

# Complejación de Contraiones Divalentes a Polielectrolitos Lineales: Tratamiento Teorico-Experimental

Rodolfo D. Porasso, Marc A.G.T. van den Hoop<sup>1</sup> y Julio C. Benegas

Instituto de Matemática Aplicada San Luis (IMASL) - Dpto. de Física - Fac. de Cs. Fco., Mat. y Naturales  
Universidad Nacional de San Luis - CONICET

Ejército de los Andes 950 - (5700) - San Luis - Argentina

<sup>1</sup> RIVM, Bilthoven, The Netherlands

e-mail: rporasso@unsl.edu.ar

En este trabajo se propone una extensión de la teoría de Condensación de Contraiones (CC) para considerar las interacciones ligantes, no polielectrolíticas, que modifican propiedades de polímeros lineales cargados en solución con contraiones de distintas valencias. Se determinan expresiones analíticas para las fracciones de contraiones de las distintas especies que resultan ligados químicamente, condensados y libres en solución. Se obtiene además una expresión para el logaritmo de la constante de equilibrio,  $pK_a$ , del proceso de asociación considerado. Se encuentra que esta extensión describe adecuadamente datos experimentales de titulación potenciométrica del ácido poliacrílico conteniendo contraiones mono y divalentes.

In the present work the chemical bonding of counterions to linear polyelectrolytes is analyzed within the framework of the Counterion Condensed theory (CC). An extension of this theory is presented to take into account the non-polyelectrolytic bonding interaction between counterions of one of the species and the polyelectrolyte. The results properly describe experimental data of potentiometric titration of polyacrylic acid in solution with monovalent and divalent counterions.

## I. INTRODUCCIÓN

La asociación de contraiones de distinta valencia a polielectrolitos lineales en solución ha sido demostrada en diversos estudios experimentales<sup>(1-3)</sup>. Esta asociación modifica generalmente propiedades de la solución como la solubilidad o el grado de asociación entre cadenas poliméricas las cuales, a su vez modifican o regulan las aplicaciones de tipo industrial. En el presente trabajo estas interacciones ligantes, no polielectrolíticas, son analizadas en el marco de la teoría de Condensación de Contraiones<sup>(4-8)</sup> (CC). El objetivo es calcular las poblaciones de contraiones que se encuentran en distintos estados de asociación con la macromolécula. En este modelo, y de acuerdo a lo sugerido por resultados experimentales, clasificamos a estas interacciones en ligantes y no ligantes. En esta última los contraiones no pasan a formar parte de la estructura del macroion, mientras que en la primera si lo hacen al formar complejos con sitios de ligadura sobre el polímero, modificando así la densidad de carga del macroion.

Con el fin de contrastar el comportamiento del modelo con datos experimentales de titulación potenciométrica del ácido poliacrílico (PAA) en presencia de diferentes tipos de contraiones metálicos se determina una expresión analítica para el cambio en el logaritmo de la constante de equilibrio, o sea  $\Delta pK_a$ . Los resultados indican que el modelo aquí desarrollado describe adecuadamente estos datos experimentales.

## II. TEORÍA

El presente modelo es una extensión de la teoría de Condensación de Contraiones, presentada en detalle

en trabajos anteriores<sup>(7,8)</sup>. En este esquema de trabajo se reemplaza a la cadena polimérica real por un arreglo unidimensional en donde las cargas están a una distancia uniforme  $b_{str}$ . Esta distancia determina la densidad de carga del polímero:  $\xi_{str} = \frac{e^2}{\epsilon k T b_{str}}$ , donde

$e$  es la carga elemental,  $\epsilon$  la constante dieléctrica del solvente,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta.

Aunque el modelo es completamente general, por simplicidad aquí tomaremos el caso más usual en que la solución polielectrolítica contiene una mezcla de contraiones monovalentes y divalentes.

La teoría de CC predice que cuando el valor de  $\xi_{str}$  supera un cierto valor crítico ( $\xi_{crit}$ ), una fracción  $r$  de contraiones (por grupo polimérico ionizado) se *condensa*<sup>(4-8)</sup> dentro de un volumen,  $V_p$ , alrededor del polielectrolito. En el presente ejemplo al tener dos especies de contraiones condensados, una fracción<sup>(7)</sup>  $r_1=r$   $x_1$  de ellos estará constituida por contraiones monovalentes, mientras que la fracción  $r_2=r$   $x_2=r(1-x_1)$  estará constituida por contraiones divalentes. Estos contraiones condensados tienen su movilidad restringida al volumen  $V_p$ , mientras que los contraiones fuera de  $V_p$  se mueven en el volumen restante,  $(V-V_p)$  y se los considera *libres* en solución. Esta diferencia de volúmenes accesibles da lugar a diferentes términos de entropía de mezcla. El presente modelo considera una tercera clase de contraiones, aquellos que forman un *complejo* con un sitio de ligadura sobre el polímero. Este proceso responde a la ley de acción de masa y no es de naturaleza polielectrolítica.

Para la determinación de los parámetros del sistema, la energía libre exceso de la solución debe ser minimizada respecto de las fracciones condensadas de contraiones.

Suponiendo que una fracción  $\sigma$  de contraiones divalentes es ligada por grupo ionizado del polielectrolito, la distancia efectiva entre cargas y la densidad de carga se pueden escribir como:

$$b_{\sigma} = \frac{b_{str}}{(1-2\sigma)} \quad (1)$$

$$\xi_{\sigma} = \xi_{str}(1-2\sigma) \quad (2)$$

En contribuciones anteriores se ha desarrollado en detalle la expresión analítica de todas las contribuciones correspondientes a la energía libre iónica<sup>(7,8)</sup>. En el presente trabajo la energía libre total reducida  $g^{tot}$  (en unidades de  $n_m RT$ , donde  $n_m$  es el número total de unidades ionizables y  $R$  la constante de los Gases) está constituida por la contribución iónica discutida en detalle en las ref. 7 y 8 y por un término de ligadura química (de carácter no polielectrolítico),  $g^{bin}$ , debido a la formación del complejo, dado por:

$$g^{bin} = \sigma g_b \quad (3)$$

entonces:

$$g^{tot} = g^{ion} + g^{bin} \quad (4)$$

Minimizando la energía libre total del sistema respecto de  $r$  y  $x_1$  se obtienen expresiones analíticas para ambos parámetros del sistema. En el caso de dilución infinita<sup>(3)</sup> obtenemos:

$$r = \frac{1}{(2-x_1)} \left[ 1 - \frac{1}{\xi_{str}(2-x_1)(1-2\sigma)} \right] \quad (5)$$

Para la determinación de la fracción ligada por grupo polimérico cargado,  $\sigma$ , suponemos que la ligadura de contraiones disminuye gradualmente la carga del polímero en un proceso análogo al aumento de la carga polielectrolítica que se obtiene mediante el bien conocido mecanismo de disociación de un poliacido débil en solución. Esto sugiere que las funcionalidades de  $\sigma$  y del grado de disociación  $\alpha$  son similares.

Esquemáticamente podemos representar el proceso de disociación como:



donde  $H^+$  representa los átomos de H ionizado, mientras que  $A^-$  representa a los grupos ionizables del polímero (ionizados o neutros). En esta reacción la constante aparente de equilibrio de disociación está dada por:

$$K_a = \frac{(H^+)(A^-)}{(HA)} \quad (6)$$

donde la notación (X) indica la actividad de la especie respectiva. Tomando logaritmo se obtiene la conocida forma de la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$pK_a(\alpha) = -\log K_a = pH - \log \left( \frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \quad (7)$$

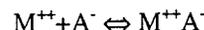
En términos de la energía libre iónica se puede escribir<sup>(9,10)</sup>:

$$pK_a(\alpha) = pK_0 + \frac{g_{dis,ion}(\alpha)}{2.303} \quad (8)$$

donde  $pK_0$  está asociado a la energía libre para remover un protón de un grupo aislado y:

$$\Delta pK_a(\alpha) = \frac{g_{dis,ion}(\alpha)}{2.303} = \frac{1}{2.303} \frac{\partial g^{ion}}{\partial \alpha} \quad (9)$$

El proceso de ligadura química de contraiones a los grupos ionizados del polielectrolito puede ser similarmente representado por la reacción:



La ecuación análoga a (7) para este proceso es:

$$g^{tot,as} = -\ln \left[ \frac{(M^{++}A^-)}{(A^-)(M^{++})} \right]$$

donde entre paréntesis se indican las actividades de los grupos no ionizados del polímero ( $A^-$ ), de contraiones divalentes libres ( $M^{++}$ ) y grupos poliméricos que ya han formado el complejo ( $M^{++}A^-$ ). Reemplazando el valor de las respectivas actividades tenemos:

$$g^{tot,as} = \ln \left[ \frac{C_p \gamma^{M^{2+}} (R_2 - \alpha\sigma) \gamma^{A^-} (\sigma_{max} - \sigma)}{\sigma \gamma^{(A^-M^{2+})}} \right] \quad (10)$$

con  $R_2 = \frac{C_2}{C_p}$ , donde  $C_2$  y  $C_p$  son las concentraciones

de la sal simple 1:2 y de la sal polimérica, respectivamente y  $\sigma_{max}$  es la estequiometría del proceso de ligadura, o sea la máxima cantidad de contraiones que puede ligarse por sitio de captación. De la misma manera que en la ecuación (9) se puede escribir:

$$g^{tot,ion} = \frac{\partial g^{ion}}{\partial \sigma}$$

entonces,

$$g^{tot,as} = g^{tot,ion} + g_b \quad (11)$$

Escribiendo  $g^{ion}$  en forma análoga a la descrita en ref. 8 y usando la ecuación (10) en la igualdad (11), se determina el valor de  $\sigma$  en función de los parámetros físico-químicos del sistema.

### III. SECCIÓN EXPERIMENTAL

#### MATERIALES

El ácido poliacrílico (PAA) fue obtenido del laboratorio Acros y utilizado sin tratamiento previo. Una solución de stock de aproximadamente 0.1 mol.l<sup>-1</sup> fue conservada en refrigerador a 7°. La concentración de la misma era determinada mediante titulación potenciométrica. Las sales divalentes se obtuvieron del laboratorio Merck: nitrato de calcio y de magnesio de

calidad Suprapur, y nitrato de cobre y de zinc de calidad Proanalysis. Como titulante se usó una solución de hidróxido de potasio a concentración  $0.100 \text{ mol.l}^{-1}$ .

#### MÉTODO

Las medidas de la titulación potenciométrica fueron realizadas con un pH-metro digital Radiometer (modelo PHM 95) en combinación con un electrodo de vidrio, periódicamente calibrado usando dos buffers (pH 4 y 7) y controlado con una solución estándar de pH igual a 6.88.

Las titulaciones se llevaron a cabo con hidróxido de potasio. Cada solución contenía ácido poliacrílico con una concentración fija de  $2.50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  en presencia de diferentes tipos de iones divalentes. Las lecturas de pH se consideraron confiables si podían reproducirse dentro de  $\pm 0.01$  unidades de pH. Las medidas se realizaron en un baño termostatzado a  $25^\circ\text{C}$ , en atmósfera nitrogenada.

El grado de ionización del PAA fue determinado mediante la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{[\text{KOH}]_{\text{Agregado}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{[\text{Polimero}]} \quad (12)$$

### III. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Las principales características del modelo pueden apreciarse a través de la dependencia de las fracciones ligadas, condensadas y libres de contraiones de las distintas valencias con las variables físico-químicas de la solución.

En la Figura 1 se muestra la dependencia de la fracción de contraiones divalentes ligados químicamente,  $\sigma$ , y de la consecuente densidad de carga  $\xi_\sigma = \xi_{\text{str}}(1-2\sigma)$  con la densidad de carga estructural del polielectrolito,  $\xi_{\text{str}}$ , para una solución acuosa a  $25^\circ\text{C}$  conteniendo sales simples y poliméricas a concentraciones  $C_1 = 0$ ,  $C_2 = 0.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  y  $C_p = 1.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . El cálculo se ha realizado para dos valores de la energía de ligadura  $g_b$ . Se aprecia que al aumentar el valor de  $g_b$  aumenta la cantidad de contraiones divalentes ligados por grupo ionizado y, como consecuencia de este hecho, el valor de  $\xi_\sigma$  (la densidad de carga efectiva) disminuye su valor debido a la compensación de cargas.

En la Figura 2 se ha graficado la correspondiente dependencia para los valores calculados de  $x$  y  $r$  para el mismo sistema polielectrolítico. En primer lugar notamos que el punto inicial de valores no nulos de  $r$  (y de  $x$ ) determina la densidad de carga crítica  $\xi_{\text{crit}}$ , donde comienza la condensación de contraiones. Vemos que al aumentar el valor de la energía de ligadura,  $g_b$ , se produce un corrimiento de este valor crítico hacia valores mayores de la densidad de carga estructural,  $\xi_{\text{crit}}$ . También se aprecia que la fracción de contraiones monovalentes condensados,  $x$ , es mayor para energías de ligaduras mayores. Esto se debe a que al ser ligados

químicamente los contraiones divalentes, aquellos de la especie monovalente deben condensarse en mayor cantidad para minimizar la energía libre total. Por otro lado la menor concentración de contraiones divalentes libres en solución provoca un corrimiento del valor umbral (crítico),  $\xi_{\text{crit}}$ , hacia valores mayores, acercándose a  $\xi_{\text{crit}}=1$ , que es el valor correspondiente a una solución conteniendo sólo contraiones monovalentes<sup>(7)</sup>.

A los efectos de confrontar la teoría con datos experimentales, se ha calculado la variación del logaritmo de la constante de equilibrio,  $\text{pK}_a$ , con los valores obtenidos en la titulación potenciométrica. Los resultados se muestran en las Figuras 3 y 4 para soluciones conteniendo contraiones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ . En todos los casos se utilizó una concentración fija de  $[\text{PAA}] = 2.50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  y de  $[\text{M}^{++}] = 0.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . Para los sistemas  $\text{Ca}^{2+}/\text{PAA}$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{PAA}$  y  $\text{Zn}^{2+}/\text{PAA}$ , el valor de  $\text{pK}_a$  se mantiene prácticamente constante para valores bajos de  $\alpha$  ( $\alpha < 0.2$ ). Esta constancia de la energía libre del sistema (y del  $\text{pK}_a$ ) se debe a la compensación (aniquilación) de la carga polielectrolítica por la ligadura de contraiones divalentes. Las diferencias observadas en la parte inicial de la titulación, se deben a otras interacciones (no incluidas en el modelo) entre el polielectrolito y el contraion metálico. Esto es muy notorio en el caso del sistema  $\text{Cu}^{2+}/\text{PAA}$  donde el  $\text{pK}_a$  disminuye significativamente a bajos valores de  $\alpha$ , es decir que el valor de  $\text{pK}_0$  parece ser afectado, probablemente por la liberación de protones debida a la muy fuerte unión química del  $\text{Cu}^{2+}$  a los grupos carboxílicos del PAA. Sin embargo, cuando los iones metálicos en solución han sido agotados ( $\alpha > 0.2$ ), la teoría reproduce adecuadamente los datos experimentales.

A los efectos de mostrar la diferencia entre este modelo y aquel en que la ligadura química no es considerada. La curva superior de la Figura 4 ha sido calculada sin tener en cuenta la ligadura química de contraiones. Aún cuando ha sido incluido el efecto de la flexibilidad<sup>(11,12)</sup> polimérica, la curva calculada no coincide ni cualitativa (la forma) ni cuantitativamente con los datos experimentales.

En conclusión podemos decir que el modelo presentado describe adecuadamente el grado y tipo de asociación de las distintas especies de contraiones de la solución y bajo diferentes condiciones físico-químicas del sistema. Por ello entendemos que debería de ser de utilidad no solo al analizar resultados experimentales de soluciones polielectrolíticas con contraiones de distinta valencia, sino al planificar experimentos donde los distintos tipos de asociación (ligadura química o condensación) del contraión al polímero deben ser determinados.

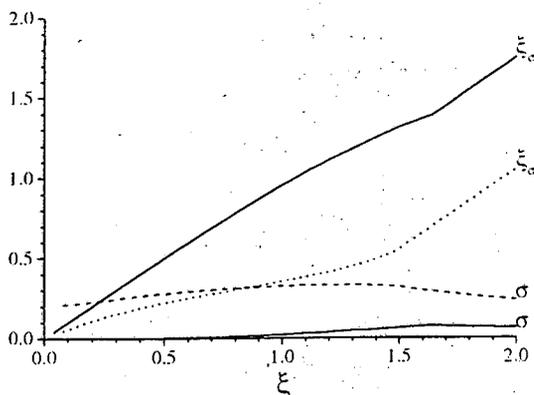


Figura 1: Valores calculados de  $\xi_{\sigma} = \xi_{sit}(1-2\sigma)$  y  $\sigma$ , en agua a 25°C.  $C_1=0$ ,  $C_2=0.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $C_p=1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $g_b = 0$  (—) y  $-8$  (- - - -)

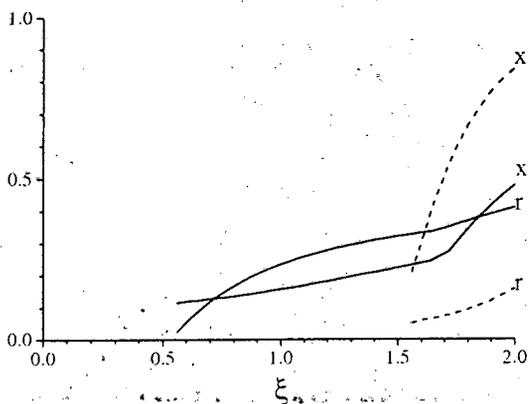


Figura 2: Valores calculados de las fracciones condensadas,  $x$  y  $r$ , en agua a 25°C.  $C_1=0$ ,  $C_2=0.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $C_p = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $g_b = 0$  (—) y  $-8$  (- - - -)

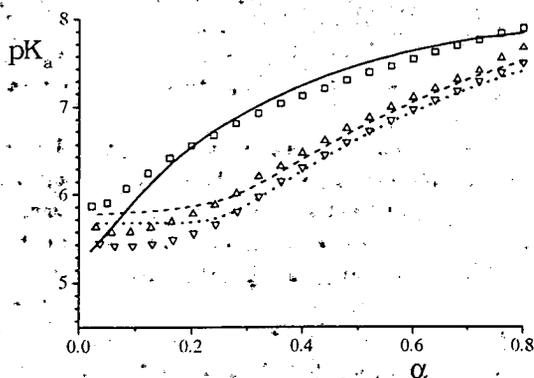


Figura 3: Titulación potenciométrica de PAA en agua a 25°C.  $C_1=0$ ,  $C_2=0.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $C_p=2.50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . Datos experimentales:  $\square$  sin sal agregada,  $\Delta$  calcio;  $\nabla$  zinc. Resultados teóricos:  $pK_0=5.25$  (—),  $pK_0=5.78$   $g_b=-9.5$  (- - -);  $pK_0=5.67$   $g_b=-12.0$  (- · - · -)

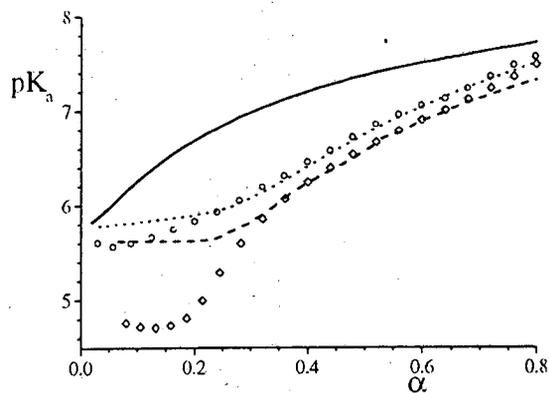


Figura 4: Titulación potenciométrica de PAA en agua a 25°C.  $C_1=0$ ,  $C_2=0.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $C_p=2.50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . Datos experimentales:  $\circ$  magnesio,  $\diamond$  cobre. Cálculos teóricos: sin ligadura química (—), con ligadura química:  $pK_0=5.78$   $g_b=-9.0$  (- · - · -),  $pK_0 = 5.62$   $g_b = -15.0$  (- - - -)

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con el auspicio de la UNSL, CONICET y RIVM

### REFERENCIAS

- 1- M. Mandel, J.C. Layte, *J. of Pol. Sci: Part: A*, 2 (1964) 2883
- 2- Y. Morishima, Y. Higuchi, M. Kamachi, *J. of Pol. Sci: Part: A*, 31 (1993) 373
- 3- Cleven R., Ph.D.-Thesis, Agricultural University, Wageningen, Holland (1984)
- 4- Manning G., *J. of Chemical Phys.*, 51 (1969) 923
- 5- Manning G., *Am. Chem. Society*, 12 (1979) 443
- 6- Oosawa F., "Polyelectrolytes", Marcel Dekker, Inc., New York, Dekker, New York (1971).
- 7- S. Paoletti, J. Benegas, A. Cesàro, G. Manzini, F. Fogolari, V. Crencenzi, *Biophysical Chemistry*, 41 (1991) 73-80
- 8- R. Porasso, S. Pantano, J. Benegas, *Anales A.F.A.*, 7, (1997) 226-228
- 9- M. Nagasawa, *Pure & Applied Chem.*, 26 (1971) 519
- 10- A. Cesàro, F. Delben, A. Flaibiani, S. Paoletti, *Carbohydr.*, 39 (1991) 9
- 11- A. Cesàro, S. Paoletti, R. Urbani, J. Benegas, *Int. J. of Biol. Macromol.*, 11 (1989) 65
- 12- A. Cesàro, S. Paoletti, S. Guidugli, J. Benegas, *Biophys. Chem.*, 39 (1991) 9