

# Titulación Potenciométrica Del Ácido Poliacrílico En Presencia De Diversos Contraiones:

## Estudio Teórico - Experimental

Rodolfo D. Porasso, Marc A.G.T. van den Hoop<sup>1</sup>, Sergio F. Pantano 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 el presente trabajo se presentan los resultados experimentales de titulación potenciométrica del ácido poliacrílico en solución acuosa conteniendo contraiones mono y divalentes. Se pretende analizar mediante este método las interacciones no-polielectrolíticas entre el polion y los distintos contraiones divalentes. Los resultados encontrados son interpretados en el marco de la teoría de condensación de contraiones, encontrándose que suponer una total compensación de carga del polielectrolito por la ligadura de contraiones divalentes es compatible con resultados experimentales.

In the present work an experimental study of the poly (acrylic acid) in solution containing different kind of mono and divalent counterions using potentiometric titration is presented. The experimental results are analyzed in terms of our extension of the Counterion Condensation theory in order to study the different non-polyelectrolytes interaction between the polyelectrolyte and the divalent counterions. It is found that the assumption of complete charge compensation between the polyelectrolyte and the divalent counterions is compatible with the experimental results.

### I. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se presentan resultados experimentales de la titulación potenciométrica del ácido poliacrílico (PAA) en solución acuosa conteniendo contraiones mono y divalentes. El propósito es analizar mediante este método las interacciones no-polielectrolíticas entre el polion y los distintos contraiones divalentes, considerando que las interacciones no polielectrolíticas pueden ser de tipo ligante y no ligante. Se interpretan los resultados experimentales en el marco de la teoría de condensación de contraiones<sup>(1-3)</sup> (CC). Importantes diferencias se encuentran para diversos iones metálicos con distintos grados de afinidad según el tipo de contraion. El diferente grado de ligadura tiene importancia en diversos campos de aplicación, en particular en estudios ambientales de sistemas acuosos.

### II. SECCIÓN EXPERIMENTAL

#### MATERIALES

El ácido poliacrílico (PAA) fue obtenido del laboratorio Acros y utilizado sin tratamiento previo. La solución del PAA fue preparada regularmente a una concentración aproximada de 0.1 mol.l<sup>-1</sup> diluyendo la cantidad necesaria de PAA en agua de calidad Milli Q y conservada en refrigerador a 7° C. La concentración exacta de la misma fue determinada mediante titulación potenciométrica.

Para las sales simples 1:2 agregadas se utilizó Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (del laboratorio Merck), siendo ambos de calidad proanalysis.

Como titulante se usó una solución de KOH a concentración 0.100 mol.l<sup>-1</sup>.

#### TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA

Todas las determinaciones experimentales fueron llevadas a cabo en el Laboratory of Inorganic-analytical Chemistry at the National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, Holanda.

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.

Cada solución de contenía [PAA]=2.50.10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup> y las concentraciones de sal (Nitrato de Cobre y de Magnesio) usadas fueron: 0.25\*10<sup>-3</sup>, 0.50\*10<sup>-3</sup> y 0.75\*10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup>. Con el fin evitar variaciones en la temperatura de la solución se utilizó un baño termostatzado a 25°C y para prevenir la presencia de dióxido de carbono en la solución se realizó en una atmósfera nitrogenada. Las lecturas de pH se consideraron confiables si podían reproducirse dentro de ± 0.01 unidades de pH.

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

$$\alpha = \frac{[\text{KOH}]_{\text{Agregado}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{[\text{Polimero}]} \quad (1)$$

El análisis fue realizado usando la ecuación de Henderson-Hasselbalch, que vincula el valor de pH y el grado de ionización con el logaritmo de la constante aparente de disociación,  $pK_a$ :

$$pK_a = pH + \log \left[ \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right] \quad (2)$$

### TURBIMETRÍA

La posibilidad que las interacciones intermoleculares inducieran la agregación<sup>(4-6)</sup> de cadenas (cambiando por lo tanto fuertemente la densidad de carga del polielectrolito) fue estudiada experimentalmente mediante *Turbimetría*. Para ello se utilizó un Turbidímetro de Laboratorio Hach Modelo 2100N. En la Figura 1 se han representado los resultados de la turbidez, en Nephelometric Turbidity Units (NTU), en función del grado de ionización. El análisis de estos resultados indica que las cadenas poliméricas parecen no agregarse significativamente puesto que la turbidez permanece, bajo las condiciones estudiadas, prácticamente constante para cada una de las soluciones utilizadas, aún a bajos valores del grado de ionización.

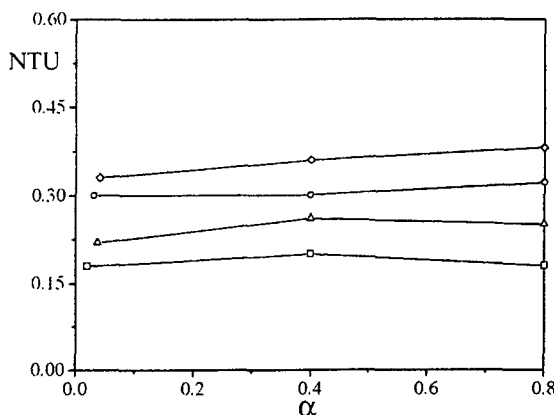


Figura 1: Medidas de Turbidez en función de  $\alpha$  para el sistema PAA/ $Mg^{2+}$ .  $\square$  sin sal,  $\circ$   $[Mg^{2+}] = 0.25 \cdot 10^{-3}$ ,  $\Delta$   $[Mg^{2+}] = 0.50 \cdot 10^{-3}$  y  $\diamond$   $[Mg^{2+}] = 0.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

### III. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

#### ♦ PAA/ $Mg^{2+}$

En la Figura 2 se han graficado los resultados experimentales de  $pK_a$  (ecuación (2)) en función del grado de ionización,  $\alpha$ , para el sistema PAA/ $Mg^{2+}$ , para diferentes concentraciones de  $Mg(NO_3)_2$ .

En este caso notamos que para un dado  $\alpha$  se aprecia una disminución en el valor de  $pK_a$  cuando se aumenta la concentración de la sal simple 1:2 agregada. Esto se debe a que el aumento en la fuerza iónica produce una disminución en la energía libre necesaria para ionizar un grupo sobre la cadena. En general el valor de  $pK_a$  crece en forma monótona para una dada concentración de  $Mg(NO_3)_2$ . Se observa además que el valor inicial de la titulación decrece levemente con el aumento de la concentración de sal simple 1:2.

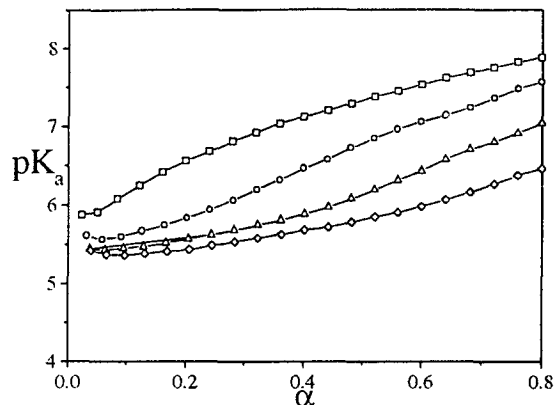


Figura 2: Variación de  $pK_a$  vs.  $\alpha$  para distintas concentraciones:  $\square$  sin sal,  $\circ$   $[Mg^{2+}] = 0.25 \cdot 10^{-3}$ ,  $\Delta$   $[Mg^{2+}] = 0.50 \cdot 10^{-3}$  y  $\diamond$   $[Mg^{2+}] = 0.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

#### ♦ PAA/ $Cu^{2+}$

En la Figura 3 se han representado los datos para el sistema PAA/ $Cu^{2+}$ . Se aprecia aquí en forma notable la disminución del  $pK_a$  inicial de cada titulación a medida que aumenta la concentración de  $Cu(NO_3)_2$ .

La forma de las curvas de  $pK_a$  indican que la interacción polion/contraión es bastante compleja. Tanto el corrimiento horizontal del punto inicial de la titulación, como la importante caída del valor de  $pK_a$  de este punto dependen, de la concentración de contraiones divalentes. Esto sugiere que importantes efectos de carácter no polielectrolítico modifican sustancialmente el comportamiento polielectrolítico de la solución. En particular el valor de  $pK$  intrínseco de un grupo aislado,  $pK_0$ , parece ser afectado especialmente por la concentración del ion metálico.

La contrastación de la teoría con estos datos experimentales es igualmente compleja, dado que estos efectos no polielectrolíticos debidos a la ligadura de contraiones no han sido todavía incluidos en ninguna teoría polielectrolítica. En este trabajo, como una primera aproximación, hemos supuesto que los iones metálicos  $M^{2+}$  son ligados (hasta su agotamiento en la solución) de manera de compensar las cargas producidas por la ionización del polielectrolito. Producida esta compensación de cargas y, si todavía quedan grupos por ionizar, se considera el proceso (renormalizado) de ionización de los grupos del polímero resultante en una solución conteniendo sólo los contraiones monovalentes propios del polímero y los coiones de la sal 1:2. Los iones  $M^{2+}$  han sido excluidos de la solución, pues están complejados al polímero en su totalidad. En este caso la densidad de carga del polielectrolito se reduce a:

$$\xi = \xi_{str} (1 - 2 R_2) \quad (4)$$

donde  $\xi_{str}$  es la densidad de carga estructural<sup>(1)</sup> (máxima) del polielectrolito en ausencia de contraiones ligantes ( $M^{2+}$ ),  $R_2 = \frac{C_2}{C_p}$ ,  $C_2$  la concentración de la sal 1:2 y  $C_p$

la concentración equivalente de grupos poliméricos ionizables. Por supuesto que si  $R_2 > 0,5$  no existe

posibilidad de ionizar al polímero, dado que todos sus grupos están complejados de manera irreversible. En la Figura 3 se han representado las correspondientes curvas de este modelo teórico. Para ello se ha utilizado la teoría desarrollada previamente tanto de ionización de un polielectrolito lineal en solución con pequeños iones monovalentes<sup>(7)</sup>, como la de polielectrolitos semi-flexibles en solución<sup>(8,9)</sup>. Esta última es a los efectos de calcular el correspondiente promedio termodinámico de la función  $\Delta pK_a(\alpha) = pK_a - pK_0$ . Como se puede observar el ajuste es cualitativamente correcto en cuanto describe el comportamiento general de la solución para  $\Delta pK_a > 0$ .

Los resultados aquí presentados confirman experimentos previos<sup>(10)</sup> en el sentido que el comportamiento característico de las curvas de titulación potenciométrica (crecimiento monótono) es fuertemente alterado en presencia de contraiones que pueden formar complejo con el polímero. Si el proceso sugerido (la unión de los contraiones  $M^{2+}$  a los grupos ionizados del polímero) es correcto, implicaría que los grupos vecinos (todavía neutros) ven favorecida su ionización, disminuyendo por lo tanto la energía libre (y el  $pK_a$ ) necesarios para este proceso. Resultados que indican que el  $pK_a$  de un grupo depende de su ubicación en la cadena polimérica (es decir de sus condiciones ambientales) han sido encontrados recientemente por Ripoll et al.<sup>(11)</sup>. Desarrollos de la teoría polielectrolítica en ese sentido deberían explorarse para tratar de explicar la anomalías de las curvas de titulación aquí presentadas.

#### AGRADECIMIENTOS

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

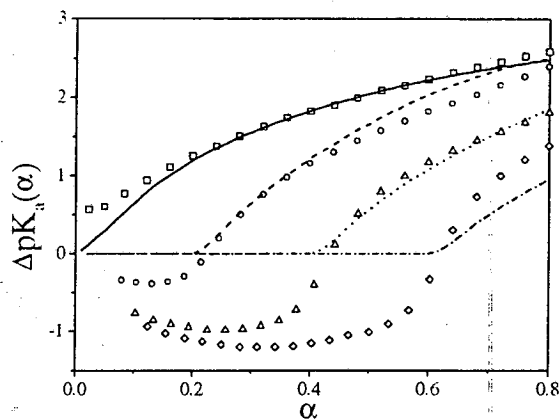


Figura 3: Titulación Potenciométrica del PAA en solución acuosa.

Datos experimentales:  $\square$  sin sal;  $\circ$   $[Cu^{2+}] = 0.25 \cdot 10^{-3}$ ;  $\Delta$   $[Cu^{2+}] = 0.50 \cdot 10^{-3}$  y  $\diamond$   $[Cu^{2+}] = 0.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ .  
Curvas Teóricas: (—) Sin sal; (- - - -)  $C_2 = 0.25 \cdot 10^{-3}$ ; (.....)  $C_2 = 0.50 \cdot 10^{-3}$  y (- · - · -)  $C_2 = 0.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ .  
 $pK_0 = 5.25$

#### REFERENCIAS

- 1- Manning G., J. of Chemical Phys., **51** (1969) 923
- 2- Oosawa F., "Polyelectrolytes", Marcel Dekker, Inc., New York, Dekker, New York (1971).
- 3- Paoletti S., Benegas J., Cesàro A., Manzini G., Fogolari F., Crencenzi V., Biophysical Chemistry, **41** (1991) 73-80
- 4- M. Mandel, Eur. Polym. J., **6** (1970) 807
- 5- M. Nagasawa, Pure & Applied Chem., **26** (1971) 519
- 6- Mathienson A. and McLaren J, J. of Polymer Sc., **3** (1965) 255
- 7- A. Cesàro, F. Delben, A. Flaibiani and S. Paoletti, Carbohydr. Res. **161** (1986) 355
- 8- Cesàro A., Paoletti S., Urbani R. and Benegas J., Int. J. of Biol. Macromol, **11** (1989) 65
- 9- A. Cesàro, S. Paoletti, S. Guidugli and J. Benegas, Biophys. Chem., **39** (1991) 9
- 10- Clevén R., Ph.D.-Thesis, Agricultural University, Wageningen, Holland (1984)
- 11- D. Ripoll, Y. N. Vorobjev, A. Liwo, J. Vila and H. a Sheraga, J. of mol. Biol, **264** (1996) 770