



## Modelo de Afinidades al Agua Equivalente e interacciones entre Polielectrolitos e Iones en Disolución

*Water matching Affinities model and interactions between polyelectrolites and ions in solution*

Borja Fernández-d'Arlas Bidegain<sup>1</sup>

Recepción: 22/03/2021  
Aceptación: 13/10/2021

### Resumen

Se revisa aquí la fenomenología correspondiente a las interacciones en disoluciones de macromoléculas y sales inorgánicas. Se introducen los *efectos específicos de iones* o las denominadas *series liotrópicas* o de *Hofmeister*, que ordenan los iones en función de su capacidad para coagular o disolver una proteína u otras macromoléculas. La fenomenología se explica en función del modelo de *Afinidades al Agua Equivalentes*, introducido por Fajans para sales simples. También se presentarán algunas implicaciones de las *interacciones ión-macromolécula* que se ejemplifican con el comportamiento de un tensioactivo aniónico (dodecil sulfato de sodio) frente a distintos cationes ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) y el de un tensioactivo polimérico catiónico, poli(cloruro de dialil dimetil amonio), frente a distintos aniones ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).

### Palabras clave

Iones, Agua, Proteínas, Polímeros; Series Liotrópicas, Series de Hofmeister.

### Abstract

Here we discuss the phenomenology related to the interaction of macromolecules with ions in aqueous solution. We introduce the *specific ion effects*, also known as the *lyotropic* or *Hofmeister series*, which classify the ions according to their capability to coagulate or dissolve the proteins or other macromolecules. The phenomenology is explained as function of the Water Matching Affinities principle, introduced by Fajans for simple salts. Some implications will be discussed, and the phenomenology will be exemplified with the behavior of two surfactants: an anionic surfactant (sodium dodecyl sulphate) in the presence of different cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ;  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) and a cationic polymeric surfactant (polydiallyldimethylammonium chloride) in the presence of different anions ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).

### Keywords

Ions, Water, Proteins, Polymers, Lyotropic series, Hofmeister series.

<sup>1</sup> CIC-NanoGUNE, Grupo NanoBiotecnología, Avenida de Tolosa 76, 20018 San Sebastián-Donostia, Guipúzcoa (España).

## Introducción

### Series liotrópicas en la Enseñanza Química

Los efectos específicos de iones dan lugar a una gran variedad de fenomenologías de gran interés para el ser humano y el entorno (Fernández-d'Arlas, 2016). Sin embargo, a pesar de su importancia, es difícil encontrar reseñas a éstas en los textos de enseñanza química. Únicamente en algunos manuales muy especializados de Biofísicoquímica se realizan vagas reseñas generalistas (Grigera, 2011). Tal vez la tradicional compartimentación de la Química en 'Inorgánica' u 'Orgánica', pueda relacionarse con esta falta de estudio, cuando la fenomenología se percibe principalmente entre sustancias de ambas áreas, como lo son los iones y las macromoléculas. En este artículo se pretende hacer una breve introducción a la fenomenología y hacer un alegato por su introducción en los textos de Química y Ciencias afines.

### Contexto científico y antecedentes históricos

En la bibliografía hispánica los textos legibles más antiguos, relativos al estudio de las aguas y sus propiedades, constan de tan pronto como el Siglo I correspondientes al gaditano Lucio Junio Moderato Columela (Columela, s. 1 d.J.C). En el Siglo XV, en tiempos de la Reina Isabel, se compendiaron y recopilaron las ventajas que ofrecían las distintas aguas en función de su naturaleza química. Por ejemplo, el Dr. Julián Gutiérrez, de Toledo, estudió el impacto de las aguas sulfurosas en los baños, propuso el baño en base a distintos solutos como los de calcinados de cáscaras de huevos, y desarrolló estudios y soluciones para el tratamiento de los cólicos renales (Gutiérrez, 1498). Esta tarea se vio ampliada en tiempos del Felipe II, en cuya época las Ciencias hispánicas tuvieron un gran auge (Martínez-Reguera, 1892). Posteriormente, en la época ilustrada industrialista de Carlos III, también se desarrollaron estudios de calidad de las aguas de balnearios, como el de Fernando Trespalcios, implementando conceptos más actuales, como los desarrollados por químicos como Lavoisier, con el objeto de relacionar la naturaleza química de las aguas con sus efectos sobre la piel y la salud (Trespalcios y Mier, 1799).

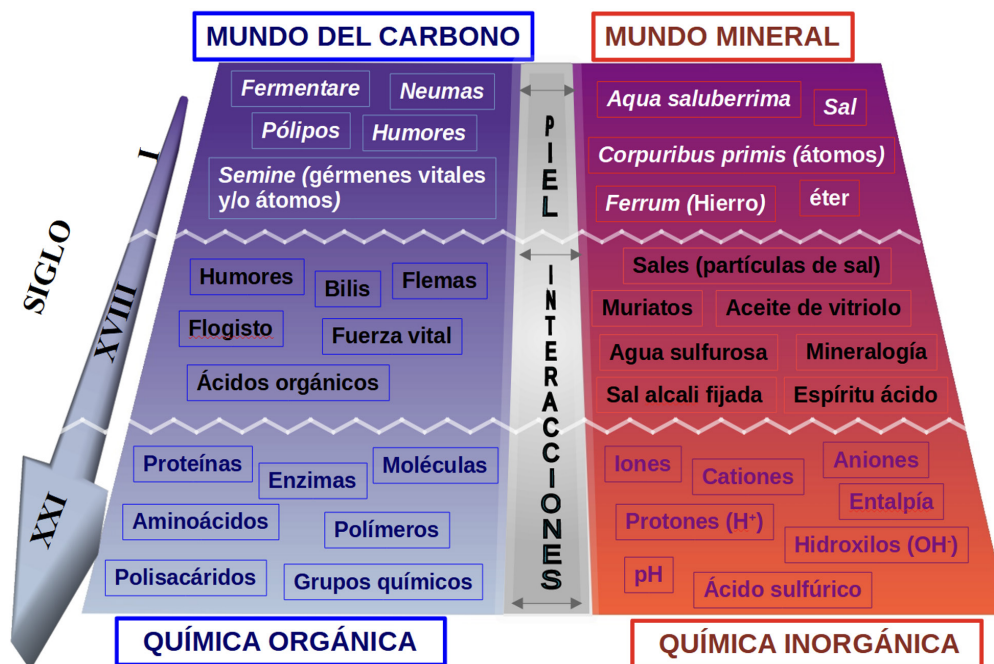
El objeto de muchos de los compendios y tareas citadas arriba, en términos actuales, en realidad, trataban de vincular la composición de las aguas con su impacto en la naturaleza orgánica de nuestro cuerpo. La Figura 1 recoge la evolución de la terminología vinculada a algunos conceptos del mundo orgánico y al mundo inorgánico a lo largo de los siglos hasta hoy (Lucrecio-Caro, s. 1 a. J.C; Columela, s. 1 d.J.C; Gutiérrez, 1498; Trespalcios y Mier, 1799; Martínez-Reguera, 1892).

No es sin embargo tras el avance de la Química Inorgánica, y en particular a partir del desarrollo de la electrólisis y el conocimiento de la naturaleza iónica de las sales, y también al desarrollo de la Química Orgánica, cuando se pueden desarrollar hipótesis sobre el origen del comportamiento de las macromoléculas orgánicas en disoluciones salinas. Una de las razones, tal vez, para el retraso de estos estudios puede ser la división histórica de la Química en 'Orgánica e Inorgánica' mientras que estos fenómenos liotrópicos (de ordenamiento) se dan justamente 'en la frontera' de ambas, donde las sustancias estudiadas genuinamente por la primera, p.ej. las macromoléculas, se encuentran con las segundas, p.ej. las sales.

## Macromoléculas e iones en disolución. Fenomenología

Los efectos específicos entre iones y macromoléculas (> 10 KDa), péptidos o tensioactivos, comprenden una gran familia de fenómenos fisicoquímicos que responden a un distinto comportamiento de las macromoléculas en disoluciones de distinta naturaleza salina. Trabajos como los de Manning han tratado de buscar relaciones que cuantifiquen distintas fenomenologías de polielectrolitos en presencia de iones (Manning, 1978). Por otro lado, respecto al origen de la especificidad iónica recientemente, distintas revisiones exhaustivas sobre la fenomenología han sido publicadas por Lo Nostro (2012) y Fernández-d’Arlas (2016). Algunos de estos fenómenos comprenden la solubilidad de las macromoléculas, tamaño micelar, viscosidad, temperatura de nube, actividad enzimática, precipitación selectiva de proteínas, halo-adaptación, intercambio iónico en suelos o crecimiento vegetal, entre otros. La comprensión profunda de la naturaleza de las interacciones ión-macromolécula es, por tanto, esencial en un gran número de disciplinas científico-técnicas como por ejemplo Ciencia de Polímeros, Bioquímica, Química Inorgánica, procesado de proteínas, Agronomía o Ciencias de la Alimentación. A pesar de que el común denominador de todas ellas sea la Ciencia Macromolecular, el desarrollo de ésta se limita a 100 años de antigüedad (Salgado-Chavarría, 2021), y no ha sido hasta las dos últimas décadas cuando se ha comenzado a abordar la fenomenología entre iones y macromoléculas.

**FIGURA 1.** Evolución a lo largo de los siglos de algunos conceptos y vocablos referentes a las áreas del mundo orgánico y a las del mundo inorgánico, referidos al campo de análisis del presente trabajo.



### Series de Hofmeister

Los primeros estudios reportados sobre la acción de distintas sales sobre sustancias ‘albuminosas’ se remontan al entorno de la mitad del siglo XIX (Liebig, 1823; Bernard, 1853; Torres-Muñoz, 1856; Denis, 1858; Bonilla-Mirat, 1881). Ligeramente más tarde, Lewith y Hofmeister realizaron los primeros experimentos sistemáticos sobre la acción de

distintas sales en la solubilidad de la ovoalbúmina (Lewit, 1887; Hofmeister 1887). Así, clasificaron los distintos iones en función de su capacidad para precipitar la ovoalbúmina. Para los aniones (de sales sódicas) dedujeron que  $\text{SO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$ . Para los cationes (de sales clóricas) el poder coagulante era  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+}$ . Nótese aquí ya, en los iones monoatómicos, una aparente relación entre su poder liotrópico (su grado de inducción al orden) y su posición en el periodo de la Tabla Periódica.

### *Series inversas*

Para varios sistemas, varios autores han observado la misma ordenación iónica que Hofmeister, pero también es cierto que bajo otras condiciones o trabajando con otras macromoléculas otros han observado tendencia opuestas. Un caso paradigmático es el de la lisozima (con punto isoeléctrico  $\text{pI} = 10-11$ ) que a  $\text{pH} < \text{pI}$ , cuando presenta carga neta positiva, el impacto de los aniones en la solubilidad es el opuesto al reportado por Hofmeister con la ovoalbúmina ( $\text{pI} = 4-5$ ) (Zhang, 2009). También la hemoglobina presenta series aniónicas (sales sódicas) y catiónicas (cloruros) inversa cuando el  $\text{pH} \approx \text{pI}$  (Medda, 2013).

Este aparente vínculo entre el ordenamiento de las series iónicas y la relación entre el  $\text{pH}$  y el  $\text{pI}$  de la proteína (o macromolécula) en cuestión, hace pensar que el tipo de carga prevaeciente (p.e., positiva o negativa) es el fenómeno responsable de una u otra tendencia. Sin embargo, siendo esto cierto en parte, la densidad de carga de los grupos cargados parece ser determinante en el ordenamiento, tal y como se expondrá a continuación.

## **Impacto de los grupos químicos cargados en la macromolécula**

El desarrollo de la química orgánica y el conocimiento de la química estructural de las macromoléculas permite estudiar mejor la fenomenología y adscribirla a efectos específicos entre iones y grupos químicos de macromoléculas. En particular, el carácter iónico de ciertos grupos de las macromoléculas, y en especial de las proteínas, permite hipotetizar los comportamientos en función de interacciones iónicas entre iones salinos y grupos de las macromoléculas ionizados (Okur, 2017; Fernández-d’Arlas, 2018).

Así también, algunos policationes sintéticos como ciertos poliuretanos cuaternizados ( $\text{R}_3\text{NH}^+$ ), presentan una serie aniónica inversa cuando el  $\text{pH} < \text{pI}$ , es decir la capacidad precipitante era la inversa a la de Hofmeister, esto es:  $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$  (Fernández-d’Arlas, 2017).

### *Interacción de cationes con funciones carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ).*

Distintos trabajos experimentales y simulaciones, tanto con moléculas modelo como el glutamato como con proteínas naturales, han demostrado que la afinidad de los grupos carboxilatos es mayor hacia los cationes altamente hidratados, es decir se cumple generalmente la serie de Hofmeister según:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$  (Uejio, 2008; Kherb, 2012; Vlachy, 2009).

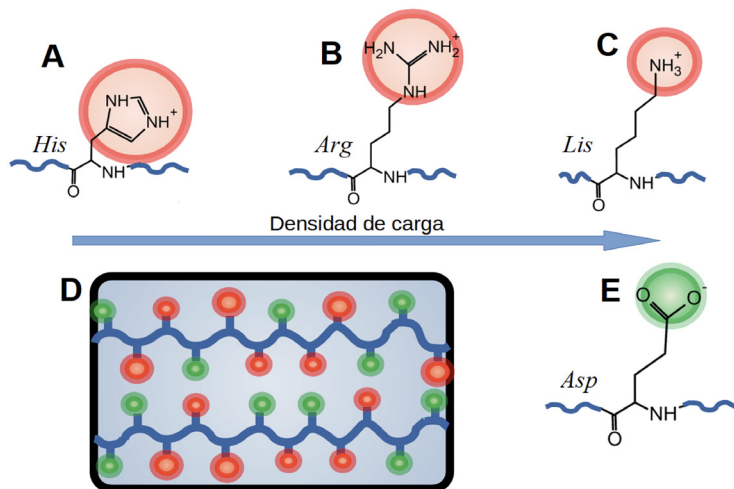
### *Interacción de aniones con funciones grupos amino ( $\text{R}_3\text{NH}^+$ )*

En la naturaleza, las proteínas únicamente presentan un tipo de carga negativa, la derivada de la desprotonación de los ácidos carboxílicos ( $-\text{COO}^-$ ). Sin embargo, existen tres tipos de

cargas positivas:  $R\text{-NH}_3^+$ ,  $R\text{-NH}_2^+$ ,  $R\leq\text{NH}^+$ , correspondientes a los grupos N-terminales y la lisina (Lis), arginina (Arg) y histidina (His), respectivamente (Figura 2). Esta variedad de cargas positivas hace que la fenomenología de las proteínas sea en general más complicada a  $\text{pH} < \text{pI}$  que a  $\text{pH} > \text{pI}$ , cuando únicamente se dispone de un tipo de carga negativa. En este caso, dependiendo de si el aminoácido es Lis, Arg o His, las cargas positivas varían en cuanto a la densidad de carga o carga efectiva, puesto que esta carga puede encontrarse en distinto grado de deslocalización, en función de la naturaleza de los grupos químicos asociados al nitrógeno amino (Mason, 2010).

Por ello, no todas las proteínas seguirán la misma respuesta fenomenológica en ciertas condiciones salinas o de pH, sino que ésta dependerá de la proporción de unos u otros aminoácidos en su composición. La prevalencia de una interacción iónica tipo macromolécula-macromolécula (Figura 2d) o ión-macromolécula dependerá de la afinidad al agua de los distintos grupos iónicos presentes (Fernández-d’Arlas, 2018).

En la Tabla 1 se recogen los datos de radio iónico cristalino,  $r_c$ , de densidad de carga  $Z^2/r_c$ , y del coeficiente de viscosidad de la ecuación de Jones-Dole,  $B$ , junto con la entalpía,  $\Delta H_{\text{hidr}}$ , y energía libre de Gibbs de hidratación,  $\Delta G_{\text{hidr}}$ , de distintos iones amoniacales junto con las de otros cationes y aniones de relevancia. Puede verse que a medida que el grupo amonio está más sustituido por ramas alquídicas, aumenta el radio iónico (y su densidad de carga) y disminuyen sus entalpías y energías de hidratación.



**FIGURA 2.** Grupos iónicos en proteínas. Grupos con carga positiva ordenados en función de su densidad de carga: a) Histidina, b) Arginina y c) Lisina. d) Interacciones iónicas entre cadenas de proteínas. e) Ácido aspártico, como ejemplo de grupo negativo carboxilato.

Por analogía, trasladando los valores de los grupos  $R_3\text{NH}^+$  de la Tabla 1, a los aminoácidos Lis, Arg e His, el nitrógeno de la Lis tendría más densidad de carga y estaría más hidratado, y el de la His sería el menos hidratado. Según la fenomenología expuesta arriba y las distintas propiedades de iones es de manifiesto que las interacciones iónicas, han de jugar un papel importante de el comportamiento de las macromoléculas cargadas.

Los iones, no obstante, no solo interactúan con macromoléculas cargadas sino también con el esqueleto de las macromoléculas y grupos sin carga iónica.



**TABLA 1.**  
 Propiedades físicoquímicas de algunos iones relevantes que cuantifican su tendencia a la hidratación.

Ion		$r_c^f$ (nm)	$^*Z^2/r_c$ (nm <sup>-1</sup> )	$^{\dagger}B^f$ (dm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta H_{\text{hidr}}^{\S}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{\text{hidr}}^{\S}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
Cationes	Li <sup>+</sup>	0,078	12,3	0,150	-531	-489
	Na <sup>+</sup>	0,11	9,3	0,085	-416	-383
	K <sup>+</sup>	0,13	7,0	-0,007	-334	-312
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,16	6,4	-0,007	-329	-296
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0,28	3,4	0,28	-218	-175
	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0,34	2,9	0,318	-	-
Aniones	F <sup>-</sup>	0,12	8,1	0,100	-510	-472
	Cl <sup>-</sup>	0,17	5,5	-0,007	-367	-345
	Br <sup>-</sup>	0,19	5,3	-0,032	-336	-318
	I <sup>-</sup>	0,20	4,7	-0,068	-291	-280
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	3,3	0,13	-384	-343
	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0,297	3,4	0,236	-425	-374
	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-	-	-	-1138	-1064

<sup>f</sup> Datos recogidos en la publicación de B. Fernández-d’Arlas (2018) a partir de los autores citados.

<sup>†</sup> Coeficiente de la ecuación que relaciona la viscosidad de una disolución,  $h$ , con la concentración de un ión,  $C$ , según  $h/h_0 = 1 + AC^{1/2} + BC$ , e indicativo de las interacciones ión-disolvente. Valores a 25 °C.

<sup>\*</sup> Parámetro proporcional a la densidad de carga (carga iónica,  $Z$ , dividido el radio cristalino,  $r_c$ ).

<sup>§</sup> Según Marcus (1997), a 25 °C.

### Interacciones con el esqueleto de macromoléculas no-cargadas

Trabajos realizados con proteínas (Okur, 2017) u otros polímeros como el copolímero POE-POP-POE (polióxido de etileno-*b*-polióxido de propileno) (Patel, 2010), la poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) (Zhang, 2005), indican que la naturaleza de los iones y su grado de hidratación son determinantes en fenómenos como la coagulación, separación de fases o temperatura de nube. Diferentes estudios con polímeros modelo como péptidos (Pluharova, 2014) o poliuretanos (Fernández-d’Arlas, Huertos, Müller, 2018) indican que la fenomenología se atribuye al distinto grado de interacción de los iones con dipolos químicos como las amida (en proteínas) o uretano (en poliuretanos).

Esta revisión se centra en las interacciones interiónicas que, cualitativamente, son las que predominan. Para una mayor información respecto al impacto de sales sobre disoluciones de macromoléculas sin carga se remite a las referencias citadas arriba en este epígrafe o a la revisión bibliográfica de B. Fernández-d’Arlas (2016).

### Iones caótipos e iones cosmótipos

Los iones caótipos, de gran radio iónico, son aquellos que introducen un mayor ‘caos’ estructural en el agua y reducen su viscosidad, tal y como se ve reflejado en sus coeficientes de viscosidad,  $B$  (ver Tabla 1). Por lo general, coincide con iones con una baja energía libre de hidratación, es decir que son iones poco hidratados. Al contrario, los cosmótipos, de bajo radio iónico y alta densidad de carga, están altamente hidratados y introducen un mayor ‘orden’ en el agua, reflejándose en coeficientes de viscosidad positivos.

Algunos autores han tratado de explicar la fenomenología en base a la modificación del orden estructural del agua (Collins, 1997), pero estas premisas no son suficientes para explicar algunas fenomenologías observadas. Para explicar el conjunto de observaciones es necesario también considerar las interacciones directas entre los iones y las macromoléculas, bien con el esqueleto como se ha explicado en el epígrafe anterior,

o bien con los grupos cargados de las macromoléculas. Para analizar este último punto cabe introducir el concepto de Afinidades al Agua Equivalente (AAE) propuesto por Morris (1969) en base a observaciones de solubilidad de sales alcalinas por Fajans (1921).

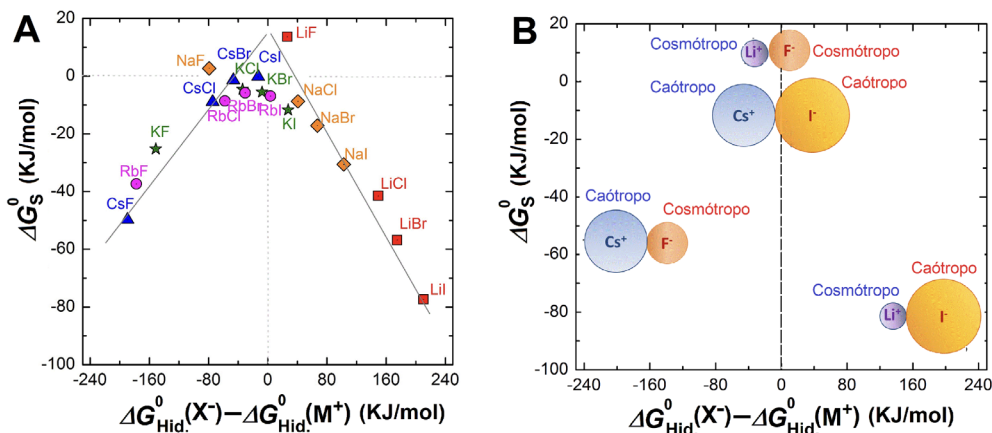
### Ley de Afinidades de Fajans y Modelo de Afinidades Equivalentes

Tras observaciones de solubilidad de sales simples halógeno-alcalinas, a partir de Fajans, se estableció una relación entre la solubilidad y el radio iónico y entalpía de disolución de sus iones (Fajans, 1921). Se desarrolló así la Ley de Afinidades de Fajans o modelo de Afinidades al Agua Equivalente, también desarrollada por Morris (Morris, 1969). Este modelo que considera que la solubilidad de dos pares iónicos es menor cuando la diferencia entre energías libres de disolución de sus iones por separado se acerca a cero (Figura 3a).

De esta manera, los iones de similar radio iónico, y, por lo tanto, con similar tendencia a la hidratación tenderían a formar pares iónicos menos solubles (Figura 3b).

**FIGURA 3.**

a) Relación de tipo ‘volcán’ de la energía libre de disolución,  $\Delta G_s^0$ , de distintos pares iónicos (sales) en función de la diferencia entre energía libre de hidratación de sus respectivos iones.  
b) Esquema conceptual en que se relaciona la tendencia a la solubilidad expuesta en (a) con los radios iónicos y su carácter cosmo o caotrópico.



### Aplicación de la Ley de Fajans a las interacciones ión-macromolécula

De igual manera que en el caso de los iones salinos aislados, las macromoléculas cargadas disponen de grupos químicos con una particular carga iónica, caracterizada por una densidad de carga y tendencia a la hidratación. Esta analogía introducida por Collins (1997) para las macromoléculas es capaz de explicar numerosas fenomenologías.

Ya se ha desarrollado en epígrafes anteriores cómo las proteínas poseen grupos químicos con distinta densidad de carga y tendencia a la hidratación. Igualmente, otras macromoléculas naturales y sintéticas también disponen de grupos químicos cargados eléctricamente capaces de interactuar con iones aislados acuosos de diferente manera. El distinto grado de interacción de los distintos pares iónicos, ión-macromolécula, da lugar a distintas fenomenologías vinculadas a su grado de hidratación, solubilidad y conformación. Ejemplos de estas fenomenologías se presentan a continuación para el caso de dos tensioactivos.

## Dos ejemplos didácticos con tensioactivos iónicos

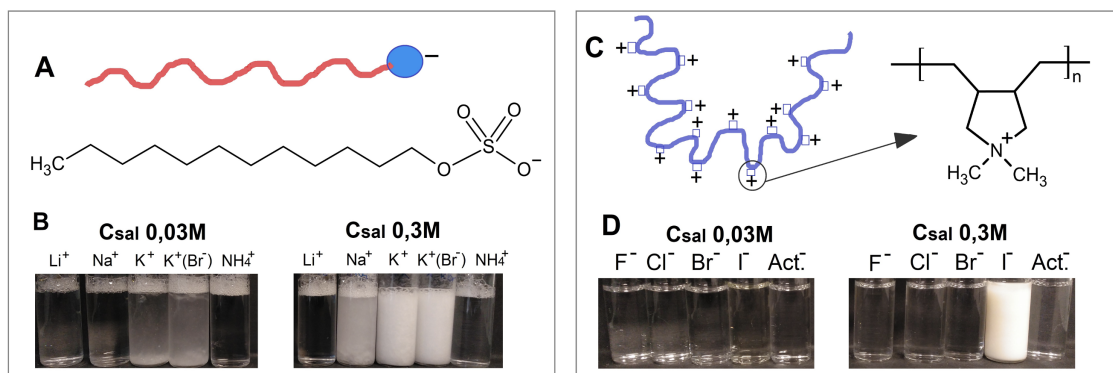
Aquí se presenta como ejemplo fenomenológico el comportamiento de dos tensioactivos, uno aniónico y otro catiónico, en presencia de distintas sales. El tensioactivo aniónico, el dodecil sulfato de sodio (DSS o SDS, por sus siglas en inglés) tiene una mayor tendencia a precipitar en presencia del catión  $K^+$ , caotrópico según el coeficiente B (Figura 4a). También con una alta concentración de  $Na^+$ . Sin embargo, no precipita en presencia de  $Li^+$  ni del  $NH_4^+$ . Es por esta tendencia que el DDS es denominado también un ‘tensioactivo caotrópico’ (Sharker, 2019), por interactuar favorablemente con cationes caotrópico. Así, la precipitación del DSS puede vincularse, según la regla de afinidades AAE, con la similitud de la densidad de carga y tendencia a la hidratación de los cationes  $K^+$  y  $Na^+$  y las de la cabeza aniónica sulfonato  $R-SO_3^-$ . Así, con estos cationes se formarían pares iónicos que minimizan la hidratación del tensioactivo DSS y haría prevalecer el carácter hidrófobo de la cola metilada,  $CH_3-(CH_2)_{11}-$ , dando lugar a su segregación de la fase acuosa.

Cabe mencionar aquí que, debido a las diferencias entre el anión sulfonato  $R-SO_3^-$  y las cabezas carboxilato  $R-COO^-$ , el orden de interacción de los cationes se invierte en este último caso, dando lugar a agregados de mayor tamaño micelar en presencia de sales según:  $Li^+ > Na^+ > K^+ \geq Cs^+$  (Vlachy y col. 2009). Para desarrollar mejor este modelo estaría bien disponer de datos sobre la entalpía, entropía y energía libre de hidratación de alguna sal de sulfónica ( $R-SO_3^-$ ), para comparar los datos con los del anión acetato (Tabla 1). Es muy posible que los valores de  $\Delta G_{hidr}$  de las sales sulfónicas sean inferiores a sus equivalentes acetato, y que ello venga a justificar esta inversión de la serie liotrópica según el modelo de AAE. De hecho, los trabajos computacionales de Vlachy y col. (2009), apuntan en esta dirección.

De manera similar, estudios con tensioactivos aniónicos han puesto de manifiesto que la naturaleza y concentración del contra-catión tiene un impacto directo sobre la física de las gotas de champú, sus dimensiones y estabilidad (Díaz-Ramírez, 2012).

También se estudia aquí el comportamiento del tensioactivo polimérico catiónico poli(cloruro de dialil dimetil amonio), PDDA, frente a distintos aniones (Figuras 4c,d). Como puede verse en la Tabla 1, los valores de energía libre de hidratación de los cationes amoniacales  $(R)_4N^+$ , disminuyen según se sustituyen los hidrógenos por grupos alquílicos, atribuible a un aumento del radio iónico y disminución de su densidad de carga. La estabilidad del PDDA en agua es mínima en presencia del anión yoduro,  $I^-$ , que presenta parámetros de densidad de carga y energía libre de hidratación,  $\Delta G_{hidr}$ , más próximo al del tetrametil amonio,  $(CH_3)_4N^+$ .

**FIGURA 4.**  
a) Esquema del tensioactivo aniónico dodecil sulfato de sodio, DSS o SDS y b) su comportamiento acuoso en presencia de distintas concentraciones (0,03M y 0,3M) de los cloruros indicados. c) Esquema del tensioactivo catiónico poli(cloruro de dialil dimetil amonio), PDDA y d) su comportamiento acuoso en presencia de distintas concentraciones (0,03M y 0,3M) de las sales potásicas indicadas.





## Conclusiones

El estudio de la estabilidad acuosa de dos tensioactivo iónicos, uno aniónico y otro catiónico, apoya el modelo de Afinidades al Agua Equivalentes de asociación entre pares iónicos. Estos estudios simplificados y demostrativos ponen de relevancia el alto grado de especificidad iónica de ciertos grupos químicos.

Esta afinidad iónica de las macromoléculas cargadas iónicamente hacia los respectivos contraiones es de gran relevancia en cuanto a su comportamiento acuoso. De esta manera la naturaleza y concentración del contraión son factores clave en su devenir en fase acuosa y, por lo tanto, en la función de la macromolécula.

La fenomenología ión-macromolécula tiene, por tanto, gran trascendencia e implicaciones en numerosos campos científicos, ambientales y técnicos.

## Referencias

- Bernard, C. (1853). *Traité de chimie anatomique*. (pp. 299) París, Francia: Ed. Robin C y Verdeil F. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k90059g/texteBrut>
- Bonilla-Mirat, S. (1881). *Tratado Elemental de Química General*. Valladolid, España. Impr. Hijos de Rodríguez. <https://www.iberlibro.com/buscar-libro/titulo/tratado-elemental-quimica-general-descriptiva/autor/bonilla-mirat-santiago/libro/>
- Collins, K.D. (1997). Charge Density-Dependent Strength of Hydration and Biological Structure. *Biophysical Journal*, 72, 65-76. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(97\)78647-8](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(97)78647-8)
- Columela, L. J. M. (Siglo I d.J.C.). *De re rustica* (los 12 libros de Agricultura). Madrid, España. Tradc. D. Juan M. Álvarez de Sotomayor, Impr. D. Miguel de Burgos. <http://bdh-rd.bne.es/viewer.vm?id=0000011708>
- Denis, P.S (1858). *Mémoire sur le sang, considéré quand il est fluide, pendant qu'il se coagule et lorsqu'il est coagulé, suivi d'une notice sur l'application de la méthode d'expérimentation par les sels à l'étude des substances albuminoïdes*. París, Francia, Acd. Sci. Ed. Baillièrre. [https://www.europeana.eu/en/item/362/item\\_Q7UUNZU4B5MJ3MQJXVJV4JBSKWQLQWCM](https://www.europeana.eu/en/item/362/item_Q7UUNZU4B5MJ3MQJXVJV4JBSKWQLQWCM)
- Díaz-Ramírez, C. C, Villafuerte-Robles, L. (2012). Elementos que influyen la medición del efecto de electrolitos sobre la extensión de una gota de champú. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 43(2), 31-45. <http://www.scielo.org.mx/pdf/rmcf/v43n2/v43n2a4.pdf>
- Fajans, K. (1921). Löslichkeit und Ionisation vom Standpunkte der Atomstruktur. *Naturwissenschaften*, 9, 729-738. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01487182>
- Fernández-d'Arlas, B. (2016). Series liotrópicas en la Química Macromolecular. *Anales de Química*, 112(2), 79-94. <https://analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/article/view/777>

- Fernández-d'Arlas, B. y Müller, A. J. (2017). Serie inversa de Hofmeister en la interacción de un poliuretano catiónico y diversos aniones monovalentes. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 18(1), 9-20. <https://reviberpol.files.wordpress.com/2019/06/2017-18-1-fernandez-y-col.pdf>
- Fernández-d'Arlas, B. (2018). Especificidades ion-macromoléculas observadas con diversas sales y clara de huevo cocida. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 19(2), 45-54. <https://reviberpol.files.wordpress.com/2019/02/2018-19-2-45-54-fernandez.pdf>
- Fernández-d'Arlas, B., Huertos, M. A, Müller, A. J. (2018). Ion-macromolecule interactions studied with model polyurethanes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 509, 102. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979717310160>
- Grigera, J. R. (2011). *Temas de Biofísica Química* (pp. 75). Buenos Aires, Argentina: Ed. Eudeba. <https://www.eudeba.com.ar/Papel/9789502317915/Temas+de+Biof%C3%ADsicoqu%C3%ADmica>
- Gutiérrez, J. (1498). *Cura de la piedra y dolor de la yjada y colica rreñal*. Toledo, España. Ed. Melchor Gorrício. <http://www.cervantesvirtual.com/obra/cura-de-la-piedra-y-dolor-de-la-ijada/>
- Hofmeister, F. (1887). Zur Lehre von der Wirkung der Salze. Zweite Mittheilung. Ueber Regelmässigkeiten in der eiweissfällenden Wirkung der Saltze und ihre Beziehung zum physiologischen Verhalten derselben. *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie* 24, 247-260. <https://core.ac.uk/download/pdf/14515919.pdf>
- Kherb, J., Flores, S. C., Cremer, P. S. (2012). Role of Carboxylate Side Chains in the Cation Hofmeister Series. *Journal of Physical Chemistry B*, 116, 7389. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp212243c>
- Lewith, S. (1887). *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, 24, 1-6. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359029404000317?via%3Dihub>
- Liebig J (1853). *Nuevas cartas sobre la química*. Ed. R. Torres-Muñoz. Madrid, España. Impr. A. Espinosa y Cía. [https://books.google.es/books/about/Nuevas\\_Cartas\\_Sobre\\_La\\_Quimica\\_Considera.html?id=WunswgEACAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.es/books/about/Nuevas_Cartas_Sobre_La_Quimica_Considera.html?id=WunswgEACAAJ&redir_esc=y)
- Lo Nostro, P. B. W. (2012). Ninham. Hofmeister Phenomena: An Update on Ion Specificity in Biology. *Chemical Reviews*, 112, 2286-2322. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr200271j>
- Lucrecio Caro, T. (Siglo I a. J.C). *De rerum Natura* (de la Naturaleza). Tradc. Eduardo Valentí, 1962, Barcelona, España. Ed. Alma Mater. <https://editorial.csic.es/publicaciones/libros/12788/978-84-00-03208-1/de-la-naturaleza-volumen-i-lib-i-iii-1-ed-3-reimp.html>
- Manning, G.S. (1978). The molecular theory of polyelectrolyte solutions with applications to the electrostatic properties of polynucleotides. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 11(2), 179 - 246. <https://www.cambridge.org/core/journals/quarterly-reviews-of-biophysics/article/abs/molecular-theory-of-polyelectrolyte-solutions-with-applications-to-the-electrostatic-properties-of-polynucleotides/80B53BB944EEF69F16B84D0BAA1FB837>

- Mason, P. E., Hayda, J., Fischer, H. E., Jungwirth, P. (2010). Specific Interactions of Ammonium Functionalities in Amino Acids with Aqueous Fluoride and Iodide. *Journal of Physical Chemistry B*, 114, 13853–13860. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp104840g>
- Marcus, Y. (1987). Thermodynamics of ion hydration and its interpretation in terms of a common model. *Pure & Applied Chemistry*, 59, 1093-1101. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac198759091093/html>
- Martínez Reguera, L. (1892). *Bibliografía Hidrológico-Médica Española*. Madrid, España. Impr. Fund. De M. Tello. <http://www.bibliotecavirtualdeandalucia.es/catalogo/es/consulta/registro.cmd?id=1016710>
- Medda, L., Carucci, C., Parsons, D. F., Ninham, B. W., Monduzzi, M., Salis, A. (2013). Specific Cation Effects on Hemoglobin Aggregation below and at Physiological Salt Concentration. *Langmuir*, 29, 15350. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la404249n>
- Morris, D. F. C. (1969). Ionic radii and enthalpies of hydration of ions. *Structure Bonds*, 6, 157-159. <https://link.springer.com/chapter/10.1007%2FBFb0118857>
- Okur, H. I., Hladílková, J., Rembert, K. B., Cho, Y., Heyda, J., Dzubiella, J., Cremer, P. S., Jungwirth, P. (2017). Beyond the Hofmeister Series: Ion-Specific Effects on Proteins and Their Biological Functions. *Journal of Physical Chemistry B*, 121, 1997. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcb.6b10797>
- Patel, K., Bharatiya, B., Kadam, Y., Bahadur, P. (2010). Micellization and Clouding Behavior of EO-PO Block Copolymer in Aqueous Salt Solutions. *Journal of Surfactants and Detergents*, 13(1), 89-95. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11743-009-1127-5>
- Pluharova, E., Baer, M. D., Mundy, C. J., Schmidt, B., Jungwirth, P. (2014). Aqueous Cation-Amide Binding: Free Energies and IR Spectral Signatures by Ab Initio Molecular Dynamics. *Journal of Physical Chemical Letters*, 5, 2235. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz500976m>
- Salgado-Chavarría, D., Palacios-Alquisira, J. (2021). Cien años de Química Macromolecular. *Educación Química* 32(1), 20-30. <http://www.revistas.unam.mx/index.php/req/article/view/76662>
- Sharker, K. K., Islam, M. N., Das, S. (2019). Interactions of Some Hofmeister Cations with Sodium Dodecyl Sulfate in Aqueous Solution. *Journal of Surfactants and Detergents* 22(2), 249-258. <https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jsde.12227>
- Torres-Muñoz, R. (1856). *La Química en sus principales aplicaciones a la Agricultura*. Tanino: pp. 39-40. Madrid, España. Impr. D. Félix-Bona. <https://www.worldcat.org/title/qumica-en-sus-principales-aplicaciones-a-la-agricultura/oclc/1232451517>
- Trespacios y Mier, F. (1799). *Viage a los Baños de Arnedillo con la Análisis de sus Aguas*. Madrid, España. Impr. Villalpando. [https://bvpb.mcu.es/es/catalogo\\_imagenes/grupo.do?path=148160](https://bvpb.mcu.es/es/catalogo_imagenes/grupo.do?path=148160)
- Uejio, J. S., Schwarts, C. P., Duffin, A. M., Drisdell, W. S., Cohen, R. C., Saykally, R. J. (2008). Characterization of selective binding of alkali cations with carboxylate by x-ray absorption spectroscopy of liquid microjets. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(19), 6809-6812. <https://www.pnas.org/content/105/19/6809>

- Vlachy, N., Jagoda-Cwiklik, B., Vácha, R., Touraud, D., Jungwirth, P., Kunz, W. (2009). Hofmeister series and specific interactions of charged headgroups with aqueous ions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 146, 42-47. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0001868608001723>
- Zhang, Y., Cremer, P. (2009). The inverse and direct Hofmeister series for lysozyme. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106, 15249. <https://www.pnas.org/content/106/36/15249>
- Zhang, Y., Furyk, S., Bergbreiter, D. E., Cremer, P. S. (2005). Specific Ion Effects on the Water Solubility of Macromolecules: PNIPAM and the Hofmeister Series. *Journal of American Chemical Society*, 127, 14505-14510. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja0546424>