



Research Article

Thermodynamic investigation of the interaction between amino acids arginine and glutamic acid in micellization of cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide: a conductometric study

Vahid Pourmahdi-Tazeh Abadi, Hamid Dezhampanah*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Guilan, Rasht, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 25/May/2025

Revised: 26/Sep/2025

Accepted: 09/Nov/2025

Keywords:

Amino acid,
Conductometry,
Critical micelle concentration,
Degree of dissociation,
Hexadecyltrimethylammonium
bromide,
specific conductance,
thermodynamics of micelles.

ABSTRACT

In this research, the effect of cationic micelles cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) on interactions of two amino acids arginine and glutamic acid in aqueous solution have been investigated varying concentrations (0.001, 0.005 and 0.01 M) at different temperatures (298.15–328.15 K). The electrical conductivity measurement was used to calculate the effect of temperature and concentration of added amino acids on the micellization of surfactant and the results have been discussed in terms of two amino acids + CTAB, hydrophobic and electrostatic interactions in aqueous medium. The results showed that the values of critical micellization concentration (CMC) decreased with increasing concentration of arginine, while it increased with increasing concentration of glutamic acid. Using CMC and α values, thermodynamic parameters such as standard Gibbs free energy (ΔG°), standard enthalpy (ΔH°) and standard entropy (ΔS°) have been determined in the presence of amino acids (arginine and glutamic acid). ΔG° values are negative in all conditions with negative ΔH° and positive ΔS° , which indicates that the interaction between amino acid and surfactant is spontaneous. Therefore, both hydrophobic and electrostatic forces play a role in promoting the reaction. Also, the larger values of $T\Delta S^\circ$ compared to ΔH° show that the main driving force of the process is entropy and enthalpy has a smaller contribution.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.37280.2357>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Physical Chemistry, E-mail address: h.dpanah@guilan.ac.ir

How to cite this article: Pourmahdi-Tazeh Abadi, V. & Dezhampanah, H. (2025). Thermodynamic investigation of the interaction between amino acids arginine and glutamic acid in micellization of cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide: a conductometric study. *Applied Chemistry Today*, 20(76), 65-80. (in Persian)

بررسی ترمودینامیکی برهمکنش آمینواسیدهای آرژنین و گلوتامیک اسید بر انبوهش سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برماید: یک مطالعه‌ی هدایت سنجی

وحید پورمهدی تازه‌آبادی، حمید دژم‌پناه*

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۳/۰۴ بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۷/۰۴ پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۸/۱۸	در این مطالعه، رفتار مایسل شدن سورفکتانت کاتیونی ستیل تری‌متیل آمونیوم برماید (CTAB)، در محلول آبی و همچنین در حضور دو آمینواسید آرژنین و گلوتامیک اسید در غلظت‌های متفاوت (۰/۰۰۱، ۰/۰۰۵ و ۰/۰۱ مولار) و دماهای مختلف (۲۹۸/۱۵ - ۳۱۸/۱۵ کلوین) با استفاده از روش هدایت‌سنجی مورد بررسی قرار گرفت. تشکیل مایسل در حضور آرژنین در غلظت‌های پایین‌تر و در حضور گلوتامیک اسید در غلظت‌های بالاتر تشکیل می‌گردد. به بیان دیگر مقادیر غلظت بحرانی مایسل شدن (CMC) با افزایش غلظت آرژنین کاهش یافته درحالی‌که با افزایش غلظت گلوتامیک اسید افزایش می‌یابد. از طرفی افزایش دما موجب افزایش غلظت بحرانی مایسل (CMC) این سورفکتانت در حضور و عدم حضور آمینواسید می‌شود. با استفاده از مقادیر CMC و α پارامترهای ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°)، آنتالپی استاندارد (ΔH°) و آنتروپی استاندارد (ΔS°) محاسبه شده‌اند. مقادیر ΔG° در تمام شرایط منفی است که نشان می‌دهد برهمکنش بین آمینواسید و سورفکتانت خود به خودی است. علاوه بر این، داده‌های ترمودینامیکی نشان می‌دهد که هم در حضور اسید آمینه و هم در غیاب آن ΔH° منفی و ΔS° مثبت است. بنابراین هر دو نیروی هیدروفوبی و الکترواستاتیکی در پیشرفت برهمکنش نقش دارند. همچنین، بزرگتر بودن مقادیر $T\Delta S^\circ$ نسبت به ΔH° نشان می‌دهد که نیروی پیش‌برنده‌ی اصلی فرایند آنتروپی است و آنتالپی سهم کمتری دارد.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.37280.2357>

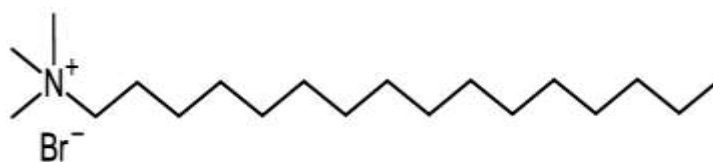
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

سورفکتانت‌ها از جمله موادی هستند که دارای خاصیت دوگانه دوستی در برهمکنش با ترکیبات قطبی و ناقطبی در صنایعی همچون داروسازی، آرایشی و بهداشتی، نفت و پتروشیمی، شوینده‌ها و پاک‌کننده‌ها، زراعت کشاورزی و آفت‌کش‌ها، نساجی، تولید انواع رنگ و لاک، تولید کاغذ، عوامل مرطوب‌کننده و ضدکف، امولسیون‌کننده و پایدار کننده محصولات غذایی، پلاستیک و کامپوزیت [۱-۳]، جلوگیری از خوردگی فلزات [۴] کاربرد بسیار گسترده‌ای دارند. علاوه بر این از سورفکتانت‌های کاتیونی به عنوان موادی با فعالیت ضد میکروبی، عوامل انتقال ژن و در دارو رسانی استفاده می‌شود [۵]. رفتار منحصر به فرد سورفکتانت‌ها در سطح حلال‌های آبی و آلی و همچنین تجمع و تشکیل انبوهش‌های مختلف از جمله مایسل‌ها توسط انواع سورفکتانت‌های

کاتیونی، آنیونی، غیر یونی، چندیونی^۱ و سورفکتانت‌های دوتایی^۲ در حلال‌های مختلف از جمله آب، الکل‌ها، دی‌آل‌ها، اترها، استرها و حلال‌های هیدروکربنی مورد بررسی قرار گرفته است [۶-۸]. از آنجا که بیشتر خواص و کاربردهای سورفکتانت‌ها به دمای کرافت^۳ و انبوهش آنها وابسته است [۹] پژوهش‌های زیادی پیرامون این مسئله و عوامل مؤثر بر آن از جمله تأثیر ساختار سورفکتانت، دما، فشار، pH و افزودنی‌های یونی و مولکولی انجام گرفته است [۳]. اثر آمینواسیدها و پروتئین‌ها بر انبوهش و خود تجمعی سورفکتانت‌ها و غلظت بحرانی مایسلی شدن (CMC)، به دلیل کاربرد در صنایع دارویی و بهداشتی و دارو رسانی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱۰]. اخیراً مانیش کومار و همکاران رفتار تشکیل مایسل سورفکتانت کاتیونی CTAB را در حضور آمینواسید آسپارتیک اسید مورد بررسی قرار دادند [۱۱]. همچنین محسن جاود و همکاران برهمکنش دو آمینواسید لایسین و سرین را در محیط حلال دوتایی آب و اتیل استات با سورفکتانت کاتیونی CTAB و تأثیر این آمینواسیدها بر غلظت بحرانی مایسلی شدن (CMC) این سورفکتانت را مورد مطالعه قرار دادند [۱۲]. انوار علی برهمکنش سورفکتانت CTAB با آمینواسیدها را در محیط آبی مورد پژوهش قرار دادند [۱۳]. امید نادری و همکاران مایسلی شدن سورفکتانت‌های کاتیونی ۱- دسیل ۳-متیل ایمیدازلیوم برماید و ۱-دودسیل ۳-متیل ایمیدازلیوم برماید و همچنین سورفکتانت آنیونی SDS را در حضور اسیدهای آمینه گلايسين، آلانين و پيرولين بررسی کردند [۱۴]. ویوک شارما و همکاران تأثیر پروتئین (BSA)^۴ بر مایسلی شدن دو سورفکتانت را بررسی کردند [۱۵]. نورمن شولز و همکاران از روش فیلیپ در داده پردازی و افزایش دقت در تعیین غلظت بحرانی مایسلی شدن (CMC) چند سورفکتانت یونی و غیر یونی استفاده کردند [۱۶].

در این پژوهش تأثیر دما و آمینو اسیدهای گلوتامیک اسید و آرژنین (شکل ۱) به عنوان افزودنی و تأثیر غلظت این دو آمینواسید بر غلظت بحرانی مایسل شدن (CMC) سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB)^۵ با استفاده از روش هدایت سنجی مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از مقادیر اندازه‌گیری شده برای غلظت بحرانی مایسلی شدن (CMC) و درجه یونش (α) به روش فیلیپ کمیت‌های ترمودینامیکی مایسلی شدن انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG^0)، آنتالپی استاندارد ΔH^0 و آنتروپی استاندارد ΔS^0 در حضور و غیاب آمینو اسیدها محاسبه گردید [۱۶-۲۰].



(a)

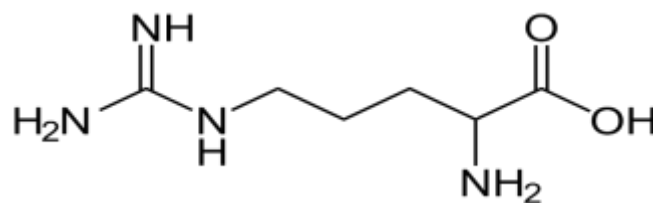
¹ Zwitterionic Surfactant

² Gemini Surfactants

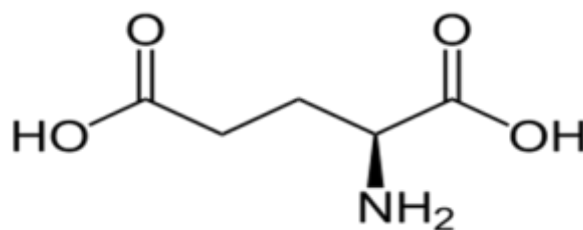
³ Krafft point

⁴ Bovine serum albumin

⁵ Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide



(b)



(c)

شکل ۱. ساختار شیمیایی CTAB (a)، آمینو اسید آلفا - ال - آرژنین (b) و آلفا - ال - گلوتامیک اسید (c)

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مشخصات سورفکتانت و آمینواسیدهای مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱. مواد شیمیایی مورد استفاده

نام ماده	فرمول شیمیایی	درصد خلوص	شرکت تولیدکننده
ستیل تری متیل آمونیوم برماید	$C_{19}H_{42}N^+Br^-$	> ۹۸٪	Sigma Aldrich
آرژنین	$C_6H_{14}N_4O_2$	> ۹۸٪	Sigma Aldrich
گلوتامیک اسید	$C_5H_9NO_4$	> ۹۸٪	Sigma Aldrich

۲-۲- ابزار، دستگاه‌ها و تجهیزات مورد استفاده

برای اندازه گیری هدایت ویژه محلول از یک هدایت سنج دیجیتالی مدل Martini Mi 180 کالیبره شده با محلول پتاسیم کلرید با ثابت سل 0.97 cm^{-1} استفاده شد. از میکروپیپت ساخت شرکت BRAND با بیشینه‌ی حجم ۱۰۰۰ میکرولیتر جهت برداشتن مقادیر معین محلول و از ترازو دیجیتالی AND سری ORION و مدل HR-200 با دقت ۰.۰۰۱ گرم برای توزین استفاده گردید. همچنین از یک دستگاه همزن مغناطیسی و مجهز به سیستم پمپ و ترموستات به منظور کنترل دما و دماسنج جیوه ای و یک سل دوجداره دستگاه حمام آب مدل GFL جهت انجام فرایند مایسلی شدن استفاده گردید.

۲-۳- روش کار: نحوه اندازه‌گیری غلظت بحرانی مایسلی شدن (CMC) در دماهای مختلف و در حضور غلظت های

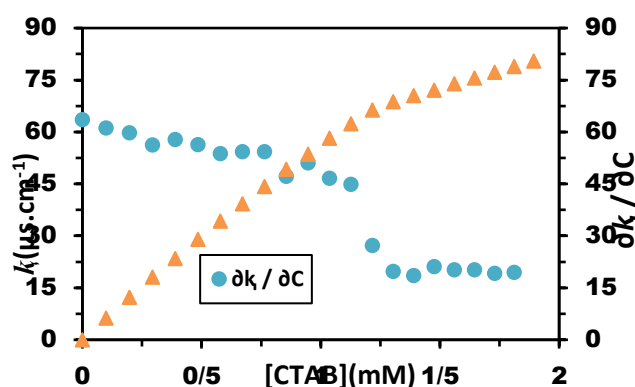
مختلف آمینو اسید

برای تعیین غلظت مایسلی شدن CTAB ابتدا فرایند مایسل شدن این سورفکتانت را در آب خالص در دماهای ۲۹۸/۱۵ ، ۳۰۸/۱۵ ، ۳۱۸/۱۵ و ۳۲۸/۱۵ کلوین انجام گردید. این عمل به منظور داشتن یک محلول شاهد و مقایسه تأثیر

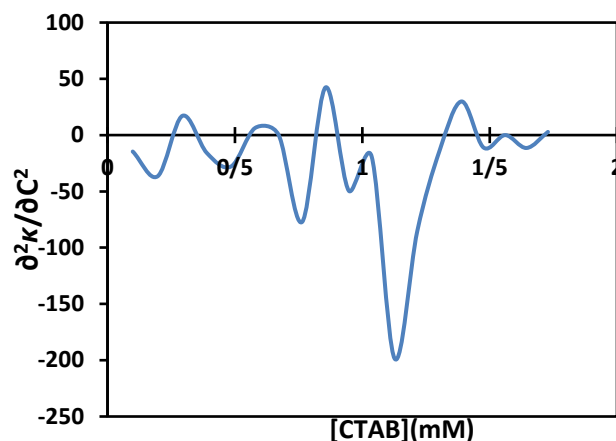
افزودنی (آمینواسید) بر CMC سورفکتانت انجام می‌گیرد. با توجه به حجم سل ۳۵ میلی‌لیتر آب سه بار تقطیر شده را توسط پیپت به سل دو جداره متصل به حمام ترموستات با تثبیت دمایی ۲۹۸/۱۵ منتقل نموده و درحالیکه الکتروود هدایت سنج توسط گیره در داخل سل ثابت شده است در هر مرحله ۳۵۰ میکرولیتر از محلول ۰/۰۱ مولار CTAB را توسط میکروپیپت به محلول افزوده و هدایت ویژه محلول در هر بار افزایش اندازه گیری شد. از آنجایی که CMC سورفکتانت CTAB بسیار پایین است محلول استاندارد سورفکتانت با غلظت ۰/۰۱ مولار تهیه شد تا روند تغییرات غلظت در هر مرحله تیتراژ کردن به وسیله میکروپیپت آرام آرام باشد و هدایت در هر مرحله دقیق اندازه گیری شود تا CMC بدست آمده صحت و دقت کافی را داشته باشد. این فرآیند برای دماهای ۳۰۸/۱۵، ۳۱۸/۱۵ و ۳۲۸/۱۵ کلوین بطور جداگانه انجام گردید. مقادیر اندازه‌گیری شده CMC برای CTAB در آب خالص با مقادیر به دست آمده از منابع دیگر توافق خوبی دارد [۲۰-۲۱].

برای اندازه‌گیری غلظت مایسلی شدن CTAB در حضور آمینو اسید آرژنین، ابتدا ۳۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۰۱ مولار آمینو اسید را توسط پیپت به سل دو جداره‌ی متصل به حمام ترموستات با تثبیت دمایی ۲۹۸/۱۵ منتقل نموده و درحالیکه الکتروود هدایت سنج توسط گیره در داخل سل ثابت شده است در هر مرحله ۳۵۰ میکرولیتر از محلول ۰/۰۱ مولار CTAB را توسط میکروپیپت به محلول افزوده و هدایت ویژه محلول در هر بار افزایش اندازه‌گیری گردید. این فرآیند برای دماهای ۳۰۸/۱۵، ۳۱۸/۱۵ و ۳۲۸/۱۵ کلوین بطور جداگانه انجام گردید. همچنین آزمایش مذکور با غلظت‌های ۰/۰۰۵ و ۰/۰۱ مولار از آرژنین انجام گردید. لازم به ذکر است که این آزمایش برای اندازه‌گیری غلظت مایسلی شدن CTAB در حضور گلوتامیک اسید با غلظت‌های ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۵ و ۰/۰۱ مولار و در دماهای ۳۰۸/۱۵، ۳۱۸/۱۵ و ۳۲۸/۱۵ کلوین بطور جداگانه انجام گردید. باید توجه داشت که در این پژوهش از تغییر غلظت ناچیز محلول‌های آمینواسید در فرآیند افزودن CTAB به سل صرفه نظر شده است.

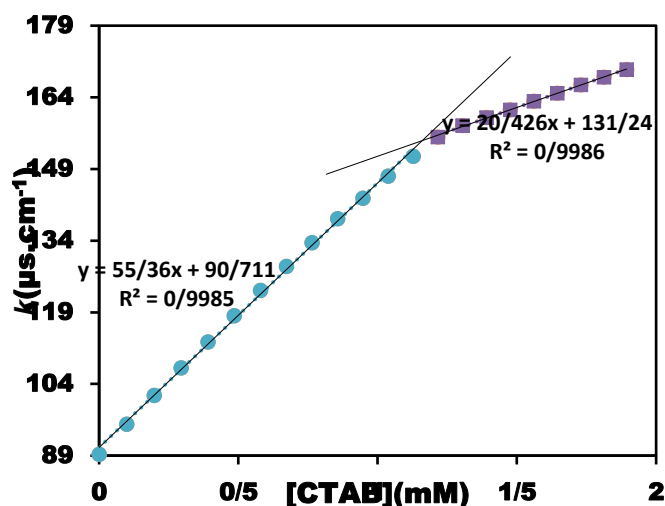
برای یافتن غلظت دقیق‌تر شکست نمودار و بهینه‌سازی محاسبات از روش فیلیپس استفاده شد که در شکل‌های ۲ تا ۴ نشان داده شده است [۱۶].



شکل ۲. نمودار هدایت ویژه بر حسب غلظت CTAB در حضور اسید آمینه‌ی گلوتامیک اسید ۰/۰۱ مولار در دمای ۳۱۸/۱۵ و مشتق اول هدایت نسبت به غلظت CTAB برای استفاده از روش فیلیپس



شکل ۳. نمودار هدایت ویژه بر حسب غلظت CTAB در حضور اسیدآمینه‌ی گلوتامیک اسید ۰/۰۱ مولار در دمای ۳۱۸/۱۵ و مشتق دوم هدایت نسبت به غلظت CTAB برای استفاده از روش فیلیپس



شکل ۴. تعیین دقیق نقطه شکست و نقطه CMC برای CTAB به روش فیلیپ در دمای ۳۱۸/۱۵ کلون در حضور گلوتامیک اسید ۰/۰۱ مولار

۲-۴- نحوه محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی

به منظور بررسی و محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس استاندارد، آنتالپی و آنتروپی استاندارد مایسلی شدن سورفکتانت CTAB ابتدا نمودار هدایت ویژه (κ) بر حسب غلظت سورفکتانت ترسیم گردید. سپس می توان از محل تقاطع خطوط مماس، غلظت دقیق مایسلی شدن (CMC) و مقادیر شیب خطوط مماس بر این نمودار در قبل و بعد از نقطه CMC (نقطه تغییر شیب نمودار) را محاسبه نمود. درجه تفکیک یونی α را می توان با استفاده از معادله (۲) محاسبه نمود که در این رابطه، L و K به ترتیب نشان دهنده ی شیب خطوط مماس در بعد و قبل از نقطه مایسلی شدن می باشد [۱ و ۸ و ۱۷-۲۱ و ۲۳-۲۵].

$$\alpha = \left(1 - \frac{L}{K}\right) \quad (1)$$

با مشخص شدن مقدار CMC و درجه تفکیک یونی (α) می توان مقدار انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG_m°) را با استفاده از معادله (۳) بدست آورد [۱ و ۸ و ۱۷-۲۱ و ۲۳-۲۵].

$$\Delta G^{\circ}_m = (2 - \alpha)RT \ln X_{CMC} \quad (2)$$

که در این رابطه R ثابت جهانی گاز ، T دما برحسب کلوین و X_{CMC} کسر مولی سورفکتانت در نقطه CMC است. از آنجا که در غلظت‌های پایین می‌توان کسر مولی را با غلظت یکسان در نظر گرفت رابطه‌ی انرژی آزاد گیبس استاندارد را می‌توان به صورت معادله (۴) نوشت [۱ و ۸ و ۱۷-۲۱ و ۲۳-۲۵].

$$\Delta G^{\circ}_m = (2 - \alpha)RT \ln [CMC] \quad (3)$$

همچنین آنتالپی استاندارد و آنتروپی استاندارد را می‌توان به ترتیب از روابط (۵) و (۶) محاسبه کرد.

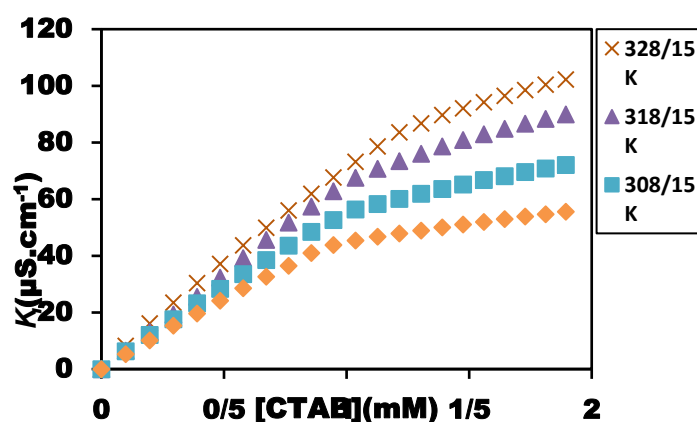
$$\Delta H^{\circ}_{mic} = -(2 - \alpha)RT^2 \left[\frac{\partial \ln [CMC]}{\partial T} \right] \quad (4)$$

$$\Delta S^{\circ}_{mic} = \frac{\Delta H^{\circ}_{mic} - \Delta G^{\circ}_{mic}}{T} \quad (5)$$

۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- تأثیر دما بر هدایت ویژه CTAB

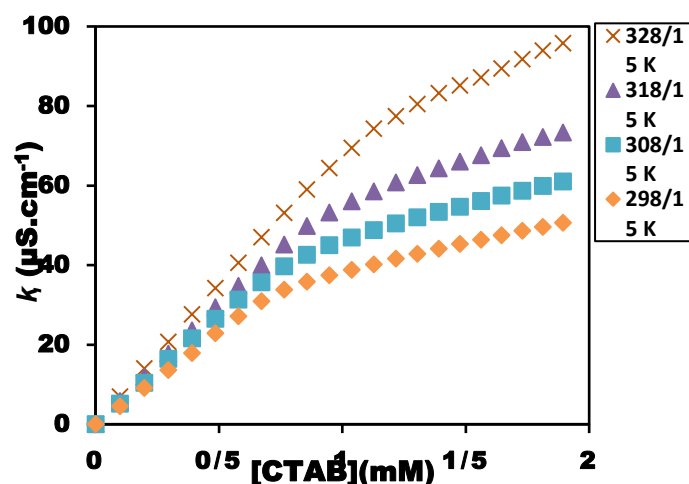
با توجه به داده‌های بدست‌آمده مشاهده شد که با افزایش دما هدایت محلول چه در آب خالص چه در حضور آمینواسید در محیط افزایش می‌یابد که علت آنرا می‌توان افزایش تحرک^۱ یون‌های موجود در محیط آبی دانست. همچنین هدایت اولیه‌ی در حضور اسیدهای آمینه بالاست و با افزایش غلظت نیز روند فزاینده‌تری می‌یابد. هدایت اولیه‌ی محلول در حضور گلوتامیک اسید بسیار بالاست و علت آن اسیدی بودن محلول و حضور یون‌های هیدرونیوم در محیط است که موجب افزایش هدایت محلول می‌شود. هدایت اولیه در حضور آرژنین نیز بالا است ولی کمتر از گلوتامیک اسید است و علت آن خاصیت بازی محلول به دلیل پروتونه شدن گروه‌های آمین آرژنین و حضور یون هیدروکسید حاصل از خود تفکیکی آب است. نمودارهای زیر روند فرازگرای هدایت محلول با افزایش دما در حضور و عدم حضور اسید آمینه را نشان می‌دهد [۲۰-۲۳].



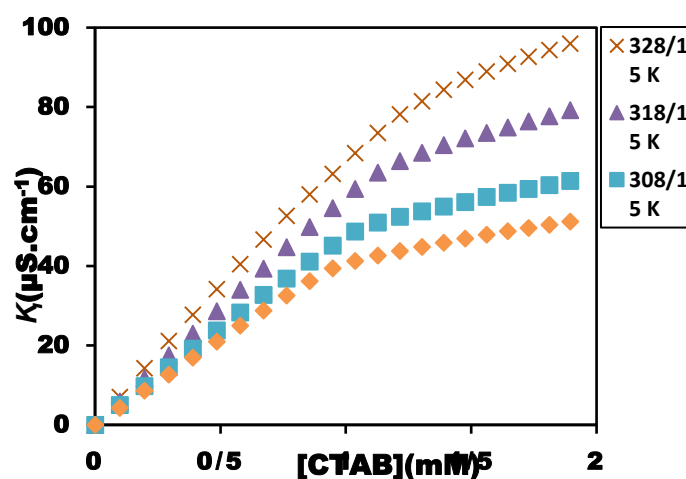
شکل ۵. هدایت ویژه‌ی اندازه‌گیری شده برای CTAB در آب خالص در بازه دمایی ۲۹۸/۱۵ تا ۳۲۸/۱۵ کلوین

^۱ Mobility

شایان ذکر است که برای مقایسه‌ی بهتر تغییرات هدایت ویژه با افزایش دما نمودارهای هدایت ویژه بر حسب غلظت سورفکتانت در حضور اسیدهای آمینه بدون در نظر گرفتن هدایت اولیه رسم شده‌است. نمودارهای هدایت ویژه اندازه‌گیری شده در غلظت ۰/۰۰۵ مولار آرژنین و گلوتامیک اسید برای نمونه نمایش داده شده است.



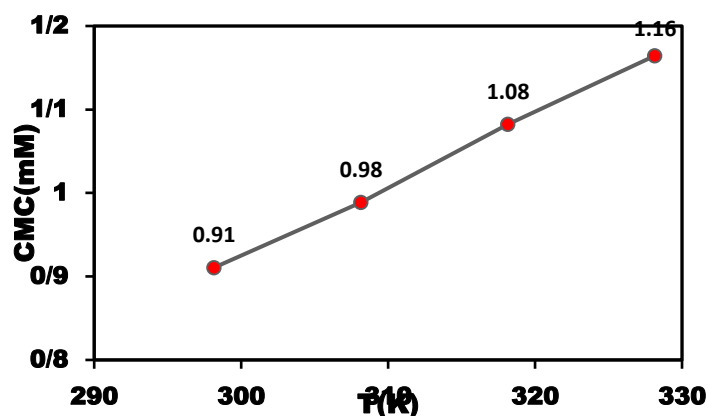
شکل ۶ هدایت ویژه‌ی اندازه‌گیری شده برای CTAB در حضور آمینواسید آرژنین ۰/۰۰۵ مولار در بازه دمایی ۲۹۸/۱۵ تا ۳۲۸/۱۵ کلین



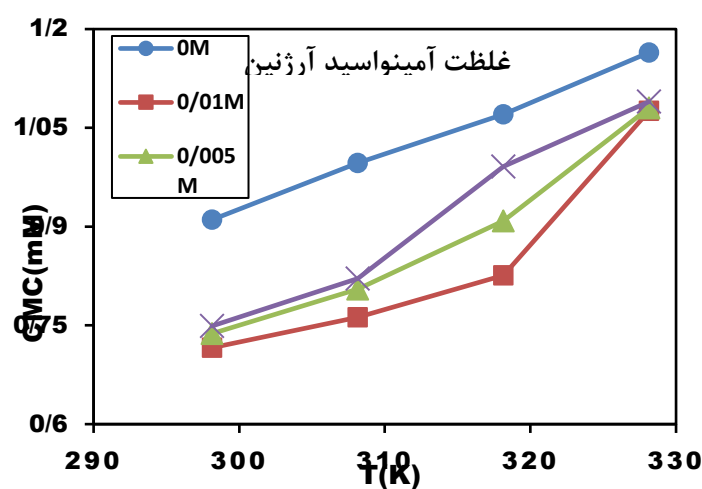
شکل ۷ هدایت ویژه‌ی اندازه‌گیری شده برای CTAB در حضور آمینواسید گلوتامیک اسید ۰/۰۰۵ مولار در بازه دمایی ۲۹۸/۱۵ تا ۳۲۸/۱۵ کلین

۳-۲- تأثیر دما بر غلظت بحرانی مایسلی شدن (CMC) سورفکتانت CTAB

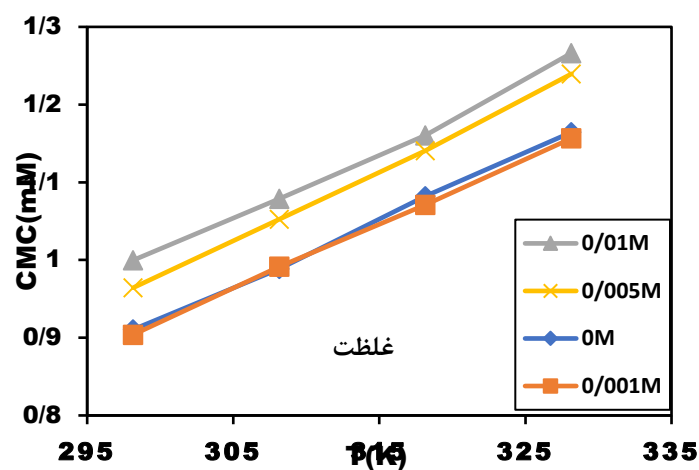
در این پژوهش تأثیر افزایش دما بر CMC سورفکتانت کاتیونی CTAB در آب خالص و در حضور دو آمینواسید آرژنین و گلوتامیک اسید واکاوی شد و مشاهده شد که در حضور و عدم حضور آمینواسید روند تغییر CMC سورفکتانت با افزایش دما صعودی است.



شکل ۸. تغییرات CMC سورفکتانت CTAB با افزایش دما در آب خالص



شکل ۹. تغییرات CMC سورفکتانت CTAB با افزایش دما در حضور اسید آمینه آرژنین



شکل ۱۰. تغییرات CMC سورفکتانت CTAB با افزایش دما در حضور اسید آمینه گلوتامیک اسید

همانطور که مشاهده شد با افزایش دما CMC سورفکتانت کاتیونی CTAB در حضور و همچنین عدم حضور آمینواسید افزایش

یافته و روند صعودی دارد که علت آنرا می توان به موارد زیر نسبت داد [۲۰-۲۲]:

(۱) تقلیل تعداد پیوندهای هیدروژنی و قدرت آن بین مولکول‌های آب و همچنین بین مولکول‌های آب و آمینواسید و افت ثابت دی‌الکتریک آب.

(۲) افزایش دما برآیند نیروهای بین مولکولی را کاهش می‌دهد. از آنجایی که شکستن پیوند بین مولکولی گرماگیر و تشکیل مایسل فرآیندی گرمازا است بنابراین می‌توان نتیجه گرفت طبق اصل هنری لوشاتولیه ثابت تعادل کاهش می‌یابد پس می‌توان بین ثابت تعادل و غلظت بحرانی مایسل رابطه وارون در نظر گرفت و با کاهش ثابت تعادل CMC افزایش می‌یابد.

(۳) شکسته شدن ساختار خوشه‌ای مولکول‌های آب احاطه کننده‌ی بخش آبگریز و کاهش آبپوشی سر قطبی که موجب افزایش انحلال سورفکتانت به صورت تکپار شده و تشکیل مایسل را به تعویق انداخته و CMC افزایش می‌یابد.

۳-۳- اثر غلظت آمینواسید بر CMC سورفکتانت CTAB

اثر غلظت اسیدهای آمینه بر CMC سورفکتانت کاتیونی CTAB متفاوت است به گونه‌ای که در گلوتامیک‌اسید شاهد افزایش CMC با افزایش غلظت اسید آمینه و در آرژنین شاهد کاهش CMC با افزایش غلظت این آمینواسید هستیم.

جدول ۲. CMC سورفکتانت CTAB در آب خالص و در حضور غلظت‌های مختلف آرژنین و گلوتامیک‌اسید در 25°C ، 35°C و 45°C بر حسب میلی‌مولار

دما (کلوین) غلظت (مولار)	T=328/15 K	T = 318/15 K	T=308/15 K	T=298/15 K
آب خالص	۰/۹۱	۰/۹۸	۱/۰۸	۱/۱۶
آرژنین				
۰/۰۰۱	۰/۷۴	۰/۸۲	۰/۹۹	۱/۰۸۹
۰/۰۰۵	۰/۷۳	۰/۸۰	۰/۹۰	۱/۰۸۱
۰/۰۱	۰/۷۱	۰/۷۶	۰/۸۲	۱/۰۷
گلوتامیک اسید				
۰/۰۰۱	۰/۹۰	۰/۹۸	۱/۰۸	۱/۱۶
۰/۰۰۵	۰/۹۶	۱/۰۵	۱/۱۴	۱/۲۱
۰/۰۱	۰/۹۹	۱/۰۷	۱/۱۶	۱/۲۵

طبق pH های اندازه‌گیری شده برای غلظت‌های مختلف برای آرژنین pH در هر سه غلظت این آزمایش در نزدیکی PI (۱۰/۸) آرژنین است پس اکثر ذرات آرژنین از نظر بار خالص خنثی بوده و یک سر مثبت حاصل از پروتونه شدن گروه آمین و یک سر منفی حاصل از دی‌پروتونه شدن گروه کربوکسیل دارند و با افزایش غلظت نیز به PI آرژنین نزدیکتر می‌شویم. بازی بودن محلول و وجود یون‌های OH^- حاصل از خود تفکیکی آب و پروتونه شدن گروه آمین که سبب کاهش دافعه‌ی الکترواستاتیکی بین سرهای قطبی و مثبت سورفکتانت و تسهیل تشکیل مایسل می‌شود و CMC را کاهش می‌دهد.

بیشتر مولکول‌های آرژنین که به علت pH نزدیک به PI دارای بار خالص خنثی هستند به گونه‌ای که یک عامل آمینی پروتونه شده و دارای بار مثبت و عامل کربوکسیل دی‌پروتونه شده و دارای بار منفی است و ذرات آرژنین از سر منفی خود (گروه کربوکسیل دی‌پروتونه شده) پس از تشکیل مایسل به سمت سر مثبت سورفکتانت جهتگیری می‌کنند [۱۰ و ۲۳-۲۵].

از طرفی طبق pH های اندازه‌گیری شده برای غلظت‌های مختلف برای گلوتامیک اسید، pH در هر سه غلظت در نزدیکی PI (۳/۲) است پس اکثر ذرات این آمینواسید دارای یک سر مثبت حاصل از پروتونه شده گروه آمین آمینواسید و یک سر منفی حاصل از دی‌پروتونه شدن گروه کربوکسیل آمینو اسید است و با افزایش غلظت نیز به PI گلوتامیک اسید نزدیکتر می‌شویم. ذرات آمینواسید پس از تشکیل مایسل مانند آرژنین از سر منفی خود (گروه کربوکسیل دی‌پروتونه شده) به سمت سر مثبت و آبدوست CTAB جهتگیری می‌کنند.

همچنین اسیدی بودن محلول به دلیل وجود یون‌های H^+ حاصل از خود تفکیکی آب و دی‌پروتونه شدن گروه کربوکسیل که سبب افزایش دافعه‌ی الکترواستاتیکی بین سرهای قطبی سورفکتانت شده و تشکیل مایسل را سخت‌تر می‌کند که این عامل موجب افزایش CMC می‌شود. [۱۰، ۲۵-۲۳]

۳-۴ تغییرات درجه اتصال یون مخالف (α)

برای مایسل سورفکتانت‌های یونی این برداشت وجود دارد که وجود دولایه الکتریکی که پوسته‌ای با چگالی بار زیاد دارد موجب می‌شود که تشکیل مایسل از نظر ترمودینامیکی مساعد نباشد؛ چون پایداری مایسل به علت دافعه‌ی الکترواستاتیکی سرهای قطبی سورفکتانت، کاهش می‌یابد. به همین دلیل مایسل‌های یونی به یون‌های با بار مخالف متصل می‌شوند در واقع یون‌های بار مخالف سرهای قطبی آبدوست سورفکتانت در مایسل را احاطه می‌کنند تا با کاهش بار سطحی، پایداری نسبی پیدا کنند؛ این به این معنا است که هرچه مقادیر CMC پایین‌تر، α نیز کوچک‌تر خواهد بود لذا با افزایش دما که CMC افزایش می‌یابد مقدار α نیز با افزایش همراه است [۲۴].

۳-۵ پارامترهای ترمودینامیکی

جدول ۳. مقادیر انرژی آزاد گیبس استاندارد، آنتالپی استاندارد و آنتروپی استاندارد مایسلی شدن سورفکتانت CTAB در آب خالص و در حضور غلظت‌های ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۵ و ۰/۰۱ مولار اسیدهای آمینه آرژنین و گلوتامیک اسید در دماهای ۲۵°C، ۳۵°C، ۴۵°C و ۵۵°C

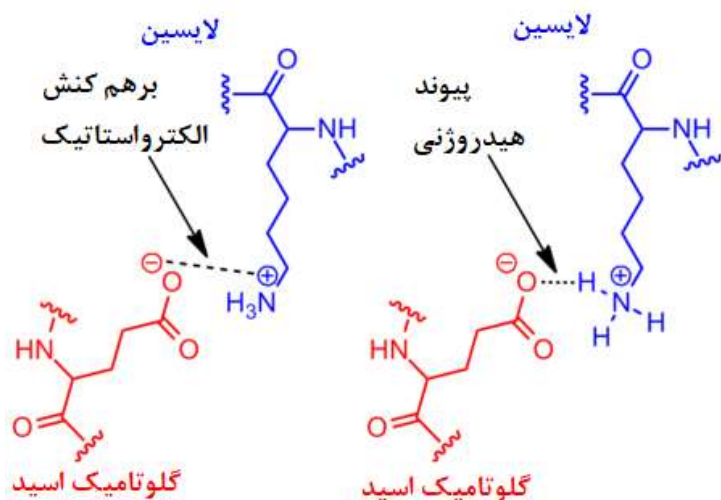
دما (کلوین)	$\Delta G(kJ.mol^{-1})$	$\Delta H(kJ.mol^{-1})$	$\Delta S(J.mol^{-1})$
در آب خالص			
۲۹۸/۱۵	-۴۷/۶۴۹۹	-۱۰/۵۳۶۷	۱۲۴/۰۱۳
۳۰۸/۱۵	-۴۶/۷۹۴۵	-۱۰/۹۱۶۹	۱۱۶/۴۲۸
۳۱۸/۱۵	-۴۶/۶۷۴۹	-۱۱/۳۳۶۰	۱۱۱/۰۷۶
۳۲۸/۱۵	-۴۷/۲۵۹۱	-۱۱/۹۱۹۱	۱۰۷/۶۹۴
در غلظت ۰/۰۰۱ مولار آرژنین			
۲۹۸/۱۵	-۴۷/۶۲۳۷	-۷/۶۲۳۵	۱۳۴/۱۶۱

۳۰۸/۱۵	-۴۷/۹۸۷۱	-۸/۰۰۵۰	۱۲۹/۷۴۸
۳۱۸/۱۵	-۴۶/۸۱۶۹	-۸/۲۰۱۸	۱۲۱/۳۷۳
۳۲۸/۱۵	-۴۹/۲۹۰۹	-۸/۹۸۴۶	۱۲۲/۸۲۸
در غلظت ۰/۰۰۵ مولار آرژنین			
۲۹۸/۱۵	-۴۶/۹۵۲۶	-۱۵/۷۷۷۹	۱۰۴/۵۶۰
۳۰۸/۱۵	-۴۷/۷۲۷۱	-۱۶/۷۰۶۱	۱۰۰/۶۶۸
۳۱۸/۱۵	-۴۷/۹۳۸۵	-۱۷/۵۱۴۹	۹۵/۶۲۶
۳۲۸/۱۵	-۴۷/۱۷۵۰	-۱۸/۰۶۱۵	۸۸/۷۲۰
در غلظت ۰/۰۱ مولار آرژنین			
۲۹۸/۱۵	-۴۶/۲۱۷۹	-۱۵/۹۲۴۵	۱۰۱/۶۰۴
۳۰۸/۱۵	-۴۹/۴۳۳۰	-۱۷/۷۰۱۶	۱۰۲/۹۷۳
۳۱۸/۱۵	-۴۷/۷۲۸۳	-۱۷/۷۷۳۱	۹۴/۱۵۴
۳۲۸/۱۵	-۴۵/۸۸۵۸	-۱۸/۰۵۳۵	۸۴/۸۱۵
در غلظت ۰/۰۰۱ مولار گلوتامیک اسید			
۲۹۸/۱۵	-۴۷/۶۵۲۹	-۱۰/۵۹۶۹	۱۲۴/۲۶۸
۳۰۸/۱۵	-۴۸/۴۲۵۶	-۱۱/۲۲۴۰	۱۲۰/۷۲۵
۳۱۸/۱۵	-۴۹/۱۷۶۱	-۱۱/۸۵۱۶	۱۱۷/۳۱۷
۳۲۸/۱۵	-۴۹/۰۱۷۰	-۱۱/۲۷۳۵	۱۱۱/۹۷۱
در غلظت ۰/۰۰۵ مولار گلوتامیک اسید			
۲۹۸/۱۵	-۴۶/۹۱۰۷	-۹/۷۴۴۰	۱۲۴/۶۵۷
۳۰۸/۱۵	-۴۷/۷۳۹۲	-۱۰/۳۳۱۲	۱۲۱/۳۹۵
۳۱۸/۱۵	-۴۷/۸۵۸۴	-۱۰/۷۲۱۲	۱۱۶/۵۶۶
۳۲۸/۱۵	-۴۷/۶۲۶۸	-۱۱/۱۱۹۳	۱۱۱/۲۵۲
در غلظت ۰/۰۱ مولار گلوتامیک اسید			
۲۹۸/۱۵	-۴۶/۳۷۱۳	-۹/۵۸۴۶	۱۲۳/۳۸۳
۳۰۸/۱۵	-۴۷/۱۴۳۴	-۱۰/۱۴۱۸	۱۲۰/۰۷۶
۳۱۸/۱۵	-۴۶/۴۹۵۱	-۱۰/۳۹۶۵	۱۱۳/۴۶۳
۳۲۸/۱۵	-۴۷/۲۷۴۰	-۱۰/۹۸۳۸	۱۱۰/۵۹۰

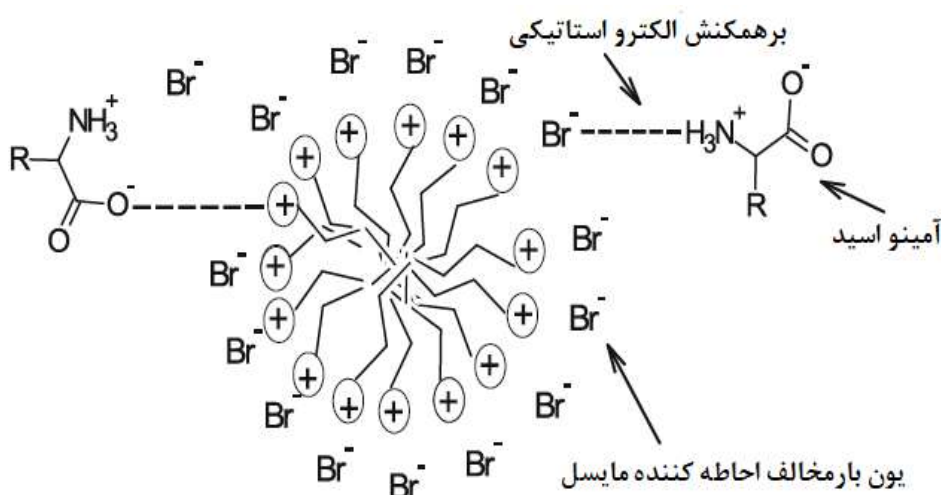
علامت منفی ΔG دلیلی بر خودبه‌خودی بودن فرآیند تشکیل مایسل چه در حضور و چه در عدم حضور آمینواسید است. طبق داده‌ها حاصل از این پژوهش، ΔH منفی و ΔS مثبت است. مقدار بسیار بزرگتر $T\Delta S$ نسبت به ΔH یعنی پیشرفت فرآیند تشکیل مایسل توسط آنتروپی صورت می‌گیرد و آنتروپی نقش پررنگ‌تری دارد. هرچند که فرآیند تشکیل مایسل همراه با کاهش بی‌نظمی است زیرا تعداد زیادی مونومر در ساختار مایسلی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند (ΔS_1). مولکول‌های آمینواسید قبل از تفکیک با برهم‌کنش پل نمکی^۱ (برآیند برهم‌کنش هیدروژنی و الکترواستاتیک) باید یکدیگر [۲۶ و ۱۰] و با برهم‌کنش

¹ Salt bridge interaction

هیدروژنی و یون-دوقطبی درگیر مولکول‌های آب هستند و پیش‌بینی می‌شود تأثیر چندانی بر بی‌نظمی و آنتروپی سامانه قبل و بعد از تشکیل مایسل نداشته باشند [۱۰].



شکل ۸. برهمکنش پل نمکی بین اسیدهای آمینه



شکل ۹. شماتیک برهمکنش الکترواستاتیکی ذرات آمینواسید در نزدیکی مایسل CTAB بعد از CMC (عدم نمایش مولکول‌های آب)

با افزایش غلظت آرژنین آنتروپی کاهش یافته و همچنین با افزایش دما از میزان آنتروپی کاسته شده و نقش اساسی آن در مقدار انرژی آزاد کم‌تر می‌گردد.

باید توجه داشت که تشکیل مایسل موجب آزاد شدن مولکول‌های آبی می‌شود که قبل از رسیدن به نقطه CMC تکپارهای سورفکتانت را احاطه کرده بودند (ΔS_2).

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad , \quad \Delta S_1 < 0 \quad , \quad \Delta S_2 > 0 \quad , \quad \Delta S_1 < \Delta S_2$$

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0$$

علامت مثبت آنتروپی به دلیل آزاد شدن همین مولکول‌های حلال است که موجب بی‌نظمی بیشتر سامانه می‌شود. از طرفی افزایش دما بی‌نظمی مولکول‌های سیستم را افزایش می‌دهد، همچنین سبب افزایش آبیوشی مولکول‌ها خواهد شد. از آنجا که آبیوشی بخش قطبی نسبت به بخش ناقطبی با افزایش دما، افزایش بیشتری خواهد داشت و از آنجا که پس از نقطه CMC در مایسل فقط بخش قطبی با محیط آبی در ارتباط است، آنتروپی در عین مثبت بودن با افزایش دما روند نزولی به خود می‌گیرد و همچنین با تشکیل مایسل و تجمع مولکول‌های سورفکتانت بی‌نظمی سامانه کاهش می‌یابد و از آنجا که با افزایش غلظت آرزنین CMC کاهش می‌یابد و مایسل راحت‌تر تشکیل می‌شود به طبع شاهد کاهش بی‌نظمی و آنتروپی سامانه خواهیم بود. در فرایند تشکیل مایسل دو انرژی گرمایی مؤثر است. یکی شکستن پیوند بین مولکول‌های حلال، سورفکتانت و اسیدآمینه، که گرماگیر است و دیگری ایجاد برهمکش‌های جدید برای تشکیل مایسل و آبیوشی که گرمازا است. با افزایش غلظت اسیدآمینه، جاذبه‌ی الکترواستاتیک بین هیدروکسید با سرقطبی و مثبت CTAB سبب تشکیل راحت‌تر مایسل و گرمازا تر شدن این فرآیند می‌شود. به بیان دیگر، فرآیند تشکیل مایسل، انرژی گرمایی بیشتری آزاد می‌کند. [۱۰ و ۲۴-۲۵]

همچنین علامت منفی ΔG دلیلی بر خودبه‌خودی بودن فرآیند تشکیل مایسل در حضور گلوتامیک‌اسید است. طبق داده‌ها و نمودارهای حاصل از این پژوهش، در حضور گلوتامیک‌اسید نیز ΔH منفی و ΔS مثبت است. مقدار بسیار بزرگتر $T\Delta S$ نسبت به ΔH یعنی پیشرفت فرآیند تشکیل مایسل توسط آنتروپی صورت می‌گیرد و آنتروپی نقش پررنگ‌تری دارد. با افزایش غلظت گلوتامیک‌اسید آنتروپی کاهش می‌یابد و همچنین با افزایش دما از میزان آنتروپی کاسته شده و نقش اساسی آن در مقدار انرژی آزاد کم‌تر می‌گردد. تشکیل مایسل موجب آزاد شدن مولکول‌های آبی می‌شود که قبل از رسیدن به نقطه‌ی CMC تکپارهای سورفکتانت را احاطه کرده بودند. مثبت علامت بودن آنتروپی به دلیل آزاد شدن همین مولکول‌های حلال است که موجب بی‌نظمی بیشتر سامانه می‌شود. از طرفی افزایش دما بی‌نظمی مولکول‌های سیستم را افزایش می‌دهد، همچنین سبب افزایش آبیوشی مولکول‌ها خواهد شد. از آنجا که آبیوشی بخش قطبی نسبت به بخش ناقطبی با افزایش دما، افزایش بیشتری خواهد داشت و از آنجا که پس از نقطه CMC در مایسل فقط بخش قطبی با محیط آبی در ارتباط است، آنتروپی در عین مثبت بودن با افزایش دما روند نزولی به خود می‌گیرد. با افزایش غلظت اسیدآمینه، دافعه‌ی الکترواستاتیک بین H^+ با سرقطبی و مثبت CTAB سبب تشکیل سخت‌تر مایسل و گرمازایی کمتر این فرآیند می‌شود. به بیان دیگر، آنتالپی تشکیل مایسل پس از انحلال گلوتامیک‌اسید و افزایش غلظت این آمینو اسید کاهش خواهد یافت. [۱۰، ۲۴، ۲۵].

۴- تقدیر و تشکر

همه نویسندگان حاضر در این مقاله از دانشگاه گیلان، دانشکده شیمی کاربردی برای فراهم آوردن امکانات لازم برای کار پژوهشی ارائه شده، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

۵- منابع و مؤاخذ

- [1] Tadros, T. F. (2006). Applied surfactants: principles and applications. *John Wiley & Sons*.
- [2] Shetty, P. J. (2020). The evolution of DNA extraction methods. *Am. J. Biomed. Sci. Res*, 8(1), 39-45.
- [3] Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., & Lindman, B. (2002). Polymers in aqueous solution. *Wiley-Blackwell*.
- [4] Zhu, Y., Free, M. L., Woollam, R., & Durnie, W. (2017). A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling. *Progress in Materials Science*, 90, 159-223.
- [5] Shaban, S. M., Kang, J., & Kim, D. H. (2020). Surfactants: recent advances and their applications. *Compos Commun* 22: 100537.
- [6] Myers, D. (2020). Surfactant science and technology. *John Wiley & Sons*.
- [7] Joshi, T. (2017). A short history and preamble of surfactants. *Int. J. Appl. Chem*, 13, 283-292.
- [8] Zakharova, L. Y., Pashirova, T. N., Doktorovova, S., Fernandes, A. R., Sanchez-Lopez, E., Silva, A. M., ... & Souto, E. B. (2019). Cationic surfactants: Self-assembly, structure-activity correlation and their biological applications. *Internathional Journal of Molecular Sciences*, 20(22), 5534.
- [9] Dave, N., & Joshi, T. (2017). A concise review on surfactants and its significance. *Int. J. Appl. Chem*, 13(3), 663-672.
- [10] Malik, N. A. (2015). Surfactant–amino acid and surfactant–surfactant interactions in aqueous medium: a review. *Applied biochemistry and biotechnology*, 176, 2077-2106.
- [11] Sah, M. K., Ettarhouni, Z. O., Mezoughi, A. B., Abughrin, S. E., El-Beshti, H. S., Alhammali, E. A., ... & Bhattarai, A. (2024). Exploring the role of aspartic acid in modulating micellization behavior of cationic cetyltrimethylammonium bromide. *Journal of Molecular Liquids*, 412, 125856.
- [12] Javed, M., Iqbal, S., Fatima, I., Nadeem, S., Mohyuddin, A., Arif, M., ... & Qayyum, M. A. (2022). Interactions between amino acids and a cationic surfactant in binary solvent system. *Colloid and Interface Science Communications*, 48, 100623.
- [13] Ali, A., Ansari, N. H., Farooq, U., Tasneem, S., & Nabi, F. (2019). Study of intermolecular interactions of CTAB with amino acids at different temperatures: a multi technique approach. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 233(2), 167-182.
- [14] Naderi, O., & Sadeghi, R. (2019). Soluting effect of amino acids on 1-decyl-3-methylimidazolium bromide and 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide as cationic surfactants and sodium dodecyl sulfate as anionic surfactant in aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 275, 616-628.
- [15] Sharma, V., Cantero-López, P., Yañez-Osses, O., Rojas-Fuentes, C., & Kumar, A. (2018). Influence of BSA on micelle formation of SDBS and CPC: An experimental–theoretical approach of its binding properties. *Journal of Molecular Liquids*, 271, 443-451.

- [16] Scholz, N., Behnke, T., & Resch-Genger, U. (2018). Determination of the critical micelle concentration of neutral and ionic surfactants with fluorometry, conductometry, and surface tension—a method comparison. *Journal of fluorescence*, 28, 465-476.
- [17] Nabi, A., Tasneem, S., Jesudason, C. G., Lee, V. S., & Zain, S. B. M. (2018). Study of interaction between cationic surfactant (CTAB) and paracetamol by electrical conductivity, tensiometric and spectroscopic methods. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 100-107.
- [18] Ali, A., Uzair, S., Farooq, U., & Ali, M. (2016). Effect of tartrazine dye on micellisation of cationic surfactants: conductometric, spectrophotometric, and tensiometric studies. *Coloration Technology*, 132(5), 376-386.
- [19] Kaur, R., Kumar, H., & Singla, M. (2022). A thermodynamic investigation of the effect of cationic structure on the self-aggregation behavior of Surface-Active ionic liquids in the presence of an amino acid. *Journal of Molecular Liquids*, 354, 118904.
- [20] Nelson, D. L., Lehninger, A. L., Cox, M. M., (2008), *Lehninger principles of biochemistry*, Macmillan, pp 75-88.
- [21] Malik, N. A., & Ali, A. (2018). Interaction, thermodynamic, and solubilisation study of amino acid-tyrosine in aqueous anionic and cationic amphiphiles: electrical conductance and spectroscopic studies. *Physics and Chemistry of Liquids*, 56(1), 69-79.
- [22] Kumar, K., Patial, B. S., & Chauhan, S., (2015), “Conductivity and fluorescence studies on the micellization properties of sodium cholate and sodium deoxycholate in aqueous medium at different temperatures: Effect of selected amino acids”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*.