

Termodinamika reakcija micelizacije natrijeva dodecilsulfata u miješanim otapalima propan-1,2-diol - voda

Šurina, Paola

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, University of Split, Faculty of science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:166:436805>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-10**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Odjel za kemiju

Paola Šurina

**TERMODINAMIKA REAKCIJE
MICELIZACIJE NATRIJEVA DODECIL-
SULFATA U MIJEŠANIM OTAPALIMA
PROPAN-1,2-DIOL – VODA**

Završni rad

Split, 2020.

Ovaj rad, izrađen u Splitu, pod vodstvom doc. dr. sc. Perice Boškovića, predan je na ocjenu Odjelu za kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Splitu radi stjecanja zvanja prvostupnice biologije i kemije.

IZJAVA

kojom izjavljujem s punom materijalnom i moralnom odgovornošću da sam završni rad s naslovom „Termodinamika reakcije micelizacije natrijeva dodecil-sulfata u miješanim otapalima propan-1,2-diol – voda“ izradila samostalno pod vodstvom doc. dr. sc. Perice Boškovića. U radu sam primijenila metodologiju znanstvenoistraživačkog rada i koristila literaturu koja je navedena na kraju završnog rada. Tuđe spoznaje, stavove, zaključke, teorije i zakonitosti koje sam izravno ili parafrazirajući navela u završnom radu na uobičajen, standardan način citirala sam i povezala fusnotama s korištenim bibliografskim jedinicama. Rad je pisan u duhu hrvatskog jezika.

Paola Šurina

Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Splitu

Završni rad

Prirodoslovno-matematički fakultet

Odjel za kemiju

Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

TERMODINAMIKA REAKCIJE MICELIZACIJE NATRIJEVA DODECIL-SULFATA U MIJEŠANIM OTAPALIMA PROPAN-1,2-DIOL – VODA

Paola Šurina

Micelizacijsko ponašanje površinski aktivnih tvari od povećanog je interesa za istraživače zbog brojnih primjena u raznim poljima kao što su kozmetika, farmaceutski proizvodi, deterdženti, itd. Fenomen agregacije površinski aktivnih tvari proučavan je u raznim medijima kao što je voda, nepolarna i polarna otapala, elektroliti i smjese otapala. Istraživanja u raznim smjesama otapala su bitne se kako bi se dobio bolji uvid u mikroskopsko ponašanje i poboljšale performanse površinski aktivnih tvari s naglaskom na *c.m.c* i termodinamiku micelizacijske reakcije jer se na taj način mogu optimizirati svojstva otopina za razne komercijalne primjene. Prisutnost polarnog organskog otapala kao dodatka može značajno utjecati na termodinamička svojstva micelarnog koloida ionskog tenzida u vodi. Glikoli su alkoholi koji u svojoj strukturi imaju dvije hidrofilne -OH skupine i hidrofobnu skupinu ugljikova lanca, te su obje skupine sposobne za interakciju s ionskim površinski aktivnim tvarima u otopini kada su prisutni u smjesi s vodom.

U ovom radu konduktometrijski je ispitivan utjecaj smjese propan-1,2-diol/voda na micelizacijsku reakciju SDS-a s fokusom na utjecaj duljine alkilnog lanca, temperature i koncentracije glikola. Zatim je iz temperaturne ovisnosti izmjerenih parametara izračunata termodinamika ovog procesa koja uključuje i entalpijski i entropijski doprinos prema standardnoj Gibbsovoj energiji micelizacije

Ključne riječi: propan-1,2-diol, natrijev dodecil sulfat, kritična koncentracija micelizacije, konduktometrija, termodinamika micelizacije

Rad je pohranjen u knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu

Rad sadrži: 20 stranice, 8 grafičkih prikaza, 2 tablice i 23 literaturna navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku.

Mentor: Dr. sc. Perica Bošković, docent

Ocjenjivači: Dr. sc. Perica Bošković, docent

Linda Bazina, asistent

Martina Gudelj, asistent

Rad prihvaćen: 17.9.2020.

Basic documentation card

University of Split

B. Sc. Thesis

Faculty of Science

Department of Chemistry

33 Ruđer Bošković street, 21000 Split, Croatia

**THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SODIUM DODECYLSULFATE IN
PROPANE-1,2-DIOL – WATER MIXTURES**

Paola Šurina

Surfactant's micellization behavior is very interesting to researchers due to numerous applications in various fields such as cosmetics, pharmaceuticals, detergents, etc. The phenomenon of surfactant aggregation has been studied in various solutions such as water, non-polar and polar solvents, electrolytes and solvent mixtures. Research in various solvent mixtures is essential in order to obtain a better insight into the microscopic behavior and improve the performance of surfactants with emphasis on *c.m.c* and thermodynamics of the micellization reaction and to optimize the properties of solutions in various commercial applications. The presence of a polar organic solvent as an additive can significantly affect the thermodynamic properties of the micellar colloid of the ionic surfactant in water. Glycols are alcohols with two hydrophilic -OH groups and a hydrophobic carbon chain group, and both groups are capable to interact with ionic surfactants in solution when present in a mixture with water.

In this thesis, the influence of the propylene-glycol/water mixture on the micellization reaction of SDS was conductometrically investigated with a focus on the influence of the alkyl chain length, temperature and glycol concentration. Then, from the temperature dependence of the measured parameters, the thermodynamics of this process was calculated, which includes both enthalpy and entropy contribution according to the standard Gibbs free energy of micellization.

Keywords: 1,2- propanediol, sodium dodecyl sulphate, critical micelle concentration, conductometry, thermodynamics of micellization

Thesis deposited in the library of Faculty of Science, University of Split

Thesis consists of: 20 pages, 8 figures, 2 tables and 23 references, original in: Croatian

Mentor: Perica Bošković, Ph.D., assistant professor

Reviewers: Perica Bošković, Ph.D., assistant professor

Linda Bazina

Martina Gudelj

Thesis accepted: 17.9.2020.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. MICELARNI KOLOIDI	2
2.1. Surfaktanti	2
2.2. Micele	5
2.3. Kritična koncentracija micelizacije	5
2.3.1. Faktori koji utječu na kritičnu koncentraciju micelizacije i veličinu micela	6
2.3.2. Metode određivanja kritične koncentracije micelizacije	7
3. TERMODINAMIKA MICELIZACIJE	9
3.1. Primjena modela separacije faza	11
3.2. Primjena modela djelovanja mase	12
4. EKSPERIMENTALNI DIO	14
4.1. Materijali	14
4.2. Metoda	14
4.3. Rezultati	14
4.3.1. Određivanje kritične koncentracije micelizacije	14
4.3.2. Određivanje termodinamičkih veličina	16
4.4. Rasprava i zaključak	16
5. LITERATURA	18

1. UVOD

Micelarni koloidi nastaju spontanom otapanjem organskih tvari čije molekule imaju specifičnu strukturu, uslijed koje pokazuju veliku tendenciju prema asociiranju u veće agregate koje nazivamo micide. Kada su prisutne u veoma malim koncentracijama molekule formiraju prave otopine tako da u otapalu egzistiraju kao „monomeri“, te pri povećanju koncentracije teže da se grupiraju u veće agregate. Ova karakteristična koncentracija površinski aktivne tvari pri kojoj se micide smatraju formiranim, naziva se kritična koncentracija micelizacije (*c.m.c.*).

U području koncentracija pri kojoj dolazi do formiranja micela, dolazi i do naglih promjena različitih osobina otopina površinski aktivnih tvari, kao što su električna provodnost, površinska napetost, osmotski tlak itd.

Što se tiče strukture samih micela, smatra se da u vrlo razrijeđenim otopinama, kod koncentracija koje nisu puno veće od *c.m.c.* formiraju micide sfernog oblika (promjera oko 10 nm) u kojima najčešće agregiraju 20-100 molekula površinski aktivne tvari [12].

Utjecaj temperature na *c.m.c.* je kod ionskih površinski aktivnih tvari takav da dolazi do njegovog povećanja, a samim tim i do smanjenja veličine micela, uslijed pojačanog električnog efekta i toplinskog kretanja molekula [6].

2. MICELARNI KOLOIDI

Micelarni koloid su karakteristične strukture te spadaju u amfifilne molekule i upravo se radi tog svojstva mogu nagomilavati na granicama faza ili stvarati veće agregate zvane micide, uz smanjenje slobodne energije. Radi svoje površinske aktivnosti nazivaju se i površinski aktivne tvari, tu u najvećoj mjeri surfaktanti.

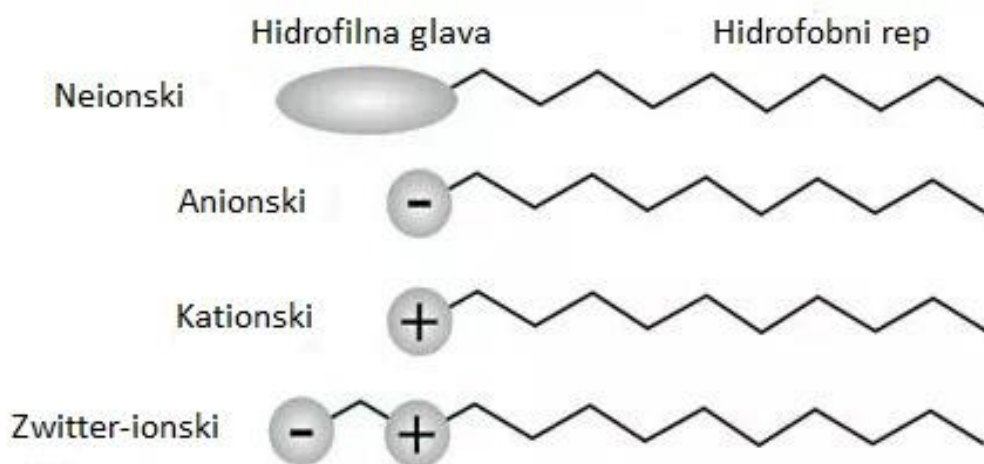
Struktura im se sastoji od dva karakteristična dijela, hidrofilnog i hidrofobnog. Hidrofobni dio predstavlja hidrofoban rep koji je najčešće sastavljen od dugog ugljikovodičnog lanca. Ono što određuje vrstu surfaktanta je njihov hidrofilni dio odnosno polarna glava. Kao što i sama riječ govori hidrofobni dio reagira sa nepolarnim dijelom otopine, dok hidrofilni reagira sa vodom odnosno služi pri otapanju.

2.1. Surfaktanti

Reпови surfaktanata uglavnom su slične građe te se prema tome mogu razlikovati po strukturnoj građi hidrofilne glave. Poznato je nekoliko vrsta surfaktanata: neionski, anionski, kationski te zwitter-ionski (slika 1).

Neionski surfaktanti su oni kod kojih je polarna glava nenabijena, stoga njihovu topljivost i površinsku aktivnost reguliraju polarnost i veličina glave. U neionske surfaktante spadaju veliki broj dugolančanih alkohola kao i esteri i eteri polioksoetilen te esteri glicerola i sorbitola. Primjer za takvu vrstu surfaktanta je Triton X-100 (polioksietilen(9)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil-eter).

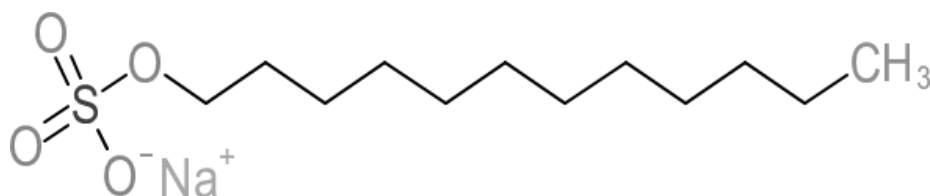
Pozitivan naboj na hidrofilnom djelu sadrže kationski surfaktanti. Obično sadrže dušikov atom ili amidnu skupinu s anionom koji pripada halogenim elementima. Tipičan kationski surfaktant je CTAB (cetiltrimetilamonijev bromid).



Slika 1. Vrste micelarnih koloida

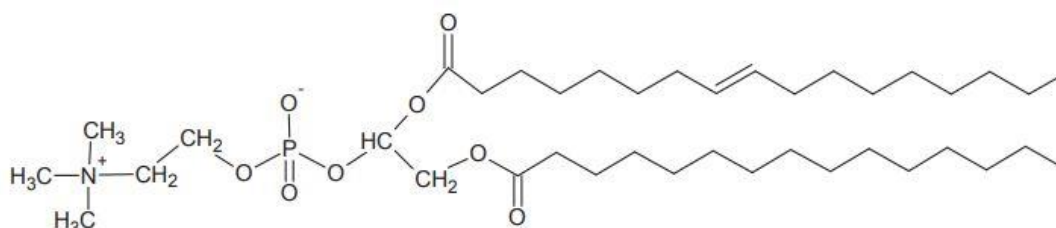
Preuzeto i prilagođeno sa: <https://eorgenius.wixsite.com/website1/surfactant>

Kod anionskih surfaktanata hidrofilna glava negativno je nabijena. U ovu skupinu spadaju soli karboksilne kiseline, sulfati i sulfonati, a najpoznatiji i sa najširoom primjenom je natrijev dodecil-sulfat (SDS) čija je struktura prikazana na slici 1.



Slika 2. Struktura natrijeva dodecil-sulfata

Zwitter-ionski surfaktanti sadrže i pozitivan i negativan naboj na hidrofilnoj glavi te prema tome mijenjaju svoj naboj s obzirom na promjenu pH vrijednosti. Primjeri zwitterionskih



Slika 3. Struktura lecitina, zwitter-ionskog surfaktanta [4]

surfaktanata su lecitin (dipalmitoilfosfatidilkolina), derivati aminokiselina, derivati imidazola, betaini, sulfobetaini, itd.

Anionske i neionske površinski aktivne tvari daleko su najčešće korištene vrste površinski aktivnih tvari u industriji. Anionska površinski aktivna sredstva upotrebljavaju se u proizvodima za čišćenje poput deterdženata za rublje i šampona, te su, kao i kationski površinski aktivne tvari, važni u farmaceutskoj industriji jer imaju baktericidno djelovanje. S druge strane, neionski surfaktanti često se koriste kao sredstva za vlaženje te u prehrambenoj industriji.

Glavna uloga surfaktanata je smanjiti površinsku napetost kao i međufaznu napetost, te stabilizirati površinu.

Kohezijske sile u otopinama su vrlo jake, a samim time je i površinska napetost velika. Kako se površinski aktivne tvari apsorbiraju, te interakcije se smanjuju. Razlog tome je što molekule surfaktanta na površini tekućine zamjenjuju molekule vode što uzrokuje stvaranje novih veza između surfaktanta i molekula vode koje su puno slabije.

Dodatkom surfaktanata u otopinu, zbog amfifilne prirode, oni se apsorbiraju na granici zrak-voda. Nastaje voda-zrak sučelje na površini otopine u kojem su hidrofilne glave u vodi, a hidrofobni repovi u zraku. U tom trenutku, budući da se povećava koncentracija surfaktanta kao i njegova količina, opada površinska napetost na površini otopine odnosno na granici faza voda-zrak.

Kada se u otopini nalazi surfaktant u suvišku isti se ne taloži već se višak organizira u strukture u kojima su hidrofilne glave blisko združene te izložene prema vodi. Istovremeno, hidrofobni repovi međusobno se približavaju tako da su okrenuti jedan prema drugome te su na taj način okrenuti od vode. Taj proces opisuje nastajanja micela, a točka u kojoj se micelle formiraju naziva se kritičnom koncentracijom micelizacije (*c.m.c.*). Razlog zbog kojih pojedinačne molekule površinski aktivnih tvari stvaraju micelle je stvaranje energetski povoljnijeg stanja.

2.2. Micele

Micele su posebne strukture koje nastaju kada surfaktant dosegne kritičnu koncentraciju micelizacije. Također za micele možemo reći da su to koloidne čestice čija se veličina izražava u nanometrima, prosječna veličina varira od 10 nm do 100 nm. Organizirane su tako da su hidrofilne glave okrenute prema van, a hidrofobni repovi u unutrašnjost micela. Najveći dio micela čine ugljikovodični hidrofobni repovi koji su sastavljeni od ugljikovodičnih lanaca.

One mogu biti organizirane sferično, cilindrično ili u više slojeva. Za razliku od vodenog medija, ako se micela nalazi u nekom organskom otapalu njezini hidrofobni repovi okrenuti su prema otopini, a hidrofilne glave u unutrašnjost. Takve micele nazivamo inverzne micele ..



Slika 4. Podjela micela

Preuzeto i prilagođeno sa: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322004000400003

2.3. Kritična koncentracija micelizacije

Koncentracija pri kojoj površinski aktivne tvari prelaze granicu topljivosti i stvaraju micele naziva se **kritična koncentracija micelizacije**, *c.m.c.* Drugim riječima kritična koncentracija micelizacije predstavlja koncentraciju pri kojoj pojedinačne molekule surfaktanata formiraju strukture nazvane micele.

Također, kako molekule surfaktanata pri manjim koncentracijama zauzimaju površinu tekućine, odnosno otopine, možemo reći da se kritična koncentracija micelizacije postiže u trenutku kada je površina tekućine/otopine zasićena sa surfaktantom.

Prilikom formiranja micela dolazi do smanjenja slobodne energije jer se smanjuje broj hidrofobnih repova surfaktanta koji su u kontaktu s vodom te se oni poredaju na način da su međusobno okrenuti jedan prema drugome. Tada dolazi do ponovnog uspostavljanja vodikovih veza na površini. Kada koncentracija surfaktanta prijeđe kritičnu koncentraciju micelizacije slobodna energija se gotovo i ne mijenja jer ima sve manje i manje slobodnih hidrofobnih repova surfaktanta, prema tome možemo reći da tada samo dolazi do povećanja broja micela.

2.3.1. Faktori koji utječu na kritičnu koncentraciju micelizacije i veličinu micela

Općenito, povećanje ugljikovodičnog lanca kod ionski surfaktanata ima za posljedicu smanjenje kritične koncentracije micelizacije ako se radi o istoj hidrofilnoj glavi i istoj razgranatosti ugljikovodičnog lanca .

Neionski surfaktanti imaju nižu vrijednost kritične koncentracije micelizacije od ionskih sa istom duljinom hidrofobnog repa budući da imaju veću sklonost stvaranja micela. Uz to neionski imaju i veći agregacijski broj od ionskih surfaktanata.

Utjecaj povišenja temperature na *c.m.c.* kod ionskih površinski aktivnih tvari je takav da dolazi do njegovog povećanja, a samim tim i do smanjenja veličine micela, uslijed pojačanog električnog efekta i toplinskog kretanja molekula. Kod **neionskih** surfaktanata kritična koncentracija micelizacije smanjuje se kako se smanjuje i temperatura. To se događa jer dolazi do pucanja vodikovih veza između otopine i hidrofilne glave surfaktanta.

Dodatak elektrolita otopinama koje sadrže ionske surfaktante uzrokuje smanjenje kritične koncentracije micelizacije i povećanje veličine micela. Dodatak elektrolita uzrokuje povećanje agregacijskog broja zbog elektrostatskih privlačenja [13].

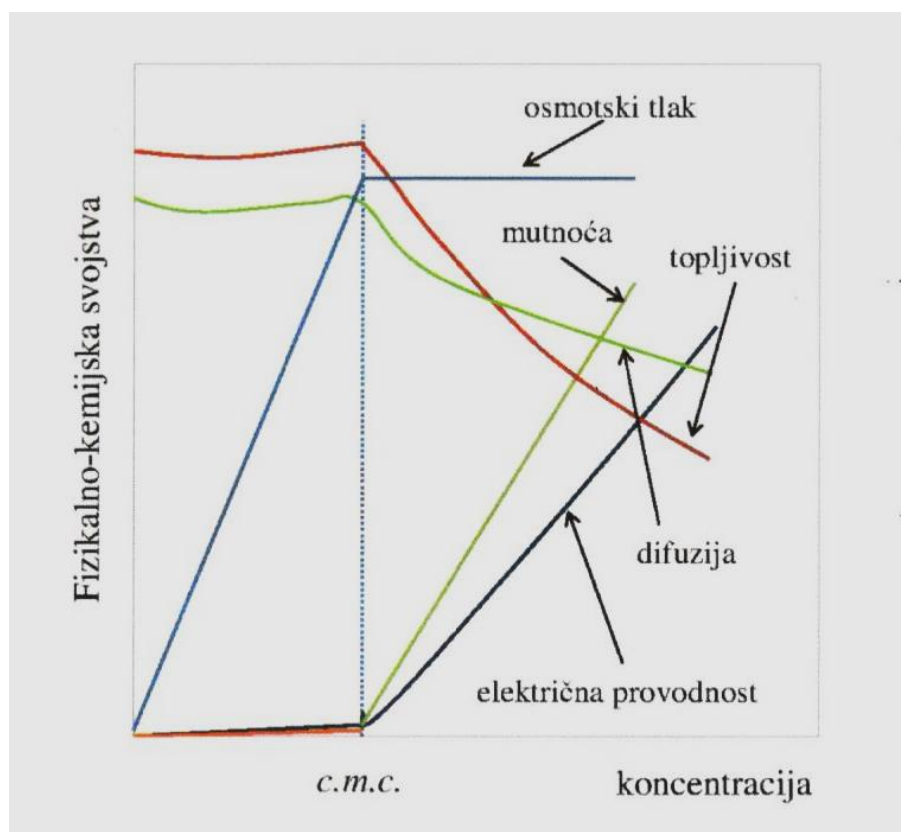
2.3.2. Metode određivanja kritične koncentracije micelizacije

Direktne metode predstavljaju metode kod kojih se prate promjene svojstva otopine dodatkom spoja koji tvori micelu, te svojstva otopine sa sve većom koncentracijom tog spoja u promatranj otopini. Primjeri direktnih metoda su mjerenje površinske napetosti, provodljivosti, osmotskog tlaka, indeksa loma te viskoznosti otopine.

Prilikom mjerenja provodljivosti, koja prikazuju specifične grafove izmjerene električne provodnosti u odnosu na koncentraciju surfaktanata, dolazi do promjene nagiba pravca (prikazano na slici 9.) iz čega je vidljivo da prestaje ovisnost mjerenog svojstva otopine (u ovom slučaju električne provodnosti) o koncentraciji surfaktanta. Taj podatak daje nam vrijednost kritične koncentracije micelizacije.

Indirektne metode su metode u kojima se, u otopini koja sadrži tvar koja stvara micelu, uočava promjena svojstva neke druge tvari koja se nalazi u toj otopini. Takve indirektne metode određivanja kritične koncentracije micelizacije su voltametrijske i spektrometrijske metode.

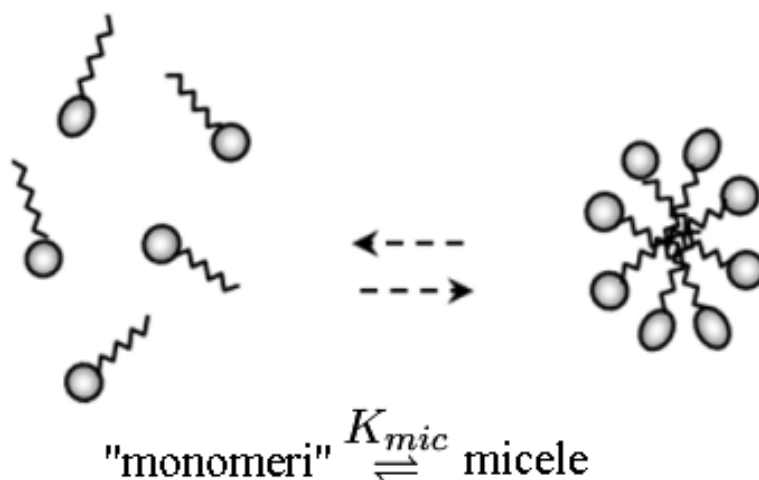
Određivanje kritične koncentracije micelizacije voltametrijom temelji se na stvaranju micela u otopini elektroaktivne vrste pri čemu dolazi do promjene koeficijenta difuzije, a samim time i do promjene granične struje ili promjene potencijala. Stoga je takvo određivanje neizravno i zahtijeva prisutnost sonde.



Slika 5. Grafički prikazane različite metode određivanja CMC u ovisnosti o koncentraciji površinski aktivne tvari [12]

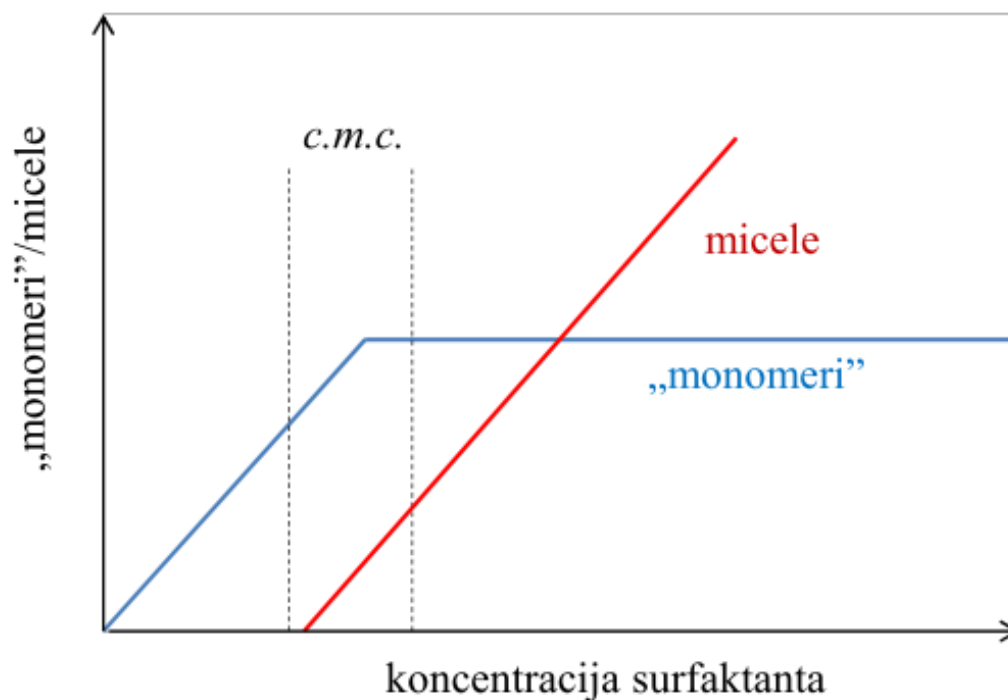
3. TERMODINAMIKA MICELIZACIJE

„Monomeri“ se u miceli ne zadržavaju trajno. Formirana micela se nakon nekog vremena raspada. Postoji stalna izmjena „monomera“ s masom otapala pri čemu nastaje ravnotežno stanje između micela i „monomera“. Ova pojava je veoma važna u mnogim primjenama ovih sustava jer se stabilnost micelle može dovesti u direktnu vezu s udjelom topljivosti hidrofobnih molekula.



Slika 6. Ravnotežno stanje između molekula surfaktanata i formiranih micela

Ispod kritične koncentracije micelizacije (*c.m.c.*) koncentracija „monomera“ raste linearno sa koncentracijom surfaktanta (slika 9). Postizanjem vrijednosti kritične koncentracije micelizacije dolazi do formiranja micela, te iznad vrijednosti *c.m.c.* dolazi do pomaka ravnoteže na desno. Povećanjem vrijednosti koncentracije surfaktanta iznad *c.m.c.* koncentracija „monomera“ postaje konstantna dok se ravnotežna koncentracija micela povećava.



Slika 7. Odnos koncentracija „monomera“ i micela u otopini

„Monomeri“ se agregiraju iznad kritične koncentracije micelizacije jer je takvo stanje energijski povoljnije. Iako uspostavljanje nove ravnoteže u sustavu (između hidrofobnog područja surfaktanta i voda) zahtjeva energiju, ušteda u energiji nastaje minimiziranjem interakcije između hidrofobnog repa i molekula vode nakon što dovoljno molekula zajedno agregira (iznad *c.m.c.*). Termodinamika ovog procesa uključuje i entalpijski i entropijski doprinos prema standardnoj Gibbsovoj energiji micelizacije.

Dva su modela koja najbolje opisuju termodinamiku procesa micelizacije, a to su model separacije faza i model djelovanja mase. Kod modela separacije faza smatra se da micelle tvore zasebnu fazu iznad kritične koncentracije micelizacije, dok se kod modela djelovanja mase micelle i slobodni monomeri površinski aktivnih tvari smatraju vrstama ravnoteže disociranog i nedisociranog stanja.

3.1. Primjena modela separacije faza

Standardna Gibbsova slobodna energija pri formiranju micela po molu surfaktanta, $\Delta G_{mic.}$, računa se prema jednadžbi:

$$\Delta G_{mic.} = RT \ln n_{n1} + (1 - \alpha) RT \ln n_{n2} \quad (1)$$

Jednadžba (1) može se napisati i kao:

$$\Delta G_{mic.} = (2 - \alpha) RT \ln \chi_{cmc} \quad (2)$$

Gdje je α stupanj disocijacije

R opća plinska konstanta i iznosi 8,314 J/Kmol,

T temperatura u kelvinima,

te χ molni udio.

Entalpija se, budući da formiranje micela ovisi o temperaturi, računa prema Gibbs-Helmholtz-ovoj jednadžbi koja glasi:

$$\Delta H_{mic.} = \left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_{mic.}}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right) = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_{mic.}}{T} \right)}{\partial T} \right) \quad (5)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (1) u jednadžbu (5) dobivamo:

$$\Delta H_{mic.} = -(2 - \alpha) RT^2 \frac{\partial \ln \chi_{c.m.c.}}{\partial T} \quad (6)$$

Nakon izračunatih vrijednosti Gibbsove slobodne energije i entalpije može se lako izračunati vrijednost entropije prema izrazu:

$$\Delta G_{mic.} = \Delta H_{mic.} - T \Delta S_{mic.} \quad (7)$$

Iz tog izraza jednostavno izrazimo ΔS

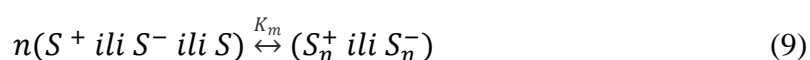
$$\Delta S_{mic.} = \frac{\Delta H_{mic.} - \Delta G_{mic.}}{T} \quad (8)$$

Model separacije faza previđa aktivnost iznad kritične koncentracije micelizacije koja se, u mnogobrojnim istraživanjima, pokazala konstantnom [15].

3.2. Primjena modela djelovanja mase

U modelu djelovanja mase smatra se da su nedisocirani i disocirani oblici površinski aktivnih tvari u ravnoteži te se prema tome micelizacija smatra reverzibilnom reakcijom. U početku se primjenjivao samo kod ionskih surfaktanata, ali kasnije je svoju primjenu našao i kod neionskih.

Iznad kritične koncentracije micelizacije monomeri površinski aktivne tvari i micle su nezavisni prema kemijskoj jednadžbi:



Gdje su S^+ , S^- , S monomeri, a S_n^+ i S_n^- micle. n predstavlja agregacijski broj, dok je K_m konstanta micelizacije koja opisuje omjer koncentracije nastalih micela i monomera prema jednadžbi:

$$K_m = \frac{[S_n]}{[S]} \quad (10)$$

Pri kritičnoj koncentraciji Gibbsova slobodna energija opisana je kao:

$$\Delta G_{mic.} = -RT \ln K_{cmc} \quad (11)$$

Agregacijski broj je pri CMC fiksna veličina jer je pri toj točki broj monomera zanemarivo mali stoga slijedi:

$$\Delta G_{mic.} = -RT \ln(c_{c.m.c.}) \quad (12)$$

Kao i kod separacijskog modela entalpija se računa prema Gibbs-Helmholts-ovoj jednadžbi.

Također važan čimbenik u termodinamici micelizacije je takozvani hidrofobna Gibbsova energija, odnosno Gibbsova energija prijenosa (eng. Gibbs transfer energy, $\Delta G_{\text{transfer}}$). Ona se definira kao Gibbsova energija za proces prijenosa ugljikovodičnih (hidrofobnih) komponenti iz organskog otapala u vodu.

$$\Delta G_{\text{transfer}} = \Delta G_{\text{mic.}(miješano\ otapalo)} - \Delta G_{\text{mic.}(voda)}$$

Predstavlja razliku Gibbsove slobodne energije između ukupnog sastava otapala i energije čiste vode [19].

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Materijali

Kemikalije korištene u istraživanju su propan-1,2-diol (Sigma – Aldrich), natrijev dodecil sulfat (Sigma – Aldrich) ultračista voda pročišćena uređajem za pročišćavanje vode Elga Purelab flex.

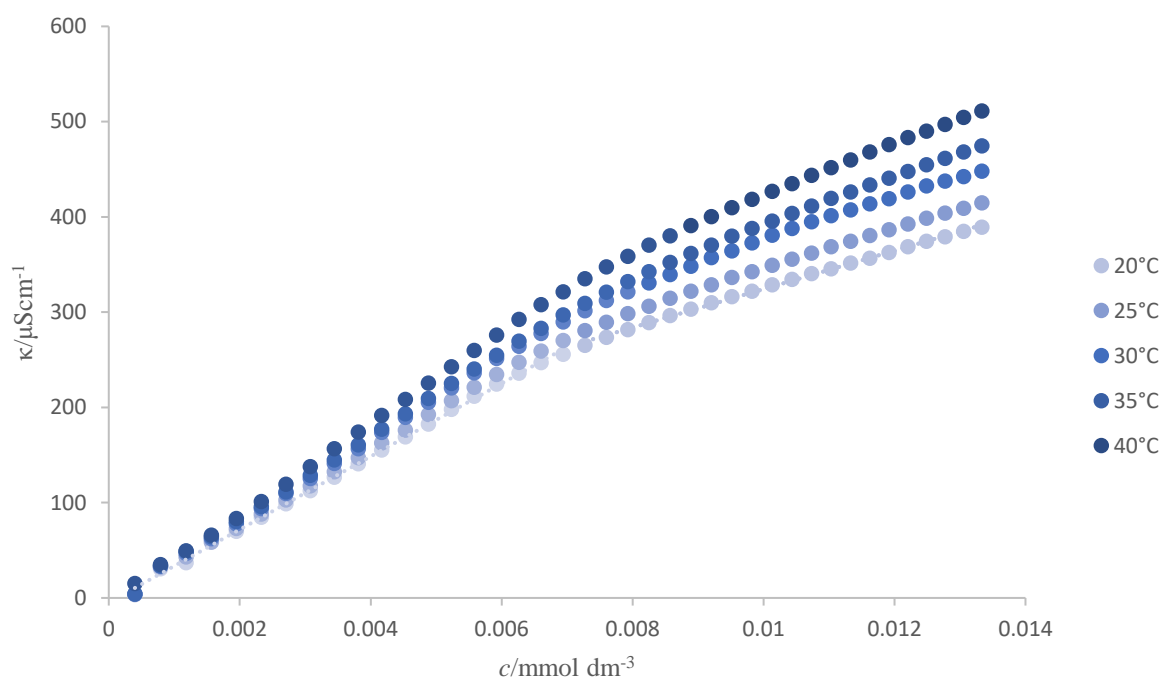
4.2. Metoda

Mjerene su vrijednosti električne provodnosti pri različitim koncentracijama surfaktanta u smjesi 10 mas. % propilen propan-1,2-diol - voda. Čelija za mjerenje uronjena je u vodenu kupelj Brosan Ultratherm BWT-U. Održavana je konstantna temperatura s odstupanjima od $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Za mjerenje električne provodnosti korišten je konduktometar Mettler Toledo FiveEasy.

4.3. Rezultati

4.3.1. Određivanje kritične koncentracije micelizacije

Mjerenjem električne provodljivosti (κ) SDS-a u miješanoj otopini propan-1,2-diol - voda, dobivena je grafička ovisnost električne provodnosti o koncentraciji (slika 7). Promjena κ u ovisnosti o koncentraciji surfaktanta u smjesi (slika 7) rezultira krivuljom s dva diskontinuiteta gdje sjecište pravaca odgovara vrijednosti *c.m.c.* Za otopine elektrolita, a ionski surfaktanti jesu elektroliti, kod niskih koncentracija električna provodnost linearno ovisi o koncentraciji, *c*. Pri koncentracijama $c < c.m.c.$, otopljeni konvencionalni ionski surfaktant se ponaša kao elektrolit tipa 1:1, dok u koncentracijskom području $c \geq c.m.c.$ nastaju micelle. Također, iz omjera nagiba pravaca iznad i ispod *c.m.c.* određen je stupanj disocijacije protuiona s micelle α .



Slika 8. Grafički prikaz ovisnosti električne provodnosti o koncentraciji SDS-a u smjesi *propan-1,2-diol-voda* pri različitim temperaturama

Tablica 1 Vrijednosti *c.m.c* za ispitivani sustav i u vodi pri temperaturama 293-313 K

Temperatura (K)	<i>c</i> _{<i>c.m.c</i>} (voda)* (mmol dm ⁻³)	<i>c</i> _{<i>c.m.c</i>} (mmol dm ⁻³)
293	8,48*	7,01
298	8,38*	7,15
303	8,31*	7,74
308	8,39*	7,98
313	8,46*	8,12

*eksperimentalni podaci preuzeti iz literature [19]

4.3.2. Određivanje termodinamičkih veličina

Određene su vrijednosti slobodne Gibbsove energije micelizacije ($\Delta G_{mic.}$), promjene entalpije micelizacije ($\Delta H_{mic.}$) i promjene entropije micelizacije ($\Delta S_{mic.}$) za SDS u smjesi propan-1,2-diol-voda prema izrazima (5-8). Vrijednosti termodinamičkih veličina prikazane su u tablici 3.

Tablica 2 Termodinamičke vrijednosti micelizacije SDS-a u otopini propilen-glikol+voda

Temperatura (K)	$\Delta G_{mic.}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{mic.(aq)*}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{mic.}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{mic.}$ (J/molK)	$\Delta G_{transfer}$ (kJ/mol)
293	-31,94	-35,28*	-8,79	79,00	3,34
298	-32,06	-35,92*	-8,84	77,92	3,86
303	-32,28	-36,48*	-8,98	76,90	4,20
308	-31,59	-37,05*	-8,82	73,92	5,46
313	-32,19	-37,59*	-9,01	74,06	5,40

*eksperimentalni podaci preuzeti iz literature [19]

4.4. Rasprava i zaključak

Rezultati ovog istraživanja pokazuju da se dodatkom SDS-a u otopinu propan-1,2-diola i voda povećava provodljivost otopine, te putem ovisnosti električne provodljivosti i koncentracije surfaktanata dobivene su vrijednosti kritičnih koncentracija micelizacije pri različitim temperaturama koje su kasnije poslužile za izračun termodinamičkih parametara micelizacije.

Dobiveni rezultati pokazuju da se promjena Gibbsove slobodnje energije micelizacije ($\Delta G_{mic.}$) u ispitivanom sustavu razlikuju od vrijednosti Gibbsove slobodne energije micelizacije ($\Delta G_{mic.}$) SDS-a u čistoj vodi (tablici 2). Taj fenomen se može objasniti kroz dva faktora:

- propan-1,2-diol sadrži -OH skupine koje s vodom stvaraju jake vodikove veze te smanjuju kohezijsku energiju same vode, a ujedno smanjuje se i dielektrična konstanta vode. Zbog toga dolazi do odbijanja ionskih skupina glava te je smanjena hidrofobna interakcija između repova surfaktanta, a to utječe na proces micelizacije samog surfaktanta.

- Drugi razlog odstupanja od vode je taj što propan-1,2-diol sadrži hidrofobne skupine koje mogu stupati u interakcije sa hidrofobnim repom surfaktanta, a samim time i ući u središte micelarne strukture tzv. jezgru micela. Tada dolazi do smanjenja odbijanja ionskih glava surfaktanta pri čemu je micelizacija favorizirana.

Negativne vrijednosti ΔG_{mic} dobivene pri svim ispitivanim temperaturama ukazuju na to da je proces micelizacije energetski povoljan, odnosno da reakcija teče spontano. Također, budući da su vrijednosti ΔH_{mic} negativne zaključujemo da se radi o egzotermnim reakcijama.

Dobivene vrijednosti entropije ΔS_{mic} su pozitivne, ali se njihova vrijednost smanjuje povećanjem temperature, tu možemo pridodati tvrdnju da povećanjem temperature glave surfaktanta postaju sve više hidratizirane od hidrofobnih repova surfaktanta što dovodi do promjene cijelog sustava, a samim time i do promjene odnosno smanjenja entropije.

Vrijednosti $\Delta G_{\text{transfer}}$ su pozitivne i povećavaju se porastom temperature, one nam pokazuju odstupanja slobodne Gibbsove energije u ispitivanoj otopini i vodi. Možemo zaključiti da se povećanjem temperature ta razlika povećava što ukazuje da dodatkom propan-1,2-diola u vodu, te istovremenim povećanjem temperature pozitivno utječe na spontanost micelizacije.

5. LITERATURA

- [1] Jones A.Z., ThoughtCo., „Surface Tension - Definition and Experiments”
<https://www.thoughtco.com/surface-tension-definition-and-experiments-2699204/> (datum pristupa 18.8.2020)
- [2] Rachna C., „Difference Between True Solution, Colloidal Solution, and Suspension”
<https://biodifferences.com/difference-between-true-solution-colloidal-solution-and-suspension.html> / (datum pristupa 18.8.2020)
- [3] CSC Scientific Company. CSC Scientific Blog. „What are the Primary Conditions Affecting Surface Tension?” <https://www.cscscientific.com/csc-scientific-blog/what-are-the-primary-conditions-affecting-surface-tension/> (datum pristupa 18.8.2020)
- [4] T. Jurkin i M. Gotić, Uvod u mikroemulzije, *Kem. Ind.* 62 (11-12) 389–399 (2013)
- [5] Pharmpress. „Surfactants”
https://www.pharmpress.com/files/docs/FTphyspharm_sample.pdf (datum pristupa 18.8.2020)
- [6] Mohajeri E., Noudeh G. D., „Effect of Temperature on the Critical Micelle Concentration and Micellization Thermodynamic of Nonionic Surfactants: Polyoxyethylene Sorbitan Fatty Acid Esters”, Faculty of Pharmacy Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran, Pharmaceutics Research Center, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran 2011
- [7] Davidovits P., „Physics in Biology and Medicine”, 5. izdanje, Academic Press, (2018)
- [8] Hirsch M. Prospector. „Surface Active Agents(Surfactants)”
<https://knowledge.ulprospector.com/3106/pc-surface-active-agents-surfactants/> / (datum pristupa 19.8.2020)
- [9] Carel Van Oss, „The Properties of Water and their Role in Colloidal and Biological Systems”, 16. izdanje, Academic Press, (2008)
- [10] Dataphysics. „Surfactants & critical micelle concentration (CMC)”
<https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge/understanding-interfaces/surfactants-cmc/> / (datum pristupa 20.8.2020)

- [11] NanoScience. „Surface and Interfacial Tension”
<https://www.nanoscience.com/techniques/tensiometry/surface-interfacial-tension/> / (datum pristupa 20.8.2020)
- [12] Kenneth Schmitz, „Physical chemistry”, 1. izdanje, (2018)
- [13] Daful A. G., „Microscopic modeling of the self assembly of surfactants: shape transitions and critical micelle concentrations”, Department of Chemical Engineering Universitat Rovira i Virgili, Tarragona (2011)
- [14] Nesmerak K., Nemcova I., „Determination of Critical Micelle Concentration by Electrochemical Means”, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prag, (2006)
- [15] Quing Chang, „Colloid and Interface Chemistry for Water Quality Control, 1. izdanje., Academic Press, (2016)
- [16] Elworthy P. H. et al., „The surface tension of sodium dodecylsulfate solutions and the phase separation model of micelle formation”, Journal of Colloid and Interface Science, (1966), 21. izdanje., 331-347
- [17] Sakamoto K. et al. „Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications”, 1. izdanje, Elsevier Science, (2017)
- [18] P. Atkins et al., „Physical Chemistry”, Seventh Edition, Oxford University Press Inc., New York, (2002)
- [19] Ogunlusi G. O. et al. „Micellisation and thermodynamic properties of sodium dodecyl sulphate in water-1,2-alkanediol co-solvents: chain length effect”, Department of Chemistry, Obafemi Awolowo University, Nigerija, (2014)
- [20] Pharmaapproach. „Surface Active Agents (Surfactants): „Types and Applications”
<https://www.pharmaapproach.com/surface-active-agents-surfactants-types-and-applications/> / (datum pristupa 1.9.2020)
- [21] O Owoyomi, J Ige, Oo Soriyan, „Chemical Sciences Journal, Thermodynamics of Micellization of n-Alkyltriphenylphosphonium Bromides: A Conductometric Study”, Obafemi Awolowo University, Nigeria (2011)

- [22] Niraula T. et al. „Sodium dodecyl sulphate: A very useful surfactant for Scientific Investigations, Journal of Knowledge-based Innovation in China, (2014)
- [23] Myers D., "Surfaces Interfaces and Colloids, Principles and Applications", Wiley-VCH, New York, 2. izdanje, (1999)