

INTERACCIONES DEL ÁCIDO DL-2-AMINO BUTÍRICO EN SOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATO DE SODIO A VARIAS TEMPERATURAS

Manuel S. Páez M.^a, Dairo E. Pérez S.^a, Oscar Julio M.^a

RESUMEN

Se midieron las densidades del ácido DL-2-aminobutírico en soluciones acuosas de nitrato de sodio en el intervalo de temperaturas de 283,15 a 313,15 K cada 5 K, utilizando un densímetro de tubo vibratorio Anton Paar DMA 5000. Se calcularon los volúmenes molares aparentes y aparentes límites, la segunda derivada del volumen molar parcial límite con temperatura, el volumen molar parcial de transferencia límite y los números de hidratación. Se encontró que los valores de la segunda derivada del volumen molar aparente límite con temperatura son negativos a todas las concentraciones del solvente mixto; lo que indica que se favorecen las interacciones soluto-solvente y que el DL-ácido aminobutírico actúa como un disruptor de la estructura del solvente.

Palabras clave: densidad, volumen molar aparente, volumen molar parcial de transferencia, DL-ácido aminobutírico, soluciones acuosas.

INTERACTIONS OF DL-2-AMINO BUTIRIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM NITRATE AT DIFFERENT TEMPERATURES.

ABSTRACT

Densities of DL-2-aminobutiric acid in aqueous solutions of nitrate sodium were determined every 5 K at temperatures ranging from 283,15 to 318,15 K using an Anton Paar DMA 5000 vibrating tube densitometer. The apparent molar volume, the infinite dilution apparent molar volume, the second derivative of the infinite dilution partial molar volume with respect to temperature, the partial molar volume of transfer at infinite dilution, and the number of hydration were calculated. It was found that the values of the second derivative of the apparent molar volume limit with respect to temperature are negative at all concentrations of mixed solvent; This implies that the solute-solvent interactions are favored and that the DL-2-aminobutiric acid acts as a disruptor of the structure of the solvent.

Key words: density, apparent molar volume, partial molar volume of transfer, DL-2-aminobutiric acid, aqueous solution.

^a Facultad de Ciencias Básicas, Departamento de Química, Universidad de Córdoba, Km 3. Vía a Cereté, Carrera 6 N° 76 - 103. Montería-Córdoba, Colombia, mspaezm@gmail.com

INTRODUCCIÓN

Los aminoácidos como unidades estructurales fundamentales de péptidos y proteínas juegan un importante papel en los sistemas biológicos, porque afectan la solubilidad, la desnaturalización y la actividad de las biomoléculas. El estudio de las propiedades termofísicas de estos compuestos modelo (aminoácidos) en soluciones acuosas electrolíticas proporciona información importante acerca de las interacciones soluto-solvente y soluto-soluto en biomoléculas.¹ Por tal motivo, en los últimos años se ha incrementado considerablemente el estudio del efecto que tienen los co-solutos y las sustancias iónicas, en general, sobre el predominio de las interacciones moleculares que pueden estar presentes en las soluciones acuosas de aminoácidos.²

Unas de las herramientas más utilizadas a través de los años para el estudio de las interacciones moleculares se ha enfocado en el análisis de las propiedades termofísicas de las soluciones, dentro de las cuales se han destacado de manera muy significativa las propiedades volumétricas de las mezclas,³ como los volúmenes molares aparentes y volúmenes molares de transferencia límites.⁴ Estos estudios han demostrado ser muy útiles en el entendimiento de la naturaleza de la acción de aminoácidos, péptidos y proteínas en los sistemas vivos. La opinión predominante es que la estabilidad de la estructura nativa de las proteínas y el reconocimiento molecular es dominado por las fuerzas hidrofóbicas. Sin embargo, en años recientes se ha demostrado que las interacciones hidrofílicas pueden ser tan importantes como las hidrofóbicas.⁵

En este trabajo se estudian las propiedades volumétricas, debido a que estas son útiles para determinar el efecto que causa la adición de una sal sobre el comportamiento de los aminoácidos; siendo esta información de gran importancia para el estudio de la hidratación de péptidos y proteínas en medios salinos.⁶ Por tal motivo, en este trabajo se reportan las densidades (ρ) del ácido DL-2-aminobutírico en función de la molalidad del nitrato de sodio (NaNO_3) a las temperaturas de 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, 313.15 y 318.15 K. Los valores experimentales de densidad (ρ) se usaron para calcular volúmenes molares aparentes (v_ϕ^0), volúmenes molares aparentes límites (v_ϕ^0), pendiente límite experimental (s_ϕ), segunda derivada del volumen molar aparente límite con temperatura ($\partial^2 v_\phi^0 / \partial T^2$), volúmenes molares de transferencia ($\Delta_{tr} v_\phi^0$) y números de hidratación (N_H). El comportamiento de estos parámetros con la concentración y la temperatura fue analizado en términos de las interacciones que ocurren a nivel de la solución.

PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos usados fueron, ácido DL-2-aminobutírico grado analítico (99%) adquirida de la casa comercial Alfa Aesar. Antes de su uso el ácido DL-2-aminobutírico fue recrystalizado en agua y secado al vacío sobre P_2O_5 .⁷ El agua usada para preparar las soluciones fue bidestilada y desgasificada y presentó una conductividad menor que $2.0 \mu\text{Scm}^{-1}$. En este trabajo, se prepararon seis solventes pseudobinarios (mezclas acuosas de NaNO_3), para mezclarlos con cantidades apropiadas de ácido DL-2-aminobutírico. Las soluciones fueron preparadas en

la escala de molalidad utilizando el método gravimétrico, en recipientes de vidrio con tapa, tomando todas las precauciones necesarias para evitar la contaminación de las muestras y la pérdida de masa por evaporación de los líquidos utilizados. Todas las medidas de masa fueron realizadas en una balanza analítica Precisa Executive Pro 360 EP 225SM-DR, con una incertidumbre de $\pm 1 \times 10^{-5}$ g. Luego se determinaron las densidades de los componentes puros y sus mezclas con un densímetro de tubo vibratorio Anton Paar DMA 5000, con una incertidumbre de 1×10^{-5} g/cm³ y un control de temperatura de ± 0.001 K en el intervalo de temperatura 283.15-318.15 K.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores experimentales de la densidad, (ρ), para todas las mezclas pseudobinarias derivadas del NaNO₃ en función de la molalidad del aminoácido (m_{aa}) en el intervalo de temperatura de 283.15 a 318.15 K, fueron tabulados en la tabla 1. En ellos se puede observar que al aumentar la temperatura del sistema, la densidad de la mezcla disminuye. Además, también se puede apreciar que al aumentar la molalidad del aminoácido (m_{aa}) en la mezcla pseudobinaria, la densidad de esta disminuye.

Los volúmenes molares aparentes de la mezcla pseudobinaria fueron calculados a partir de las medidas de densidad a cada temperatura mostradas en la tabla 1, mediante la siguiente ecuación (1):

$$V_{\phi} = \frac{M}{\rho} - \frac{1000(\rho - \rho_0)}{m\rho\rho_0} \quad (1)$$

Donde M es la masa molar del aminoácido, m es la molalidad del ácido DL-2-aminobutírico, que es definida como las moles del ácido DL-2-aminobutírico por kilogramo de solvente pseudobinario, ρ y ρ_0 son respectivamente, la densidad de la solución (ácido DL-2-aminobutírico + solución acuosa de NaNO₃) y la densidad del solvente pseudobinario (solución acuosa de NaNO₃) a la molalidad de trabajo. La incertidumbre para los valores de v_{ϕ}^0 fue en promedio ± 0.09 cm³•mol⁻¹. Los resultados de los volúmenes molares aparentes de las soluciones pseudobinarias son reportados en la tabla 2.

Los volúmenes molares aparentes límites v_{ϕ}^0 del aminoácido en la mezcla pseudobinaria se obtuvieron usando un procedimiento de regresión lineal con ayuda de la ecuación (2).²

$$V_{\phi} = V_{\phi}^0 + S_v m \quad (2)$$

Donde S_v es la pendiente experimental, también considerada como el coeficiente volumétrico virial, el cual caracteriza las interacciones pares entre las especies de soluto (ácido DL-2-aminobutírico) solvatados en la solución, mientras que v_{ϕ}^0 refleja la presencia de interacciones soluto-solvente (ácido DL-2-aminobutírico + solución acuosa de NaNO₃).¹ Los valores de v_{ϕ}^0 y S_v se muestran en la tabla 3 con una desviación estándar promedio de ± 0.05 (cm³•mol⁻¹) y ± 0.09 (m³•mol⁻²•kg), respectivamente.

Tabla 1. Densidad de las soluciones del ácido DL-2-aminobutírico en seis (6) solventes pseudobinarios: I-VI, de la concentración en NaNO₃ especificada en la tabla.

T K	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
ρ (g·cm ⁻³)								
m_{aa}	m_{NaNO_3} (mol·kg ⁻¹) en el solvente pseudobinario (NaNO ₃ + Agua): 0.0105 (I)							
0.0000	1.00039	0.99973	0.99889	0.99773	0.99628	0.99466	0.99283	0.99081
0.0508	1.00157	1.00087	0.99998	0.99878	0.99729	0.99554	0.99376	0.99173
0.0812	1.00235	1.00162	1.00074	0.99953	0.99802	0.99626	0.99447	0.99243
0.0991	1.00281	1.00211	1.00122	0.99999	0.99848	0.99673	0.99493	0.99288
0.2011	1.00556	1.00484	1.00394	1.00272	1.00123	0.99945	0.99769	0.99560
0.4005	1.00978	1.00902	1.00806	1.00679	1.00525	1.00343	1.00161	0.99947
0.6006	1.01314	1.01229	1.01135	1.01003	1.00844	1.00664	1.00476	1.00256
0.8017	1.01577	1.01484	1.01382	1.01245	1.01087	1.00903	1.00706	1.00481
m_{aa}	0.0414 (II)							
0.0000	1.00215	1.00146	1.00060	0.99941	0.99795	0.99630	0.99446	0.99242
0.0511	1.00334	1.00263	1.00174	1.00049	0.99901	0.99736	0.99550	0.99346
0.0807	1.00410	1.00339	1.00249	1.00122	0.99974	0.99808	0.99621	0.99416
0.1005	1.00462	1.00391	1.00301	1.00174	1.00025	0.99858	0.99672	0.99466
0.2018	1.00734	1.00660	1.00568	1.00443	1.00291	1.00123	0.99935	0.99726
0.4012	1.01158	1.01081	1.00986	1.00853	1.00698	1.00526	1.00333	1.00123
0.6019	1.01499	1.01417	1.01322	1.01187	1.01029	1.00855	1.00660	1.00450
0.8015	1.01771	1.01686	1.01591	1.01441	1.01269	1.01105	1.00906	1.00683
m_{aa}	0.1 001 (III)							
0.0000	1.00549	1.00475	1.00383	1.00259	1.00110	0.99942	0.99754	0.99548
0.0503	1.00667	1.00590	1.00498	1.00368	1.00216	1.00048	0.99857	0.99650
0.0802	1.00743	1.00666	1.00573	1.00442	1.00290	1.00120	0.99930	0.99722
0.0997	1.00795	1.00718	1.00625	1.00494	1.00339	1.00170	0.99979	0.99771
0.2003	1.01063	1.00985	1.00886	1.00757	1.00603	1.00432	1.00240	1.00030
0.4012	1.01489	1.01406	1.01308	1.01177	1.01020	1.00847	1.00648	1.00437
0.6012	1.01833	1.01750	1.01645	1.01519	1.01358	1.01183	1.00991	1.00780
0.8004	1.02109	1.02017	1.01916	1.01784	1.01624	1.01453	1.01258	1.01048
m_{aa}	0.4025 (IV)							
0.0000	1.02253	1.02150	1.02031	1.01884	1.01718	1.01531	1.01329	1.01110
0.0521	1.02371	1.02266	1.02144	1.01995	1.01827	1.01640	1.01437	1.01216
0.0810	1.02441	1.02337	1.02216	1.02065	1.01897	1.01708	1.01505	1.01283
0.1006	1.02493	1.02387	1.02266	1.02115	1.01946	1.01757	1.01553	1.01331
0.2045	1.02763	1.02655	1.02530	1.02377	1.02206	1.02014	1.01810	1.01586
0.4031	1.03167	1.03057	1.02927	1.02773	1.02603	1.02412	1.02200	1.01976
0.6030	1.03499	1.03387	1.03257	1.03099	1.02927	1.02737	1.02528	1.02305
0.8052	1.03762	1.03645	1.03520	1.03361	1.03190	1.02999	1.02789	1.02565
m_{aa}	0.9043 (V)							
0.0000	1.05028	1.04872	1.04709	1.04525	1.04333	1.04116	1.03890	1.03650
0.0503	1.05137	1.04979	1.04814	1.04627	1.04433	1.04214	1.03987	1.03746
0.0804	1.05208	1.05050	1.04884	1.04697	1.04501	1.04282	1.04055	1.03814
0.1013	1.05260	1.05101	1.04933	1.04746	1.04552	1.04332	1.04104	1.03861
0.2020	1.05511	1.05350	1.05180	1.04991	1.04795	1.04574	1.04345	1.04101
0.4011	1.05889	1.05733	1.05560	1.05362	1.05170	1.04949	1.04716	1.04467
0.6004	1.06186	1.06029	1.05858	1.05661	1.05466	1.05247	1.05011	1.04765
0.8010	1.06408	1.06251	1.06078	1.05878	1.05686	1.05475	1.05241	1.04994
m_{aa}	1.1966 (VI)							
0.0000	1.064230	1.062589	1.060776	1.058799	1.056674	1.054408	1.051924	1.049113
0.0498	1.065272	1.063624	1.061801	1.059799	1.057649	1.055368	1.052876	1.050063
0.0808	1.066018	1.064350	1.062502	1.060488	1.058348	1.056052	1.053546	1.050729
0.0997	1.066487	1.064815	1.062940	1.060931	1.058787	1.056480	1.053977	1.051177
0.2017	1.068986	1.067292	1.065411	1.063380	1.061226	1.058916	1.056397	1.053565
0.4009	1.072760	1.071055	1.069149	1.067070	1.064908	1.062585	1.060045	1.057185
0.6032	1.075722	1.073973	1.072053	1.069950	1.067795	1.065488	1.062960	1.060152
0.8071	1.077833	1.076124	1.074218	1.072098	1.070001	1.067736	1.065189	1.062428

Tabla 2. Volúmenes molares aparentes v_{ϕ} del ácido DL-2-aminobutírico en seis (6) solventes pseudobinarios en función de la concentración molar del aminoácido (m_{ad}) a las temperaturas de: 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, 313.15 y 318.15 K.

Solvente pseudobinario		I	II	III	IV	V	VI			I	II	III	IV	V	VI
T (K)	m_{ad} (mol·kg)	V_{ϕ} (cm ³ ·mol ⁻¹)						T (K)	V_{ϕ} (cm ³ ·mol ⁻¹)						
283.15	0.0508	79.83	79.62	79.32	79.16	78.49	78.30	303.15	83.40	82.32	81.82	81.00	80.55	79.93	
	0.0812	78.82	78.72	78.49	78.42	77.74	77.26		81.80	80.97	80.52	79.91	79.48	78.96	
	0.0991	78.47	78.20	77.99	77.93	77.28	76.72		81.00	80.16	79.80	79.31	78.88	78.41	
	0.2011	77.04	76.93	76.79	76.58	76.14	75.74		78.33	78.24	78.05	77.93	77.50	77.05	
	0.4005	78.92	78.75	78.65	78.44	78.08	77.47		80.22	79.98	79.61	79.44	79.03	78.57	
	0.6006	80.75	80.61	80.39	80.08	79.82	79.20		82.11	81.73	81.29	81.03	80.63	80.22	
	0.8017	82.65	82.32	82.01	81.69	81.49	80.92		83.94	83.59	82.88	82.48	82.25	81.72	
288.15	0.0508	80.66	80.01	79.86	79.47	78.83	78.53	308.15	83.94	82.49	82.18	81.27	80.93	80.33	
	0.0812	79.66	79.04	78.90	78.68	78.06	77.61		82.30	81.21	80.94	80.22	79.90	79.43	
	0.0991	78.95	78.48	78.32	78.18	77.61	77.11		81.24	80.46	80.23	79.63	79.30	78.90	
	0.2011	77.33	77.17	77.04	76.91	76.48	76.05		78.65	78.52	78.36	78.25	77.78	77.37	
	0.4005	79.20	78.98	78.91	78.66	78.18	77.71		80.55	80.26	79.87	79.65	79.24	78.82	
	0.6006	81.20	80.79	80.59	80.30	79.93	79.45		82.33	82.00	81.51	81.18	80.79	80.42	
	0.8017	83.03	82.60	82.30	81.92	81.6	81.11		84.20	83.71	83.04	82.66	82.32	81.86	
293.15	0.0508	81.60	80.60	80.00	79.72	79.24	78.81	313.15	85.15	83.06	82.58	81.57	81.24	80.64	
	0.0812	80.26	79.51	79.01	78.95	78.53	78.14		83.25	81.62	81.23	80.52	80.17	79.79	
	0.0991	79.47	78.91	78.49	78.46	78.09	77.72		82.20	80.79	80.53	79.92	79.57	79.25	
	0.2011	77.69	77.50	77.41	77.25	76.89	76.46		78.98	78.83	78.62	78.51	78.07	77.66	
	0.4005	79.55	79.24	79.11	79.00	78.48	78.02		80.91	80.58	80.17	79.98	79.53	79.10	
	0.6006	81.43	81.09	80.86	80.55	80.16	79.73		82.72	82.31	81.71	81.43	81.10	80.63	
	0.8017	83.32	82.72	82.46	82.02	81.83	81.33		84.65	84.04	83.23	82.87	82.56	82.09	
298.15	0.0508	82.49	81.89	81.26	80.64	80.05	79.37	318.15	85.47	83.23	82.90	82.01	81.54	80.87	
	0.0812	80.96	80.58	79.96	79.52	79.07	78.62		83.57	81.88	81.56	81.00	80.51	79.95	
	0.0991	80.26	79.81	79.24	78.91	78.50	78.16		82.60	81.12	80.80	80.38	79.9	79.37	
	0.2011	78.04	77.89	77.73	77.61	77.21	76.80		79.35	79.18	78.91	78.82	78.37	77.90	
	0.4005	79.91	79.67	79.36	79.25	78.88	78.37		81.33	80.87	80.40	80.24	79.85	79.39	
	0.6006	81.78	81.43	80.96	80.81	80.49	80.04		83.16	82.70	81.91	81.62	81.36	80.78	
	0.8017	83.68	83.19	82.55	82.32	82.12	81.62		85.11	84.37	83.43	83.08	82.79	82.22	

Tabla 3. Volúmenes molares aparentes límites v_{ϕ}^0 del ácido DL-2-aminobutírico en seis (6) solventes pseudobinarios a diferentes temperaturas.

Solvente pseudobinario		I		II		III		IV		V		VI	
T (K)		V_{ϕ}^0	S_v	V_{ϕ}^0	S_v	V_{ϕ}^0	S_v	V_{ϕ}^0	S_v	V_{ϕ}^0	S_v	V_{ϕ}^0	S_v
283.15		74.66	8.12	74.63	7.81	74.60	7.49	74.43	7.30	73.91	7.71	73.49	7.45
288.15		74.90	8.34	74.87	7.80	74.84	7.51	74.76	7.17	74.25	7.36	73.84	7.22
293.15		75.29	8.18	75.24	7.55	75.22	7.25	75.18	6.84	74.69	7.06	74.28	6.94
298.15		75.64	8.18	75.61	7.64	75.58	6.96	75.54	6.67	75.06	7.00	74.65	6.88
303.15		75.96	8.15	75.92	7.69	75.90	6.88	75.85	6.45	75.37	6.73	74.95	6.65
308.15		76.31	8.01	76.28	7.46	76.26	6.64	76.21	6.21	75.72	6.38	75.33	6.35
313.15		76.60	8.19	76.58	7.49	76.57	6.50	76.52	6.12	76.03	6.33	75.64	6.20
318.15		76.95	8.34	76.90	7.52	76.88	6.33	76.86	5.92	76.37	6.21	75.97	5.94

Los valores positivos de S_v para las mezclas del ácido DL-2-aminobutírico sugieren que el coeficiente volumétrico virial par es dominado por las interacciones de los grupos funcionales cargados NH_2^+ y COO^- del ácido DL-2-aminobutírico con los iones Na^+ y NO_3^- del $NaNO_3$. Los valores de los volúmenes aparentes límites v_{ϕ}^0 son positivos para todas las temperaturas en todos los solventes. Ellos se incrementan al aumentar la temperatura, y disminuyen con el incremento de la concentración del $NaNO_3$ en cada solvente pseudobinario. Este último hecho podría ser debido al incremento de las interacciones soluto-solvente.²

Por otra parte, los valores de los volúmenes molares aparentes límites v_{ϕ}^0 fueron

correlacionados con temperatura usando la ecuación (3), con el propósito de evaluar las segundas derivadas de este volumen con respecto a la temperatura, a fin de discernir acerca de la hidrofobicidad o hidrofiliidad del ácido DL-2-aminobutírico en los diferentes sistemas pseudobinarios examinados.

$$V_{\phi}^0 = A + BT + CT^2 \quad (3)$$

En esta ecuación A, B y C son parámetros ajustables y T es la temperatura de trabajo. Los valores de $\partial^2 V_{\phi}^0 / \partial T^2$ se obtuvieron derivando la ecuación anterior y se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Valores de la $\partial^2 V_{\phi}^0 / \partial T^2$ del ácido DL-2-aminobutírico en seis (6) solventes pseudobinarios.

Solvente pseudobinario	I	II	III	IV	V	VI
$\partial^2 V_{\phi}^0 / \partial T^2$	-1.40E-05	-2.00E-05	-4.00E-05	-4.00E-04	-6.00E-04	-6.00E-04
σ	2.10E-06	2.85E-06	2.84E-06	1.89E-05	2.20E-05	2.21E-05

observa, los valores de $\partial^2 V_{\phi}^0 / \partial T^2$ del ácido DL-2-aminobutírico son negativos en todos los solventes pseudobinarios, lo cual sugiere, de acuerdo con Hepler,⁸ que el ácido DL-2-aminobutírico se comporta como un soluto disruptor de la estructura del solvente.

Adicionalmente, los volúmenes molares de transferencia a dilución infinita $\Delta_{tr} V_{\phi}^0$ del ácido DL-2-aminobutírico desde el agua pura hasta los distintos solventes pseudobinarios fueron obtenidos utilizando la ecuación (4):

$$\Delta_{tr} V_{\phi}^0 = V_{\phi}^0 (\text{solvente pseudobinario}) - V_{\phi}^0 (\text{En agua}) \quad (4)$$

Los resultados obtenidos para los $\Delta_{tr} V_{\phi}^0$ se muestran en la tabla 5. Puede observarse que ellos resultaron ser negativos a todas las temperaturas y que disminuyen con el incremento de la concentración de NaNO_3 en el solvente pseudobinario. Es conocido que el estado de dilución infinita se caracteriza por la ausencia de las interacciones soluto-soluto. Entonces, los volúmenes de transferencia proporcionan información acerca de la interacción soluto-solvente.^{4,9}

Tabla 5. Volúmenes molares de transferencia $\Delta_{tr} V_{\phi}^0$ para el ácido DL-2-aminobutírico en seis solventes pseudobinarios a las temperaturas de: 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, 313.15 y 318.15 K.

T (K)	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Solvente pseudobinario	$\Delta_{tr} V_{\phi}^0 = V_{\phi}^0$ (en solución acuosa de NaNO_3) - V_{ϕ}^0 (en agua)							
I	-0.05	-0.01	-0.21	-0.06	-0.04	-0.04	-0.15	-0.14
II	-0.08	-0.04	-0.26	-0.09	-0.08	-0.07	-0.17	-0.19
III	-0.11	-0.07	-0.28	-0.12	-0.10	-0.09	-0.18	-0.21
IV	-0.28	-0.15	-0.32	-0.16	-0.15	-0.14	-0.23	-0.23
V	-0.80	-0.66	-0.81	-0.64	-0.63	-0.63	-0.72	-0.72
VI	-1.22	-1.07	-1.22	-1.05	-1.05	-1.02	-1.11	-1.12

Por otra parte, de acuerdo con el modelo de coesferas solapadas propuesto por Frank y Evans,^{3,10} y en virtud, a que en la solución formada por el ácido DL-2-aminobutírico y la solución acuosa de NaNO₃, las interacciones dominantes son las que se establecen entre los iones de la sal y la parte apolar (CH₂CH₃) del aminoácido;¹¹ se puede inferir que efecto neto de este comportamiento, produce un aumento de moléculas de agua liberadas desde la coesferas de los iones de la sal y del aminoácido hacia la fase voluminosa, produciéndose una disminución en la estructura del agua, dando lugar a un volumen de transferencia negativo.

Estos resultados permiten concluir que el ácido DL-2-aminobutírico se comporta como un soluto disruptor de la estructura tridimensional del agua en soluciones de NaNO₃, además este hecho es consistente con los resultados encontrados para $\partial^2 V_\phi^0 / \partial T^2$ aplicando el criterio de Hepler.⁸

En adición a lo anterior, los volúmenes molares aparentes límites v_ϕ^0 para el ácido DL-2-aminobutírico pueden ser considerados como el resultado de la suma del volumen de van der Waals (V_{vW}), el volumen asociado con los huecos o espacios vacíos V_v y el volumen de contracción debido a la electrostricción V_s .^{11,12} Asumiendo que V_{vW} y V_v tienen la misma magnitud en agua que en soluciones acuosas para la misma clase de solutos,¹³ los valores de $\Delta_{tr} v_\phi^0$ se pueden explicar de acuerdo al cambio en el volumen de contracción debido al efecto de electrostricción. Según esto, en nuestro caso, la presencia de NaNO₃ en cada solvente pseudobinario potencia el efecto de electrostricción causado por la presencia del ácido DL-2-aminobutírico en cada solvente. Por otra parte, este efecto se debe reflejar en los valores del número de hidratación.

Los números de hidratación N_H para el ácido DL-2-aminobutírico para solvente pseudobinario, a las distintas temperaturas de trabajo, se calcularon con ayuda del modelo propuesto por Millero,^{14,15} con ayuda de la ecuación (5):

$$\bar{V}_2^0 = \bar{V}_{2int}^0 + \bar{V}_{2elect}^0 \quad (5)$$

Donde \bar{v}_2^0 es el volumen a dilución infinita obtenido experimentalmente; \bar{V}_{2int}^0 es el volumen molar parcial intrínseco del ácido DL-2-aminobutírico, el cual se puede expresar como la adición del volumen de van der Waals y el volumen debido al efecto de empaquetamiento; \bar{V}_{2elect}^0 es el volumen molar parcial de electrostricción debido a la hidratación del aminoácido.

La sustitución en esta ecuación de las expresiones para \bar{V}_{2int}^0 y \bar{V}_{2elect}^0 dadas por este formalismo por las ecuaciones (6) y (7), permite evaluar los números de hidratación, tal como se detalla en el siguiente párrafo: .

$$\bar{V}_{2int}^0 = \left(\begin{matrix} 0,7 \\ 0,634 \end{matrix} \right) \bar{V}_{2crystal}^0 \quad (6)$$

Donde $\bar{V}_{crystal}^0$ es el volumen molar de los cristales del aminoácido y se obtiene dividiendo la masa molecular del ácido DL-2-aminobutírico entre su densidad en estado puro.

$$\bar{V}_{2elect}^0 = N_H (\bar{V}_E^0 - \bar{V}_B^0) \quad (7)$$

Donde N_H es el número de hidratación, \bar{V}_E^0 es el volumen molar del agua en la esfera de hidratación y \bar{V}_B^0 es el volumen molar del agua natural. No obstante a que Millero¹⁴ evaluó esta diferencia $\bar{V}_E^0 - \bar{V}_B^0$ originalmente para aminoácidos en agua, esta ha sido utilizada también en solventes acuosos mixtos.^{9-11,13} Este tratamiento asume que, por cada molécula de agua que pasa desde la fase voluminosa hasta la región cercana al aminoácido, el volumen decrece en esa cantidad $\bar{V}_E^0 - \bar{V}_B^0$. En el presente artículo, mediante un procedimiento de interpolación y usando para esta diferencia los valores reportados por Yan,⁹ de -2.9, -3.3, -4.0 cm³·mol⁻¹ a 288.15, 298.15 y 308.15 K, respectivamente; se obtuvieron los valores de -2.7, -3.1, -3.6, -4.6 y -5.9 cm³·mol⁻¹ a las temperaturas de 288.15, 298.15 y 308.15 K, respectivamente.² Conociendo el volumen de electrostricción es posible determinar el número de moléculas hidratadas alrededor del aminoácido o número de hidratación utilizando la ecuación (7).²

Por consiguiente, en este trabajo después de remplazar las ecuaciones (6) y (7) en la ecuación (5), se evaluaron los números de hidratación N_H del ácido DL-2-aminobutírico y los resultados se muestran en la tabla 6.

Tabla 5. Número de hidratación N_H del ácido DL-2-aminobutírico en solventes pseudobinarios a diferentes temperaturas.

T (K)	Solvente pseudobinario					
	I	II	III	IV	V	VI
283.15	-12.3	-12.2	-12.2	-12.2	-12.0	-11.8
288.15	-11.5	-11.5	-11.5	-11.4	-11.3	-11.1
293.15	-10.9	-10.9	-10.9	-10.8	-10.7	-10.5
298.15	-10.3	-10.3	-10.3	-10.3	-10.1	-10.0
303.15	-9.6	-9.5	-9.5	-9.5	-9.4	-9.3
308.15	-8.7	-8.7	-8.7	-8.7	-8.5	-8.4
313.15	-7.6	-7.6	-7.6	-7.6	-7.5	-7.4
318.15	-6.0	-5.9	-6.0	-6.0	-5.9	-5.8

Del análisis de estos resultados, es evidente que los números de hidratación N_H de ácido DL-2-aminobutírico en las mezclas acuosas de NaNO_3 permanecen prácticamente constantes conforme aumenta la concentración del cosolvente, y disminuyen en valor absoluto con el aumento de la temperatura. Este hecho plantea que en este sistema, las interacciones entre el ácido DL-2-aminobutírico y los iones del cosolvente alcanzan una especie de “saturación”, la cual congela, por así decirlo, al efecto de electrostricción sobre las moléculas de agua; mientras que el aumento de la temperatura contribuye con la deshidratación de las especies solvatadas.

CONCLUSIONES

En este estudio se obtuvieron datos volumétricos para el ácido DL-2-aminobutírico en seis solventes pseudobinarios a diferentes concentraciones. Los volúmenes molares aparentes límites v_ϕ^0 resultaron positivos, y disminuyen con el aumento de la concentración del NaNO_3 en el solvente pseudobinario e incrementan con el aumento de la temperatura. La segunda derivada de v_ϕ^0 , con respecto a la temperatura, muestra que el ácido DL-2-aminobutírico se comporta como un soluto disruptor de la estructura del solvente pseudobinario. Los volúmenes molares aparentes de transferencia a dilución infinita sugieren que las interacciones dominantes se establecen entre los iones de la sal y la parte apolar (CH_2CH_3) del ácido DL-2-aminobutírico, con una disminución de la estructura del agua alrededor de los grupos ion-hidrofóbicos. Finalmente, los resultados de los números de hidratación N_H muestran un efecto de deshidratación a medida que se incrementan los valores de temperatura; sin embargo, este parámetro no mostró sensibilidad a los cambios en los valores de la concentración del NaNO_3 en el solvente pseudobinario.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la Universidad de Córdoba por el apoyo prestado para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shekaari H, Jebali F. Densities and electrical conductances of amino acids + ionic liquid ([Hmim]Br) +H₂O mixtures at 298.15K. *Fluid Phase Equilib.* 2010; 295: 68-75. doi: 10.1016/j.fluid.2010.04.002.
2. Páez F, Páez M, Portacio, A. Interacciones de la glicina en soluciones acuosas de tetrafluoroborato de 1-butil. 3-metilimidazolío a diferentes temperaturas. *Quim Nova.* 2014; 37(3): 418-425. doi.org/10.5935/0100-4042.20140078.
3. Siddique J, Naqvi S. Volumetric behavior on interactions of -amino acids with sodium acetate, potassium acetate, and calcium acetate in aqueous solutions. *J. Chem Eng Data.* 2010; 55: 2930-2934. doi:10.1021/je100190e.

4. Pal A, Chauhan N. Volumetric behaviour of amino acids and their group contributions in aqueous lactose solutions at different temperatures. *J Chem Thermodyn.* 2011; 43: 140-146. doi:10.1016/j.jct.2010.08.004.
5. Banipal P, Kaur J, Banipal T, Singh K. Study of interactions of L-aspartic acid and L-glutamic acid with some metal acetates through volumetric behaviour over the temperature range (288.15 to 318.15) K. *J Chem Thermodyn.* 2010; 40: 1166-1185. doi:10.1016/j.jct.2008.02.007.
6. Páez M, Cantero P, Marzola J. Densidades y propiedades volumétricas de la glicina en soluciones acuosas de tiosulfato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a diferentes temperaturas. *Rev Colomb Quim.* 2012; 41(3): 449-484.
7. Armarego WLF, Chai C. Purification of laboratory chemicals. 6th Edition. Oxford: Butterworth-Heinemann; 2009.
8. Hepler L. Thermal expansion and structure in water and aqueous solutions. *Can J Chem.* 1969; 47: 4613. doi:10.1139/v69-762.
9. Yan Z, Wang J, Kong W, Lu J. Effect of temperature on volumetric and viscosity properties of some amino acids in aqueous calcium chloride solutions. *Fluid Phase Equilib.* 2004; 215: 143. doi:10.1016/j.fluid.2003.07.001.
10. Liu C. Volumetric Properties of Amino Acids in Aqueous N-methylacetamide Solutions at 298.15 K. *J Solution Chem.* 2010; 39: 1253-1263, doi:10.1007/s10953-010-9585-y.
11. Tome L, Domínguez M, Cláudio A, Freire M, Marrucho I, Cabeza O, Coutinho J. On the Interactions between Amino Acids and Ionic Liquids in Aqueous Media. *J Phys Chem B.* 2009; 113: 13971-13979, doi:10.1021/jp906481m.
12. Natarajan M, Wadi RK, Gaur HC. Apparent molar volumes and viscosities of some α - and α,ω -amino acids in aqueous ammonium chloride solutions at 298.15 K. *J Chem Eng Data.* 1990; 35(1): 87-93. doi:10.1021/je00059a024.
13. Palani R, Balakrishnan S, Arumugam G. Ultrasonic Studies of Amino Acids in Aqueous Sucrose Solution at Different Temperatures. *J Phys Sci.* 2011; 22: 131-141. <http://web.usm.my/jps/22-1-11/22.1.9.pdf>.
14. Millero F. J, Surdo L. A, Shin C. The apparent molal volumes and adiabatic compressibilities of aqueous amino acids at 25 °C. *J Phys Chem.* 1978; 82: 784-792. doi:10.1021/j100496a007.
15. Choudhary S, Kishore N. Thermodynamics of the interactions of a homologous series of some amino acids with trimethylamine N-oxide: Volumetric, compressibility and calorimetric studies. *J Chem Thermodyn.* 2011; 43: 1541-1551, doi: 10.1016/j.jct.2011.05.012.