

# MODELADO DE LA INTERACCIÓN DE SUSTANCIAS HÚMICAS CON PROTONES Y CATIONES METÁLICOS: ANÁLISIS DE LA INCLUSIÓN DE LA CONDENSACIÓN DE CONTRAIONES EN EL MODELO NICA-EPN

Andrade, Estela M.<sup>1</sup> y Molina, Fernando V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ciclo Básico Común, UBA; <sup>2</sup> INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA/CONICET

## INTRODUCCIÓN

Las propiedades ácido-base y la interacción con cationes metálicos de las sustancias húmicas (SH), es un problema de gran relevancia ambiental. Un aspecto importante es el modelado; en el grupo se desarrolló el modelo NICA-EPN, que combina la isoterma NICA<sup>1</sup> con el modelo de red elástica de polielectrolito EPN<sup>2</sup> (elastic polyelectrolyte network). Recientemente se propuso<sup>3</sup> que la condensación de contraiones<sup>4</sup> (CC) es importante en la interacción metal-SH. Para un análisis preliminar del problema, se incluyó en el modelo EPN la CC como un modo adicional de interacción, aplicando la teoría de Manning<sup>4</sup> para un catión divalente en medio de electrolito 1:1. Se utilizaron datos de bibliografía de enlace de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> con ácidos húmicos, realizando ajustes de isotermas.

## TEORÍA

En el modelo EPN se considera una fracción  $g_f$  de la partícula de SH como un gel elástico en equilibrio Donnan con el electrolito. El grado de hinchamiento viene dado por la ecuación<sup>2</sup>:

$$\frac{1}{v_1} [\chi \phi_2^2 + \phi_2 + \ln(1 - \phi_2)] + \frac{1}{v_2} \left( \phi_2^{1/3} - \frac{2\phi_2}{f_p} \right) + 2I \left[ 1 - \sqrt{1 + \left( \frac{g_f Q \delta \phi_2}{2I(1 - \phi_2)} \right)^2} \right] = 0 \quad (1)$$

donde  $v_1$  es el volumen molar del agua,  $\chi$  es un parámetro de interacción,  $\phi_2$  la fracción en volumen de SH,  $v_2$  es el volumen molar de una cadena de SH,  $f_p$  la funcionalidad de Flory,  $I$  la fuerza iónica,  $Q$  la carga de la SH y  $\delta$  su densidad. La solución de (1) da el valor de  $\phi_2$  que determina el grado de hinchamiento.

Town y col.<sup>3,5</sup> plantean la ocurrencia del fenómeno de CC en las SH. Si bien la teoría de Manning<sup>4</sup> se aplica originalmente a polielectrolitos lineales, se ha demostrado recientemente que es aplicable a membranas de intercambio iónico<sup>6</sup>. En esta teoría se considera que, por encima de un valor crítico de la densidad de carga, se produce la condensación, una acumulación de contraiones en la vecindad del polielectrolito que reduce la carga efectiva. Se reemplaza  $Q$  por una carga neta  $Q_{net}$ ; para un medio conteniendo un catión de carga  $z$  en un electrolito soporte (ES) 1:1  $Q_{net}$  está dada por:

$$Q_{net} = Q(1 - \phi_1 - z\phi_z) \quad (2)$$

donde  $\phi_1$  es la fracción de carga compensada por el catión del ES y  $\phi_z$  la fracción correspondiente al segundo catión. Dichas fracciones cumplen las ecuaciones<sup>4</sup>:

$$1 + \ln \left( \frac{\phi_1}{v_p c_1} \right) + 2\xi(1 - \phi_1 - z\phi_z) \ln(1 - e^{-\kappa b}) = 0 \quad (3)$$

$$1 + \ln \left( \frac{\phi_z}{v_p c_z} \right) - z \left[ 1 + \ln \left( \frac{\phi_1}{v_p c_1} \right) \right] = 0 \quad (4)$$

donde  $v_p$  es el volumen de condensación (tomado aquí como el del gel de SH),  $c_1$  la concentración del ES,  $c_z$  la del segundo catión,  $b$  la distancia promedio entre cargas (aquí función de  $Q$ ,  $b = q_b/Q$ ),  $\xi = \lambda b$  con  $\lambda$  la longitud de Bjerrum y  $\kappa$  la longitud inversa de Debye;  $q_b$  se toma como parámetro ajustable.

Las ecuaciones (2-4) se incorporan en el modelo, usando siempre para la parte intrínseca la isoterma NICA, y se resuelve iterativamente ajustando a las curvas de titulación H<sup>+</sup>/SH y metal/S. Se analizan los parámetros relevantes del modelo. Se realizaron ajustes a datos de bibliografía con y sin consideración de CC para Elliot Soil Humic Acid (ESHA), Purified Unterrickenzopfen Humic Acid (PUHA) y Pahokee Peat Humic Acid (PPHA).

## REFERENCIAS

- (1) Kinniburgh, D.G.; Van Riemsdijk, W.H.; Koopal, L.K.; Borkovec, M.; Benedetti, M.F.; Avena, M.J. *Colloid Surface A* **1999**, *151*, 147–166.
- (2) Orsetti, S.; Marco Brown, J.L.; Andrade, E.M.; Molina, F.V. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *15*, 8325–8333.
- (3) Town, R. M.; van Leeuwen, H. P.; Duval, J. F. L. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 8516–8532.
- (4) Manning, G. S. *Quarterly Reviews of Biophysics* **1978**, *11* (2), 179–246.
- (5) van Leeuwen, H.P.; Town, R.M. *Environ. Chem.* **2016**, *13*, 76–83.
- (6) Kamcev, J.; Galizia, M.; Benedetti, F.M.; Jang, E.-S.; Paul, D.R.; Freeman, B.D.; Manning, G.S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 6021–6031.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Buenos Aires, el CONICET y la ANPCyT por el financiamiento.

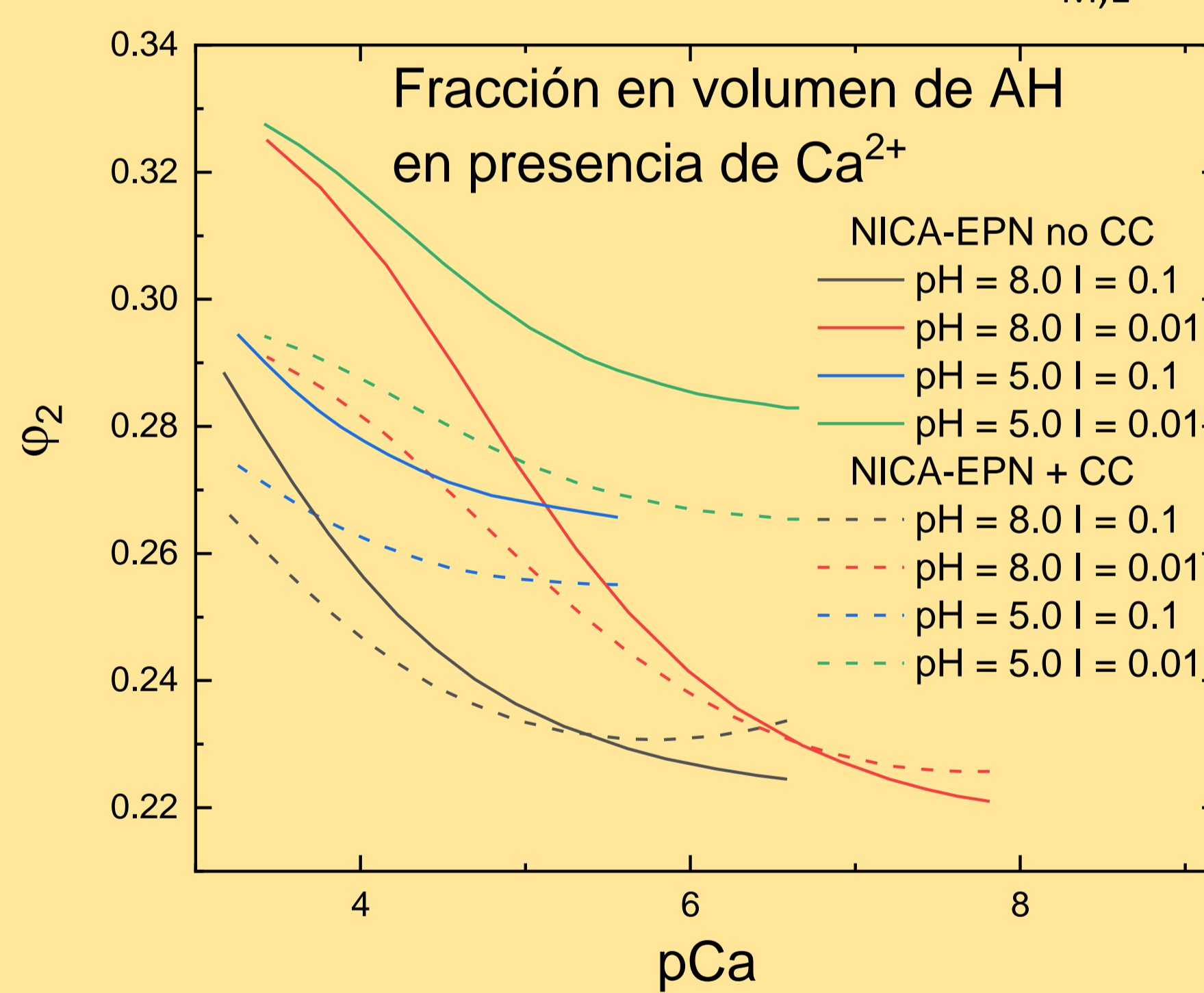
## RESULTADOS

Se observa que:

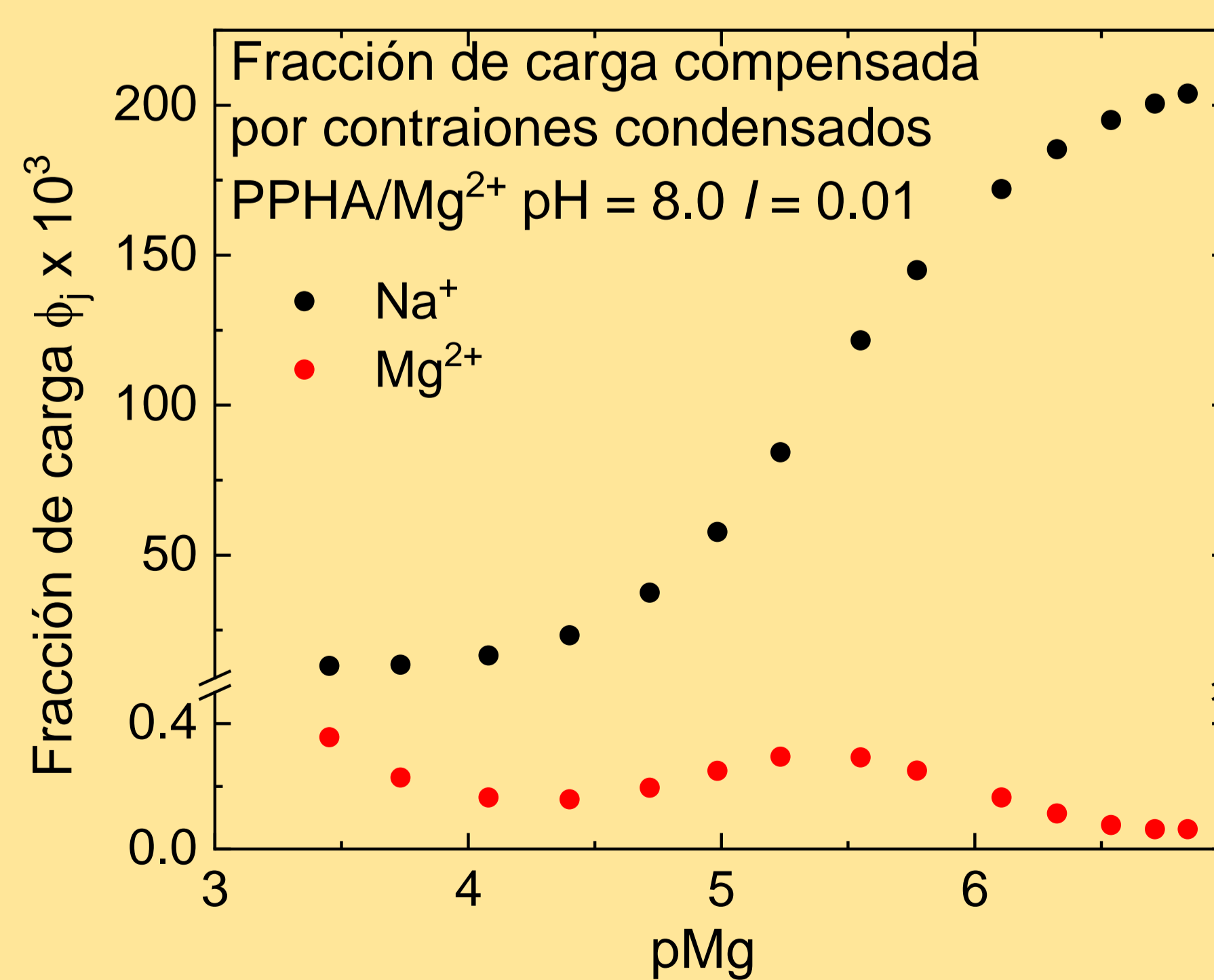
- El ajuste de H<sup>+</sup> no es sensible a considerar la CC, lo que es de esperar ya que el enlace de H<sup>+</sup> a SH es específico, no electrostático. En los ajustes a curvas metal/S. sucesivos los parámetros H<sup>+</sup>/SH se mantienen constantes.
- Lo mismo se encuentra con cationes que interactúan fuertemente con las SH, como Cu(II) y Pb(II).
- En el caso de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> que presentan escasa interacción específica, se observan algunas diferencias, más importantes con PPHA, que se resumen a continuación para esta SH.
- La calidad del ajuste a las curvas no mejora considerando CC, pero hay diferencias en los parámetros resultantes:

Parámetro	Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>	
	NICA-EPN no CC	NICA-EPN + CC	NICA-EPN no CC	NICA-EPN + CC
log $K_{M,1}$	0,19	0,46	0,066	1,20
$n_{M,1}$	0,49	0,52	0,45	0,10
log $K_{M,2}$	1,11	2,59	0,68	0,82
$n_{M,2}$	0,38	0,38	0,30	0,91

Considerando que para la complejación de ambos metales con ácidos carboxílicos comunes, log  $K$  es del orden de 1, parecen más apropiados los resultados obtenidos con CC para log  $K_{M,1}$ , la que se adjudica a grupos -COOH.



Las variaciones de la fracción en volumen  $\phi_2$  en presencia de Ca<sup>2+</sup> son menores, indicando un menor rango de hinchamiento / contracción en presencia del metal. Esto sería consistente con algunos reportes que indican un contenido de agua en la SH siempre en el entorno 70-80%.



Sin embargo, la CC no resulta en un cambio significativo en la cantidad del catión divalente unido a la SH. El gráfico muestra que toda la compensación de carga es a través del ES (como es de esperar). El análisis de la especiación del Mg<sup>2+</sup> conduce a igual resultado.

## CONCLUSIONES

- Se observan cambios en los parámetros de interacción intrínseca al considerar la CC en el modelo.
- Estos resultados justifican una investigación más extensa para profundizar el modelo.