

Estudio de la fotoestabilidad de un complejo polisacárido: “GOMA ARÁBIGA”

R. Q. Patiño Aguilar¹, J. A. Villegas-Gasca²

¹Ingeniero Químico, Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, Col. Noria Alta S/N, C. P. 36050, Guanajuato. Gto.- rafael_quetzal@guanajuato.com; ²Facultad de Química Universidad de Guanajuato- vigaja@quijote.ugto.mx;

1. RESUMEN

En este trabajo de investigación se llevó a cabo un estudio de la fotoestabilidad química de la Goma Arábica (GA) así como una revisión de los modelos propuestos para su estructura química. Se hace un análisis de sus características estructurales, que se correlacionan con propiedades fisicoquímicas. Consecuentemente en este trabajo de tesis, se propone un modelo de referencia para la estructura química de la GA; el cual se utilizó para evaluar su comportamiento en el estudio de foto-estabilidad. Este modelo de referencia se establece una relación con los modelos propuestos en estudios previos sobre glicoproteínas, en los cuales se consideran elementos con estructuras similares a los de la GA, así como a estudios de caracterización realizados en el desarrollo de este trabajo.

El modelo de referencia, aquí utilizado, permitió ofrecer una hipótesis que explica los posibles aspectos estructurales involucrados en la actividad óptica y foto-estabilidad de la GA, reportados por Deeble *et al* [2]. Posteriormente, las pruebas de irradiación llevadas a cabo en este trabajo, mostraron que la hipótesis planteada puede contribuir a establecer una modificación sobre los modelos estructurales propuestos para la GA; esto basándose en los resultados que se obtuvieron las pruebas de irradiación, las cuales parecen ser consistentes con la estructura de referencia propuesta. Finalmente se establecieron correlaciones entre la estructura de referencia propuesta con las propiedades fisicoquímicas y ópticas de la GA. Como parte final de este trabajo de investigación, se analizan algunas potenciales aplicaciones, así como innovaciones industriales y comerciales, enfocadas principalmente a sistemas coloidales basados en la GA.

2. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas del siglo pasado la actividad económica global ha ido incrementándose en forma considerable, este crecimiento se debe a la fuerte relación entre la producción y el consumo; ya que a medida que la sociedad demanda mayor cantidad de servicios se debe de optar por nuevas alternativas que permitan preservar y generar nuevas fuentes de energía que impacten en la generación de nuevos materiales. Estos, como los **biomateriales**, presentan una alternativa para satisfacer las demandas de productos de mayor calidad, que brinden un equilibrio tanto en salud como en medio ambiente. El uso de estos esta basado en sus características renovables, biodegradables, y biocompatibles. Gracias a estos materiales existen nuevos implantes médicos, alimentos y medicinas con mayor calidad, estabilidad, textura, condiciones de almacenamiento y transporte manejables, así como también, que proporcionen patrones de nutrición; por supuesto, esto tiene fuerte impacto en varios campos de la ciencia. Por otra parte, en el campo de los biopolímeros se presentan gomas o complejos polisacáridos, que son ampliamente utilizados por las industrias farmacéuticas y de alimentos; esto debido a sus características de disolución total o parcial en medios acuosos, lo cual tiene efectos sobre su viscosidad, crecimiento molecular, estabilización de emulsiones, suspensión de partículas, control de cristalización, sistemas de encapsulación y/o para la formación de películas. Estas características proveen productos de mayor calidad en el mercado y contribuyen simultáneamente con el medio ambiente y la salud.

Durante el desarrollo de este estudio, se analizó la **goma arábica** (GA), que es resumado del árbol “Acacia Senegal” durante un proceso llamado Gumosis, que es característico en un tipo de árboles del noreste de África donde es recolectada para posteriormente ser comercializada.

Existen diferentes variedades de esta goma en el mercado, las cuales varían con respecto a sus características naturales dependiendo de su origen, tratamiento y proceso dados posteriores a su recolección y transporte o bien de la aplicación e investigación de la que es sujeta.

La GA, es clasificada también como un complejo polisacárido debido a su estructura macromolecular compleja, ya que presenta variación en la composición de sus monómeros y/o variación en la unión y ramificación de sus unidades monoméricas, así como también a su amplia distribución de peso molecular [3]. Particularmente la GA, se encuentra en la naturaleza como producto patológico secretado como respuesta a heridas o infecciones en el árbol Acacia Senegal, teniendo un alto interés comercial principalmente por sus propiedades coloidales.

3.- MARCO TEÓRICO

Los primeros reportes sobre su estructura fueron en base a la hidrólisis, revelando que su composición consiste en azúcares del tipo: *D*-galactosa 39%, *L*-arabinosa 28%, *L*-rhamnosa 14%, *D*-ácido glucorónico 17.5 %, ácido metilglucorónico 1.5%, y aproximadamente 2% de proteínas y ácido glucorónico [1]. Posteriormente, se reportó en estudios de caracterización de cromatografía líquida que existe una gran dificultad en el intento por separar sus ramificaciones de la cadena principal de este polisacárido, lo que generó varios modelos para su estructura química:

- Modelo Globular: Un modelo estructural altamente ramificado y compacto, caracterizado por contener bloques arabinogalactantes AGP y AG en su estructura, encontrándose que aproximadamente el 20% de la masa total de la GA consistía de un polímero heterogéneo (de AGP y otros residuos glúcidos) de alto peso molecular, y el 80% de la masa total consistía aproximadamente en un polímero AG homogéneo de bajo peso molecular explicando este modelo la alta polidispersidad encontrada en la GA y las propiedades de carga de la GA, pero no era consistente con las propiedades reológicas de la GA [1].
- Modelo Wattle Blossom: Este modelo es principalmente es apoyado por los altos grados de separaciones logrado por los sistemas acoplados de cromatografía líquida con dispersión de luz y técnicas novedosas de separación de macromoléculas por flujos cruzados. Estos resultados brindaron una aproximación a la forma de las moléculas AGP por el factor de forma, concordando con las formas esféricas que favorecen la hipótesis de que la GA posee una estructura del tipo Wattle Blossom [3]. En general, estos dos sistemas brindaron información a cerca de la forma de la población AGP, mientras que sugiere que la población AG es aproximadamente una estructura regular, es decir homogénea, debido a sus bajos valores de polidispersidad. Esta información brinda una base importante para proponer a la GA como consistente con el modelo “Wattle Blossom” de los AGPs.
- Modelos Twisted Hairy Rope: Este modelo originado por métodos de separación basados en clonación molecular e interacción entre proteínas, sugieren que considerando los contenidos proteínicos de la GA, que a pesar de parecer despreciables de la masa total (~2 %) en la GA, se ha demostrado por estos métodos de glicobiología, que estas proteínas son parte fundamental en las formas de ensamblaje en la estructura global de este polisacárido [4]. Debido a que se encontró evidencia que demostró la presencia de enlaces en el polisacárido formados por los residuos aminoácidos que anclan a residuos de azúcares, este estudio dio como resultado la propuesta de un nuevo modelo estadístico, el cuál ordena los residuos aminoácidos en secuencias periódicas formando bloques que poseen cadenas laterales de residuos glucósidos, que varían en proporción dependiendo del tipo de secuencia proteínica al que estén unidos; esta propuesta esta basada en la hipótesis del “Hyp contiguo”, que ha sido desarrollada basándose en estudios de clonación molecular de algunos genes vegetales totalmente identificados.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Específicamente, el objetivo del estudio fue generar evidencia de cómo la estabilidad intrínseca de la estructura química de la GA se correlaciona con algunas de sus propiedades fisicoquímicas a partir de la respuesta a la acción o perturbación ante irradiación-UV. Para el desarrollo de este estudio, se requiere generar evidencia de la presencia de cromóforos en la macromolécula, puesto que estos elementos están directamente relacionados con las propiedades fotosensibles, las cuales influyen en forma importante en algunas de sus propiedades fisicoquímicas, como son su estabilidad fotoquímica, propiedades ópticas y conformacionales.

Así bien, para validar la presencia del carácter cromofórico en la macromolécula, se llevó a cabo la caracterización espectroscópica de la GA y se utilizaron técnicas de dispersión de luz estática (SLS: Por sus siglas en inglés), viscosimetría, espectroscopias: de rayos X, ultravioleta (UV), infrarrojo (IR), dicroísmo circular (CD: Por sus siglas en inglés) así como Resonancia Magnética Nuclear (RMN: ^1H y ^{13}C). Confirmando estos estudios la presencia de elementos cromofóricos en la GA y en resumen la caracterización proporcionó información sobre los aspectos estructurales que influyen en propiedades relacionadas con el encapsulamiento, la viscosidad, la textura, la carga y las que denotan el comportamiento (conformación) del contenido proteínico en la GA. Por otra parte, las técnicas que se retomaron para desarrollar el estudio de fotoestabilidad son: Espectroscopía de UV, de IR y DC; puesto que estas proporcionaron información específica sobre las características estructurales, conformación proteínica y absorción energética de los elementos cromofóricos.

Posteriormente, dentro de este estudio se ofreció una explicación a las discrepancias en los estudios de cromatografía líquida reportadas para desarrollar los modelos estructurales propuestos para la GA, basándose esta explicación en la correlación de los antecedentes, la caracterización realizada por el presente estudio de tesis y a la información reciente sobre modelos estructurales de glicoproteínas (de algunos genes vegetales con elementos estructurales similares a la GA). Esto permitió proponer una explicación a los aspectos ópticos encontrados en los estudios de irradiación de disoluciones acuosas de GA realizados por Deeble *et al* [2]. Esto adquirió relevancia debido a que para fines del presente estudio, se estableció una hipótesis de un modelo potencial para la estructura química de la GA, que se utilizó como referencia para el presente estudio; por lo que el estudio de fotoestabilidad se utilizó para evaluar ésta propuesta. Este modelo establecido posee la característica de contener dos dominios uno globular y otro de tipo rodillo, pero se consideró una nueva zona en la estructura química, que es donde se realiza la transición de los dominios, esta idea se tomó de los modelos genéticos estructurales de glicobiología recientemente establecidos.

Así bien, los estudios de fotoestabilidad generados se pueden resumir en:

Cambios Estructurales y de Absorción UV de la GA: Estos resultados fueron obtenidos a través de las técnicas de IR y UV, que revelaron que después de los diferentes tiempos de exposición de luz-UV en la GA, los cambios estructurales son mínimos, sugiriendo que los aspectos estructurales involucrados en las propiedades de adhesión (durante los procesos de encapsulación o coacervación) de la GA posiblemente no se vean afectados por la irradiación-UV además de que es posible confirmar la absorción-UV por parte de algunos residuos aminoácidos; pero, por otra parte, la distribución de estos residuos (modelo de referencia para este estudio) resulta ser variable en la estructura química de la GA, ya que algunos de ellos, que son los causantes de la absorción-UV, se encuentran en el dominio globular y los otros en el de tipo rodillo. Sin embargo, esto permite considerar que probablemente la absorción-UV, en el contenido proteínico, produzca un cambio conformacional sobre la estructura química de la GA, de ahí que se consideraron otros estudios de

absorción, tales como CD y Raman, que proporcionaron información sobre la forma en la que se esta llevando a cabo las interacciones entre los residuos aminoácidos contenidos en la GA.

Comportamiento del Contenido Proteínico de la GA: Estos resultados fueron obtenidos a través de las técnicas de CD y Fluorescencia, estos revelaron la existencia de pequeños cambios conformacionales en el contenido proteínico de la GA, específicamente sobre las poblaciones de las hélices de PPII presentes en la estructura química de la GA. Posiblemente esta variación en las poblaciones de PPII es originada por una reacción fotoquímica, que fue planteada en base al modelo de referencia establecido para el presente estudio; es posible que se esto promueva, sobre estas ramificaciones, una compensación al desequilibrio de carga convirtiéndose en receptor de protones (H^+) en el medio acuoso y, por lo tanto, adquiriendo esta región de la molécula de la GA un comportamiento estable.

Estudio Raman y de carga: Estos resultados confirmaron la absorción por parte de algunas azúcares, además de que apoyó la hipótesis de que la reacción fotoquímica propuesta ocurre en la región del dominio de tipo **rodillo** de la GA, lo que promueve una variación en las poblaciones locales de la conformación de tipo hélice de PPII y esto, a su vez, trae como consecuencia una modificación en la conformación de sus ramificaciones. Por último, la medición de pH en la molécula polielectrolítica de la GA, confirmó que efectivamente se lleva a cabo una reacción fotoquímica, y el estudio referente al índice de refracción (n) mostró la presencia un ligero cambio con respecto a las propiedades ópticas de las disoluciones de la GA, esto se relaciona directamente con los estudios anteriores; así, la hipótesis planteada sobre la reacción fotoquímica, resulta ser consistente con el modelo de estructura híbrida de la GA, utilizado como referencia para evaluar el presente estudio de fotoestabilidad.

Conclusiones

1. El estudio de foto-estabilidad desarrollado prueba que después de los tiempos de exposición de irradiación-UV sobre las disoluciones acuosas de GA, el modelo de referencia establecido es consistente con lo esperado por las pruebas de foto-estabilidad, puesto que contribuye a explicar los cambios encontrados por dichos estudios.
2. El modelo permitió plantear una explicación sobre la presencia de cambios conformacionales en la estructura química de la GA, como consecuencia de la reacción fotoquímica; esto tiene una importancia relevante sobre todo en el dominio de tipo rodillo de la GA debido a que dicha reacción reordena a las cadenas laterales de esta región de forma tal, que modifica sus aspectos de carga eléctrica trayendo como consecuencia la modificación de sus propiedades ópticas y fluorescentes.
3. En el contenido glicoproteínico, su ancla GPI y/o dominio hidrofóbico es la causante de los desplazamientos característicos encontrados en la GA en los procesos biológicos, de encapsulación y coacervantes.

5. REFERENCIAS

1. A. Swenson Harold, Hilkka M. Kaustinen, , *J. Polymer Science*; 1968, 101, 3
2. D.J. Deeble, Randall R.C., Williams P.A., *J. Food Hydrocolloids*, 1990, 4, 4.
3. L. Picton, Bataille I., Muller G., *J. Elsevier*; 2000, 23, 5
4. Wu Qi, Cynthia Fong, Derek T. A. Lamport, *J. Plant Physiol*, 1991, 98.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ciencias Químicas, Al Instituto de Física “Sandoval Vallarta” de San Luís Potosí