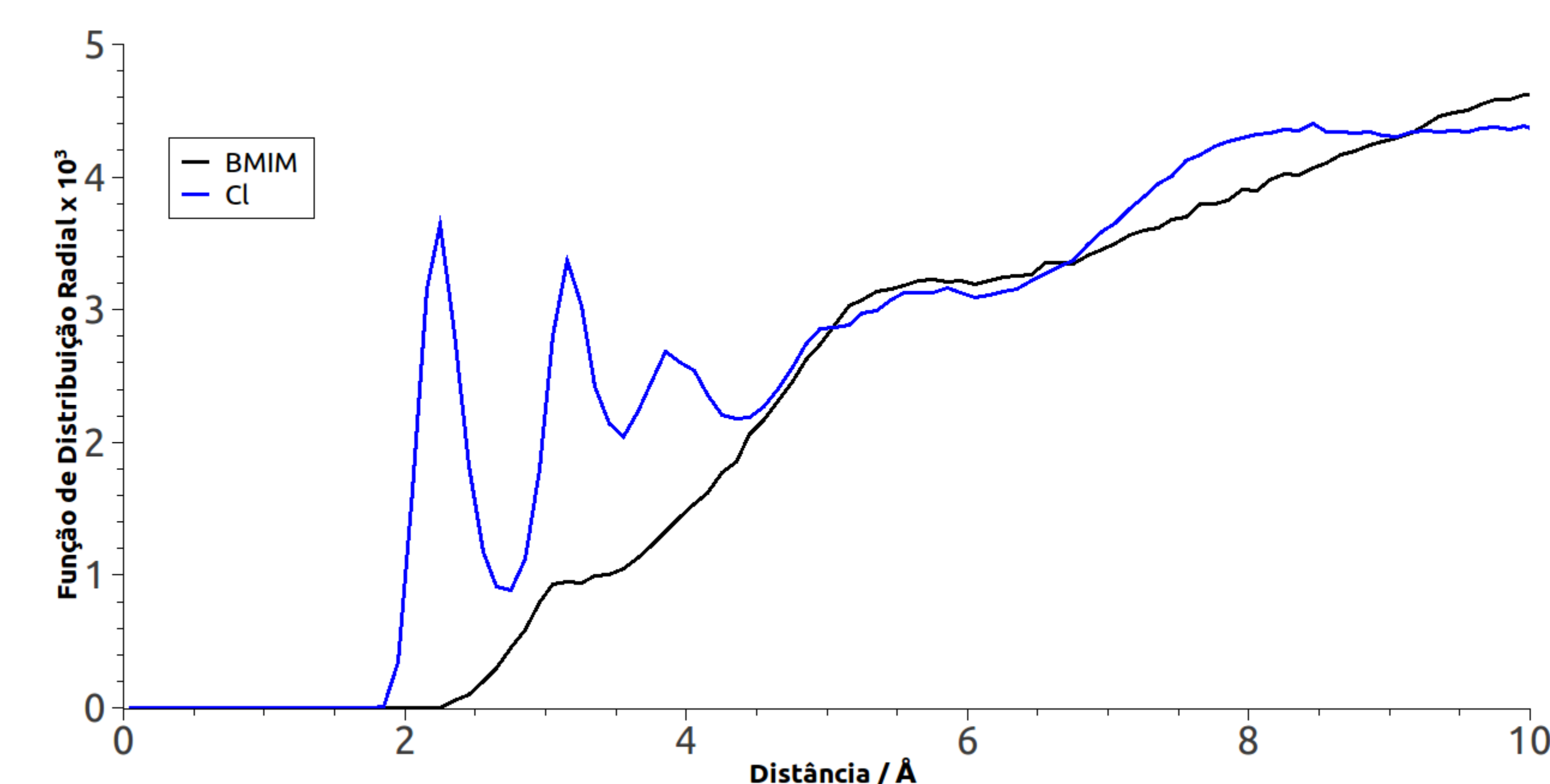
Cadeias mais móveis

D) Função de Distribuição Radial (RDF)

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{N_{\alpha\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_\beta} \quad \alpha = \text{cadeia de celulose} \quad \beta = \text{Cl} / \text{BMIM}$$

- Estrutura organizada do solvente ao redor da fibrila, particularmente para os ânions cloreto

- RDF muito similar ao de uma única cadeia imersa no LI



$$RMSF_j = \sqrt{\frac{\sum_{t_0}^{\text{trajetória}} (\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j^{ref})^2}{N}}$$

Conclusões: As extremidades da microfibrila de celulose mostraram-se bastante móveis, particularmente as do vértice agudo de sua secção transversal, indicando que é provável que a solubilização se inicie aí. A fibrila sofre uma torção ao longo do eixo de suas cadeias, e os ânions cloreto se mostram particularmente organizados ao redor das cadeias de celulose, devido à interação com as hidroxilas. O estudo das estruturas de solvatação dos cátions ao redor da celulose está em andamento.