

Recibido: 13 de octubre de 2015. Aceptado: 10 de diciembre de 2015.

Propiedades viscosimétricas de la DL-alanina en soluciones acuosas de trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio a diferentes temperaturas

Resumen

Se determinaron los tiempos de flujo de la DL-alanina en soluciones acuosas del líquido iónico trifluorometanosulfonato de 1-Butil-3-metilimidazolio (0,1000-1,0000 mol/Kg) usando un viscosímetro Anton Paar® modelo AMVn a temperaturas de 283,15; 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,1; 313,15 y 318,15 K y 0,10 MPa. A partir de los datos obtenidos se calcularon las viscosidades absolutas, los coeficientes B de viscosidad, la pendiente $\partial B/\partial T$ y los parámetros de activación del flujo viscoso $\Delta G^{\circ\ddagger}$, $\Delta H^{\circ\ddagger}$, $\Delta S^{\circ\ddagger}$ del estado de dilución infinita. Los valores obtenidos para estos parámetros fueron discutidos en términos de las interacciones presentes en solución.

Palabras clave: líquido iónico, viscosidad, parámetros de activación, flujo viscoso.

Viscometric properties of DL-alanine in aqueous solutions of 1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonic acid at different temperatures

Abstract

Flow times of DL-alanine in aqueous solutions of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (0.1000-1.0000 mol/Kg) were determined, using a viscometer model Anton Paar® AMVn at 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.1, 313.15 and 318.15 K and 0.10 MPa. From the data obtained the absolute viscosities, viscosity coefficients B , the slope $\partial B/\partial T$ and the activation parameters of viscous flow $\Delta G^{\circ\ddagger}$, $\Delta H^{\circ\ddagger}$, $\Delta S^{\circ\ddagger}$ at state of infinite dilution were calculated. The values obtained for these parameters were discussed in terms of the interactions present in solution.

Keywords: ionic liquid, viscosity, activation parameters, viscous flow.

Propriedades viscosimétricas da DL-alanina em soluções aquosas de trifluorometanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio a diferentes temperaturas

Resumo

Foram determinados os tempos de fluxo da DL-alanina em soluções aquosas do líquido iónico trifluorometanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio (0,100-1,000 mol/Kg) utilizando um viscosímetro Anton Paar® de modelo AMVn a temperaturas de 283,15; 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,1; 313,15 e 318,15 K e 0,10 MPa. A partir dos dados obtidos foram calculadas as viscosidades absolutas, os coeficientes de viscosidade B , o gradiente $\partial B/\partial T$ e os parâmetros de ativação de fluxo viscoso $\Delta G^{\circ\ddagger}$, $\Delta H^{\circ\ddagger}$, $\Delta S^{\circ\ddagger}$ no estado de diluição infinita. Os valores obtidos para estes parâmetros são discutidos em termos das interações presentes na solução.

Palavras-Chave: líquido iônico, viscosidade, parâmetros de ativação, fluxo viscoso.

Introducción

El estudio de las interacciones soluto-solvente tiene gran importancia en diversos campos de la ciencia, incluyendo la química médica, bioquímica, procesos industriales, etc. (1,2). En este sentido, el estudio fisicoquímico de sistemas pseudobinarios, por ejemplo: aminoácido + líquido iónico + agua, podría ser útil para comprender varios procesos bioquímicos, tales como: deshidratación, desnaturalización y agregación de proteínas, entre otros.

Los electrolitos orgánicos incluyendo a los líquidos iónicos pueden brindar una excelente visión acerca del efecto de las interacciones electrostáticas e hidrofóbicas sobre la estabilidad de los aminoácidos (3,4). Así mismo, es de esperar que estos compuestos influyan sobre las conformaciones macromoleculares, a través del debilitamiento o fortalecimiento de las interacciones repulsivas o atractivas (inter o intra cadena y carga-carga), afectándose de esta forma las interacciones hidrofóbicas de las cadenas laterales con los grupos alquílicos (5).

La viscosidad es una propiedad de transporte muy importante, especialmente para el diseño de productos químicos y para la optimización de procesos químicos. El estudio de las propiedades viscosimétricas desempeña un papel importante en muchos sistemas industrialmente interesantes, tales como la síntesis orgánica, sistemas de extracción de iones, disolventes de adsorción de gas, y fenómenos de transferencia de masa. Por otra parte, el estudio de las propiedades de transporte de mezclas binarias da información significativa en relación con la comprensión más profunda de la estructura líquida molecular y las interacciones intermoleculares (6).

Por tanto, en el presente trabajo se reportan las viscosidades dinámicas (η) de la DL-alanina a diferentes molalidades usando ocho solventes pseudobinarios derivados del líquido iónico (LI) trifluorometanosulfonato de 1-Butil-3-metilimidazolio ([Bmim][OTF]). Estas viscosidades fueron obtenidas a las temperaturas de 283,15; 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 y 318,15 K y a la presión atmosférica de 0,10 MPa.

Los valores experimentales de la viscosidad dinámica se usaron para calcular los coeficientes de viscosidad A , B y C de la Ecuación de Jones-Dole (2), la pendiente $\partial B/\partial T$, los parámetros de activación del flujo viscoso a dilución infinita (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) y las contribuciones por mol del solvente y del soluto a la energía libre en relación a ese estado ($\Delta\mu_1^\ddagger$, $\Delta\mu_2^\ddagger$). Los resultados obtenidos para estos parámetros se usaron para indagar sobre el efecto causado por el soluto a la estructura del solvente.

Materiales y métodos

Los reactivos empleados fueron los siguientes: DL-alanina de la casa comercial Alfa Aesar, 99% de pureza, trifluorometanosulfonato de 1-Butil-3-metilimidazolio ([Bmim][OTF]) obtenido de la casa comercial Across Organic, pureza $\geq 99\%$. Para reducir el contenido de agua y los compuestos volátiles que tienen influencia sobre las propiedades fisicoquímicas de las soluciones, el LI se secó con agitación a temperatura moderada ($T = 343$ K) y bajo vacío ($P = 0,2$ Pa) aproximadamente durante 48 h antes de su uso. Después del secado se guardó en una botella bajo una atmósfera de gas inerte. Luego se midió el contenido de agua de este líquido iónico usando un Coulómetro Metrohm 831 (Karl Fischer® Mettler Toledo). En este proceso, el yodo se genera eléctricamente con precisión en la solución de Karl Fisher y el contenido de agua se determina por la cantidad de yodo que reacciona con el agua en una relación de uno a uno. Para este propósito se usó un tamaño de muestra de aproximadamente 0,1 g para cada medición, y se repitió dos veces para cada muestra, dando como resultado un contenido de agua de 100 ppm. La DL-alanina fue doblemente recristalizada desde soluciones acuosas

de etanol y secada al vacío sobre P_2O_5 . El agua usada para la preparación de las soluciones fue desgasificada, desionizada y doblemente destilada, con una conductividad menor de $2 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Las soluciones fueron preparadas gravimétricamente usando una balanza OHAUS® modelo Explorer con una incertidumbre de $\pm 1 \times 10^{-4}$ g en botellas herméticamente cerradas para minimizar pérdida por evaporación de alguno de los componentes. Los tiempos de flujo y las densidades de los líquidos puros y las soluciones se midieron usando un microviscosímetro Anton Paar® modelo AMVn y un densímetro de tubo vibratorio Anton Paar® modelo DMA 5000, respectivamente; con incertidumbres de $\pm 0,001$ mPa·s y $\pm 1 \times 10^{-5}$ g/cm³.

Resultados y discusión

Las viscosidades dinámicas (η) obtenidas en este trabajo desde 283,15 K hasta 318,15 K para diferentes concentraciones de DL-alanina en los ocho solventes pseudobinarios (agua + $m[\text{Bmim}][\text{OTF}]$), se muestran en las Tablas 1A-1C.

En las Tablas 1A-1C se observa que los valores de la viscosidad dinámica (η) aumentan ligeramente con el aumento de la concentración de DL-alanina en cada solvente pseudobinario y disminuyen con el aumento de la temperatura. Este comportamiento podría ser consecuencia de la intensificación de las fuerzas eléctricas entre de los iones en las capas adyacentes de la solución, ya que, cuando un ion entra en un solvente produce una modificación de la estructura del mismo con pérdida de entropía, que tiende a construir y mantener una estructura de red espacial de los iones en la solución (7); mientras que la disminución de la viscosidad con el incremento de la temperatura, podría ser una consecuencia de la perturbación de la red espacial en la solución por el movimiento térmico de las moléculas.

A partir de los datos de las Tablas 1A-1C se determinó la viscosidad relativa (η_r) como la razón de la viscosidad dinámica de la solución (η) respecto a la del solvente puro (η_0), estas viscosidades se ajustaron con ayuda de la Ecuación Jones-Dole [1] para soluciones electrolíticas (8-10):

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + Ac^{1/2} + Bc + Cc^2 \quad [1]$$

Donde c es la molaridad en mol/L y A , B y C son parámetros ajustables. A es una constante que mide las interacciones de largo alcance ion-ion y sus valores positivos podrían indicar la presencia de interacciones iónicas en las soluciones (11); B es una constante que tiene en cuenta la interacción ion-solvente y C incluye todas interacciones estructurales soluto-solvente y soluto-soluto que no se toman en cuenta los términos $Ac^{1/2}$ y B_c (2,11-13).

Se ha encontrado experimentalmente que si el signo de B es positivo se asocia a la formación de agregados hidrofóbicos en solución acuosa y que el soluto está fuertemente hidratado; mientras que un signo negativo para B se asocia a solutos que desestabilizan la estructura de los agregados hidrofóbicos en solución acuosa y además indica que los solutos están débilmente hidratados (14); sin embargo, el signo del coeficiente B podría no ser indicativo especialmente para grandes solutos hidrofóbicos. Por ello se sugiere usar mejor la primera derivada de B con respecto a la temperatura, la razón es porque el signo de $\partial B/\partial T$ es un criterio más indicativo de formación o disrupción de estructura. En este sentido, el signo negativo de $\partial B/\partial T$ indica formación de estructura (cosmotrópico), mientras que el signo positivo sugiere disrupción de estructura (caotrópico) (12,14).

Los resultados obtenidos para los parámetros A , B , C y para $\partial B/\partial T$ se muestran en las Tablas 2A-2H. Aquí se observa que el coeficiente A presenta órdenes de magnitud típicos de soluciones electrolíticas (15), no obstante su valor se ve opacado por los valores del coeficiente B , que presentó valores positivos para todos los solventes pseudobinarios e

Tabla 1A. Viscosidades dinámicas (η) de la DL-alanina en solución acuosa 0,400 mol/kg de [Bmim][OTf] desde 283,15K hasta 318,15 K

T (K)	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
m/mol/Kg	η /(mPa-s)							
0,0000	1,918	1,648	1,430	1,253	1,115	0,994	0,892	0,804
0,0103	1,923	1,653	1,436	1,256	1,118	0,997	0,894	0,806
0,0204	1,929	1,657	1,437	1,260	1,121	0,999	0,896	0,808
0,0315	1,935	1,663	1,442	1,263	1,124	1,002	0,898	0,810
0,0514	1,945	1,672	1,449	1,270	1,130	1,006	0,902	0,813
0,0801	1,961	1,685	1,461	1,279	1,138	1,013	0,908	0,819
0,1002	1,973	1,695	1,469	1,286	1,143	1,018	0,912	0,822
0,2004	2,030	1,743	1,509	1,320	1,172	1,043	0,934	0,842
0,2999	2,089	1,793	1,550	1,355	1,202	1,069	0,956	0,862
0,4000	2,151	1,844	1,593	1,391	1,233	1,095	0,979	0,882
0,5011	2,216	1,897	1,637	1,428	1,265	1,123	1,003	0,904
0,5999	2,281	1,951	1,682	1,465	1,297	1,151	1,028	0,926
0,7000	2,348	2,007	1,728	1,504	1,330	1,180	1,053	0,949
0,8000	2,418	2,064	1,775	1,544	1,364	1,209	1,079	0,973
0,9009	2,489	2,123	1,824	1,584	1,399	1,240	1,105	0,998
0,9999	2,561	2,182	1,872	1,625	1,434	1,270	1,132	1,022

Tabla 1B. Viscosidades dinámicas (η) de la DL-alanina en solución acuosa 0,800 mol/kg de [Bmim][OTf] desde 283,15K hasta 318,15 K

T (K)	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
m/mol/Kg	η /(mPa-s)							
0,0000	2,307	1,974	1,711	1,492	1,316	1,160	1,039	0,932
0,0101	2,314	1,980	1,716	1,496	1,319	1,163	1,041	0,935
0,0202	2,321	1,986	1,721	1,501	1,323	1,166	1,044	0,937
0,0304	2,328	1,992	1,726	1,505	1,327	1,169	1,047	0,939
0,0507	2,342	2,003	1,736	1,513	1,334	1,175	1,052	0,944
0,0827	2,365	2,022	1,752	1,527	1,345	1,185	1,061	0,952
0,1032	2,380	2,034	1,762	1,535	1,353	1,191	1,066	0,956
0,2001	2,452	2,094	1,812	1,577	1,388	1,222	1,093	0,980
0,2999	2,529	2,157	1,865	1,622	1,426	1,254	1,122	1,005
0,4013	2,610	2,224	1,920	1,669	1,466	1,288	1,152	1,031
0,5002	2,693	2,291	1,976	1,716	1,505	1,321	1,182	1,058
0,5999	2,778	2,361	2,035	1,765	1,546	1,356	1,213	1,085
0,7014	2,869	2,434	2,096	1,816	1,589	1,392	1,245	1,114
0,7999	2,959	2,507	2,156	1,867	1,631	1,427	1,277	1,143
0,9000	3,052	2,583	2,219	1,919	1,674	1,464	1,310	1,173
0,9996	3,148	2,660	2,284	1,973	1,718	1,501	1,344	1,203

Tabla 1C. Viscosidades dinámicas (η) de la DL-alanina en solución acuosa 1,000 mol/kg de [Bmim][OTF] desde 283,15K hasta 318,15 K

T (K)	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
m/mol/Kg	η (mPa·s)							
0,0000	2,502	2,131	1,839	1,613	1,402	1,255	1,114	0,999
0,0101	2,510	2,138	1,844	1,618	1,406	1,258	1,117	1,001
0,0206	2,518	2,145	1,850	1,622	1,410	1,262	1,120	1,004
0,0304	2,526	2,151	1,855	1,627	1,413	1,265	1,122	1,006
0,0507	2,541	2,164	1,866	1,636	1,421	1,272	1,128	1,011
0,0801	2,564	2,183	1,882	1,650	1,432	1,281	1,137	1,018
0,1000	2,580	2,196	1,893	1,659	1,440	1,288	1,142	1,023
0,1999	2,661	2,263	1,948	1,706	1,480	1,322	1,172	1,049
0,3008	2,745	2,332	2,006	1,754	1,521	1,357	1,202	1,076
0,4010	2,832	2,404	2,064	1,804	1,562	1,393	1,233	1,104
0,4998	2,920	2,476	2,123	1,854	1,603	1,429	1,265	1,132
0,5959	3,008	2,548	2,181	1,903	1,645	1,465	1,296	1,161
0,7000	3,106	2,628	2,246	1,957	1,690	1,504	1,330	1,192
0,7997	3,202	2,707	2,309	2,010	1,734	1,543	1,364	1,224
0,9000	3,301	2,787	2,373	2,064	1,779	1,582	1,398	1,256
1,0006	3,403	2,870	2,439	2,119	1,825	1,621	1,433	1,289

Tabla 2A. Coeficientes de viscosidad A , B , C y $\partial B/\partial T$ de la DL-alanina en soluciones acuosas de m [Bmim][OTF] ($m = 0,0100$ mol/kg) como una función de la temperatura

T (K)	A ($L^{1/2}/mol^{1/2}$)	B (L/mol)	C (L^2/mol^2)	$\partial B/\partial T$ (LT/mol)
283,15	0,0034	0,2628	0,0506	0,077
288,15	0,0039	0,2689	0,0346	0,078
293,15	0,0044	0,2605	0,0315	0,080
298,15	0,0048	0,2513	0,0308	0,082
303,15	0,0053	0,2410	0,0298	0,086
308,15	0,0059	0,2323	0,0287	0,089
313,15	0,0064	0,2274	0,0280	0,093
318,15	0,0069	0,2262	0,0281	0,098

Tabla 2B. Coeficientes de viscosidad A , B , C y $\partial B/\partial T$ de la DL-alanina en soluciones acuosas de m [Bmim][OTF] ($m = 0,0300$ mol/kg) como una función de la temperatura

T (K)	A ($L^{1/2}/mol^{1/2}$)	B (L/mol)	C (L^2/mol^2)	$\partial B/\partial T$ (LT/mol)
283,15	0,0035	0,3682	-0,0814	0,004
288,15	0,0039	0,3633	-0,0910	0,003
293,15	0,0044	0,3577	-0,0958	0,003
298,15	0,0049	0,3484	-0,0969	0,003
303,15	0,0054	0,3385	-0,0949	0,003
308,15	0,0059	0,3300	-0,0923	0,003
313,15	0,0064	0,3249	-0,0800	0,004
318,15	0,0069	0,3232	-0,0716	0,005

Tabla 2C. Coeficientes de viscosidad A , B , C y $\partial B/\partial T$ de la DL-alanina en soluciones acuosas de $m[\text{Bmim}][\text{OTf}]$ ($m = 0,0500$ mol/kg) como una función de la temperatura

T (K)	A ($\text{L}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$)	B (L/mol)	C (L^2/mol^2)	$\partial B/\partial T$ (LT/mol)
283,15	0,0034	0,2600	0,0920	0,058
288,15	0,0038	0,2517	0,0836	0,059
293,15	0,0043	0,2432	0,0785	0,061
298,15	0,0047	0,2325	0,0766	0,062
303,15	0,0052	0,2215	0,0748	0,064
308,15	0,0057	0,2130	0,0742	0,067
313,15	0,0062	0,2084	0,0782	0,069
318,15	0,0068	0,2071	0,0789	0,072

Tabla 2D. Coeficientes de viscosidad A , B , C y $\partial B/\partial T$ de la DL-alanina en soluciones acuosas de $m[\text{Bmim}][\text{OTf}]$ ($m = 0,0800$ mol/kg) como una función de la temperatura

T (K)	A ($\text{L}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$)	B (L/mol)	C (L^2/mol^2)	$\partial B/\partial T$ (LT/mol)
283,15	0,0033	0,2507	0,1001	0,001
288,15	0,0037	0,2496	0,0865	0,001
293,15	0,0042	0,2433	0,0806	0,000
298,15	0,0046	0,2354	0,0740	0,000
303,15	0,0051	0,2260	0,0686	0,000
308,15	0,0056	0,2183	0,0679	0,000
313,15	0,0061	0,2125	0,0748	0,001
318,15	0,0066	0,2092	0,0996	0,002

Tabla 2E. Coeficientes de viscosidad A , B , C y $\partial B/\partial T$ de la DL-alanina en soluciones acuosas de $m[\text{Bmim}][\text{OTf}]$ ($m = 0,2000$ mol/kg) como una función de la temperatura

T (K)	A ($\text{L}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$)	B (L/mol)	C (L^2/mol^2)	$\partial B/\partial T$ (LT/mol)
283,15	0,0031	0,2554	0,0808	0,116
288,15	0,0035	0,2534	0,0779	0,119
293,15	0,0039	0,2455	0,0763	0,122
298,15	0,0044	0,2353	0,0754	0,126
303,15	0,0048	0,2248	0,0747	0,130
308,15	0,0053	0,2158	0,0744	0,134
313,15	0,0058	0,2086	0,0764	0,139
318,15	0,0063	0,2074	0,0798	0,145

Tabla 2F. Coeficientes de viscosidad A , B , C y $\partial B/\partial T$ de la DL-alanina en soluciones acuosas de $m[\text{Bmim}][\text{OTf}]$ ($m = 0,4000$ mol/kg) como una función de la temperatura

T (K)	A ($\text{L}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$)	B (L/mol)	C (L^2/mol^2)	$\partial B/\partial T$ (LT/mol)
283,15	0,0028	0,2717	0,0768	0,067
288,15	0,0032	0,2677	0,0686	0,069
293,15	0,0036	0,2591	0,0624	0,071
298,15	0,0040	0,2489	0,0597	0,074
303,15	0,0044	0,2383	0,0593	0,077
308,15	0,0049	0,2290	0,0602	0,080
313,15	0,0053	0,2205	0,0615	0,084
318,15	0,0058	0,2148	0,0696	0,088

Tabla 2G. Coeficientes de viscosidad A , B , C y $\partial B/\partial T$ de la DL-alanina en soluciones acuosas de $m[\text{Bmim}][\text{OTf}]$ ($m = 0,8000 \text{ mol/kg}$) como una función de la temperatura

T (K)	A ($\text{L}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$)	B (L/mol)	C (L^2/mol^2)	$\partial B/\partial T$ (LT/mol)
283,15	0,0023	0,2842	0,0854	0,093
288,15	0,0026	0,2810	0,0776	0,095
293,15	0,0030	0,2710	0,0728	0,097
298,15	0,0034	0,2611	0,0665	0,100
303,15	0,0037	0,2541	0,0576	0,103
308,15	0,0041	0,2430	0,0530	0,106
313,15	0,0045	0,2350	0,0579	0,110
318,15	0,0049	0,2325	0,0657	0,114

Tabla 2H. Coeficientes de viscosidad A , B , C y $\partial B/\partial T$ de la DL-alanina en soluciones acuosas de $m[\text{Bmim}][\text{OTf}]$ ($m = 1,000 \text{ mol/kg}$) como una función de la temperatura

T (K)	A ($\text{L}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$)	B (L/mol)	C (L^2/mol^2)	$\partial B/\partial T$ (LT/mol)
283,15	0,0021	0,2853	0,0747	0,0039
288,15	0,0024	0,2792	0,0681	0,0039
293,15	0,0028	0,2722	0,0552	0,0040
298,15	0,0031	0,2643	0,0512	0,0042
303,15	0,0035	0,2566	0,0472	0,0045
308,15	0,0038	0,2474	0,0473	0,0049
313,15	0,0042	0,2370	0,0505	0,0055
318,15	0,0046	0,2304	0,0662	0,0061

isotermas de estudio; sugiriendo con ello que en estos sistemas priman las interacciones soluto-solvente (ion-ion), entre las que se pueden identificar (9,16-18):

a) Interacciones entre el Bmim^+ del solvente pseudobinario y el grupo COO^- de la DL-alanina.

b) Interacciones entre el OTf^- del solvente pseudobinario y el grupo NH_3^+ de la DL-alanina.

Por su parte, el valor no nulo del coeficiente C revela la presencia de autointeracciones iónicas e interacciones entre iones de signos opuestos no contempladas en los términos $A_c^{1/2}$ y B_c (9,19).

Los valores de $\partial B/\partial T$ resultaron positivos para todos los solventes pseudobinarios a todas las isotermas de trabajo, este hallazgo, podría indicar que la DL-alanina actúa como un soluto disruptor de la estructura del solvente.

Por otra parte, los datos de viscosidad dinámica han sido analizados utilizando la teoría de Eyring (9,11,19,20). De acuerdo a esta teoría, en un líquido puro en reposo, las moléculas están constante movimiento, pero debido al empaquetamiento compacto, el movimiento queda reducido prácticamente a la vibración de cada molécula dentro de una «jaula» formada por las moléculas más próximas. Esta jaula sufre reordenaciones continuas, durante las cuales una molécula escapa desde una «jaula» a un «hueco» adyacente (21). Eyring (9,11,19,20), sugirió que la energía libre de activación del flujo viscoso para que una molécula salte sobre una barrera de potencial hacia el interior de un sitio vacante, puede expresarse con ayuda de la Ecuación [2]

$$\Delta\mu_1^{0\#} = RT \ln \left(\frac{\eta_0 \bar{V}_1^0}{h N_A} \right) \quad [2]$$

Donde h , N_A , \bar{V}_1^0 , $\Delta\mu_1^{0\#}$, R y T son: la constante de Planck, el número de Avogadro, el volumen molar parcial del solvente, la energía libre de activación por mol del solvente, la constante universal de los gases y la temperatura en Kelvin, respectivamente. Feakins y colaboradores (9,11,22) aplicaron esta teoría a las viscosidades relativas de las soluciones, y mostraron que el coeficiente B puede escribirse como:

$$B = \frac{\bar{V}_1^0 - \bar{V}_2^0}{1000} + \left(\frac{\bar{V}_2^0}{1000} \right) \left(\frac{\Delta\mu_2^{0\#} - \Delta\mu_1^{0\#}}{RT} \right) \quad [3]$$

Donde \bar{V}_1^0 , \bar{V}_2^0 son el volumen molar parcial solvente y del soluto cuando $m \rightarrow 0$, $\Delta\mu_2^{0\#}$ es la contribución por mol del soluto. De esta forma $\Delta\mu_1^{0\#}$ y $\Delta\mu_2^{0\#}$ fueron calculados a partir de las Ecuaciones [2] y [4] respectivamente

$$\Delta\mu_2^{0\#} = \Delta\mu_1^{0\#} + \left(\frac{RT}{\bar{V}_1^0} \right) [1000B - (\bar{V}_1^0 - \bar{V}_2^0)] \quad [4]$$

Por otra parte, se sabe que la energía de activación del flujo viscoso puede escribirse como:

$$\Delta G^{\neq} = x_1 \Delta\mu_1^{0\#} - x_2 \Delta\mu_2^{0\#} \quad [5]$$

Donde x_1 , x_2 son las fracciones molares del solvente y del soluto respectivamente. Los valores obtenidos para $\Delta\mu_1^{0\#}$, $\Delta\mu_2^{0\#}$, \bar{V}_1^0 y \bar{V}_2^0 son presentados en las Tablas 3A-3H. Aquí se observa que los valores de $\Delta\mu_1^{0\#}$ son aproximadamente constantes a todas las temperaturas y composiciones del solvente pseudobinario estudiado. Los valores de $\Delta\mu_2^{0\#}$ son positivos y mayores que los valores de $\Delta\mu_1^{0\#}$; según la teoría del estado de tran-

Tabla 3A. Energía libre de activación ($\Delta\mu_1^{0\#}$, $\Delta\mu_2^{0\#}$), y volumen molar parcial del solvente y del soluto (\bar{v}_1^0 , \bar{v}_2^0) por mol de soluto y de solvente a dilución infinita. DL-alanina + Solución acuosa de m [Bmim][OTf] ($m = 0,0100$ mol/kg)

T (K)	\bar{v}_2^0 (cm ³ /mol)	\bar{v}_1^0 (cm ³ /mol)	$\Delta\mu_1^{0\#}$ (KJ/mol)	$\Delta\mu_2^{0\#}$ (KJ/mol)
283,15	59,20	18,05	10,00	49,63
288,15	59,52	18,07	9,83	50,99
293,15	59,88	18,08	9,70	50,44
298,15	60,22	18,10	9,56	49,74
303,15	60,51	18,13	9,44	48,84
308,15	60,79	18,16	9,32	48,11
313,15	60,96	18,19	9,21	47,88
318,15	61,04	18,23	9,11	48,14

Tabla 3B. Energía libre de activación ($\Delta\mu_1^{0\#}$, $\Delta\mu_2^{0\#}$), y volumen molar parcial del solvente y del soluto (\bar{v}_1^0 , \bar{v}_2^0) por mol de soluto y de solvente a dilución infinita. DL-alanina + Solución acuosa de m [Bmim][OTf] ($m = 0,0300$ mol/kg)

T (K)	\bar{v}_2^0 (cm ³ /mol)	\bar{v}_1^0 (cm ³ /mol)	$\Delta\mu_1^{0\#}$ (KJ/mol)	$\Delta\mu_2^{0\#}$ (KJ/mol)
283,15	59,52	18,13	10,03	63,17
288,15	59,44	18,14	9,87	63,31
293,15	59,36	18,15	9,72	63,34
298,15	59,20	18,18	9,59	62,83
303,15	59,16	18,20	9,47	62,18
308,15	59,07	18,23	9,35	61,68
313,15	58,91	18,27	9,25	61,63
318,15	58,82	18,30	9,13	61,99

Tabla 3C. Energía libre de activación ($\Delta\mu_1^{0\#}$, $\Delta\mu_2^{0\#}$), y volumen molar parcial del solvente y del soluto (\bar{v}_1^0 , \bar{v}_2^0) por mol de soluto y de solvente a dilución infinita. DL-alanina + Solución acuosa de m [Bmim][OTf] ($m = 0,0500$ mol/kg)

T (K)	\bar{v}_2^0 (cm ³ /mol)	\bar{v}_1^0 (cm ³ /mol)	$\Delta\mu_1^{0\#}$ (KJ/mol)	$\Delta\mu_2^{0\#}$ (KJ/mol)
283,15	59,88	18,20	10,07	48,97
288,15	59,77	18,21	9,90	48,44
293,15	59,64	18,23	9,76	47,83
298,15	59,53	18,25	9,63	46,88
303,15	59,40	18,27	9,50	45,84
308,15	59,34	18,31	9,39	45,10
313,15	59,22	18,34	9,29	44,88
318,15	59,19	18,38	9,17	45,09

Tabla 3D. Energía libre de activación ($\Delta\mu_1^{0\#}$, $\Delta\mu_2^{0\#}$), y volumen molar parcial del solvente y del soluto (\bar{v}_1^0 , \bar{v}_2^0) por mol de soluto y de solvente a dilución infinita. DL-alanina + Solución acuosa de m [Bmim][OTf] ($m = 0,0800$ mol/kg)

T (K)	\bar{v}_2^0 (cm ³ /mol)	\bar{v}_1^0 (cm ³ /mol)	$\Delta\mu_1^{0\#}$ (KJ/mol)	$\Delta\mu_2^{0\#}$ (KJ/mol)
283,15	60,22	18,30	10,12	47,58
288,15	60,07	18,31	9,97	47,96
293,15	59,96	18,33	9,82	47,65
298,15	59,84	18,36	9,69	47,08
303,15	59,75	18,38	9,56	46,27
308,15	59,67	18,41	9,44	45,63
313,15	59,54	18,45	9,33	45,23
318,15	59,56	18,49	9,23	45,18

Tabla 3E. Energía libre de activación ($\Delta\mu_1^{0\#}$, $\Delta\mu_2^{0\#}$), y volumen molar parcial del solvente y del soluto (\bar{v}_1^0 , \bar{v}_2^0) por mol de soluto y de solvente a dilución infinita. DL-alanina + Solución acuosa de *m*[Bmim][OTf] (*m* = 0,2000 mol/kg)

T (K)	\bar{v}_2^0 (cm ³ /mol)	\bar{v}_1^0 (cm ³ /mol)	$\Delta\mu_1^{0\#}$ (KJ/mol)	$\Delta\mu_2^{0\#}$ (KJ/mol)
283,15	60,51	18,72	10,34	47,48
288,15	60,38	18,74	10,17	47,73
293,15	60,22	18,76	10,03	47,20
298,15	60,06	18,79	9,90	46,35
303,15	60,00	18,82	9,78	45,41
308,15	59,91	18,85	9,65	44,60
313,15	59,83	18,89	9,54	44,01
318,15	59,76	18,93	9,44	44,22

Tabla 3F. Energía libre de activación ($\Delta\mu_1^{0\#}$, $\Delta\mu_2^{0\#}$), y volumen molar parcial del solvente y del soluto (\bar{v}_1^0 , \bar{v}_2^0) por mol de soluto y de solvente a dilución infinita. DL-alanina + Solución acuosa de *m*[Bmim][OTf] (*m* = 0,4000 mol/kg)

T (K)	\bar{v}_2^0 (cm ³ /mol)	\bar{v}_1^0 (cm ³ /mol)	$\Delta\mu_1^{0\#}$ (KJ/mol)	$\Delta\mu_2^{0\#}$ (KJ/mol)
283,15	60,79	19,43	10,68	48,36
288,15	60,63	19,45	10,51	48,37
293,15	60,42	19,47	10,35	47,76
298,15	60,25	19,50	10,20	46,95
303,15	60,21	19,54	10,08	46,04
308,15	60,17	19,57	9,96	45,25
313,15	60,11	19,62	9,84	44,51
318,15	60,02	19,66	9,73	44,12

Tabla 3G. Energía libre de activación ($\Delta\mu_1^{0\#}$, $\Delta\mu_2^{0\#}$), y volumen molar parcial del solvente y del soluto (\bar{v}_1^0 , \bar{v}_2^0) por mol de soluto y de solvente a dilución infinita. DL-alanina + Solución acuosa de *m*[Bmim][OTf] (*m* = 0,8000 mol/kg)

T (K)	\bar{v}_2^0 (cm ³ /mol)	\bar{v}_1^0 (cm ³ /mol)	$\Delta\mu_1^{0\#}$ (KJ/mol)	$\Delta\mu_2^{0\#}$ (KJ/mol)
283,15	60,96	20,82	11,28	47,68
288,15	60,76	20,85	11,11	47,79
293,15	60,69	20,88	10,96	47,07
298,15	60,39	20,92	10,81	46,34
303,15	60,34	20,96	10,68	45,92
308,15	60,30	21,01	10,54	44,94
313,15	60,22	21,06	10,42	44,33
318,15	60,15	21,12	10,31	44,36

Tabla 3H. Energía libre de activación ($\Delta\mu_1^{0\#}$, $\Delta\mu_2^{0\#}$), y volumen molar parcial del solvente y del soluto (\bar{v}_1^0 , \bar{v}_2^0) por mol de soluto y de solvente a dilución infinita. DL-alanina + Solución acuosa de *m*[Bmim][OTf] (*m* = 1,000 mol/kg)

T (K)	\bar{v}_2^0 (cm ³ /mol)	\bar{v}_1^0 (cm ³ /mol)	$\Delta\mu_1^{0\#}$ (KJ/mol)	$\Delta\mu_2^{0\#}$ (KJ/mol)
283,15	61,04	21,51	11,55	46,80
288,15	60,91	21,55	11,37	46,56
293,15	60,80	21,58	11,21	46,20
298,15	60,51	21,62	11,08	45,73
303,15	60,48	21,67	10,92	45,20
308,15	60,44	21,72	10,82	44,53
313,15	60,37	21,77	10,69	43,62
318,15	60,31	21,83	10,58	43,16

Tabla 4. Parámetros de activación del flujo viscoso ($\Delta H^{\circ\#}$, $\Delta S^{\circ\#}$, $\Delta G^{\circ\#}$), para el estado de dilución infinita

T (K)			283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
[Bmim][OTF] (mol/kg)	$\Delta H^{\circ\#}$ (KJ/mol)	$\Delta S^{\circ\#}$ (KJ/mol)	$\Delta G^{\circ\#}$ (KJ/mol)							
0,0100	17,11	25,24	9,96	9,83	9,71	9,58	9,45	9,33	9,20	9,07
0,0300	17,41	25,27	10,26	10,13	10,01	9,88	9,75	9,63	9,50	9,38
0,0500	17,19	25,28	10,03	9,90	9,78	9,65	9,53	9,40	9,27	9,15
0,0800	17,35	25,63	10,09	9,96	9,84	9,71	9,58	9,45	9,32	9,20
0,2000	17,59	25,72	10,31	10,18	10,05	9,92	9,79	9,66	9,53	9,40
0,4000	18,25	26,89	10,64	10,51	10,37	10,24	10,10	9,97	9,83	9,70
0,8000	19,07	27,64	11,25	11,11	10,97	10,83	10,69	10,56	10,42	10,28
1,0000	19,27	27,41	11,51	11,37	11,23	11,10	10,96	10,82	10,69	10,55

sición cada molécula de solvente por mol de solución pasa por un estado de transición e interactúa de forma más o menos fuerte con la molécula de soluto (11), lo que sugiere que el estado de transición es menos favorecido en presencia de DL-alanina y que la formación de este estado va acompañado de la disrupción y distorsión de los enlaces intermoleculares en la estructura del disolvente (22-24). Este hecho sugiere que las interacciones que involucran a los iones presentes en el solvente pseudobinario [Bmim⁺], [OTF⁻] con los centros cargados de la DL-alanina (COO⁻, NH₃⁺) son fuertes y por consiguiente ocurre un favorecimiento de las interacciones soluto-solvente (ion-ion). Los valores para la entalpía de activación $\Delta H^{\circ\#}$ y la entropía de activación $\Delta S^{\circ\#}$ del flujo viscoso a dilución infinita, fueron calculados mediante la Ecuación [6] (9,25,26).

$$\Delta G^{\circ\#} = \Delta H^{\circ\#} - T\Delta S^{\circ\#} \quad [6]$$

Donde los valores de $\Delta S^{\circ\#}$ y $\Delta H^{\circ\#}$ se obtuvieron usando el método de los mínimos cuadrados a partir de la pendiente y el intercepto de la gráfica de $\Delta G^{\circ\#}$ en función de T.

Los datos obtenidos para $\Delta S^{\circ\#}$, $\Delta H^{\circ\#}$ y $\Delta G^{\circ\#}$ se muestran en la Tabla 4. En la Tabla 4 se observa que los valores de $\Delta S^{\circ\#}$ y $\Delta H^{\circ\#}$ son positivos a todas las temperaturas de trabajo para todos los solventes pseudobinarios, lo cual sugiere que la formación del estado de transición va acompañada de una disrupción de los enlaces intermoleculares y una estructura más desordenada de las especies en el estado activado. Este comportamiento se ha observado en otros sistemas de aminoácidos en solventes mixtos o pseudobinarios (9,25,26).

Conclusiones

En este trabajo se reportan datos experimentales para las viscosidades dinámicas del sistema DL-alanina en ocho solventes pseudobinarios, en el intervalo de concentración (0,0100-1,0000 mol/Kg), a las temperaturas de 283,15; 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,1; 313,15 y 318,15 K y a presión atmosférica 0,10 MPa. Los valores del coeficiente B resultaron positivos y mucho mayores que los coeficientes A y C, para todos los solventes e isothermas de estudio, lo que sugiere que en estos sistemas predominan las interacciones soluto-solvente (ion-ion). Adicionalmente los valores de $\partial B/\partial T$ resultaron positivos para todos los sistemas; hecho que podría indicar que la DL-alanina actúa como un soluto disruptor de la estructura del solvente pseudobinario (cosmotrópico).

Referencias

- Sanjibita, D.; Upendra, D. Viscometric study of glycine, α -alanine and β -alanine in aqueous and aqueous D-glucose solutions at different temperatures. *J. Chem. Pharm. Res.* **2012**, *4* (8), 3869-3876.
- Horvat, J.; Bešter-Rogač, M.; Klofutar, C.; Rudan-Tasic, D. Viscosity of aqueous solutions of lithium, sodium, potassium, rubidium and caesium cyclohexylsulfamates from 293.15 to 323.15 K. *J. Solution. Chem.* **2008**, *37* (9), 1329-1342. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10953-008-9311-1>
- Páez, M.; Vergara, M.; De la Espriella, N. Interacciones de la DL-alanina en Soluciones acuosas de trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio a diferentes temperaturas. *Inf. tecnol.* **2015**, *26* (1), 63-70. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642015000100007>
- Páez, M.; Vergara, M.; Pérez, O. Propiedades volumétricas de la DL-alanina en soluciones acuosas del líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio a las temperaturas desde 283.15 hasta 313.15 K. *Inf. tecnol.* **2015**, *26* (5), 113-120. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642015000500015>
- 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* (1), 68-75. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2010.04.002>
- Yang, J.; Dai, L.; Wang, X.; Chen, Y. Densities and viscosities of binary mixtures of methyl 4-chlorobutyrate with aromatic hydrocarbons at T = (298.15 to 318.15)K. *J. Chem. Eng. Data.* **2009**, *54* (8), 2332-2337. DOI: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jc900194>
- Zamir, T. Thermodynamical Behaviour of 1-1 Strong Electrolytes In Water, Dimethyl Sulfoxide And Water-Dimethyl Sulfoxide Mixtures. Ph.D. Dissertation [Online], University of Balochistan, Pakistan, February 2004. <http://pr.hec.gov.pk/Thesis/298S.pdf> (consultado el 15 de abril de 2015)
- Páez, M.; Vergara, M.; Pérez, O. Interacciones moleculares de la mezcla de [Bmim][TfO] + agua a partir de datos de viscosidad. *Inf. tecnol.* **2014**, *25* (6), 85-90. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642014000600011>
- Páez, M.; Alvarino, G.; Cantero, P. Viscosidades y propiedades viscosimétricas de la glicina en soluciones acuosas de tiosulfato de sodio pentahidratado (Na₂S₂O₃·5H₂O) a diferentes temperaturas. *DYNA.* **2014**, *81* (186), 218-225. DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/dyna.v81n186.40023>

10. Mansour, S. E.; Hasieb, I. H. Viscosity B-coefficient for viscous flow of some amino acids during the passage of alternating current at different voltages. *Int. J. Biol. Chem.* **2012**, *6* (1), 17-23. DOI: <http://dx.doi.org/10.3923/ijbc.2012.17.23>
11. Anwar, A.; Sabir, S.; Tariq, M. Volumetric, Viscometric and refractive index behaviors of α Amino acids in aqueous caffeine solution at varying temperatures. *Acta Phys-chim Sin.* **2007**, *23* (1), 79-84. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-1508\(07\)60008-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-1508(07)60008-4)
12. Páez, M.; Alvis, A.; Arrázola, G. Efecto de la temperatura sobre la viscosidad de soluciones acuosas diluidas de cloruro de 1-butil-3-metil imidazolío [Bmim⁺][Cl⁻]. *Inf. tecnol.* **2014**, *25* (3), 185-190. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642014000300021>
13. Zhao, H. Viscosity B-coefficients and standard partial molar volumes of amino acids, and their roles in interpreting the protein (enzyme) stabilization. *Biophys. Chem.* **2006**, *122* (3), 157-183. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bpc.2006.03.008>
14. Abdulagatov, I.; Zeinalova, A.; Azizov, N. Experimental viscosity B-coefficients of aqueous LiCl solutions. *J. Mol. Liq.* **2006**, *126* (1-3), 75-88. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2005.10.006>
15. Falkenhagen, H. The quantitative limiting law for the viscosity of strong binary electrolytes. *Physik. Z.* **1931**, *32*, 745-764.
16. Bhat, R.; Kishore, N.; Ahluwalia, J.C. Thermodynamic studies of transfer of some amino acids and peptides from water to aqueous glucose and sucrose solutions at 298.15 K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* **1988**, *84* (8), 2651-2665. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/F19888402651>
17. Li, S.; Sang, W.; Lin, R. Partial molar volumes of glycine, L-alanine and L-serine in aqueous glucose solutions at T = 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **2002**, *34* (11), 1761-1768. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9614\(02\)00125-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9614(02)00125-8)
18. Jiang, X.; Zhu, C.; Ma, Y. Volumetric and viscometric studies of amino acids in L-ascorbic acid aqueous solutions at T=(293.15 to 323.15) K. *J. Chem. Thermodyn.* **2014**, *71*, 50-63. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2013.11.002>
19. Sharma, S.; Sharma, K. Viscosities of lithium chloride in different composition of lactose at different temperatures. *Arch. Appl. Sci. Res.* **2012**, *4* (4), 1771-1777.
20. Salman, T. A.; Khatab, A. A. Thermodynamic properties of nicotinic acid in dilute HCl and in aqueous NaCl solutions at (293.15, 298.15, 303.15 and 308.15)K. *Baghdad Science Journal.* **2013**, *10*(2), 432-441.
21. Bird, R.; Stewart, W.; Lightfoot, E. *Fenómenos de Transporte*, 2da ed. Editorial LIMUSA WILEY: México, 2006; pp 29-31.
22. Alp, A.; Nain, A. K.; Kumar, N.; Ibrahim, M. Density and viscosity of magnesium sulphate in formamide + ethylene glycol mixed solvents. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. **2002**, *114* (5), 495-500. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02704193>
23. Sinha, B.; Roy, P. K.; Roy, M. N. Apparent molar volumes and viscosity B-coefficients of glycine in aqueous silver sulphate solutions at T = (298.15, 308.15, 318.15) K. *Acta Chim. Slov.* **2010**, *57* (3), 651-659.
24. Roy, M. N.; Banerjee, A.; Roy, P. K. Partial molar volumes and viscosity B-coefficients of nicotinamide in aqueous resorcinol solutions at T = (298.15, 308.15, and 318.15) K. *Int. J. Thermophys.* **2009**, *30* (2), 515-528. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10765-009-0567-5>
25. Khanuja, P. Volumetric and viscometric study of interactions of amino acids in aqueous sucrose solution at different temperatures. *Chem. Sci. Trans.* **2013**, *2* (4), 1268-1275. DOI: <http://dx.doi.org/10.7598/cst2013.524>
26. Yan, Z.; Wang, J.; Zhang, H.; Xuan, X. Volumetric and Viscosity Properties of α -Amino Acids and Their Groups in Aqueous Sodium Caproate Solutions at (298.15,308.15) K. *J. Chem. Eng. Data.* **2005**, *50* (6), 1864-1870. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/je0501484>

Article citation:

Páez, M. S.; García, J. D.; Vegara, M. K. Propiedades viscosimétricas de la DL-alanina en soluciones acuosas de trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metil imidazolío a diferentes temperaturas. *Rev. Colomb. Quim.* **2015**, *44* (3), 39-48. DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v44n3.55608>