

# ANÁLISE DO POTENCIAL DE GIBBS-DONNAN VIA EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN NA PRESENÇA DE CARGA FIXA

N. S. V. BARBOSA<sup>1</sup>, E. R. A. LIMA<sup>1</sup> e F. W. TAVARES<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Escola de Química

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, PEQ/COPPE

E-mail para contato: nathalia.vernin@gmail.com

**RESUMO** – O potencial de Gibbs-Donnan aparece quando íons não permeáveis são desigualmente distribuídos entre duas soluções eletrolíticas separadas por uma membrana de permeabilidade seletiva, que permite a passagem de certos íons livremente entre as duas soluções. Essa distribuição de íons deve obedecer às leis da termodinâmica e ao princípio da eletroneutralidade. O objetivo deste trabalho é utilizar a equação de Poisson-Boltzmann (EPB) levando em conta as cargas móveis (íons) e as cargas fixas (proteínas localizadas, por exemplo) simultaneamente nos dois lados da membrana, calculando, além das concentrações iônicas, o potencial transmembrana. Os resultados mostram que a solução obtida da equação de Poisson-Boltzmann é consistente e concordante com o potencial de Gibbs-Donnan calculado pela equação de Nernst.

## 1. INTRODUÇÃO

O potencial de Gibbs-Donnan ocorre quando íons não permeáveis são desigualmente distribuídos entre duas soluções eletrolíticas separadas por uma membrana de permeabilidade seletiva, que permite a passagem de certos íons entre as duas soluções. A distribuição de íons obedece às leis da termodinâmica e ao princípio da eletroneutralidade entre os dois compartimentos ( $\alpha$  e  $\beta$ ) separados pela membrana (KRYNSKI; TIEN, 1986).

Para obter a diferença de potencial entre os dois compartimentos Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999) abordam a igualdade de potencial químico do solvente entre os dois compartimentos, assim como a igualdade de potencial químico do sal entre os referidos compartimentos. Estes autores ressaltam que a igualdade do potencial químico referente a cada íon é incorreta. Haynie (2008) defende a mesma abordagem. Porém, na literatura, encontram-se controvérsias a respeito do assunto. Krysinski e Tien (1986), Sperelakis (2001) e Mafé *et al.* (1993) relatam a igualdade de potencial químico de cada espécie iônica e não do sal.

Ambos os caminhos convergem para uma equação que relaciona as concentrações de equilíbrio dos eletrólitos presentes em cada compartimento.

De acordo com a abordagem de Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), o potencial

elétrico através da membrana pode ser calculado pela equação de Nernst:

$$\Delta\psi = \frac{RT}{Fz_i} \ln \frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \quad (1)$$

sendo  $\Delta\psi$  a diferença de potencial transmembrana,  $R$  a constante universal dos gases,  $T$  a temperatura,  $F$  a constante de Faraday,  $z_i$  a valência do íon  $i$  e  $a_i$  a atividade do íon  $i$ . É comum considerar a atividade do íon  $i$  igual à concentração deste.

Controversamente, Krysinski e Tien (1986) igualam o potencial químico dos íons, considerando que o desenvolvimento de um diferencial de pressão não afeta significativamente a distribuição de soluto. Independentemente da abordagem utilizada, ambos os desenvolvimentos conduzem à diferença de potencial calculado pela equação de Nernst.

O potencial de Gibbs-Donnan contribui para o potencial de membrana e partição iônica observados em células biológicas. Nestes sistemas, as macromoléculas presentes no meio citoplasmático são consideradas como polieletrólitos impermeáveis à membrana plasmática.

O objetivo deste trabalho consiste em resolver a equação de Poisson-Boltzmann (EPB), com a inclusão da densidade volumétrica de cargas fixas (polieletrólitos), para os dois meios simultaneamente e obter perfis de concentração dos íons e a diferença de potencial transmembrana. Uma questão importante é mostrar que a solução da EPB é consistente com o potencial transmembrana obtido por meio da equação de Nernst.

## 2. TEORIA

### 2.1. Equação de Poisson-Boltzmann

A equação de Poisson-Boltzmann é uma equação diferencial parcial de segunda ordem. Em sua forma clássica, é obtida a partir da equação de Poisson ao se considerar que a concentração de íons varia com a distância em relação à superfície de acordo com a distribuição de Boltzmann, sendo afetada pelo potencial eletrostático e pela temperatura, conforme abordagem de Gouy-Chapman para dupla camada elétrica.

A distribuição de Boltzmann pode ser descrita por

$$c_i = c_{i,\infty} \exp\left(\frac{-ez_i\psi}{k_B T}\right) \quad (2)$$

em que  $c_i$  é a concentração do íon  $i$  (número de íons por unidade de volume),  $c_{i,\infty}$  é a concentração do íon  $i$  a uma distância infinitamente grande da fase sólida (no seio do fluido,  $\psi_\infty = 0$ ),  $e$  é a carga do elétron,  $z_i$  é a valência do íon  $i$ ,  $\psi$  é o potencial eletrostático,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta.

O produto  $ez_i\psi$  representa o trabalho necessário para transferir um íon do seio da solução ( $\psi_\infty = 0$ ) para o ponto em que o potencial é igual a  $\psi$ ; o produto  $k_B T$  representa a

energia térmica (LIMA, 2008a).

A equação de Poisson, que relaciona a densidade volumétrica de carga  $\rho_l$  com o potencial eletrostático  $\psi$ , pode ser escrita da seguinte forma:

$$\varepsilon_0 \nabla \cdot (\varepsilon \nabla \psi) = -\rho_l \quad (3)$$

sendo  $\varepsilon_0$  a permissividade do vácuo e  $\varepsilon$  a constante dielétrica do meio.

A constante dielétrica do meio ( $\varepsilon$ ) pode ser considerada uniforme, como na teoria de Gouy-Chapman, ou função da posição no espaço, em uma abordagem mais realística (LIMA, 2008a, b, c, d).

Quando não há cargas elétricas envolvidas, o lado direito da Equação (3) anula-se, fazendo com que a equação de Poisson reduza-se a equação de Laplace. Havendo cargas elétricas envolvidas, a densidade volumétrica de carga  $\rho_l$  é expressa pelo somatório das densidades volumétricas de carga móveis ( $\rho_m$ ) e fixas ( $\rho_f$ ):

$$\rho_l = \rho_m + \rho_f \quad (4)$$

$$\rho_m = e \sum_i z_i c_i \quad (5)$$

$$\rho_l = e \sum_i z_i c_i + \rho_f \quad (6)$$

Substituindo a Equação 6 na equação de Poisson (Equação 3), e utilizando a distribuição de Boltzmann (Equação 2), para expressar a concentração de íons, obtém-se a equação de Poisson-Boltzmann, dada por:

$$\varepsilon_0 \nabla \cdot (\varepsilon \nabla \psi) = -e \sum_i z_i c_{i,\infty} \exp\left(\frac{-ez_i \psi}{k_B T}\right) - \rho_f \quad (7)$$

As condições de contorno comumente associadas à Equação 7 podem ser de dois tipos: potencial especificado na superfície ou densidade superficial de carga  $\sigma$  especificada na superfície. Neste trabalho, especificou-se a densidade superficial de carga em  $x \rightarrow \infty$  e  $x \rightarrow -\infty$  sendo iguais a 0, conforme as Equações (8) e (9).

$$\nabla \psi(x)|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (8)$$

$$\nabla \psi(x)|_{x \rightarrow -\infty} = 0 \quad (9)$$

A equação de Poisson-Boltzmann foi adimensionada e resolvida por meio do método dos elementos finitos com aproximação em *spline* de segunda ordem em um sistema estacionário e unidimensional em coordenadas cartesianas (BARBOSA, 2014).

## 2.2. Densidade Volumétrica de Carga Fixa

Utilizou-se uma função de regularização para expressar a densidade volumétrica de carga fixa entre os dois compartimentos separados pela membrana de permeabilidade seletiva, de forma a garantir a continuidade e eliminar possíveis problemas numéricos (BARBOSA, 2014).

Funções de regularização são usadas para unir duas funções distintas de uma mesma variável independente. Essa metodologia é importante quando se deseja utilizar a equação de Poisson-Boltzmann simultaneamente para os dois meios, em que se podem obter respostas um pouco diferentes em cada compartimento. A função de regularização serve para gerar uma função contínua em todo o intervalo da referida variável (FREITAS *et al.*, 2012).

A função de regularização utilizada aqui consiste na função tangente hiperbólica. Sejam duas funções genéricas  $g(x)$  e  $h(x)$  de tal forma que:

$$f(x) = \begin{cases} g(x), & \text{para } x \leq x^* \\ h(x), & \text{para } x > x^* \end{cases} \quad (10)$$

A função  $f(x)$  é descontínua. Para compatibilizar as duas soluções e transformá-la em uma função contínua  $F(x)$ , realiza-se o seguinte equacionamento:

$$F(x) = v(x)h(x) + [1 - v(x)]g(x) \quad (11)$$

sendo:

$$v(x) = \frac{1 + \tanh\left(\frac{x - x^*}{\eta}\right)}{2} \quad (12)$$

O parâmetro  $\eta$  relaciona-se a suavidade da curva. Altos valores de  $\eta$  geram curvas mais suaves, enquanto que baixos valores geram curvas mais bruscas.

## 3. RESULTADOS

Por meio da abordagem de Krysinski e Tien (1986), Sperelakis (2001) e Mafé *et al.* (1993) torna-se possível a utilização da distribuição de Boltzmann para descrever o perfil de concentração ao longo de uma solução eletrolítica, uma vez que nestas abordagens há uma igualdade de potencial químico dos íons entre as duas fases separadas pela membrana semipermeável. A utilização da distribuição de Boltzmann (Equação 2) vem da imposição de que o potencial químico de cada íon deve ser invariante com a distância.

A equação de Poisson-Boltzmann clássica unidimensional em coordenadas cartesianas na presença de cargas fixas foi resolvida a fim de comparar com os resultados obtidos pelo equilíbrio de Gibbs-Donnan. Em todas as situações analisadas nesta seção, o meio consiste em uma solução aquosa com eletrólitos a temperatura de 310,15 K e constante dielétrica do meio igual a 74,16. Além disso, a membrana semipermeável não apresenta carga.

O primeiro caso analisado refere-se a um sistema eletrolítico com NaCl. No equilíbrio,

em um dos compartimentos há uma concentração equivalente constante de proteína (com carga líquida negativa) igual a 100 mEq/L, enquanto que no outro compartimento a concentração no seio da fase fluida é igual a 70 mM de  $\text{Na}^+$  e 70 mM de  $\text{Cl}^-$ . O perfil de densidade volumétrica de carga fixa em  $\text{MCm}^{-3}$  pode ser observado na Figura 1. Para a construção da função de regularização de densidade volumétrica de carga fixa utilizou-se valor de  $\eta$  igual a 0,1.

De acordo com o princípio da eletroneutralidade e leis da termodinâmica, as concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  no meio que contém a proteína são respectivamente iguais a 136,02 mM e 36,02 mM. Segundo a equação de Nernst, o potencial de Gibbs-Donnan entre os dois compartimentos separados pela membrana é igual a -17,754 mV.

Por meio da equação de Poisson-Boltzmann, obteve-se uma diferença de potencial entre os seios das fases fluidas igual ao previsto pelo potencial de Gibbs-Donnan (Figura 1B); o mesmo fato ocorreu em relação às concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  no seio da fase fluida do compartimento a esquerda (Figura 1C). A membrana é considerada de espessura infinitesimal.

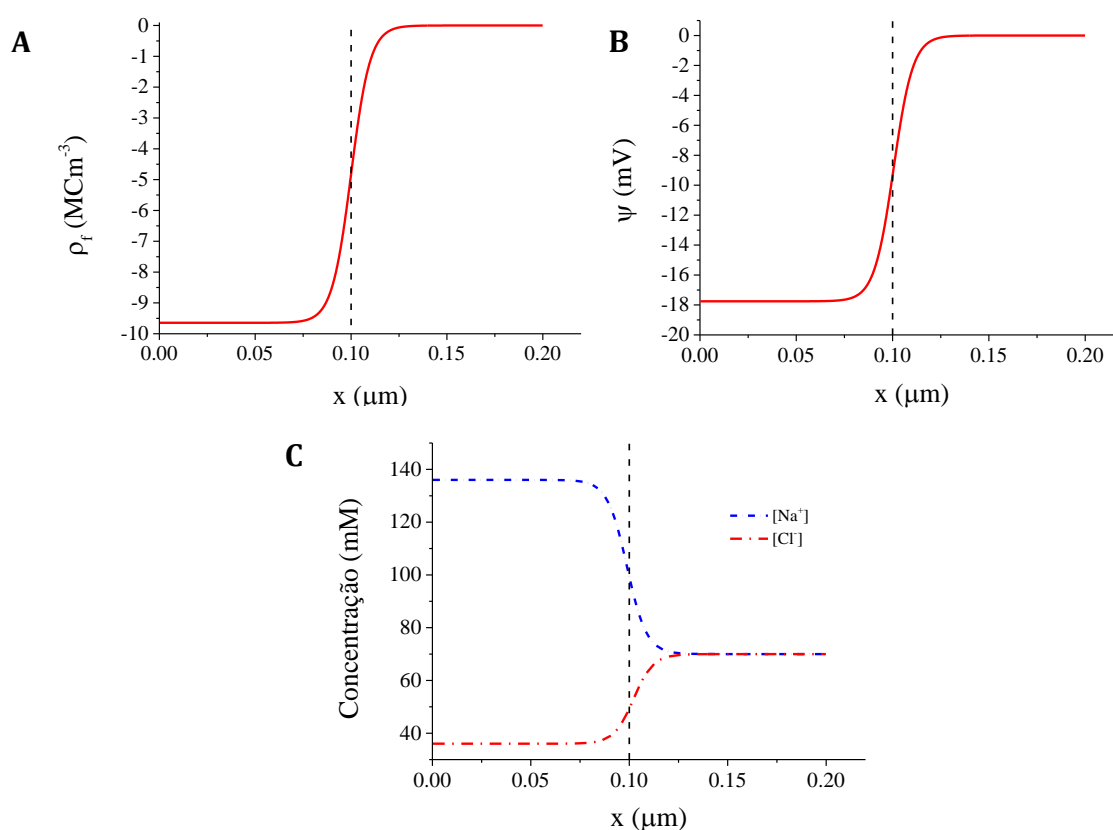


Figura 1 – Perfil de densidade volumétrica de carga fixa (A), potencial elétrico (B) e concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  (C) nas proximidades de uma membrana semipermeável. A linha tracejada preta em  $0.1 \mu\text{m}$  refere-se à localização da membrana. O compartimento da esquerda possui uma concentração equivalente constante de proteínas igual a 100 mEq/L no seio da fase fluida, enquanto que no outro compartimento a concentração no seio da fase fluida é igual a 70 mM NaCl.

O segundo caso analisado consiste no compartimento à esquerda apresentando 500 mM de um cátion impermeável à membrana e o compartimento à direita apresentando concentração de 340 mM do sal NaCl. Segundo o equilíbrio de Gibbs-Donnan, o potencial elétrico entre os dois compartimentos é igual a 18,209 mV e as concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  no seio da fase fluida do compartimento à esquerda são iguais a 172,02 mM e 672,02 mM, respectivamente.

Para a construção do perfil de densidade volumétrica de carga fixa utilizou-se a função de regularização com valor de  $\eta = 0,1$ .

A solução da equação de Poisson-Boltzmann com carga fixa forneceu os mesmos valores para o potencial elétrico e concentração dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  no seio da fase fluida do compartimento a esquerda, como pode ser observado na Figura 2.

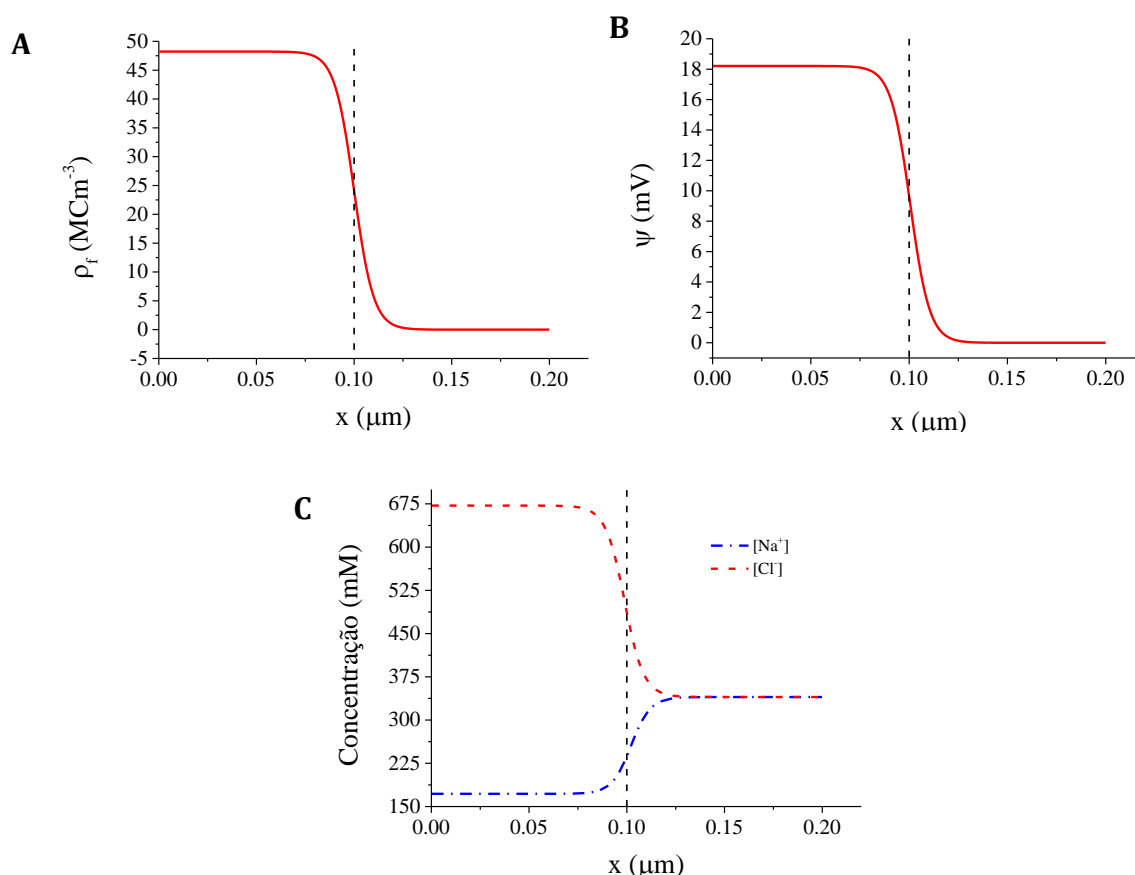


Figura 2 – Perfil de densidade volumétrica de carga fixa (A), potencial elétrico (B) e concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  (C) na presença de uma membrana semipermeável na qual o compartimento a esquerda possui uma concentração de cátion impermeável igual a 500 mM e concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  iguais a 172,02 mM e 672,02 mM, respectivamente, no seio da fase fluida, e o compartimento a direita possui concentrações no seio da fase fluida iguais a 340 mM de NaCl. A linha tracejada preta em  $0.1 \mu\text{m}$  refere-se à localização da membrana.

O terceiro caso consiste na presença de proteína em um dos compartimentos, com densidade volumétrica de carga fixa igual a  $-4,34 \text{ MCm}^{-3}$  (concentração equivalente igual a 45 mEq) no seio da fase fluida na presença dos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . A concentração desses íons no seio da fase fluida ausente de proteína é igual a 140 mM, 10 mM e 150 mM, respectivamente.

Segundo a teoria do equilíbrio de Gibbs-Donnan, o potencial elétrico entre os dois compartimento no terceiro caso é igual a -3,99 mV e as concentrações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$  no seio da fase fluida referente ao compartimento com proteína são iguais a 162,57 mM, 11,61 mM e 129,18 mM.

Assim como nos casos anteriores, obteve-se o mesmo resultado para a diferença de potencial e concentrações de íons no seio da fase fluida do compartimento que contém o íon impermeável através da resolução da equação de Poisson-Boltzmann (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**).

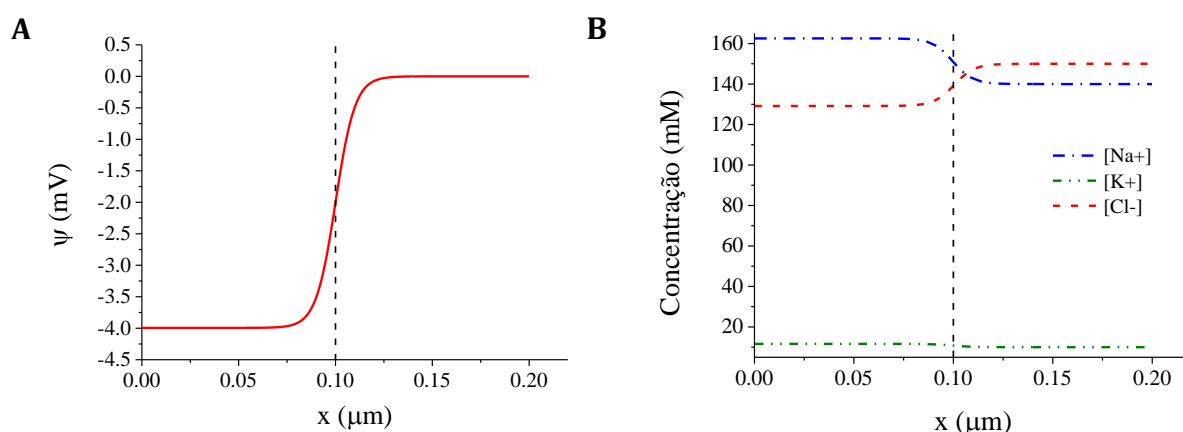


Figura 3 – Perfil do potencial elétrico (A) e concentrações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$  (B) na presença de uma membrana semipermeável, na qual o compartimento a esquerda possui uma concentração equivalente de proteína impermeável igual a 45 mEq e o compartimento a direita possui concentrações no seio da fase fluida iguais a 140 mM de  $\text{Na}^+$ , 10 mM de  $\text{K}^+$  e 150 mM de  $\text{Cl}^-$ . A linha tracejada preta em  $0.1 \mu\text{m}$  refere-se à localização da membrana.

A linha tracejada preta refere-se à localização da membrana semipermeável.

Dessa forma, é possível observar que o potencial de Gibbs-Donnan (diferença de potencial transmembrana) surge automaticamente da resolução da equação de Poisson-Boltzmann e, desta forma, não precisa ser imposta para tratar sistemas carregados e contendo membranas.

## 4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a equação de Poisson-Boltzmann com a inclusão de carga fixa pode ser uma ferramenta útil para analisar potenciais e concentrações iônicas de sistemas contendo membranas de permeabilidade seletiva, típicas de membranas biológicas. Essas membranas apresentam potencial de Gibbs-Donnan (diferença de potencial transmembrana) que surge automaticamente da resolução da equação de Poisson-Boltzmann,



conforme mostrado aqui.

## 5. REFERÊNCIAS

- BARBOSA, N. S. V. *Aplicação da equação de Poisson-Boltzmann modificada em sistemas biológicos: análise da partição iônica em um eritrócito*. 2014. 149 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- FREITAS, T. C.; QUINTO, T. C.; SECCHI, A. R.; BISCAIA, E. C. An Efficient adjoint-free dynamic optimization methodology for batch processing using Pontryagin's formulation. In: BOGLE, I. D. L.; FAIRWEATHER, M. (Ed.) *22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering*. Amsterdam: Elsevier, 2012.
- HAYNIE, D. T. *Biological Thermodynamics*. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2008.
- KRYSINSKI, P.; TIEN, H. T. Membrane electrochemistry. *Prog. Surf. Sci.*, v. 23, n. 4, p. 317-412, 1986.
- LIMA, E. R. A. *Cálculo de Propriedades físico-químicas de sistemas coloidais via equação de Poisson-Boltzmann*. 2008. 144 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa em Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008a.
- LIMA, E. R. A.; BOSTRÖM, M.; HORINEK, D.; BISCAIA, E. C.; KUNZ, W.; TAVARES, F. W. Co-ion and ion competition effects: ion distributions close to a hydrophobic solid surface in mixed electrolyte solutions. *Langmuir*, v. 24, n. 8, p. 3944-3948, 2008b.
- LIMA, E. R. A.; BOSTRÖM, M.; SERNELIUS, B. E.; HORINEK, D.; NETZ, R. R.; BISCAIA, E. C.; KUNZ, W.; TAVARES, F. W. Forces between air-bubbles in electrolyte solution. *Chem. Phys. Lett.*, v. 458, n. 4-6, p. 299-302, 2008c.
- LIMA, E. R. A.; HORINEK, D.; NETZ, R. R.; BISCAIA, E. C.; TAVARES, F. W.; KUNZ, W.; BOSTRÖM, M. Specific ion adsorption and surface forces in colloid science. *J. Phys. Chem. B*, v. 112, n. 6, p. 1580-1585, 2008d.
- MAFÉ, S.; MANZANARES, J. A.; REISS, H. Donnan phenomena in membranes with charge due to ion adsorption. Effects of the interaction between adsorbed charged groups. *J. Chem. Phys.*, v. 98, n. 3, p. 2325-2331, 1993.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999.
- SPERELAKIS, N. *Cell Physiology Source Book: A molecular Approach*. 3. ed. Ohio: Academic Press, 2001.