

Termodinamika micelizacije heksadeciltrimetilamonijum-bromida u binarnoj smeši propilenglikol–voda

Nataša Pejić*, Aleksandra Janošević, Jelica Rogić, Nikola Paunović

Univerzitet u Beogradu – Farmaceutski fakultet, Katedra za fizičku hemiju i
instrumentalne metode, Vojvode Stepe 450, 11221 Beograd, Srbija

Kratak sadržaj

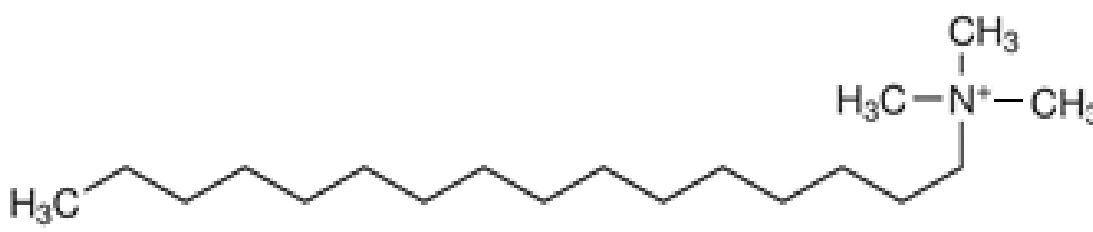
U radu je ispitan uticaj korastvarača (propilenglikola, PG) na micelizaciju katjenskog surfaktanta, heksadeciltrimetilamonijum-bromida (cetiltrimetilamonijum-bromida, CTAB) u vodenom rastvoru. Termodinamika micelizacije i agregaciono ponašanje CTAB u smeši PG–voda na različitim temperaturama (od 298,2 K do 310,2 K) ispitivani su konduktometrijski. Kritična micelarna koncentracija (KMK) i stepen jonizacije micelle (α) CTAB u smeši PG–voda (20% (v/v)), na različitim temperaturama (298,2 K, 306,2 K i 310,2 K) određeni su merenjem specifične provodljivosti. Primenom ravnotežnog modela za proces formiranja micela i iz temperaturne zavisnosti KMK, izračunati su termodinamički parametri (promena standardne molarne Gibsove slobodne energije, (ΔG_m^0), entalpije (ΔH_m^0) i entropije (ΔS_m^0)) micelizacije. Vrednost ΔG_m^0 je negativna na svakoj od ispitivanih temperatura; ove vrednosti se smanjuju po apsolutnoj vrednosti sa povećanjem temperature. Vrednosti ΔH_m^0 i ΔS_m^0 su negativne na svakoj od ispitivanih temperatura i drastično se povećavaju po apsolutnoj vrednosti sa povećanjem temperature u smeši PG–voda. Za proces micelizacije CTAB u smeši PG–voda (20% (v/v)), dobijen je tzv. entalpijsko-entropijski kompenzacioni efekat. Štaviše, na osnovu eksperimentalno dobijenih podataka može se zaključiti da je proces micelizacije u ispitivanom sistemu suštinski sličan micelizaciji CTAB u vodi, i da prisustvo PG ima neznatan uticaj na interakcije između CTAB i vode.

Ključne reči: cetiltrimetilamonijum-bromid, propilenglikol,
kritična micelarna koncentracija, termodinamika micelizacije,
entalpijsko-entropijska kompenzacija

*Adresa za korespondenciju: nata@pharmacy.bg.ac.rs

Uvod

Surfaktanti ili površinski aktivne materije (PAM)¹ su hemijska jedinjenja specifične hemijske strukture; monomeri PAM se sastoje iz dva dela: polarnog² („glava” molekula ili hidrofilni deo) i nepolarnog³ („rep” molekula ili hidrofobni (lipofilni) deo) dela, tako da jedan od ova dva dela molekula uvek ima afinitet prema molekulima određenog rastvarača (polarnog ili nepolarnog)⁴. Udeo i priroda polarnih i nepolarnih grupa u molekulu može da varira u vrlo širokom opsegu i da utiče na različite osobine rastvora surfaktanta⁵. Na osnovu prirode hidrofilne grupe, surfaktanti se svrstavaju u tri osnovne grupe: jonski (anjonski i katjonski), amfoterni i nejonski [1,2]. U ovom radu je ispitan katjonski surfaktant heksadeciltrimetilamonijum-bromid (u daljem tekstu, cetiltrimetilamonijum-bromid (CTAB)) (Slika 1.) koji disosuje u vodi dajući pozitivno naelektrisani jon surfaktanta i negativno naelektrisani kontrajon (bromid). Ovaj surfaktant se uglavnom koristi kao antiseptik, sredstvo za solubilizaciju lekovitih supstancija, kod elektroforeze proteina (za ekstrakciju DNA), u proizvodima za negu kose, itd.



Slika 1. Hemijska struktura cetiltrimetilamonijum-bromida
Figure 1. Chemical structure of cetyltrimethyl ammonium bromide

Zahvaljujući amfifilnim osobinama, monomeri PAM u različitim rastvaračima pokazuju manje ili više izraženu tendenciju da se spontano nagomilavaju na graničnim površinama faza, smanjujući površinski napon rastvora.

¹ Na angloameričkom govornom području za PAM se kaže da je "*surface active agent*" ili skraćeno "*surfactant*", na francuskom "*agent de surface*" i nemačkom "*waschaktive substanzen*". Internacionalni komitet za PAM je 1960. godine doneo odluku da se za PAM usvoji internacionalni naziv "tenzid".

² Polarna grupa molekula sadrži heteroatom (O, S, P ili N) određene funkcionalne grupe (alkoholne, tiol, etarske, estarske, sulfatne, sulfonatne, fosfatne, amino, amido, itd.).

³ Nepolarna grupa je dugački ugljovodonični lanac alkil ili alkilbenzenskog tipa.

⁴ Zbog toga se ova jedinjenja često nazivaju amfifili.

⁵ Mogu se koristiti kao detergentski, emulgatori, sredstva za kvašenje, za penjenje, itd.

Osim toga, molekuli PAM u vodenom rastvoru pri određenim uslovima pokazuju izrazitu težnju ka asociranju i obrazovanju agregata molekula koje se zovu micelle⁶.

Koncentracija monomera koja je neophodna za formiranje micelle naziva se kritična micelarna koncentracija (KMK). Da li će doći do formiranja micela, ili ne, i kolika je koncentracija monomera PAM potrebna za obrazovanje micela zavisi od delikatnog balansa sila koje pospešuju micelizaciju (hidrofobni efekat) i onih koje se suprotstavljaju micelizaciji (sterne i elektrostatičke interakcije).

U vodenoj sredini, molekuli PAM u micelama, orijentisani su tako da se polarni delovi nalaze u vodi, dok su nepolarni istisnuti u unutrašnjost micelle. Hidrofobni delovi molekula u unutrašnjosti micelle međusobno se povezuju hidrofobnim (disperznim) silama, odnosno „pakuju” na mala rastojanja sa ciljem minimiziranja kontakta sa molekulima vode; polarne grupe, usled elektrostatičkog odbijanja, kao i njihove solvatacije (hidratacije), nalaze se na određenom rastojanju koje zavisi od odnosa ova dva efekta.

Rastvarač ima ključnu ulogu u procesu micelizacije nekog surfaktanta [2]; ispitivanja površinskih i termodinamičkih osobina surfaktanata u prisustvu korastvarača (polarni organski rastvarač ili smeša rastvarača) pokazuju da se površinske i micelarne osobine surfaktanata modifikuju u prisustvu ovih korastvarača usled njihove specifične interakcije sa njihovim molekulima, kao i zbog promene prirode rastvarača [5,6]. Ispitivanja uticaja korastvarača na agregaciju i fizičko-hemijske osobine surfaktanata imaju veliki značaj, kako u fundamentalnim, tako i u primenjenim naučnim istraživanjima [7], s obzirom na značajne tehničke primene surfaktanata u nevodenim sredinama (npr. kao lubrikanata ili sredstava za čišćenje). Najčešće su ispitivani izrazito polarni organski rastvarači (formamid, etilenglikol i glicerol), jer su po osobinama najbližiji vodi (imaju veliku dielektričnu konstantu i kohezionu energiju, kao i izraženu tendenciju ka građenju vodoničnih veza). Najčešće primenjena metodologija ispitivanja procesa micelizacije različitih surfaktanata u smešama vode i organskih rastvarača [5–14], zasniva se na postepenoj zameni vode ispitivanim polarnim rastvaračem (korastvaračem), što omogućava jednostavnu karakterizaciju ispitivanog sistema (određivanje strukturnih osobina agregata formiranih u ovim sredinama kao i utvrđivanje osobina koje treba da ima rastvarač da bi se formirali agregati monomera PAM). Sa druge strane, s obzirom na to da micelarne osobine surfaktanta zavise od temperature, iz termodinamičkih ispitivanja procesa micelizacije, dobija se veliki broj

⁶ Micelle su relativno male, sferne strukture u kojima je najčešće agregirano 20–100 molekula PAM, a disperzija ovih agregata u vodenom rastvoru naziva se micelarni rastvor [3,4]. Do agregacije monomera PAM može doći i u nevodenoj sredini (različitim organskim rastvaračima). Micelle formirane u nevodenim sredinama nazivaju se obrnute, ili reverzne micelle [3,4].

informacija o jačini i prirodi rastvarač–surfaktant, kao i rastvarač–rastvarač interakcija. Takođe, na ovaj način ispituje se i tzv. solvofobni efekat [5,15] koji je suprotan od hidrofobnog efekta.

Micelarne osobine i termodinamički parametri micelizacije CTAB su ispitivane, kako u vodenoj sredini [12, 16–18], tako i u smešama vode i različitih organskih rastvarača, kao što su *N*-metilacetamid, *N*-metilpropionamid, dimetilsulfoksid, formamid, *N'*-formamid *N,N'*-dimetilformamid [5, 16], etanol [11] i etilenglikol [11].

Ispitivanje uticaja različitih glikola na agregacione i micelarne osobine surfaktanata je vrlo značajno, s obzirom na to da ovi organski rastvarači imaju vrlo široku primenu u različitim proizvodima (farmaceutskim, kozmetičkim i sredstvima za ličnu higijenu, hrani, itd.), pri čemu većina od njih sadrži i surfaktante. Efekat različitih glikola na termodinamiku i micelarne osobine tetradeciltrimetilamonijum-bromida ispitan je u radu [9]. Sa druge strane, do sada nije ispitan uticaj PG na proces micelizacija CTAB. U ovom radu ispitane su agregacione i micelarne osobine CTAB u binarnoj smeši PG i vode (20% (v/v)) na različitim temperaturama. Kritična micelarna koncentracija (KMK) i stepen jonizacije micle (α) određeni su konduktometrijski, merenjem specifične provodljivosti. Primenom ravnotežnog modela za proces micelizacije i iz zavisnosti KMK od temperature (298,2 K, 306,2 K i 310,2 K) određeni su termodinamički parametri (ΔG_m^0 , ΔH_m^0 i ΔS_m^0) micelizacije. Pored ovoga, određeni su KMK, α , ΔG_m^0 , ΔH_m^0 i ΔS_m^0 micelizacije CTAB u vodi zbog poređenja rezultata i tumačenja procesa micelizacije CTAB u ispitivanoj binarnoj smeši. Na osnovu literaturnih podataka [12,16,18,19-22], vrednosti KMK CTAB u vodi na $T = 298,2$ K dobijene različitim instrumentalnim metodama, nalaze se u granicama od $0,60 \text{ mmol L}^{-1}$ do $1,15 \text{ mmol L}^{-1}$. U ovom radu, dobijena vrednost KMK CTAB u vodi i na istoj temperaturi iznosi $0,89 \text{ mmol L}^{-1}$ i nalazi se u opsegu nađenih vrednosti KMK; razlike u pojedinačnim vrednostima KMK uslovljene su razlikama u eksperimentalnim uslovima merenja, s obzirom na to da ovi uslovi (temperatura, prisustvo jakog elektrolita, osobine supstance koja se koristi kod indirektnih metoda određivanja KMK, itd.) utiču na dobijene vrednosti KMK.

Eksperimentalni deo

Specifična provodljivost surfaktanta merena je digitalnim konduktometrom HI8820N (Hanna instruments, Portugal) sa tačnošću $\pm 0,5 \%$ na tri različite temperature (298,2 K, 306,2 K i 310,2 K) koje su kontrolisane pomoću termostata (Series U8, MLW, Freital, Germany) sa tačnošću $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Eksperimenti su izvođeni u staklenoj posudi sa dvostrukim zidom (Methrom EA 876-20) koja je zatvorena poklopcem sa otvorima kroz koje se, uvek na isto mesto, postavljaju termometar i konduktometrijska ćelija. Pre merenja specifične provodljivosti, rastvori CTAB određene koncentracije se termostatiraju (20 min) uz

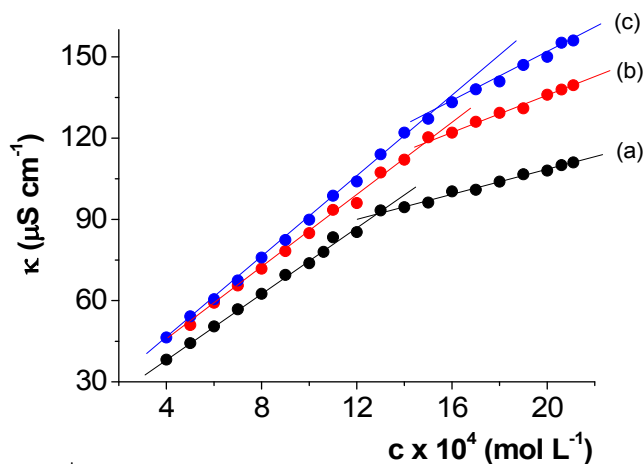
mešanje ($r = 300 \text{ obr. min}^{-1}$). Za svaki od ispitivanih rastvora HTAB merenja specifične provodljivosti su ponovljena po tri puta.

Reagensi: Cetiltrimetilamonijum-bromid (Merk, Germany) i 1, 2 - propilenglikol (Carlo Erba, Italy), p.a. čistoće. Za pravljenje rastvora CTAB u 20% (v/v) PG korišćena je dejonizovana voda specifične otpornosti, $\rho = 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ (Milli-Q, Millipore, Bedford, MA, USA).

Rastvori CTAB su pravljeni na sledeći način: izmerenu masu CTAB kvantitativno preneti u laboratorijsku čašu u kojoj se nalazi 90 mL PG (20% (v/v)) i lagano mešati staklenim štapićem da ne bi došlo do formiranja pene. Nakon toga, rastvor CTAB preneti u odmerni sud od 100 mL i dopuniti do oznake propilenglikolom (20% (v/v)).

Rezultati i diskusija

Kritična micelarna koncentracija CTAB u smeši PG i vode (20 % (v/v)) pri datim eksperimentalnim uslovima, određena je konduktometrijski, merenjem specifične provodljivosti (κ) CTAB određene koncentracije (c) i konstruisanjem grafika $\kappa = f(c)$. Dobijena grafička zavisnost je kriva koja se sastoji iz dva segmenta (predmicelarnog i postmicelarnog). Zavisnost specifične provodljivosti od ukupne koncentracije CTAB koja pripada ovim segmentima je linearna; tačka u kojoj se dobijene prave seku, određuje KMK. Dobijene prave imaju nagibe S_1 (predmicelarna oblast) i S_2 (postmicelarna oblast); odnos nagiba pravih $\kappa = f(c)$ dobijenih u postmicelarnom (iznad KMK) i predmicelarnom (ispod KMK) segmentu, određuje stepen jonizacije micela (α).



Slika 2. Zavisnost specifične provodljivosti (κ) od ukupne koncentracije CTAB (c) u smeši PG–voda (20 % (v/v)) na temperaturama: 298,2 K (a), 306,2 (b) i 310,2 (c).
Figure 2. Plots of specific conductivity (κ) versus total concentration of CTAB (c) in PG-water mixture (20 % (v/v)) at different temperatures: 298.2 K (a), 306.2 (b) i 310.2 (c).

Zavisnost specifične provodljivosti od koncentracije CTAB na temperaturama 298,2 K, 306,2 K i 310,2 K, prikazane su na Slici 2. Dobijene KMK, nagibi pravih u predmicelarnom i postmicelarnom delu krive $\kappa = f(c)$, kao i stepen jonizacije (α), dati su u Tabeli I. Dobijene vrednosti KMK CTAB u vodi (Tabela I), kao i α su u saglasnosti sa ranije objavljenim rezultatima [12,16,18]. Za ispitivani surfaktant u smeši PG–voda, na svakoj od ispitivanih temperatura, KMK i α su veće od vrednosti ovih veličina dobijenih u vodi. Fenomenološki, dobijeni rezultati se slažu sa onima koji su dobijeni ispitivanjem nekih surfaktanata u vodi i u smeši korastvarač–voda [6,11,14] i mogu se objasniti uticajem polarnosti rastvarača na proces micelizacije, odnosno uticajem dielektrične konstante rastvarača na hidrofobne i elektrostatičke interakcije od kojih micelizacija ključno zavisi. Kako PG na temperaturi 298,2 K ima dielektričnu konstantu, ε , 30,2 [23], a voda 78,5, dodatak ovog korastvarača u vodeni micelarni rastvor dovodi do smanjenja dielektrične konstante u balk fazi ispitivanog micelnog rastvora. Smanjenje dielektrične konstante (odnosno polarnosti) dovodi do povećanja elektrostatičkih sila odbijanja između polarnih grupa CTAB na površini micle i smanjenja hidrofobnih interakcija ugljovodoničnih lanaca u unutrašnjosti micle. Zbog ovoga, KMK CTAB u smeši PG–voda je veća od KMK CTAB u vodi.

Za CTAB u smeši PG–voda sa povećanjem temperature, KMK i α se povećavaju (Tabela I). Generalno, efekat temperature na KMK može se objasniti uticajem temperature na stepen hidratacije hidrofilnih grupa, koji sa povećanjem temperature opada, što pospešuje micelizaciju; drugi, suprotni efekat (koji se suprotstavlja micelizaciji) je razrušavanje strukture vode oko hidrofobnih grupa surfaktanta, koji se javlja na višim temperaturama. Na osnovu dobijenih rezultata (Tabela I) može se zaključiti da je u ispitivanom temperaturnom opsegu, drugi efekat dominantniji.

Tabela I Kritična micelarna koncentracija (KMK), nagibi pravih u predmicelarnom (S_1) i postmicelarnom (S_2) segmentu i stepen jonizacije (α) micle CTAB u vodi i smeši propilenglikol–voda (20% (v/v)) na različitim temperaturama

Table I Critical micellar concentrations (CMC), slopes of lines in both premicellar (S_1) and postmicellar (S_2) region and micellar ionization degrees CTAB in water as well as in mixture propylene glycol–water (20% (v/v)) at different temperatures

Propilenglikol (% (v/v))	T (K)	KMK (mmol L ⁻¹)	S ^a ₁ ($\mu\text{S dm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	S ^b ₂ ($\mu\text{S dm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	α
0	298,2	0,89	1008,1	368,6	0,34
	306,2	0,97	1180,0	330,0	0,39
	310,2	1,00	117,3	490,0	0,41
20	298,2	1,28	60,7	24,0	0,40
	306,2	1,48	68,8	35,0	0,51
	310,2	1,54	74,1	44,2	0,60

Termodinamika micelizacije

Primenom ravnotežnog modela za proces micelizacije [24] i na osnovu dobijene zavisnosti KMK od temperature, izračunati su termodinamički parametri micelizacije CTAB u smeši PG–voda.

Promena standardne Gibsove energije za proces formiranja micle po molu surfaktanta, ΔG_m^0 , data je izrazom [25]⁷:

$$\Delta G_m^0 = (2 - \alpha) RT \ln X_{KMK} \quad (1)$$

gde je: α – stepen jonizacije micle, R – univerzalna gasna konstanta, T – apsolutna temperatura i X_{KMK} – kritična micelarna koncentracija izražena u molskom udelu⁸.

Iz Gibbs-Helmholcove jednačine⁹ i diferenciranjem izraza (1) po temperaturi, dobija se izraz za izračunavanje promene standardne entalpije micelizacije:

$$\Delta H_m^0 = -R T^2 [(2 - \alpha) \left(\frac{\partial \ln X_{KMK}}{\partial T} \right)_p - \ln X_{KMK} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p] \quad (2)$$

Promena standardne entalpije micelizacije može se izračunati iz izraza (2) ukoliko se konstruišu grafici zavisnosti $\ln X_{KMK} = f(T)$ (slika 3.), kao i $\alpha = f(T)$ (Slika 4.) i nađu

nagibi dobijenih zavisnosti, $\left(\frac{\partial \ln X_{KMK}}{\partial T} \right)_p$ i $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p$, na svakoj od ispitivanih

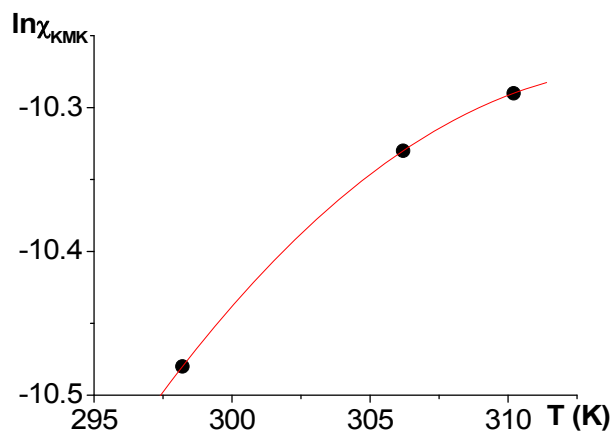
temperatura.

Dobijene zavisnosti, $\ln X_{KMK} = f(T)$ i $\alpha = f(T)$ su polinomijalne (Slike 3. i 4.), tj. dobijene jednačine su polinomi drugog stepena, sa korelacionim koeficijentom, $r^2 = 1$ u oba slučaja.

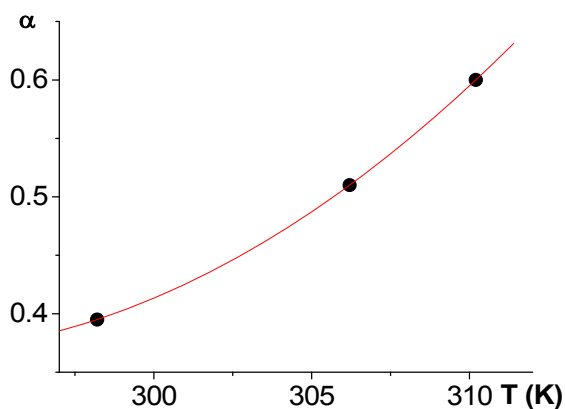
⁷ Izraz (1) se može primeniti kada je agregacioni broj veliki ($n \geq 50$); u drugim slučajevima se ovaj izraz može primeniti kao aproksimativni.

⁸ Kada je $KMK \leq 10^{-2}$ mol L⁻¹, $X_{KMK} = \frac{KMK}{\omega}$, gde je ω – broj molova vode po litru, na datoj temperaturi i iznosi 55,4 (na $T = 298,2$ K).

⁹ Gibbs-Helmholcova jednačina: $\left(\frac{\partial (\Delta G^0 / T)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{T^2}$



Slika 3. Zavisnost $\ln X_{KMK}$ CTAB u smeši PG–voda od temperature
 Figure 3. Plot of $\ln X_{KMK}$ CTAB in mixture PG–water versus temperature



Slika 4. Zavisnost stepena jonizacije, α od temperature
 Figure 4. Plot of degree of ionization, α versus temperature

Promena standardne entropije micelizacije, ΔS_m^0 , izračunava se iz izraza:

$$\Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T} \quad (3)$$

Uticaj ispitivanog korastvarača na proces micelizacije CTAB može se analizirati i preko tzv. slobodne energije transfera, ΔG_T^0 koja je data izrazom [24]:

$$\Delta G_T^0 = (\Delta G_m^0)_{PG-H_2O} - (\Delta G_m^0)_{H_2O} \quad (4)$$

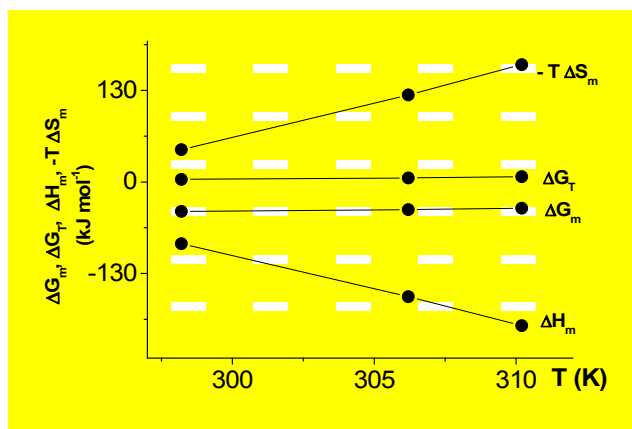
gde su $(\Delta G_m^0)_{PG-H_2O}$ i $(\Delta G_m^0)_{H_2O}$ promene standardne Gibsove energije micelizacije CTAB u smeši PG–voda i CTAB u vodi.

Termodinamički parametri micelizacije CTAB u vodi i u smeši PG–voda, ΔG_m^0 , ΔH_m^0 , ΔS_m^0 i ΔG_T^0 na različitim temperaturama (298,2 K, 306,2 K i 310,2 K), dobijenih iz izraza (1)–(4), dati su u Tabeli II. Zavisnost ovih termodinamičkih parametara od temperature prikazana je na Slici 5.

Tabela II Termodinamički parametri micelizacije CTAB u vodi i smeši propilenglikol–voda (20% (v/v)) na različitim temperaturama

Table II Thermodynamic parameters of micellization of CTAB in water and mixture propylen glycol–water (20% (v/v)) at different temperatures

Rastvarač	298,2 K	306,2 K	310,2 K
	ΔG_m^0 (kJ mol ⁻¹)		
voda	- 45,4	- 44,96	- 44,78
20% (v/v) PG	- 41,70	- 39,21	- 37,26
	ΔH_m^0 (kJ mol ⁻¹)		
voda	- 7,46	- 13,80	- 17,25
20% (v/v) PG	- 87,61	- 162,81	- 204,02
	ΔS_m^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)		
voda	0,13	0,10	0,09
20% (v/v) PG	- 0,15	- 0,40	-0,54
	$T\Delta S_m^0$ (kJ mol ⁻¹)		
Voda	37,94	31,16	27,50
20% (v/v) PG	- 45,93	- 123,60	- 166,71
	ΔG_T^0 (kJ mol ⁻¹)		
20% (v/v) PG	3,70	5,75	7,52

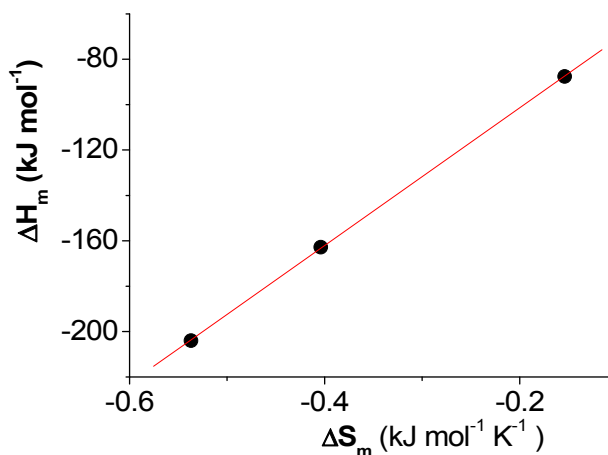


Slika 5. Zavisnost termodinamičkih parametara micelizacije (ΔG_m^0 , ΔH_m^0 , $-T\Delta S_m^0$ i ΔG_T^0) od temperature

Figure 5. Dependence of thermodynamic parameters of micellization (ΔG_m^0 , ΔH_m^0 , $-T\Delta S_m^0$ and ΔG_T^0) on temperature

Vrednosti ΔG_m^0 CTAB su negativne na svakoj od ispitivanih temperatura (proces micelizacije je spontan) i sa porastom temperature se smanjuju po apsolutnoj vrednosti (Tabela II). Vrednosti ΔH_m^0 i ΔS_m^0 su negativne na svakoj od ispitivanih temperatura (proces micelizacije je egzoterman) i izrazito zavise od temperature (Tabela II). Kako ΔH_m^0 i ΔS_m^0 imaju isti znak, spontanost procesa micelizacije, odnosno vrednosti ΔG_m^0 , zavise od relativnog odnosa entalpijskog i entropijskog člana (Gibbs-Helmholcova jednačina). Na datoj temperaturi, udeo entropijskog člana u entalpijskom ($\frac{\Delta H_m^0}{T\Delta S_m^0}$) iznosi: 1,9 (298,2 K), 1,3 (306,2 K) i 1,2 (310,2 K). Na svakoj od ispitivanih temperatura, entalpijski doprinos je veći od entropijskog, ali se on smanjuje sa povećanjem temperature, tako da je micelizacija CTAB u smeši PG–voda termodinamički najpovoljnija na nižim temperaturama.

U procesu micelizacije različitih surfaktanata, dobija se tzv. entalpijsko-entropijska kompenzacija [26]; ovaj efekat se manifestuje kao linearna zavisnost ΔH_m^0 od ΔS_m^0 . Dobijeni kompenzacioni grafik je prikazan na Slici 6; kompenzaciona prava ima jednačinu, $\Delta H_m^0 = -40,68 + 303,5 \times \Delta S_m^0$ ($r^2 = 0,9999$). S obzirom na to da je nagib dobijene prave (303,5 K) skoro identičan nagibu (294,7 K) koji je dobijen za proces micelizacije HTAB u vodi, može se zaključiti da PG ima neznatan uticaj na interakcije CTAB i vode, tj. da je proces micelizacije CTAB u smeši PG–voda suštinski sličan micelizaciji CTAB u vodi, iako je prisutan PG. Slično ponašanje je dobijeno za tetradeciltrimetilamonijum-bromid u smeši etilenglikol–voda (20 mas%) [11].



Slika 6. Entalpijsko-entropijski kompenzacioni grafik
Figure 6. Enthalpy-entropy compensation plot

Efekat korastvarača na proces micelizacije se može analizirati i preko tzv. slobodne energije transfera, ΔG_T^0 . Dobijene vrednosti ΔG_T^0 , su pozitivne na svakoj od ispitivanih temperatura i sa povećanjem temperature ove vrednosti se povećavaju (Tabela II). Na osnovu dobijenih rezultata možemo zaključiti da u prisustvu korastvarača (PG) dolazi do povećanja interakcija između hidrofobnih delova (ugljovodoničnih lanaca) surfaktata i PG, tj. do povećanja rastvorljivosti CTAB u smeši PG-voda. Takođe, u prisustvu PG, dolazi do povećanja interakcije između polarnih delova CTAB i vode. Kao rezultat svega ovoga, dolazi do smanjenja hidrofobnih interakcija tj. smanjenja disperznih sila između ugljovodoničnih lanaca CTAB u unutrašnjosti micela što dovodi do povećanja KMK (Tabela I). Slično ponašanje je dobijeno za tetradeciltrimetilamonijum-bromid u smešama etanolvoda i etilenglikolvoda [11].

Zaključak

Na osnovu dobijenih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Vrednosti KMK CTAB u smeši korastvarač (PG) i voda (20% (v/v)) i α , su veće od ovih vrednosti dobijenih u sistemu CTAB i voda, što znači da je agregacioni proces CTAB u smeši PG–voda manje favorizovan u odnosu na ovaj proces u čistoj vodi.
- Proces micelizacija CTAB u smeši PG–voda je spontan ($\Delta G_m^0 < 0$) i egzoterman ($\Delta H_m^0 < 0$), na svakoj od ispitivanih temperatura.
- Vrednosti KMK CTAB u smeši PG–voda i α , povećavaju se sa porastom temperature. U čistoj vodi, na proces micelizacije dominantno utiče entropijski

član u Gibbs-Helholcovej jednačini. U smeši PG–voda, proces micelizacije zavisi od oba člana (entropijskog i entalpijskog), čiji udeli zavise od temperature.

- d) Micelizacija CTAB u smeši PG–voda termodinamički je povoljnija na nižim temperaturama.
- e) Proces micelizacije CTAB u smeši PG–voda, suštinski je sličan micelizaciji CTAB u vodi, a prisustvo PG ima neznatan uticaj na interakcije između CTAB i vode.
- f) Prisustvo PG dovodi do povećanja interakcija između hidrofobnih delova CTAB i PG, tj. do povećanja rastvorljivosti CTAB u smeši PG i vode, kao i povećanja interakcije između polarnih delova CTAB i vode. Zbog svega ovoga dolazi do smanjenja hidrofobnih interakcija, što ima za posledicu povećanje KMK CTAB u smeši PG–voda.

Zahvalnica

Autori su zahvalni Ministarstvu prosvete i nauke Republike Srbije (projekat br. 172015) na finansijskoj podršci.

Literatura

1. Đaković Lj. Koloidna hemija. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, 2006.
2. Rosen MJ. Surfactants and interfacial phenomena, 3th ed. New York: J. Wiley & Sons, 2004.
3. Joshi JV, Aswal VK, Goyal PS, Bahadur P. Role of counterion of the surfactant molecule on the micellar structure in aqueous solution. *Curr Sci* 2002; 83: 47–52.
4. Moulik SP. Micelles: self-organized surfactant assemblies. *Curr Sci* 1996; 71: 368–76.
5. Palepu R, Gharibi H, Bloor DM, Wyn-Jones E. Electrochemical studies associated with the micellization of cationic surfactants in aqueous mixtures of ethylene glycol and glycerol. *Langmuir* 1993; 9: 110–2.
6. Rodríguez A, Graciani MM, Moyá ML. Effects of addition of polar organic solvents on micellization. *Langmuir* 2008; 24: 12785–92.
7. Lee YS, Woo KW. Micellization of aqueous cationic surfactant solutions at the micellar structure transition concentration-based upon the concept of the pseudophase separation. *J. Colloid Interface Sci* 1995; 169: 34–8.
8. Rodríguez A, Graciani MM, Moyá ML. Effects of organic solvent addition on the aggregation and micellar growth of cationic dimeric surfactant 12-3-12,2Br⁻. *Langmuir* 2007; 23: 11496–505.
9. Rodríguez A, Graciani MM, Fernández G, Moyá ML. Effects of glycols on the thermodynamic and micellar properties of TTAB in water. *J Colloid Interf Sci* 2009; 338: 207–15.

10. Kolay S, Ghosh KK, Mac Donald A, Palepu RM. Micellization behavior of alkyltriphenylphosphonium bromides in ethylene glycol, diethylene glycol / water mixture. Thermodynamic and kinetic investigation. *J Solution Chem* 2008; 37: 59–63.
11. Ruiz CC. Thermodynamic of micellization of tetradecyltrimethylammonium bromide in ethylene-water binary mixture. *Colloid Polym Sci* 1999; 277: 701–7.
12. Akbaş H, Kartal Ç. Conductometric studies of hexadecyltrimethylammonium bromide in aqueous solutions of ethanol and ethylene glycol. *Colloid J* 2006; 68: 125–30.
13. Bakshi MS, Kaur G. Effects of glycol additives on the mixed micelle formation by hexadecyltrimethylammonium bromide + dodecylpyridinium chloride mixtures. *J Mol Liq* 2000; 88: 15–32.
14. Shrivastava A, Ghosh KK. Micellization of cetyl triphenyl phosphonium bromide surfactant in binary aqueous solvents. *J Surfact Deterg* 2008; 11: 287–92.
15. Moyá ML, Rodríguez A, Graciani MM, Fernández G. Role of the solvophobic effect on micellization. *J Colloid Interface Sci* 2007; 316: 787–95.
16. Singh HN, Saleem SM, Singh RP. Micelle formation of ionic surfactants in polar nonaqueous solvents. *J Phys Chem* 1980; 84: 2191–4.
17. Paredes S, Tribout M, Sepulveda L. Enthalpies of micellization of quaternary tetradecyl- and cetyltrimethylammonium. *J Phys Chem* 1984; 88: 1871–5.
18. Jiang N, Li P, Wang Y, Wang J, Yan H, Thomas R. Aggregation behavior of hexadecyltrimethylammonium surfactants with various counterions in aqueous solution. *J Colloid Interface Sci* 2005; 286: 755–60.
19. Mandal AB, Nair BU. Cyclic voltammetric technique for the determination of the critical micelle concentration of surfactants, self-diffusion coefficient of micelles, and partition coefficient of an electrochemical probe. *J Phys Chem* 1991; 95: 9008–13.
20. Gerakis AM, Koupparis MA. Physicochemical studies of the cetyltrimethyl-ammonium bromide micellar system using a bromide selective electrode. *Talanta* 1994; 41: 765–73.
21. Aguiar J, Carpena P, Molina-Bolívar JA, Carnero Ruiz C. On the determination of the critical micelle concentration by the pyrene 1:3 ratio method. *J Colloid Interface Sci* 2003; 258: 116–22.
22. Cifuentes A, Bernal JL, Diez-Masa JC. Determination of critical micelle concentration values using capillary electrophoresis instrumentation. *Anal Chem* 1997; 69: 4271–4.
23. Sengwa RJ. A comparative dielectric study of ethylene glycol and propylene glycol at different temperatures. *J. Mol. Liq.* 2003; 108: 47–60.
24. Atwood D, Florence AT. *Surfactants Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology*, New York: Chapman and Hall, 1983.
25. Evans DF, Wenneström H. *The colloidal domain: where physics, chemistry and biology meets*, New York: VCH, 1994.
26. Sugihara G, Hisatomi M. Enthalpy-entropy compensation phenomenon observed for different surfactants in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 1999; 219: 31–6.

Thermodynamics of micellization of hexadecyltrimethylammonium bromide in propylen glycol–water binary mixture

Nataša Pejić, Aleksandra Janošević, Jelica Rogić, Nikola Paunović

University of Belgrade - Faculty of Pharmacy,
Vojvode Stepe 450, 11221 Belgrade, Serbia

Summary

The effect of cosolvent (propylen glycol, PG) on micellization of an cationic surfactant, hexadecyltrimethylammonium bromide (hereinafter cetylcyltrimethylammonium bromide, CTAB) in aqueous solution was studied. The thermodynamic of micellization and the aggregation behaviour of CTAB in PG–water mixture at different temperatures (from 298.2 K to 310.2 K) have been studied conductometrically. The conductivity data were used to determine the critical micellar concentration (CMC) and degree of micellar ionization (α) of CTAB in PG–water (20% v/v) binary mixtures at different temperatures (298.2 K, 306.2 K and 310.2 K). The equilibrium model of micelle formation was applied to obtain the thermodynamics parameters (the standard molar Gibbs free energy (ΔG_m^0), enthalpy (ΔH_m^0) and entropy (ΔS_m^0)) of micellization. Those parameters were determined using temperature dependance of CMC. Value of ΔG_m^0 was found to be negative at all temperatures and becomes less negative as the temperature increases. Values of ΔH_m^0 and ΔS_m^0 were found to be negative in all cases, and increase dramatically with temperature in 20 % (v/v) PG. An entalpy-entropy compenzation effect was observed. Moreover, based on experimental data, it can be concluded that the micellization process in the examined system is substantially similar to the CTAB micellization in water, and the presence of PG has a negligible effect on the CTAB–water interactions.

Key words: cetyltrimethyl ammonium bromide, propylen glycol, critical micellar concentration, thermodynamic of micellyzation, enthalpy-entropy compenzation
