

# TERMODINÁMICA DE SORCIÓN DE AGUA EN MATRICES LIPÍDICAS DE FOSFATIDILCOLINAS EN DIFERENTES ESTADOS EVALUADOS POR FTIR-ATR.

A. S. Rosa<sup>1</sup>, E. A. Disalvo y <sup>1</sup>M. A. Frías<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Laboratorio de Biointerfases y Sistemas Biomiméticos-CIBAAL-UNSE-CONICET  
\*sebarosa007@hotmail.com;disalvoanibal@yahoo.com.ar;marafrias@hotmail.com

**Introducción:** Las características de sorción de agua reflejan la composición química y estructural de las membranas lipídicas a la temperatura a la que tiene lugar la hidratación. Los cambios en las características de sorción con la temperatura y el nivel de hidratación podrían dar indicios que el agua induce cambios estructurales que pueden confirmarse mediante técnicas FTIR-ATR<sup>1</sup>. Diferentes fosfolípidos asocian agua en modos particulares de acuerdo con sus estructuras; esto puede producir una modulación del empaquetamiento e hidratación adecuada para la incorporación de aminoácidos, péptidos y enzimas. La absorción de agua en lípidos puede tener lugar en diferentes sitios caracterizados por diferentes afinidades: unión fuerte relacionada con los grupos fosfato y carbonilo y más débil relacionada con el agua confinada entre las cadenas acílicas. Se determinaron las isoterms de sorción de agua para DPPC y 16:1 ( $\Delta 9$ -cis)PC, en estado gel y líquido cristalino, respectivamente. El análisis espectroscópico muestra distintas respuestas de los diferentes sitios de sorción a lo largo del proceso según el estado de la membrana. Los datos se ajustaron utilizando el modelo de sorción de D'Arcy Watt para cada uno de los sitios de hidratación, como  $PO_2^-$ ,  $CH_2$  y  $CO$  y se compararon los parámetros de los sitios de unión.

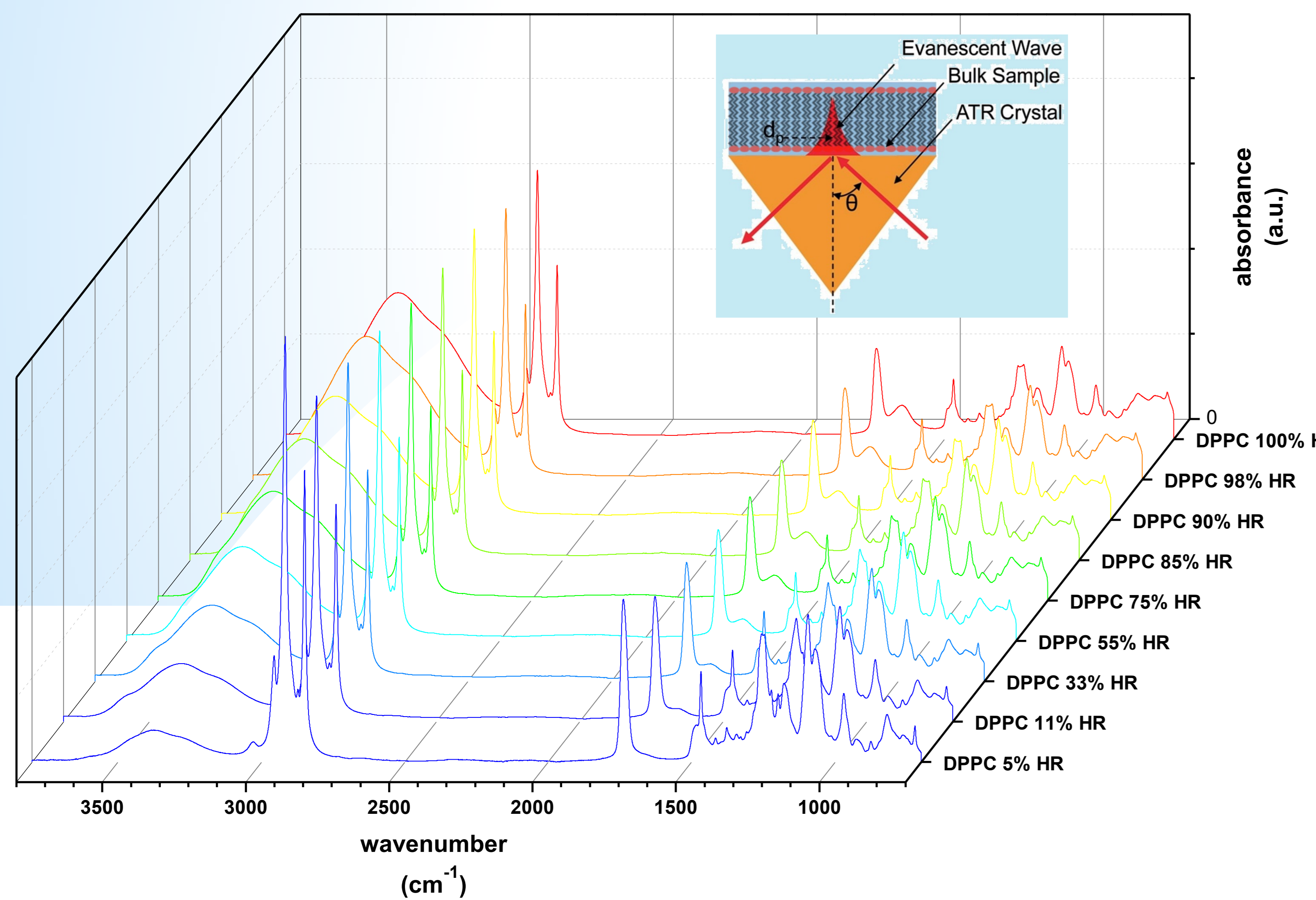


Figura 1. Espectros de vesículas de DPPC A 25° tomados a diferentes humedades relativas. A medida que el sistema disminuye su contenido de agua, la intensidad de la banda de agua disminuye y aumenta la intensidad de las bandas correspondientes al lípido, lográndose una buena definición de las mismas.

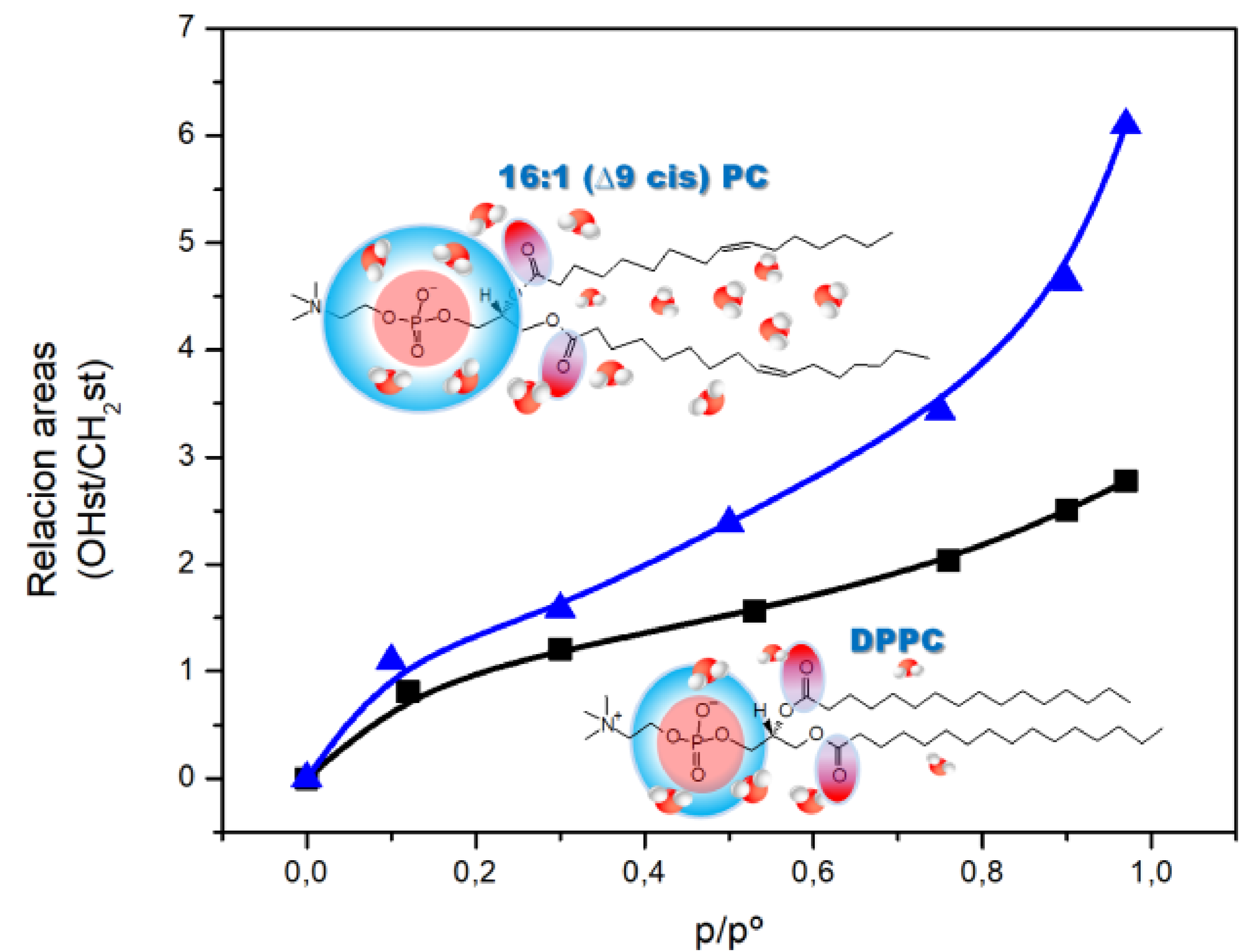


Figura 2. Isothermas de adsorción de agua para los distintos lípidos obtenidas mediante la relación del área entre la banda de agua (3100-3700  $cm^{-1}$ ) y las bandas correspondientes al estiramiento  $CH_2$  y  $CH_3$  de los lípidos (2700-3000  $cm^{-1}$ ).

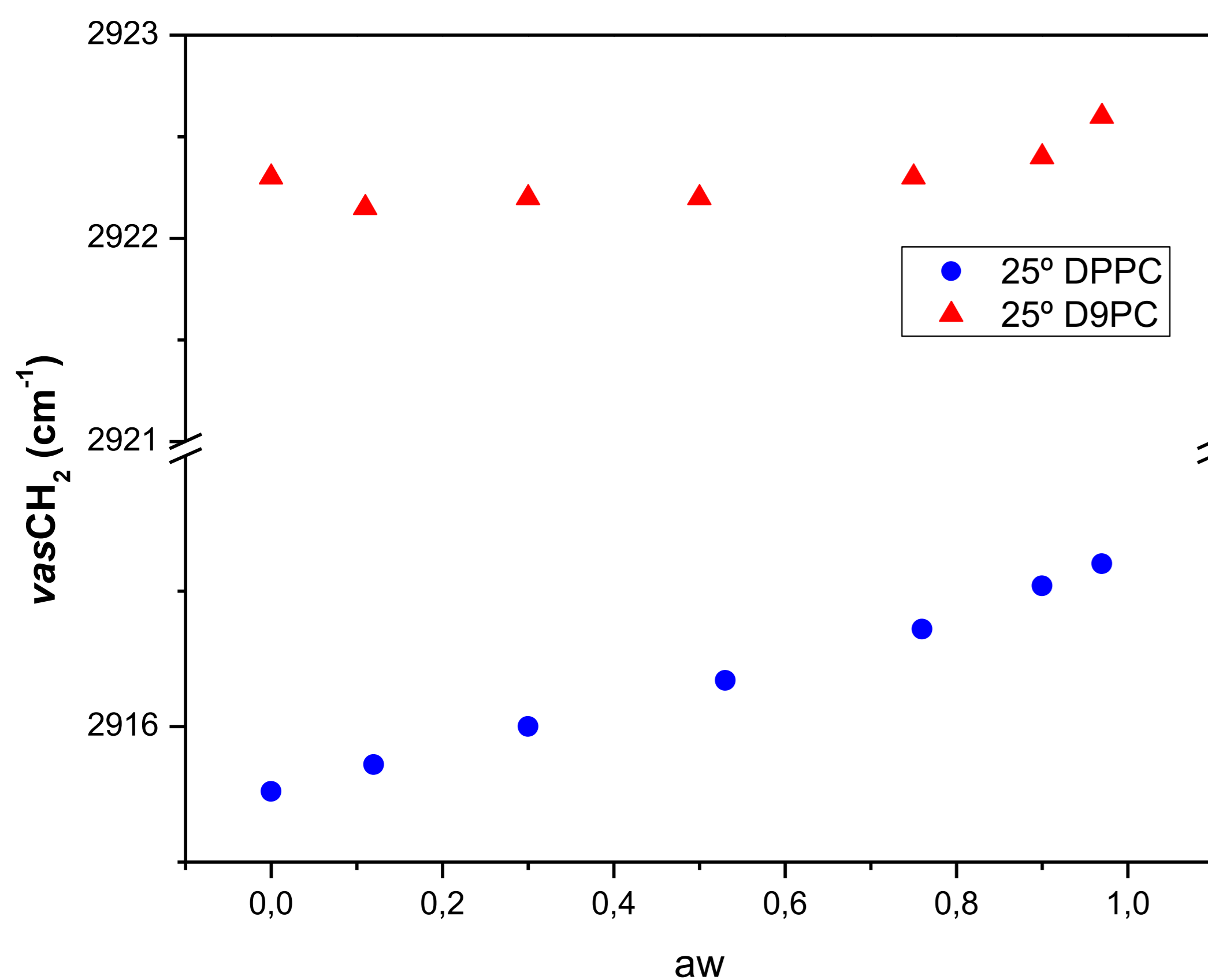


Figura 3.- Variación de la frecuencia asimétrica del grupo metileno ( $-CH_2$ ) vs el contenido de agua ( $aw$ )

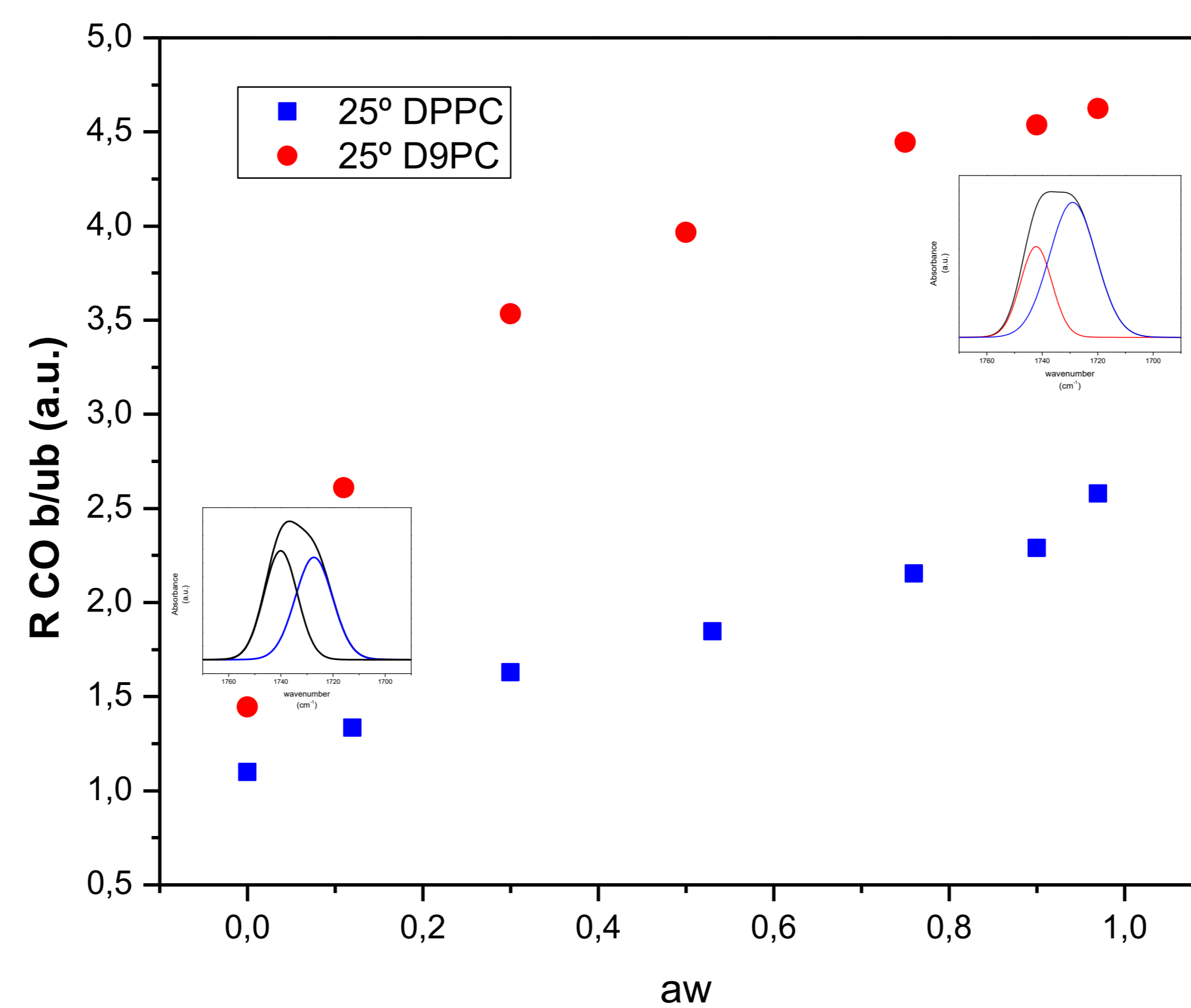


Figura 4.- Las bandas de estiramiento de los grupos  $CO$  asociadas a los ésteres de los grupos carbonilo de los fosfolípidos vs actividad de agua. Los insertos en esta figura muestran las poblaciones obtenidas mediante deconvolución, obteniéndose las poblaciones  $P_1$  (H-Bounded) y  $P_2$  (Un-bounded) del grupo carbonilo.

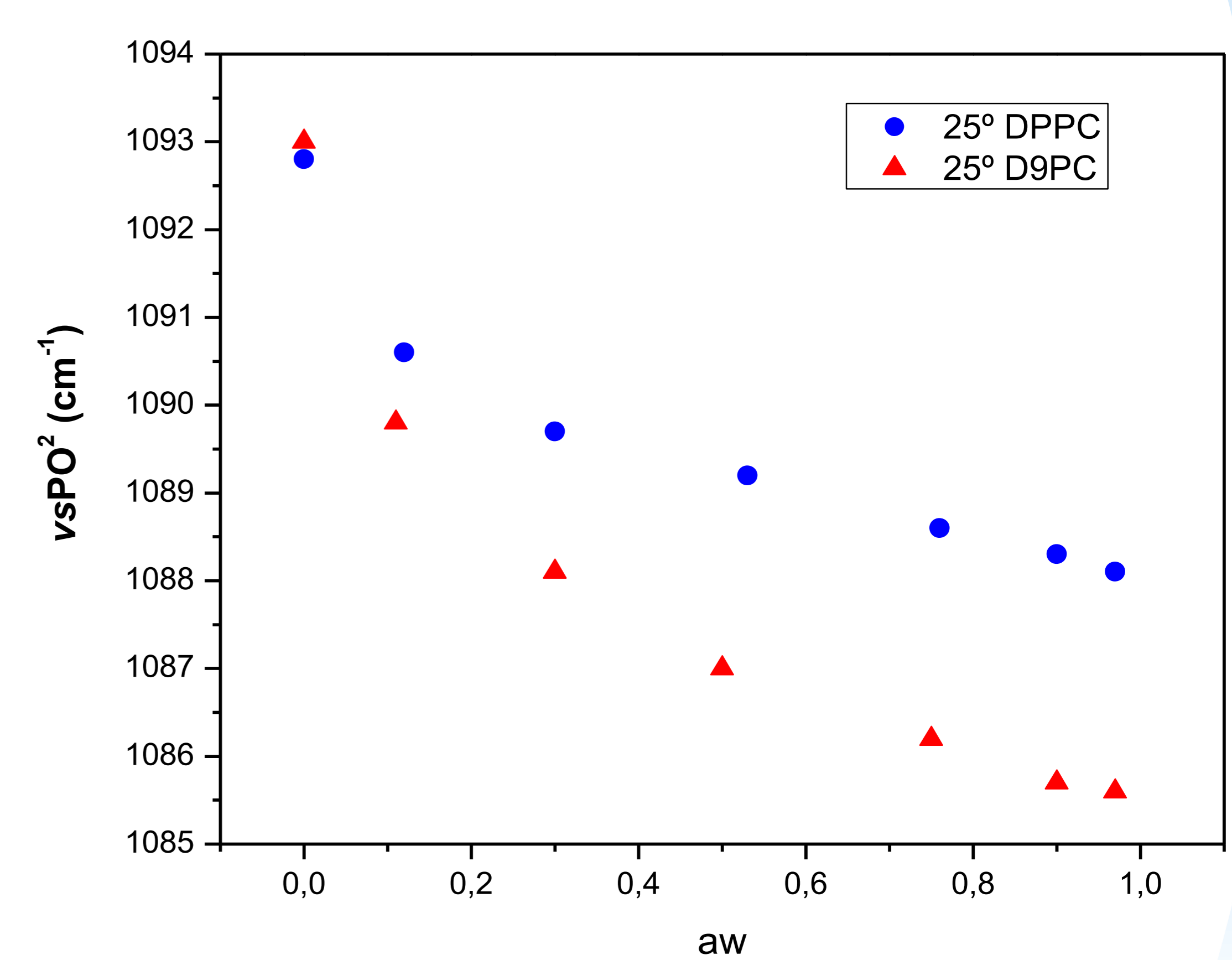


Figura 5.- Variación de la frecuencia para la banda del fosfato simétrica en función de la actividad de agua ( $vs PO_2^-$ ). Se observa que la frecuencia simétrica de grupo  $-PO_2^-$  disminuye con el aumento de  $aw$  por la formación de puentes hidrogeno con el agua

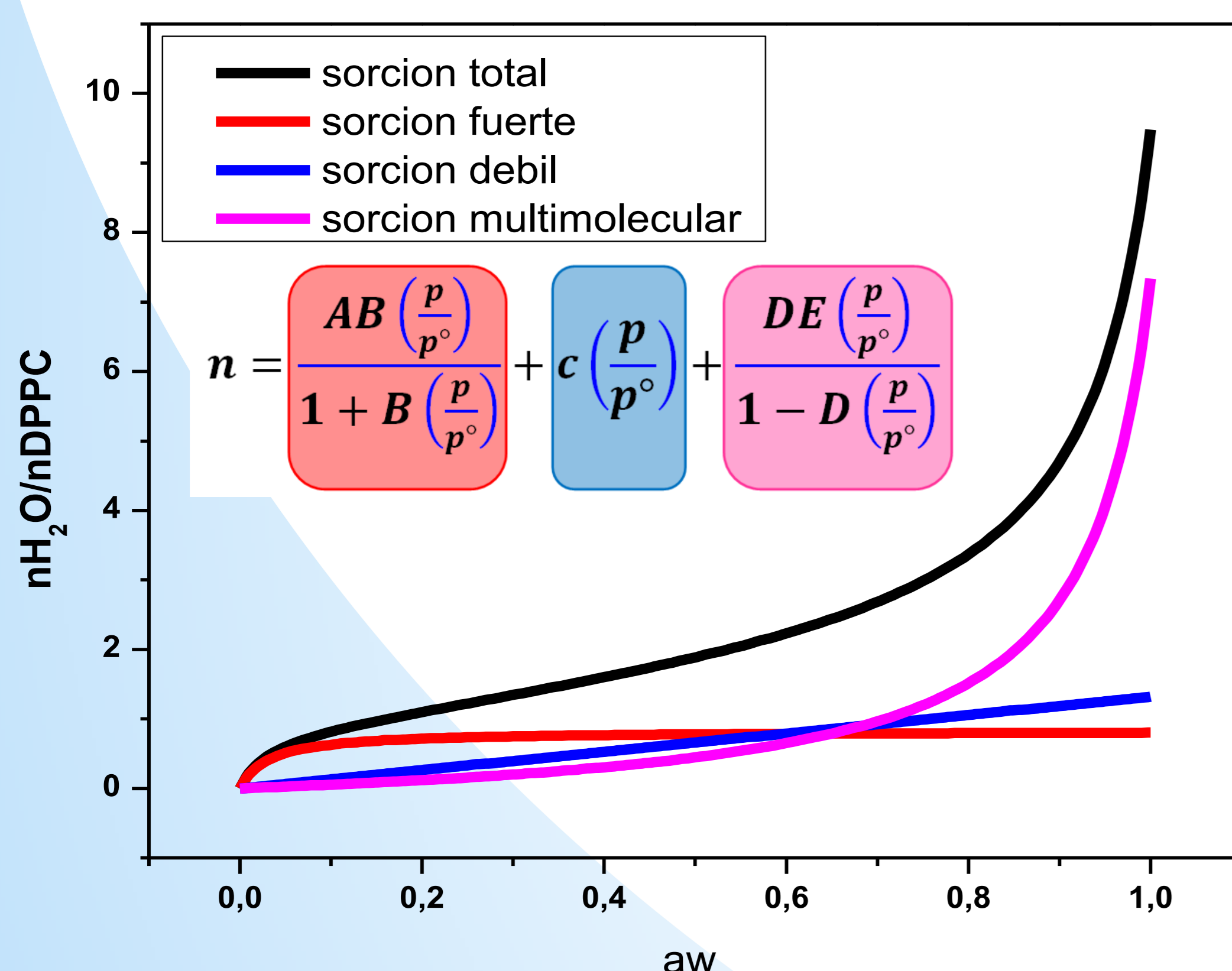


Figura 4.-  $nH_2O/nDPPC$  vs actividad de agua. La curva completa se ha calculado a partir de la ecuación de DW. Las curvas de color representan componentes de la isoterma. La curva roja se describe con el primer término y corresponde a una adsorción de Langmuir en sitios de sorción altamente reactivos. La curva azul corresponde a la aproximación lineal de sorción en sitios débilmente reactivos. La curva fucsia se describe por el tercer término y corresponde a la formación de múltiples capas sobre las monocapas principalmente adsorbidas.

	A	B	C	D	E
DPPC	15	0.96	1.3	0.91	0.08
D9PC	13	1.2	2.6	0.96	0.19

Tabla 1. De acuerdo a la ecuación generalizada del modelo propuesto por DW, la variable  $A$  representa el número de sitios de adsorción fuertes y  $B$  la afinidad del agua por esos sitios. En los ajustes obtenidos de las isoterms para los diferentes lípidos al modelo propuesto, se observan mayores afinidades sitios de adsorción fuertes para d9pc en relación a DPPC. El parámetro  $c$ , representa adsorciones débiles posiblemente relacionada con el agua entre cadenas.

**Conclusión:** Los parámetros de ajuste termodinámicos para el modelo empleado indican que la respuesta de la estructura de los distintos grupos funcionales y del agua es particularmente específica para cada lípido en diferentes estados de fase.