

مطالعه برهمکنش مخلوط دو جزئی حاوی بیوسورفکتانت سدیم کلات و سورفکتانت

آنیونی سدیم دودسیل سولفات با استفاده از تکنیک هدایت سنجی

آرزو مرادی، احمد باقری*

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ دریافت: ۰۹/۰۹/۰۰

تاریخ تصحیح: ۰۳/۱۰/۰۰

تاریخ پذیرش: ۱۹/۱۰/۰۰

چکیده

در این تحقیق ابتدا به بررسی رفتار مایسلی سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) و شبه-ماده فعال سطحی از خانواده بیوسورفکتانت سدیم کلات (SCH) در محیط آبی در حالت خالص پرداخته شد و سپس مخلوطی از این سورفکتانت ها در کسر مولی های مختلف تهیه و با تکنیک هدایت سنجی در دمای ۲۹۸ درجه کلوین مورد مطالعه قرار گرفت. از نتایج تجربی حاصل برای بدست آوردن غلظت بحرانی مایسلی (CMC) سورفکتانت ها در حالت خالص و مخلوط استفاده شد. سپس با بکار بردن نظریه محلول های منظم (RST)، به بررسی پارامتر برهمکنش بین سورفکتانت ها در سیستم مخلوط (β^m)، ضرایب فعالیت (f_1^m, f_2^m)، کسر مولی اجزا در مایسل (X_1^m و X_2^m) پرداخته شد و سپس پارامترهای ترمودینامیکی مثل انرژی آزاد گیبس مایسلی (ΔG_{mic}^0)، انرژی آزاد گیبس فزونی مایسلی (G_{mic}^E) و ... محاسبه و بررسی شدند. نتایج تجربی نشان داد که در سیستم های آنیونی - آنیونی از مخلوط این سورفکتانت ها مقدار پارامتر برهمکنش منفی است و قدر مطلق مقدار آن بسیار کم می باشد که نشان می دهد در این سیستم برهمکنش کمی بین اجزا در مایسل مخلوط وجود دارد و ضرایب فعالیت انحراف کمی را از حالت ایده آل نشان می دهند. همچنین مقدار انرژی آزاد گیبس مایسلی دارای مقادیر منفی می باشد که نشان می دهد فرآیند تشکیل مایسل در این سیستم خودبخودی انجام می شود.

کلمات کلیدی: سورفکتانت، بیوسورفکتانت، پارامتر برهمکنش، سینتریزم.

۱- مقدمه

بیوسورفکتانت ها ترکیبات آمفیفیلیک^۱ هستند که توسط ارگانیسم های زنده تولید می شوند. آنها دارای ویژگی مشخصه کاهش کشش سطحی و بین سطحی مانند مکانیزم های مشابه سورفکتانت های شیمیایی هستند. نمکهای صفاوی^۲ از بیوسورفکتانت های مهم در بدن موجودات زنده می باشند [1].

¹ Amphiphilic² Bile salt

چندین نمک صفاوی مختلف در بدن انسان وجود دارد. تشکیل تجمعات مایسلی^۱ از نمکهای صفاوی برای عملکردهای مهم فیزیولوژیکی آنها لازم و ضروری است. به عنوان مثال، آنها اغلب به عنوان یک امولسیفایر یا مواد حل کننده برای لیپیدهای هیدروفوبیک در روده یا به عنوان عامل حل کننده سنگ کیسه صفرا در داروهای بالینی عمل می کنند [2-3].

همچنین، این مواد به طور گسترده در بسیاری از زمینه های کاربردی، همراه با لوازم آرایشی، تولید مواد غذایی، تولید داروی جدید و تنظیم ساختارهای مولکولی مورد استفاده قرار می گیرند [4-6]. از دیدگاه تئوری و کاربردی، شناسایی رفتار فیزیکوشیمیایی مخلوط سورفکتانت-نمک صفاوی (بیوسورفکتانت) حائز اهمیت است زیرا نتایج این مطالعات در بررسی انحلال سنگ کیسه صفرا، متابولیسم غذایی، هضم لیپیدها و غیره قابل کاربرد است. همچنین از دیدگاه دیگر مخلوط سورفکتانتها کارایی و عملکرد بهتری نسبت به سورفکتانت خالص دارد و از نظر اقتصادی به صرفه تر است، از این رو بررسی مخلوط سورفکتانت ها بسیار حائز اهمیت می باشد [7-17].

در این پژوهش به بررسی مخلوط حاوی سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات^۲ (SDS) و بیوسورفکتانت آنیونی سدیم کلات (SCH)^۳ با استفاده از روش هدایت سنجی در دمای ۲۹۸ درجه کلوین پرداخته شد. از نتایج تجربی حاصل برای بدست آوردن غلظت بحرانی مایسلی^۴ (CMC) سورفکتانتها در حالت خالص و مخلوط استفاده شد سپس با بکار بردن نظریه های مختلف از قبیل کلینت^۵، موتامورو^۶ و رابینگ^۷ به بررسی پارامتر برهمکنش بین سورفکتانتها در سیستم مخلوط (β^m)، ضریب فعالیت (f_1^m, f_2^m)، کسر مولی اجزا در مایسل (X_1^m و X_2^m) پرداخته شد و پارامترهای ترمودینامیکی مثل انرژی آزاد گیبس مایسلی (ΔG_{mic}^0)، انرژی آزاد گیبس فزونی مخلوط مایسلی^۸ (G_{mic}^E) و ... محاسبه و بررسی شدند [18-21].

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق از بیوسورفکتانت سدیم کلات از شرکت کانادایی Bio-Basic با خلوص 98% و سورفکتانت آنیونی سدیم دو دسیل سولفات از شرکت آلمانی Merck با خلوص بیش از 99% استفاده شده است. همچنین در این کار جهت محلولسازی از آب فوق خالص با مقاومت 18.5 MΩ.cm استفاده شده است که برای تهیه آن از یک دستگاه تصفیه آب Direct-Q® 5 UV ساخت کشور فرانسه استفاده گردید.

¹ Micellization

² Sodium dodecyl sulfate

³ Sodium Cholate

⁴ Critical Micelle Concentration(CMC)

⁵ Clint

⁶ Motomura

⁷ Rubingh

⁸ The excess free energy of mixed micellization

۲-۲- تجهیزات و دستگاه

همه اندازه گیری های هدایت سنجی به کمک یک دستگاه هدایت سنج دیجیتال (مدل Consort, C 860, ساخت کشور بلژیک) و یک سل غوطه‌ور با الکتروود پلاتین (با ثابت سل 1cm^{-1}) انجام گرفته است. قبل از هر اندازه‌گیری دستگاه با محلول KCl با غلظت 0.01 مولار کالیبره شد که این محلول دارای هدایت الکتریکی $1413\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ در دمای 298 K می باشد. به منظور ثابت نگه داشتن دما در کل آزمایش‌ها از یک دستگاه سیرکولاتور EYELA NTT-1100 ساخت کشور ژاپن با دقت $\pm 0.1\text{ K}$ استفاده شد. برای برداشتن حجم های مورد نیاز از محلول های غلیظ تهیه شده، از پیپت های میکرولیتری ساخت شرکت آلمانی ایپندورف^۱ در محدوده حجمی ۱۰-۱۰۰ میکرولیتری استفاده شده است.

۲-۳- روش انجام آزمایش

هدایت سنجی ساده ترین روش برای مطالعه روی محلول های الکترولیت است و همچنان در تعیین مقدار CMC سورفکتانت‌های یونی در حلال قطبی از اهمیت بالایی برخوردار است. هدایت الکتریکی یک محلول، عکس مقاومت الکتریکی آن است. واحد هدایت ohm^{-1} می‌باشد که در بسیاری از موارد آن را زیمنس (S) می‌نامند. مقدار هدایتی که از طریق دستگاه هدایت سنجی به دست می‌آید، هدایت ویژه است که از طریق رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$k = \frac{l}{A} \frac{1}{R} \quad (1)$$

در این رابطه k هدایت ویژه، R مقاومت محلول، l فاصله بین دو الکتروود و A مساحت سطح الکتروودها است و به نسبت l/A اصطلاحاً ثابت سل می‌گویند. واحد هدایت الکتریکی ویژه (زیمنس بر سانتی متر یا $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) است ولی به علت کوچک بودن اعداد هدایت الکتریکی آن را بر حسب میکرو (میلی) زیمنس بر سانتیمتر هم بیان می‌کنند. اندازه‌گیری‌های هدایت سنجی به روش زیر صورت گرفت:

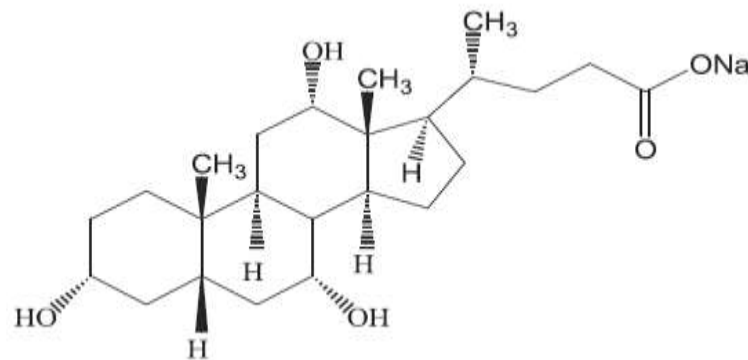
ابتدا یک محلول غلیظ از سورفکتانت‌های مورد مطالعه در حالت خالص (SCH, SDS) با غلظت مشخص تهیه شد و به تدریج توسط میکروپیپت ایپندورف حجم های مشخص از محلول به ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه گردید و هر بار پس از همگن شدن به وسیله مگنت مغناطیسی هدایت الکتریکی اندازه‌گیری شد (تیتراسیون هدایت سنجی). در سیستم مخلوط، دو جزء با نسبت‌های وزنی متفاوت در ۷ کسر مولی مختلف تهیه شد، سپس مخلوط‌ها در یک بالن حجمی ۵ میلی‌لیتر قرار گرفتند و با اضافه کردن آب دیونیزه به حجم رسانده شدند. در تهیه مخلوط‌ها این نکته رعایت شده است که غلظت محلول های غلیظ تقریباً چند برابر CMC باشد. همان روش تیتراسیون فوق با افزودن محلول غلیظ به مقدار مشخص حلال (در اکثر موارد در

^۱ Eppendorf

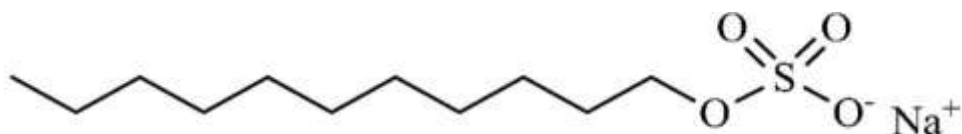
این مطالعه، ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه) انجام شد و به مدت حدود ۲ دقیقه محلول کاملاً همگن شد و سپس پس از تعادل دما هدایت الکتریکی اندازه گیری شد. در نهایت، نمودارهای هدایت ویژه بر حسب غلظت سورفکتانت (حالت خالص یا مخلوط) به منظور تخمین CMC رسم شد. لازم به ذکر است همه اندازه گیری ها در دمای 298K انجام شد.

۳- بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه رفتار محلول های آبی از SDS و SCH ابتدا در حالت خالص و سپس مخلوط (در کسر مولی های مختلف) بررسی شد. در یک غلظت خاص از سورفکتانت ها، مولکول ها تجمعات منظمی در داخل توده محلول تشکیل می دهند که به آن اصطلاحاً مایسل^۱ می گویند، در نمودار هدایت ویژه بر حسب غلظت سورفکتانت یک تغییر ناگهانی در شیب نمودار اتفاق می افتد به غلظتی که این تغییر شیب بوجود می آید اصطلاحاً غلظت بحرانی مایسلی یا CMC می نامند. در این غلظت خاص اولین تجمعات مایسلی در محلول شکل می گیرد، تعیین غلظت بحرانی مایسلی (CMC) با استفاده از اندازه گیری های هدایت الکتریکی روش بسیار مناسب و دقیق برای سورفکتانت های یونی در محلول های آبی است.



شکل ۱- ساختار مولکولی بیوسورفکتانت سدیم کلات (SCH)



شکل ۲- ساختار مولکولی سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS)

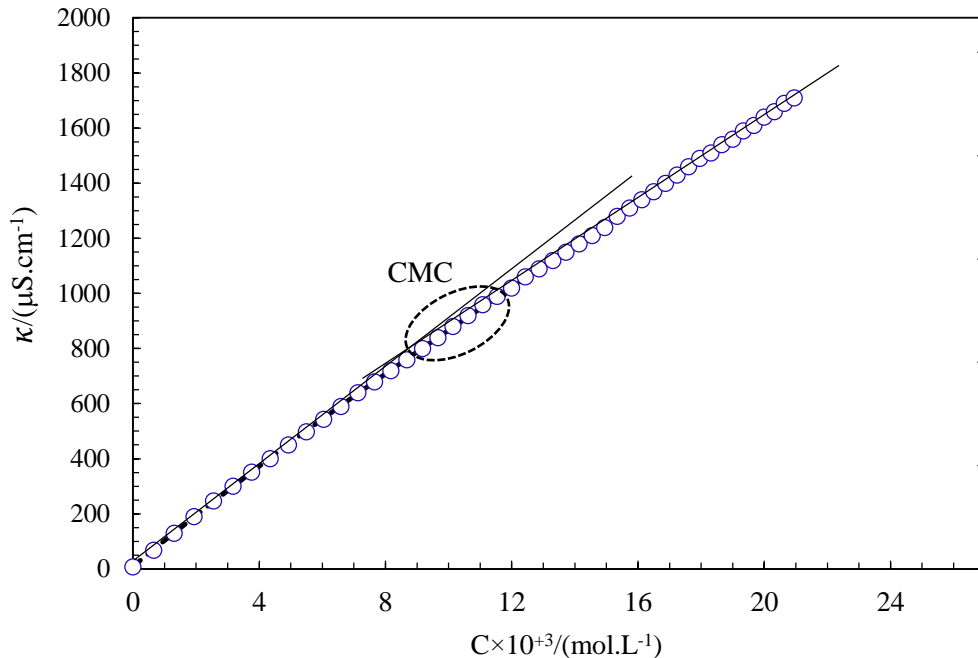
در شکل های ۱ و ۲ ساختار مولکولی SCH و SDS نشان داده شده است، همان طور که مشخص است هر دو این ترکیبات از نوع سورفکتانت های آنیونی می باشند.

سدیم کلات مولکولی بسیار حجیم است که به علت عدد تجمع^۲ پایین (تعداد مولکول هایی که در یک واحد ساختار مایسلی شرکت دارند)، روند تغییرات (هدایت بر حسب غلظت) در حول و حوش غلظت بحرانی مایسلی این ماده بسیار کم می باشد یعنی

¹ Micelle

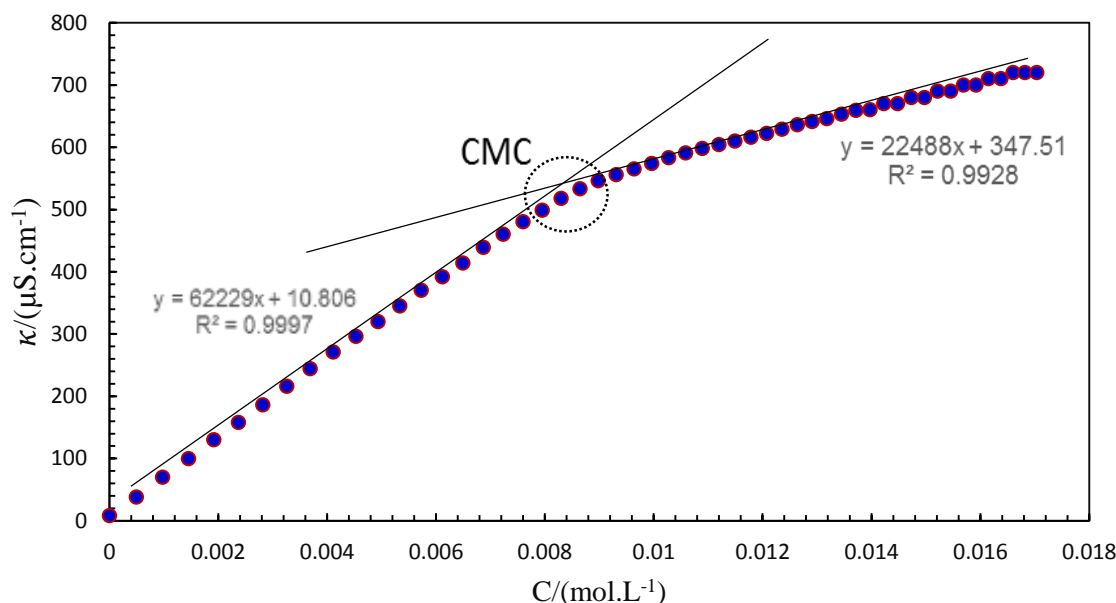
² Aggregation number

نمودار دارای نقطه شکست ضعیفی می باشد (بعلت اتصال بسیار کم یونهای مخالف به سطح مایسل)، برای تعیین CMC این ماده، داده های تجربی (هدایت ویژه بر حسب غلظت) با یک معادله درجه سوم برازش شده اند و سپس از معادله حاصل مشتق مرتبه اول گرفته شده است، نقطه مینیموم این منحنی نشان دهنده غلظت بحرانی مایسلی یا CMC مربوط به SCH می باشد.



شکل ۳- نمودار هدایت الکتریکی (κ) بیوسورفکتانت SCH خالص بر حسب غلظت: داده های تجربی؛ خطوط ترسیم شده بهترین خط عبور داده شده در حول و حوش CMC تقریبی

برای تعیین غلظت بحرانی مایسلی سورفکتانت SDS همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است به علت این که نمودار هدایت الکتریکی بر حسب غلظت این سورفکتانت نقطه شکست بسیار خوبی دارد تنها با استفاده قطع دادن معادله خط قبل و بعد از نقطه شکست نمودار میتوان CMC را تعیین کرد. توجه این پدیده به این علت است که قبل از تشکیل مایسل سورفکتانت های SDS به صورت مونومرهای آزاد (آنیون) و یون مخالف (کاتیون) هستند که در محلول آبی دارای هدایت الکتریکی بالایی هستند (مخصوصاً یون های مخالف) ولی پس از تشکیل مایسل تجمعات بزرگی از سورفکتانت ها تشکیل می شود و علاوه بر این تعدادی از یون های مخالف به سطح مایسل اتصال می یابند (نه همه آنها) که این موارد (تجمعات بسیار بزرگ و کاهش یونهای مخالف آزاد) سبب کاهش هدایت الکتریکی محلول می شود و تغییر شیب نمودار هدایت بر حسب غلظت (در جهت کاهش) می شود (این مورد در مورد سورفکتانت SDS در مقایسه با SCH چشمگیرتر است و در نتیجه شکست بهتری را نشان می دهد. بر اساس شکستی که در نمودار مشاهده می شود آن را به دو بخش مجزا تقسیم می کند که شیب بخش اول بیشتر از بخش دوم می باشد.



شکل ۴- تعیین CMC با استفاده از معادله خط قبل و بعد از شکست نمودار هدایت الکتریکی بر حسب غلظت SDS خالص.

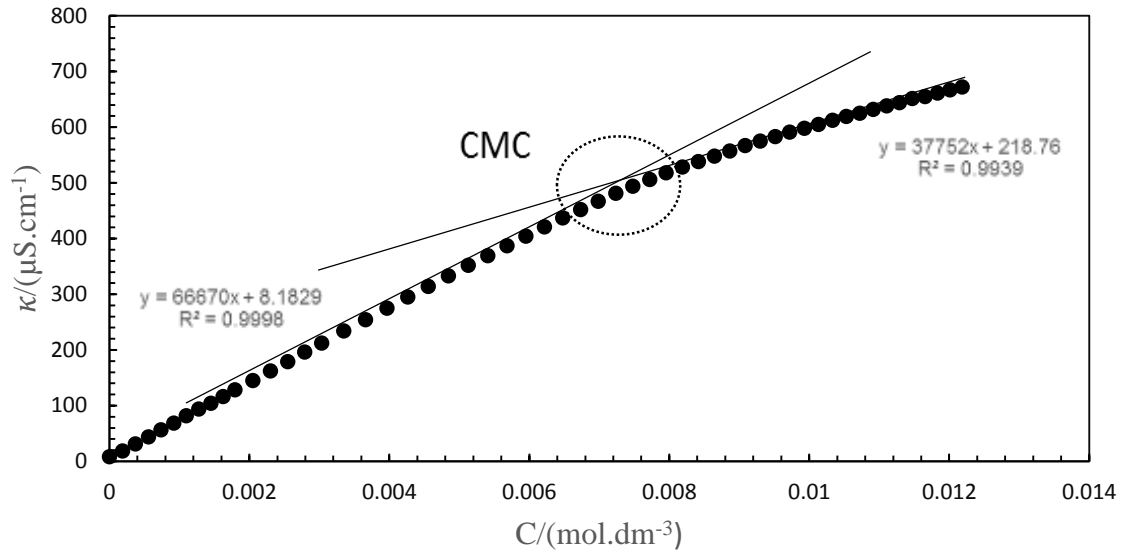
بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده CMC سدیم کلات و سدیم دو دسیل سولفات خالص حاصله در جدول ۱ گرد آورده شده است.

جدول ۱. فرمول مولکولی SDS و SCH و مقادیر CMC تجربی بدست آمده

سورفکتانت	فرمول مولکولی	نام مختصر	CMC
$C_{24}H_{39}O_5Na$	Sodium Cholate	SCH	9.2 mmol.dm^{-3}
$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	Sodium dodecyl sulfate	SDS	8.3 mmol.dm^{-3}

همان گونه که در جدول ۱ نشان داده شده است مقدار غلظت بحرانی مایسلی SDS کمتر از SCH می‌باشد که آن را به بخش هیدروکربنی بزرگتر SDS می‌توان نسبت داد. یعنی مولکول‌های SDS تحمل محیط آبی برایشان سخت‌تر است و در غلظت پایین‌تری به سطح مهاجرت می‌کنند و سریعتر سطح را اشباع می‌کنند و در نتیجه در غلظت پایین‌تری مایسل را تشکیل می‌دهند. از دیدگاه دیگر عدد تجمع SDS بزرگتر است بنابراین مایسل‌های تشکیل شده پایدارترند و در غلظت پایین‌تری تشکیل می‌شوند.

همچنین در این تحقیق برای بررسی مخلوط سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) و بیوسورفکتانت کلات سدیم (SCH) از روش هدایت سنجی در دمای ۲۹۸ کلوین استفاده کردیم. شکل ۵ بعنوان نمونه؛ روند تغییرات هدایت الکتریکی بر حسب غلظت کل مخلوط را در سیستم SCH + SDS در کسر مولی 0.9003 از SDS را نشان می‌دهد. بررسی‌های تکمیلی در مورد این نمودار و سایر مخلوط‌ها با معرفی تئوری‌ها در بخش‌های بعد ارائه می‌گردد.



شکل ۵- نمودار هدایت الکتریکی ویژه (κ) بر حسب غلظت در سیستم مخلوط (SDS+SCH) در کسر مولی $y_1=0.9003$ از SDS در محیط آبی در دمای K 298.15

۳-۱- بررسی غلظت بحرانی مایسلی (CMC)

محاسبه غلظت بحرانی مایسلی در حالت ایده آل (CMC_{mix}^{id})

با استفاده از مدل کلینت می توان مقدار غلظت بحرانی مایسلی را در حالت مخلوط ایده آل (CMC_{mix}^{id}) محاسبه نمود [9,10]:

$$CMC_{mix}^{id} = \frac{CMC_1 CMC_2}{y_1 CMC_2 + (1 - y_1) CMC_1} \quad (2)$$

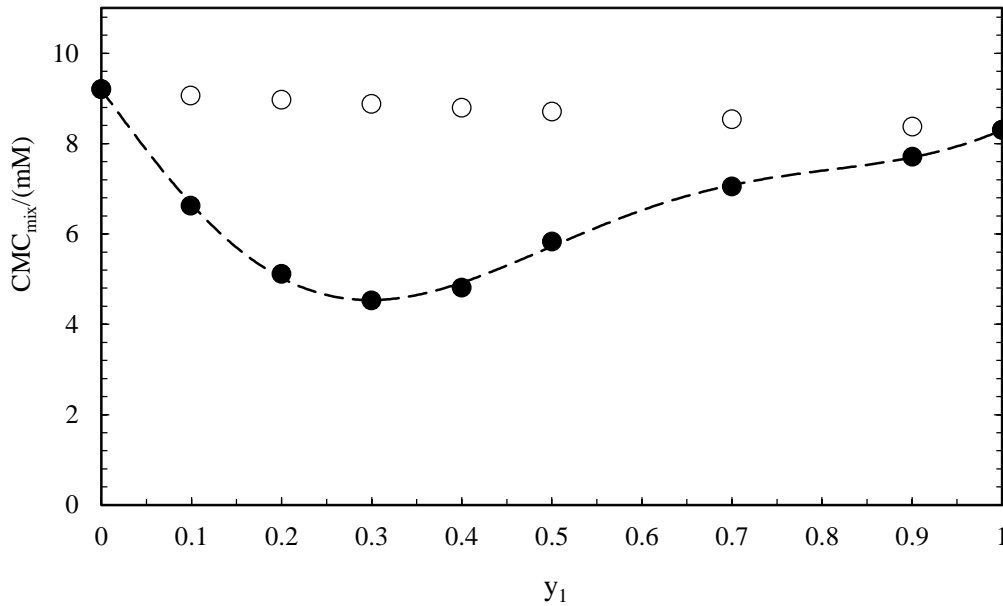
که در این معادله y_1, y_2 به ترتیب کسر مولی جزء ۱ (سدیم دودسیل سولفات) و جزء ۲ (سدیم کلات) و CMC_1 و CMC_2 مقادیر CMC سدیم دودسیل سولفات در مخلوط و CMC_2 مقادیر CMC سدیم کلات در مخلوط سورفکتانت ها را نشان می دهد. نتایج CMC در حالت ایده آل و تجربی و مقادیر انحراف از حالت ایده آل برای سیستم (SDS+SCH) در کسر مولی های مختلف را در جدول ۲ مشاهده می کنید. همان گونه که در جدول مشخص است میزان $\Delta(CMC_{mix})$ یعنی تفاضل بین غلظت بحرانی در حالت ایده آل و تجربی ($\Delta(CMC_{mix}) = CMC_{mix}^{exp} - CMC_{mix}^{id}$) مقدار منفی می باشد که این نشان از غیر ایده آل بودن مخلوط مورد مطالعه ما دارد. در صورتی که این مقدار $\Delta(CMC_{mix})$ برابر با صفر باشد مخلوط کاملاً ایده آل است، در صورتی که مثبت باشد نشان از هم افزایی منفی یا آنتاگونیسم دارد و در نهایت در صورتی که این مقدار منفی باشد نشان از هم افزایی مثبت یا سینرژیسم دارد.

جدول ۲- غلظت بحرانی مایسلی در حالت ایده آل (CMC_{mix}^{id})، تجربی (CMC_{mix}^{exp}) و $\Delta(CMC_{mix})$ در سیستم مخلوط SDS(1)+SCH(2) در کسر مولی های مختلف.

y_1	CMC_{mix}^{exp} (mM)	CMC_{mix}^{id} (mM)	$\Delta(CMC_{mix})$ (mM)
0	9.2		
0.0989	6.63	9.06	-2.43
0.2001	5.11	8.97	-3.85
0.2997	4.53	8.88	-4.35
0.4001	4.81	8.79	-3.98
0.5001	5.83	8.7	-2.88
0.7001	7.05	8.54	-1.49
0.9003	7.71	8.38	-0.67
1	8.3		

به طور کلی در سیستم های مخلوطی که حاوی دو سورفکتانت با بار سر قطبی هم نام هستند (مثبت- مثبت یا منفی- منفی) به علت دافعه الکترواستاتیکی تشکیل مایسل در غلظت بالاتری اتفاق می افتد و سیستم ها انحراف کمی از حالت ایده آل نشان می دهند زیرا برهمکنش بین اجزا در حالت خالص یا مخلوط تفاوت چندانی با هم ندارند ولی در سیستم مورد مطالعه ما این روند کمی متفاوت است. به علت ساختار حلقوی SCH بعد از تشکیل مایسل مخلوط برهمکنش های واندروالسی و ... بین زنجیره ی هیدروکربنی SDS با حلقه های SCH افزایش می یابد و از طرف دیگر به علت قرار گرفتن این مولکول ها در کنار همدیگر در مخلوط مایسلی دافعه سرهای قطبی با بار منفی آنها نسبت به حالت خالص آنها کمتر می شود و در نتیجه مایسل پایدارتر می شود و CMC مخلوط در غلظت پایینتری نسبت به CMC هر یک از اجزا خالص پدیدار می شود.

شکل ۶ نمودار تغییرات تغییرات CMC_{mix}^{exp} در برابر کسر مولی SDS در مخلوط (SCH+SDS) را نشان می دهد مقادیر CMC تجربی در تمامی کسر مولی ها پایین تر از CMC ایده آل و هر یک از اجزا خالص می باشد که برهمکنش های جاذبه ای بیشتر و سینرژیسم (یا هم افزایی) را بین این دو گونه تایید می کند. همچنین این نمودار بصورت نامتقارن است که این موضوع به دلیل CMC پایین تر SDS در مقایسه با SCH است و میزان مشارکت بیشتر SDS در مایسل مخلوط نسبت به SCH را نشان می دهد.



شکل ۶- نمودار تغییرات CMC_{mix} در برابر کسر مولی SDS در مخلوط SCH(2)+SDS(1): CMC_{mix}^{exp} (●) و CMC_{mix}^{id} (○) نشان دهنده CMC_{mix}^{id} می‌باشد.

۳-۲- بررسی کسر مولی در مایسل مخلوط و پارامتر برهمکنش

محاسبه کسر مولی اجزا در مخلوط مایسلی (X_i^m) و محاسبه پارامتر برهمکنش (β^m)

برای بررسی برهمکنش‌های بین اجزا در مایسل مخلوط پارامترهای مختلفی وجود دارد که اولین و مهم‌ترین پارامتری که باید تعیین گردد تعیین مقدار کسر مولی اجزا در مایسل مخلوط (X_1^m و X_2^m) است که محاسبه کسر مولی سورفکتانت در مایسل مخلوط (X_1^m) با استفاده از مدل غیر ایده آل رابینگ صورت می‌گیرد که اساس آن با در نظر گرفتن نظریه محلول‌های منظم^۱ است و معادله نهایی آن به صورت زیر می‌باشد [18-21]:

$$\frac{(X_1^m)^2 \ln \left(\frac{y_1 CMC_{mix}^{exp}}{(X_1^m) CMC_1} \right)}{(1 - X_1^m)^2 \ln \left(\frac{(1 - y_1) CMC_{mix}^{exp}}{(1 - X_1^m) CMC_2} \right)} = 1 \quad (3)$$

در این معادله CMC_1 ، CMC_2 و CMC_{mix} به ترتیب مقادیر CMC حالت خالص سورفکتانت‌های ۱ و ۲ و همچنین CMC مخلوط سورفکتانت‌ها در کسر مولی y_1 (کسر مولی تهیه شده) می‌باشد.

بر طبق نظریه رابینگ؛ پس از حل معادله (۳) و محاسبه X_1^m و مجموعه داده‌های تجربی (CMC_1 ، CMC_2 و CMC_{mix})، y_1 می‌توان مقادیر مربوط به β^m (پارامتر برهمکنش بین اجزا در مایسل مخلوط) را از معادله زیر بدست آورد:

¹ Regular solution theory

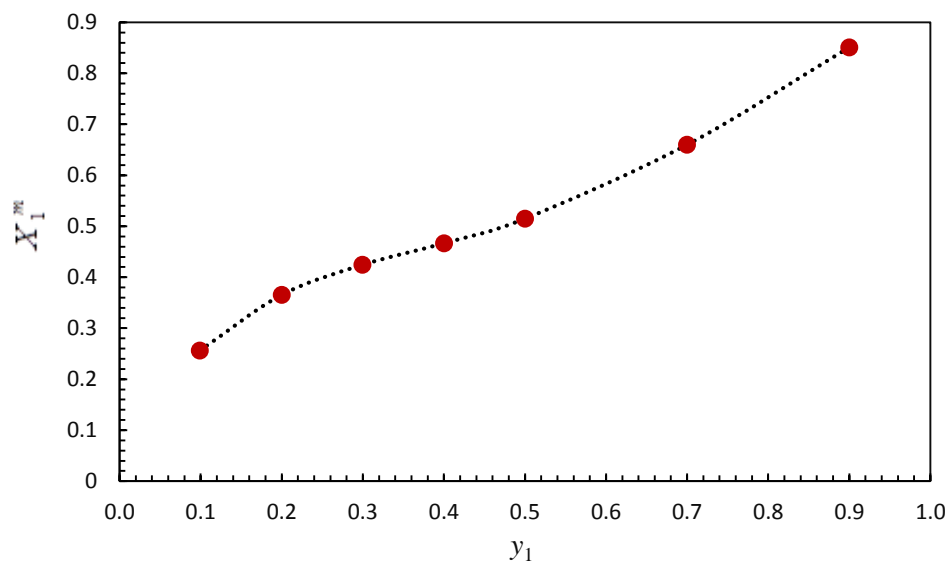
$$\beta^m = \frac{1}{(1 - X_1^m)^2} \ln \frac{y_1 CMC_{mix}}{(X_1^m) CMC_1} \quad (4)$$

در حقیقت پارامتر β^m ارزیابی از درجه‌ی برهمکنش بین سورفکتانت‌ها و مقدار انحراف از رفتار ایده آل برای مایسل مخلوط را نشان می‌دهد.

مقدار منفی β^m نشان دهنده اثر برهمکنش‌های سینرژیسمی (هم افزایی) بین اجزا در مایسل است که در شرایط ذیل اتفاق می‌افتد:

الف) برهمکنش جاذبه‌ای بین اجزا پس از مخلوط شدن قوی‌تر از برهمکنش بین اجزا بصورت خالص می‌باشد.
ب) برهمکنش دافعه‌ای بین اجزا پس از مخلوط شدن ضعیف‌تر از برهمکنش بین اجزا بصورت خالص می‌باشد.
در نقطه مقابل، مقدار مثبت β^m نشان دهنده آنتاگونیسم (یا هم ستیزی) در مخلوط مایسل می‌باشد و اگر $\beta^m = 0$ باشد در نتیجه تشکیل مخلوط مایسل در حالت ایده آل قرار دارد [21].

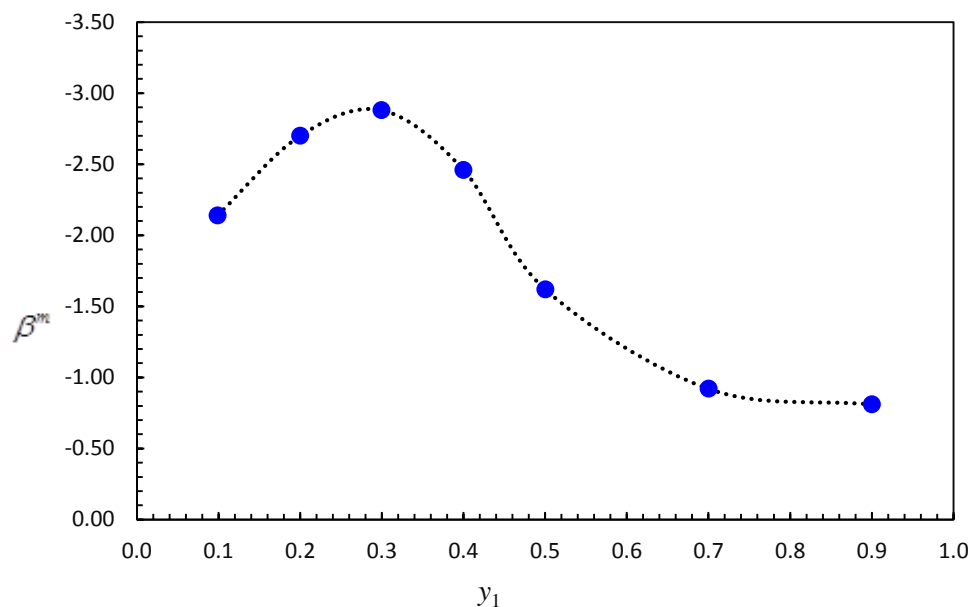
در شکل ۷ نمودار تغییرات کسر مولی SDS در مایسل مخلوط (X_1^m) بر حسب کسر مولی در توده (y_1) نشان داده شده است.



شکل ۷- کسر مولی SDS در مخلوط مایسلی (X_1^m) بر حسب کسر مولی مختلف در توده (y_1)

همان گونه که در شکل ۷ مشخص است مقدار کسر مولی SDS در مخلوط مایسلی با افزایش کسر مولی در توده (y_1) افزایش می‌یابد؛ بعنوان مثال در ترکیب درصد برابر از SDS و SCH (کسر مولی ۰/۵ یا ترکیب ۵۰ درصد از مخلوط) میزان مشارکت SDS برابر ۵۱/۵ درصد می‌باشد که این نشان از تمایل بیشتر این گونه در تشکیل مخلوط مایسلی می‌باشد. از دیدگاه دیگر SCH یک مولکول حجیم است و وقتی مخلوط مایسلی تشکیل می‌شود انتظار می‌رود میزان مشارکت آن کمتر از SDS باشد که داده‌های بالا این مورد را تایید می‌کنند.

شکل ۸ نمودار تغییرات β^m بر حسب کسر مولی SDS را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در تمامی کسر مولی‌ها مقادیر پارامتر برهمکنش (β^m) اعداد منفی بدست آمده است که وجود سینرژیزم را در مخلوط SCH و SDS تایید می‌کند. ماکزیمم سینرژیزم در کسر مولی تقریباً ۰/۳ از SDS اتفاق می‌افتد (در ۳۰ درصد از غلظت اولیه در مخلوط تهیه شده)، میزان مشارکت مولکول‌های SDS در مخلوط مایسلی تقریباً بیش از ۴۲/۵ درصد بدست آمده است ($X_1^m = 0.4252$).



شکل ۸- تغییرات پارامتر برهمکنش مخلوط (SCH+SDS) بر حسب کسر مولی SDS در دمای 298K در محیط آبی

۳-۳- بررسی ضریب فعالیت اجزا در مایسل مخلوط

محاسبه ضریب فعالیت در مایسل مخلوط

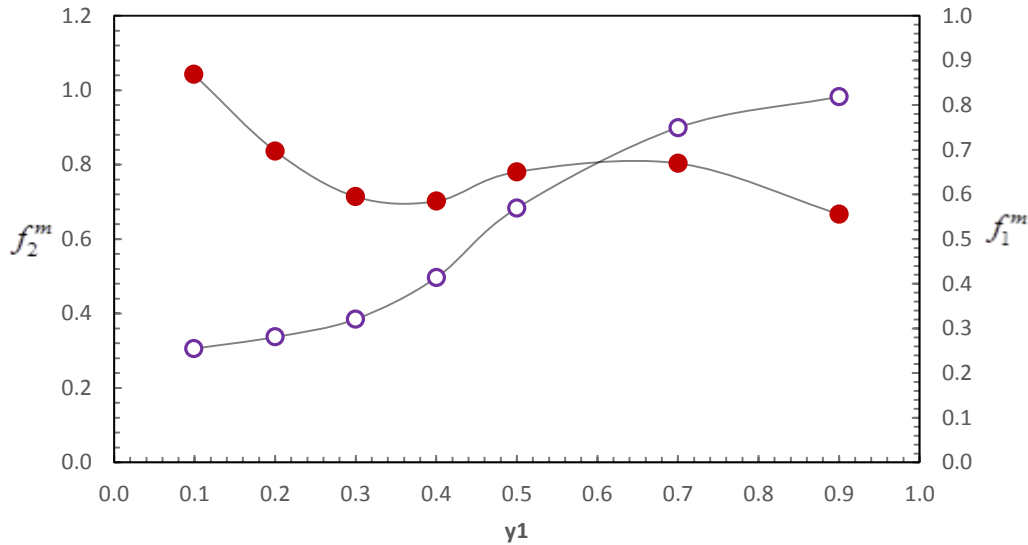
پس از تعیین کسر مولی مایسلی هر یک از اجزا و پارامتر برهمکنش ضریب فعالیت پارامتر دیگری است که محاسبه می‌شود همچنین یکی دیگر از راه‌های تعیین میزان انحراف از حالت ایده آل بدست آوردن ضریب فعالیت می‌باشد که از طریق روابط زیر محاسبه می‌شود [18-21]:

$$f_1^m = \exp[\beta^m (X_2^m)^2] \quad (5)$$

$$f_2^m = \exp[\beta^m (X_1^m)^2] \quad (6)$$

در حالت ایده آل $f_1^m = f_2^m = 1$ می‌باشد که میزان انحراف از واحد میزان انحراف از حالت ایده آل را نشان می‌دهد.

نمودار ۹ روند تغییرات f_1^m و f_2^m بر حسب کسر مولی SDS را نشان می‌دهد در هر دو موارد کسر مولی اجزا در مخلوط مایسلی کمتر از واحد است که نشان دهنده برهمکنش جاذبه‌ای و رفتار غیر ایده آل می‌باشد.



شکل ۹- تغییرات ضریب فعالیت جزء ۱ و جزء ۲، f_1^m ، f_2^m بر حسب کسر مولی ۱) نمودار (●) نشان دهنده ضریب فعالیت SDS و نمودار (○) نشان دهنده ضریب فعالیت SCH بر حسب کسر مولی SDS می‌باشد.

۳-۴- بررسی پارامترهای ترمودینامیکی تشکیل مایسل (خالص و مخلوط)

محاسبه انرژی آزاد گیبس مایسلی

انرژی آزاد گیبس مایسلی استاندارد برای حالت خالص و مخلوط سورفکتانت‌ها از رابطه زیر محاسبه میشود [18, 21-22]:

$$\Delta G_{mic}^0 = (1 + \alpha) RT \ln X_{CMC} \quad (7)$$

که در این رابطه X_{CMC} ، سورفکتانت‌ها بر حسب کسر مولی و α درجه یون‌های مخالف چسبیده به مایسل می‌باشد (که از نسبت شیب نمودار هدایت سنجی در قبل و بعد از CMC بدست می‌آید و پارامتر بدون بعد است). R ثابت جهانی گازها و T دمای مطلق است. انرژی آزاد گیبس معیاری از خود بخودی یا غیر خودبخودی بودن فرایند است. اگر میزان انرژی آزاد گیبس مایسلی عدد منفی شود یعنی فرآیند مایسل سازی به صورت خودبخودی انجام می‌شود و اگر میزان انرژی آزاد گیبس مایسلی مثبت شود یعنی فرآیند مایسل سازی غیر خودبخودی صورت می‌گیرد.

$$\alpha = 1 - \frac{S_2}{S_1} \quad (8)$$

که در این رابطه S_1 نشان دهنده شیب نمودار هدایت الکتریکی بر حسب غلظت سورفکتانت قبل از نقطه شکست (CMC) و S_2 نشان دهنده شیب نمودار بعد از نقطه شکست (CMC) است.

با توجه به اینکه در این آزمایش محلول‌ها در محیط آبی مورد مطالعه قرار گرفتند X_{CMC} از رابطه زیر بدست می‌آید:

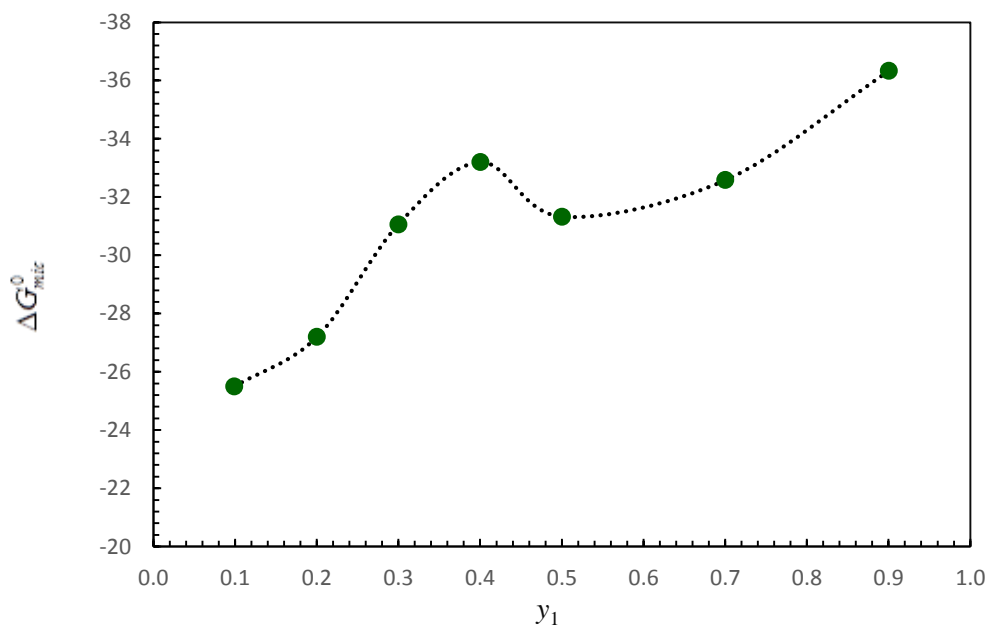
$$X_{CMC} = \frac{CMC}{[H_2O] + [\text{surfactant}]} \approx \frac{CMC}{55.5} \quad (9)$$

پارامتر ترمودینامیکی مهم برای تخمین میزان انحراف تشکیل مایسل از رفتار ایده آل مقدار انرژی آزاد گیبس فزونی (G_{mic}^E) می باشد که از طریق رابطه زیر بدست می آید (با در نظر گرفتن ضرایب فعالیت اجزا):

$$G_{mic}^E = RT[X_1^m \ln(f_1^m) + (X_2^m) \ln(f_2^m)] \quad (10)$$

مقدار صفر این پارامتر نشان دهنده رفتار ایده آل مخلوط مایسلی می باشد و هر عدد بر خلاف صفر نشاندهنده رفتار غیرایده آلی آن می باشد.

مقادیر حاصل از این دو پارامتر ترمودینامیکی در جدول ۳ گزارش شده است. (مقدار انرژی آزاد گیبس مایسلی شدن ΔG_{mic}^0) در سیستم مورد مطالعه ما مقدار منفی می باشد که نشان از خودبخودی بودن فرآیند تشکیل مایسل در این سیستم دارد و با افزایش غلظت SDS این مقدار تقریباً افزایش می یابد (منفی تر می شود) (شکل ۱۰ مشاهده شود)، همچنین انرژی آزاد گیبس مایسلی فزونی (G_{mic}^E) نیز عدد منفی بدست آمده است که انحراف از حالت ایده آل و برهمکنش های سینرژیسی بین اجزا را نشان می دهد. مقادیر انرژی آزاد گیبس فزونی G_{mic}^E دلالت بر این موضوع دارد که تشکیل مایسل در حالت مخلوط پایدارتر از تشکیل مایسل در حالت مخلوط ایده آل می باشد یا عبارت دیگر مقدار قدر مطلق انرژی آزاد گیبس مخلوط مایسلی در حالت واقعی (حقیقی) بزرگتر از قدر مطلق مقدار این پارامتر در حالت ایده آل است [21].



شکل ۱۰- نمودار تغییرات ΔG_{mic}^0 در بر حسب کسر مولی SDS در مخلوط مایسلی (SDS(1)+SCH(2)) در دمای 298K

جدول ۳- نشان دهنده پارامتر برهمکنش (β^m)، کسر مولی مایسلی X_1^m ، ضرایب فعالیت f_1^m و f_2^m ، کسر مولی در حالت ایده آل (X_1^{id})، انرژی آزاد گیبس مایسل سازی ΔG_{mic}^0 ، انرژی آزاد گیبس مایسلی فزونی G_{mic}^E ، طبق مدل رایبینگ برای برای مخلوط (SCH(2)+SDS(1)) در دمای 298.15 K

y_1	X_1^{id}	X_1^m	β^m	f_1^m	f_2^m	ΔG_{mic}^0	G_{mic}^E	α
						KJ.mol ⁻¹	KJ.mol ⁻¹	
0.0989	0.1080	0.2562	-2.14	0.3061	0.8690	-25.50	-1.0	0.14
0.2001	0.2161	0.3656	-2.70	0.3373	0.6971	-27.20	-1.6	0.18
0.2997	0.3206	0.4244	-2.88	0.3851	0.5953	-31.06	-1.7	0.33
0.4001	0.4237	0.4668	-2.46	0.4969	0.5851	-33.20	-1.5	0.43
0.5001	0.5245	0.5151	-1.62	0.6832	0.6506	-31.33	-1.0	0.38
0.7001	0.7202	0.6601	-0.92	0.8992	0.6697	-32.58	-0.5	0.47
0.9003	0.9087	0.8512	-0.81	0.9822	0.5561	-36.33	-0.3	0.65

۴- نتیجه گیری کلی

در این مقاله، مخلوط سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) و بیوسورفکتانت کلات سدیم (SCH) از روش هدایت سنجی در دمای ۲۹۸ کلوین مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:

(۱) با وجود اینکه مخلوط مورد مطالعه آنیونی-آنیونی می‌باشد، در تمامی کسر مولی‌ها مقادیر پارامتر برهمکنش (β^m)

اعداد منفی بدست آمده است که وجود سینرژیسم را در مخلوط SDS+SCH نشان می‌دهد. بیشترین برهمکنش (ماکزیمم سینرژیسم) در کسر مولی تقریباً ۰/۳ از SDS اتفاق می‌افتد که میزان مشارکت مولکول‌های SDS تقریباً بیش از ۴۲/۵ درصد است.

(۲) غلظت بحرانی مایسلی (CMC) بدست آمده از طریق تجربی CMC_{mix}^{exp} در این سیستم کمتر از غلظت بحرانی مایسلی

در حالت ایده آل (CMC_{mix}^{id}) حاصل از مدل کلینت می‌باشد و شاهد انحراف منفی می‌باشیم که نشان از هم افزایی مثبت یا سینرژیسم دارد.

(۳) میزان پارامترهای برهمکنش (f_1^m, f_2^m) در تمام کسر مولی اجزا کمتر از واحد است که حاکی از غیر ایده آل

بودن مخلوط سورفکتانت‌ها است و وجود برهمکنش مثبت بین اجزا را تایید می‌کند.

(۴) میزان غلظت بحرانی مایسلی (CMC) در مخلوط SDS +SCH پایین تر از CMC هر یک از سورفکتانت‌ها در

حالت خالص می‌باشد که برهمکنش مثبت و سینرژیسم را در این سیستم نشان می‌دهد.

(۵) مقادیر بدست آمده برای انرژی آزاد گیبس مایسلی در تمام کسر مولی‌های مخلوط منفی می‌باشد که نشان دهنده

خودبخودی بودن فرآیند تشکیل مخلوط مایسلی می‌باشد.

۵- تشکر و قدردانی

در نهایت از حمایت های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سمنان تشکر و قدردانی می نمایم که ما را در انجام این پژوهش یاری کردند.

۶- مراجع

- [1] B. Lindman, N. Kamenka, H. Fabre, J. Ulmius, T. Wieloch, *J. Colloid Interface Sci.* **73** (1980) 556.
- [2] A. N. Diaz, F. G. Sanchez, A. G. Pareja, *Colloids Surf. A*, **142** (1998) 27.
- [3] J. Lasch, *Biochim. Biophys. Acta*, **1241** (1995) 269.
- [4] G. P. Tochtrop, G. T. Dekoster, D. F. Covey, D. P Cistola. *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 11024.
- [5] M. Makishima, T. T. Lu, W. Xie, G.K. Whitfield, H. Domoto, R. M. Evans, M. R Haussler, D. J. Mangelsdorf, *Science*, **296** (2002) 1313.
- [6] L. X. Jiang, K. Wang, M. L. Deng, Y. L. Wang, J. B. Huang, *Langmuir*, **24** (2008) 4600.
- [7] M. Poša, D. Ćirin, V. Krstonošić, *Chem. Eng. Sci.* **98** (2013) 195.
- [8] S. Yusa, K. Ikeda, T. Yamamoto, Y. Morishima, *Polymer J.* **37** (2005) 571.
- [9] N. Azum, M. A. Rub, A. M. Asiri, , K. A. Alamry, H. M. Marwani, *J. Disp. Sci. Technol.* **35** (2014) 358.
- [10] A. Ghasemi, A. Bagheri, *J. Mol. Liq.* **298** (2020) 111948.
- [11] M. A. Rub, N. Azum, A. M. Asiri, A. Khan, A. A. P. Khan, M. M. Rehman, S. B. Khan, *J. Disp. Sci. Technol.* **35** (2014) 1588.
- [12] P. Jafari-Chashmi, A. Bagheri, *J. Mol. Liq.* **269** (2018) 816.
- [13] I. Kralova, J. Sjoblom, *J. Disp. Sci. Technol.* **30** (2009) 1363.
- [14] D. Kumar, M. A Rub, M. Akram, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol.* **132** (2014) 288.
- [15] M. J. Armstrong, M. C. Carey, *J. Lipid Res.* **23** (1982) 70.
- [16] M. Knag, J. Sjoblom, and E. Gulbrandsen, *J. Disp. Sci. Technol.* **26** (2005) 207.
- [17] A. Bagheri, *Colloid & Surfaces A: Eng. Asp.* **615** (2021) 126183.
- [18] P. M. Holland, D. N. Rubingh, *ACS symposium*, **50**, 1992
- [19] P. M. Holland, D. N. Rubingh, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 1984.
- [20] M. R. Molla, M. A. Rub, A. Ahmed, Md. A. Hoque, *J. Mol. Liq.* **238** (2017) 62.
- [21] M. J. Rosen, J. T. Kunjappu, *surfactants and interfacial Phenomena*, fourth ed., John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved, chapter 11 (2012).
- [22] N. Faraji, A. Bagheri, A. Arab, *Journal of Applied Chemistry*, **14** (2020) 43.

