

EFECTO DE LA UREA SOBRE LA VISCOSIDAD DE SOLUCIONES ACUOSAS DE AMINOACIDOS

Carmen María Romero*, Raúl Eduardo Lastra y José Eccehomo Rojas.

*Laboratorio de Investigaciones Básicas, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia.

Keywords: Viscosity; aqueous solutions; amino acids, urea.

RESUMEN

Se midió a 25.0° la viscosidad de soluciones de glicina, dl-alanina, norvalina, dl-valina, norleucina y l-leucina usando como solventes soluciones acuosas de urea 0.5 y 2.0 M. Los valores obtenidos para los coeficientes B de viscosidad muestran que aún a bajas concentraciones la urea ejerce un efecto disruptor sobre la estructura del agua y sugieren que α -aminoácidos con más de 4 carbonos en el grupo apolar pueden presentar efectos de doblez de cadena por interacciones hidrofóbicas.

ABSTRACT

The viscosity of glycine, dl-alanine, dl-norvaline, dl-valine, dl-norleucine and l-leucine solutions were measured at 25.0° C, using 0.5 and 2.0 M aqueous urea solutions as solvents. The viscosity B coefficient values obtained show that urea exerts a disruptive effect on water structure even at low concentrations and suggests that α -amino acids with apolar groups of more than 4 carbon atoms may present chain folding effects due to hydrophobic interactions.

INTRODUCCION

La viscosidad de soluciones acuosas de iones dipolares ha sido estudiada poniendo en evidencia que su comportamiento (1-8) es similar al de otras soluciones de solutos mixtos y que difiere notoriamente de las tendencias observadas en soluciones de electrolitos. Aunque se han planteado varias ecuaciones para expresar la relación entre viscosidad y concentración en soluciones acuosas de aminoácidos (5), se ha encontrado que tal vez la más adecuada es la desarrollada por Tsangaris y Martin (8).

$$\eta_r = 1 + Bm + Dm^2 \quad (1)$$

En ella η_r es la viscosidad relativa que se obtiene dividiendo la viscosidad absoluta η por la viscosidad del solvente η_s , m es la molalidad y B y D son constantes características del sistema y de la temperatura a la que se encuentra sometido.

El coeficiente B que aparece en la ecuación, está relacionado con el tamaño y forma de las moléculas de soluto y también depende del tipo y magnitud de las interacciones soluto-solvente (3-5, 9).

De acuerdo con la teoría hidrodinámica, se ha planteado que en soluciones muy diluidas para las cuales el término Dm^2 de la ecuación (1) se hace insignificante, el coeficiente B de viscosidad puede expresarse en términos del volumen hidrodinámico V_H , o sea el volumen molar efectivo de las moléculas de soluto que tienden a rotar en las líneas de flujo, mediante la ecuación: (3, 5)

$$B = k V_H \times 10^{-3} \quad (2)$$

En ella k es una constante que depende de la geometría de las moléculas de soluto y que tiene un valor de 2.5 para partículas esféricas no solvatadas en un solvente normal no estructurado. En el caso de partículas elipsoidales el valor de $B/V_H \times 10^3$ se acerca a 2.5 si la geometría molecular no se aleja notoriamente de la forma esférica y en general oscila entre 0 y 2.5 para especies no solvatadas en un solvente no estructurado.

De acuerdo con lo anterior y considerando que en soluciones diluidas el volumen hidrodinámico V_H es igual al volumen molar parcial a dilución infinita V^* , se encuentra que la magnitud de la relación $B/V_H \times 10^3$ ofrece información muy valiosa sobre el efecto de las moléculas de soluto sobre la estructura del solvente (4-6, 9).

Son pocas las investigaciones realizadas sobre la viscosidad de soluciones de aminoácidos en solventes acuosos mixtos (10, 13) y no hay datos reportados en soluciones acuosas de urea. Es por esto que en este trabajo se ha determinado a 25.0°C la viscosidad de soluciones de glicina, dl-alanina, dl-valina, norvalina, l-leucina y norleucina en soluciones acuosas de urea 0.5 y 2.0 M.

MATERIALES Y METODOS

En este trabajo se utilizó glicina, dl-alanina, dl-valina y urea marca Merck grado analítico y l-leucina, dl-norvalina y dl-norleucina marca Sigma, calidad reactivo analítico. Los reactivos fueron secados sobre el cloruro de calcio por un tiempo superior a 48 horas antes de ser utilizados. Se usó además agua bidestilada y

desmineralizada, que fue tratada de acuerdo con las recomendaciones que aparecen en la literatura (14).

Las soluciones de aminoácidos fueron preparadas por pesada con una incertidumbre de ± 0.00005 g, usando como solvente soluciones acuosas de urea 0.5 y 2.0M. En todos los casos la concentración más baja estudiada fue 0.006 m y la más alta 0.300 m, excepto en el caso de l-leucina y norleucina, debido a la baja solubilidad de estos solutos en el solvente acuoso.

Las medidas de viscosidad se hicieron en dos viscosímetros de nivel suspendido de tipo Ubbelohde (15-17) cuyas dimensiones fueron calculadas previamente para obtener tiempos de flujo entre 300 y 500 s. En ambos casos se empleó un capilar de 0.06 cm de radio y su longitud fue de 17 cm en el primer viscosímetro y de 18 cm en el segundo. Los equipos se colocaron en un baño termostataado de temperatura controlada a $\pm 0.005^\circ$ en el que se introdujo un montaje rígido para sostener los viscosímetros en posición vertical. La temperatura se leyó con un termómetro Parr ($\pm 0.02^\circ\text{F}$) con certificación NBS (actualmente NIST) y el tiempo con un cronómetro Casio ($\pm 0.01\text{s}$). La determinación de las constantes de cada viscosímetro se hizo midiendo varias veces a 25.0°C el tiempo que tarda en fluir un volumen constante de agua. De manera similar se efectuó una segunda calibración a 18.2°C con el fin de aplicar posteriormente a la viscosidad la corrección cinética correspondiente.

Para cada solución incluyendo las de urea, se midió por triplicado el tiempo de flujo en los dos viscosímetros obteniéndose como en el caso anterior una incertidumbre mejor que 0.03%. Las densidades de las soluciones de urea y de las soluciones de aminoácidos en el solvente acuoso mixto a 25.0°C se calcularon con base en los datos obtenidos en un trabajo anterior.(18,19).

RESULTADOS Y DISCUSION

La viscosidad η de las soluciones fue calculada a partir de la ecuación de Hagen-Poiseuille, modificada para incluir la corrección cinética ya que al determinar esta última, resultó ligeramente mayor que la incertidumbre experimental. La relación usada fue (1,6).

$$\eta = \alpha dt - \beta \frac{d}{t} \quad (3)$$

En esta ecuación d es la densidad del líquido en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, t es el tiempo de flujo en segundos, α y β constantes características de la geometría del viscosímetro y el término $\beta d/t$ representa la corrección por efectos cinéticos. Las constantes α y β se

determinaron a partir de los datos de calibración con agua a 25.0 °C y 18.2 °C. Los valores de viscosidad y densidad del agua requeridos para efectuar el cálculo de las constantes fueron los siguientes:

$$\text{a } 25.0 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \eta_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8903 \text{ cp}(17) \quad d_{\text{H}_2\text{O}} = 0.997047 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ (20)}$$

$$\text{a } 18,2 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \eta_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0479 \text{ cp}(17) \quad d_{\text{H}_2\text{O}} = 0.998492 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ (20)}$$

Los datos de viscosidad obtenidos para las soluciones de aminoácidos en el solvente mixto y para las soluciones acuosas de urea (15, 16) 0.5M (0.9067 cp) y 2.0M (0.9686 cp) a 25.0 °C fueron usados para calcular la viscosidad relativa η_r . Se encontró que en todos los casos la viscosidad relativa aumenta con la molalidad del aminoácido siguiendo un comportamiento similar al que presentan estos solutos en agua.

Los datos fueron ajustados por mínimos cuadrados a una ecuación de segundo orden para calcular los coeficientes B y D de la ecuación de Tsangaris-Martín (ec (1)) y los valores así obtenidos se registran en la tabla 1. En ella se incluyen los volúmenes molares parciales de los aminoácidos en los solventes considerados (19).

Tabla 1. Coeficientes B y D de Viscosidad y Volumen Molar Parcial a Dilución Infinita de Aminoácidos en Soluciones Acuosas de Urea a 25.0 °C.

Aminoácido	C_0 (mol ⁻¹)	B(kg·mol ⁻¹)	D((Kg ² ·mol ⁻²)	V^* (cm ³ ·mol ⁻¹) ⁽¹⁹⁾	(B/V [*])x10 ³
Glicina	0.5	0.141	0.010	43.25	3.3
	2.0	0.167	-0.002	46.46	3.6
dl-Alanina	0.5	0.241	-0.002	60.92	4.0
	2.0	0.273	-0.001	63.68	4.3
dl-Norvalina	0.5	0.398	0.121	93.04	4.3
	2.0	0.409	0.116	93.28	4.4
dl-Valina	0.5	0.380	0.041	91.11	4.2
	2.0	0.418	0.129	92.82	4.5
dl-Norleucina	0.5	0.431	0.218	109.34	3.9
	2.0	0.446	0.896	113.85	3.9
l-Leucina	0.5	0.456	0.234	110.34	4.1
	2.0	0.524	-0.139	111.25	4.7

Puede apreciarse que en todos los casos el coeficiente B de viscosidad es positivo y que en ambos solventes aumenta con la longitud de la cadena apolar del aminoácido. Este incremento, puede interpretarse como lo han hecho varios investigadores en términos de un aumento en el efecto formador que ejerce el aminoácido sobre la estructura del agua debido a la interacción cadena apolar-agua.

Se observa además que para cada aminoácido el valor de B aumenta al ser mayor la concentración de urea (C_u) en el solvente acuoso, siendo este comportamiento similar al que presentan los aminoácidos en otros solventes mixtos constituidos por soluciones acuosas de sustancia que como la urea, se consideran disruptoras de la estructura del agua (10-13).

Para complementar estas consideraciones, en la figura 1 se muestra la relación entre el coeficiente B de viscosidad y el volumen molar parcial a dilución infinita V° en los sistemas estudiados. Las curvas se ajustan tomando únicamente los puntos correspondientes a los aminoácidos de cadena lineal, si bien en la gráficas se incluyen los puntos de dl-valina y l-leucina.

Las gráficas muestran que el coeficiente B aumenta con el volumen molar parcial V° . La variación sin embargo, no es lineal a diferencia de lo observado por otros investigadores en soluciones acuosas de aminoácidos (4) y de otros solutos mixtos (21). Es posible que esta discrepancia se deba al tipo de solutos considerado, ya que como se indicó anteriormente, las curvas obtenidas en este trabajo hacen referencia a los aminoácidos de cadena lineal, mientras que en los trabajos mencionados el ajuste se hace incluyendo sin distinción solutos mixtos de cadena lineal y de cadena ramificada.

Consideramos que el comportamiento observado en cada solvente es indicativo de un incremento en la estructuración del solvente acuoso. Lo anterior está de acuerdo con la magnitud y la tendencia que siguen los valores de $(B/V^\circ) \times 10^3$ que se registran en la tabla 1. La dependencia no lineal de las curvas puede ser consecuencia de que al aumentar la longitud de la cadena lineal ésta tienda a doblarse, como ocurre en moléculas más grandes, por incremento en la interacción hidrofóbica entre la cadena apolar y el agua. Esto explicaría la diferencia observada entre los aminoácidos lineales norvalina y norleucina y los correspondientes aminoácidos de cadena ramificada valina y leucina y la marcada disminución en los valores de $(B/V^\circ) \times 10^3$ para la norleucina en los dos solventes acuosos.

En cuanto al efecto de la concentración de urea en el solvente acuoso se encuentra que en todas las soluciones de aminoácidos, con excepción de la solución de norleucina, el valor del término $(B/V^\circ) \times 10^3$ aumenta con la concentración de urea. Este aumento puede explicarse al ser mayor el efecto producido por la interacción cadena apolar-agua en el solvente menos estructurado o sea en aquel en que es mayor la concentración de urea.

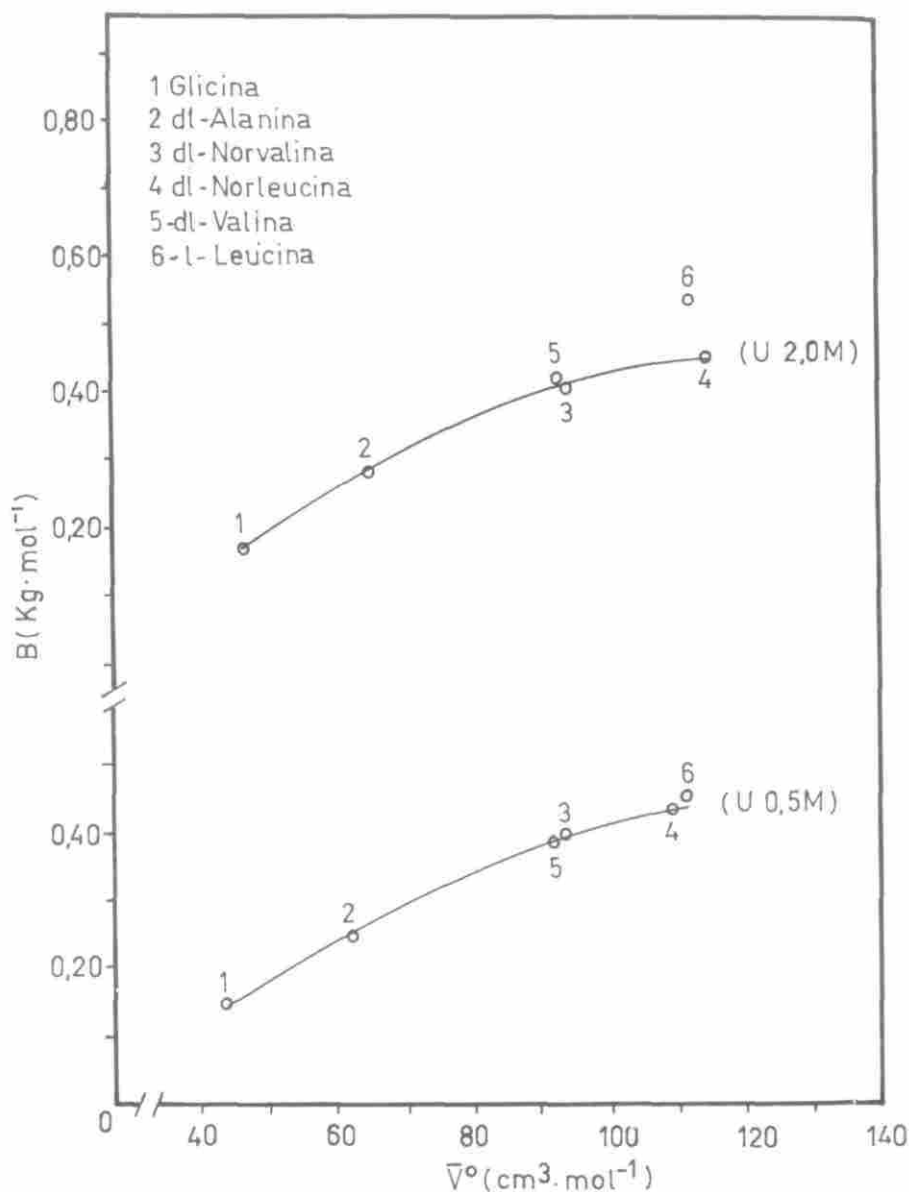


Figura 1
 Variación del Coeficiente B de Viscosidad en Función del Volumen Molar Parcial a Dilución Infinita para α -Aminoácidos en Soluciones Acuosas de Urea 0.5 y 2.0 M

No analizamos aquí el significado del coeficiente D de viscosidad, pues aunque se ha sugerido que está relacionado con las interacciones soluto-soluto, no se han desarrollado aún las bases científicas que permitan considerarlo de modo distinto a una constante empírica característica del sistema y que depende de la temperatura.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración recibida de CINDEC (U.N.) y de Colciencias.

REFERENCIAS

1. Mason, L. S.; Kampmeyer, P. M.; Robinson, A. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1287.
2. Ellerton, H. D.; Reinfelds, G.; Mulcahy, D. E.; Dunlop, P., *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 398.
3. Tyrrell, H. J. V., Kennerley, M., *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 2724.
4. Devine, W.; Lowe, B. M. *J. Chem Soc (A)*, **1971**, 2113.
5. Lark, B. S.; Bala, K.; Bhui, A. S., *J. Chem Sci.*, **1981**, 7, 35.
6. Sandhu, J. S.; Kashyap U., *J. Electrochem, Soc. India*, **1986**, 35 - 4, 283.
7. Tamaki, K.; Asada M., *Yukagaku*, **1988**, 37, 347.
8. Tsangaris, J. M.; Martin, R. B., *Arch. Biochem. Biophys*, **1965**, 12, 267.
9. Cantor, C. R.; Schimmel, P. R., *Biophysical Chemistry*, Parte II, W. H. Freeman and Company, San Francisco, **1980**.
10. Phang, S., *Aust. J. Chem.* **1977**, 30, 1605.
11. Dey N. C.; Saikia, B. K.; Haque, I., *Can J. Chem.*, **1980**, 58, 1512.
12. Ogawa, T.; Mizutani, K.; Yasuda, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1984**, 57, 2064.
13. Belibagli, K.B.; Ayranci, E., *J. Solution Chem.*, **1990**, 19, 867.
14. Weissberger, A., *Techniques of Chemistry*, Vol. I. Parte 4, 3a. ed, Wiley - Interscience, New York, **1972**.

15. Lastra R. E., Tesis de Grado, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1989.
16. Rojas, J. E., Tesis de Grado, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1990.
17. Korson, L.; Drost-Hansen, W.; Millero F. J., *J. Phys Chem.*, 1969, 73, 34.
18. Munar R. E., Tesis de Grado, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1988.
19. Romero, C. M.; Munar, R. E.; Rojas, J. E., Artículo presentado para publicación en esta revista.
20. Weissberger, A., *Techniques of Chemistry*, Vol VII, 2a. ed. Wiley - Interscience, New York, 1970.
21. Herskovits, T. T.; Kelly, T. M., *J. Phys, Chem.*, 1973, 77, 381.