

CAPTACION SECUENCIAL DE ANIONES EN POLIELECTROLITOS LINEALES

S.Paoletti^(*), A. Cesàro^(*) y J. Benegas

Depto. de Física-IMASL, Fac. de Cs. Fís.-Mat. y Naturales, Univ. Nac. de San Luis.
Ejército de los Andes 950- (5700)- San Luis- Argentina
e-mail: jbenegas@unsl.edu.ar

La captación por parte de polielectrolitos lineales de similiones provenientes de las sales simples agregadas a la solución polielectrolítica, tiene importantes consecuencias en sistemas biológicos de interés científico y aplicado. Esta captación de coiones cambia la densidad de carga del polielectrolito en solución, afectando por ello sus propiedades fisico-químicas y reológicas.

En este trabajo se propone un modelo para la captación de coiones en el marco de la teoría de condensación de contraiones(CC) de polielectrolitos lineales⁽¹⁻³⁾. El ^(*) modelo supone que los aniones se ligan a la cadena polimérica de un modo secuencial. De esta manera quedan delimitadas dos zonas: una donde todos los posibles sitios de captación están llenos y otra donde estos sitios están vacíos. En este marco se determinan todos los términos significativos de la energía libre, la cual es minimizada para obtener los parámetros del modelo de una manera consistente. La variación de la fracción de polielectrolito complejado y su dependencia con las variables fisico-químicas y con la afinidad del polielectrolito por el anión ligante es mostrada para algunos polielectrolitos típicos, así como la variación de la energía libre iónica y su implicancia en transiciones conformacionales de polímeros en solución.

The binding of similions by linear polyelectrolytes in solution has important consequences in biological systems of academic and applied interest. This binding changes the charge density of the polyelectrolyte, modifying its physico-chemical and reological properties.

In this paper a model, worked in the framework of the counterion condensation (CC) theory of linear polyelectrolytes⁽¹⁻³⁾, is presented for this binding process. The model assumes that similions coming from added simple salts can bind to the polymeric chain in a sequential order. In this way two zones are delimited over the polyelectrolyte: one with all the possible binding sites filled and the other with these binding sites empty.. Working along the guidelines of CC theory all free energy terms are presented. A minimization procedure and an analogy with the well-known proton dissociation process of weak polyelectrolytes are applied to determine the parameters of the model in a consistent way. The dependence of the fraction of polyelectrolyte complexed with the binded similions on the physico-chemical solution variables and the affinity of binding is shown and its importance in polymeric conformational transitions discussed.

INTRODUCCIÓN:

La captación de pequeños iones con carga de igual signo (similiones) por parte de polielectrolitos lineales en

solución es un problema de interés básico y aplicado.

Un ejemplo típico es el polisacárido κ -carragenano, el cual en solución acuosa

^(*) Dip. di Biofisica, Biochimica e Chim. delle Macromolecole, Univ.di Trieste, Italia.

conteniendo ciertos aniones (típicamente Γ), liga estos pequeños aniones a pesar de que la carga de los mismos es de igual signo que las fijas sobre el polielectrolito. El consecuente aumento de la densidad de carga modifica las características del polielectrolito, induciendo cambios conformacionales que resultan en la formación de gels, con importantes consecuencias tecnológicas e industriales, particularmente en la industria de la alimentación. En la sección II se presenta el modelo, el cual es elaborado en el marco de la teoría de CC, pero asumiendo que la hipótesis de homogeneidad de carga se cumple separadamente para las dos secciones en que resulta dividido el polímero. En la sección III se muestra la dependencia de la fracción complejada, de la fracción de contraiones condensados y de la energía libre iónica con las variables termodinámicas de la solución. En esta misma sección se presentan algunas conclusiones del modelo y sus implicancias.

II- MODELO

Siguiendo la metodología y la nomenclatura de trabajos previos⁽⁴⁻⁶⁾, todos los términos significativos de energía libre son desarrollados suponiendo que la captación de aniones se produce de manera secuencial. Se determinan así dos regiones sobre el polielectrolito: una fracción x del total tendrá todos los sitios de unión ocupados por aniones captados. En esta región entonces la carga por grupo polimérico se incrementa en un factor $(1+\sigma)$, donde σ es la cantidad de aniones que pueden ser captados por grupo polimérico. El parámetro densidad de carga de la teoría de CC es consecuentemente incrementado del valor estructural ξ_{st} , a

$$\xi_{\sigma} = \xi_{st} (1+\sigma) \quad [1]$$

donde $\xi_{st} = e / (\epsilon kTb)$, con e la carga elemental, ϵ la constante dieléctrica del solvente, T la temperatura absoluta, k la constante de Boltzmann y b la proyección sobre el eje del polímero de la separación entre dos cargas fijas consecutivas. La fracción $(1-x)$ restante mantiene la densidad de carga ξ_{st} original.

IIa- Contribuciones a la energía libre

Los diferentes términos de la energía libre iónica⁽²⁾ son:

$$G^{ion} = G^{el} + G^{mez} \quad [2]$$

que corresponden a las contribuciones electrostática y de mezcla. De la teoría de CC se obtiene la energía libre electrostática reducida (en unidades de $n RT$). Se ha supuesto además que $\xi_{st} < 1$ (caso del K-carragenano).

$$g^{el} = G^{el} / (n RT) = -x \xi_{st} (1+\sigma)^2 (1-r_{\sigma})^2 \ln(1 - e^{-\kappa \cdot b / (1+\sigma)}) - (1-x) \xi_{st} \ln(1 - e^{-\kappa \cdot b}) \quad [3]$$

donde n es el número moles de unidades poliméricas, r_{σ} la cantidad de contraiones condensados por unidad de carga neta sobre el polímero y κ la constante de Debye-Hückel.

Los términos de la energía libre reducida de mezcla son:

$$g^{mez} = g^{co,c} + g^{co,l} + g^{coion} + g^{sol} \quad [4]$$

correspondientes a las contribuciones de los contraiones condensados y libres, los coiones no ligantes y el solvente, respectivamente, y están dados por:

$$g^{co,c} = r_{\sigma} x (1+\sigma) \ln \left\{ \frac{(r_{\sigma}(1+\sigma))}{[(1+R_t) V_p C_p]} \right\} \quad [5]$$

$$g^{co,l} = (1+R_t - r_{\sigma} x(1+\sigma)) \ln \left\{ \frac{(1+R_t - r_{\sigma} x(1+\sigma))}{[(1+R_t)(1-x V_p C_p)]} \right\} \quad [6]$$

$$g^{coion} = R_s \ln \left[\frac{1}{(1-x V_p C_p)} \right] \quad [7]$$

$$g^{\text{sol}} = r_{\sigma} x(1+\sigma) \quad [8]$$

donde: $R_i = R_A + R_{\sigma}$, $R_A = C_A / C_p$, $R_{\sigma} = C_{\sigma} / C_p$. V_p es el volumen de condensación de la teoría de CC, definido como la región alrededor del polielectrolito donde son confinados los contraiones condensados.

Por completitud se ha supuesto la existencia de una sal simple agregada, C_s , la cual contiene aniones que no son ligados por el polielectrolito, y cuya función es solamente modular la fuerza iónica de la solución.

IIb-Determinación de la fracción r_{σ} condensada y del volumen de condensación V_p

Estos dos parámetros se obtienen requiriendo que la energía libre reducida total sea mínima con respecto a la fracción r condensada, o sea

$$dg^{\text{ion}} / dr_{\sigma} = 0 \quad [9]$$

e imponiendo además que esta condición sea válida en el límite de dilución infinita (C_p tiende a 0). Se obtiene así que la fracción r_{σ} de contraiones condensados por carga neta sobre el polímero en la región x está dada por:

$$r_{\sigma} = 1 - 1 / [\xi_{st} (1 + \sigma)] \quad [10]$$

con esta condición en ec. [9] se obtiene una expresión analítica para V_p .

IIc-Determinación de la fracción ligada σ .

Consideremos la reacción



con una energía libre de ligadura

$$g^b = x \sigma g_0 \quad [12]$$

donde g_0 es la energía libre reducida intrínseca de captación, que incluye el cambio en la energía libre de naturaleza entrópica de los coiones libres y ligados de la especie A.

La captación de aniones aumenta la carga del polielectrolito de manera similar a la disociación de un poliacido débil. En esta analogía la fracción σ juega el rol del grado de ionización α . La ecuación equivalente a la del pK_a (el pK aparente) es:

$$g_{\text{as,tot}} = - \ln (a^C / a^P a^A) \\ = \ln[(R_A - x \sigma) C_p \gamma^A] - \ln[x/(1-x)] \quad [13]$$

donde las a son las actividades de los aniones captados (complejados)⁽¹⁰⁾, de los grupos poliméricos originales y de los iones libres, respectivamente. γ es el coeficiente de actividad correspondiente.

Similarmente a la disociación de un poliacido débil, podemos escribir la siguiente relación:

$$g_{\text{as,tot}} = g_0 + g_{\text{as,ion}} \quad [14]$$

donde

$$g_{\text{as,ion}} = dg^{\text{ion}} / d(x\sigma)$$

Finalmente igualando las ecuaciones [13] y [14] se obtiene la fracción x del polielectrolito que tiene asociada (ligada) la cantidad σ de anión por grupo polimérico.

III- RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Tomando el caso característico del K-carragenano en su conformación ordenada ($\xi_{st} = 0.82$ para una solución acuosa a 25 °C), se muestra in Fig.1 la dependencia de la fracción x complejada con la concentración C_A de la sal conteniendo los coiones ligantes,

tomando como parámetro la energía intrínseca de captación.

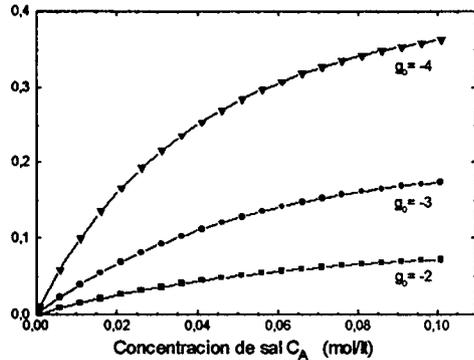


Fig.1: Fracción x del polielectrolito con σ aniones ligados por carga fija, en función de la concentración C_A de la sal conteniendo el anión ligante. $C_p = 0.001 M$, $T = 25^\circ C$, $C_s = 0$. La energía de activación (en unidades de RT) es indicada en la figura.

Una consecuencia directa de este proceso es que en la región x del polielectrolito cada unidad polimérica capta una cantidad σ de anión ligante, aumentando por tanto su densidad de carga del valor ξ_{st} original a $\xi = \xi_{st} (1 + \sigma)$. Consecuentemente aparece (si $\xi > 1$) una fracción r_σ de contraiones condensados (por unidad de carga neta en esta región x) dada por:

$$r_\sigma = 1 - 1 / [\xi_{st} (1 + \sigma)]$$

En la fig.2 se grafica la dependencia de la r_σ con la concentración de aniones ligantes, para los mismos casos representados en la Fig. 1.

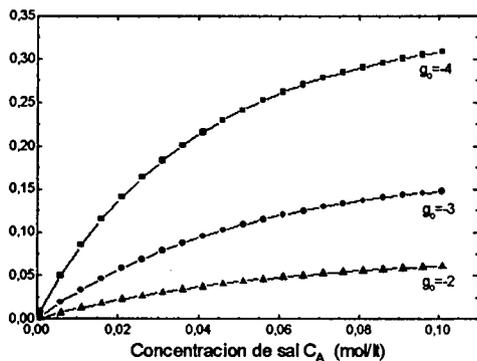


Fig.2: Dependencia de la fracción condensada r_σ en función de la concentración de sal C_A para los mismos condiciones especificadas en fig.1.

En Fig.3 se ha representado la dependencia de la energía libre iónica para las dos conformaciones del κ -

carragenano: la ordenada (helicoidal), que liga coiones, y la desordenada ($\xi_{st} = 0.69$ a $25^\circ C$), que no lo hace. Se observa que la captación de aniones modifica la energía libre de la conformación ordenada, permitiendo que la diferencia de energía entre las dos conformaciones cambie de signo con la concentración de aniones ligantes.

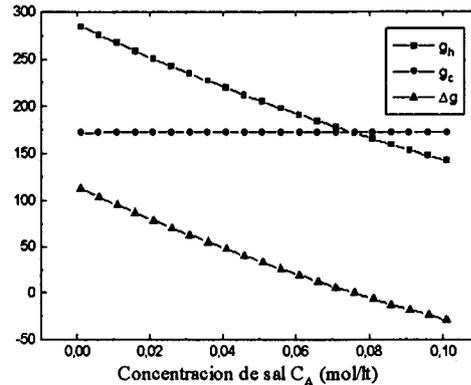


Fig. 3: Variación de la energía libre reducida total (en cal/mol) para las conformaciones ordenada simple hélice del K -carragenano ($\xi_{st} = 0.82$ a $25^\circ C$) y hebra ($\xi_{st} = 0.69$ a $25^\circ C$) como una función de la sal C_A (con $g_0 = -2$). También se grafica la diferencia de energía entre las dos conformaciones.

Se determina así un diagrama de fase que establece las condiciones fisico-químicas de la solución para un cambio conformacional. Este proceso condiciona también la solubilidad del polielectrolito, la cual resulta afectada por la captación de aniones. Tanto los cambios conformacionales como la solubilidad tienen importantes consecuencias (bio)tecnológicas⁽⁷⁻⁹⁾.

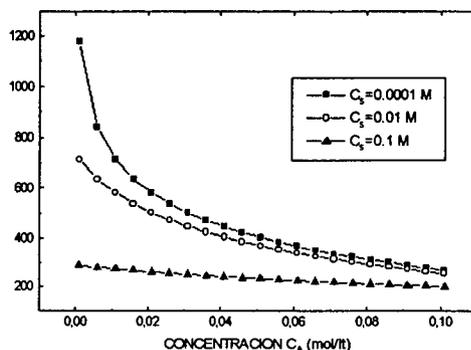


Fig.4: Variación de la energía libre iónica en función de la concentración C_A para distintos valores de la sal de soporte: $C_s = 0.001, 0.01$ y $0.1 M$. ($\xi_{st} = 0.82$).

Finalmente en la fig. 4 se muestra como la sal de soporte modula este proceso al modificar la magnitud de la variación de la energía libre iónica.

Es importante notar que la captación de aniones en polielectrolitos como el κ -carragenano de densidad de carga menor que la crítica, provoca una condensación de contraiones para el siguiente valor umbral de σ :

$$\sigma = 1 / \xi_{st} - 1$$

REFERENCIAS:

- 1- G.S. Manning, J.Chem. Phys. 51 p.924, (1969)
- 2- G.S. Manning, Q.Rev. Biophys. 11 p. 179, (1978).
- 3- G.S. Manning, J.Phys.Chem. 88 p. 6654 (1984).
- 4- S. Paoletti, A. Cesàro, F. Delben V. Crescenzi and R. Rizzo, "Microdomains in Polymer Solutions", P. Dubin Ed., Plenum Press, p.159, (1985).
- 5- A. Cesàro, F. Delben, A. Flaibani and S. Paoletti, Carbohydr. Res.161p.355, (1986).
- 6- S. Paoletti, J. Benegas, A. Cesàro, G. Manzini, F. Fogolari and V. Crescenzi, Biophys.Chem.41 p. 73 (1991).
- 7- S. Paoletti, A. Cesàro, C. Guidugli and J.Benegas, Biophys. Chem. 39 p.1 (1991).
- 8- A. Cesàro, S. Paoletti and J.C. Benegas, Biophys. Chem. 39, p. 9 (1991).
- 9- S. Paoletti, O. Smidsröd and H. Grasdalen, Biopolymers, 23, p.1771, (1984)
- 10- W.J.Moore, "Physical Chemistry" Prentice-Hall, London 455, (1972).

CEILAP
CITEFA - CONICET
ZUFRIATEGUI Y VARELA
1603 - VILLA MARTELLI
REPUBLICA ARGENTINA