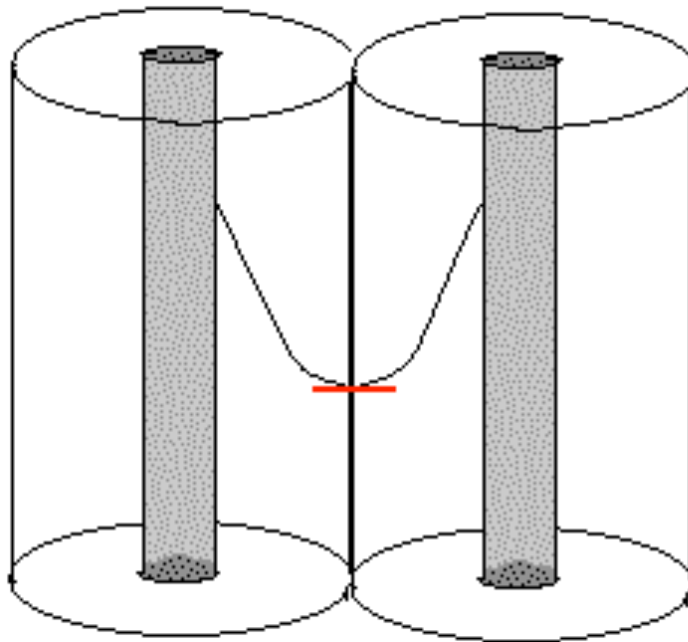


INFLUENCIA DE LA
CONCENTRACIÓN DE
POLIELECTROLITO EN EL
BINDING ESPECÍFICO Y
ELECTROSTÁTICO DE IONES.



NORMA MERCHÁN FERNÁNDEZ

Director: Francesc Mas i Pujadas

Marzo 2007

INFLUENCIA DE LA
CONCENTRACIÓN DE
POLIELECTROLITO EN EL
BINDING ESPECÍFICO Y
ELECTROSTÁTICO DE IONES.

Director del departamento
de Química Física

Tutor de máster en química
experimental

NORMA MERCHÁN FERNÁNDEZ

Director: Francesc Mas i Pujadas

Marzo 2007

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 <i>BINDING</i> ESPECÍFICO.....	7
1.2 EFECTO POLIELECTROLÍTICO.....	9
1.2.1 MODELO DE POISSON-BOLTZMANN.....	10
1.2.2 MODELO DE DONNAN.....	11
2. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO. Efecto celda.....	14
2.1 <i>BINDING</i> ELECTROSTÁTICO.....	16
2.2 BALANCE DE MATERIA.....	16
2.3 SOLUCIONES APROXIMADAS.....	17
2.4 SOLUCIÓN POR ELEMENTOS FINITOS.....	18
3. ANALISIS DE RESULTADOS.....	20
3.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO.....	20
3.2 EFECTO DEL GRADO DE DISOCIACIÓN.....	26
3.3 EFECTO DE LA PROPORCIÓN IÓN	
DIVALENTE/MONOVALENTE.....	30
3.4 EFECTO DE LA FUERZA IÓNICA	32
4. CONCLUSIONES.....	34
5. BIBLIOGRAFÍA.....	35
APENDICE	36

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de este trabajo es poner de manifiesto las carencias del modelo de Poisson-Boltzmann (PB) a dilución infinita de polielectrolito para describir los perfiles de concentración iónicos en disolución de polielectrolitos, esto es, demostrar que este modelo no funciona correctamente a concentraciones de polielectrolito altas y tampoco cuando la disociación de este sea grande, para ello se ha desarrollado un método numérico por elementos finitos para solucionar exactamente la ecuación PB con efecto celda y se han comparado los resultados exactos con los proporcionados por la ecuación PB a dilución infinita de polielectrolito.

Para poder llegar a adquirir un mayor conocimiento de las interacciones entre metales pesados y polielectrolitos naturales, se requiere un profundo conocimiento de los fenómenos físico-químicos involucrados en la complejación macromolecular. Esto tiene especial interés para entender como las variables medioambientales (como el pH, la fuerza iónica la presencia de iones competitivos) afecta el proceso de *binding*. Las macromoléculas naturales a menudo poseen altas densidades de carga, y por tanto una importante contribución electrostática esta presente en el *binding* del metal. Este *efecto* polielectrolítico, se ve fuertemente afectado por el pH y la fuerza iónica del medio. La composición iónica de la disolución acuosa determina el potencial electrostático creado por una carga macromolecular dada. Al mismo tiempo, el *binding* específico de diferentes iones, los cuales también pueden competir por el mismo *site* en una macromolécula, controla el grado de ionización de la macromolécula y por tanto su carga. La extensión de este *binding* específico a su vez depende del potencial de superficie en la macromolécula. Por tanto, se puede observar que estos dos efectos (*binding* competitivo y el efecto polielectrolítico) están acoplados.

Una aproximación ampliamente extendida es estudiar el *binding* de un ión dado a un ligando macromolecular en presencia de un exceso de electrolito 1:1, que tiene un *binding* específico despreciable. La influencia de la sal del medio en la contribución electrostática del *binding* al total se describe usualmente a través de un modelo de campo medio. De este modo, se han llevado a cabo análisis rigurosos del efecto polielectrolítico en macromoléculas sintéticas y en materia orgánica natural en presencia de electrolito 1:1, durante las últimas décadas. Sin embargo, la extrapolación de estos modelos al medio complejo de soluciones salinas naturales está todavía poco desarrollada. La presencia de cantidades relativamente altas de cationes divalentes

(como metales alcalino-térreos) en aguas naturales justifica la relevancia del estudio de polielectrolitos en mezclas de sales 1:1/1:2. En este caso, incluso una pequeña complejación de cationes alcalino-térreos dará como resultado un aumento del *binding* específico no despreciable de los *sites* ácidos cuando están presentes en concentraciones relativamente altas, y por tanto se esperan efectos competitivos con los protones.

Se pueden encontrar en una disolución de macromoléculas cargadas los componentes químicos siguientes que se pueden clasificar en dos categorías:

- a) Ligandos simples: especies completamente caracterizadas en la naturaleza, estructura y propiedades, cationes inorgánicos hidratados, aniones inorgánicos y componentes orgánicos simples como aminoácidos, hidroxiácidos, aminas o ácidos carboxílicos simples (acético, benzoico, etc.)
- b) Especies que no pueden ser aisladas completamente, pero se pueden separar en grupos de componentes homólogos, que poseen reactividad similar. Estas especies son polidispersas, muestran un rango similar de pesos moleculares y composiciones. Como consecuencia, normalmente se caracterizan por parámetros medios. Son ejemplos de este tipo de sustancias los ácidos húmicos, los polisacáridos naturales, los polielectrolitos sintéticos, las partículas coloidales, etc.

El estudio de la complejación macromolecular muestra diferencias significativas respecto del estudio del equilibrio de ligandos simples, debido a las siguientes razones:

- a) Normalmente, una macromolécula tiene un número relativamente alto de *sites* de complejación. Por lo tanto, el número de especies químicas involucradas en el sistema aumenta considerablemente. Para un sistema con n *sites* que se pueden protonar o no, el número total de especies (sin incluir las diferentes conformaciones o estados de energía) es 2^n . Si tenemos en cuenta que los ligandos orgánicos pueden tener cientos o miles de *sites*, se puede entender que la descripción del sistema se haga en términos de distribución de especies.
 - b) Incluso cuando la reacción de *binding* tiene lugar entre cationes inorgánicos y cada *site* complejante, muchos efectos secundarios pueden influenciar el proceso total de complejación.
- Polifuncionalidad. Los *sites* de *binding* pueden ser químicamente heterogéneos de varias maneras: Los grupos coordinantes pueden ser

diferentes (carboxílicos, fenólicos, etc.) y pueden mostrar ambientes electrónicos o estéricos diferentes.

- Cambios conformacionales. La conformación estérica de los complejantes puede variar con las condiciones químicas del medio, como el pH, la fuerza iónica o la cantidad de catión complejado. Por ejemplo, los polielectrolitos lineales pueden experimentar cambios transitorios en la conformación dependiendo del grado de disociación, como consecuencia de las repulsiones electrostáticas entre los grupos cargados a lo largo de la cadena de la molécula. También se pueden producir procesos de agregación coloidal y transiciones de gel a sol.
- Efecto polielectrolítico. Muchos de los sites del complejo macromolecular pueden estar cargados a un pH dado, fuerza iónica, y concentración de catión. Por lo tanto las macromoléculas transportan una concentración de carga local alta que influye en la estabilidad de los complejos. Se puede considerar, por ejemplo, el caso particular de una disociación de protón desde un estado inicial de ácido poliprótico no cargado. Cuando avanza la disociación, la red de cargas se transforma en negativa, y por tanto cada protón experimenta una red de fuerzas Coulombicas cada vez mayor que la anterior, lo cual significa que la constante de disociación aparente disminuye.

Las propiedades polielectrolíticas de las macromoléculas tienen efectos de tamaño en sus propiedades de complejación. La alta sensibilidad de las moléculas de polímero cargadas a la fuerza iónica contrasta cualitativamente con el comportamiento de los ligandos simples. Por ejemplo la máxima variación de la constante de disociación estequiométrica con la fuerza iónica de los ácidos monocarboxílicos en soluciones de cloruros de metales alcalinos esta entre 0 y 3,5 M, es típicamente $\pm 0,5$ unidades logarítmicas. Por otra parte, la constante de disociación aparente de un polielectrolito rígido en la forma gel puede incrementarse una unidad de pK por cada descenso de un orden de magnitud en la fuerza iónica. Los polielectrolitos pueden mostrar incluso variaciones de varias unidades de pK cuando cambia el grado de disociación a bajas fuerzas iónicas.

Para la realización del presente trabajo se ha considerado el modelo electrostático dado por la ecuación de PB de campo medio que describe la posición de los iones alrededor de una macromolécula de manera teórica, considerando los iones puntuales, pero evitando la aproximación Debye-Huckel, válida para potenciales bajos.

Se estudiará teóricamente la disociación de un polielectrolito modelo con los datos experimentales del ácido poliacrílico, PAA, su longitud media entre *sites* y su radio característico[9] en mezclas de sales monovalentes y divalentes, teniendo en cuenta la concentración de polielectrolito (efecto celda), así como la acumulación de los iones en la superficie del polielectrolito o *binding* electrostático. Los resultados se comparan con los obtenidos por PB en geometría cilíndrica sin efecto celda. Se estudian los efectos de la fuerza iónica, de la concentración de polielectrolito y de la proporción de catión divalente.

Desde el punto de vista experimental este trabajo aporta datos originales en cuanto a la efectividad de las aproximaciones usadas actualmente en los cálculos de PB y elimina la restricción de hacer los cálculos a bajas concentraciones de polielectrolito, esto garantiza unos resultados más exactos y también un rango de cálculo mucho más amplio y por tanto más fácil de aplicar a la comparación con datos experimentales.

1.1 BINDING ESPECÍFICO

El *binding* de materia orgánica natural (NOM) es un tema relevante en la circulación de iones en sistemas medio ambientales. Puesto que los grupos ionizables ácido-base suelen ser parte mayoritaria de los *site* de *binding* del NOM, se pueden reconocer dos componentes en la energía de Gibbs de complejación: uno de origen electrostático asociado a la acumulación de iones y otro de origen químico responsable del *binding* específico.



donde S representa un *site* del polielectrolito y L es un ligando pequeño (H^+, M^{n+}).

Experimentalmente el *binding* de pequeños ligandos a la macromolécula viene dado unas constantes aparentes dependientes del pH y de la fuerza iónica, el llamado efecto polielectrolítico. Las aproximaciones de campo medio como la NLPB se usan para cuantificar el *binding* electrostático. Hay diferentes modelos aproximados que se han desarrollado para evitar tener que solucionar la NLPB. Algunos están basados en la presunción de una desviación pequeña de la electroneutralidad en un cierto volumen como el modelo de condensación de contraiones (CC) [2,3] que propone en la geometría cilíndrica, un cilindro de longitud infinita con la carga espaciada en toda su longitud aumenta hasta un valor crítico, los contraiones “condensan” dependiendo de la constante

dieléctrica del disolvente y de la carga del contraión . Otro modelo aproximado es el modelo de Donnan basado en un concepto bifásico: los poliones están inmersos en fases gel permeables, en esta aproximación se asume que hay completa electroneutralidad dentro y fuera de la fase de gel permeable y la diferencia de potencial a través de la membrana semipermeable de la fase gel se obtiene de las condiciones de equilibrio de Donnan, en algunos casos es difícil obtener medidas creíbles del volumen de la fase gel y hay expresiones empíricas del volumen de Donnan que se han propuesto para diferentes poliones. Sin embargo, los resultados obtenidos no son completamente satisfactorios en todos los rangos de carga de las macromoléculas.

La constante de disociación asociada al esquema de complejación (1) es:

$$K_a = \frac{[S^-][H^+]}{[HS]} \quad (2)$$

pero no es una verdadera constante termodinámica de disociación es una constante aparente ya que depende del pH y de la fuerza iónica. Se puede escribir de manera logarítmica:

$$pK_a = pH - \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad (3)$$

que es formalmente idéntica a la ecuación de Henderson-Hasselbach. En la ecuación (3), α representa el grado de disociación de la macromolécula definida como

$$\alpha = \frac{[S^-]}{[S^-] + [SH]} \quad (4)$$

A finales de la década de 1940, Katchalsky [4] y sus colaboradores ya se habían dado cuenta de que el comportamiento potenciométrico de las disoluciones diluidas de ácidos poliméricos se podía describir con dos constantes empíricas pK_m y n , por medio de la siguiente ecuación:

$$pH = pK_m + n \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad (5)$$

donde $pK_m = pK_a$, para $\alpha=0.5$ y $n>1$ (n tiende a 1 para ligandos monoméricos) las dos constantes dependen del tipo de poliácido pero son independientes de su peso molecular.

Esta ecuación se ha interpretado teóricamente bajo la hipótesis que la desviación del comportamiento de valoración de los ácidos monobásicos es debido a la energía libre de Gibbs empleada en llevar un protón del lugar donde se encuentran los grupos ionizados a la superficie, y a la energía libre de Gibbs del estiramiento del polímero

debido a las fuerzas electrostáticas. Se asumen dos modelos extremos, una macromolécula enrollada de forma aleatoria o bien la cadena polimérica estirada al máximo, en ambos casos las cargas negativas estas distribuidas a lo largo del polielectrolito de forma aleatoria.

Combinando las ecuaciones (3) y (5) la dependencia entre el pK_a y el pH se puede obtener como una relación linear:

$$pK_a = pK_m - (n-1) \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad (6)$$

$$pK_a = pK_m + \left(\frac{n-1}{n}\right) pH \quad (7)$$

que son formalmente idénticas a las ecuaciones empíricas de Kagawa y Kern, respectivamente, para ácidos monobásicos [5].

El parámetro α , se puede relacionar con el pH según la ecuación de Henderson-Hasselbach (ecuación 3), y variando α estamos implícitamente variando el pH, esta metodología se ha empleado en el presente trabajo.

1.2 EFECTO POLIELECTROLÍTICO

Separando la energía de *binding* en componentes intrínsecos o químicos específicos, $-RT \ln K_c$, definida en la ecuación 9 y trabajo electrostático, que en la aproximación de campo medio se puede escribir como $F\Psi_s$, K_{ap}^{-1} (constante aparente) se pueden factorizar en:

$$pK_{app} = \log K_c - \frac{1}{\ln 10} \frac{F\Psi_s}{RT} \quad (8)$$

donde Ψ_s es el potencial electrostático en la superficie del polielectrolito debido a los *sites* respecto del seno de la disolución, F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases y T es la temperatura del sistema. K_c es la función de equilibrio medio, y está asociada a la energía libre de Gibbs de *binding* promedio para cada valor del grado de disociación:

$$\log K_c = -\log c_H + \log\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) = -\log c_H + \log\left(\frac{Q_{\max} - Q}{Q}\right) \quad (9)$$

donde Q y Q_{\max} son la carga y la carga máxima en la macromolécula desprotonada y c_H es la concentración de protones cercanos a la superficie del polielectrolito.

1.2.1 MODELO POISSON-BOLTZMANN

La ecuación NLPB para el potencial electrostático, ψ , creado por un polielectrolito en presencia de una única sal simétrica z:z como electrolito soporte, que apantalla las cargas del polielectrolito es:

$$\nabla^2\psi = -\frac{\rho}{\varepsilon} = \kappa^2 \frac{k_B T}{ze} \sinh(z\psi) \quad (10)$$

donde K es el inverso de la longitud de Debye:

$$\kappa^2 = \frac{e^2 N_A 2I}{\varepsilon k_B T} \quad (11)$$

N_A es el número de Avogadro, ε es la constante dieléctrica del medio y k_B es la constante de Boltzmann.

La solución de la ecuación (10) depende de la concentración del electrolito soporte, a través de la fuerza iónica, I , de la geometría del polielectrolito, que se considera en este modelo como rígida e impenetrable, y de la carga del polielectrolito, a través de las condiciones de contorno. La condición de contorno determina que el potencial electrostático se desvanece a infinito.

Hay que tener en cuenta que la distribución de Boltzmann está incluida en la ecuación (10) y cuando se aplica al protón se convierte en :

$$c_{H_s} = c_H \exp\left[\frac{-e\psi_s}{k_B T}\right] \quad (12)$$

donde c_{H_s} es la concentración de protón en la superficie de la macromolécula. Sin embargo el potencial de superficie, ψ_s , obtenido a través de la ecuación (10) es solo una aproximación al potencial real. Por ejemplo, la PB no incluye ninguna corrección para la interacción iónica en el bulk de la solución. Dejando aparte la aproximación de campo medio, la concentración de contraiones en la superficie es mayor incluso que la predicha por la ecuación (12) debido a los efectos de la correlación iónica (no de campo medio) [6].

Para simplificar la notación se incluyen variables adimensionales,

$$\varphi \equiv \frac{e\psi}{k_B T} \quad (13)$$

y asumiendo geometría cilíndrica, la ecuación NLPB se convierte en una ecuación diferencial ordinaria (ODE) de segundo orden, que en su forma compacta se puede escribir como:

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{d\varphi}{rdr} = \frac{\kappa^2}{z} \sinh(z\varphi) \quad (14)$$

Evidentemente se han de tener en cuenta las condiciones de contorno:

$$\psi(\infty) = 0$$

$$\left(\frac{d\psi}{dr} \right)_{r=r_0} = -\frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (15)$$

donde r_0 representa el radio del cilindro y σ es la densidad superficial de carga.

1.2.2 MODELO DE DONNAN

En la aproximación de Donnan el polielectrolito se considera como una fase gel eléctricamente neutra con un volumen concreto, a través del cual se produce un balance de potencial electrostático conocido como potencial de Donnan, respecto del potencial uniforme e igual a 0 en el seno de la disolución. Despreciando la influencia de la presión osmótica la condición de equilibrio de fases queda establecida como:

$$\frac{a_{j,D}}{a_j} = \left(\frac{a_{H,D}}{a_H} \right)^{z_j} \quad (16)$$

donde j indica la especie, z_j es la carga iónica y a_j denota la actividad en el seno de la disolución. Bajo condiciones de equilibrio, el potencial electroquímico del ión debe ser el mismo en las dos fases por lo tanto el protón:

$$a_{H,D} = a_H \exp\left(\frac{-F\varphi_D}{RT}\right) \quad (17)$$

El término exponencial se puede interpretar fácilmente puesto que, $F\varphi_D$ es el trabajo aproximado para llevar un mol de protones desde la disolución a la fase de Donnan.

Las ecuaciones (10) y (11) proporcionan el potencial de Donnan, φ_D , si se encuentra un modelo adecuado para el coeficiente de actividad.

Desafortunadamente, es raro encontrar modelos para el coeficiente de actividad de las especies iónicas en la fase de Donnan. En el caso más simple, el coeficiente de actividad de todos los iones se considera el mismo al que tienen en el seno de la disolución y en la fase de Donnan. Teniendo en cuenta la ecuación de Boltzmann:

$$c_{j,D} = c_j \exp\left(\frac{-z_j F}{RT}\right) = c_j \exp(-z_j \psi_D) \quad (18)$$

donde ψ_D es el potencial adimensional $\psi_D = \frac{F\phi_D}{RT}$. Por otra parte, la condición de electroneutralidad de la fase gel se describe como:

$$\frac{Q}{V_D} + \sum z_j (c_{j,D} - c_j) = 0 \quad (19)$$

donde Q es la carga neta del polión, V_D es el volumen del gel de Donnan, $c_{j,D}$ es la concentración del componente j con carga z_j (incluyendo el signo) en el volumen de Donnan y c_j es la concentración en el seno de la disolución.

El uso de (18) y (19) determina el potencial de Donnan si V_D es conocido sobre el rango completo de las condiciones de la solución. Esta estrategia se ha aplicado ampliamente y se han usado técnicas experimentales como la viscosimetría y las técnicas de dispersión de luz, con el objetivo de estimar el volumen de gel. Pero estas medidas no siempre coinciden, también se ha usado ampliamente el volumen operacional de Donnan, en este sentido se admite una expresión para V_D y sus parámetros se determinan mediante una representación de Q respecto de pH a diferentes fuerzas iónicas en una única curva maestra de Q respecto de pH_D , también se ha demostrado que el volumen aparente de Donnan de la materia húmica decrece cuando aumenta la fuerza iónica y se ha sugerido una relación lineal en escala logarítmica:

$$\log V_D = b(1 - \log I) - 1 \quad (20)$$

donde b varía con el tipo de sustancia húmica. [7]

Manteniendo la simplicidad de la metodología de Donnan, se propone una expresión para el volumen de Donnan basada en la una combinación del modelo de Donnan con los resultados PB, se obtendrá una expresión muy general del volumen de Donnan capaz de reproducir los resultados PB en un amplio rango de polielectrolitos, homogéneos y heterogéneos, lineales o ramificados, y de varias geometrías y densidades de carga superficial. El punto de inicio es la combinación de la ecuación de electroneutralidad (19) con la ecuación (18) como:

$$V_D = \frac{zQ}{2I \sinh(z\varphi_D)} \quad (21)$$

donde z es la valencia del electrolito soporte simétrico.

El punto clave consiste en calcular el potencial de Donnan, φ_D , con el potencial adimensional de superficie dado por la ecuación NLPB, φ_s . El trabajo electrostático se escribe como $z\varphi$, con $\varphi = \varphi_s$ en NLPB, y $\varphi = \varphi_D$ en el modelo de Donnan, con esta identificación se está buscando un potencial de Donnan que lleve al mismo *binding* electrostático que la descripción NLPB.

Una vez se ha asumido esta identificación, la relación entre la carga de superficie y el potencial de superficie exacto para geometrías planas, se puede extender a otras geometrías con un parámetro ajustable, a , de manera que se puede expresar V_D , en función de la fuerza iónica y de la carga de la macromolécula, Q , como en [8]:

$$V_D = \frac{1}{4a\sqrt{I + a^2 Q^2 z^2}} \quad (24)$$

Sin embargo, este volumen de Donnan a veces lleva a altas correcciones de Donnan cuando hay cargas macromoleculares bajas que difícilmente pueden ser realistas.

2. EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO. Efecto celda

Se ha de tener en cuenta que la consideración de una concentración de polímero finita en el contexto del modelo de celda implica que el potencial ha de tener un mínimo (tiene que anularse) en el límite de celda, en lugar de a distancia infinita. Sin embargo, la influencia de esta diferencia en las condiciones de contorno de los valores numéricos del potencial es despreciable a bajas concentraciones. De hecho, los perfiles de potencial en la capa difusa calculados mediante PB a dilución infinita muestran que el potencial es prácticamente cero a partir de pocas unidades de la longitud de Debye desde el eje del polímero, a pesar de la fuerza iónica y la proporción de ión divalente.

Para probar la aplicabilidad de la ecuación PB con efecto celda a los datos experimentales se prueba el potencial variando un solo parámetro (la concentración de polímero, la proporción de sal divalente respecto de la monovalente, la constante de disociación del polímero).

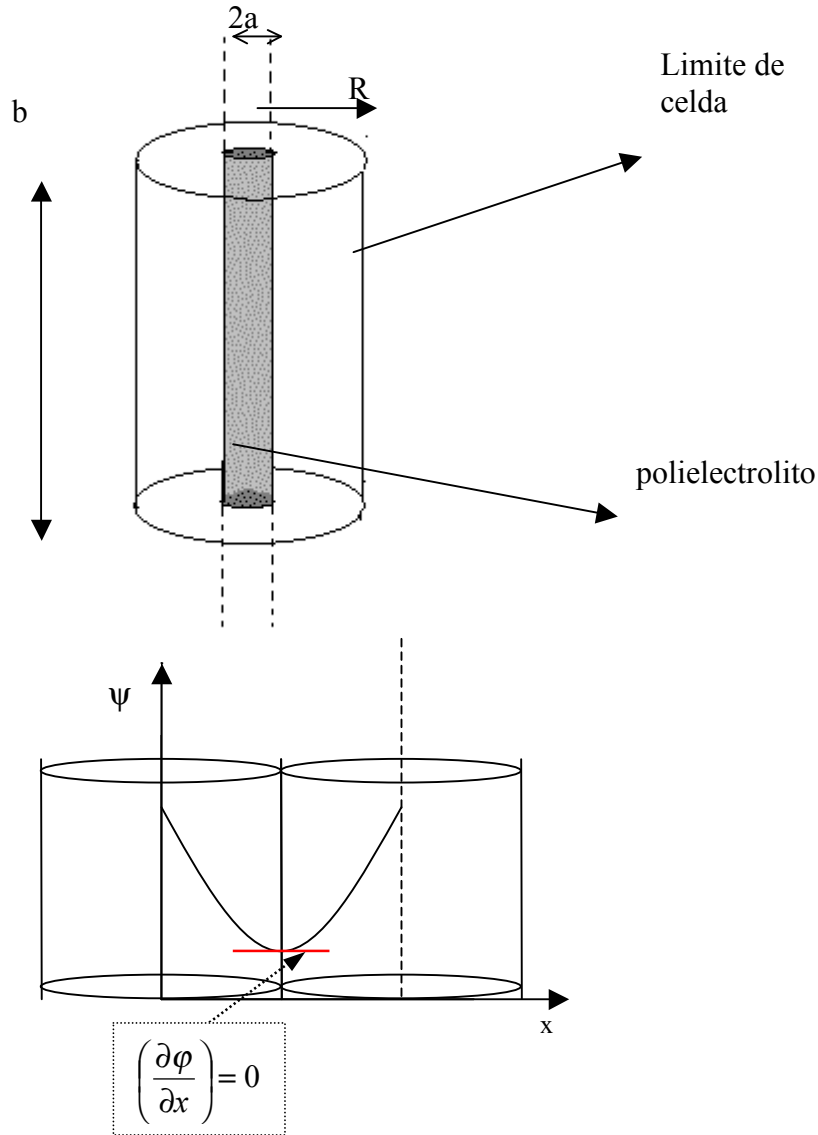
En la disolución de polielectrolito en presencia de sal se produce un efecto de *binding* electrostático, es decir se acumulan los iones de carga contraria a la del polielectrolito en las proximidades de la superficie de este para compensar el exceso de carga.

El modelo de celda utilizado en este máster presupone una concentración finita de polímero, se acepta que las partículas coloidales cargadas tienen una interacción de tipo esferas duras (volumen excluido). Esto implica que, una unidad de volumen de una solución que contenga una concentración de monómeros de polielectrolito, c_1^m , se puede dividir en celdas de un volumen V_{cel} de manera que $V_{cel}c_1^m=1$. El radio, R , de estas celdas viene dado por:

$$R = \sqrt{\pi N_A b 10^3 c_1^m} \quad (25)$$

donde b , es la longitud entre grupos funcionales, está en metros mientras que la concentración de polímero se introduce en mol/L.

Se impone que cada celda es electroneutra. El macroión se considera colocado en el centro de esta y crea un potencial electrostático de simetría cilíndrica. Según las condiciones de contorno el potencial alcanzará un mínimo en el límite de celda.



$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial r}\right)_{r=R} = 0 \quad (26)$$

En este sentido los términos de concentración varían con la distancia y no son iguales a las concentraciones iniciales en el límite de celda (concentraciones analíticas). Se calcula la concentración en el límite de celda a partir del balance de materia:

$$c_i \int \exp[-z_i \psi(r)] dV = c_{i,T} V_{cel} \quad (27)$$

donde c_i es la concentración en el límite de celda y $c_{i,T}$ es la concentración analítica; la integración se hace para todo el volumen de la celda (V_{cel}) sólo en el caso de un exceso de electrolito soporte o en caso de dilución infinita del polielectrolito se puede asumir que $c_i = c_{i,T}$

Para disoluciones poco concentradas $\kappa R \gg 5$ la solución PB con $\psi(R = \infty) = 0$ (R es el radio de la celda) es una buena aproximación a la solución exacta, siempre que las concentraciones estén definidas como en la ecuación (27). Y teniendo en cuenta que κ^{-1} es la longitud de Debye que se detalla en el apéndice.

El valor de κ^{-1} se calcula con las concentraciones analíticas y manteniendo constante la fuerza iónica. Se usa el valor de κR para medir la el radio de la celda por que esta relacionado con la concentración de macromolécula y con la longitud de Debye, por tanto la fuerza iónica.

2.1 BINDING ELECTROSTÁTICO

El exceso o el defecto de número de moles de la especie iónica i en la capa difusa alrededor de la macromolécula por mol de polión se calcula como:

$$\Gamma_i = 2\pi b N_A 10^3 c_i \int_0^R (\exp[-z_i \psi(r)] - 1) dr \quad (28)$$

donde r y b se expresan en metros y la concentración de la especie i en mol/L. La contribución del volumen excluido de las sales iónicas por el polión se considera despreciable. El valor de Γ_i tiene que obtenerse por integración numérica usando los valores de ψ calculados mediante NLPB.

Para el caso particular de los contraiones, Γ representa la cantidad de iones “vinculados” por el polielectrolito debido exclusivamente a interacciones electrostáticas y se habla de *binding* atmosférico o electrostático.

2.2 BALANCE DE MATERIA

Los balances de materia serán, teniendo en cuenta la ecuación (27):

$$\frac{c_1}{V_{cel}} \int_a^R 2\pi b \exp[-z_1 \psi(r)] r dr = v_1 c_1^* + \frac{c_1^m \alpha}{z_1} \quad (29)$$

$$\frac{c_2}{V_{cel}} \int_a^R 2\pi b \exp[-z_2 \psi(r)] r dr = v_2 c_1^* \quad (30)$$

$$\frac{c_3}{V_{cel}} \int_a^R 2\pi b \exp[-z_3 \psi(r)] r dr = v_3 \rho c_1^* \quad (31)$$

$$\frac{c_4}{V_{cel}} \int_a^R 2\pi b \exp[-z_4 \psi(r)] r dr = \nu_4 \rho c_1^* \quad (32)$$

donde a representa el radio del cilindro del polielectrolito, c_1^* es la concentración analítica de catión monovalente, c_1^m es la concentración de polímero y α es la disociación de la macromolécula; $\frac{c_p \alpha_d}{z_1}$ representa la cantidad de protones liberados por el polielectrolito a la disolución ya que c_1 mide la concentración de cationes monovalentes del medio pero no hace distinciones entre los diferentes tipos ya que como se ha comentado las restricciones de la NLPB no permiten la distinción entre iones por medio del tamaño de estos.

2.3 SOLUCIONES APROXIMADAS

Como es bien sabido la aproximación de Poisson-Boltzmann incluye algunas simplificaciones fuertes, por ejemplo se elimina la correlación entre los iones y las cargas se consideran puntuales, el disolvente se considera un continuo sin estructura y con una permitividad constante (modelo primitivo). La superficie cargada se considera homogénea impenetrable etc. A pesar de sus limitaciones, funciona sorprendentemente bien para la descripción de propiedades termodinámicas de macromoléculas naturales y sintéticas.

Se han probado diferentes formulas para resolver la NLPB, el más sencillo matemáticamente es ignorar el efecto celda y considerar que la concentración de polímero es muy baja posteriormente se escoge una geometría dependiendo de la forma del polímero en el caso de PAA su geometría se aproxima más al cilindro y se calcula un potencial de superficie considerando el radio de la celda tendiendo a infinito. Este método sólo sirve para concentraciones de macromolécula muy bajas, y por tanto $\kappa R \gg 5$ esto hace que si se quiere tener una buena estimación de la realidad se necesite un calculo más exacto, se incluye el efecto celda y se cambian los límites del calculo pero se usa el potencial a dilución infinita de macromolécula para inicializar el problema de la solución exacta debido a que su solución para concentraciones bajas es igual a la exacta y para concentraciones altas es un buen punto de inicio para la conversión del método Newton Raphson que usa en el programa.

Para poder calcular la concentración de sal iónica en el límite de celda se han usado varios métodos. Un método bastante eficaz para $\kappa R > 1$ es el método iterativo [9] que consisten en calcular el potencial infinito y partir de este aplicando una balance de materia calcular las concentraciones de ión en el límite de celda. Teniendo en cuenta que la concentración inicial que introduciremos en las ecuaciones de cálculo del potencial será en primera instancia la analítica. Este método es bastante exacto pero no siempre converge bien.

Otra manera de calcular la concentración de la especie i en el límite de celda es incluir los balances de materia en el cálculo de PB con efecto celda de manera que las concentraciones y los potenciales deban convergir a la vez, este método no tiene límite en cuanto a la concentración de polímero y permite un cálculo exacto de la ecuación de PB con efecto celda.

2.4 SOLUCIÓN POR ELEMENTOS FINITOS

Como se puede ver en el Apéndice la resolución de la ecuación PB se hace transformando el problema diferencial en una ecuación integral (mediante un método variacional) usando la técnica de Galerkin de elementos finitos, se hace un cambio de variable y se pone la ecuación (29) en función de $x = \ln y$, donde $y = \kappa r$:

$$\frac{2\pi b a_1}{\kappa^2 V_{cel}} \int_{x_0}^{x_f} \{\exp[-z_1 \psi(x)] \exp[2x]\} dx = v_1 + \frac{c_1^m \alpha}{z_1 c_1^*} \quad (33)$$

donde $a_1 = c_1 / c_1^*$, y es una magnitud adimensional.

El término de la compensación de cationes sólo se aplica en el caso de los cationes monovalentes por lo tanto el balance de materia en el caso de los otros iones (ecuaciones 30, 31 y 32) presentes en la disolución será:

$$\frac{2\pi b a_2}{\kappa^2 V_{cel}} \int_{x_0}^{x_f} \{\exp[-z_2 \psi(x)] \exp[2x]\} dx = v_2 \quad (34)$$

$$\frac{2\pi b a_3}{\kappa^2 V_{cel}} \int_{x_0}^{x_f} \{\exp[-z_3 \psi(x)] \exp[2x]\} dx = v_3 \rho \quad (35)$$

$$\frac{2\pi b a_4}{\kappa^2 V_{cel}} \int_{x_0}^{x_f} \{\exp[-z_4 \psi(x)] \exp[2x]\} dx = v_4 \rho \quad (36)$$

donde $\rho = \frac{c_2}{c_1^*}$, y análogamente al caso de a_1 , $a_i = \frac{c_i}{c_1^*}$

3. ANALISIS DE RESULTADOS.

La comprobación de los resultados se realiza comparando el potencial electrostático calculado según el método explicado anteriormente, con el potencial calculado a concentración infinitamente diluida de polielectrolito. Los valores iniciales comunes para todos los cálculos, son: radio del polielectrolito, $a=0,5$ nm, longitud de la celda, $l_b=0,25$ nm, Temperatura del medio, $T=298,15$ K, carga del polielectrolito, $z(p)=-1$. En el medio se introducirán 2 sales una monovalente y una divalente para el catión (monovalente, 1:1; divalente, 2:1).

3.1 EFEECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

Es evidente que como se ha explicado anteriormente estos resultados han de ser aproximadamente iguales para $\kappa R > 5$ pero no necesariamente idénticos ya que los métodos de cálculo son diferentes. En los casos de κR entre 5 y 1 los datos no se ajustaran a la previsión sin efecto celda. Y por debajo de este valor no tiene sentido el cálculo a dilución infinita. Cuando se prueban estas previsiones, se observa:

c1m	KR	ψ_s	$\psi_s(\infty)$
1,00E-04	33,48	-3,8778015	-3,8634286
5,00E-04	14,97	-3,9239016	-3,8634286
1,00E-03	10,58	-3,9861164	-3,8634286
5,00E-03	4,73	-4,3091030	-3,8634286
1,00E-02	3,34	-4,3856115	-3,8634286
5,00E-02	1,49	-3,7955842	-3,8634286
1,00E-01	1,058	-3,3113938	-3,8634286
2,50E-01	0,67	-2,5895934	-3,8634286
5,00E-01	0,47	-2,0237170	-3,8634286

Tabla 1. Variación del potencial vs. La concentración de polímero.

($I=5 \cdot 10^{-3}$; $a=0,5$; $\rho=0,1$; $c1b=3,85 \cdot 10^{-3}$)

Cuanto más nos alejamos de las concentraciones bajas de polielectrolito, es decir cuanto menor es κR más se aleja el valor del potencial a dilución infinita de polielectrolito, del valor calculado con efecto celda; pero además de esta tendencia previsible, se puede observar como hay una variación clara de la tendencia mientras los valores de κR son mayores que 2 el potencial es más negativo en el caso con efecto celda que en el caso a dilución infinita de polielectrolito pero cuando la concentración

de polielectrolito es alta se invierte la tendencia y los valores del potencial son menos negativos (fig. 2), esto es debido a que el potencial de superficie que se observa es consecuencia de las cargas del polielectrolito apantalladas por los iones en disolución y en los casos más extremos de κR la concentración de polielectrolito es muy grande por tanto aumenta la atracción macromolécula es menor y menor es su potencial electrostático en la superficie.

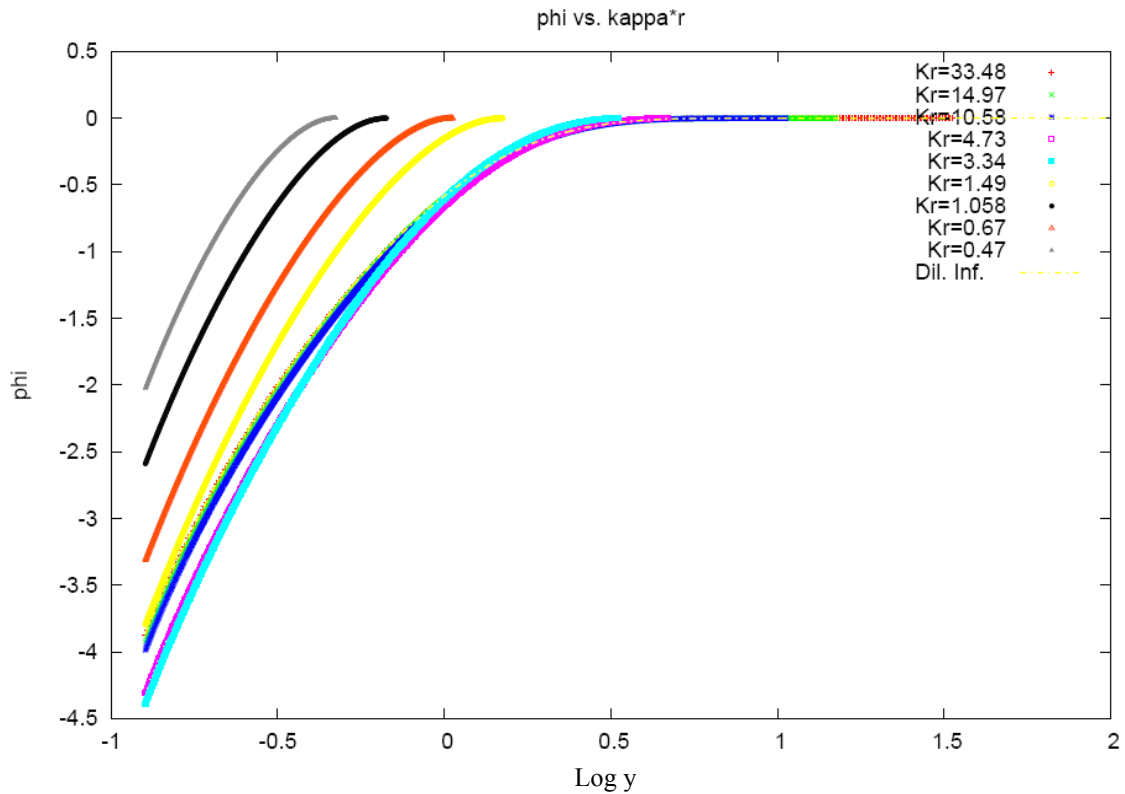


Figura 1. Variación del potencial vs. $\log y$; $y = \kappa r$. ($I = 5 \cdot 10^{-3}$; $\alpha = 0,5$; $\rho = 0,1$; $c_1 b = 3,85 \cdot 10^{-3}$)

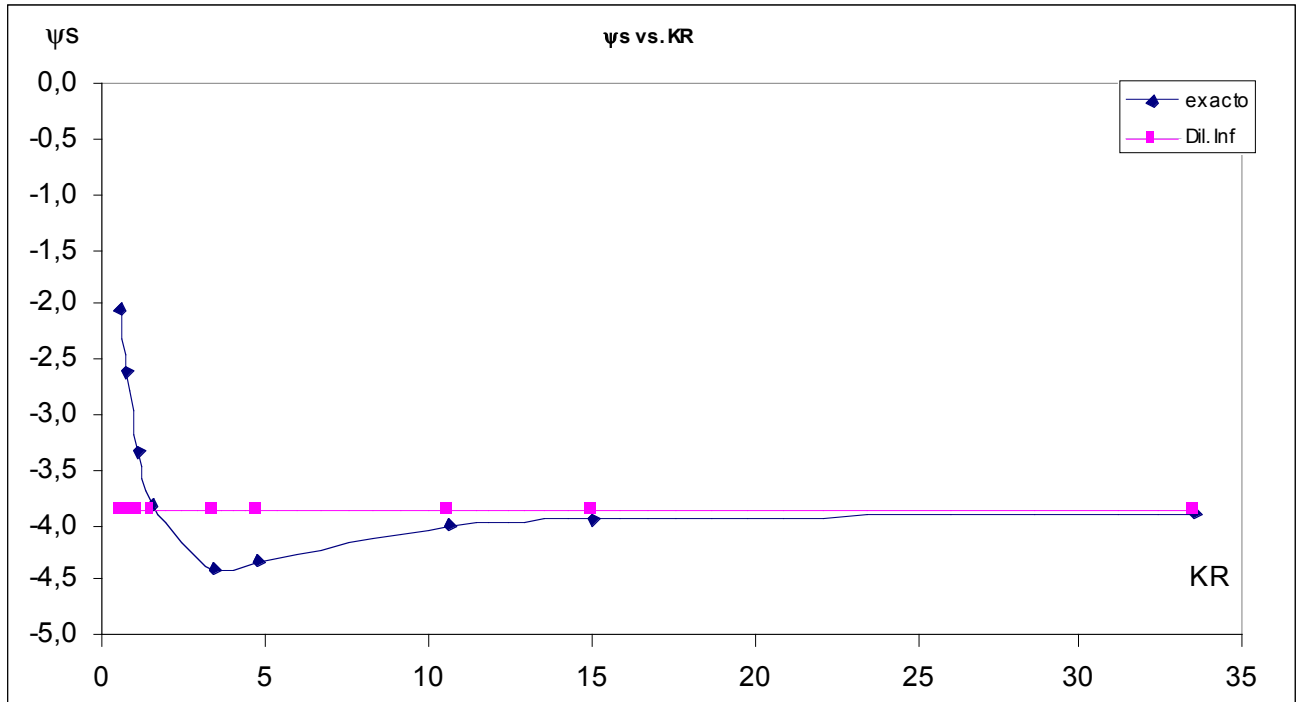


Figura 2. Variación del potencial superficial vs. KR. ($I=5 \cdot 10^{-3}$; $\alpha=0,5$; $\rho=0,1$; $c1b=3,85 \cdot 10^{-3}$)

Los cambios en las concentraciones de iones también deben variar de acuerdo con la inversión en la tendencia del potencial de superficie, así mientras κR es mayor que 2 y el Ψ_0 va descendiendo:

c1m	KR	conc. Bulk	0,00385		0,00385		0,000385		0,00077	
		método	C1 (r=a)	C1(r=R)	C2 (r=a)	C2(r=R)	C3 (r=a)	C3(r=R)	C4 (r=a)	C4(r=R)
0,00	inf		1,83E-01		8,08E-05		8,73E-01		8,08E-06	
1,00E-04	33,48	aprox	1,84E-01	3,87E-03	8,06E-05	3,84E-03	8,41E-01	3,71E-04	1,61E-05	7,68E-04
		exacto	1,87E-01	3,87E-03	7,95E-05	3,84E-03	8,66E-01	3,71E-04	1,59E-05	7,68E-04
5,00E-04	14,97	aprox	1,91E-01	4,02E-03	8,17E-05	3,89E-03	7,40E-01	3,26E-04	1,63E-05	7,78E-04
		exacto	2,03E-01	4,00E-03	7,69E-05	3,89E-03	8,35E-01	3,26E-04	1,54E-05	7,78E-04
1,00E-03	10,58	aprox	1,98E-01	4,15E-03	8,22E-05	3,91E-03	6,23E-01	2,74E-04	1,64E-05	7,83E-04
		exacto	2,23E-01	4,15E-03	7,27E-05	3,91E-03	7,96E-01	2,74E-04	1,45E-05	7,83E-04
5,00E-03	4,73	aprox	2,44E-01	5,15E-03	8,98E-05	4,25E-03	2,06E-01	9,22E-05	1,80E-05	8,50E-04
		exacto	3,81E-01	5,12E-03	5,75E-05	4,28E-03	5,02E-01	9,08E-05	1,15E-05	8,56E-04
1,00E-02	3,34	aprox	2,93E-01	6,34E-03	9,44E-05	4,36E-03	1,09E-01	5,14E-05	1,89E-05	8,71E-04
		exacto	4,93E-01	6,14E-03	5,60E-05	4,50E-03	3,11E-01	4,80E-05	1,12E-05	9,00E-04
5,00E-02	1,49	aprox	7,64E-01	2,15E-02	1,03E-04	3,66E-03	7,96E-02	6,35E-05	2,07E-05	7,31E-04
		exacto	7,14E-01	1,60E-02	1,11E-04	4,90E-03	6,95E-02	3,50E-05	2,21E-05	9,84E-04
1,00E-01	1,058	aprox	1,43E+00	5,11E-02	1,06E-04	2,95E-03	1,03E-01	1,32E-04	2,12E-05	5,86E-04
		exacto	8,22E+00	2,99E-02	1,84E-04	5,04E-03	3,41E-02	4,53E-05	3,68E-05	1,00E-03
2,50E-01	0,67	aprox	3,69E+00	2,08E-01	1,10E-04	1,94E-03	1,67E-01	5,33E-04	2,20E-05	3,90E-04
		exacto	1,03E+00	7,74E-02	3,92E-04	5,23E-03	1,31E-02	7,37E-05	7,85E-05	1,05E-03
5,00E-01	0,47	aprox	8,14E+00	6,98E-01	1,14E-04	1,33E-03	2,53E-01	1,87E-03	2,28E-05	2,67E-04
		exacto	1,29E+00	1,71E-01	7,19E-04	5,44E-03	6,39E-03	1,12E-04	1,44E-04	1,09E-03

Tabla 2. Variación de la concentración con la KR.

($I=5 \cdot 10^{-3}$; $\alpha=0,5$; $\rho=0,1$; $c1b=3,85 \cdot 10^{-3}$)

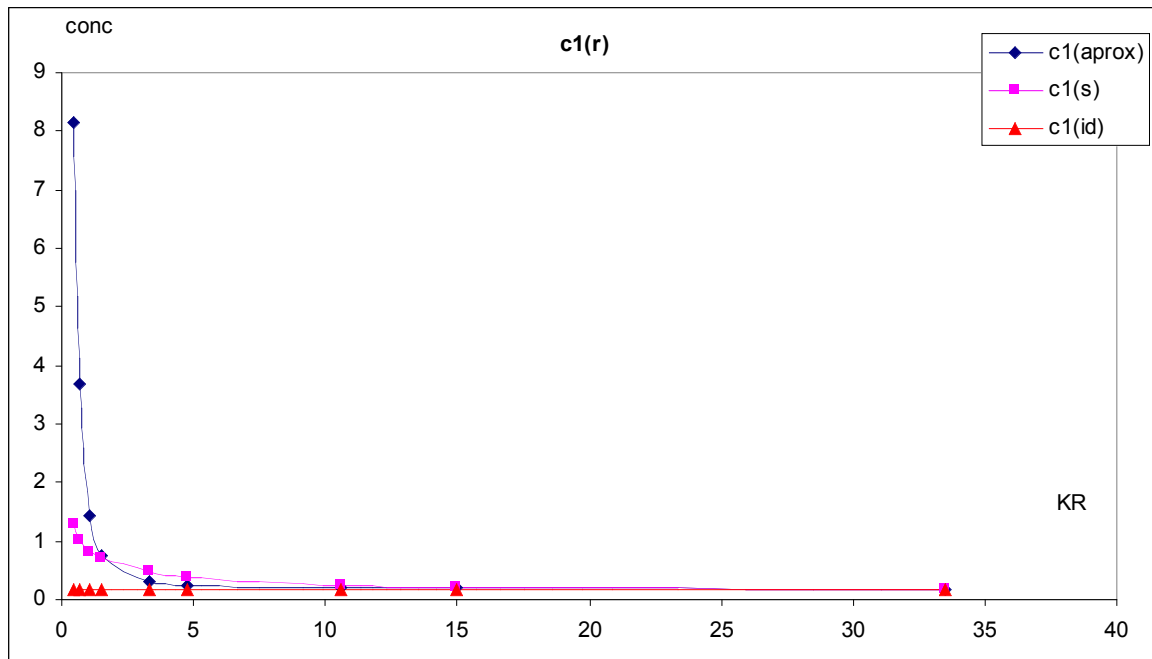


Figura 3. Variación de la concentración de catión monovalente vs. κR .
 ($I=5 \cdot 10^{-3}$; $\alpha=0,5$; $\rho=0,1$; $c1b=3,85 \cdot 10^{-3}$)

Cuando desciende el tamaño de la celda, es decir cuando aumenta la concentración de macromoléculas, la concentración de iones monovalentes positivos ($c1(r=a)$) aumenta en la superficie y es similar a la calculada como dilución infinitamente diluida de polielectrolito hasta $\kappa R > 10$, el valor infinitamente diluido se mantiene constante puesto que no depende de la concentración de polielectrolito, mientras que la aproximación calculada con los valores de potencial dilución infinita de polímero y las concentraciones de superficie con efecto celda se separan a $10 > \kappa R > 5$, aproximadamente, lo cual demuestra que es más exacto el calculo aproximado pero que a concentraciones altas falla igual que el infinitamente diluido puesto que mas allá de $\kappa R < 5$ se desvían las curvas y el valor de concentración superficial de iones en la superficie del polielectrolito se dispara a valores imposibles.

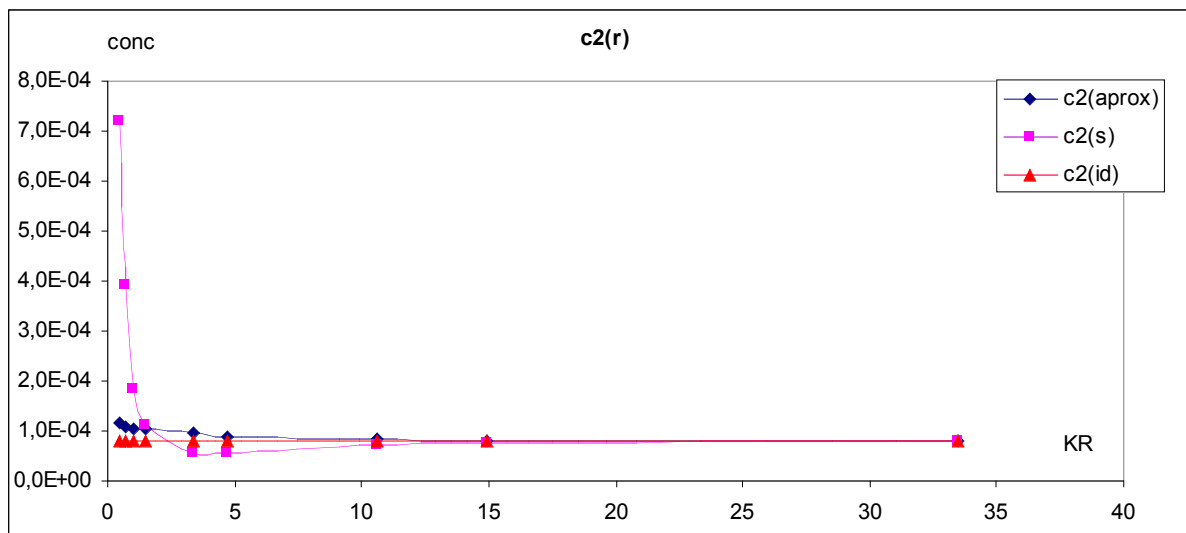


Figura 4. Variación de la concentración de anión monovalente vs. κR .

($I=5 \cdot 10^{-3}$; $\alpha=0,5$; $\rho=0,1$; $c1b=3,85 \cdot 10^{-3}$)

En el caso de los coiones monovalentes ($c2(r=a)$), la concentración en la superficie aumenta espectacularmente al aumentar la concentración de polielectrolito, esto solo se explica por el masivo aumento en la concentración de cationes en la superficie del polielectrolito que arrastran aniones con ellos debido a las fuerzas electrostáticas. Estos efectos son debidos en gran parte a la diferencia en el potencial superficial que hay en los casos de alta concentración de macromolécula entre el potencial infinitamente diluido y el potencial calculado con efecto celda.

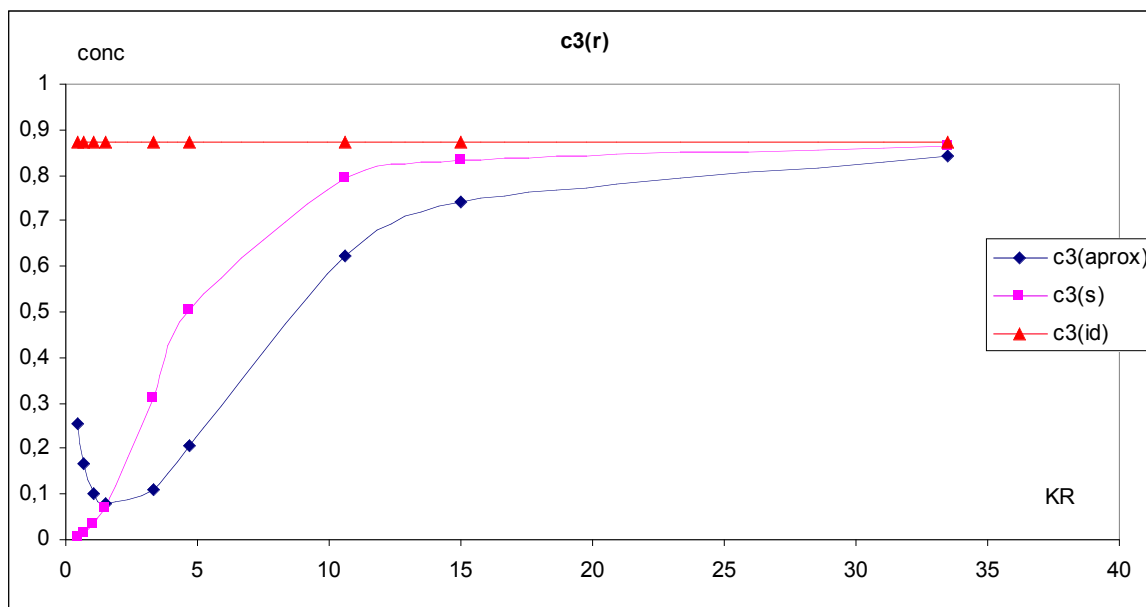


Figura 5. Variación de la concentración de catión divalente vs. κR .

($I=5 \cdot 10^{-3}$; $\alpha=0,5$; $\rho=0,1$; $c1b=3,85 \cdot 10^{-3}$)

Los cationes divalentes tienen un comportamiento completamente diferente, como la concentración de polímero aumenta, la cantidad de cationes monovalentes en la superficie del polímero también aumenta y la concentración superficial de catión monovalente desciende conforme disminuye el radio de la celda, esta tendencia es clara en el caso del cálculo exacto, en el caso de dilución infinita de polímero el cálculo es exacto hasta $\kappa R=15$ aproximadamente, mientras que el cálculo aproximado sigue la tendencia del exacto hasta $\kappa R=3$ aproximadamente, pero a partir de aquí, como el potencial a dilución infinita cambia de tendencia con respecto del exacto, como se ha visto en la tabla 1, este potencial no puede representar correctamente la concentración de iones en la superficie.

En el caso de los aniones de la sal de catión divalente se comportan de la misma manera que el anión correspondiente al catión monovalente.

Teniendo en cuenta que los mayores cambios respecto del cálculo PB sin efecto celda se producen cuando la concentración de polielectrolito es mayor, se variarían otros parámetros en el rango de κR pequeñas para ver como afectan estos cambios al potencial y al *binding* electrostático.

3.2 EFECTO DEL GRADO DE DISOCIACIÓN

Al cambiar el grado de disociación de la macromolécula varia su carga real, por tanto ha de variar sensiblemente la distribución de los iones en el medio.

Al variar el grado de disociación se mantienen constantes, la concentración analítica de sal monovalente $c_{1b} = 3,85 \cdot 10^{-3}$ M, la concentración de polímero, $c_{1m} = 5 \cdot 10^{-2}$ M, y la proporción sal divalente/sal monovalente.

Para el valor de κR arriba señalado cuando variamos α se puede observar que cuanto más pequeña es la grado de disociación menos negativo es el potencial de superficie, ya que el polielectrolito estará menos cargado. Las curvas punteadas son el cálculo para los mismos parámetros a distancia infinita. Como se ha comprobado en la figura 1.

A valores de $\alpha = 0.2$ la macromolécula está poco disociada por tanto poco cargada y la perturbación que introduce en el medio es muy pequeña por tanto el valor del potencial de superficie es pequeño y no se aleja mucho en la forma del que describe el comportamiento ideal. Cuando $\alpha = 0.5$ el estamos en el punto en que se produce según la gráfica 1 la inversión en el comportamiento ($\kappa R = 1.5$) por tanto es el punto en que los potenciales a dilución infinita y calculados con efecto celda están más cercanos; pero la curva calculada es completamente diferente a la curva que se representa cuando el radio de la celda es infinito, esto es debido a la variación en la distribución de los iones que hace variar el potencial a lo largo del radio de la celda. El caso más extremo es el de $\alpha = 0.8$ donde prácticamente todo el polímero esta desprotonado por tanto completamente cargado y eso influye en el potencial que es mucho menor, y su variación a lo largo de la celda es mucho más brusca.

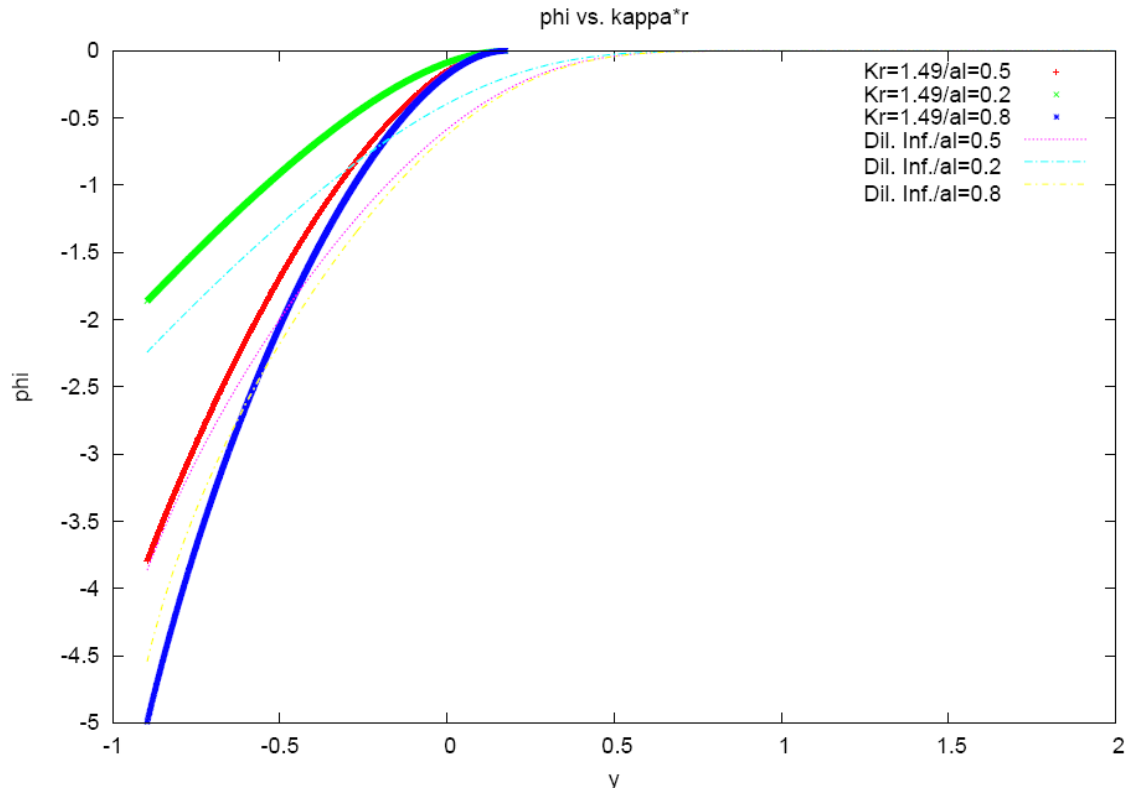


Figura 6. Variación del potencial vs. $\log \kappa r = \log y$.

($I=5 \cdot 10^{-3}$; $c1m=5 \cdot 10^{-2}$; $\rho=0,1$; $c1b=3,85 \cdot 10^{-3}$)

Las concentraciones para este caso de κR son:

		$\alpha=0,2$	$\alpha=0,5$	$\alpha=0,8$
aniones	$c2(r=a)$	7,00E-04	1,10E-04	3,40E-05
	$c2(r=R)$	4,50E-03	4,90E-03	5,00E-03
	$c4(r=a)$	1,40E-04	2,20E-05	6,90E-06
	$c4(r=R)$	9,00E-04	9,80E-04	1,00E-03
cationes	$c1(r=a)$	7,10E-02	7,10E-01	2,60E+00
	$c1(r=R)$	1,10E-02	1,60E-02	1,70E-02
	$c3(r=a)$	8,30E-03	6,90E-02	1,50E-01
	$c3(r=R)$	2,00E-04	3,50E-05	6,80E-06

Tabla 2. Variación de las concentraciones en la superficie y en el bula con el grado de disociación.

($I=5 \cdot 10^{-3}$; $c1m=5 \cdot 10^{-2}$; $\rho=0,1$; $c1b=3,85 \cdot 10^{-3}$; $\kappa R = 1,5$)

donde la parte entre paréntesis es el grado de disociación, $c1$ y $c2$ son las concentraciones de cationes y aniones de la sal monovalente, $c3$ y $c4$ son las concentraciones de cationes y aniones de la sal divalente respectivamente, sup denota la concentración en la superficie de la macromolécula y límite es la concentración en el límite de celda que sólo se corresponde con la analítica en el caso de $r \rightarrow \infty$.

En el caso de los aniones (fig. 6) es fácil deducir que como la macromolécula esta cargada negativamente la concentración en la superficie del polielectrolito debe ser menor que en el seno de la disolución y que esta concentración será menor cuanto más cargado esté el polielectrolito y por tanto mayor será la concentración en el seno de la disolución. El aumento no es igual que el descenso, es decir que no desciende en la misma proporción la concentración en la superficie que aumenta en el seno de la disolución cuando se varia el grado de disociación, esto es debido que al aumentar la carga del polielectrolito los iones se distribuyen a lo largo de la celda no se trasladan al bulk.

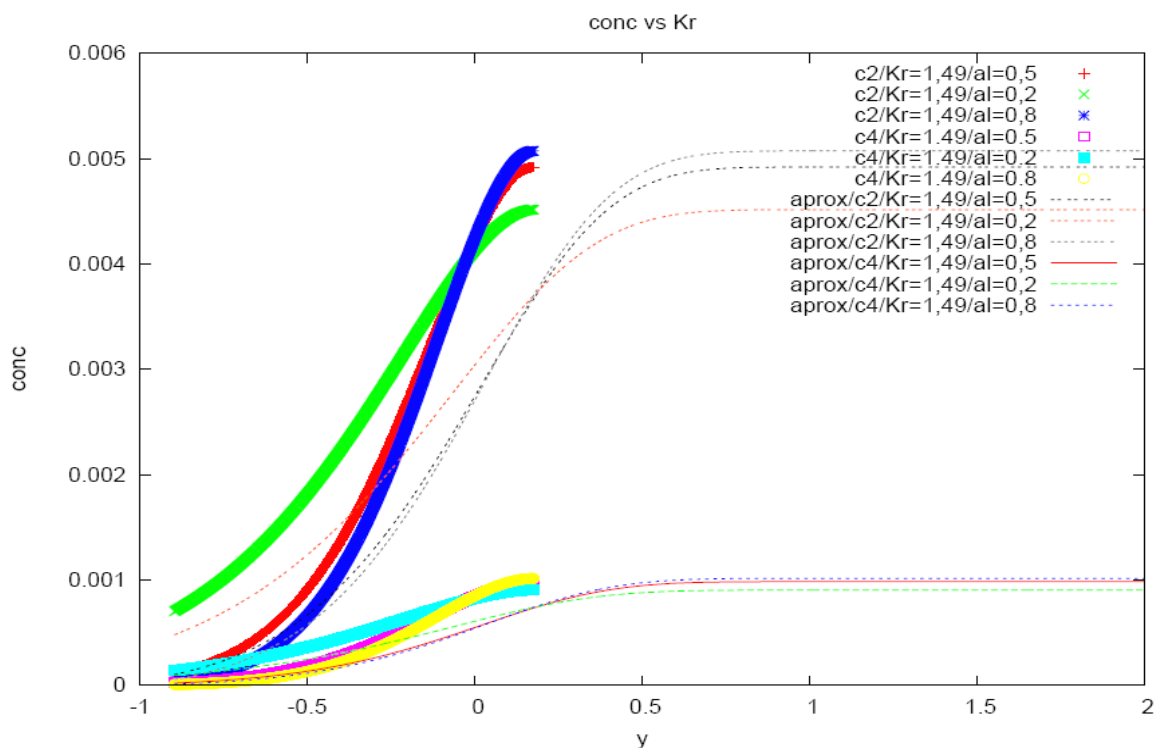


Figura 7. Variación de la concentración de aniones vs. $\log y = \log Kr$.

($I=5 \cdot 10^{-3}$; $c1m=5 \cdot 10^{-2}$; $\rho=0,1$; $c1b=3,85 \cdot 10^{-3}$; $KR=1,5$)

Los cationes como se puede ver en la gráfica 7, al aumentar el grado de disociación también aumenta la concentración en la superficie, en el caso del catión divalente la concentración desciende en el bulk y como en el caso de los aniones no es proporcional sino que se reparte la concentración a lo largo de la celda. Pero los cationes monovalentes no se comportan así la concentración en la superficie aumenta al aumentar la α pero la concentración en el bulk se mantiene prácticamente constante incluso aumenta un poco, esto es debido a que la concentración calculada de sal

monovalente incluye la concentración de protones liberados por el polielectrolito; y al aumentar el grado de disociación aumenta la concentración de protones en el medio.

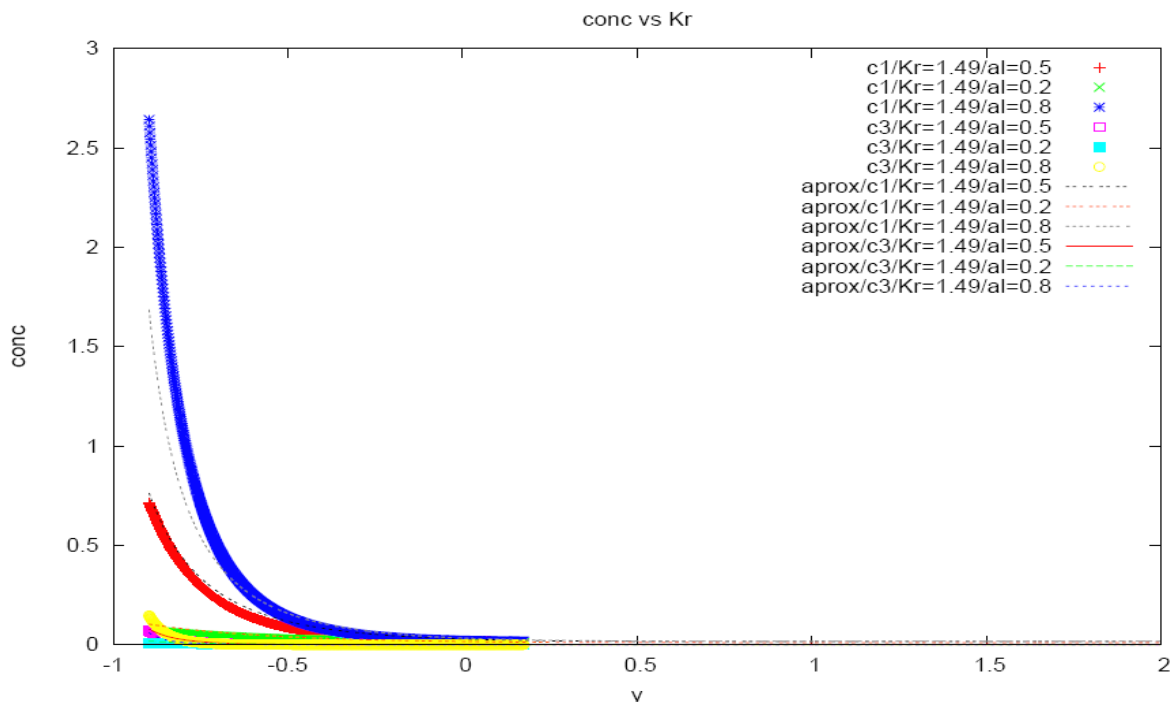


Figura 8. Variación de la concentración de cationes vs. $\log y = \text{Log } \kappa R$.

($\kappa R = 1,5$; $I = 5 \cdot 10^{-3}$; $c_{1m} = 5 \cdot 10^{-2}$; $\rho = 0,1$; $c_{1b} = 3,85 \cdot 10^{-3}$)

Se han probado otros dos casos de κR , $\kappa R = 1,06$ y $\kappa R = 0,5$, en ambos casos el resultado es similar al expuesto anteriormente de manera que para el caso de $\kappa R = 1,06$ los valores de potencial de superficie son menos negativos para la solución exacta que en el caso de potencial a dilución infinita de polielectrolito, las concentraciones se comportan de igual modo, que en el caso anterior.

Cuando $\kappa R = 0,5$ las curvas de potencial, muestran una tendencia similar a las de $\kappa R = 1,5$ (fig. 6) aunque los valores de ψ_s son mucho menores (en valor absoluto) que los obtenidos para dilución infinita de polielectrolito. Esto es debido a que estamos en un punto en el que la solución a concentración infinitamente diluida de polielectrolito no tiene sentido.

3.3 EFECTO DE LA PROPORCIÓN IÓN DIVALENTE/MONOVALENTE

Se hará el cálculo para $\kappa R=1,5$, variando la proporción ión divalente/monovalente, se mantiene constante la concentración de sal monovalente, $c_{1b}=3,85 \cdot 10^{-3}$ M, la concentración de macromolécula, $c_{1m}=5 \cdot 10^{-2}$ M,

Se ha variado ρ 0,1, 0,2, 0,5 en los tres casos analizados de κR límite (1.5; 1.06; 0.5), pero se ha estudiado un caso anterior que marca los límites de la variación de ρ , se estudia un caso de fuerza iónica 5×10^{-3} M y $\rho=0,04$; $\rho=0,1$; $\rho=0,2$; $\rho=0,5$ y $\rho=10$, es decir un caso límite en el que prácticamente todos los iones del medio pertenecen a la sal monovalentes, y un caso límite en el que prácticamente todos los iones del medio pertenecen a la sal divalente.

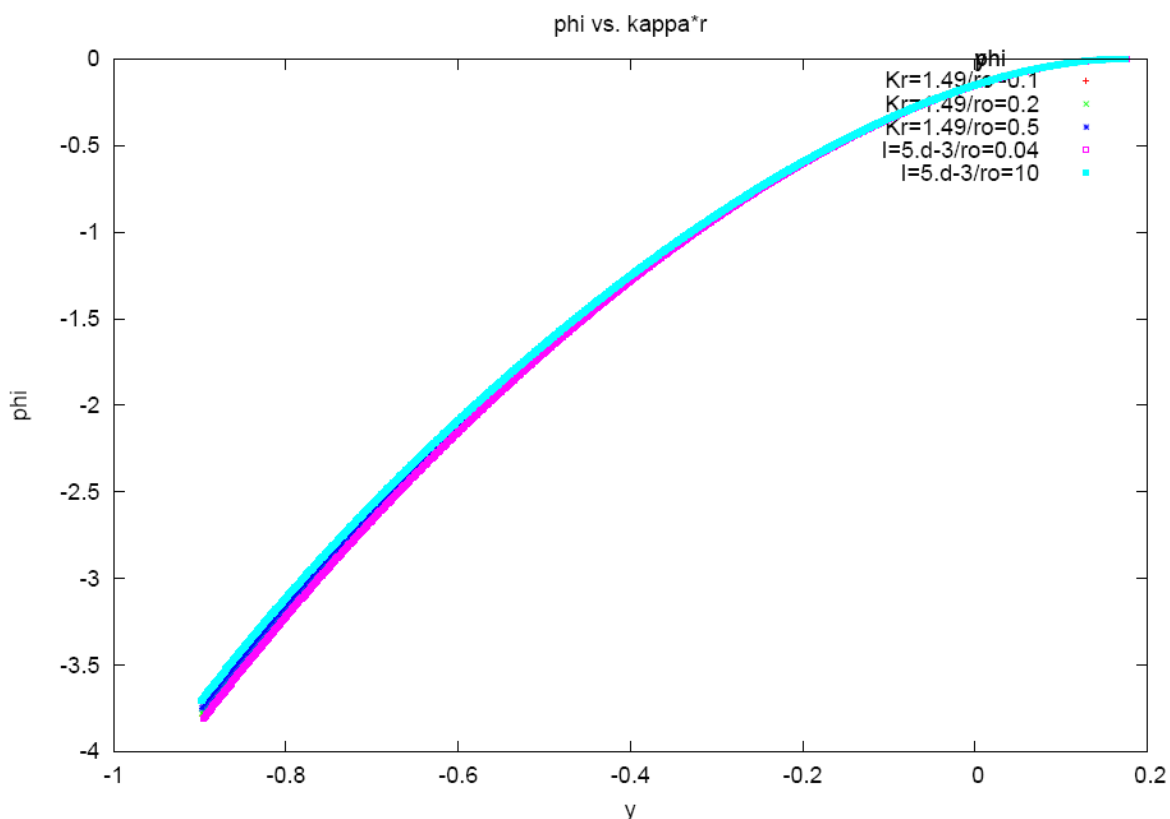


Figura 9. Variación del Potencial vs. $\log y = \log Kr$.
 ($KR=1,5$; $I=5 \cdot 10^{-3}$; $c_{1m}=5 \cdot 10^{-2}$; $\alpha=0,5$; $c_{1b}=3,85 \cdot 10^{-3}$)

La variación es mínima en el caso de NLPB con efecto celda, esto quiere decir que no se apreciará en el caso de una variación entre 0,1 y 0,5.

Cuando se realiza el mismo cálculo para el potencial infinitamente diluido de polielectrolito, se observa una mayor variación en el valor del potencial de superficie, (figura 10).

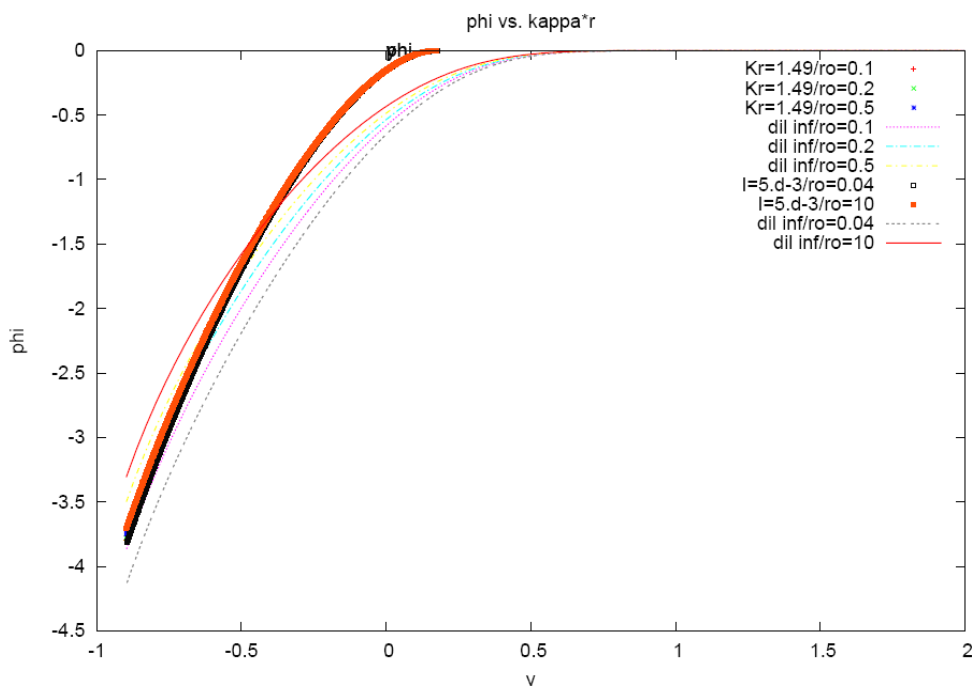


Figura 10. Superposición de la fig. 9 y fig. 10.

Aquí se puede observar que la variación del potencial a dilución infinita de polielectrolito con la concentración de sal del medio es mucho más acusada que en el caso con efecto celda donde esta variación es prácticamente nula.

Las concentraciones superficiales no son evidentemente comparables unas con otras por que la concentración inicial variará con la ρ por que es una relación de concentraciones si variamos este parámetro pero mantenemos constante la ρ variará la concentración inicial y por tanto la concentración tanto en el límite de celda como en la superficie de la macromolécula.

KR=1,5		$\rho=0,1$	$\rho=0,2$	$\rho=0,5$
aniones	c2(r=a)	1,10E-04	9,10E-05	6,00E-05
	c2(r=R)	4,90E-03	4,00E-03	2,60E-03
cationes	c4(r=a)	2,20E-05	3,70E-05	6,00E-05
	c4(r=R)	9,80E-04	1,60E-03	2,60E-03
	c1(r=a)	7,10E-01	6,90E-01	6,40E-01
	c1(r=R)	1,60E-02	1,60E-02	1,50E-02
cationes	c3(r=a)	6,90E-02	1,10E-01	1,70E-01
	c3(r=R)	3,50E-05	5,80E-05	9,70E-05

Tabla 3. Variación de las concentraciones con la proporción de ión divalente/monovalente.

($\kappa R = 1,5; I = 5 \cdot 10^{-3}; c_{1m} = 5 \cdot 10^{-2}; \alpha = 0,5; c_{1b} = 3,85 \cdot 10^{-3}$)

3.4 EFECTO DE LA FUERZA IÓNICA.

Se mantiene constante la concentración de polímero y se varía la concentración de iones en el medio de manera que varía la fuerza iónica esto produce una variación en el κR por tanto se puede estudiar como varía el potencial con la fuerza iónica.

Se varía la concentración de ión monovalente manteniendo la proporción entre este y el ión divalente es decir manteniendo la ρ constante, $\rho = 0.5$, para que los resultados sean comparables se mantiene también constante el grado de disociación, $\alpha = 0,5$, y la concentración de la macromolécula, $c_{1m} = 0,05$.

Estos valores se mantendrán constantes, los resultados desde $\kappa R = 9,46$, hasta $\kappa R = 0,67$ son:

KR	I (M)	ψ_s	ψ_s^∞
9,46	0,2	-1,7569894	-1,7233015
6,69	0,1	-2,1270770	-2,0408137
2,12	0,01	-3,5151280	-3,1556076
1,5	0,005	-3,7486744	-3,4983645
0,67	0,001	-3,9623135	-4,2972359

Tabla 4. Variación del potencial de superficie con la fuerza iónica.

($\alpha = 0,5; c_{1m} = 5 \cdot 10^{-2}; \rho = 0,5; c_{1b} = 3,85 \cdot 10^{-3}$)

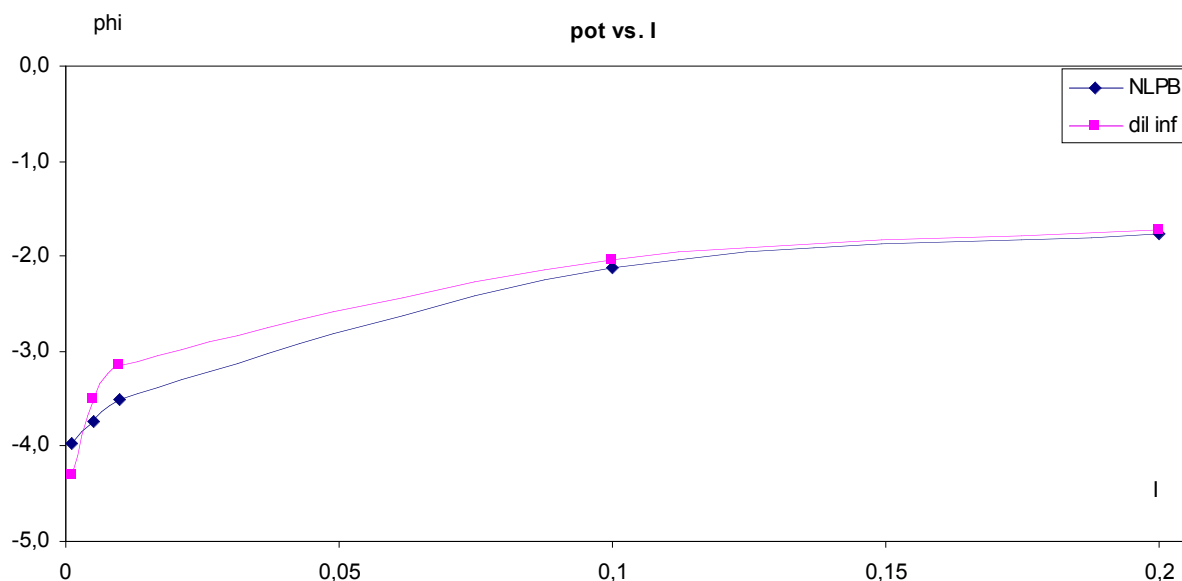


Figura 11. Variación del potencial vs. fuerza iónica (I). ($\alpha=0,5$; $c1m=5\cdot 10^{-2}$; $\rho=0,5$; $c1b=3,85\cdot 10^{-3}$)

En el caso de dilución infinita el potencial de superficie desciende con la fuerza iónica pero cambia bruscamente a partir de $I= 0.01$ M, esto es debido a que el aumento descenso en la fuerza iónica va acompañado de un descenso en κ (el inverso de la longitud de Debye). Y como ya se ha demostrado antes el cálculo del potencial a dilución infinita de polímero sólo es válido para $\kappa R > 5$.

Cuando se hace el cálculo usando la solución NLPB se obtiene una curva de descenso lento, el potencial de superficie es más negativo cuanto más pequeña es la fuerza iónica.

4. CONCLUSIONES

- Para calcular la solución NLPB es necesario transformar la ecuación diferencial de PB en una EDO que se pueda resolver por métodos numéricos, estos métodos consiguen resolver la ecuación PB de manera exacta, para que los resultados sean significativos es necesario incluir el efecto celda producido por el aumento de la concentración de polielectrolito, y el balance de materia necesario para estimar la variación de la concentración de los iones presentes en la disolución.
- Se ha demostrado que los cálculos previos de PB que consideraban la concentración de macromolécula como infinitamente diluida sólo son válidos para $\kappa R > 5$ y que por debajo de este valor los cálculos no son fiables.
- Cuando consideramos la variación del potencial al aumentar la concentración de macromolécula el potencial desciende mientras desciende κR hasta llegar a un punto de $\kappa R \approx 2$ donde se produce una inversión de la tendencia.
- Si se considera la variación del potencial con el grado de disociación del polielectrolito se encuentra que el potencial de superficie es más negativo cuanto mayor es el grado de disociación.

Las concentraciones de anión son muy bajas en la superficie del polielectrolito puesto que este está cargado negativamente y las de catión son muy altas en la superficie confirmando el *binding* electrostático.

- Si se varía la proporción de sal divalente, la variación en el potencial es muy poco acusada.
- Cuando se varía la cantidad de sal presente en el medio pero se mantiene la misma concentración de polímero (se varía la fuerza iónica) el potencial desciende al descender la fuerza iónica no hay inversión de la tendencia.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.L. Garcés, Contribuciones al estudio de la complejación macromolecular, Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona, 1999.
- [2] G.S. Manning, J. Chem. Phys. 51 (1969) 924.
- [3] G.S. Manning, Q. Rev. Biophys. 11 (1978) 179.
- [4] Katchalsky, A., Spitnik, P. Potentiometric titrations of polymethacrylic acid. *Journal of Polymer Science*, 1947
- [5] Nagasawa M., Ishigai H., Kagawa I., Studies in polyelectrolytes. XLII. Dissociation equilibrium of weak-electrolytic, *Memoirs of the faculty of Engineering*, Nagoya, University, (1958)
- [6] A. Martín Molina, Propiedades electrocinéticas de sistemas coloidales modelo. Efecto del tamaño iónico. Tesis Doctoral. Universidad de granada, 2003.
- [7] M.F. Benedetti, W.H. van Riemsdijk, L.K. Koopal, Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 1805
- [8] E. Companys, J.L. Garcés, J. Salvador, J. Galceran, J. Puy, F. Mas; Electrostatic and specific binding to macromolecular ligands. a general analytical expression for the donnan volume, *Colloid Surf. A*, 2007, im press.
- [9] C. Rey-Castro, J.L. Garcés, E. Companys, J. Galceran, J. Puy, M.E. Sastre de Vicente, F. Mas, Comparison between non-linear Poisson-Boltzmann simulations and experimental results. Polyacrylic acid in mixed 1-1/1-2 electrolyte solutions. *J. Phys. Chem. B.*, (submitted)

APÉNDICE

Se han usado para la resolución de la ecuación de Poisson Boltzmann no lineal (NLPB) métodos de diferencias finitas, es decir aproximando los operadores diferenciales del problema con operadores de diferencias, la formulación integral del problema presenta en muchos casos graves dificultades procedentes del carácter estrictamente local de este tipo de aproximaciones, ya que puede plantear problemas de difícil solución cuando encontramos irregularidades de tipo geométrico o funcional.

Cuando un problema admite una formulación integral (como es el caso de la NLPB) disponemos de una potente instrumento para su tratamiento matemático, dado que dicho planteamiento involucra todo el dominio en el que esta definida su frontera y los valores de la función incógnita en esos conjuntos, tolerando la falta de regularidad en conjuntos de medida nula. Esta tolerancia sería imposible en un planteamiento diferencial.

El método de electos finitos (FEM) consiste en transformar un problema diferencial en un problema variacional y por tanto integral, para aplicar a posteriori una aproximación a la geometría del dominio, de la frontera, del espacio de funciones en el que se supone incluida la solución y en caso necesario de la integrales que aparecen en la ecuación.

La técnica de residuos ponderados es una manera sencilla de llegar una formulación integral a partir de una ecuación diferencial, sea el problema de contorno:

$$\begin{aligned}
 L[u(x)] - f(x) &= 0 & \forall x \in \Omega \subset R^n \\
 u(x) &= g(x) & \forall x \in \Gamma_D \\
 M[u(x)] - p(x) &= 0 & \forall x \in \Gamma_N
 \end{aligned}
 \tag{A1}$$

Donde $u(x)$ es la función incógnita, L y M son operadores diferenciales lineales, $f(x)$, $g(x)$ y $p(x)$ son funciones conocidas, Γ_D la parte de la frontera de Ω en la cual se verifican las condiciones de contorno de Dirichlet ¹ y Γ_N la parte del frontera en la que se supone se verifican las condiciones de contorno más generales que involucran derivadas de la función incógnita.

Suponemos la ecuación integral siguiente:

¹ especifica el valor que la solución debe tomar en el contorno del dominio.

$$\int_{\Omega} (L[u(x)] - f(x))w_i(x)d\Omega + \int_{\Gamma_N} (M[u(x)] - p(x))\bar{w}_i(x)d\Gamma = 0 \quad (A2)$$

donde $w_i(x)$ y $\bar{w}_i(x)$ son funciones de test.

Se puede comprobar fácilmente que las soluciones de (A1) son soluciones (A2) pero sería interesante comprobar si las soluciones de (A2) son también soluciones de (A1). Si elegimos como funciones de test ($w_i(x)$ y $\bar{w}_i(x)$) de forma que constituyan una base de un espacio vectorial de Hilbert y consideramos que las funciones $a(x)=L[u(x)]-f(x)$ y $b(x)=M[u(x)]-p(x)$ parte de dicho espacio, entonces la ecuación (A2) es la condición de que $a(x)$ y $b(x)$ sean ortogonales a todas las funciones de base lo cual no es más que decir que $a(x)=0$ y $b(x)=0$ por lo tanto se cumplen la ecuaciones de (A1). Las condiciones de Dirichlet han de ser exigidas separadamente.

Una vez decidido cuales van a ser las funciones de test, transformaremos la ecuación (A2) de manera que pueda ser tratada numéricamente.

- Se realiza una aproximación a la geometría de los dominios de integración de Ω y Γ_N de manera que privilegiamos una serie de nodos del dominio y de la frontera frente al resto, para escoger estos nodos se elegirán aquellos puntos en los cuales se conoce algún tipo de dato, como es el caso de la frontera o bien puntos en los que nos interese el valor de la solución; el resto de puntos se obtienen por interpolación.

Al hacer esta elección de los puntos se esta construyendo un mallado del dominio de manera que los sub-dominios resultantes también llamados elementos tienen unas características de numero y disposición de los nodos bien definidas. La forma de escoger los elementos es libre lo cual explica la adaptabilidad de los elementos finitos, que es una de sus principales ventajas. La discretización del espacio no se tiene que hacer a intervalos regulares como ocurre en las diferencias finitas.

- Se realiza una aproximación al espacio de funciones al que pertenece la solución de las ecuaciones diferenciales por tanto:

$$u(x) = \sum_{i=1}^M \alpha_i N_i(x) \quad (A3)$$

donde $N_i(x)$ es un conjunto de funciones, por tanto se sustituye el espacio de Hilbert al que pertenece $u(x)$ por otro de base finita formado el conjunto de las funciones de forma $\{N_i(x)\}$

En este caso tenemos en general el problema de contorno unidimensional

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^2} - f(x) &= 0 \quad \forall x \in [a, b] \subset R \\ u(a) &= u(b) \end{aligned} \quad (A4)$$

La formulación integral (A2) del problema de contorno (A4) será:

$$\int_a^b \left(\frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^2} - f(x) \right) w(x) dx = 0 \quad (A5)$$

Las dos formulaciones exigen la existencia de la derivada segunda de la solución, aunque (A4) puede tolerar la no existencia en puntos aislados del dominio siempre que se mantenga la continuidad del integrando. Integramos por partes el término de la derivada segunda (A5)

$$\int_a^b \frac{\partial u(x)}{\partial x} \frac{\partial w(x)}{\partial x} dx = \int_a^b f(x) w(x) dx \quad (A6)$$

De esta manera, esta formulación sólo exige la existencia de la derivada primera y se llama forma débil ya que aunque incluye todas las soluciones de la forma diferencial, no coincide con ella por que admite más soluciones.

Para el caso particular de la NLPB de dos electrolitos en una disolución de polielectrolito con efecto celda y geometría cilíndrica la ecuación diferencial de partida es la siguiente.

$$\nabla^2 \varphi(r) = \frac{-eN_A}{\epsilon} \sum_i c_i z_i \exp \left[\frac{-z_i e \varphi(r)}{K_B T} \right] \quad (A7)$$

O de manera menos general:

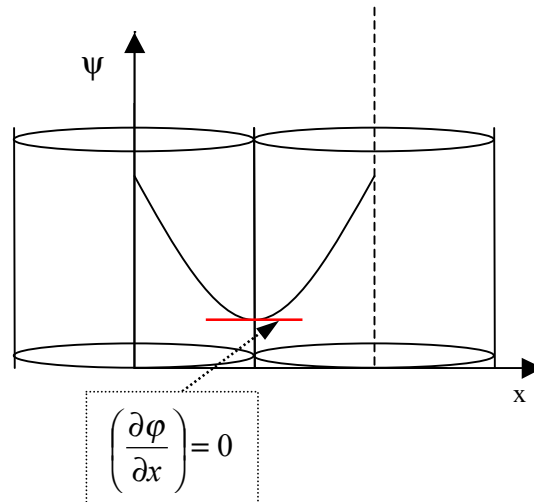
$$\begin{aligned} \nabla^2 \varphi(r) &= \frac{-eN_A}{\epsilon} \left[c_1 z_1 \exp \left[\frac{-z_1 e \varphi(r)}{K_B T} \right] + c_2 z_2 \exp \left[\frac{-z_2 e \varphi(r)}{K_B T} \right] \right. \\ &\left. + c_3 z_3 \exp \left[\frac{-z_3 e \varphi(r)}{K_B T} \right] + c_4 z_4 \exp \left[\frac{-z_4 e \varphi(r)}{K_B T} \right] \right] \end{aligned} \quad (A7B)$$

Donde c_1 y c_2 son las concentraciones de catión y anión de la sal monovalente, c_3 y c_4 son las concentraciones de catión y anión de la sal divalente respectivamente, y:

$$\kappa = \left(\frac{2IN_A e^2}{\epsilon K_B T} \right)^{1/2} \quad (\text{A8})$$

es el inverso de la longitud de Debye, asociada a las sales disueltas en la solución, que apantallan los grupos ionizables del polielectrolito. I es la fuerza iónica, e es la carga elemental, N_A es el número de Avogadro, ϵ es la constante dieléctrica del seno de la disolución, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura.

La solución de la NLPB depende de la geometría, en este caso concreto se ha estudiado la geometría cilíndrica, es decir un cilindro de superficie rígida e impermeable con longitud infinita, también depende de la carga del polielectrolito y de las condiciones de superficie. Normalmente describen que el potencial electrostático se desvanece a distancia infinita, considerando el efecto celda, se dice en cambio que el potencial en el límite de celda es constante es decir es un mínimo en el perfil de potenciales de dos celdas:



$$\begin{aligned} \phi(\infty) &= 0 \\ \left(\frac{\partial \phi}{\partial r} \right)_{r=a} &= -\frac{\sigma}{\epsilon} \end{aligned} \quad (\text{A9})$$

Donde a es el radio del cilindro en coordenadas de superficie, y σ es la densidad superficial de carga. Por medio de un potencial electrostático definido como magnitud adimensional,

$$\nabla^2 \phi \frac{e}{k_B T} = \nabla^2 \Psi \quad (\text{A10})$$

la ecuación NLPB se convierte en una ecuación diferencial ordinaria (ODE) de segundo orden, que se puede escribir como:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \Psi(r) = & \frac{-K^2 k_B T}{e(2 + (v_3 z_3^2 + v_4 z_4^2))\rho} \frac{e}{K_B T} [a_1 z_1 \exp[-z_1 \Psi(r)] + a_2 z_2 \exp[-z_2 \Psi(r)] \\ & + a_3 z_3 \exp[-z_3 \Psi(r)] + a_4 z_4 \exp[-z_4 \Psi(r)]] \end{aligned} \quad (\text{A11})$$

o de forma más compacta:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{d^2 \Psi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\Psi}{dr} = \frac{-K^2}{(2 + (v_3 z_3^2 + v_4 z_4^2))\rho} \left[\sum_i a_i z_i \exp[-z_i \Psi(r)] \right] \quad (\text{A11b})$$

donde a_i es el cociente adimensional entre la concentración iónica y la concentración en el seno de la disolución de la sal monovalente:

$$\begin{aligned} c_1 &= a_1 c_1^* \\ c_2 &= a_2 c_2^* \\ c_3 &= a_3 c_3^* \\ c_4 &= a_4 c_4^* \end{aligned} \quad (\text{A12})$$

Haciendo el cambio de variable:

$$\left. \begin{array}{l} y = Kr \\ dy = Kdr \\ dy^2 = K^2 dr^2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} r = \frac{y}{K} \\ dr = \frac{dy}{K} \\ dr^2 = \frac{dy^2}{K^2} \end{array} \quad (A13)$$

$$\nabla^2 \Psi = \frac{d^2 \Psi}{dy^2} + \frac{1}{y} \frac{d\Psi}{dy} = \frac{-1}{(2 + (v_3 z_3^2 + v_4 z_4^2)) \rho} \left[\sum_i a_i z_i \exp[-z_i \Psi(r)] \right] \quad (A14)$$

por comodidad en las siguientes operaciones matemáticas se hace el cambio de variable:

$$\frac{d\Psi}{dy} = z \quad (A15)$$

$$y \frac{dz}{dy} = y \frac{-1}{(2 + (v_3 z_3^2 + v_4 z_4^2)) \rho} \left[\sum_i a_i z_i \exp[-z_i \Psi(r)] \right] - z$$

$$\frac{dz}{d \ln y} = y \frac{-1}{(2 + (v_3 z_3^2 + v_4 z_4^2)) \rho} \left[\sum_i a_i z_i \exp[-z_i \Psi(r)] \right] - z \quad (A16)$$

Tomando las coordenadas adimensionales radiales en el espacio logarítmico:

$$\left. \begin{array}{l} y = Kr \\ x = \ln y \\ y = e^x \end{array} \right\} \quad (A17)$$

teniendo en cuenta la ecuación (A16) y el cambio de variable de (A17)

$$\frac{d\Psi}{d \ln y} = \frac{d\Psi}{dx} = yz = e^x z \quad (A18)$$

$$\frac{dz}{d \ln y} = \frac{dz}{dx} = e^x \frac{-1}{(2 + (v_3 z_3^2 + v_4 z_4^2)) \rho} \left[\sum_i a_i z_i \exp[-z_i \Psi(r)] \right] - z \quad (A19)$$

Sabiendo que podemos considerar:

$$\frac{d\Psi}{dx} = u = e^x z \quad (\text{A20})$$

$$z = e^{-x} u$$

$$\frac{du}{dx} = e^{2x} \frac{-1}{(2 + (v_3 z_3^2 + v_4 z_4^2)) \rho} \left[\sum_i a_i z_i \exp[-z_i \Psi(r)] \right] \quad (\text{A21})$$

Deshacemos los cambios de (A20)

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = e^{2x} \frac{-1}{(2 + (v_3 z_3^2 + v_4 z_4^2)) \rho} \left[\sum_i a_i z_i \exp[-z_i \Psi(r)] \right] \quad (\text{A22})$$

Hasta ahora no se han tenido en cuenta las condiciones de contorno que se incluyen cambiando también las coordenadas radiales por logarítmicas:

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi}{dx} &= -2\beta \\ \Psi(\infty) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A23})$$

donde β es la densidad de carga superficial adimensional y se define como:

$$\beta = \xi^{cyl} \alpha_d \quad (\text{A24})$$

en términos de la densidad estructural de carga, $\xi^{cyl} = l_B/b$, relaciona la separación de los grupos funcionales ionizados, donde α_d es el grado de disociación, y l_B , es la distancia de Bjerrum, o la distancia típica a la cual la energía electrostática de una carga elemental es igual a la energía térmica:

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_b T} \quad (\text{A25})$$

Aplicación de los elementos finitos al caso concreto de un polielectrolito cilíndrico con efecto celda. Aplicamos primero la formulación integral:

$$\int_{x_o}^{x_f} w_k(x) \left(e^{2x} f(\Psi) - \frac{d^2\Psi}{dx^2} \right) dx - w_k(x_o) \left[\left(\frac{d\Psi}{dx} \right)_{x=x_o} + 2\beta \right] = 0 \quad (\text{A26})$$

donde x_f el logaritmo decimal de κ (inverso de la distancia de Debye) por el radio de la celda R, donde se debe cumplir la condición de contorno para efecto celda $\{w_k(x)\}$, es un conjunto arbitrario de funciones del espacio de funciones y

$$f(\Psi) = \frac{-1}{(2 + (v_3 z_3^2 + v_4 z_4^2))\rho} \left[\sum_i a_i z_i \exp[-z_i \Psi(x)] \right] \quad (\text{A27})$$

La integración por partes de la ecuación diferencial (A26) conduce a la formulación simple de la ecuación NLPB

$$\int_{x_o}^{x_f} w_k(x) e^{2x} f(\Psi) dx + \int_{x_o}^{x_f} \frac{d^2 w_k(x)}{dx^2} \frac{d\Psi}{dx} dx - w_k(x_o) 2\beta = 0 \quad (\text{A28})$$

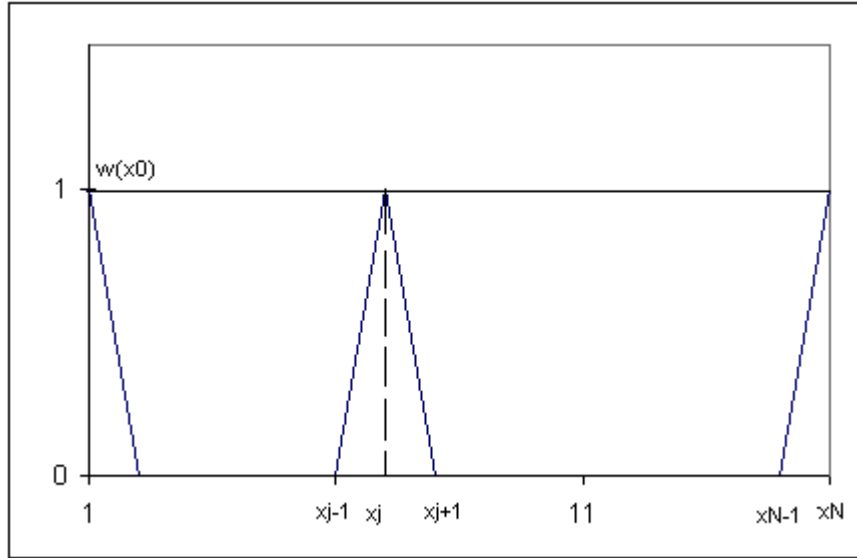
teniendo en cuenta que la función desconocida $\Psi(x)$, se puede expandir como una función de interpolantes espaciales lineales con dos conjuntos de coeficientes desconocidos m_j y u_j :

$$\Psi(x) = \sum_{j=0}^{N-1} m_j w_j(x) \quad (\text{A29})$$

$$f[\Psi(x)] = \frac{-1}{2 + (v_3 z_3^2 + v_4 z_4^2)\rho} \left[\sum_{i=1}^4 a_i z_i \exp(-z_i \Psi) \right] = \sum_{i=0}^{N-1} u_i w_i(x) \quad (\text{A30})$$

Los interpolantes son funciones lineales por partes definidas como:

$$w_j(x) \left\{ \begin{array}{ll} \frac{x - x_{j-1}}{x_j - x_{j-1}} & x_{j-1} \leq x \leq x_j \\ \\ \frac{x - x_{j+1}}{x_j - x_{j+1}} & x_j \leq x \leq x_{j+1} \\ \\ 0 & \left\{ \begin{array}{l} x \leq x_{j-1} \\ x \geq x_{j+1} \end{array} \right. \end{array} \right. \quad (\text{A31})$$



Para relacionar los dos conjuntos de coeficientes incógnita, se observa que para un punto j cualquiera todos los interpoladores excepto w_j que se convierte en 1, se anulan por tanto la función $\Psi(x)$ toma el valor m_j cuando $x=x_j$. De la misma manera la función $f(\Psi(x))$ toma el valor u_j cuando $x=x_j$. Se puede concluir por tanto que

$$u_j = \frac{-1}{2 + (v_3 z_3^2 + v_4 z_4^2)\rho} \left[\sum_{i=1}^4 a_i z_i \exp(z_i m_j) \right] \quad (\text{A32})$$

Entonces, los términos de la ecuación (A28) se pueden computar de forma analítica, y esto se reduce a un sistema de N ecuaciones no lineales, que se pueden escribir de forma matricial como:

$$\bar{A}u + \bar{C}m + \bar{w} = 0 \quad (\text{A33})$$

donde

$$u = \begin{pmatrix} u_o \\ u_1 \\ \vdots \\ u_{N-1} \\ u_N \\ u_{N+1} \\ u_{N+2} \\ u_{N+3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} fun(m_o) \\ fun(m_1) \\ \vdots \\ fun(m_{N-1}) \\ fun(m_N) \\ fun(m_{N+1}) \\ fun(m_{N+2}) \\ fun(m_{N+3}) \end{pmatrix} \quad m = \begin{pmatrix} m_o \\ m_1 \\ \vdots \\ m_{N-1} \\ m_N \\ m_{N+1} \\ m_{N+2} \\ m_{N+3} \end{pmatrix} \quad w = \begin{pmatrix} -2\beta \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ BM \\ BM \\ BM \\ BM \end{pmatrix} \quad (\text{A34})$$

y BM es el balance de materia ver apéndice B, las matrices son:

$$A = \begin{pmatrix} \frac{e^{2x_1}}{2} \beta(h) & e^{2x_0} \gamma(h) & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ e^{2x_0} \gamma(h) & \frac{e^{2x_0}}{2} \alpha(h) + \frac{e^{2x_2}}{2} \beta(h) & e^{2x_1} \gamma(h) & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{2x_1} \gamma(h) & \frac{e^{2x_1}}{2} \alpha(h) + \frac{e^{2x_3}}{2} \beta(h) & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & e^{2x_{n-2}} \gamma(h) & \frac{e^{2x_{N-2}}}{2} \alpha(h) + \frac{e^{2x_N}}{2} \beta(h) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \left. \begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix} \right\} & \left. \begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix} \right\} & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & & & & \underbrace{0 \ 0 \ 0 \ 0}_{\boxed{n+1, n+4}} \end{pmatrix} \quad (A35)$$

balance de materia n+1 n+4

Donde

$$\begin{aligned}
 \alpha(h) &= \frac{1}{2h^2} (e^{2h} - 1) + e^{2h} \left(1 - \frac{1}{h} \right) \\
 \beta(h) &= \frac{1}{2h^2} (1 - e^{-2h}) - e^{-2h} \left(1 + \frac{1}{h} \right) \\
 \gamma(h) &= \frac{1}{4h} \left\{ e^{2h} \left(1 - \frac{1}{h} \right) + \left(1 + \frac{1}{h} \right) \right\}
 \end{aligned} \quad (A36)$$

y la matriz C se puede hacer para paso h variable o constante en este caso y teniendo en cuenta que se ha escogido la distancia radia en el espacio logarítmico no es necesario un paso variable y por lo tanto la matriz C solo se muestra para paso constante.

$$C = \begin{pmatrix} \frac{1}{h} & -\frac{1}{h} & 0 & \dots & 0 & \overbrace{0 & 0 & 0 & 0} & \dots \\ -\frac{1}{h} & \frac{2}{h} & -\frac{1}{h} & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{h} & \frac{2}{h} & \ddots & \vdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & -\frac{1}{h} & \frac{2}{h} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (A37)$$

n+1, n+4
n+1, n+4

Para calcular la concentración de iones en la superficie de la macromolécula y la variación de la concentración con la distancia respecto del centro del polielectrolito, se hace un balance de materia donde se calculan las concentraciones aplicando las ecuaciones de balance de materia (33-36) expresadas de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 \frac{2\pi b a_1 h}{\kappa^2 V_{cel}} \sum_{i=1}^M \exp[-z_1 m_i] \exp[2x_i] - v_1 - \frac{c_p \alpha_d}{z_1 c_1^*} &= 0 \\
 \frac{2\pi b a_2 h}{\kappa^2 V_{cel}} \sum_{i=1}^M \exp[-z_2 m_i] \exp[2x_i] - v_2 &= 0 \\
 \frac{2\pi b a_3 h}{\kappa^2 V_{cel}} \sum_{i=1}^M \exp[-z_3 m_i] \exp[2x_i] - v_3 \rho &= 0 \\
 \frac{2\pi b a_4 h}{\kappa^2 V_{cel}} \sum_{i=1}^M \exp[-z_4 m_i] \exp[2x_i] - v_4 \rho &= 0
 \end{aligned} \quad (A38)$$

Estas ecuaciones finitas se resuelven al mismo tiempo que las ecuaciones del potencial electrostático de manera que para una convergencia completa del programa deben estar todos convergidos, tanto el potencial como la concentración de las especies iónicas en el límite de celda.