

© 2017 Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza.  
Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).  
TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas, 20(1): 5-15, 2017.  
DOI: 10.1016/j.recqb.2016.11.001

## COMPORTAMIENTO VOLUMÉTRICO DE LA DL-VALINA EN SOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATO DE SODIO A DIFERENTES TEMPERATURAS

Manuel Páez-Meza<sup>1\*</sup>, Jorge Ramos-Montiel<sup>1</sup>  
y Nicolás De La Espriella-Vélez<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Química, Facultad de Ciencias Básicas. <sup>2</sup>Programa de Física, Grupo GAMASCO, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Córdoba, C.P. 230002, Montería, Colombia. E-mail: \*mspaezm@gmail.com

### RESUMEN

Se determinaron las densidades de la DL-valina (Ácido 2-amino-3-metilbutanoico) en soluciones acuosas de nitrato de sodio en el intervalo de temperaturas desde 283.15 K hasta 318.15 K usando un densímetro de tubo vibratorio Anton Paar DMA 5000. Se calcularon: los volúmenes molares aparentes, los volúmenes molares aparentes a dilución infinita, la segunda derivada de los volúmenes molares parciales a dilución infinita con respecto a la temperatura, así como los volúmenes molares parciales de transferencia y los números de hidratación. Los resultados obtenidos se discutieron en términos de las interacciones predominantes en solución, encontrándose que la DL-valina tiene un efecto disruptor de la estructura del solvente y que a dilución infinita predominan las interacciones soluto-solvente entre el grupo isopropil del aminoácido y los iones sodio y nitrato.

**Palabras Clave:** densidad, DL-valina, soluciones acuosas, volumen molar aparente, volumen molar parcial de transferencia.

### Volumetric behavior of the DL-valine in aqueous solutions of sodium nitrate at different temperatures

### ABSTRACT

Densities of DL-valine (2-amino-3-methylbutanoic acid) in aqueous solutions of sodium nitrate were determined at temperatures ranging from 283.15 to 318.15 K using an Anton Paar DMA 5000 vibrating tube densitometer. The apparent molar volume, infinite dilution apparent molar volume, second derivative of the infinite dilution partial molar volume with respect to temperature, partial molar volume of transfer at infinite dilution and the number of hydration were calculated. The results obtained were discussed in terms of the dominant interactions in solution, it was found that the DL-valine has a disruptor effect in the structure of the solvent and that at infinite dilution solute-solvent interactions are dominant between isopropyl group the amino acid and sodium and nitrate ions.

**Key Words:** density, DL-valine, aqueous solution, apparent molar volume, partial molar volume of transfer.

## INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que el comportamiento y las propiedades moleculares de las proteínas en las mezclas acuosas es gobernado por muchos factores, como: estructura química, propiedades del disolvente, pH, electrolitos presentes en solución, entre otras<sup>1</sup>. La fuerte interacción entre electrolitos y proteínas es la causa de la desviación del comportamiento ideal. Por tanto, este hecho es quizás una de las razones por la que debe estudiarse la influencia de los electrolitos sobre el comportamiento fisicoquímico de las proteínas.

No obstante, ya que este estudio resulta inviable por no decir imposible, debido a la compleja organización estructural de estas macromoléculas biológicas, se recurre al estudio de las interacciones de los bloques de construcción de las proteínas (aminoácidos) en soluciones acuosas de electrolitos, con el fin de entender los finos detalles asociados al comportamiento volumétrico<sup>2</sup>. Por esta razón, es evidente que un estudio directo de las proteínas resulta difícil<sup>3</sup> y debido a ello en los últimos años se han usado diversos aminoácidos y péptidos de bajo peso molecular como compuestos modelos en soluciones salinas, con el fin de simular estos complejos ambientes biológicos<sup>4-7</sup>. De hecho, existen extensos estudios de propiedades volumétricas y termoquímicas sobre esta área de investigación<sup>8-11</sup>.

Además de los argumentos expuestos, otra razón no menos importante está asociada al hecho de que los aminoácidos y péptidos son las unidades estructurales fundamentales de las proteínas, péptidos, ciertos tipos de hormonas, antibióticos y muchos otros compuestos de relevancia biológica. Generalmente, se reconoce que en ausencia de datos termodinámicos experimentales para estas macromoléculas, los aminoácidos y péptidos pueden servir como modelos útiles para la estimación de sus propiedades<sup>12-15</sup>.

En virtud a lo anterior y dada la trascendencia del tema, en este trabajo se estudian algunas propiedades volumétricas de soluciones de DL-valina en mezclas acuosas de nitrato de sodio a diferentes concentraciones y a las temperaturas de 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, 313.15 y 318.15 K, con el fin de predecir el efecto que causa la adición de una sal sobre el comportamiento de los aminoácidos. Los resultados obtenidos se discuten en términos de las interacciones predominantes en solución.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Reactivos

Se empleó DL-valina (Alfa Aesar) y nitrato de sodio (Sigma-Aldrich) ambos con una pureza del 99 %. Antes de su uso la DL-valina fue recristalizada dos veces en soluciones acuosas de etanol y secada al vacío a 348 K durante 6 h, después se almacenó en un desecador sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. El agua utilizada fue desgasificada y doblemente destilada en medio alcalino con KMnO<sub>4</sub> para eliminar la materia orgánica<sup>16</sup>, obteniéndose con una conductividad inferior a 2 μS cm<sup>-1</sup>.

### Preparación de las soluciones

En este trabajo, se prepararon cinco solventes acuosos de nitrato de sodio a concentraciones de (0.0000, 0.0106, 0.0413, 0.1009, 0.4013 y 0.9014) mol kg<sup>-1</sup> que fueron mezclados con cantidades específicas de DL-valina hasta obtener concentraciones en el intervalo de 0.0000 mol kg<sup>-1</sup> hasta 0.4000 mol kg<sup>-1</sup>. Las incertidumbres relativas (expresadas en porcentaje) para las concentraciones molales se encontraron en el intervalo de 0.02% a 0.28%, usando la ecuación (1):

$$(\Delta m) \frac{100}{m} = \left( \frac{1000}{M} \left[ \frac{W_2}{W_1^2} \Delta W + \frac{\Delta W}{W_1} \right] + \frac{1000W_2}{W_1} \left[ \frac{\Delta M}{M^2} \right] \right) \frac{100}{m} \quad (1)$$

Donde  $M$  es la masa molar de la DL-valina,  $W_2$  y  $W_1$  es la masa de soluto y solvente respectivamente,  $\Delta M$  es la incertidumbre asociada a la masa molar de la DL-valina y  $\Delta W$  es la incertidumbre de la balanza analítica utilizada marca Precisa ( $\pm 1 \times 10^{-5}$  g).

### Determinación de la densidad

Las densidades de las soluciones fueron determinadas en un densímetro de tubo vibratorio Anton Paar DMA 5000, con una incertidumbre de  $\pm 1 \times 10^{-5}$  g cm<sup>-3</sup> y un control de temperatura de  $\pm 0.001$  K desde 283.15 K hasta 318.15 K a intervalos de 5 K. Se verificó el buen funcionamiento del equipo, determinando la densidad del agua bidestilada a diferentes temperaturas, y los datos obtenidos resultaron en buen acuerdo con los reportados en literatura<sup>17-18</sup> como se observa en la Tabla I.

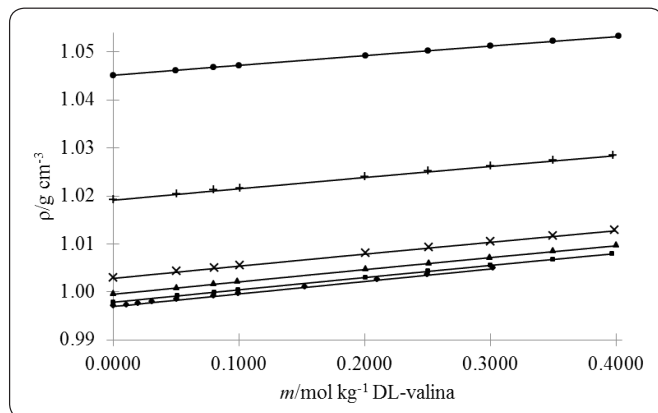
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las densidades obtenidas para la DL-valina en mezclas acuosas de NaNO<sub>3</sub> aumentan conforme incrementan las concentraciones del aminoácido y del nitrato de sodio, pero disminuyen con el

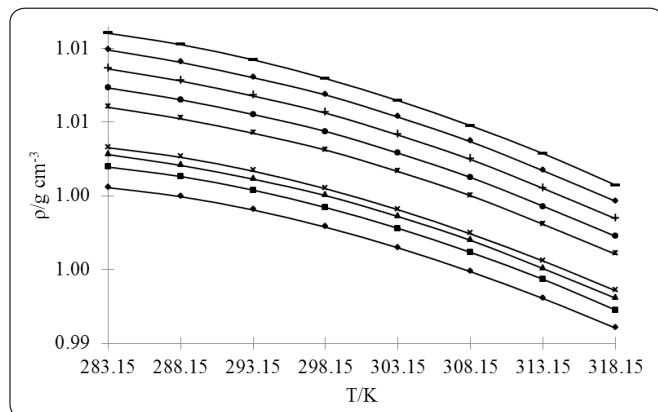
T/K	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	
Agua	$\rho/\text{g cm}^{-3}$								
	a	0.99969	0.99909	0.99819	0.99704	0.99564	0.99402	0.99221	0.99020
	b	0.99973	0.99913	0.99823	0.99707	0.99568	0.99406	0.99224	0.99024
c	0.9997	0.9991	0.9982	0.9970	0.9956	0.9940	0.9922	0.9902	

Tabla I. Densidades del agua bidestilada a diferentes temperaturas: a. Este trabajo, b. Ref. <sup>17</sup> y c. Ref. <sup>18</sup>.

incremento de la temperatura como se observa en las Figuras 1 y 2 respectivamente.



**Figura 1.** Densidades de la DL-valina en mezclas acuosas de NaNO<sub>3</sub> (□ 0.0000, × 0.0106, ▲ 0.0413, ◆ 0.1009, + 0.4013, • 0.9014) mol kg<sup>-1</sup> a temperatura de 298.15 K.



**Figura 2.** Densidades de la DL-valina en mezcla acuosa de NaNO<sub>3</sub> 0.0106 mol kg<sup>-1</sup> a diferentes temperaturas. (Todos los sistemas acuosos de NaNO<sub>3</sub> estudiados presentan la misma tendencia en sus datos).

Los valores de los volúmenes molares aparentes  $V_\phi$  para la DL-valina en estas mezclas acuosas de NaNO<sub>3</sub>, fueron calculados a partir de los datos de densidad utilizando la ecuación (2)<sup>19</sup>.

$$V_\phi = \frac{M}{\rho} - \frac{1000(\rho - \rho_0)}{m\rho\rho_0} \quad (2)$$

Donde  $M$  es la masa molar de la DL-valina,  $m$  es la molalidad del aminoácido en las mezclas acuosas de NaNO<sub>3</sub>,  $\rho$  y  $\rho_0$  son la densidad de la solución (DL-valina en mezclas acuosas de

NaNO<sub>3</sub>) y la densidad del solvente (mezclas acuosas de NaNO<sub>3</sub>) respectivamente. Las incertidumbres relativas (expresadas en porcentaje) para los volúmenes molares se encontraron en el intervalo de 0.1% a 2.0%, usando la ecuación (3):

$$(\Delta V_\phi) \frac{100}{V_\phi} = \left( \frac{\Delta M}{M} + \frac{M}{\rho^2} \Delta \rho + \frac{1000m(\rho^2 + \rho_0^2)}{(m\rho\rho_0)^2} \Delta \rho + \frac{1000(\rho - \rho_0)}{m^2\rho\rho_0} \Delta m \right) \frac{100}{V_\phi} \quad (3)$$

Donde  $\Delta \rho$  es la incertidumbre del densímetro y  $\Delta m$  es la incertidumbre asociada a la concentración de las soluciones. El término de mayor incertidumbre resulta ser el tercero dentro del paréntesis al lado derecho de la ecuación (3).

Los resultados para las densidades y los volúmenes molares aparentes obtenidos son reportados en la Tabla II. La variación de  $V_\phi$  con respecto a la concentración molal se correlacionó adecuadamente por medio de la ecuación de Masson a las temperaturas de trabajo<sup>20</sup>, a fin de evaluar los volúmenes molares aparentes a dilución infinita  $V_\phi^0$ , utilizando la ecuación (4). Para ello se toma la región de mayor concentración donde la tendencia de  $V_\phi$  en función de  $m^{1/2}$  es lineal; este procedimiento para el cálculo de  $V_\phi^0$  ha sido previamente utilizado por Frank y Smith<sup>21</sup>, y es comúnmente aceptado debido a que la incertidumbre experimental de  $V_\phi$  aumenta a medida que la concentración disminuye.

$$V_\phi = V_\phi^0 + S_V m^{1/2} \quad (4)$$

Donde  $S_V$  es la pendiente límite experimental<sup>22</sup>.

En la región de dilución infinita, el volumen molar aparente es igual al volumen molar parcial de la DL-valina ( $V_\phi^0 = \bar{V}_2^0$ )<sup>23</sup>, y los resultados obtenidos para  $V_\phi^0$  se presentan en la Tabla III, observándose que ellos disminuyen con el incremento de la concentración del cosolvente NaNO<sub>3</sub>, lo cual puede ser interpretado como una contracción del volumen a dilución infinita debido al incremento de las interacciones soluto-cosolvente. Así mismo, los valores de  $V_\phi^0$  aumentan con el aumento de la temperatura, lo que podría ser atribuido a un debilitamiento de las interacciones que resultan del incremento de la energía cinética de las partículas.

También se analizó el efecto de la temperatura sobre el comportamiento del volumen molar aparente a dilución infinita  $V_\phi^0$  y éste se discute en términos de las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas y efecto del soluto sobre la estructura del solvente<sup>14</sup>. Para lo cual, los valores experimentales de  $V_\phi^0$  fueron correlacionados con la temperatura usando la ecuación (5).

$$V_\phi^0 = A + BT + CT^2 \quad (5)$$

Donde  $A$ ,  $B$  y  $C$  son parámetros ajustables y  $T$  es la temperatura absoluta. En particular para estos sistemas los valores de  $\partial^2 V_\phi^0 / \partial T^2$  resultaron positivos para la mezcla binaria DL-valina

+ agua y negativos para la DL-valina + mezclas acuosas de  $\text{NaNO}_3$ , como se observa en la Tabla IV. Lo cual indica, según Hepler que en el primer sistema la DL-valina tiene un efecto

formador de la estructura del agua; mientras que en los demás sistemas, la DL-valina tiene un efecto disruptor de la estructura del solvente mixto (mezclas acuosas de  $\text{NaNO}_3$ )<sup>24</sup>

$m$ valina	$\rho$	$V_\phi$	$\rho$	$V_\phi$	$\rho$	$V_\phi$	$\rho$	$V_\phi$
mol $\text{kg}^{-1}$	$\text{g cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\text{g cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\text{g cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\text{g cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
<b><math>m \text{NaNO}_3=0.00000 \text{ mol kg}^{-1}</math></b>								
	283.15 K		288.15 K		293.15 K		298.15 K	
0.00000	0.99969		0.99909		0.99819		0.99704	
0.01050	0.99989	98.77	0.99928	99.11	0.99838	99.37	0.99722	99.66
0.02000	1.00017	93.13	0.99956	93.52	0.99866	93.83	0.99750	94.17
0.03080	1.00049	91.38	0.99987	91.85	0.99896	92.34	0.99779	92.74
0.05090	1.00103	90.87	1.00040	91.29	0.99948	91.83	0.99832	92.09
0.07980	1.00180	90.58	1.00117	90.91	1.00025	91.30	0.99907	91.66
0.09930	1.00233	90.35	1.00170	90.74	1.00077	91.08	0.99959	91.43
0.15230	1.00376	90.10	1.00310	90.49	1.00216	90.84	1.00096	91.19
0.20990	1.00533	89.83	1.00464	90.26	1.00368	90.62	1.00247	90.98
0.24980	1.00641	89.67	1.00571	90.13	1.00474	90.47	1.00351	90.84
0.30210	1.00783	89.50	1.00711	89.93	1.00612	90.32	1.00488	90.68
	303.15 K		308.15 K		313.15 K		318.15 K	
0.00000	0.99564		0.99402		0.99221		0.99020	
0.01050	0.99582	99.87	0.99421	99.91	0.99239	100.06	0.99039	100.13
0.02000	0.99610	94.37	0.99448	94.63	0.99266	94.92	0.99066	95.17
0.03080	0.99639	92.98	0.99477	93.36	0.99295	93.64	0.99094	93.92
0.05090	0.99691	92.44	0.99528	92.74	0.99346	93.03	0.99145	93.27
0.07980	0.99765	92.00	0.99603	92.26	0.99419	92.65	0.99218	92.89
0.09930	0.99816	91.77	0.99653	92.09	0.99469	92.40	0.99267	92.71
0.15230	0.99953	91.54	0.99788	91.85	0.99604	92.16	0.99401	92.45
0.20990	1.00102	91.30	0.99936	91.61	0.99750	91.95	0.99547	92.20
0.24980	1.00205	91.18	1.00039	91.49	0.99853	91.79	0.99649	92.05
0.30210	1.00340	91.04	1.00173	91.32	0.99986	91.62	0.99783	91.86
<b><math>m \text{NaNO}_3=0.01064 \text{ mol kg}^{-1}</math></b>								
	283.15 K		288.15 K		293.15 K		298.15 K	
0.00000	1.00056		0.99995		0.99905		0.99788	
0.05097	1.00192	90.44	1.00128	90.90	1.00035	91.39	0.99917	91.76
0.08072	1.00272	90.27	1.00207	90.72	1.00113	91.19	0.99994	91.59
0.09956	1.00322	90.20	1.00257	90.64	1.00162	91.11	1.00042	91.51
0.20069	1.00592	89.95	1.00523	90.37	1.00424	90.86	1.00301	91.25
0.25061	1.00724	89.87	1.00653	90.29	1.00553	90.76	1.00428	91.15
0.30022	1.00856	89.76	1.00783	90.18	1.00680	90.67	1.00554	91.06
0.35005	1.00987	89.70	1.00913	90.11	1.00807	90.60	1.00680	90.98
0.39684	1.01110	89.62	1.01034	90.05	1.00927	90.53	1.00798	90.92
	303.15 K		308.15 K		313.15 K		318.15 K	
0.00000	0.99648		0.99486		0.99304		0.99103	
0.05097	0.99776	92.12	0.99612	92.51	0.99429	92.86	0.99227	93.28
0.08072	0.99851	91.94	0.99687	92.35	0.99503	92.70	0.99300	93.10
0.09956	0.99899	91.87	0.99734	92.26	0.99550	92.63	0.99347	93.03

Tabla II. Densidades  $\rho$  y volúmenes molares aparentes  $V_\phi$  para la DL-valina en mezclas acuosas de  $\text{NaNO}_3$  a las temperaturas de 283.15 hasta 318.15 K.

<i>m</i> valina mol kg <sup>-1</sup>	$\rho$ g cm <sup>-3</sup>	$V_\phi$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\rho$ g cm <sup>-3</sup>	$V_\phi$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\rho$ g cm <sup>-3</sup>	$V_\phi$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\rho$ g cm <sup>-3</sup>	$V_\phi$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
0.20069	1.00155	91.62	0.99988	91.98	0.99801	92.36	0.99596	92.74
0.25061	1.00281	91.54	1.00114	91.86	0.99925	92.25	0.99718	92.64
0.30022	1.00406	91.44	1.00237	91.78	1.00047	92.16	0.99839	92.56
0.35005	1.00530	91.36	1.00361	91.69	1.00170	92.07	0.99960	92.47
0.39684	1.00647	91.28	1.00476	91.64	1.00284	92.02	1.00073	92.40
<b><i>m</i> NaNO<sub>3</sub>=0.04132 mol kg<sup>-1</sup></b>								
	283.15 K		288.15 K		293.15 K		298.15 K	
0.00000	1.00231		1.00166		1.00073		0.99954	
0.05038	1.00365	90.44	1.00298	90.81	1.00202	91.26	1.00082	91.64
0.07998	1.00443	90.30	1.00376	90.70	1.00279	91.14	1.00157	91.52
0.09896	1.00494	90.24	1.00425	90.63	1.00328	91.07	1.00206	91.46
0.20069	1.00763	90.02	1.00691	90.43	1.00590	90.88	1.00464	91.27
0.25093	1.00895	89.95	1.00821	90.37	1.00718	90.81	1.00591	91.20
0.29985	1.01023	89.89	1.00947	90.31	1.00843	90.73	1.00714	91.13
0.34962	1.01152	89.83	1.01075	90.24	1.00968	90.68	1.00838	91.08
0.40049	1.01284	89.76	1.01205	90.17	1.01096	90.62	1.00964	91.03
	303.15 K		308.15 K		313.15 K		318.15 K	
0.00000	0.99811		0.99647		0.99463		0.99261	
0.05038	0.99937	92.07	0.99773	92.36	0.99588	92.76	0.99384	93.09
0.07998	1.00012	91.93	0.99847	92.24	0.99661	92.65	0.99457	92.94
0.09896	1.00060	91.85	0.99894	92.17	0.99708	92.58	0.99504	92.86
0.20069	1.00317	91.63	1.00148	91.96	0.99958	92.39	0.99753	92.69
0.25093	1.00442	91.54	1.00273	91.89	1.00081	92.33	0.99875	92.63
0.29985	1.00564	91.47	1.00393	91.82	1.00200	92.27	0.99993	92.57
0.34962	1.00687	91.42	1.00515	91.76	1.00320	92.22	1.00113	92.51
0.40049	1.00813	91.35	1.00639	91.72	1.00443	92.16	1.00235	92.45
<b><i>m</i> NaNO<sub>3</sub>=0.10086 mol kg<sup>-1</sup></b>								
	283.15 K		288.15 K		293.15 K		298.15 K	
0.00000	1.00580		1.00509		1.00409		1.00285	
0.05034	1.00714	90.02	1.00641	90.39	1.00540	90.79	1.00414	91.21
0.08080	1.00795	89.91	1.00721	90.30	1.00619	90.69	1.00492	91.10
0.10084	1.00849	89.87	1.00774	90.27	1.00671	90.64	1.00544	91.06
0.20070	1.01113	89.72	1.01034	90.14	1.00929	90.50	1.00799	90.90
0.25102	1.01245	89.67	1.01165	90.10	1.01058	90.45	1.00926	90.85
0.29998	1.01374	89.62	1.01290	90.05	1.01183	90.40	1.01049	90.79
0.34969	1.01502	89.58	1.01418	90.01	1.01309	90.35	1.01173	90.76
0.39866	1.01629	89.52	1.01542	89.96	1.01432	90.31	1.01295	90.70
	303.15 K		308.15 K		313.15 K		318.15 K	
0.00000	1.00138		0.99970		0.99782		0.99560	
0.05034	1.00266	91.56	1.00096	91.98	0.99907	92.30	0.99684	92.64
0.08080	1.00343	91.47	1.00173	91.87	0.99984	92.18	0.99760	92.52
0.10084	1.00394	91.42	1.00223	91.83	1.00034	92.13	0.99810	92.47
0.20070	1.00646	91.29	1.00473	91.67	1.00281	91.98	1.00056	92.27
0.25102	1.00772	91.23	1.00597	91.62	1.00405	91.92	1.00179	92.21
0.29998	1.00894	91.18	1.00718	91.57	1.00524	91.88	1.00298	92.16
0.34969	1.01016	91.14	1.00839	91.52	1.00645	91.82	1.00419	92.10
0.39866	1.01136	91.11	1.00958	91.48	1.00764	91.78	1.00536	92.05

Tabla II. Densidades  $\rho$  y volúmenes molares aparentes  $V_\phi$  para la DL-valina en mezclas acuosas de NaNO<sub>3</sub> a las temperaturas de 283.15 hasta 318.15 K (continuación).

$m$ valina	$\rho$	$V_\phi$	$\rho$	$V_\phi$	$\rho$	$V_\phi$	$\rho$	$V_\phi$
mol kg <sup>-1</sup>	g cm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	g cm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	g cm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	g cm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
<b><math>m \text{NaNO}_3=0.40131 \text{ mol kg}^{-1}</math></b>								
	283.15 K		288.15 K		293.15 K		298.15 K	
0.00000	1.02287		1.02185		1.02059		1.01912	
0.05034	1.02419	89.33	1.02315	89.72	1.02189	90.00	1.02040	90.32
0.08028	1.02498	89.26	1.02393	89.66	1.02265	89.94	1.02116	90.26
0.10084	1.02551	89.24	1.02446	89.62	1.02318	89.91	1.02168	90.23
0.20044	1.02809	89.16	1.02701	89.54	1.02571	89.84	1.02419	90.14
0.25074	1.02939	89.12	1.02828	89.51	1.02697	89.81	1.02544	90.10
0.29995	1.03064	89.09	1.02952	89.48	1.02820	89.78	1.02666	90.07
0.35005	1.03191	89.06	1.03077	89.46	1.02944	89.75	1.02789	90.04
0.39786	1.03311	89.04	1.03196	89.43	1.03061	89.73	1.02906	90.01
	303.15 K		308.15 K		313.15 K		318.15 K	
0.00000	1.01744		1.01558		1.01354		1.01130	
0.05034	1.01871	90.71	1.01684	91.03	1.01479	91.35	1.01254	91.64
0.08028	1.01946	90.64	1.01758	90.97	1.01553	91.27	1.01328	91.54
0.10084	1.01998	90.60	1.01810	90.93	1.01604	91.23	1.01379	91.50
0.20044	1.02246	90.50	1.02056	90.81	1.01850	91.08	1.01623	91.33
0.25074	1.02370	90.45	1.02179	90.78	1.01972	91.04	1.01745	91.29
0.29995	1.02491	90.42	1.02299	90.74	1.02091	91.01	1.01864	91.26
0.35005	1.02613	90.39	1.02420	90.71	1.02212	90.97	1.01984	91.22
0.39786	1.02728	90.37	1.02534	90.69	1.02325	90.95	1.02098	91.19
<b><math>m \text{NaNO}_3=0.90145 \text{ mol kg}^{-1}</math></b>								
	283.15 K		288.15 K		293.15 K		298.15 K	
0.00000	1.05001		1.04857		1.04694		1.04513	
0.05002	1.05132	87.87	1.04986	88.24	1.04821	88.64	1.04639	88.97
0.08010	1.05209	87.84	1.05063	88.20	1.04897	88.60	1.04714	88.93
0.09997	1.05261	87.82	1.05114	88.18	1.04947	88.58	1.04764	88.91
0.20072	1.05518	87.78	1.05369	88.12	1.05199	88.54	1.05013	88.86
0.25066	1.05645	87.76	1.05494	88.10	1.05322	88.52	1.05135	88.84
0.30012	1.05769	87.74	1.05616	88.08	1.05443	88.50	1.05255	88.82
0.35005	1.05893	87.73	1.05739	88.07	1.05564	88.49	1.05375	88.80
0.40188	1.06021	87.71	1.05866	88.05	1.05689	88.47	1.05499	88.79
	303.15 K		308.15 K		313.15 K		318.15 K	
0.00000	1.04315		1.04102		1.03862		1.03587	
0.05002	1.04440	89.32	1.04225	89.62	1.03985	89.95	1.03709	90.25
0.08010	1.04514	89.29	1.04299	89.59	1.04059	89.91	1.03782	90.23
0.09997	1.04563	89.27	1.04348	89.58	1.04107	89.90	1.03831	90.21
0.20072	1.04810	89.22	1.04593	89.53	1.04350	89.83	1.04072	90.16
0.25066	1.04931	89.20	1.04713	89.51	1.04469	89.81	1.04190	90.15
0.30012	1.05049	89.19	1.04831	89.49	1.04587	89.79	1.04307	90.13
0.35005	1.05168	89.17	1.04949	89.47	1.04704	89.78	1.04423	90.11
0.40188	1.05291	89.15	1.05070	89.46	1.04825	89.76	1.04543	90.10

Tabla II. Densidades  $\rho$  y volúmenes molares aparentes  $V_\phi$  para la DL-valina en mezclas acuosas de  $\text{NaNO}_3$  a las temperaturas de 283.15 hasta 318.15 K (continuación).

$m \text{ NaNO}_3 / \text{mol kg}^{-1}$	$V_\phi^0 / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$S_V / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-2} \text{ kg}$	$R^2$
<b>283.15 K</b>			
0.00000	91.53	-3.69	0.9992
0.01064	90.77	-1.83	0.9949
0.04132	90.65	-1.39	0.9970
0.10086	90.20	-1.06	0.9960
0.40131	89.45	-0.65	0.9963
0.90135	87.94	-0.36	0.9983
<b>288.15 K</b>			
0.00000	91.82	-3.42	0.9989
0.01064	91.19	-1.82	0.9965
0.04132	91.06	-1.39	0.9949
0.10086	90.60	-1.01	0.9963
0.40131	89.81	-0.61	0.9968
0.90135	88.29	-0.38	0.9984
<b>293.15 K</b>			
0.00000	92.10	-3.24	0.9996
0.01064	91.66	-1.80	0.9994
0.04132	91.49	-1.37	0.9979
0.10086	90.97	-1.04	0.9985
0.40131	90.12	-0.62	0.9962
0.90135	88.69	-0.35	0.9985
<b>298.15 K</b>			
0.00000	92.44	-3.20	0.9999
0.01064	92.07	-1.84	0.9981
0.04132	91.86	-1.32	0.9987
0.10086	91.38	-1.07	0.9932
0.40131	90.45	-0.69	0.9990
0.90135	89.04	-0.40	0.9982
<b>303.15 K</b>			
0.00000	92.77	-3.17	0.9987
0.01064	92.46	-1.87	0.9969
0.04132	92.28	-1.46	0.9981
0.10086	91.74	-1.01	0.9981
0.40131	90.81	-0.71	0.9928
0.90135	89.39	-0.37	0.9966
<b>308.15 K</b>			
0.00000	93.11	-3.26	0.9998
0.01064	92.81	-1.88	0.9994
0.04132	92.55	-1.32	0.9952
0.10086	92.16	-1.08	0.9996
0.40131	91.12	-0.69	0.9998
0.90135	89.69	-0.37	0.9977
<b>313.15 K</b>			
0.00000	93.45	-3.32	0.9992
0.01064	93.20	-1.90	0.9957

Tabla III. Volúmenes molares aparentes a dilución infinita  $V_\phi^0$  para la DL-valina en mezclas acuosas de  $\text{NaNO}_3$  a las temperaturas de 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, 313.15 y 318.15 K

$m \text{ NaNO}_3 / \text{mol kg}^{-1}$	$V_\phi^0 / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$S_V / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-2} \text{ kg}$	$R^2$
0.04132	92.95	-1.25	0.9980
0.10086	92.48	-1.10	0.9982
0.40131	91.41	-0.72	0.9970
0.90135	90.01	-0.39	0.9988
<b>318.15 K</b>			
0.00000	93.85	-3.74	0.9996
0.01064	93.58	-1.87	0.9990
0.04132	93.29	-1.32	0.9974
0.10086	92.80	-1.18	0.9992
0.40131	91.66	-0.75	0.9984
0.90135	90.32	-0.34	0.9993

Tabla III. Volúmenes molares aparentes a dilución infinita  $V_\phi^0$  para la DL-valina en mezclas acuosas de  $\text{NaNO}_3$  a las temperaturas de 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, 313.15 y 318.15 K (continuación).

Para examinar las interacciones moleculares predominantes en solución se determinaron los volúmenes molares parciales de transferencia a dilución infinita  $\Delta V_\phi^0$ , que fueron obtenidos con la ecuación (6) y los resultados se presentan en la Tabla V.

$$\Delta V_\phi^0 = V_\phi^0 \text{ (en mezclas acuosas de NaNO}_3) - V_\phi^0 \text{ (en agua)} \quad (6)$$

Los valores negativos obtenidos para  $\Delta V_\phi^0$  de la DL-valina en las mezclas acuosas de  $\text{NaNO}_3$  podrían explicarse con ayuda del modelo de superposición de coesferas hidratadas<sup>25</sup> y del concepto de que en el estado de dilución infinita las interacciones soluto-soluto están ausentes<sup>26-27</sup>. Además, de acuerdo con Mishra y Ahluwalia, los valores negativos de los volúmenes de transferencia obtenidos en este trabajo son el resultado del predominio en solución de la interacción soluto-cosolvente: ion-hidrofóbica, que ocurre entre el grupo isopropil  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  del aminoácido DL-valina y los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{NO}_3^-$  del cosolvente<sup>8</sup>. Mientras que los valores negativos para  $\Delta V_\phi^0$  son el resultado del efecto que pudiera tener el nitrato de sodio sobre las moléculas de agua en las coesferas de hidratación y sobre la molécula de soluto<sup>28</sup>.

$m \text{ NaNO}_3 / \text{mol kg}^{-1}$ en solución acuosa	$\partial^2 V_\phi^0 / \partial T^2$
0.00000	0.00058±0.00004
0.01064	-0.00059±0.00007
0.04132	-0.00061±0.00009
0.10086	-0.00045±0.00007
0.40131	-0.00049±0.00007
0.90135	-0.00058±0.00004

Tabla IV. Valor de  $\partial^2 V_\phi^0 / \partial T^2$  de la DL-valina en mezclas acuosas de  $\text{NaNO}_3$  a diferentes temperaturas.

Consecuentemente, el predominio de dichas interacciones produce un aumento en el número de moléculas de agua liberada desde la esfera de solvatación hacia la fase voluminosa, produciéndose así una disrupción local en la estructura del solvente<sup>29-30</sup>, este resultado es consistente con el criterio de la segunda derivada del volumen molar a dilución infinita con respecto a la temperatura, como lo sugiere el análisis de  $\partial^2 V_\phi^0 / \partial T^2$ .

Por otra parte, los valores negativos obtenidos para  $\Delta V_\phi^0$  pueden ser también explicados con ayuda de la ecuación (7) propuesta por Shahidi y colaboradores<sup>31</sup>.

$$\Delta V_\phi^0 = \Delta V_{vw} + \Delta V_V + \Delta V_S \quad (7)$$

En esta construcción, los volúmenes molares parciales a dilución infinita son consecuencia de las siguientes contribuciones:  $\Delta V_{vw}$  que es el volumen de van der Waals,  $\Delta V_V$  es el volumen asociado a los espacios vacíos en solución y  $\Delta V_S$  es el volumen de contracción debido al efecto de electrostricción. Asumiendo que  $\Delta V_{vw}$  y  $\Delta V_V$  tienen la misma magnitud en agua que en soluciones acuosas, es decir son nulos, se deduce que cualquier variación de los volúmenes de transferencia es sólo consecuencia del efecto de electrostricción  $V_S$ <sup>29</sup>. El signo negativo para  $\Delta V_\phi^0$  indica una disminución en el volumen a causa del efecto de electrostricción.

Esta situación nos advierte, que la presencia del nitrato de sodio en el sistema (DL-valina + mezclas acuosas de NaNO<sub>3</sub>) aumenta el efecto de electrostricción alrededor de la DL-valina, como lo reflejan los números de hidratación, que se obtienen a continuación:

Los números de hidratación  $N_H$  para la DL-valina a cada temperatura y concentración de NaNO<sub>3</sub> se calcularon con ayuda del modelo propuesto por Millero<sup>32</sup>, a partir del volumen molar parcial del aminoácido, mediante la ecuación (8).

$$\bar{V}_2^0 = \bar{V}_2^0(\text{int}) + \bar{V}_2^0(\text{elect}) \quad (8)$$

Donde  $\bar{V}_2^0$  es el volumen molar parcial a dilución infinita de la DL-valina obtenido experimentalmente,  $\bar{V}_2^0(\text{int})$  es el volumen molar parcial intrínseco de la DL-valina, que se puede expresar como la adición del volumen de van der Waals y el volumen debido al efecto de empaquetamiento<sup>33</sup>,  $\bar{V}_2^0(\text{elect})$  es el volumen molar parcial de electrostricción debido a la hidratación del aminoácido. Los valores de  $\bar{V}_2^0(\text{int})$  pueden ser obtenidos del volumen molar de un cristal de la DL-valina utilizando la ecuación (9).

$$\bar{V}_2^0(\text{int}) = \left( \frac{0.7}{0.634} \right) \bar{V}_2^0(\text{cristal}) \quad (9)$$

Donde  $\bar{V}_2^0(\text{cristal})$  es el volumen molar de los cristales del aminoácido, y se obtiene dividiendo la masa molecular de la DL-valina entre su densidad en estado puro<sup>34</sup>. Esta ecuación fue originalmente usada por Millero, para evaluar el comportamiento de aminoácidos en agua; sin embargo, también ha sido usada por otros investigadores en solventes acuosos mixtos<sup>35-40</sup>. Una vez conocido el volumen de electrostricción es posible determinar la cantidad relativa de moléculas de agua alrededor del aminoácido hidratado utilizando la siguiente ecuación:

$$\bar{V}_2^0(\text{elect}) = N_H (\bar{V}_E^0 - \bar{V}_B^0) \quad (10)$$

En este modelo se asume que por cada molécula de agua que pase desde la fase voluminosa hasta la región cercana al aminoácido el volumen decrece en  $(\bar{V}_E^0 - \bar{V}_B^0)$ . En este trabajo, para evaluar el término  $(\bar{V}_E^0 - \bar{V}_B^0)$  fueron usados los valores de: -2.9, -3.3, -4.0 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 288.15, 298.15 y 308.15 K reportados por Yan y colaboradores<sup>4</sup>, en adición a los extrapolados por Páez y colaboradores<sup>36</sup> de: -2.7, -3.1, -3.6, -4.6 y -5.5 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> para las temperaturas de 283.15, 293.15, 303.15, 313.15 y 318.15 K. Finalmente los números de hidratación pueden ser obtenidos como una aproximación utilizando la ecuación (10) y los resultados se muestran en la Tabla VI.

Es evidente que los números de hidratación  $N_H$  de la DL-valina en las mezclas acuosas de NaNO<sub>3</sub> aumentan conforme aumenta

<i>m</i> NaNO <sub>3</sub> /mol kg <sup>-1</sup>	0.01064	0.04132	0.10086	0.40131	0.90135
<i>T</i> /K	$\Delta V_\phi^0/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$				
283.15	-0.75	-0.88	-1.33	-2.08	-3.59
288.15	-0.63	-0.76	-1.22	-2.01	-3.53
293.15	-0.44	-0.61	-1.13	-1.98	-3.41
298.15	-0.37	-0.58	-1.06	-2.00	-3.40
303.15	-0.31	-0.49	-1.03	-1.96	-3.38
308.15	-0.31	-0.56	-0.95	-2.00	-3.42
313.15	-0.25	-0.50	-0.98	-2.05	-3.44
318.15	-0.27	-0.57	-1.05	-2.19	-3.54

Tabla V. Volúmenes molares parciales de transferencia a dilución infinita  $\Delta V_\phi^0$  para la DL-valina en agua hasta las mezclas acuosas de NaNO<sub>3</sub>.



$m \text{ NaNO}_3/\text{mol kg}^{-1}$	0.01064	0.04132	0.10086	0.40131	0.90135	0.01064
$T/\text{K}$	$N_H$					
283.15	2.50	2.78	2.83	3.00	3.27	3.83
288.15	2.23	2.45	2.49	2.65	2.92	3.45
293.15	2.00	2.14	2.19	2.36	2.63	3.10
298.15	1.77	1.88	1.95	2.09	2.38	2.80
303.15	1.53	1.62	1.67	1.82	2.08	2.47
308.15	1.29	1.37	1.43	1.53	1.79	2.15
313.15	1.05	1.10	1.16	1.26	1.50	1.80
318.15	0.81	0.86	0.92	1.01	1.22	1.46

Tabla VI. Números de hidratación  $N_H$  para la DL-valina en mezclas acuosas de  $\text{NaNO}_3$  a diferentes temperaturas.

la concentración del cosolvente y disminuyen con el aumento de la temperatura. Este hecho sugiere que el aumento de las interacciones entre la DL-valina y los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{NO}_3^-$  del cosolvente generan un aumento en el efecto de electrostricción sobre las moléculas de agua, mientras que el aumento de la temperatura provoca una deshidratación de las especies solvatadas<sup>41</sup>.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvieron valores de densidad no reportados para el sistema de DL-valina en mezclas acuosas de  $\text{NaNO}_3$  a las temperaturas desde 283.15 K hasta 318.15 K a intervalos de 5 K. A partir de los datos experimentales de densidad obtenidos se calcularon propiedades volumétricas encontrándose que los volúmenes molares aparentes a dilución infinita  $V_\phi^0$  resultaron positivos y disminuyen con el aumento de la concentración del  $\text{NaNO}_3$  e incrementan con el aumento de la temperatura. La segunda derivada de  $V_\phi^0$  con respecto a la temperatura muestra que la DL-valina se comporta como un soluto disruptor de la estructura del solvente mixto (mezclas acuosas de  $\text{NaNO}_3$ ). Los volúmenes molares parciales de transferencia a dilución infinita  $\Delta V_\phi^0$  indican que las interacciones dominantes se establecen entre los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{NO}_3^-$  del cosolvente y la parte hidrofóbica del aminoácido, generando un aumento en la contracción del volumen a causa del efecto de electrostricción. Finalmente, los resultados de los números de hidratación  $N_H$  utilizando el método de Millero, 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  $\text{NaNO}_3$  en las mezclas.

## AGRADECIMIENTOS

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

## REFERENCIAS

1. Yan, Z., Wang, J., Zhang, H. & Xuan, X. Volumetric and Viscosity Properties of  $\alpha$ -Amino Acids and Their Groups in Aqueous Sodium Caproate Solutions. *J. Chem. Eng. Data* **50**, 1864–1870 (2005). DOI: 10.1021/jc0501484
2. Kirkwood, J. G. Theoretical Studies upon Dipolar Ions. *Chem. Rev.* **24**, 233–251 (1939). DOI: 10.1021/cr60078a004
3. Hvidt, A. & Westh, P. Different Views on the Stability of Protein Conformations and Hydrophobic Effects. *J. Solut. Chem.* **27**, 395–402 (1998). DOI: 10.1023/A:1022696404041
4. Yan, Z., Wang, J., Kong, W. & Lu, J. Effect of temperature on volumetric and viscosity properties of some  $\alpha$ -amino acids in aqueous calcium chloride solutions. *Fluid Phase Equilibria* **215**, 143–150 (2004). DOI: 10.1016/j.fluid.2003.07.001
5. Dhondge, S. S., Zodape, S. P. & Parwate, D. V. Volumetric and viscometric studies of some drugs in aqueous solutions at different temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* **48**, 207–212 (2012). DOI: 10.1016/j.jct.2011.12.022
6. Schrier, M. Y., Ying, A. H. C., Ross, M. E. & Schrier, E. E. Free energy changes and structural consequences for the transfer of urea from water and ribonuclease A from dilute buffer to aqueous salt solutions. *J. Phys. Chem.* **81**, 674–679 (1977). DOI: 10.1021/j100522a018
7. Lapanje, S., Škerjanc, J., Glavnik, S. & Žibret, S. Thermodynamic studies of the interactions of guanidinium chloride and urea with some oligoglycines and oligoleucines. *J. Chem. Thermodyn.* **10**, 425–433 (1978). DOI: 10.1016/0021-9614(78)90089-7
8. Mishra, A. K. & Ahluwalia, J. C. Apparent molal volumes of amino acids, N-acetyl amino acids, and peptides in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **88**, 86–92 (1984). DOI: 10.1021/j150645a021
9. Bhat, R. & Ahluwalia, J. C. Partial molar heat capacities and volumes of transfer of some amino acids and peptides from water to aqueous sodium chloride solutions at 298.15

- K. *J. Phys. Chem.* **89**, 1099–1105 (1985). DOI: 10.1021/j100253a011
10. Singh, S. K. & Kishore, N. Partial Molar Volumes of Amino Acids and Peptides in Aqueous Salt Solutions at 25°C and a Correlation with Stability of Proteins in the Presence of Salts. *J. Solut. Chem.* **32**, 117–135 (2003). DOI: 10.1023/A:1022946105467
11. Banipal, T. S. & Singh, G. Thermodynamic study of solvation of some amino acids, diglycine and lysozyme in aqueous and mixed aqueous solutions. *Thermochim. Acta* **412**, 63–83 (2004). DOI: 10.1016/j.tca.2003.08.026
12. Pal, A. & Chauhan, N. Volumetric, viscometric, and acoustic behaviour of diglycine in aqueous saccharide solutions at different temperatures. *J. Mol. Liq.* **149**, 29–36 (2009). DOI: 10.1016/j.molliq.2009.07.014
13. Enea, O. & Jolicœur, C. Heat capacities and volumes of several oligopeptides in urea-water mixtures at 25. degree. C. Some implications for protein unfolding. *J. Phys. Chem.* **86**, 3870–3881 (1982). DOI: 10.1021/j100216a033
14. Rajagopal, K. & Jayabalakrishnan, S. S. Effect of Temperature on Volumetric and Viscometric Properties of Homologous Amino Acids in Aqueous Solutions of Metformin Hydrochloride. *Chin. J. Chem. Eng.* **18**, 425–445 (2010). DOI: 10.1016/S1004-9541(10)60241-8
15. Banipal, T. S., Kaur, J. & Banipal, P. K. Interactions of some amino acids with aqueous manganese chloride tetrahydrate at T = (288.15 to 318.15) K: A volumetric and viscometric approach. *J. Chem. Thermodyn.* **48**, 181–189 (2012). DOI: 10.1016/j.jct.2011.12.012
16. Yan, Z., Wang, J., Liu, W. & Lu, J. Apparent molar volumes and viscosity B-coefficients of some  $\alpha$ -amino acids in aqueous solutions from 278.15 to 308.15 K. *Thermochim. Acta* **334**, 17–27 (1999). DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00107-0
17. Kell, G. S. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0. deg. to 150. deg.. Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. *J. Chem. Eng. Data* **20**, 97–105 (1975). DOI: 10.1021/jc60064a005
18. Riddick, J. & Bunger, W. *Organic Solvents (Techniques of chemistry)*. **II**, (Wiley-Interscience, 1970).
19. Yang, J.-Z., Lu, X.-M., Gui, J.-S., Xu, W.-G. & Li, H.-W. Volumetric properties of room temperature ionic liquid 2: The concentrated aqueous solutions of {1-methyl-3-ethylimidazolium ethyl sulfate + water} in a temperature range of 278.2 K to 338.2 K. *J. Chem. Thermodyn.* **37**, 1250–1255 (2005). DOI: 10.1016/j.jct.2005.03.002
20. F.R.S, S. D. O. M. K. B. E. XXVIII. Solute molecular volumes in relation to solvation and ionization. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **8**, 218–235 (1929). DOI: 10.1080/14786440808564880
21. Franks, F. & Smith, H. T. Apparent molal volumes and expansibilities of electrolytes in dilute aqueous solution. *Trans. Faraday Soc.* **63**, 2586–2598 (1967). DOI: 10.1039/TF9676302586
22. Shekaari, H. & Jebali, F. Densities and electrical conductances of amino acids + ionic liquid ([HMIm]Br) + H<sub>2</sub>O mixtures at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria* **295**, 68–75 (2010). DOI: 10.1016/j.fluid.2010.04.002
23. Samanta, T. & Saharay, S. K. Volumetric and viscometric studies of glucose in binary aqueous solutions of urea at different temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* **42**, 1131–1135 (2010). DOI: 10.1016/j.jct.2010.04.012
24. Hepler, L. G. Thermal expansion and structure in water and aqueous solutions. *Can. J. Chem.* **47**, 4613–4617 (1969). DOI: 10.1139/v69-762
25. Frank, H. S. & Evans, M. W. Free Volume and Entropy in Condensed Systems III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes. *J. Chem. Phys.* **13**, 507–532 (1945). DOI: 10.1063/1.1723985
26. Ali, A. & Shahjahan. Volumetric, viscometric and refractive index behavior of some  $\alpha$ -amino acids in aqueous tetrapropylammonium bromide at different temperatures. *J. Iran. Chem. Soc.* **3**, 340–350 (2006). DOI: 10.1007/BF03245957
27. Pal, A. & Chauhan, N. Volumetric behaviour of amino acids and their group contributions in aqueous lactose solutions at different temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* **43**, 140–146 (2011). DOI: 10.1016/j.jct.2010.08.004
28. Belibağlı, K. B. & Ayrancı, E. Viscosities and apparent molar volumes of some amino acids in water and in 6M guanidine hydrochloride at 25°C. *J. Solut. Chem.* **19**, 867–882 (1990). DOI: 10.1007/BF00653072
29. Liu, C., Zhou, L. & Lin, R. Volumetric Properties of Amino Acids in Aqueous N-methylacetamide Solutions at 298.15 K. *J. Solut. Chem.* **39**, 1253–1263 (2010). DOI: 10.1007/s10953-010-9585-y
30. Singh, M., Pandey, M., Yadav, R. K. & Verma, H. S. Thermodynamic studies of molar volume, pair and triplet interactions at increasing side-chain length of  $\alpha$ -amino acids in aqueous potassium chloride solutions at different concentration and 310.15 K. *J. Mol. Liq.* **135**, 188–191 (2007). DOI: 10.1016/j.molliq.2006.12.029
31. Shahidi, F., Farrell, P. G. & Edward, J. T. Partial molar volumes of organic compounds in water. III. Carbohydrates. *J. Solut. Chem.* **5**, 807–816 (1976). DOI: 10.1007/BF01167236
32. Millero, F. J., Lo Surdo, A. & Shin, C. The apparent molal volumes and adiabatic compressibilities of aqueous amino acids at 25. degree. C. *J. Phys. Chem.* **82**, 784–792 (1978). DOI: 10.1021/j100496a007
33. Wang, X., Li, G., Guo, Y., Zheng, Q., Fang, W., Bian, P. & Zhang, L. Interactions of amino acids with aqueous solutions of hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin at different temperatures: A volumetric and viscometric approach. *J. Chem. Thermodyn.* **78**, 128–133 (2014). DOI: 10.1016/j.jct.2014.06.016

34. Pal, A. & Kumar, S. Volumetric and ultrasonic studies of some amino acids in binary aqueous solutions of  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* **121**, 148–155 (2005). DOI: 10.1016/j.molliq.2004.12.003
35. Páez, M. S., Alvis, A. & Arrazola, G. Propiedades Volumétricas de Trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolium en Solución acuosa de Tiosulfato de Sodio Pentahidratado a Diferentes Temperaturas. *Inf. Tecnológica* **26**, 105–112 (2015). DOI: 10.4067/S0718-07642015000500014
36. Páez, F. A., Páez, M. S. & Lamadrid, A. P. Interactions of glycine in aqueous solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate at different temperatures. *Quím. Nova* **37**, 418–425 (2014). DOI: 10.5935/0100-4042.20140078
37. Páez, M. S., Vergara, M. K. & Pérez, O. A. Propiedades Volumétricas de la DL-Alanina en Soluciones Acuosas del Líquido Iónico Cloruro de 1 -Butil-3-Metilimidazolium a las Temperaturas desde 283.15 hasta 313.15 K. *Inf. Tecnológica* **26**, 113–120 (2015). DOI: 10.4067/S0718-07642015000500015
38. Tomé, L., Domínguez, M., Claudio, 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* **113**, 13971–13979 (2009). DOI: 10.1021/jp906481m
39. Banerjee, T. & Kishore, N. Interactions of Some Amino Acids with Aqueous Tetraethylammonium Bromide at 298.15 K: A Volumetric Approach. *J. Solut. Chem.* **34**, 137–153 (2005). DOI: 10.1007/s10953-005-2746-8
40. Singh, S. K., Kundu, A. & Kishore, N. Interactions of some amino acids and glycine peptides with aqueous sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide at  $T=298.15$  K: a volumetric approach. *J. Chem. Thermodyn.* **36**, 7–16 (2004). DOI: 10.1016/j.jct.2003.09.010
41. Banipal, T. S., Kaur, J., Banipal, P. K. & Singh, K. Study of Interactions between Amino Acids and Zinc Chloride in Aqueous Solutions through Volumetric Measurements at  $T=(288.15$  to  $318.15)$  K. *J. Chem. Eng. Data* **53**, 1803–1816 (2008). DOI: 10.1021/jc8001464