

# CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE POLI (ÁCIDO ACRÍLICO) POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE EXCLUSIÓN POR TAMAÑOS

Carolina G. Gutierrez, Gerardo Cáceres, Jorge R. Vega, Roque J. Minari y Luis M. Gugliotta

INTEC (Universidad Nacional del Litoral - Conicet) - Güemes 3450 - (3000) Santa Fe –  
Argentina  
[caroguti@santafe-conicet.gov.ar](mailto:caroguti@santafe-conicet.gov.ar)

## INTRODUCCIÓN

El políácido acrílico (PAA) es una macromolécula obtenida por la polimerización (en fase acuosa) del ácido acrílico (AA). Estos polímeros solubles en agua se utilizan en las industrias de tratamiento de agua, textil, papel, cerámica y petróleo, entre otras<sup>[1]</sup>. La masa molar (MM) y el carácter iónico del polímero son factores clave para determinar su utilidad en muchas aplicaciones.

La investigación de polielectrolitos por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) en fase acuosa muestra diversas peculiaridades. Por ejemplo, es difícil lograr que la elución de los polielectrolitos (tanto naturales como sintéticos) siga un mecanismo de exclusión pura. Un rasgo característico de los polielectrolitos es la dependencia de su volumen hidrodinámico en solución con el pH y la fuerza iónica del solvente<sup>[2]</sup>. A valores bajos de pH y de fuerza iónica, las macromoléculas se encuentran desenrolladas o hinchadas (“*polyelectrolyte swelling*”), por lo que los volúmenes hidrodinámicos aumentan y consecuentemente se reducen los tiempos de retención en las columnas. Algunos experimentos muestran que el pH y la fuerza iónica afectan la distribución de las moléculas del polielectrolito a lo largo de la columna en mayor grado que sus MM<sup>[3]</sup>.

Existen dos métodos para reducir la interacción de las moléculas de polielectrolitos: i) la adición de un electrolito neutro (usualmente sales) a la solución para proteger grupos iónicos; y/o ii) la supresión de la disolución de estos grupos cambiando el pH de la solución *carrier*. Estos eluyentes afectan, por una parte, la carga efectiva y la conformación de las moléculas, disminuyendo la expansión intramolecular del polión (efectos iónicos), y por otra parte disminuyen la densidad de carga de la superficie del gel y, por lo tanto, también sus interacciones con el polielectrolito (efectos de adsorción)<sup>[4]</sup>.

Si se ajusta la composición de una solución *carrier* para prevenir tanto el “hinchamiento” de las moléculas de polielectrolito como las interacciones interfaciales entre la atmósfera iónica del polielectrolito y el campo eléctrico asociado a la superficie del gel utilizado, entonces la calibración obtenida presentará una dependencia típica de SEC. Por lo tanto, cada problema específico requiere una selección adecuada de la columna y una búsqueda rigurosa del eluyente a emplear<sup>[5]</sup>.

En este trabajo, se pretenden establecer condiciones óptimas para medir la MM (idealmente la Distribución de Masa Molar (DMM)) de muestras de PAA por SEC, a efectos de asegurar un mecanismo de exclusión pura de las macromoléculas en las columnas de fraccionamiento. Por otra parte, debido a que los cromatogramas se ven notoriamente afectados por la concentración a la cual se inyecta la muestra, es necesario, para obtener resultados reproducibles, corregirlos según la concentración utilizada.

## EXPERIMENTAL

El PAA se sintetizó a escala de laboratorio en forma semicontinua, a temperatura constante (60 °C), con persulfato de potasio (KPS) como iniciador y con adición de AA a caudal constante. Se tomaron muestras a intervalos regulares y se caracterizaron por SEC.

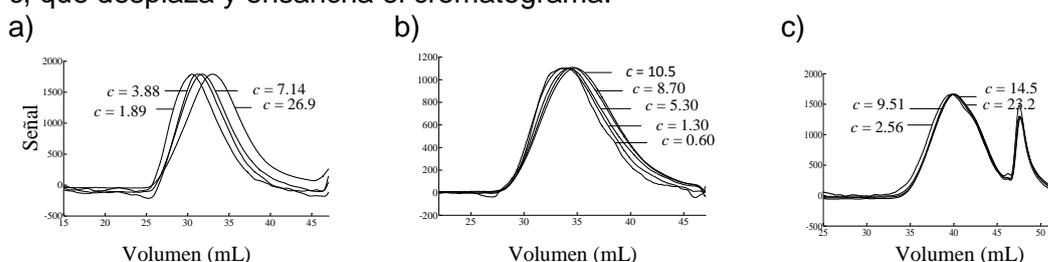
Las DMMs se determinaron con un cromatógrafo equipado con 5 columnas Ultrahydrogel (Waters, Corp.), y un refractómetro diferencial (Waters 2414, Modelo 410). El sistema se calibró con 12 estándares de PAA (rango 1300 - 245200 g/mol), utilizando como *carrier* un buffer acuoso de pH=7 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_3/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  50mM,  $\text{NaNO}_3$  50mM,  $\text{NaN}_3$  200ppm).

Se analizaron tres lotes de muestras de bajas, medias y altas MM. Cada muestra (a cada concentración,  $c$ ), se inyectó por duplicado, eligiendo un amplio espectro de concentraciones para determinar el rango adecuado de trabajo, donde la señal sea buena para poder procesar el cromatograma y minimizar los efectos de corrimiento del volumen de pico ( $V_p$ ) del cromatograma y su ensanchamiento.

## RESULTADOS y DISCUSIÓN

Para los tres casos estudiados, la relación señal/ruido se deteriora a bajas  $c$ , lo que afecta la repetitividad, la forma del cromatograma y por lo tanto el procesamiento posterior de los mismos, incidiendo en la calidad de los resultados. Debido a estas dificultades, se procedió a realizar diluciones decrecientes de las muestras de PAA y determinar para cada caso la ubicación del  $V_p$  y el ancho de cada cromatograma, calculado en base a sus puntos de inflexión. Con estos valores, se obtuvieron funciones para corregir tanto el corrimiento del  $V_p$  como el ensanchamiento del cromatograma. De esta forma, es posible inyectar los PAA a una  $c$  mayor, para lograr una señal más limpia, y luego corregir los errores producidos por trabajar a  $c$  elevadas.

En la Fig. 1 se muestran los cromatogramas crudos. Se observa el efecto de la  $c$ , que desplaza y ensancha el cromatograma.



**Fig1:** Cromatogramas correspondientes a los tres lotes de PAA inyectados a diferentes  $c$  ( $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ). a) MM altas, b) MM medias, c) MM bajas. Los cromatogramas fueron escalados a igual altura máxima.

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para las MM medias y a modo comparativo se muestran las calculadas a partir del cromatograma sin corregir por efecto de la  $c$ . Se observa un notable efecto de la  $c$  sobre las MM para las muestras de MM altas. También se puede observar que los cromatogramas corregidos muestran desviaciones de las MM que se encuentran dentro de los errores experimentales, pudiéndose así trabajar a  $c$  más elevadas de manera de mejorar la relación señal/ruido. Finalmente, la  $c$  parece no tener un efecto definido cuando se trabaja con bajas MM.

**Tabla 1:** Resultados de MM experimentales con y sin corrección por concentración

	Código	c (mg/mL)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mn corr. (g/mol)	Mw corr. (g/mol)
BAJOS	B3	2,56	725	9200	720	9250
	B9	9,51	707	8050	785	8960
	B14	14,52	697	7785	799	8850
	B23	23,17	712	7960	848	9390
MEDIOS	M5	5.3	19850	123000	29150	139000
	M8	8.7	17200	114500	31900	151500
	M10	10.5	15500	108500	30500	152000
ALTOS	A2	1.89	132000	569000	97750	517000
	A4	3.88	75800	405000	101500	495500
	A7	7.14	37050	356000	74900	566000

**Referencias**

- [1] Hernandez Barajas J., Mondragón J.S, Muñiz O., Rev. Iberoam. de Polim., Vol. 11 (6), 392-406, 2010.
- [2] Sorci G. A., Reed W. F., *Macromolecules*, 35, 5218-5227, 2002.
- [3] Belenkii B. G. and Vilenchik L. Z., "Modern liquid chromatography of macromolecules", Cap. 5, Elsevier/North-Holland Inc., New York, 1983.
- [4] García R. Porcar I., Campos A., Figueruelo J, Rev. Iberoam. de Polim., Vol. 3 (1), 48-58, 2002.
- [5] Dubin, P. L., "Aqueous size-exclusion chromatography" Cap. 1, Elsevier Sci. Pub. B. V. (1988).