

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
INSTITUT RUĐER BOŠKOVIĆ, ZAGREB**

**POSLIJEDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI
INTERDISCIPLINARNI ZNANSTVENI STUDIJ
ZAŠTITA PRIRODE I OKOLIŠA**

Vesna Vrdoljak

**Uklanjanje amfifilnih zagađivača iz vodenih otopina
međudjelovanjem kationskih i anionskih amfifila**

Magistarski rad

OSIJEK, 2011.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Poslijediplomski sveučilišni interdisciplinarni znanstveni studij Zaštita prirode i okoliša

Magistarski rad

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

UKLANJANJE AMFIFILNIH ZAGAĐIVAČA IZ VODENIH OTOPINA MEĐUDJELOVANJEM KATIONSkih I ANIONSkih AMFIFILA

Vesna Vrdoljak, dipl.inž.

Rad je izrađen na Institutu Ruđer Bošković, Zagreb

Mentor: Dr.sc. *Vlasta Tomašić*, viša znanstvena suradnica

Kratki sažetak magistarskog rada

U cilju sniženja koncentracija najzastupljenijih amfifila u okolišu, istraživana su fizikalno-kemijska svojstva otopina pojedinačnih amfifila, te njihovih kationskih i anionskih smjesa, kojima su određene granice taloženja i konstruirani precipitacijski dijagrami. Na temelju mjerenja površinske napetosti, električne provodnosti i raspršenja svjetlosti, određena su svojstva adsorpcije na granici faza otopina-zrak, mehanizmi samoorganizacije amfifila u vodenim otopinama, te izračunati razni termodinamički parametri. Objašnjen je princip nastajanja katanionskih amfifila, koji su podvrgnuti ispitivanju svojih termotropnih svojstava i identificirani kao smektičke lamelne slagaline. Koncentracije amfifila zastupljene u otpadnim, urbanim vodama podesne su za uklanjanje predloženom metodom.

Broj stranica: 194

Broj slika: 97

Broj tablica: 24

Broj literaturnih navoda: 228

Broj priloga: 0

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: površinski aktivne tvari, katanionici, ekologija, strukture, lamelna faza, tekući kristali

Datum obrane: _____

Povjerenstvo za obranu magistarskog rada je u sljedećem sastavu:

1. Dr. sc. *Božena Ćosović*, znanstvena savjetnica Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu, predsjednica;
2. Doc. dr. sc. *Berislav Marković*, docent Odjela za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, komentor i član;
3. Dr. sc. *Vlasta Tomašić*, viša znanstvena suradnica Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu, mentorica i član.

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb i Sveučilištu u Osijeku,
Trg Sv. Trojstva 3.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University Josip Juraj Strossmayer, Osijek
Ruđer Bošković Institute, Zagreb
University postgraduate interdisciplinary study
Environmental Protection and Nature Conservation

MSc thesis

Scientific Area: Natural science
Scientific Field: Chemistry

REMOVING OF AMPHIPHILIC POLLUTANTS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY INTERACTION OF CATIONIC AND ANIONIC AMPHIPHILES

Vesna Vrdoljak, B.Sc.

Thesis performed at Ruđer Bošković Institute, Zagreb
Supervisor: Ph. D. *Vlasta Tomašić*, Senior Research Associate

Short abstract

Towards to decreasing the concentrations of the most represent surfactants in environment, the physico-chemical properties of individual surfactants and theirs cationic and anionic mixtures were investigated, and the sediment borders and precipitation diagrams were constructed. The adsorption properties at the solution-air interface, the mechanisms of surfactant self-organization in aqueous solutions, and different thermodynamic parameters were determined by measuring the surface tension, electrical conductance and light scattering. The principle of catanionic surfactant formation has been explained, their thermotropic properties were investigated and identified as smectic lamellar phase. The surfactant concentrations in urban sewage waters are suitable for removal by proposed method.

Number of pages: 194
Number of figures: 97
Number of tables: 24
Number of references: 228

Original in: Croatian

Key words: surfactants, catanionics, ecology, structures, lamellar phase, liquid crystals

Date of the thesis defense: _____

Reviewers:

1. Ph. D. *Božena Ćosović*, Senior scientist, Ruđer Bošković Institute, Zagreb, President;
2. Assis. Prof. Ph. D. *Berislav Marković*, Assistant Professor, Department of Chemistry, University of Josip Juraj Strossmayer, Osijek, Co-supervisor and Member;
3. Ph. D. *Vlasta Tomašić*, Senior Research Associate, Ruđer Bošković Institute, Zagreb, Supervisor and Member.

Thesis deposited in:

National and University Library, Zagreb, Hrvatske bratske zajednice bb. and University of Osijek, Trg Sv. Trojstva 3.

Tema rada prihvaćena je na 2. sjednici Sveučilišnog vijeća za sveučilišne interdisciplinarne poslijediplomske (doktorske) studije u akademskoj godini 2008./2009. održanoj 20. srpnja 2009. godine.

Od sveg srca hvala mojoj mentorici dr. sc. Vlasti Tomašić na nesebičnoj pomoći, podršci, strpljenju i stručnim savjetima koji su mi bili od velike koristi pri izradi ovog rada kao i na svemu što je učinila kako bi ovaj rad ugledao svjetlo dana.

Zahvaljujem se gđi Nevenki Nekić, dr.sc. Irini Pucić i prof.dr.sc. Dubravki Matković Čalogović koji su mi omogućili i pomogli u provedbi pojedinih dijelova eksperimentalnog rada.

Nezaboravna i zanimljiva iskustva stekla sam prilikom eksperimentalnog rada u Laboratoriju za sintezu i procese samoorganizacije organskih molekula, Zavoda za fizičku kemiju Instituta Ruđer Bošković te se toplo zahvaljujem svim djelatnicima na pomoći i ugodnoj, veseloj i prijateljskoj atmosferi u kojoj je bilo zadovoljstvo raditi ovaj rad. Izuzetno mi je drago da sam imala priliku upoznati ih i surađivati s njima.

Iskreno se zahvaljujem svim svojim prijateljima na ohrabrenju, usmjeravanju, pozitivnom stavu i pomoći kada je to trebalo.

I naravno cijeloj mojoj obitelji koji su bili moj motiv i moja snaga, a posebno mojoj mami čija su mi skromnost, dobrota i požrtvornost inspiracija u životu.

I na kraju... ovaj rad posvećujem svojim najvoljenijima – mom suprugu Tadiji, mom najhrabrijem vitezu Antoniju i mom Gabrijelu, najmanjoj ninji kornjači na svijetu – koji su mi strpljivo i s velikom ljubavlju pružali podršku i poticaj te koji su najveća sreća i smisao moga života.

SADRŽAJ

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA	2
BASIC DOCUMENTATION CARD	4
1. UVOD	9
2. OPĆI DIO	11
2.1. Općenita svojstva i podjela površinski aktivnih tvari (PAT)	11
2.2. Karakteristike PAT u vodenim otopinama	14
2.2.1. Napetost površine	14
2.2.2. Topljivost PAT	15
2.2.3. Kritična micelizacijska koncentracija (<i>cmc</i>)	16
2.2.4. Agregacija PAT u vodenim otopinama iznad <i>cmc</i>	20
2.3. Međudjelovanja PAT suprotnih elektrostatskih naboja	24
2.4. Katanionske PAT i njihova liotropna svojstva	26
2.5. Katanionske PAT i njihova termotropna svojstva	28
2.6. PAT u okolišu	32
2.6.1. Međudjelovanja PAT u okolišu	32
2.6.2. Prirodne PAT u okolišu	35
2.6.3. Sintetske PAT kao zagađivači u okolišu	37
2.7. Komercijalni načini uklanjanja PAT iz okoliša	42
2.7.1. Tlo i vodonosni sloj	42
2.7.2. Vodeni ekosustavi	44
2.8. Primjena PAT	48
3. MATERIJALI I METODE	52
3.1. Priprava ishodnih vodenih otopina i katanionskih smjesa za mjerenje	52
3.2. Mjerne metode za ispitivanje katanionskih smjesa	54
3.2.1. Određivanje granica taloženja	54
3.2.2. Mjerenje površinske napetosti	55
3.2.3. Mjerenje električne provodnosti	55
3.2.4. Mjerenje dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS)	56
3.3. Katanionske smjese	57
3.3.1. Određivanje sastava miješanog monosloja i parametra međudjelovanja u miješanom monosloju	57
3.3.2. Određivanje sastava miješanih micela i parametra međudjelovanja u miješanim micelama	58
3.3.3. Određivanje koncentracije i površine koju zauzima molekula PAT na granici faza otopina/zrak (Gibbsova adsorpcijska izoterma)	58
3.4. Određivanje termodinamičkih parametara	60
3.4.1. Termodinamički parametri adsorpcije na granici faza otopina/zrak	60
3.4.2. Termodinamički parametri miceliranja	61
3.5. Priprava krutih katanionskih PAT	61
3.6. Mjerne metode za ispitivanje krutih katanionskih amfifila	62
3.6.1. Elementna analiza	62
3.6.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	62

3.6.3. Mjerenje ogiba rentgenskih zraka	64
3.6.4. Mikroskopija	65
4. REZULTATI	67
4.1. Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina pojedinih kationskih i anionskih PAT ..	68
4.1.1. Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina dodecilamonijevog klorida	68
4.1.2. Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina natrijevog dodecilbenzensulfonata	71
4.2. Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina katanionskih smjesa.....	77
4.2.1. Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina katanionske smjese dodecilamonijevog klorid i natrijev dodecilsulfat	79
4.2.2. Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina katanionske smjese dodecilamonijevog klorid i natrijev dodecilbenzensulfonat	88
4.2.2.1. Precipitacijski dijagram smjese dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata	89
4.2.2.2. Adsorpcija na granci faza otopina-zrak i samoorganizacija u smjesi dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata	94
4.2.2.3. Asocijacija u vodenim otopinama smjesa dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata	102
4.2.2.4. Termodinamički parametri adsorpcije i micelizacije smjesa dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata	114
4.2.3. Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina katanionskih smjesa dodeciltrimetilamonijevog bromida i natrijevog dodecilsulfata	115
4.2.4. Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina katanionskih smjesa didodecildimetilamonijevog bromida i natrijevog dodecilsulfata.....	119
4.3. Svojstva krutih katanionskih PAT	130
4.3.1. Termička svojstva i struktura krutog katanionskog dodecilamonijevog dodecilsulfata, DA–DS.....	132
4.3.2. Termička svojstva i struktura krutog katanionskog dodecilamonijevog dodecilbenzesulfonata, DA–DBS.....	141
4.3.3. Termička svojstva i struktura krutog katanionskog dodeciltrimetilamonijevog dodecilsulfata, DTA–DS	149
4.3.4. Termička svojstva i struktura krutog katanionskog didodecildimetilamonijevog dodecilsulfata, DDA–DS.....	156
5. RASPRAVA.....	168
6. ZAKLJUČCI	177
7. LITERATURA	180
8. Životopis.....	197

1. UVOD

Mnogobrojne su supstance i zagađivači koji dospijevaju u okoliš i u njima uzrokuju niz prolaznih ili trajnih promjena, ovisno o svojim kemijskim, fizikalnim te biološkim svojstvima, količini i načinu unosa u okoliš, kao i ovisno o svojstvima i uvjetima samog okoliša koji ih prima.

Površinski aktivne tvari (PAT) ili amfifili, kao sastavni dio mnogih komercijalnih proizvoda i tehnoloških postupaka, jedna su od najraširenijih grupa tvari koje opterećuju današnji okoliš te su zajedno s emisijama lebdećih čestica (PM10 i PM2,5), CO₂, SO₂, NO_x i polikloriranim bifenilima (PCB) glavni problemi u okolišu. Oko 100 000 kemikalija korištenih samo u proizvodnji detergenata i kozmetike (kao masovnih proizvoda s visokim udjelima različitih tipova PAT) nikada nisu bile dovoljno istražene te se ne zna sa sigurnošću njihova potencijalna opasnost za čovjeka i okoliš, a obzirom na visoki udio PAT u raznim proizvodima i tehnologijama, raspršenost, kontinuiranost i količinu uporabe u svijetu, potrebno im je posvetiti i posebnu pažnju s gledišta zaštite okoliša.

Nadalje, prilikom zagađenja mnogih ekosustava, upravo se PAT spojevi koriste u njihovoj remedijaciji u različitim procesima tipa adsorpcije, razdjeljenja ili solubilizacije organskih zagađivača, tako da amfifilni spojevi igraju značajnu ulogu i u uklanjanju zagađenja iz okoliša.

Cilj ovog rada sastoji se u predlaganju jednog od mogućih modela uklanjanja površinski aktivnih tvari iz vodenih sustava u okolišu. Model uključuje uklanjanje kationske PAT kao zagađivača iz vodenih otopina pomoću anionskih PAT te anionskih PAT kao zagađivača pomoću kationskih PAT.

Obzirom da stvarni uvjeti u okolišu predstavljaju kompleksni dinamički sustav, funkcioniranje navedenog modela uklanjanja PAT u okolišu zavisi o većem broju faktora, od kojih je najvažnija određena koncentracija PAT koju smatramo zagađivačem, te temperatura sustava i koncentracija prisutnih elektrolita. Istraživanja su zasnovana na najvažnijem od navedenih faktora, a to je koncentracijski faktor.

Kako su osnovni izvori zagađenja vodenih okoliša s PAT otpadne komunalne vode i one iz industrijskih postrojenja i velikih potrošača, a u njima su najzastupljenije vrste PAT linearni

alkilbenzen sulfonati i alkil sulfati, stoga su one odabrane za ispitivanje kao modelne anionske komponente (natrijev dodecilsulfat i natrijev dodecilbenzen sulfonat). Kao kationska komponenta modela izabrane su PAT: dodecilamonijev klorid, dodeciltrimetilamonijev bromid ili didodecildimetilamonijev bromid.

Općenito, molekule neke određene PAT u vodenim otopinama karakterizira svojstvo spontanog samoasociranja koje je koncentracijski zavisno pa je za očekivati da je u smjesi vodenih otopina PAT suprotnih elektrostatskih naboja ovo svojstvo daleko kompleksnije, a uključuje individualne unimere i individualne micelle, miješane micelle, vezikule različitog naboja i taloženje u području ekvimolnih udjela komponenata. Međudjelovanje kationskih i anionskih PAT u vodenim otopinama istraživano je u širokim koncentracijskim područjima u svrhu identifikacije različitih morfoloških struktura.

Korelacija strukture polaznih komponenti i svojstava nastalih katanionskih amfifila istraživana je analiziranjem prirode pakiranja u agregatima tj. njihovih termotropnih svojstava.

2. OPĆI DIO

2.1. Općenita svojstva i podjela površinski aktivnih tvari (PAT)

Površinski aktivne tvari (PAT) su spojevi poznati i kao tenzidi, koloidni ili asocijacijski elektroliti, micelarni ili asocijacijski koloidi, surfaktanti (eng. *surfactants*, od **surface active agents**), a česti sinonim su i amfipatske molekule, amfifili. Amfifil (riječ je izvedena iz grčke riječi *amphi*, što znači oboje i *fileo*, što znači voljeti, a opisuje činjenicu da se sve ovakve molekule sastoje iz najmanje dva dijela: hidrofobnog (lipofilnog) ugljikovodičnog ili fluorougljikovodičnog lanca (tzv. "rep" ili lanac molekule) i hidrofilne (lipofobne) ionske grupe (tzv. ionska "glava" molekule) (Holmberg i sur., 2001; Pletnev, 2001), kako je prikazano na slici 1. Polarni dio molekule sudjeluje u elektrostatskim interakcijama s okolnim molekulama (H-veze, dipolarne interakcije, ionske veze isl.), a nepolarni dio molekule PAT asocira sa susjednim nepolarnim strukturama uslijed Londonovih/van der Waalsovih sila (Piispanen, 2002). Zbog ovakve koegzistencije suprotnosti, amfifilne molekule mogu stvarati agregate u vodi koji se mogu samoorganizirati u razne supramolekulske strukture (Filipović-Vinceković i Tomašić, 2000). Nadalje, amfifilne molekule nakupljaju se na granicama faza i tako izazivaju sniženje površinske napetosti, a dijelovi ovih molekula različito se orijentiraju u različitim uvjetima (Rosen, 1989).



Slika 1. Molekula tipične, konvencionalne PAT.

PAT se mogu klasificirati na puno načina, a jedna od najčešćih je podjela prema njihovoj primjeni na: emulgatore, pjenila, močila, disperzna sredstva, ekološkom porijeklu i prihvatljivosti i sl. Obzirom na prirodu hidrofilne grupe (de Guertechin, 1994; Yangxin, 2008; Holmberg, 2002) PAT (slika 2) se mogu podijeliti na:

1. Ionske PAT:

- Anionske, čija je hidrofilna grupa nosilac negativnog naboja, koji može potjecati od karboksilne, sulfatne, sulfonatne ili fosfatne skupine;

- Kationske, čija je hidrofilna grupa pozitivno nabijena, a po kemijskom sastavu su uglavnom kvarterne amonijeve soli, alkilamini i esterkvati;
- Amfoterne ili "zwitterionske", koje u molekuli sadrže i anionsku i kationsku grupu i postoje u obliku "zwitter"-iona. Najčešći tipovi amfoternih PAT su N-alkil derivati jednostavnih amino kiselina kao što je glicin, betain, amino-propionska kiselina i dr.

2. Neionske PAT, čiji hidrofilni dio nije nabijen. Spojevi ove grupe PAT ne ioniziraju u vodi i manje su osjetljivi na elektrolite. To su uglavnom etoksilati, tj. poliglikoleteri masnih kiselina, alkil fenol poliglikoleteri, alkil poliglikozidi, etoksilirani masni alkoholi, etoksilirane masne kiseline, alkiletanolamidi.

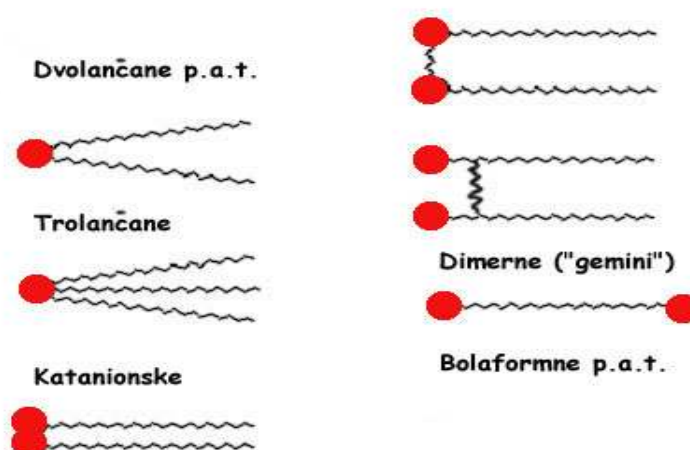


Slika 2. Podjela PAT obzirom na prirodu hidrofilnih grupa.

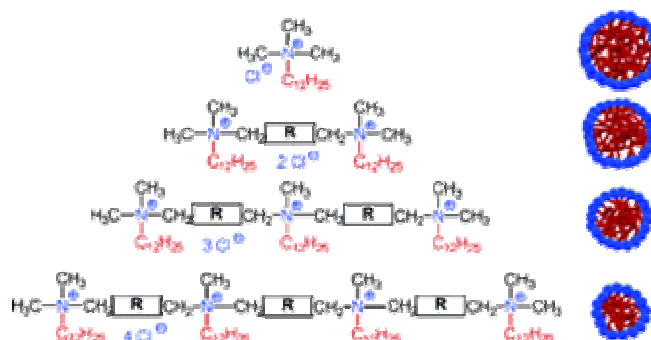
Obzirom na strukturu molekula (Filipović-Vinceković i Tomašić, 2002) PAT (slike 3–5) se mogu podijeliti na:

- PAT koje karakterizira jedan (jednolančane), dva (dvolančane) ili više nepolarnih lanaca vezanih na istu hidrofilnu grupu, koji mogu biti linearni ili razgranati. Sintetske dvolančane PAT mogu poslužiti kao modelni sustav za proučavanje prirodnih lipidnih dvosloja kao što su biološke membrane (Filipović-Vinceković i Tomašić, 2000).
- Dimerne ili "gemini" PAT se sastoje od dvije jednolančane molekule PAT povezane poveznikom, a označavaju se kao $n-s-m$, pri čemu n i m predstavljaju broj C-atoma u glavnim lancima, a s je broj C-atoma u povezniku. Poveznik može biti pozicioniran na dva načina: tako da veže dvije ionske grupe ili tako da povezuje alifatske lance. Također, poveznik može varirati u duljini, hidrofobnosti i fleksibilnosti.
- Oligomerne PAT sadrže više polarnih grupa i pripadajućih nepolarnih lanaca (slika 4).

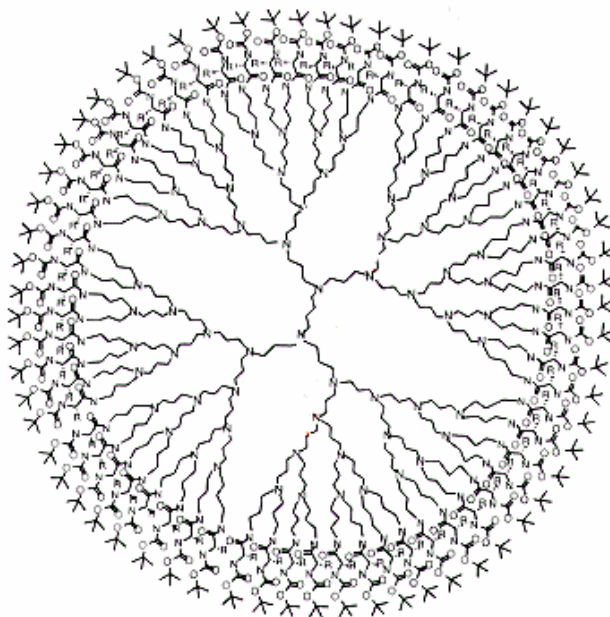
- Bolaformne PAT karakteriziraju dvije polarne grupe direktno povezane ugljikovodičnim lancem.
- Polimerne PAT sastoje se od jednostavnih amfifilnih molekula vezanih međusobno poveznica koji spajaju najčešće njihove ionske grupe, dok su alifatski “repovi” slobodni.
- Katanionske PAT, kod kojih su dvije jedno- ili višelančane molekule PAT suprotno nabijenih hidrofilnih grupa povezane elektrostatski, npr. alkilamonijevi alkilsulfati, $C_nH_{2n+1}NH_3SO_4C_mH_{2m+1}$, a koji mogu biti simetrični kad je $n = m$ ili asimetrični, kad je $n \neq m$.
- Dendritne (slika 5), polimerne i razne druge hibridne, u novije vrijeme sintetizirane tipove PAT građene su od hidrofobnog i hidrofilnog dijela koje povezuju npr. tripeptidna jedinica, a karakterizira ih specifičan dvo- i trodimenzionalni način nakupljanja i pakiranja.



Slika 3. Jedna od mogućih podjela PAT obzirom na strukturu molekula pri čemu je krug - ionska grupa, a valovita linija alkilni lanac.



Slika 4. Oligomerne PAT.



Slika 5. Globularni dendrimer s etilendiaminskom jezgrom i površinom građenom od primarnih amina.

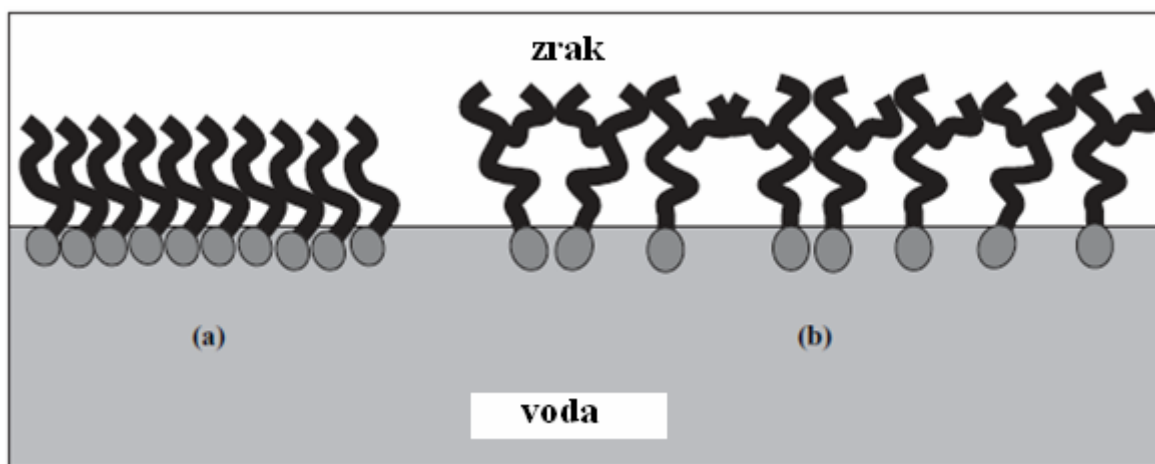
2.2. Karakteristike PAT u vodenim otopinama

2.2.1. Napetost površine

Otapanjem u vodi molekule PAT narušavaju strukturu vode. Molekule PAT u otopini nastoje izbjeći energetski nepovoljan kontakt svojeg nepolarnog dijela molekule s vodom te se adsorbiraju na međupovršini otopina/zrak stvarajući monosloj s orijentacijom hidrofilnog dijela molekule prema vodenoj fazi dok se hidrofobni dio isključuje iz vode i strši u zrak (slika 6). Posljedica ovakvog ponašanja PAT je da se već pri malim koncentracijama PAT jako snižava površinska napetost otopine. Povećanjem koncentracije PAT do njene kritične micelizacijske koncentracije (*cmc*) dolazi do nastanka micela, a daljnim povećanjem koncentracije PAT ne povećava se koncentracija površinski aktivnih pojedinačnih molekula PAT već samo koncentracija micela koje nisu površinski aktivne, tako da se povećanjem koncentracije PAT iznad *cmc* vrijednosti površinska napetost samo neznatno mijenja.

Površinska napetost, kao svojstvo otpornosti površine neke tekućine na utjecaj vanjske sile, ima dimenziju sile po jedinici duljine ili energije po jediničnoj površini. U prirodnim znanostima se svojstvo površinske napetosti koristi u istraživanjima svojstava površinskog stresa ili površinske slobodne energije.

Uspoređujući utjecaj PAT na površine i međupovršine razlikuju se efikasnost i efektivnost PAT. Efikasnost je pojam za koncentraciju PAT u otopini potrebnu za postizanje određenog učinka, dok je efektivnost maksimalni učinak koji PAT može proizvesti, bez obzira na koncentraciju.



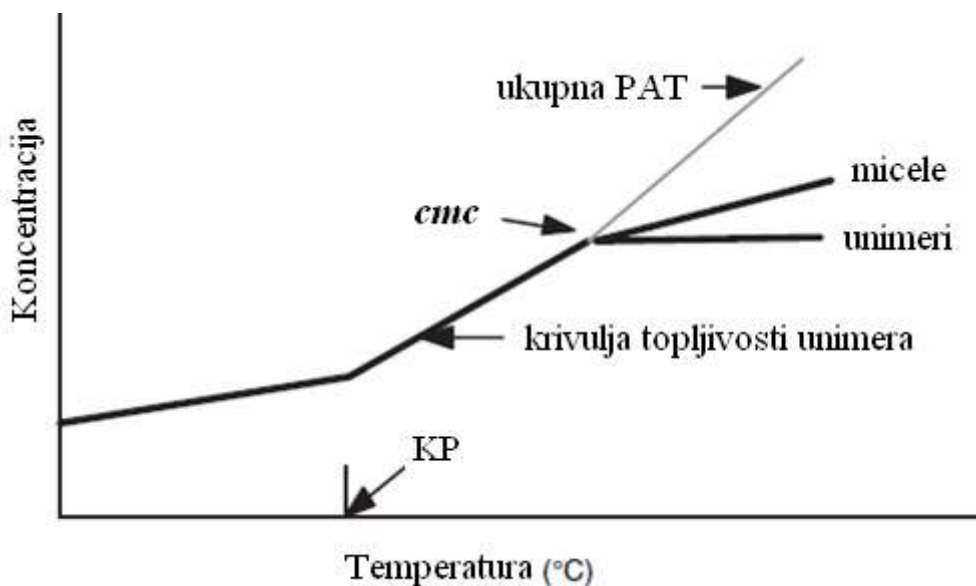
Slika 6. Orijentacija molekula PAT na međupovršini voda/zrak te uloga strukture i pakiranja PAT u korelaciji s efikasnosti pakiranja (eng. *packing efficiency*) i površinskom napetošću: (a) kod PAT koje imaju linearne lance ti se lanci zbijeno slažu jedan uz drugoga uz maksimalnu efektivnost (eng. *effectiveness*), a veličinu površine koju zauzima jedna molekula takve PAT određuje ionska „glava“ molekule; (b) PAT koje imaju razgranate, nesimetrične lance s mnogo supstituiranih funkcionalnih skupina smanjuju efikasnost pakiranja, a veličinu površine koju zauzima jedna molekula PAT određuje alifatski lanac.

2.2.2. Topljivost PAT

Topljivost većine tvari raste s porastom temperature i ovisi o stanju molekule u čvrstoj fazi. Na temperaturi od oko 0 °C većina PAT su praktički netopljive u vodi, a općenito i topljivost u vodi polako raste s porastom temperature. Topljivost PAT naglo raste na određenoj i za svaku pojedinu PAT specifičnoj temperaturi, koja se zove Krafftova točka (KP). Pri temperaturama nižim od KP topljivost PAT je mala i slabo se mijenja s temperaturom, a koncentracija PAT je nedovoljna da bi se formirale micelle. Iznad KP i iznad *cmc*, u otopini egzistiraju micelle čija je topljivost vrlo velika, pa naglo raste i količina otopljene PAT. U samoj KP topljivost neke PAT jednaka je njenoj *cmc* (Mehreteab, 1994). KP je trojna točka u kojoj istovremeno postoje unimeri, micelle i kristali PAT. Da bi se neku PAT smatralo dobro topljivom, poželjno je da Krafft točka dotične PAT bude što niža. KP neke PAT raste sa porastom hidrofobnosti (npr. povećanjem duljine lanca) i obratno, KP opada povećavanjem hidrofilnog karaktera molekule.

Pri koncentracijama višim od *cmc*, PAT imaju svojstvo da povećavaju topljivost hidrofobnih organskih spojeva (u vodi netopljivih ili slabo topljivih) u odnosu na topljivost, koje bi ove imale same u vodi (Ying, 2004).

Na topljivost PAT značajno utječe i struktura molekule, odn. ravnoteža između hidrofilnog i lipofilnog dijela molekule PAT određuje topljivost u određenom otapalu. Što je hidrofobni dio jači i/ili hidrofilni dio manji/manje polaran, topljivost PAT u polarnim otapalima opada, a u nepolarnim raste.



Slika 7. Krivulja topljivosti tipične ionske PAT u ovisnosti o temperaturi.

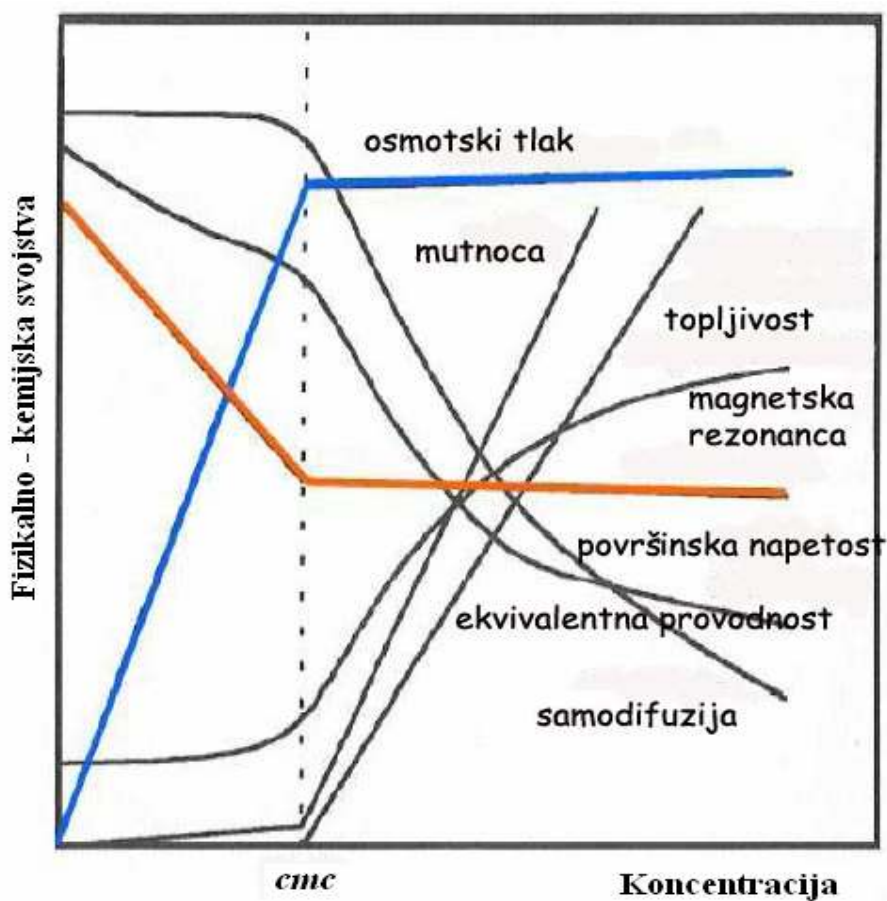
2.2.3. Kritična micelizacijska koncentracija (*cmc*)

Pri niskim koncentracijama vodenih otopina PAT molekule PAT egzistiraju kao pojedinačne molekule PAT odn. unimeri, koji su u termodinamičkoj ravnoteži s adsorbiranim molekulama PAT na međupovršini otopina/zrak. Uslijed porasta koncentracije PAT sustav teži smanjenju slobodne energije zbog čega dolazi do spontanog samoorganiziranja molekula konvencionalnih PAT u stabilne nakupine koloidnih dimenzija tzv. micela, pri čemu su polarne grupe izložene na površini, a nepolarni dijelovi se iz polarnog otapala nastoje isključiti u unutrašnjost. Situacija je obrnuta u nepolarnim otapalima, kada nastaju tzv. inverzne micela. McBain je prvi put predložio naziv „micela“ te ih je definirao 1913. godine kao organske koloidne čestice veličine od 1 mikrona do 1 milimikrona (Durbut, 1994; McBain, 1913).

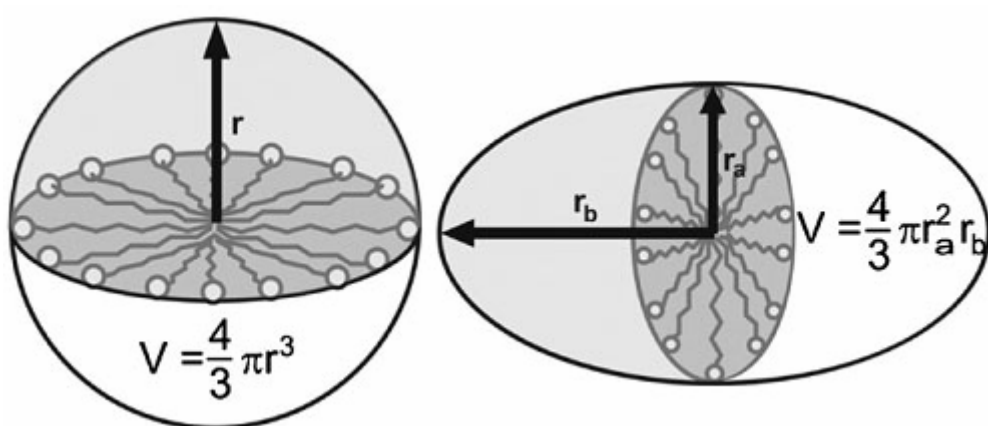
Karakteristična koncentracija PAT pri kojoj se micelle mogu smatrati formiranim je *cmc*. Općenito je *cmc* niža kod neionskih PAT u odnosu na anionske i kationske (Ying, 2004; Đaković, 1985). Micelle su pri *cmc* koncentraciji kuglastog ili elipsoidnog oblika (Tanford, 1972) (slika 9) pa njihova veličina pretežno ovisi o dužini hidrofobnog lanca. U ovim micelama je najčešće agregirano 20-100 molekula PAT (Đaković, 1985).

Pojava micelizacije povezana je s naglom promjenom niza fizikalno-kemijskih svojstava otopine (Myers, 1991) u uskom koncentracijskom području karakterističnom za svaku pojedinu PAT. Mjerenjem promjena fizikalno-kemijskih svojstava kao što su površinska napetost, ekvivalentna provodnost, osmotski tlak, mutnoća, topljivost, viskoznost isl. s promjenom koncentracije PAT (slika 8), može se odrediti *cmc*.

Na vrijednosti i promjene *cmc* utječe niz faktora: temperatura, dodatak elektrolita ili kakvog drugog aditiva, pH otopine, priroda otapala, promjena tlaka, struktura molekule PAT (Durbut, 1994; Burducea, 2004; Kaneshina, 1974; Becher, 1962; Durbut, 1994). Kod svih PAT koje sadrže alkilni lanac, *cmc* opada s povećanjem broja C atoma u nizu. Nadalje, što je veći broj ionskih grupa u molekuli PAT te što je polarna grupa bliže sredini alkilnog lanca *cmc* je veća, budući je manja tendencija ka micelizaciji. Prisustvo dvostrukih veza u alkilnom lancu također povećava *cmc*. Utjecaj temperature na *cmc* je različit kod ionskih i neionskih PAT. Kod neionskih PAT *cmc* opada s porastom temperature, a kod ionskih npr. natrijev dodecilsulfat, porastom temperature do 25 °C *cmc* prvo opada, a s daljnjim rastom temperature raste i *cmc* (Đaković, 1985).



Slika 8. Promjena fizikalno – kemijskih svojstava vodenih otopina PAT u zavisnosti o njihovoj koncentraciji (prema ref. Lindman i Wennerström, 1980).



Slika 9. Shematski prikaz micela PAT, a koje su kuglastog i spljoštenog elipsoidnog oblika. Jednadžba za izračun volumena micelle preuzeta je iz klasične geometrije pri čemu je V- volumen micelle, r-duljina alkilnog lanca.

Dva su osnovna modela koja opisuju proces nastanka micela: jedan je model temeljen na zakonu o djelovanju masa koji polazi od pretpostavke da postoji kemijska ravnoteža između unimera i micela, te ukazuje na lagano opadanje koncentracije unimera s porastom ukupne koncentracije PAT. (Myers, 2006) Micelizacija je dinamički i reverzibilan proces ovisan o *cmc* vrijednosti i postaje brži kako *cmc* raste: svake sekunde oko 10^3 do 10^6 unimera oblikuje agregate, i u isto vrijeme oko 0.1 do 10^2 micela se razbija. Životni vijek micela je oko 10^{-2} do 10 sekundi (Israelachvili i sur., 1990; Israelachvili i sur., 1992).

Drugi model se zasniva na ravnoteži faza. Prema drugom modelu, pri *cmc* vrijednosti PAT, koncentracija slobodnih molekula u otopini postaje konstantna, a sve pridodane molekule PAT sudjeluju u stvaranju micela (Myers, 2006).

Proces micelizacije je uglavnom egzoterman proces, odn. entalpija micelizacije (ΔH_m) može biti i pozitivna i negativna ovisno o vrsti sustava i uvjetima, a može se opisati sljedećom jednačinom:

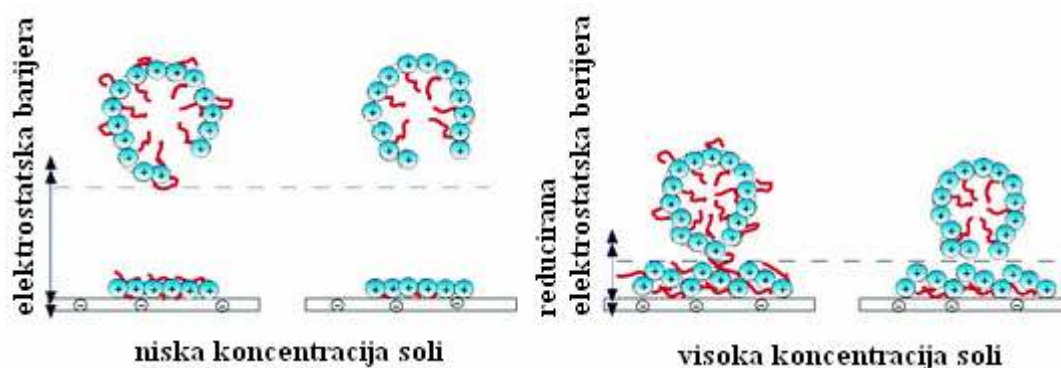
$$-\Delta H_m = RT^2 \left[\frac{d \ln cmc}{dT} \right] \quad (1)$$

Međutim, proces micelizacije je uvijek entropijski vođen proces, tj. relativno velika pozitivna vrijednost entropije micelizacije odgovorna je za spontano formiranje micela.

Dodatak anorganskih elektrolita u vodene otopine većine ionskih PAT snižava *cmc* otopine linearno s koncentracijom dodanog elektrolita, uzrokujući pri tome povećanje agregacijskog broja i volumena micela, te smanjenje hidratacije micela i električnih odbojnih sila između slično nabijenih ionskih grupa na površini micela (Slika 10). Porastom agregacijskog broja micela raste otapanje ugljikovodika u unutrašnjosti micela, a smanjeno odbijanje između polarnih glava u miceli uzrokuje bliže pakiranje molekula PAT, što dovodi do smanjenja volumena potrebnog za otapanje polarnih spojeva. (Myers, 1991) Za ionske PAT, utjecaj dodanog elektrolita na njihovu *cmc* vrijednost može se empirijski prikazati sljedećom jednačinom:

$$\log_{10}(cmc) = -a \log_{10} c_i + b \quad (2)$$

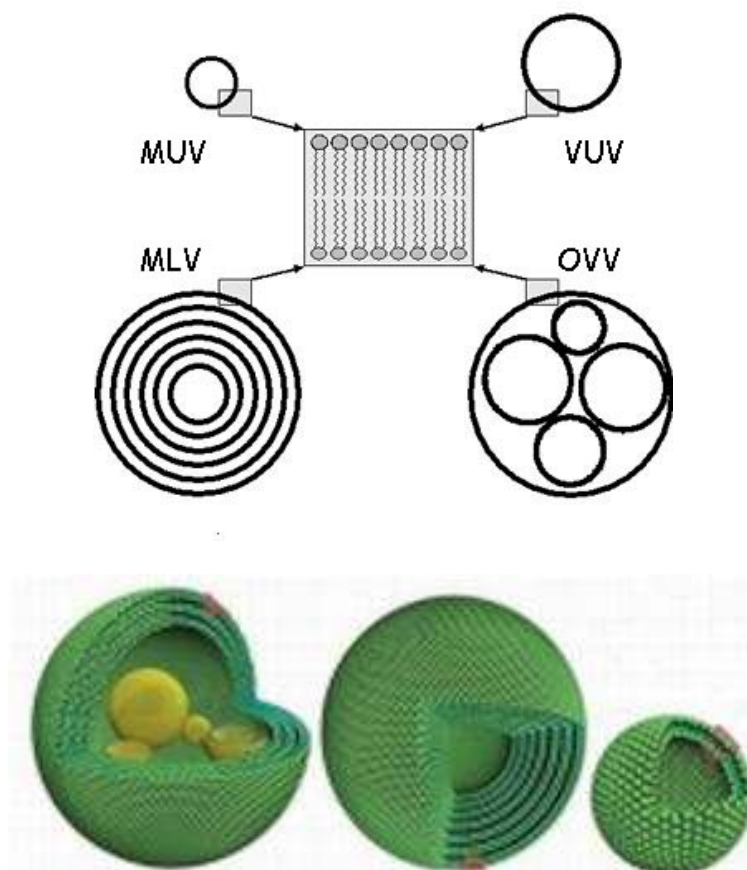
gdje su *a* i *b* konstante za određenu polarnu grupu pri određenoj temperaturi, a c_i /mol dm⁻³ je ukupna koncentracija monovalentnog protuiona.



Slika 10. Utjecaj dodatka anorganskih elektrolita u otopinu ionske PAT.

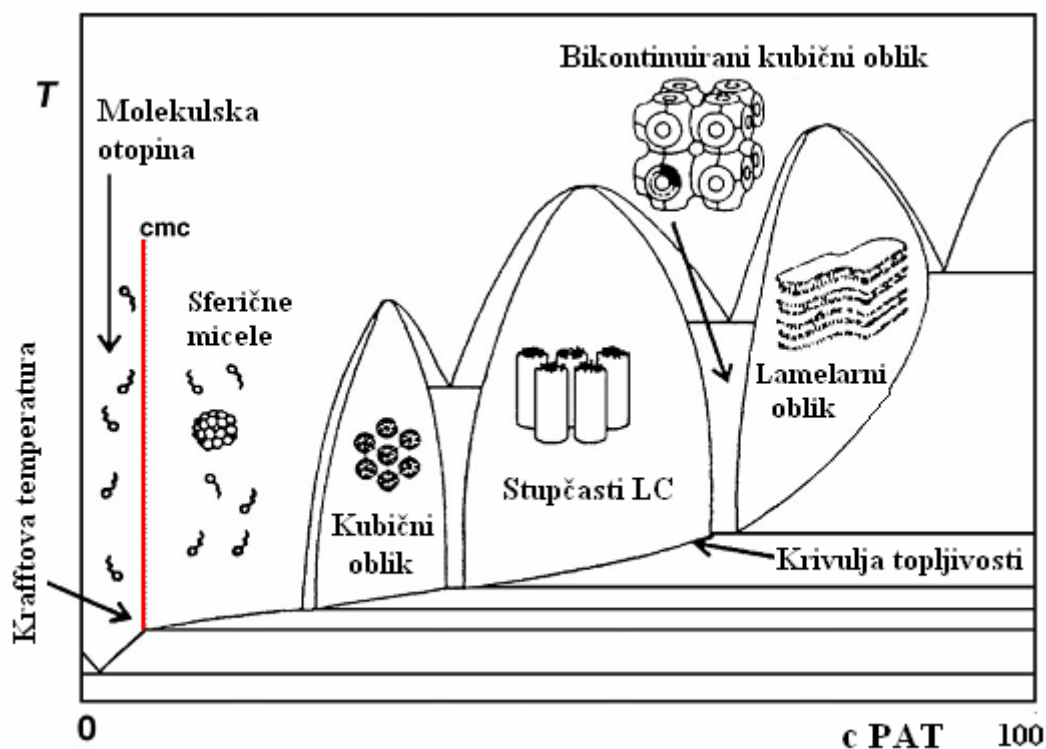
2.2.4. Agregacija PAT u vodenim otopinama iznad *cmc*

Veličina i oblik micelarnih agregata PAT vrlo je različit. Porastom koncentracije PAT iznad *cmc* koncentracije nastaje niz kompleksnih agregata, odn. micelle mogu poprimiti oblik štapića (cilindrične i crvolike micelle) i diska te stupčaste ili kubične oblike (slika 12 i 13) (Burducea, 2004). Pri vrlo visokim koncentracijama PAT se samoorganiziraju u lamelne strukture čije su plohe međusobno odvojene tankim slojem vode/otapala, a vrlo su slične lipidnim dvoslojima u biološkim sustavima. Unutar svake grupe pronađeni su normalni i inverzni oblici. Još jedan tip agregacije PAT u razrijeđenim otopinama je - oblik vezikule. To je školjkasta tvorevina, karakteristična za dvolančane PAT (Mehreteab, 1994), koja predstavlja fleksibilni sferični dvosloj molekula PAT, u čijoj unutrašnjosti se nalazi otapalo (zbog čega je sličnija lamelnoj fazi nego micelama). Osim tako građenih jednostavnih, malih (MUV na slici 11) ili velikih unilamelnih vezikula (VUV), poznate su i višeslojne tj. multilamelne vezikule (MLV), kod kojih su dvoslojevi PAT poredani u koncentričnim krugovima, između kojih se naizmjenice nalaze slojevi vode; te oligovezikularne vezikule (ili multivezikularne) – kod kojih se unutar jedne vezikule nalazi različit broj drugih vezikula (OVV). Djelovanje ultrazvuka ili energičnog miješanja razara kompleksne višeslojne u jednostavne vezikule. Iako ne predstavljaju energetski povoljno stanje tvari, jednostavne vezikule su vremenski postojane od nekoliko dana do više mjeseci, nakon čega fuzioniraju u kompleksnije agregatne strukture (Rubingh i Holland, 1991).

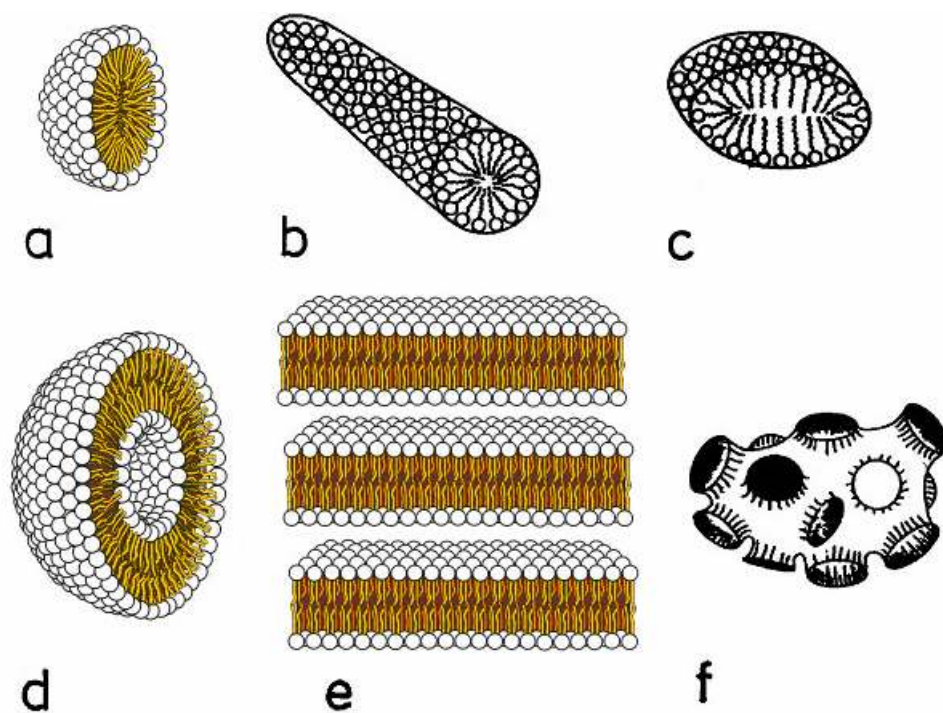


Slika 11. Vrste vezikula: MUV – male unilamelne vezikule, VUV – velike unilamelne vezikule, MLV – multilamelne vezikule, OVV – oligovezikularne vezikule.

Micelarni agregati mogu sadržavati veliki broj unimera zavisno o kemijskoj strukturi PAT (Durbut, 1994). Što je hidrofobni udio molekule veći, veći je i agregacijski broj, a taj broj je za PAT sa 12 C-atoma npr. natrijevog dodecilsulfata 33, dok je kod člana istog homolognog niza koji sadrži 18 C-atoma natrijev oktadecilsulfat taj broj 78. Također, ionske PAT formiraju manje micle od neionskih PAT uslijed elektrostatičkog odbijanja koje se javlja zbog prisutnosti naboja na glavi PAT te predstavlja faktor koji se suprotstavlja formiranju micela (Đaković, 1985).

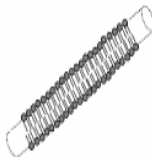
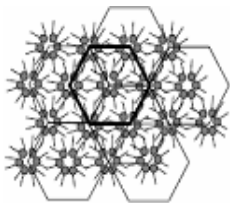


Slika 12. Dijagram tipičnih faza PAT u vodi, u zavisnosti o temperaturi i koncentraciji (pri čemu $c \text{ PAT}$ predstavlja težinski postotak PAT).



Slika 13. Shema različitih agregata PAT: (a) sferična micela; (b) cilindrična (prolate) micela; (c) diskolika micela; (d) vezikula; (e) lamelna faza i (f) spužvasta faza (prema ref. Zapf A. i sur., 2003).

Preferirani oblik agregata PAT može se predvidjeti i objasniti pomoću kritičnog parametra pakiranja (P) koji opisuje utjecaj geometrijskih faktora molekule PAT na asocijacijske strukture, kojeg su razvili Israelachvili i Ninham (Israelachvili i sur., 1976).

Faktor pakiranja	< 0,33	0,33 – 0,5	0,5 – 1,0	1,0	> 1,0
Općeniti tip PAT	Jednolančana PAT s relativno velikom ionskom grupom	Jednolančana PAT s relativno malom ionskom grupom	PAT dvostrukog lanca s velikom ionskom grupom,	PAT dvostrukog lanca s malom ionskom grupom	PAT dvostrukog lanca s malom ionskom grupom
Očekivani oblik agregata	Sferična micela 	Štapičasta (cilindrična) micela 	Zakrivljene dvoslojne strukture, vezikule 	Vodoravni ispruženi dvosloj, lamelna faza 	Inverzne micelle 

Tablica 1. Vrijednosti parametra pakiranja i pripadajući oblik agregata molekula PAT

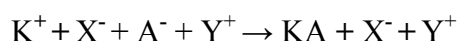
2.3. Međudjelovanja PAT suprotnih elektrostatskih naboja

Kada se više PAT zajedno dodaju u vodu, dolazi do promjene određenih fizikalno-kemijskih svojstava smjese u odnosu na isto svojstvo svake pojedine PAT, što je posljedica međusobnih interakcija između PAT u smjesi npr. zbog neidealnog miješanja. Molekulska struktura PAT (polarna glava i rep), prisustvo aditiva tipa soli, te eksperimentalni parametri kao što je pH ili temperatura, mogu se mijenjati s ciljem poticanja određene promjene, npr. u površinskoj aktivnosti PAT. Mješoviti sustavi PAT gotovo bez iznimke donose poboljšanje međupovršinskih svojstava npr. smanjena *cmc* vrijednost – veća površinska aktivnost u odnosu na individualnu PAT, što predstavlja primjer sinergizma. (Khan i Marques, 2000) Ovisno o prirodi miješanih PAT, međudjelovanje može biti sinergističko (kod smjesa ionskih i neionskih PAT te kod anionskih i kationskih PAT zbog jakog elektrostatskog privlačenja različito nabijenih ionskih grupa) ili antagonističko (smjese ugljikovodičnih i fluoriranih PAT).

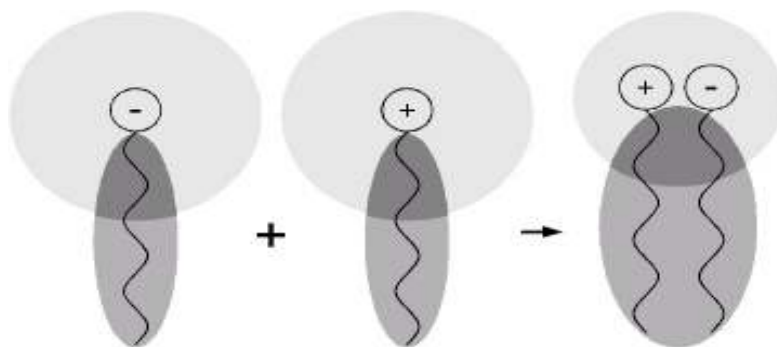
U smjesama kationskih i neionskih PAT, općenito nije primijećena pojava niti sinergizma niti antagonizma, dok su kod miješanja anionskih s nekim neionskim PAT (npr. s alkoholnim etoksilatima) zabilježene neke sinergije (Mehreteab, 1994). Prilikom miješanja ionskih i neionskih PAT, svaka od komponenata zadržava svoja svojstva.

U slučaju miješanja PAT suprotnih elektrostatskih naboja odn. anionske i kationske PAT u određenim koncentracijskim područjima nastaje talog, koji ima bitno različita svojstva od svojih ionskih komponenti i govorimo o katanionicima. Također, u otopinama ovakvih smjesa PAT javlja se i polimorfizam, koji u posljednjih godina privlači sve veći interes za eksperimentalno istraživanje i teorijsko modeliranje. (Khan i Marques, 2000)

Molekule katanionskih PAT su amfifilni spojevi koji nastaju miješanjem vodenih otopina amfifilnih kationskih i amfifilnih anionskih komponenti u ekvimolnim udjelima pri konstantnoj vrijednosti temperature i tlaka (Antunes, 2009), uz uklanjanje prisutnih anorganskih protuiona. Nastajanje katanionskih PAT može se prikazati sljedećom reakcijom:

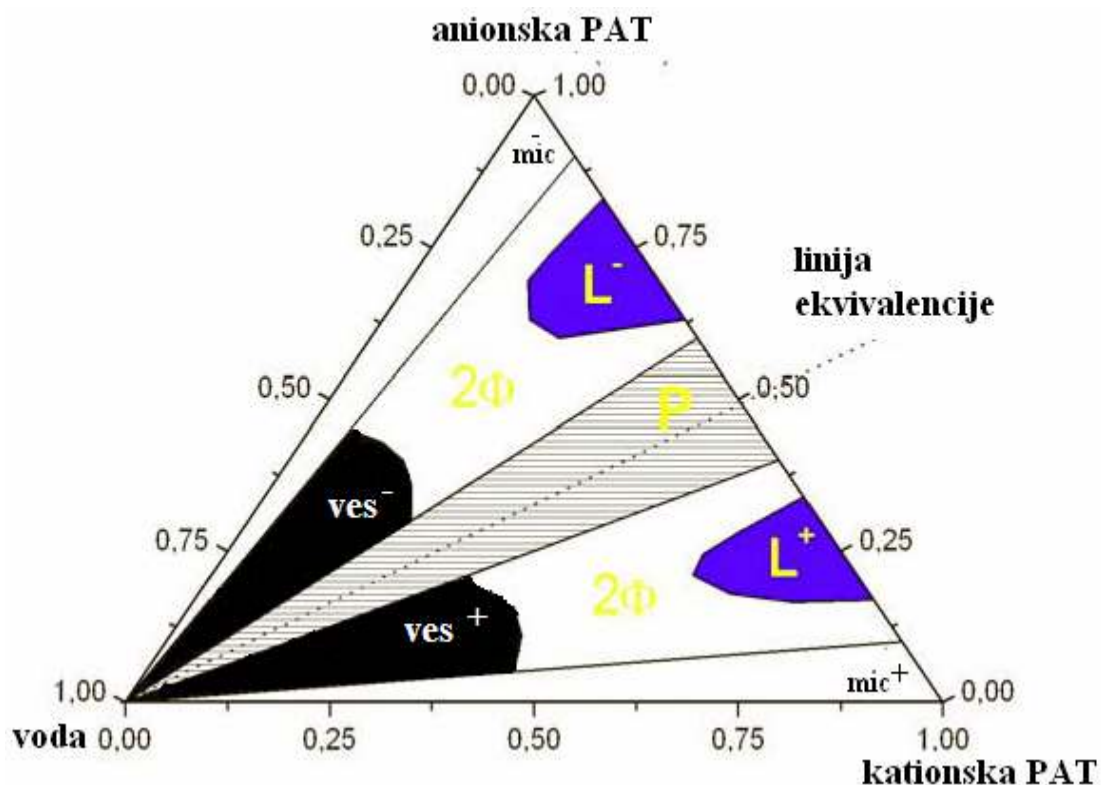


gdje K^{+} i A^{-} predstavljaju kationsku, odn. anionsku amfifilnu komponentu, X^{-} i Y^{+} odgovarajuće anorganske protuione, a KA fazno separiranu rezultatnu katanionsku PAT.



Slika 14. Shematski prikaz preklapanja oblaka ionske grupe i alkilnog lanca prilikom nastajanja katanionske PAT.

Fenomen taloženja smjese anionske i kationske PAT u vodenim otopinama intenzivno su istraživali Scamehorn i suradnici, te su pokušali razviti model kojim se može predvidjeti precipitacijski fazni dijagram za veliki broj katanionskih PAT. Model se zasniva na dvije osnovne ravnoteže: ravnoteža unimera/micela i ravnoteža unimera/precipitata, u zavisnosti o množinskom udjelu pojedine anionske i kationske PAT i o totalnoj koncentraciji (Mehreteab, 1994).

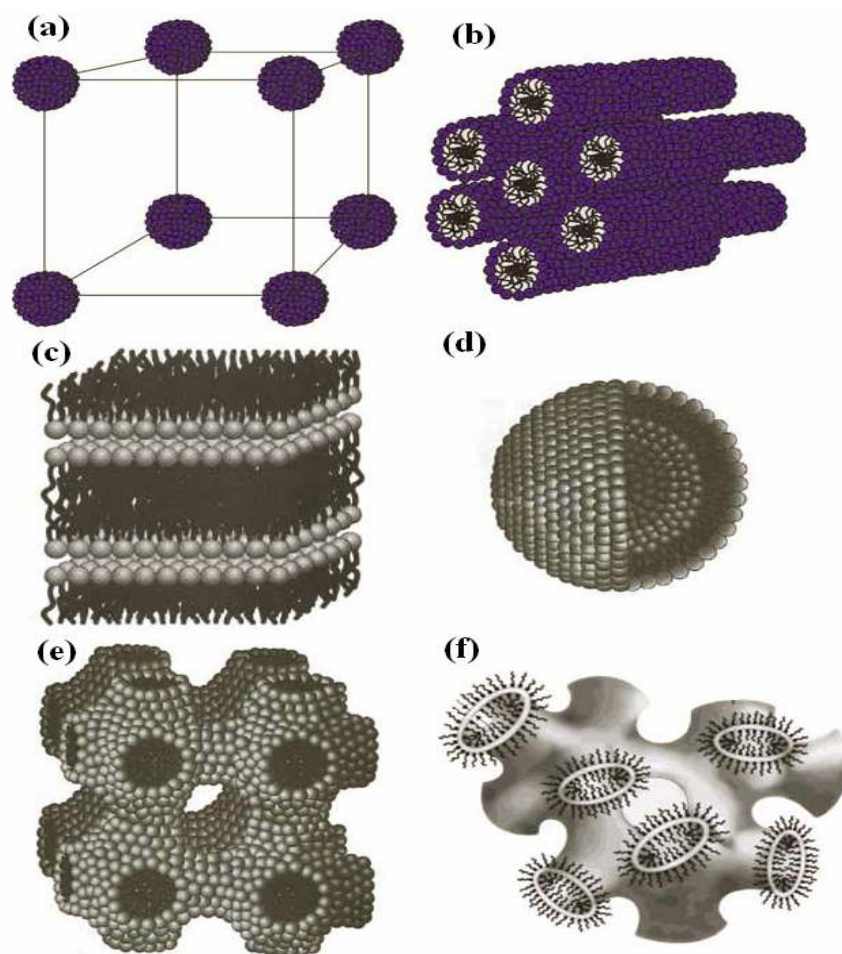


Slika 15. Shematski fazni dijagram smjese vodenih otopina tipičnih PAT suprotnih naboja (P-precipitat, 2Φ smjesa pojedinih faza, L-lamelna faza, mic-micela, ves-vezikule nose naboje od komponente u suvišku) (prema ref. Antunes, 2009).

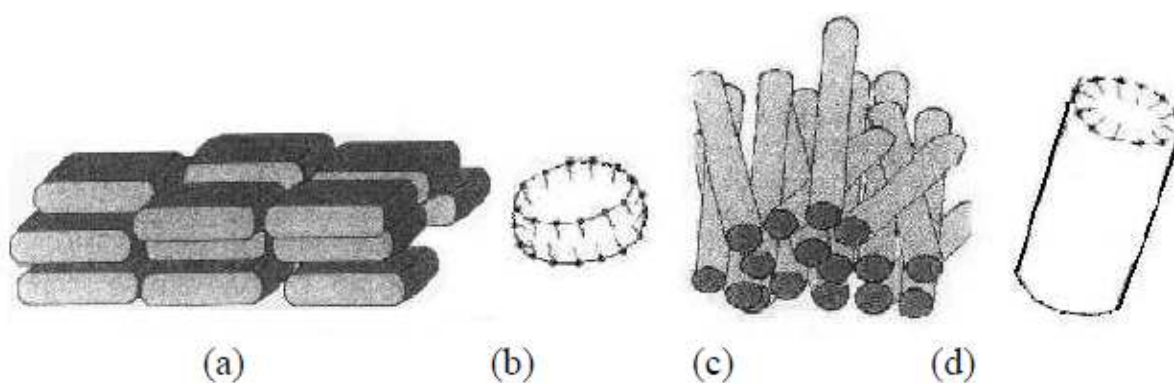
Glavna karakteristika katanionskih PAT je nastajanje kristalne lamelne faze katanionske PAT u ekvivalentnim smjesama. U prijelaznom području od ekvivalentnih smjesa do velikog suviška jedne od PAT koegzistiraju smjese kristala katanionske PAT i katanionske dvoslojne vezikule, odn. katanionske vezikule i katanionske micle, budući da u suvišku jedne od komponenti, ovisno o koncentraciji PAT, dolazi do spontanog stvaranja vezikula (oznaka "ves" na slici 15). Nastajanje vezikula može se odvijati s obje strane linije ekvivalencije, a same vezikule imaju naboj identičan naboju komponente u suvišku. U velikom suvišku jedne od komponenti nastaju miješane micle različitih oblika i veličina (oznaka "mic" na slici 15). Svi prijelazi su kontinuirani i moguća je koegzistencija više faza istodobno, kako je prikazano na slici 15. Raznovrsnost nastalih struktura posljedica je kompeticije raznih molekulskih međudjelovanja (Khan i Marques, 2000).

2.4. Katanionske PAT i njihova liotropna svojstva

Katanionske PAT u otopinama, ovisno o koncentraciji PAT, temperaturi i vrsti otapala, egzistiraju u raznim mezofaznim oblicima te se nazivaju i liotropni LC. O micelarnoj otopini kao o LC govorimo u slučaju kada je koncentracija PAT toliko iznad *cmc* vrijednosti da nastaju karakteristične liotropne strukture, a otopina postaje anizotropna i viskozna. Liotropne faze su: lamelna, kubična, heksagonalna, nematička, holesterička faza. Oblik agregata PAT prije nastajanja mezofaze određuje strukturu liotropnih LC: kuglaste micle prelaze u kubičnu fazu; vrlo dugačke štapičaste micle kružnog, kvadratnog, pravokutnog ili heksagonalnog presjeka oblikuju heksagonalnu fazu; micle u obliku diska i kratkih štapića stvaraju nematike odn. lamelnu fazu (Burducea, 2004).



Slika 16. Liotropne mezofaze PAT: (a) kristal, (b) stupčasta, (c) ispružena lamelna, (d) sferična lamelna struktura, (e) kubična i (f) spužvasta.



Slika 17. Liotropna nematička faza: (a) diskolike micelle, (b) presjek diskolike micelle prikazuje distribuciju molekula PAT u takvoj miceli, (c) kalamitične štapičaste micelle i (d) presjek cilindrične micelle prikazuje distribuciju molekula PAT u takvoj miceli, (prema ref. Luhmann i sur., 1985).

2.5. Katanionske PAT i njihova termotropna svojstva

PAT s više od devet C-atoma u lancu najčešće kristaliziraju u triklnskom, monoklnskom, ortorompskom ili heksagonskom sustavu. Izrazito polarne PAT kristaliziraju kao stehiometrijski ili nestehiometrijski hidrati, pri čemu molekule vode onemogućavaju gusto pakiranje (Filipović-Vinceković i Tomašić, 2000; Filipović-Vinceković i Tomašić, 2002). Na strukturu kristala PAT utječe kombinacija jakih sila unutar molekula i slabih međumolekularnih - kratkog dometa, te kombinacija jakih elektrostatskih sila između ionskih grupa u strukturnom sloju i slabih Londonovih/van der Waalsovih sila u sloju alkilnih lanaca. Upravo te kombinacije jakih i slabih sila uzrok su razlika u ponašanju molekulskih kristala PAT i ionskih kristala, u kojima dominiraju samo jake Coulombove sile velikog dometa.

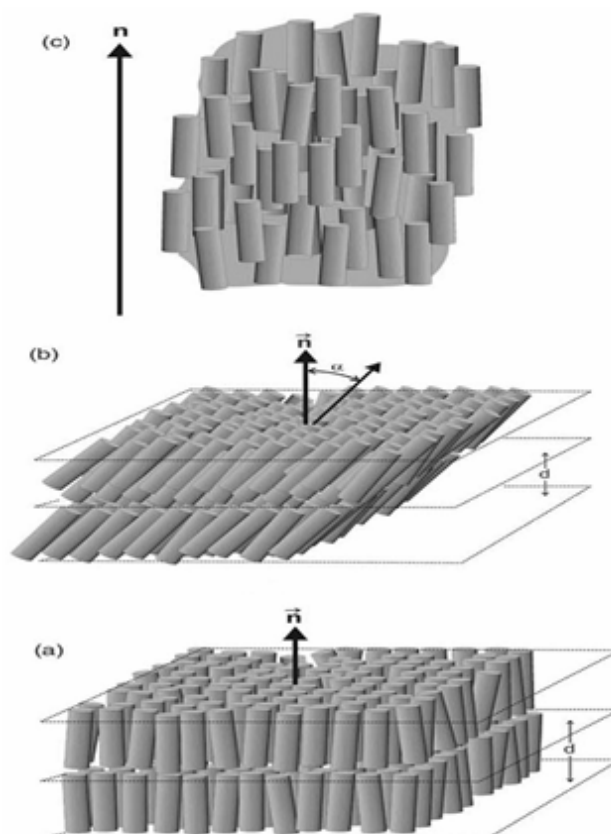
Za razliku od tipičnih organskih tvari kod kojih grijanjem nastupa prijelaz taljenjem iz kristalnog stanja u izotropnu tekućinu, kod PAT takav put nije direktan, nego PAT prolaze kroz jednu ili više termotropnih mezofaza ili mezomorfni stanja, od kojih svaka ima svoj karakterističan temperaturni interval (Filipović-Vinceković i sur., 1997; Filipović-Vinceković i Tomašić, 2002). Tvari kod kojih se mezofaza pojavljuje i u procesu grijanja i hlađenja, nazivaju se enantiotropi. Pod pojmom mezofaza ili mezomorfni stanja podrazumijevaju se tekući kristali (LC) ili mezogeni, koji posjeduju istovremeno svojstva uređenosti kristalne rešetke i mobilnosti izotropne otopine (Haas i Schoenert, 1969; Filipović-Vinceković i Tomašić, 2002). Otkriće LC 1888. godine pripisuje se austrijskom botaničaru F. Reinitzeru (Reinitzer, 1888).

Povišenjem temperature krutih PAT dolazi do pojačanog gibanja lanaca, te uslijed vibracija rešetke do širenje kristala, koje se manifestira kao fazni prijelaz tipa krutina-krutina. Daljnjom adsorpcijom termičke energije transformirana faza posjeduje višu unutrašnju energiju, a veze između susjednih atoma i molekula su sve slabije, smanjuje se uređenost prvo u sloju alkilnih lanaca (prijelaz iz uređene trans-konfiguracije lanaca u manje uređeno stanje npr. gauche-konfiguraciju), a onda se smanjuje i uređenost sloja ionskih grupa. Pri taljenju nastaju intramolekulske konformacijske promjene sve do potpune razgradnje kristalne rešetke. Termodinamički redoslijed pojavljivanja pojedinih mezofaza katanionskih PAT prilikom zagrijavanja općenito se može prikazati kao



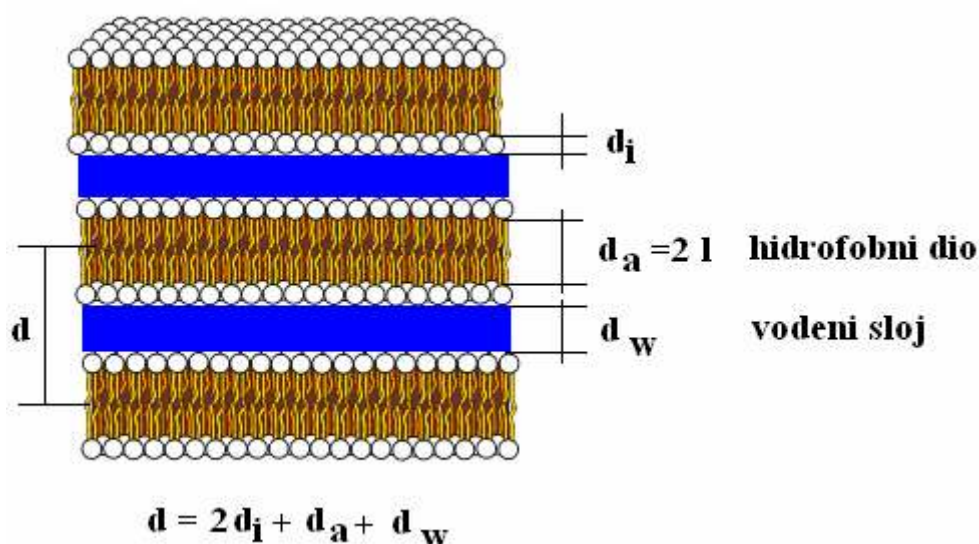
gdje je SC_1 -stabilna kristalna faza pri sobnoj temperaturi, SC_2 -stabilna kristalna faza pri povišenoj temperaturi, LC- faza tekućeg kristala, a IL-izotropna tekućina. Termičko

ponašanje krutih PAT ovisi općenito o njihovom molekulskom pakiranju, duljini, razgranatosti i nezasićenosti alkilnog lanca, vrsti polarne grupe, te vrsti i veličini protuiona. Termotropna svojstva katanionskih PAT ovisi i o simetriji katanionske molekule. Simetrične katanionske molekule imaju gušće i uređenije slaganje dvosloja, za razliku od strukture dvosloja katanionika s asimetričnim lancima. Što je veća razlika u duljini tih lanaca lošije je slaganje u hidrofobnom dvosloju (Filipović-Vinceković i Tomašić, 2002).



Slika 18. Promjene strukture krute PAT povišenjem temperature od stabilne kristalne faze (a), preko faze tekućeg kristala (b) do izotropne tekućine (c).

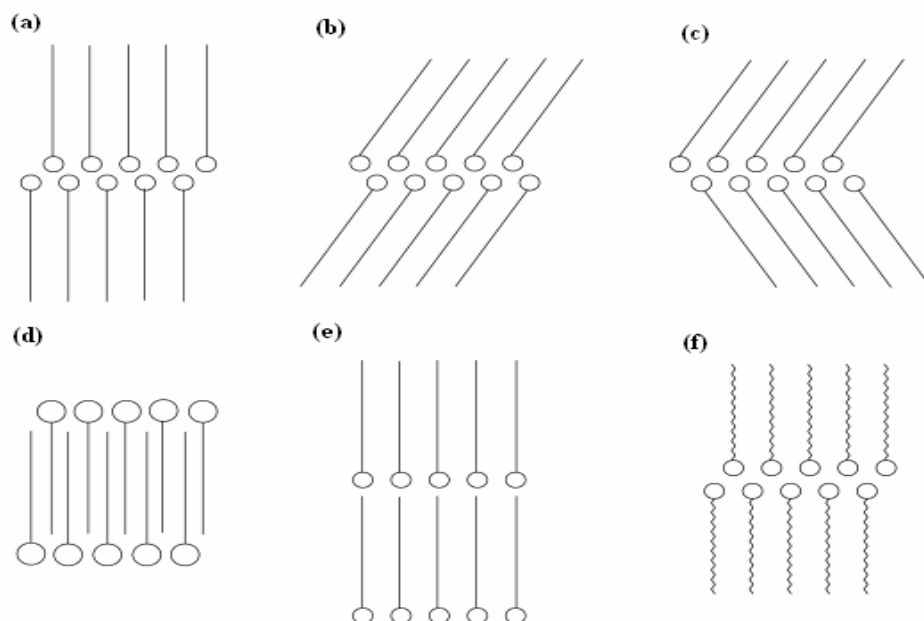
Istraživanje strukture krutih katanionskih PAT pokazalo je da je velika većina LC faza smektičkog (lamelnog) karaktera. Smektičke faze LC su slojevite strukture, u kojima molekule pokazuju pozicijsku, orijentacijsku i konformacijsku uređenost.



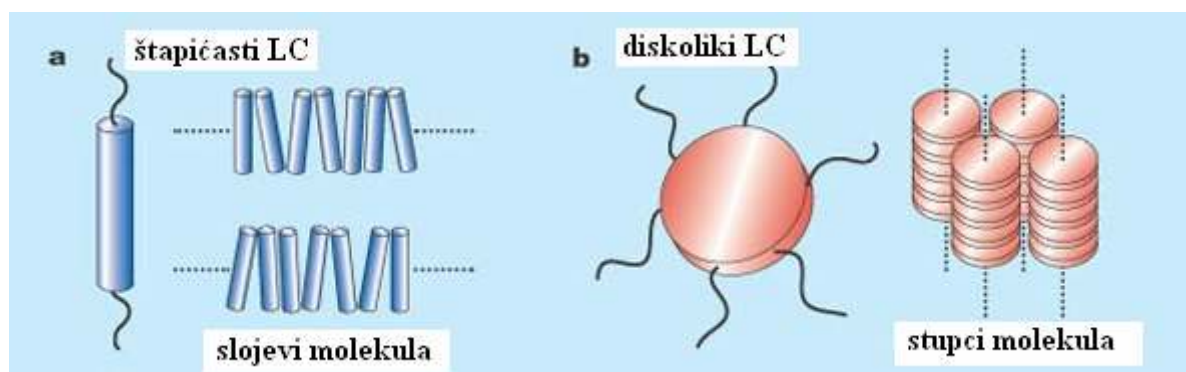
Slika 19. Shematski prikaz klasične lamelne faze i pripadni parametri slagalina: međuplošni razmak (d), debljine dvosloja (d_a), debljina ionske glave (d_i) i debljina vodenog međusloja (d_w).

Debljina lamele može se odrediti rendgenskom analizom, a to pokazuje: da li je nešto lamelno, da li su lanci ispruženi ili ukošeni. Naime, ovisno o kutu nagiba alkilnih lanaca prema ravnini xy postoje različiti oblici dvosloja u kojima lanci mogu biti složeni tako da su u kontaktu njihove ionske grupe (pri čemu su alkilni lanci u vertikalnom, nagnutom ili naizmjenično nagnutom položaju) ili su u kontaktu ionska grupa jedne i alkilni lanac druge molekule PAT (pri čemu su alkilni lanci uklopljeni ili u nizu) (Filipović-Vinceković i Tomašić, 2000), kako je prikazano na slici 20.

Termotropni tekući kristali mogu se, ovisno o obliku molekule, podijeliti na kalamitične (štapičaste) tekuće kristale, unutar kojih se mogu razlikovati smektici, nematici i holesterici, te na diskotične LC koji uključuju diskotične nematike i stupčaste LC tzv. kolumnare (Collings i Hird, 1997).



Slika 20. Shematski prikaz glavnih tipova molekularnih orijentacija alifatskih lanaca u lamelnim slagalinama. Sklop: ionska glava-ionska glava: (a) okomiti lanci, (b) ukošeni lanci, (c) grupe različito ukošenih lanaca. Sklop: ionska glava-alkilni lanac: (d) uklopljeni lanci, (e) slojevito složeni lanci, (f) dvosloj u tekućim kristalima koji se sastoji od krutog ionskog sloja i djelomično neuređenih slojeva alkilnih lanaca.



Slika 21. Shematski prikaz mogućih katanionskih vrsta LC: (a) štapićasti LC i (b) diskotični LC.

2.6. PAT u okolišu

2.6.1. Međudjelovanja PAT u okolišu

U okolišu normalna koncentracija PAT je u niskim koncentracijama, ispod *cmc* vrijednosti. Općenito, PAT pokazuju jaku tendenciju adsorpcije na međupovršine, a njihovo stanje na međupovršini otopina-zrak, krutina-otopina i otopina-otopina, posljedica su samoorganiziranja njihovih molekula, djelovanjem hidrofilno-hidrofobnih kompeticija. Međupovršina označava tanki sloj submikroskopskih dimenzija (1-10 nm) unutar kojega se vrijednosti entropije, entalpije i koncentracije znatno razlikuju od istih vrijednosti u unutrašnjosti faze (Durbut, 1994). Adsorpcija PAT na međupovršine do sada se izučavala s ciljem određivanja: adsorpcijskih izoterma (odn. koncentracije PAT na međupovršini u zavisnosti o temperaturi, kao mjeri o kojoj zavise mnogi međupovršinski procesi kao što su pjenjenje ili emulgiranje), orijentacije i pakiranja molekula PAT, brzine adsorpcije (o kojoj ovisi npr. brzina močenja) te određivanje energetske promjene sustava (ΔG , ΔH i ΔS) kao posljedice adsorpcije (ove vrijednosti pružaju informacije o tipu i mehanizmu svake interakcije PAT na međupovršini). Mnoge PAT pokazuju Langmuirov tip adsorpcije iz otopine, ali nekoliko je faktora koji utječu na krivulju ove izoterme: miceliranje PAT, površinski potencijal, heterogenost krutog adsorbenta, lateralne interakcije koje dovode do S-oblika izoterme (Rosen, 2004).

U okolišu sorpcija PAT na sediment/tlo većinom prati Freundlichovu izotermu (Brownawell i sur., 1997; Cano i Dorn, 1996), čija jednadžba definira nelinearnu vezu između količine sorbirane PAT i ravnotežne koncentracije otopine:

$$(3),$$

gdje je $S/\text{mg kg}^{-1}$ koncentracija PAT sorbirane na krutu fazu, $K_f/L \text{ kg}^{-1}$ je Freundlichov sorpcijski koeficijent i $C/\text{mg L}^{-1}$ ravnotežna koncentracija otopine i n je eksponent povezan sa sorpcijskim mehanizmom. Kada je vrijednost n jednaka 1 dobivamo izraz za najjednostavniju linearnu sorpcijsku izotermu:

$$S = K_d C$$

(4),

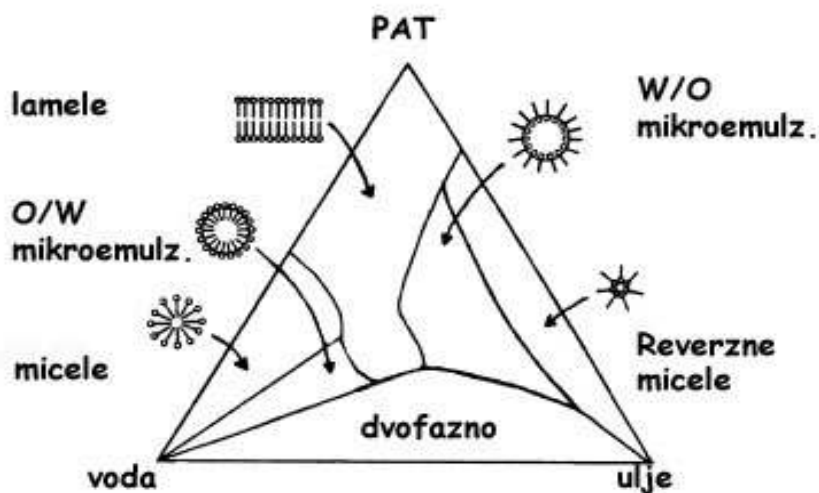
gdje je $K_d/L\ kg^{-1}$ je sorpcijski koeficijent.

Parametar K_d često se koristi za karakterizaciju sorpcije kemikalija u sedimentu/tlu te kao važan parametar u definiranju mobilnost i raspodjele PAT u okolišu. Vrijednost K_d za anionske PAT je puno niža u odnosu na neionske PAT. Najveću vrijednost K_d imaju kationske PAT koje se vrlo snažno adsorbiraju na sediment/tlo (Haigh, 1996). Obzirom na svoja kemijska obilježja PAT se u okolišu može adsorbirati direktno na čestice krute tvari u tlu ili u vodenim ekosustavima ili može reagirati s drugim organskim ili PAT molekulama, koje su prethodno već adsorbirane na česticama pa je broj i mogućnost interakcija PAT u prirodnim sustavima vrlo velik. Također, stanje površine, a često i PAT molekula može se promijeniti ovisno o pH vrijednosti ili temperaturi okoline.

Na adsorpciju PAT na granici faza kruto-tekuće snažno utječu razni faktori: priroda ionskih grupa na površini krute faze (naboj i veličina naboja), molekulska struktura PAT (ionska ili neionska, duljina i razgranatost alkilnog lanca, alifatska ili aromatskim priroda molekule), te parametri tekuće faze kao što su pH, sadržaj elektrolita, prisutnost aditiva tipa alkohol, urea (kratkolančani, polarni aditivi), te temperatura. Ovi faktori zajedno određuju mehanizam adsorpcije te njenu efikasnost i efektivnost. Međudjelovanje u vodi otopljene PAT i čvrstog supstrata uključuju mehanizme adsorpcije, ionske zamjene, elektrostatska neutralizacija, kiselinsko-bazna interakcija, uspostavljanje H-veza između supstrata i adsorbata, adsorpcija polarizacijom π elektrona, adsorpcija disperzijskim silama, hidrofobno vezanje i sl. (Rosen, 2004).

Važno svojstvo PAT je da stabiliziraju sustav dviju tekućina koje se ne miješaju, kao što su ulje i voda. Fazna svojstva trokomponentnih, tzv. ternarnih sustava (PAT-voda-ulje) najbolje se mogu prikazati na tzv. trokutastom faznom dijagramu (izotermalni presjek). Prisutnost ulja kao drugog, hidrofobnog otapala dovodi do spontanog stvaranja termodinamički stabilnih mikroemulzijskih disperzija ulja u vodi, O/W, ili vode u ulju, W/O (slika 22). Pri tome su mikroemulzije jedna od mogućih struktura, zavisno o relativnoj koncentraciji svih prisutnih komponenti i temperaturi. Takve disperzije karakterizira slabija mutnoća u trenutku nastajanja, a kasnije potpuna optička prozirnost. Geometrija molekule PAT je presudni faktor pri određivanju prirode nastale disperzije (Mitchell i Ninham, 1981). Čestice, odn. kapljice

disperzije omotane su kontinuiranim filmom PAT, koji ih stabilizira, sprečavajući njihovu asocijaciju. Stabilnost mikroemulzije zavisi o ravnoteži privlačnih intermolekulskih sila u filmu, te odbojnih sila s vanjske strane filma. Stvaranje emulzija karakterizira porast i slobodne energije i međupovršinskog područja, tako da je potreban dodatni mehanički rad za uklanjanje barijere slobodne energije.



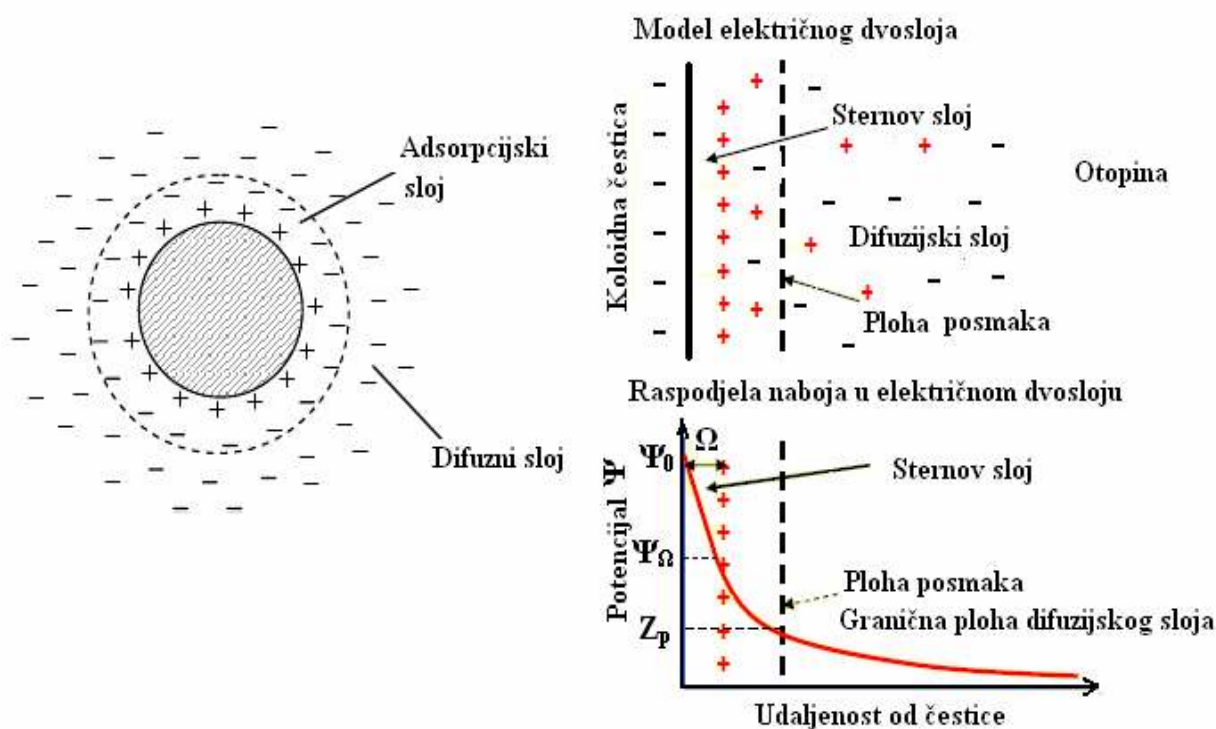
Slika 22. Shematski fazni dijagram sustava PAT-voda-ulje, pri konstantnoj temperaturi.

Osnova električkih aspekata nekih procesa u okolišu specifičnih za PAT (npr. koagulacija, flokulacija) koji se odvijaju u graničnom području između električki nabijene krute površine i elektrolita ili polarnog otapala kao što je voda, predstavlja model električnog dvosloja, koji spontano nastaje kako bi se neutralizirao naboj površine, pri čemu se javlja električni potencijal između krute površine i bilo koje točke u otopini elektrolita. Električni dvosloj postoji na svakoj granici između krute čestice i tekuće faze. Ovaj dvosloj sastoji se od nabijene čestice i ekvivalentnog viška iona suprotnog naboja (protuioni) koji se akumulira u vodi u blizini površine čestice i elektrostatski je privučen u granično područje. Debljina dvosloja najviše ovisi o ionskoj jakosti otopine: u razrijeđenim otopinama može biti veći od 10 nm, ali već pri koncentracijama od $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ debljina je manja od 1 nm.

Postoji nekoliko teorijskih modela koji opisuju strukturu električnog dvosloja na granici faza kruto-tekuće, a posebno je važan Gouy-Chapman-Sternov model (Slika 23), čijim se daljnjim razvojem utvrdilo da se anioni i kationi u dvosloju ponašaju različito, te da su električna svojstva dvosloja određena slojem dipola i viškom naboja na obje strane međufazne granice (model prema Sternu i Grahamu).

Model micela ionskih PAT kao koloidnih čestica s električnim dvoslojem tzv. Sternovim slojem uveo je D. Stigter (Stigter, 1967), u kojem se nalaze ionske grupe i vezani protuioni, dok su slobodni ioni raspodijeljeni oko Sternova sloja u tzv. Gouy-Chapmanovom sloju (Stigter, 1964).

Prema Sternovom modelu dvosloj se sastoji iz dva dijela: krutog sloja (Sternov sloj) u kome je pad potencijala linearan, te difuznog dijela u kome se potencijal mijenja eksponencijalno. Električni potencijal na granici ovih slojeva povezan je s mobilnošću čestica i predstavlja zeta ili elektrokinetički potencijal (Z_p). Zeta potencijal se često koristi kao mjera stabilnosti koloidnih sustava: ako je nizak koloidi koaguliraju brzo, a ako je visok koloidi posjeduju svojstvo stabilnosti. Stoga se mjerenje ovog potencijala koristi kao mjerilo za podešavanje optimalnih uvjeta koagulacije. Dva najvažnija parametra koja utječu na zeta potencijal u vodenim otopinama su pH i koncentracija soli.



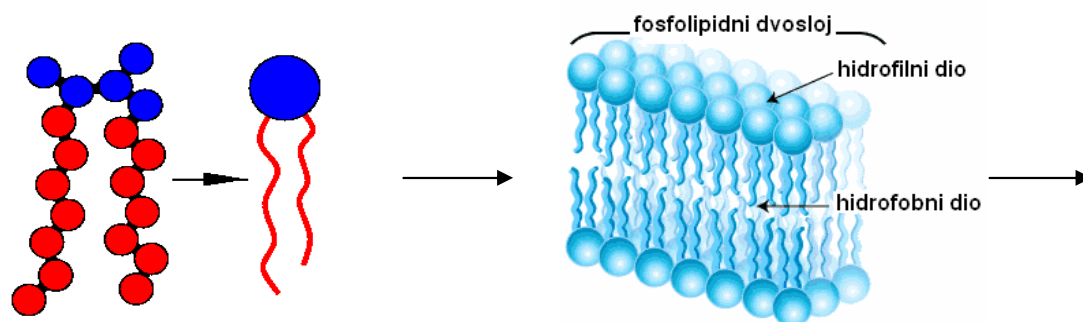
Slika 23. Shematski prikaz strukture micela te Gouy-Chapman-Sternovog modela električnog dvosloja.

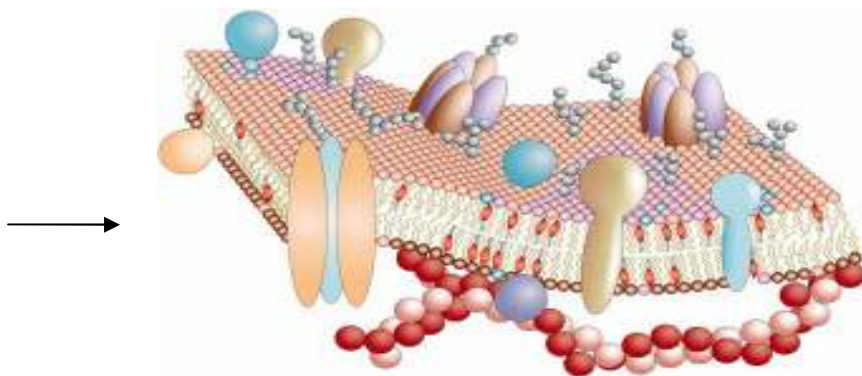
2.6.2. Prirodne PAT u okolišu

U okolišu su prirodne PAT prisutne u biljkama i životinjama, gdje imaju sličnu funkciju u biološkim procesima, kao i sintetske PAT u tehnološkim procesima. Dijelev se na PAT nastale fermentacijom (acilpolioli, glikolipidi i acilpeptidi), PAT s prirodnom polarnom grupom

(šećeri i aminokiseline), te PAT s prirodnim hidrofobnim dijelom (masne kiseline i steroli). Biološki važni tekući kristali grade staničnu stijenku membrana živih organizama, a mogu biti ionski (fosfolipidi), neionski (derivati kolesterola), te oni povezani međusobno vodikovim vezama (glikolipidi). Struktura stanične membrane opisuje se kao tekuće-mozaički model s tekuće kristalnim fosfogliceridnim dvoslojem u koji globularni proteini penetriraju djelomično ili potpuno tako da su PAT zapravo njene strukturne komponente (Lehninger, 1975) (Slika 24). PAT svojim svojstvima omogućuju membranski transport, sudjeluju u transportu tvari u krv i druge tjelesne tekućine, važne su za respiraciju i izmjenu plinova između atmosfere i krvi, a njihova važnost u istraživanjima biokemijskih procesa stalno raste.

Kolesterol omogućuje normalno funkcioniranje esencijalnih membranskih enzima i prekursor je mnogih drugih steroida u životinjskom tkivu, uključujući žučne soli, koje su biološki aktivne anionske PAT, a uloga im je emulgiranje i apsorpcija lipida u probavnom traktu. Nastajanje žučnih kamenaca povezano je s fizičko-kemijskom ravnotežom kolesterola i žučnih soli. U vodenim otopinama žučne soli tvore jednostavne micelle, koje su bitno manje po veličini, ali puno većeg naboja od micela većine PAT. Zahvaljujući svojem izrazito visokom kapacitetu solubilizacije lipofilnih tvari, žučne soli tvore miješane micelle npr. s lecitinom i kolesterolom; dok se u istim, samo koncentriranijim uvjetima, žučne soli pojavljuju u obliku unilamelnih vezikula. One vremenom agregiraju i fuzioniraju u multilamelne vezikule, koje su primarni izvor daljnje nukleacije i precipitacije kolesterola, npr. u žučnim kamencima (Cohen i sur., 1993).





Slika 24: Molekula fosfolipida i shematski prikaz tipične biološke membrane.

Posebnu grupu predstavljaju biosurfaktanti tj. PAT koje nastaju kao metaboliti bakterija ili kvasaca, a obuhvaćaju vrlo raznolike strukture od jednostavnih sapuna do složenih lipopolisaharida (od npr. *Candida lipolytica*) ili fosfolipida (od npr. *Thiobacillus thiooxidans*).

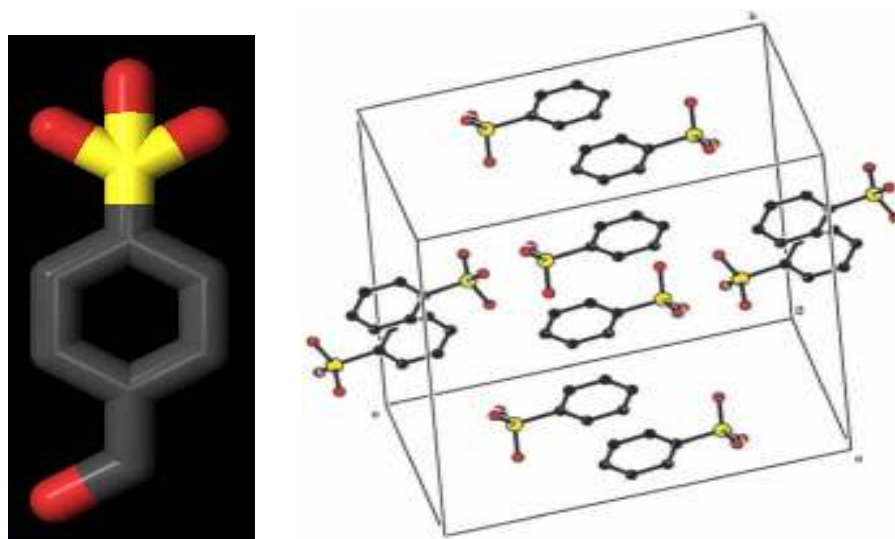
2.6.3. Sintetske PAT kao zagađivači u okolišu

Danas sastavni dio okoliša predstavljaju i sintetske PAT koje u okoliš ulaze kao zagađivači putem otpadnih industrijskih i komunalnih voda, primjenom pesticida ili deponiranjem otpadnog aktivnog mulja (Cavalli, 2004). Otpuštanje PAT u kanalizacijske vode i njihovo krajnje pojavljivanje u sedimentu, uz toksičnost na vodene organizme i bioakumulaciju u hranidbenom lancu, zajedno s emisijama CO₂, SO₂ i NO_x glavni su problemi suvremenog okoliša (Horvat, 2005). Unatoč prirodnom procesu samočišćenja voda, u slučaju ispuštanja većih količina bioloških razgradivih tvari ili i manjih količina nerazgradivih štetnih i opasnih tvari u vodotocima, jezerima i morima može doći do izrazito nepoželjnih promjena, koje vodu čine neupotrebljivom za gotovo sve namjene.

Prilikom povećanja sadržaja organskih tvari u vodi, kao što su i PAT, postoji opasnost mobilizacije već apsorbiranih hidrofobnih organskih spojeva iz sedimenta ili tla (Games i sur., 1982), kao i iona teških metala i radionuklida uslijed stvaranja kompleksnih spojeva otopljenih u vodi. Na taj način mogu se već vezani teški metali i radionuklidi iz taloga pokrenuti te dalje prenositi vodom. Proizvodi s visokim sadržajem PAT, kao npr. detergentski sprječavaju rast jednostaničnih algi i ometaju postupke pročišćavanja voda stvarajući pjenu, otežavaju otapanje kisika u vodi, sprječavaju prodor sunčeve svjetlosti u dublje slojeve vode, što je neophodno za razvoj živog svijeta u vodi i fotosintezu, izazivaju promjene okusa, mirisa i boje vode te eutrofikaciju.

Utjecaj na okoliš nekih od najčešćih komercijalnih PAT su:

1. Linearni alkilbenzensulfonat (LAS), kojem je vrijeme poluživota u riječnim vodama manje od tri dana uz gotovo potpunu biorazgradivost prirodnim mikroorganizmima rijeke do više od 99 % čak i pri temperaturi vode od 7 °C (Larson i Payne, 1981; Perales i sur., 1999), ne akumulira se u prirodi, te je proglašen neopasnim po ljudsko zdravlje i okoliš, a predstavnik je anionskih tenzida.



Slika 25. Shematski prikaz molekule LAS i njeno kristalno pakovanje.

Njegova degradacija u morskim vodama je nešto sporija, uglavnom zbog niže mikrobnosti te zbog njegove asocijacije s ionima Ca^{2+} i Mg^{2+} (Gonzalez-Mazo i sur., 1997). Tri su glavna stupnja njegove biotransformacije: ω -oksidacija terminalnog ugljika, skraćivanje alkilnog lanca za 2 C-atoma β -oksidacijom, drugi dio je desulfonacija i treći dio je pucanje benzenskog prstena (Di Corcia i Samperi, 1994; Scott i Jones, 2000; Schleheck, 2003). Proces je aeroban, razgradnjom nastaju voda, CO_2 , anorganski sulfat i biomasa. Proučavanja u anaerobnim uvjetima pokazala su da LAS kao npr. natrij dodecilsulfonat nije biorazgradiv u anoksičnim uvjetima (Wagener i Schink, 1987).

Alkil sulfati se najbrže biorazgrađuju, u odnosu na ostale PAT (Scott i Jones, 2000), a u brzom razgradnji nastaje anorganski sulfat i masni alkohol, koji se zatim kroz β -oksidaciju dalje razgrađuje do vode i CO_2 .

2. Kationske PAT se snažno adsorbiraju na suspendirane čestice i aktivni mulj, koji su uglavnom negativno nabijeni. Najviše korištene kationske PAT zadnjih trideset godina su distearildimetilamonijev klorid i dialkilimidazolinijev klorid. Ove PAT pokazuju vrlo slabu

biorazgradnju u aerobnim, a praktički nikakvu u anaerobnim uvjetima. Vrlo su toksični za akvatične organizme (Madsen i sur., 2001), ponašaju se kao dezinficijensi i biocidi te inhibiraju bakterijsku biodegradaciju, što potpomaže nastajanju superbakterija. Također je uočen i njihov negativni efekt na rast algi, što se povezuje s jakom adsorpcijom kationskih PAT na negativno nabijen pektin, čime utječu na aktivnosti faktora rasta (Takagi i sur., 2004). Toksičnost, posebno dugolančanih kvarternih alkilamonijevih soli na bakterije, može se smanjiti dodatkom ekvimolne količine anionskih PAT. Nekoliko studija, među kojima i studija Gamesa i suradnika pokazalo je da se alkil trimetilamonijevi kloridi mogu čak i potpuno razgraditi kada se kompleksiraju s anionskom PAT LAS (Games i sur., 1982). Danas se u komercijalne svrhe kao kationske PAT koriste razgradivi esterkvati.

3. Najpoznatija neionska PAT nonilfenoletoksilat je i glavni predstavnik skupine alkilfenoletoksilata (APEO) koja uključuje heksil-, oktil-, nonil-, decil- i dodecilfenoletoksilate i za većinu vrsta riba LC_{50} vrijednost ovih tenzida kreće se od 4-14 mg/L. Prije svega nekoliko godina otkriveno je da APEO i srodni spojevi pokazuju estrogene efekte te je pretpostavljeno da utječu na zdravlje i ljudi i životinja putem narušavanja endokrinog sustava (Laws i sur., 2000; Hemmer i sur., 2001). Naime, nonilfenol i oktilfenol induciraju proizvodnju vitelogenina u ribama muškog spola, protein koji se inače nalazi samo u seksualno zrelih ženki tj. izazivaju feminizaciju tako da direktno utječu na reprodukciju akvatičnih organizama (Pedersen i sur., 1999).

Udar koje svakodnevno proizvode PAT na okoliš je od rastuće važnosti za izučavanje i reagiranje, a određuju ga stupanj toksičnosti na akvatične organizme, biorazgradljivost i bioakumulacija (Eichhorn, 2001).

Biološka razgradnja PAT je proces u kojem mikroorganizmi u prirodi prevode složene tvari u jednostavnije spojeve, koje koriste kao izvor energije i rasta. Biološka razgradnja PAT može se podijeliti u dva koraka: prvi korak je primarna razgradnja koja dovodi do promjene u kemijskoj strukturi PAT kojom se gubi svojstvo površinske aktivnosti, te drugi korak koji predstavlja potpunu razgradnju PAT do CO_2 , vode i anorganskih soli (Myers, 2006). Najvažniji faktori koji utječu na ovaj proces su kemijska struktura i koncentracija PAT (Vashitz i Gorelik, 2004), te specifične kulture mikroorganizama i njihova međudjelovanja tipa kompeticija, komensalizam (Maier i sur., 2000; Vashitz i Gorelik, 2004), te fizikalno-kemijski uvjeti okoliša, što predstavlja vrlo složen i dinamičan sustav. Gotovo svaka pojedina PAT ima svoj specifični put biorazgradnje (Eichhorn, 2001).

Mjera biorazgradljivosti je utrošak kisika, razvijanje CO₂ ili indirektna metoda određivanja redukcije otopljenog organskog ugljika (Cavalli, 2004).

Mogućnost biorazgradnje i toksično djelovanje PAT ovisi o njenoj kemijskoj strukturi i svojstvima. Općenito se o ovoj korelaciji može reći da PAT koje sadrže linearne hidrofobne dijelove bolje podliježu biorazgradnji od onih čiji su lanci razgranati, posebno ako je grananje u blizini terminalne metilne grupe lanca (Swisher, 1963; Cain, 1994), a zavisi i o duljini ugljikovog lanca u molekuli i to tako da što je ugljikov lanac PAT dulji to je veća akvatična toksičnost. Kod etoksiliranih neionskih PAT, biorazgradljivost opada porastom broja oksietilenskih grupa. Kod kationskih kvarternih amonijevih PAT, spojevi s jednim linearnim alkilnim lancem vezanim na atom dušika razgrađuju se brže od onih koji imaju dva, odn. tri lanca. PAT koje sadrže piridinijevu komponentu značajno se sporije biorazgrađuju od odgovarajućih trimetilamonijevih spojeva, dok se imidazolinski spojevi razgrađuju brzo.

Unatoč tome što je biokoncentracija PAT u lipidima organizama moguća obzirom na hidrofobnu komponentu molekule PAT, vrlo je malo eksperimentalnih podataka ili rezultata monitoringa bioakumulacije najčešće korištenih komercijalnih PAT. Općenito se može reći da bioakumulacija raste porastom koeficijenta razdjeljenja PAT u smjesi otapala oktanol-voda (Ying, 2004). Ova relacija može se prikazati jednadžbom:

$$\log BCF = 0,79 \times \log P - 0,40 \quad (5),$$

gdje je *BCF* biokoncentracijski faktor, a *P* je koeficijent razdjeljenja PAT u smjesi otapala oktanol/voda (Veith i Kosian, 1983). Vrijednost *BCF* veća od 1000 ukazuje na mogućnost bioakumulacije pripadajuće tvari (posebno ako je ona istovremeno i perzistentna u vodenom okolišu) i odgovara vrijednosti $\log P$ većoj od 4,3 što je ujedno vrijednost koju ima većina PAT (Britton L.N., 1998).

Toksično djelovanje PAT na akvatične organizme zasniva se na svojstvu da utječu ili smetaju transportu kisika kroz membrane viših akvatičnih organizama. Akvatična toksičnost izražava se vrijednošću LC₅₀ (koncentracija koja prouzroči smrtnost od 50 % jedinki ispitivane vrste) i EC₅₀ (učinkovita koncentracija tvari u vodi koja onesposobljava 50 % jedinki ispitivane populacije), a prikladni organizmi za ispitivanje su ribe, alge i animalni planktoni (*daphnia magna* i *daphnia pulex*). Vrijednost ispod 1 mg L⁻¹ nakon 96 h testiranja na ribama i algama, te 48 h na *daphnii* smatraju se toksičnima (Tadros, 2005). Okolišno prihvatljive PAT su visoko biorazgradljive uz nisku akvatičnu toksičnost, a prihvatljive vrijednosti koncentracije

PAT koja ima toksične efekte treba biti iznad 10 mg L^{-1} , a biorazgradljivost ne smije biti niža od 60 % CO_2 (Holmberg i sur., 2002).

Općenito, PAT koje se koriste danas trebaju biti netoksične i biorazgradljive u uvjetima učinkovite obrade otpadnih voda, stoga se za industrijsku uporabu žele pronaći nove tzv. „zelene PAT“, sintetizirane iz obnovljivih izvora, s minimalnim utjecajem na okoliš i prirodu (Hill, 2000), s visokim stupnjem biorazgradljivosti, te bez ili s čim nižim toksičnim efektima samih PAT i njihovih razgradnih produkata na žive organizme (Salka, 1993). Ovaj trend se pokušava postići upotrebom prirodnih polaznih sirovina za proizvodnju PAT. Glavne grupe spojeva koje izgrađuju zelene PAT su glikolipidi, fosfolipidi, masni alkoholi i masne kiseline (iz biljnih ulja bora, kokosa, palme, palminih koštica; kukuruznog, krumpirovog ili pšeničnog škroba, ali i iz masti animalnog podrijetla kao što je loj, svinjska mast ili riblje ulje), lipoproteini, ugljikohidrati (glukoza, fruktoza, sukroza, maltoza, celobioza, laktoza, hemiceluloza), aminokiseline. Ove strukture mogu tvoriti biosurfaktante kao jednostavne molekule, polimerne strukture i/ili čestične strukture (Kirk i sur., 1998).

Zadnjih godina poseban je fokus na PAT sa šećerima kao što su alkil-poliglikozidi (APGs) i njihovi derivati (Matsumura i sur., 1990; Hill i Rhode, 1999; Hill i Le Hen-Ferrenbach, 2009) te šećerni esteri masnih kiselina (sukroza i sorbitan) (Piispanen, 2002). Glavno svojstvo im je vrlo brza i potpuna biorazgradnja i u aerobnim i anaerobnim uvjetima (potpuna aerobna razgradnja sukroza laurata za jedan dan) (Baker i sur., 2000).

Amino kiseline i dugački alifatski lanci mogu se međusobno kombinirati tako da nastaju aminokiselinske PAT (Morán i sur., 2004), koje se prema strukturi mogu svrstati u tri osnovne grupe: PAT s jednostrukim ili linearnim lancem, PAT dimeri ili "gemini" i PAT glicerolipidne strukture. Za sintezu linearnih PAT koriste se kisele, bazične i neutralne aminokiseline kao što su aspartamska kiselina, glutaminska kiselina, arginin, alanin, glicin, leucin, prolin, serin te proteinski hidrolizati.

Održivi razvoj, kao osnova zaštite prirode i okoliša u budućnosti, uključuje razvoj različitih postupaka kojima se unaprijed može predvidjeti negativni efekti i rizici uvođenja pojedinih PAT u okoliš. Tako je ranih 1990-tih godina Europska unija usvojila koncept provođenja procjene rizika od kemikalija za okoliš (eng. *Environmental Risk Assessment*), koji se danas naširoko upotrebljava za utvrđivanje opasnosti po okoliš i upravljanje rizicima. Procjena opasnosti od kemikalija zasniva se na usporedbi predviđene koncentracije kemikalije u okolišu (PEC) i njene koncentracije koja nema utjecaja na okoliš (PNEC). Ako je omjer PEC/PNEC vrijednosti manji od 1 tada se uporaba te kemikalije smatra sigurnom i nisu

neophodna daljnja testiranja. Općenito su procjene rizika za okoliš kompleksne i interdisciplinarne, rade se na znanstveno ispravan način po sistemu „slučaj po slučaj“, a obuhvaća upotrebu različitih baza koje sadrže podatke o svojstvima i djelovanjima pojedine kemikalije, razne kalkulacijske modele, simulacijske testove i razvijanje metoda za monitoring utjecaja određene tvari na okoliš.

U tu svrhu razvijaju se i informatički alati tipa Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR) koji predstavljaju matematičke modele kojima se povezuje biološka aktivnost neke molekule s njenom strukturom i kemijskim karakteristikama, te tako utvrđuju i njeni toksični ekološki efekti. Posljednjih godina organizacija Environmental Risk Assessment of Surfactants Management (ERASM) razvija alat GREAT-ER (Geography-Referenced Regional Exposure Assessment Tool for European Rivers) koji je sofisticirani kompjuterski software pomoću kojega se predviđa koncentracija PAT u europskim rijekama, njihov potencijal za biokoncentraciju, kao i krajnja sudbina i učinci PAT u okolišu (Roberts, 1991; Feijtel i sur., 1996).

Osnovni korak pri evaluaciji svakog udara na okoliš je i provođenje Life Cycle Assessment postupka (LCA), (unutar kojeg je razvijen i Life Cycle Inventory postupak za PAT), kojim se evaluira sumarni utjecaj na okoliš te zdravlje ljudi kroz ukupni utrošak energije i sirovina iz prirodnih izvora, te ukupne emisije u sve sastavnice okoliša („input-output“ sustav). Ova metoda sastavni je dio standardizacije ISO serije 14040 (ISO 14040:2006).

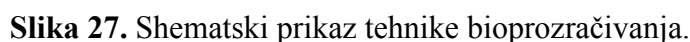
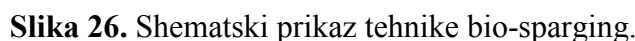
2.7. Komercijalni načini uklanjanja PAT iz okoliša

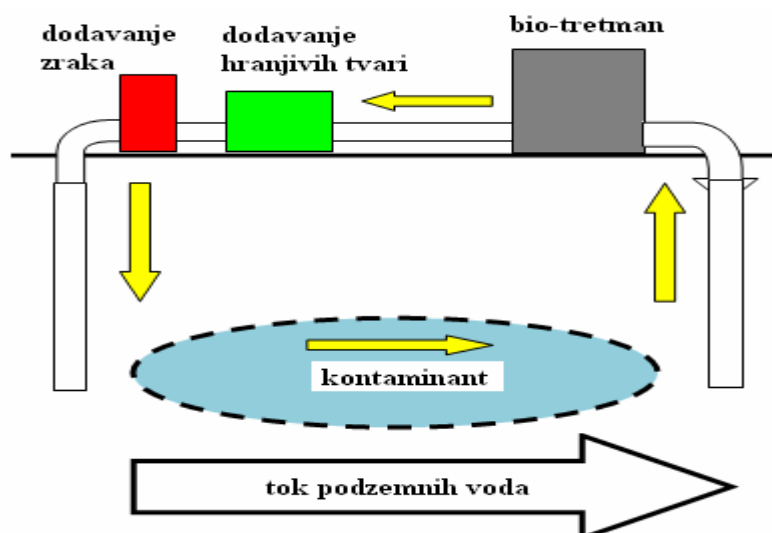
Najveći dio PAT ispušta se u prirodni okoliš najviše putem komunalnih i industrijskih otpadnih voda koje se, ovisno o razvijenosti sustava za obradu voda svake pojedine zemlje, prethodno podvrgavaju različitim procesima i stupnjevima pročišćavanja, te posredstvom primjene pesticida u poljoprivredi. Različiti su putovi ulaska PAT u okoliš, u kojem mogu najjače utjecati na dvije osnovne grupe ekosustava: tlo i vodonosni sloj te vodene ekosustave (unutar kojih se razlikuju sustavi rijeka i jezera od estuarijskih i priobalnih morskih voda).

2.7.1. Tlo i vodonosni sloj

Općenito govoreći, postupci koji se trenutačno koriste za remedijaciju tla predstavljaju *in situ* ili *ex situ* postupke, koji se dijele u sljedeće glavne skupine: biološki procesi (uključuju transformaciju ili potpunu razgradnju kontaminanta), kemijski procesi (toksični spojevi se uništavaju, fiksiraju ili neutraliziraju kemijskom reakcijom), fizikalni procesi (uključuju

Najčešći i najprikladniji postupak uklanjanja organskih kemikalija pa time i PAT iz kontaminiranog tla, sedimenta ili vodonosnog sloja je bioremedijacija, što podrazumijeva uporabu bakterija, gljiva ili biljnih vrsta u svrhu razgradnje ili imobilizacije PAT adsorpcijom te bioakumulacijom. Optimalni okolišni uvjeti koji omogućavaju najveću efikasnost ovih procesa su temperatura okoliša 20-30 °C, pH od 6,5-7,5 uz vrstu tla kao što je pijesak i šljunak, dok je najteže sanirati glinena tla i tresetišta. Tri su osnovne *in situ* bioremedijacijske tehnike uklanjanja PAT iz tla, sedimenta ili vodonosnog sloja: bio-sparging, bio-prozračivanje i sanacija injektiranjem.





Slika 28. Shematski prikaz sanacije tla injektiranjem.

Osnova ovih tehnika je da se odgovarajućom metodom uvode kisik ili hranjive tvari u kontaminiranu zonu. Pri tome važnu ulogu ima pozicija kontaminirane zone u odnosu na razinu podzemnih voda. Tako se bio-sparging koristi kada se kontaminirana zona nalazi u ili ispod razine podzemnih voda (slika 26), bioprozračivanje kada je kontaminacijska zona iznad razine podzemnih voda (slika 27). Sanacija injektiranjem koristi kretanje podzemnih voda kroz zonu kontaminacije čime se potpomaže sama remedijacija (slika 28).

Ex situ postupci bioremedijacije obuhvaćaju slurry reaktore, kompostiranje i soil-banking. Osnovna karakteristika ovih metoda je da se onečišćeno tlo uklanja sa lokacije, a zatim podvrgava određenom tretmanu, što ima prednosti obzirom na bolje mogućnost monitoringa, optimiranja i kontrole procesa pročišćavanja (Evans i Furlong, 2003).

Za uklanjanje PAT iz tla danas se koriste i različite vrste fitoremedijacije koje uključuju procese fitodegradacije (biljke i pridruženi mikroorganizmi razgrađuju PAT), rizofiltracija (korijen biljke adsorbira ili samo uzima PAT iz tla), fitoekstrakcija (biljka uzima polutant iz tla i pohranjuje ga u svoje organe tj. tkivo), fitovolatilizacije (biljka pročišćava tlo stvarajući hlapive spojeve) ili fitostabilizacija (vezanje polutanata u komplekse koje biljka sintetizira čime smanjuje njihovu dostupnost) (Evans i Furlong, 2003).

2.7.2. Vodeni ekosustavi

Procjenjuje se da je godišnja uporaba PAT u komercijalne svrhe veća od 4 000 000 t. Osnovni izvori zagađenja vodenih okoliša s PAT su komunalne vode s niskim sadržajem PAT (ulazna koncentracija anionskih PAT u takvim vodama je ispod 40 mg L^{-1}) (Cavalli, 2004), te otpadne vode iz industrijskih postrojenja i velikih potrošača, a karakterizira ih visok sadržaj PAT od

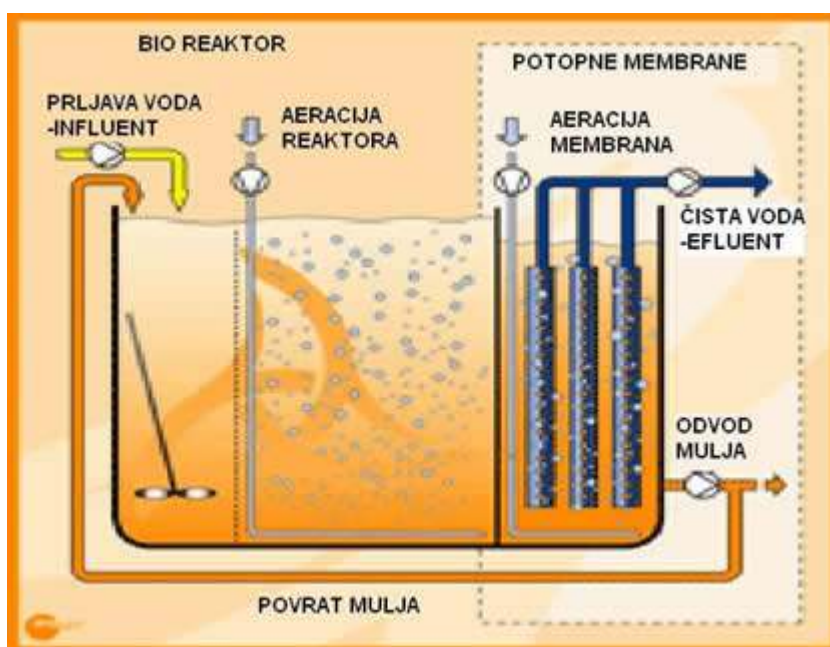
500 - 10 000 mg L⁻¹ (Vashitz i Gorelik, 2004). Najzastupljenija PAT u ovim izvorima zagađenja s više od 50 % udjela je linearni alkilbenzen sulfonati (LAS) uz kojega su alkilsulfati, alkileter sulfati, te alkoholni etoksilati (Cavalli, 2004). Posljednje procjene rizika pokazale su da se 99 % ovih PAT iz komunalnih voda u Europi uklanja na postrojenjima za njihovo pročišćavanje, mada se navodi i napomena da učinkovitost uvelike ovisi o kompoziciji postrojenja (European Patent EP 1 063 202 A2).

Općenito, komercijalni sustavi pročišćavanja otpadnih voda sastoje se od većeg broja pojedinih postupaka i radnji složenih u jednu cjelinu, ovisno o sastavu otpadne vode. Osnovne smjernice za prikupljanje, pročišćavanje i ispuštanje komunalnih otpadnih voda, te pročišćavanje i ispuštanje otpadnih voda iz određenih industrijskih sektora u svrhu zaštite okoliša od štetnih utjecaja ispuštanja ovih otpadnih voda donesene su na nivou Europske unije još 1991. godine (Direktiva 91/271/EEZ).

Većina otpadnih voda sadrži koloidne čestice PAT koje posjeduju negativne naboje, a koje su po definiciji veličine od 10⁻⁹ m do 10⁻⁶ m. Za njihovo uklanjanje karakteristične su metode koagulacije uz upotrebu raznih vrsta koagulanata (npr. soli aluminija i željeza) čime se izaziva destabilizacija koloidnih čestica koprecipitacijom ili smanjenje površinskog potencijala adsorpcijom ili njegovom neutralizacijom. Destabilizaciju koloida moguće je izazvati i povišenjem koncentracije elektrolita koja dovodi do vezanja protuiona odn. pri vrlo visokim koncentracijama i do kompresije električnog dvosloja. Stabilnost mnogih koloidnih sustava objašnjava Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) teorija, koja pretpostavlja ravnoteže između odbijanja među nabojima električnoga dvosloja na susjednim česticama i privlačenja koja nastaju uslijed van der Waalsovih interakcija između molekula u česticama. (Hansen i Löwen, 2000) Nakon koagulacije spontano slijedi flokulacija i rast čestica, čije se stvaranje ubrzava dodatkom kationskih ili anionskih polielektrolita (škrob, celuloza, sintetski polimeri) koji dovode do destabilizacije koloida mehanizmima adsorpcije i premošćivanja koloidnih čestica. Faktori koji značajno utječu na provedbu koagulacije i flokulacije u praksi su koncentracija koagulant, sastav vode, pH, temperatura i intenzitet miješanja.

Separacijske tehnike za pročišćavanje otpadnih voda uključuju i tehnike poput flokulacije i sedimentacije uz naknadnu reverznu osmozu, membranske separacije na ultrafiltracijskim membranama uz reverznu osmozu ili nanofiltraciju (Vashitz i Gorelik, 2004; Zrnčević, 2007). Ovoj grupi tehnika kojima se uklanjaju i PAT iz otpadnih voda pripada i najčešće korištena, a to je biološka obrada aktivnim muljem u aerobnim reaktorima kao što su aerirani rotirajući bio-kontaktor, aerirane lagune i membranski bioreaktori (Evans i Furlong, 2003). Uređaj za

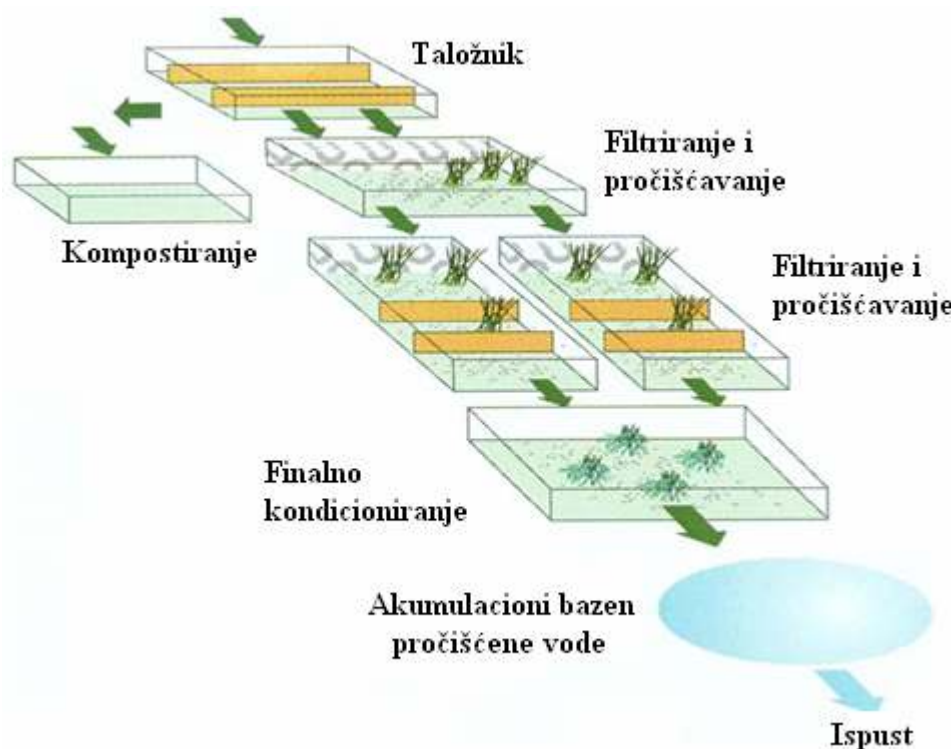
pročišćavanje otpadnih voda primjenom membranskog bioreaktora je suvremena tehnologija koja pripada grupi separacijskih procesa s biološkom obradom aktivnim muljem. Ovakav sustav obrade komunalnih otpadnih voda omogućuje obradu otpadnih voda u četiri osnovne faze i nizu podfaza (slika 29), ovisno o tehničkoj izvedbi. Aeriranjem vode i zadržavanjem optimalne količine aktivnog mulja za rast mikroorganizama u 10 do 15 dana se u bazenu bioreaktora nastani dovoljan broj mikroorganizama koji u kratkom vremenu obrade sve organske tvari koje opterećuju otpadnu vodu. Nakon biološke obrade voda se propušta kroz membrane koje zadržavaju mikroorganizme i sve zaostale organske i anorganske tvari, a propuštaju vodu visokog stupnja čistoće. Čišćenje separacijskog sustava tj. mikrofiltracijske membrane obavlja se povratnim pranjem u kratkim vremenskim intervalima s razrijeđenim hipokloritom.



Slika 29. Princip rada membranskog bioreaktora.

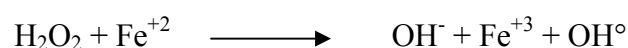
Inovativniji način pročišćavanja komunalnih otpadnih voda je i uporaba biljnih pročištača (eng. *Constructed Wetlands*). Biljni uređaj je relativno jednostavan i ekonomski prihvatljiv sistem (slika 30). Izgrađen je od dva ili više međusobno povezanih bazena iskopanih u zemlji do dubine od 50-60 cm, čije dno i rubovi pokriva nepropusna plastična folija. Bazeni su ispunjeni određenim supstratima (šljunak, pijesak, zemlja, tucanik, šljaka i dr.) i zasađeni močvarnim biljkama, najčešće trskom i rogozom. Otpadna voda pročišćava se fizikalnim procesima (filtracija, adsorpcija, sedimentacija, precipitacija) i biokemijskim procesima (kroz metaboličke aktivnosti ishrane i rasta bakterija, koje žive na površini supstrata stvarajući

biofilm). Sustav korijenja, osim upijanja stvorenih anorganskih spojeva i obogaćuje podpovršinske slojeve supstrata kisikom. Time se omogućuju simultano i procesi aerobne razgradnje PAT u inače anaerobnoj sredini. U primjeni su biljni uređaji s površinskim i podpovršinskim tokom vode.



Slika 30. Sustav i princip rada biljnog pročištača.

Posebna grupa tehnika za degradaciju PAT sastoji se u primjeni naprednih oksidacijskih procesa (eng. *Advanced Oxidation Processes*), koji se ovisno o načinu nastanka reaktivnih radikala mogu podijeliti na kemijske, fotokemijske, fotokatalitičke, mehaničke ili električne tehnologije. neke od njih su ozonizacija, perokson proces, procesi temeljeni na UV zračenju (UV, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, UV/TiO₂ i UV/ZnO), Fentonov i srodni procesi (Papić i sur., 2006; Koprivanac, 2009). Fentonov proces je postupak u kojem pod djelovanjem energije dolazi do nastanka vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala koji imaju vrlo visok oksidacijski potencijal. Fentonov reagens je mješavina vodikovog-peroksida i Fe²⁺ soli, a reakcija se može jednostavno prikazati jednadžbom:



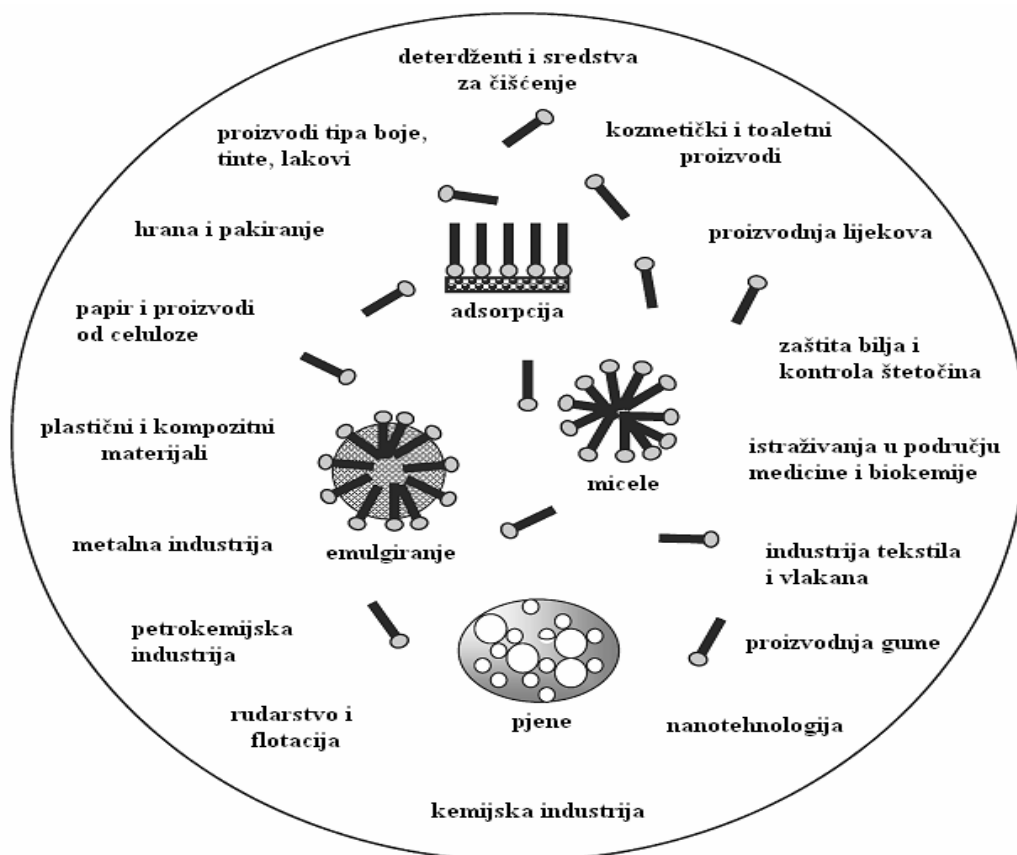
Reakcijom Fe^{+3} i H_2O_2 nastaje hidroperoksilni radikal (manje reaktivan od hidroksilnog) te Fe^{+2} ion, koji može ponovo reagirati s H_2O_2 (regeneracija Fe^{+2} iona).

Koncentracija LAS od 100 ili više mg L^{-1} otpadne vode je obično toksična za biomasu u standardnim biološkim tehnikama pročišćavanja otpadnih voda i gornja prihvatljiva granica za tretiranje komunalnih voda iznosi 40 mg L^{-1} otpadne vode. Stoga uklanjanje PAT iz industrijskih otpadnih voda s visokim sadržajem PAT zahtjeva drugačije tehnika. Neke od njih su: adsorpcija na specifičnom u vodi netopljivom polimeru, flokulacija LAS dodatkom kationskog flokulanta, kemijska dekompozicija ozonom ili vodikovim peroksidom, termokatalitička oksidacija na 400 do 700 °C, flokulaciju i sedimentaciju uz naknadnu reverznu osmozu. Jediní biološki proces za komercijalno uklanjanje PAT iz industrijskih voda je Zohar Bio-V proces, koji se temelji na uporabi posebno dizajniranog bakterijskog „konzorcija“ odn. zajednica bakterija sa sinergističkim djelovanjem u razgradnji PAT (uzorak pohranjen u American Type Culture Collection pod brojem ATCC 202214, sadrži bakterije roda *Pseudomonas*, *Alcaligenes* i *Citrobacter*), koje se prvo podvrgavaju procesu adaptacije na visoku koncentraciju PAT, nakon čega slijedi njihova imobilizacija u bioreaktor u kojem je neophodna snažna aeraciju i sprječavanje nastanka pjene (European patent 1 063 202 A2).

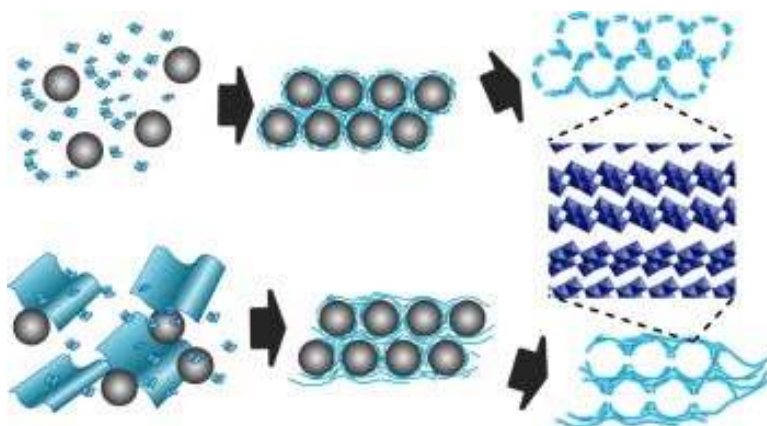
2.8. Primjena PAT

Svojstvo koje PAT čine iznimno korisnima u suvremenom svijetu je njihova sposobnost da se adsorbiraju na površine krutih i tekućih čestica, što ima veliki praktički značaj u procesima koagulacije, flotacije, stabilizacije složenih koloidnih i međupovršinskih sustava, elektroforeze, membranskim procesima. PAT se proizvode u milionima tona godišnje diljem svijeta, a najčešće se upotrebljavaju u smjesi kao sredstva za pranje (detergenti), u farmaceutskim i toaletno-kozmetičkim proizvodima kao sirovine sa svojstvima emulgiranja i omekšavanja, u poljoprivredi kao sastojci pesticida s ciljem olakšanog močenja i penetracije pesticida, a ponekada i kao aktivna komponenta. Uvelike se koriste u proizvodnji tinte i boja, proizvodnji polimera i kompozitnih materijala, te za dobivanje pulpe u proizvodnji papira (Ying, 2004). PAT imaju široku industrijsku primjenu u rudarstvu i crpljenju nafte u flotacijskim procesima, tekstilnoj industriji za bojanje tkanina kao fiksatori, u fotografskoj i fotokopirnoj industriji, u proizvodnji protupožarnih pjena, kao aditivi protiv smrzavanja benzinskih motora, u metalnoj industriji kao sredstva za podmazivanje i hlađenje brzohodnih strojeva te kao organski inhibitori korozije, u prehrambenoj industriji pri konzerviranju mlijeka te u proizvodnji sireva i jogurta. U farmaciji i medicini PAT u obliku lipozoma

(lipidne vezikule) služe kao potencijalni nosioci lijekova (npr. u dermatologiji kao virostatici, u kemoterapiji kao citostatici, u genskoj terapiji, kontrastnim sredstvima itd.). Intenzivno se istražuje i primjena PAT u novim tehnologijama kao što je nanotehnologija, s ciljem pripreve nanostruktura (strukturirane grupe od 10^3 do 10^9 atoma, molekularne mase između 10^4 i 10^{10}), novih biokompatibilnih materijala ili supervodiča (Myers, 2006).



Slika 31: Shematski prikaz raznih područja u kojima PAT imaju praktičnu primjenu, (prema ref. Myers, 2006).



Slika 32. Kalciniranje – templating u proizvodnji nanomaterijala željenih svojstava.

Potrebno je naglasiti važnu ulogu PAT i u zaštiti okoliša budući su razvijene različite metode sanacije tla, sedimenta i podzemnih voda koje se baziraju na PAT.

Općenito je poznato da je kontaminirana tla teško sanirati obzirom da se kontaminanti često čvrsto vežu ili sorbiraju na čestice tla, čime postaju i izvor kontaminacije podzemnih voda. US EPA (United States Environmental Protection Agency) objavila je dvije liste koje imaju poseban značaj u zaštiti tla i voda: popis toksičnih zagađivača i popis prioritetnih zagađivača. Trenutačno su 126 kemikalija identificirane kao prioritetne, od čega su 114 organski spojevi, a 13 zagađivača su metali. Utvrđeno je da su najčešća zagađivača tla i podzemnih voda u mnogim zemljama toksična, mutagena i/ili kancerogena (Harvey, 1991) te relativno slabo topljiva u vodi, a često se nalaze u smjesi s metalima ili radionuklidima (Mulligan i sur., 2001). Posebna uloga PAT u zaštiti okoliša ogleda se u upravo u tehnikama kao što je sanacija tla kontaminiranog tvarima koje su inače netopljive u vodi (npr. u ulju topljive boje, pigmenti, masti, alifatski i aromatski ugljikovodici, te razni drugi organski spojevi i lijekovi) koja se mogu sanirati koncentriranim vodenim otopinama PAT. Djelovanje otopina PAT u tim postupcima sastoji se u solubilizaciji ugljikovodične faze u micelama PAT i/ili mobilizaciji ugljikovodične faze „zarobljene“ u porama tla injektiranjem otopine PAT koja će smanjiti površinsku napetost između te faze i okolne vode (Harwell i sur. 1999). Koncentracija PAT u otopinama je važan faktor koji utječe na učinkovitost remedijacije. Tako je utvrđeno da učinkovitost uklanjanja metala linearno raste s porastom koncentracije PAT sve do njene *cmc* vrijednosti, ali daljnjim porastom koncentracije PAT učinkovitost ostaje nepromijenjena (Doong i sur. 1998). Međutim, kod organskih zagađivača tipa policiklički aromatski ugljikovodici (PAH spojevi), što više raste koncentracija PAT nakon njene *cmc* vrijednosti to više raste i topljivost PAH (Liu i sur., 1991). Ograničenja ovakvih metoda su permeabilnost tla i sadržaj gline, nedovoljno poznavanje ponašanja pjene u poroznim materijalima i dr.

Konvencionalne remedijacijske metode tla su vrlo skupe tako da je potreban inovativni pristup ovom problemu. Novije tehnologije postupaka remedijacije tla zasnivaju se na uporabi PAT u obliku kvalitetne i stabilne pjene čime se omogućava bolja kontrola kretanja kontaminanta i otopine PAT unutar poroznog medija kao što je tlo, uz bolje rezultate uklanjanja zagađivača (Wang i Mulligan, 2004a). Ova metoda može se koristiti za uklanjanje teško topljivih organskih spojeva iz zemlje te transfer iona teških metala iz vodene u organsku fazu, a najčešće se koriste anionske i neionske PAT u smjesi ili uz dodatak aditiva tipa alkohol i/ili sol npr. NaCl (Roundhill, 2001). Wang i Mulliganova istraživanja pokazala su

da je uklanjanje iona metala Cd i Ni iz pjeskovitog tla uporabom ove tehnologije znatno učinkovitije u odnosu na uporabu vodene otopine PAT uslijed toga što pjena omogućava duži, jednoličniji i učinkovitiji kontakta između PAT i iona metala te poboljšava močenje tla i desorpciju metala (Wang i Mulligan, 2004b).

Biosurfaktanti, posebno taninska kiselina, također se uspješno koriste u remedijacijama tla, sedimenta i podzemnih voda zagađenih ionima teških metala kao što su kadmij Cd^{2+} ili olovo Pb^{2+} (Pekdemir i sur., 2000). U ovom procesu su od posebne važnosti njihova svojstva biorazgradljivost, selektivnost za teške metale, mogućnost regeneracije, temperaturna stabilnost, niska *cmc* vrijednost (od 1 do 2000 mg l^{-1}) te niska toksičnost. (Mulligan i sur., 2001). Studija Kuyukina i sur. uspoređujući učinkovitost sintetskih PAT i biosurfaktanata u uklanjanju sirove nafte iz tla pokazala je da je biosurfaktant iz *Rhodococcus rubber* učinkovitiji 1.9 do 2.3 puta od sintetske PAT Tween 60 i da se manje adsorbira na čestice tla (Kuyukina i sur. 2005).

PAT se primjenjuju i u procesima dekontaminacije odn. uklanjanja radioaktivnog materijala i izvora ionizacijskog i neionizacijskog zračenja pranjem s tekućim ili praškastim detergentima, najčešće derivatima kvarternih amonijevih kationskih PAT (NBC Industry Group Handbook).

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Priprava ishodnih vodenih otopina i katanionskih smjesa za mjerenje

U radu su korišteni sljedeći materijali:

a) Natrijev klorid (NaCl) p.a. E. Merck,
Darmstadt,

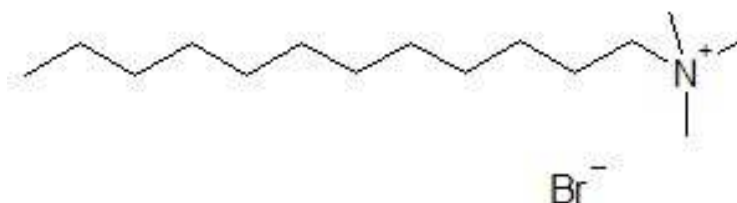
b) Redestilirana voda,

c) **kationske PAT:**

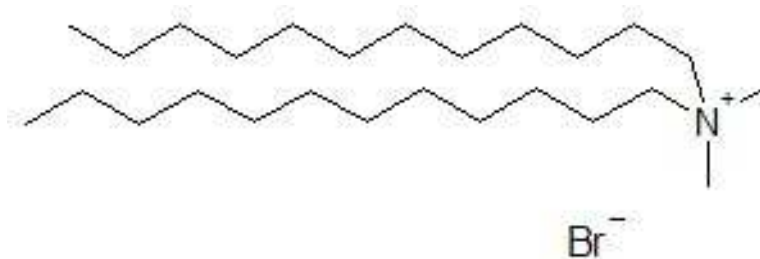
- *n*-dodecilamonijev klorid, DACl, $C_{12}H_{25}NH_3Cl$, $cmc_{DACl} = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (Tablice CMC of Aqueous Surfactant Systems, 1971), Mr 221,81, sintetiziran u laboratoriju Zavoda za fizičku kemiju, IRB, (prema recepturi opisanoj u ref. Kertes, 1965); analitički je utvrđeno: C, 64,88; H, 12,88; N, 6,30 %; a teoretski iznos: C, 64,91; H, 11,82; N, 6,30.



- dodeciltrimetilamonijev bromid, DTAB, $C_{12}H_{25}NC_3H_9Br$, $cmc_{DTAB} = 17 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, (Esson i sur., 2000; Zana, 2002), Mr 308,35, Fluka, > 99,0 % AT;



- didodecildimetilamonijev bromid, DDAB, $C_{24}H_{50}NC_2H_6Br$, $cmc_{DDAB} = 0,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, (Ono i sur., 2005), a kritična vezikularna koncentracija $cvc = 0,014 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (Matsumoto i sur., 1989), Mr 462,64, Acros Organics, > 99,0 % AT;



d) anionske PAT:

- natrijev dodecilsulfat, NaDS, $C_{12}H_{25}OSO_3Na$, $cmc_{NaDS} = 8,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, Mr 288,38, Sigma-Aldrich, za molekularnu biologiju, approx. 99 %;



- natrijev dodecilbenzensulfonat, NaDBS, $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$, Mr 348,48, TCI Europe (Soft type, mixture), >95% (T).



Ishodne otopine navedenih spojeva pripravljanje su otapanjem odvagane suhog materijala u redestiliranoj vodi. Otopine nižih koncentracija pripravljanje su razrjeđivanjem ishodnih otopina u odmjernim tikvicama.

Sustavi vodenih otopina za mjerenje pripravljeni su direktnim miješanjem reakcijskih kationskih i anionskih komponenti iz ishodnih otopina, tako da je sistematski varirana koncentracija kationske komponente pri stalnoj koncentraciji anionske komponente i obratno, pri čemu je slijed dodavanja komponenti bio voda, komponenta konstantne koncentracije, pa komponenta varirane koncentracije. Sustavi su stari 24 sata prije mjerenja, termostatorani Haakeovim ultratermostatom na 30 °C, iznad KP komponenata.

3.2. Mjerne metode za ispitivanje katanionskih smjesa

3.2.1. Određivanje granica taloženja

Granice taloženja, kao makroskopske granice separacije faza istraživanih sustava DACl i NaDBS, te DACl i NaDS, ispitivane su u širokom koncentracijskom području svake od komponenata, a određivane su kao ona maksimalna koncentracija reaktanata koja ne dovodi do stvaranja čvrste faze (Kallay i sur., 1985), što je određivano vizualno i optičkim mikroskopom. Teksture tekuće kristalne faze identificirane su promatranjem pod prekrštenim

Nikolovim prizmama. Koncentracijsko područje stvaranja micela određivano je na temelju podataka površinske napetosti i električne provodnosti.

3.2.2. Mjerenje površinske napetosti

Površinska napetost vodenih otopina PAT na granici faza otopina/zrak, $\gamma/\text{mN m}^{-1}$, mjerena je metodom prstena pri 303 K tenziometrom K100, Krüss, Njemačka. Osjetljivost instrumenta iznosi $0,1 \text{ mN m}^{-1}$. Dobivene mjerne vrijednosti površinske napetosti prikazane su u zavisnosti o logaritmu koncentracije dotične PAT ili njihovih smjesa, a vrijednosti $cmc/\text{mol dm}^{-3}$ određivane su iz sjecišta pravaca dobivenih linearnom regresijom dijelova krivulje (s koeficijentima korelacije $R > 0,99$). Instrument je umjeravan vaganjem standardnog utega, a ev. odstupanja od zadane vrijednosti kompenzirana su elektroničkim putem. Laboratorijsko posuđe, pribor i prsten čišćeni su krom-sumpornom kiselinom. Prije svakog mjerenja prethodno očišćeni prsten žaren je do crvenog usijanja u redukcijском dijelu plamena Bunsenovog plamenika. Upotrebljena redestilirana voda provjeravana je mjerenjem površinske napetosti, u skladu s temperaturom. Tako pri 30°C poželjna površinska napetost same vode iznosi $71,18 \text{ mN m}^{-1}$.

3.2.3. Mjerenje električne provodnosti

Električna provodnost, $\kappa/\mu\text{S cm}^{-1}$ uzoraka ispitivanih sustava mjerena je pri 303 K konduktometrom Metrohm Ltd., 712 Conductometer, Švicarska. Osjetljivost instrumenta iznosi $\pm 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$. Izmjerene vrijednosti električne provodnosti korigirane su za vrijednost električne provodnosti same vode. Mjerenja su provođena u staklenoj posudi s dvostrukim stijenkama, kroz koje cirkulira termostatisana voda. Instrument je baždaren standardnom otopinom KCl poznate električne provodnosti. Rezultati mjerenja električne provodnosti prikazani su u ovisnosti o koncentraciji pojedine PAT ili njihovih smjesa u vodenoj otopini. Iz sjecišta pravaca (s koeficijentom korelacije $R > 0,99$) određena je kritična micelizacijska koncentracija, cmc , računski linearnom regresijom.

Pripadni stupanj disocijacije protuiona na međupovršini micela/otopina, tj. stupanj nevezanja protuiona α , računat je aproksimativno kao omjer koeficijenata smjera pravaca iznad (B_2) i ispod (B_1) cmc , na krivulji κ u zavisnosti o koncentraciji dotične PAT ili njihovih smjesa, prema jednadžbi (Zana, 1980):

$$\alpha = \frac{B_2}{B_1} \quad (6).$$

Stupanj asocijacije protuiona na međupovršini micela/otopina, β , određen je iz stupnja disocijacije protuiona, prema jednadžbi:

$$\beta = 1 - \alpha \quad (7).$$

3.2.4. Mjerenje dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS)

Veličina, odn. hidrodinamički promjer čestica, d_h , u uzorcima vodenih otopina PAT određen je mjerenjem raspršenja svjetlosti na uređaju foton korelacijskom spektrofotometru Zetasizer Nano ZS, Malvern, Velika Britanija, upotrebom "zelenog" lasera ($\lambda = 532$ nm) pri temperaturi od 30 °C. Intenzitet raspršene svjetlosti mjeren je pri kutu od 173° u staklenoj kiveti. Korelacijske funkcije analizirane su algoritmima koji su sadržani u programu CONTIN, koji ne zahtijeva prethodno znanje o raspodjeli. Dobiveni rezultati prikazani su kao srednje vrijednosti između tri i šest mjerenja za dotično vrijeme starenja ispitivanog sustava, a pružaju uvid o veličini i polidisperznosti čestične populacije ispitivanog uzorka. Stockes–Einsteinova jednadžba je u potpunosti valjana samo u slučaju beskonačnog razrjeđenja, kada je vrijednost difuzijskog koeficijenta u potpunosti nezavisna o koncentraciji. Kako se u mjernim otopinama praktički najčešće nalaze nesferični i polidisperzni asocijati, veličina čestica dobivena DLS mjerenjima iz raspodjele po intenzitetu jest relativna, a ne apsolutna. Iz tog razloga korištene su raspodjele čestica po volumenu i broju. Općenito, u DLS mjerenjima određuje se difuzijski koeficijent, D , a ne direktno veličina čestica. Ona se dobiva iz relacija koje ju povezuju s difuzijskim koeficijentom, tj. prema Stockes–Einsteinovoj jednadžbi:

$$D = \frac{\kappa_B T}{\pi \eta d_h} \quad (8),$$

gdje je κ_B Boltzmanova konstanta, T apsolutna temperatura, η viskoznost otapala, a d_h hidrodinamički promjer čestice.

3.3. Katanionske smjese

3.3.1. Određivanje sastava miješanog monosloja i parametra međudjelovanja u miješanom monosloju

Sastav miješanog monosloja na površini otopina/zrak, površinski koeficijenti aktiviteta, f , i parametri međudjelovanja u miješanom monosloju, β_{mon} , mogu se odrediti primjenom teorije za regularne otopine (Nguyen i Scamhorn, 1988; Rubingh, 1979; Scamhorn, 1985) iz standardnih podataka mjerenja površinske napetosti vodenih otopina katanionskih smjesa. Vrijednosti standardne površinske napetosti biraju se u području u kojem je monosloj kompletno formiran, ali pri koncentracijama nižim od cmc . Metoda zahtijeva grupu eksperimentalnih podataka za računanje termodinamičkih parametara metodom iteracije (Rubingh, 1979; Scamhorn, 1985), prema jednadžbi:

$$\frac{X_1^2 \ln(\alpha_1 c_{1,2} / c_1 X_1)}{(1 - X_1)^2 \ln[(1 - \alpha_1) c_{1,2} / (1 - X_1) c_2]} = 1 \quad (9),$$

gdje su c_1 i c_2 koncentracije komponenata odn. PAT koje daju istu vrijednost površinske napetosti, $c_{1,2}$ predstavlja ukupnu koncentraciju PAT u smjesi ($c_1 + c_2$), a koja rezultira identičnom površinskom napetošću, X_1 i X_2 su množinski udjeli komponenata 1 i 2 u monosloju tj. međupovršini otopina/zrak, a α_1 i α_2 predstavljaju njihove množinske udjele u otopini.

Parametar međudjelovanja u miješanom monosloju na površini otopina/zrak računa se prema jednadžbi:

$$\beta_{\text{mon}} = \frac{\ln(\alpha_1 c_{1,2} / c_1 X_1)}{(1 - X_1)^2} \quad (10).$$

Koeficijenti aktiviteta komponente 1 (f_1) i komponente 2 (f_2) u miješanom monosloju računaju se prema jednadžbama:

$$f_1 = \exp\left[\beta_{\text{mon}} (1 - X_1)^2\right] \quad (11),$$

$$f_2 = \exp\left[\beta_{\text{mon}} (X_1)^2\right] \quad (12).$$

3.3.2. Određivanje sastava miješanih micela i parametra međudjelovanja u miješanim micelama

U katanionskoj smjesi se primjenom teorije za regularne otopine može izračunati sastav miješane micelle, metodom iteracije (Rubingh, 1979; Scamhorn, 1985), prema jednadžbi:

$$\frac{x_1^2 \ln(\alpha_1 c_{12} / c_1 x_1)}{(1-x_1)^2 \ln[(1-\alpha_1) c_{12} / (1-x_1) c_2]} = 1 \quad (13),$$

pri čemu su x_1 i x_2 množinski udjeli komponenata 1 i 2 u miješanoj miceli, α_1 i α_2 množinski udjeli komponenata 1 i 2 u otopini, c_1 i c_2 su *cmc* vrijednosti komponenti 1 i 2, a $c_{1,2}$ *cmc* katanionske smjese komponenata 1 i 2.

Parametar međudjelovanja za miješane micelle računa se prema jednadžbi:

$$\beta_{\text{mic}} = \frac{\ln[(\alpha_1 \text{cmc}_{12}) / \text{cmc}_1 x_1]}{(1-x_1)^2} \quad (14),$$

a koeficijenti aktiviteta komponenti 1 i 2 u miješanoj miceli, tj. f_1 i f_2 , računaju se prema jednadžbama:

$$f_1 = \exp[\beta_{\text{mic}} (1-x_1)^2] \quad (15),$$

$$f_2 = \exp[\beta_{\text{mic}} (x_1)^2] \quad (16).$$

3.3.3. Određivanje koncentracije i površine koju zauzima molekula PAT na granici faza otopina/zrak (Gibbsova adsorpcijska izoterma)

Adsorpcija pojedine PAT na međupovršini otopina/zrak, tj. maksimalna koncentracija PAT na međupovršini otopina/zrak, Γ_{max} /mol m⁻², računa se iz maksimalnog nagiba linearnog dijela krivulje površinske napetosti γ u zavisnosti o logaritamskoj vrijednosti koncentracije, $\log c$, pri koncentracijama PAT nižim od *cmc* i konstantnoj temperaturi, prema Gibbsovoj adsorpcijskoj jednadžbi (Rosen, 1989):

$$\Gamma_{\text{max}} = -\frac{1}{2,303 n R T} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \log c} \right)_T \quad (17),$$

pri čemu je $(\partial\gamma/\partial\log c)_T$ nagib dijela krivulje koja prikazuje zavisnost površinske napetosti γ u odnosu na $\log c$, $R/J\ K^{-1}\ mol^{-1} = 8,314$ predstavlja opću plinsku konstantu, T/K jest termodinamička temperatura, a n je broj čestica (iona PAT i protuiona) po svakoj molekuli PAT čija se površinska koncentracija mijenja s promjenom koncentracije PAT u otopini. Većina monomernih ionskih PAT potpuno disocira pri koncentracijama nižim od cmc i ponaša se kao 1 : 1 elektrolit. Površinska koncentracija PAT_1 , Γ_1 , ili PAT_2 , Γ_2 , iz smjese pripremljenih s konstantnom koncentracijom PAT_2 , odn. PAT_1 i variranom koncentracijom druge komponente, određuje se pomoću Hutchinsonove metoda (Hutchinson, 1948) iz linearnog dijela nagiba krivulje γ u zavisnosti o $\log c$.

Za određivanje ukupne površinske koncentracije dvokomponentne smjese PAT ($\Gamma_1 + \Gamma_2$) koristi se ista metoda, s time da u račun ulazi nagib krivulje površinske napetosti u zavisnosti o ukupnoj koncentraciji, uz konstantan množinski udio komponenti.

Molekule PAT u otopini bez dodanog elektrolita pri cmc , osim svoje maksimalne koncentracije zauzimaju i svoju minimalnu površinu, a_{min}/nm^2 na međupovršini otopina/zrak, što omogućuje uvid u orijentaciju molekula u površinskom sloju. Taj podatak računa se prema jednadžbi:

$$a_{min} = \frac{10^{19}}{\Gamma_{max} N_A} \quad (18),$$

gdje N_A predstavlja Avogadrov broj. Vrijednost a_{min} izražava se u nm^2 ako je vrijednost Γ_{max} u $mol\ m^{-2}$ (Rosen, 1989).

Poznato je da je za PAT s nerazgranatim i zasićenim ugljikovodičnim lancem građenim od n broja C-atoma, moguće izračunati volumen lanca monomera, V/nm^3 , i njegovu maksimalnu efektivnu duljinu, l/nm (Rosen, 1989), kako slijedi:

$$V \quad (19),$$

$$= (0,154 + 0,1265 n)$$

$$l \quad (20).$$

Preferirani oblik agregata PAT može se predvidjeti pomoću tzv. kritičnog parametra pakiranja P (Israelachvili i sur., 1976) prema jednadžbi:

$$(21).$$

Pretpostavlja se da je površina koju zauzimaju molekule na međupovršini otopina/zrak jednaka onoj na međupovršini micela/otopina (Israelachvili i sur., 1976). Molekule PAT s vrijednosti $P < 1/3$ agregiraju u sferične micelle, s $1/3 < P < 1/2$ u cilindrične ili druge nesferične oblike, s $1/2 < P < 1$ u micelle oblika diska i dvoslojne aggregate, a s $P \geq 1$ u planarni dvosloj ili inverzne strukture (Israelachvili i sur., 1976).

3.4. Određivanje termodinamičkih parametara

3.4.1. Termodinamički parametri adsorpcije na granici faza otopina/zrak

Standardna Gibbsova energija adsorpcije PAT na granici faza otopina/zrak, ΔG_{ads}^0 , može se računati iz rezultata mjerenja površinske napetosti na više načina, ali pretežno pri vrlo niskim koncentracijama. Rosen-Aronsonova metoda (Rosen i Aronson, 1981) primjenjuje se na područje površinskog tlaka višeg od 20 mN m^{-1} , a definira hipotetsko standardno stanje površine s površinskim slojem popunjenim molekulama PAT. ΔG_{ads}^0 PAT na površini otopina/zrak računa se prema jednadžbi

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta G_{mic}^0 - \left(\frac{\pi_{mic}}{\Gamma_m} \right) \quad (22),$$

gdje je ΔG_{mic}^0 standardna Gibbsova energija miceliranja, a π_{mic} površinski tlak pri *cmc*. Površinski tlak pri *cmc* jednak je:

$$\pi_{\text{mic}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{mic}} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} - \gamma_{\text{mic}} \quad (23),$$

gdje je $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ površinska napetost vode, a γ_{mic} površinska napetost pri cmc .

3.4.2. Termodinamički parametri miceliranja

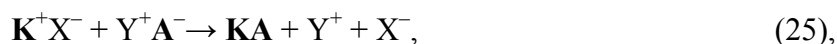
Proces nastajanja micela najčešće se objašnjava pomoću dva modela, onom o djelovanju masa i pseudofaznom modelu. Prema prvom, micelle i monomeri su u asocijacijsko-disocijacijskoj ravnoteži i primjenjuje se zakon o djelovanju masa. Prema drugom modelu se micelle smatraju novom fazom koja nastaje iznad cmc . Oba pristupa daju podjednake rezultate za micelle s visokim agregacijskim brojem (višim od 100). Promjene standardne energije miceliranja, ΔG , mogu se računati iz eksperimentalnih vrijednosti cmc , a promjene standardne entalpije, ΔH , računaju se iz pripadne vrijednosti ΔG . Pri tome promjene entalpije odgovaraju ukupnoj promjeni međumolekulskih sila tijekom procesa miceliranja, dok promjene entropije uključuju promjene stupnjeva slobode otapala i molekula PAT.

$$\Delta G_{\text{mic}} = (1 + \beta) RT \ln \text{cmc} \quad (24),$$

gdje je β stupanj asocijacije protuiona na međupovršini micela/volumen otopine, tj. β je omjer protuiona m vezanih u dvostruki sloj micelle podijeljen s agregacijskim brojem tj. brojem monomera u miceli n : $\beta = m/n$. Iz vodljivosti se odredi stupanj disocijacije protuiona, α , pa se izračuna β prema jednadžbi 7.

3.5. Priprava krutih katanionskih PAT

Kruti katanionski spojevi pripravljeni su iz vodenih otopina odgovarajućih kationskih i anionskih PAT u ekvimolnom odnosu, miješanjem na elektromagnetskoj miješalici tijekom 45 minuta, pri povišenoj temperaturi. Formiranje katanionskih amfifila može se prikazati općom jednadžbom:



gdje su K i A organski amfifilni kation tj. anion, dok su X i Y pripadni anorganski protuioni. Reakcijska temperatura taloženja izabrana je tako da bude viša od Krafftove temperature (Shinoda i sur., 1989; Dixit i Naik, 2006) najslabije topljive komponente. Nakon tjedan dana starenja suspenzije talog se odvoji filtriranjem kroz filter papir-plava vrpca i ispire hladnom vodom u svrhu uklanjanja potencijalno koprecipitiranih anorganskih ili organskih soli. Talozi su sušeni u vakuum-sušioniku na sobnoj temperaturi i u eksikatoru čuvani od vlage.

3.6. Mjerne metode za ispitivanje krutih katanionskih amfifila

Niti jedna metoda sama za sebe ne može pružiti cjelovitu sliku o svojstvu nekog uzorka, nego tek kombinacija većeg broja metoda, primijenjenih istovremeno ili u nizu. Sastav i čistoća novosintetiziranih katanionskih amfifila provjereni su elementnom analizom, a njihova svojstva i fazni prijelazi utvrđeni su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, te ogibom rentgenskih zraka na praškastom uzorku, pri sobnoj temperaturi.

3.6.1. Elementna analiza

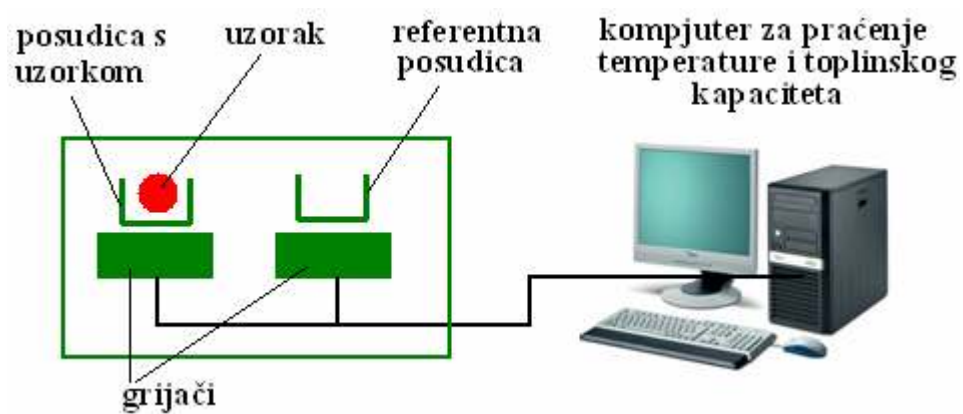
U svrhu potvrde identifikacije, uzorci pripremljenih krutih katanionskih amfifila provjereni su elementnom analizom, koja je provedena na instrumentu Perkin-Elmer Analyzer PE 2400 Series 2.

3.6.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

DSC pripremljenih uzoraka izvršen je na instrumentu Perkin-Elmer, model Diamond DSC u atmosferi dušika. Male količine uzorka (između 5 mg i 10 mg) stavljene su u aluminijske posudice, te je provođeno zagrijavanje u struji dušika, brzinom od 5 ili 10 K min⁻¹. DSC je termička metoda u kojoj se prema zadanom temperaturnom programu dovodi toplina nekom uzorku, uslijed čega dolazi do fizikalnih i kemijskih procesa čiji se toplinski tijekovi određuju, a oni mogu biti endotermni ili egzotermni efekti koji nastaju kao posljedica transformacije od krutog stanja, ev. preko polimorfa i mezofaza, u izotropnu tekućinu. Procesi su uglavnom reverzibilni pri hlađenju uzorka. Tranzicijske temperature (T/K) izabrane su kao maksimum odn. minimum odgovarajućih endotermnih odn. egzotermnih pikova. Površina ispod pojedinog pika odgovara entalpiji odgovarajućeg faznog prijelaza ($\Delta H/kJ\ mol^{-1}$), a entropija faznog prijelaza ($\Delta S/kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$) računa se prema sljedećoj jednadžbi:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_{max}} \quad (26).$$

Svi rezultati provedeni na različitim uzorcima uzeti su kao srednja vrijednost triju nezavisnih mjerenja istog uzorka, i to isključivo iz prvog ciklusa grijanja odn. hlađenja, tako da isti uzorak ispitivane tvari nije opetovano podvrgavan ciklusu grijanja i hlađenja.



Slika 33. Shematski prikaz rada diferencijalne pretražne kalorimetrije.

3.6.3. Mjerenje ogiba rentgenskih zraka

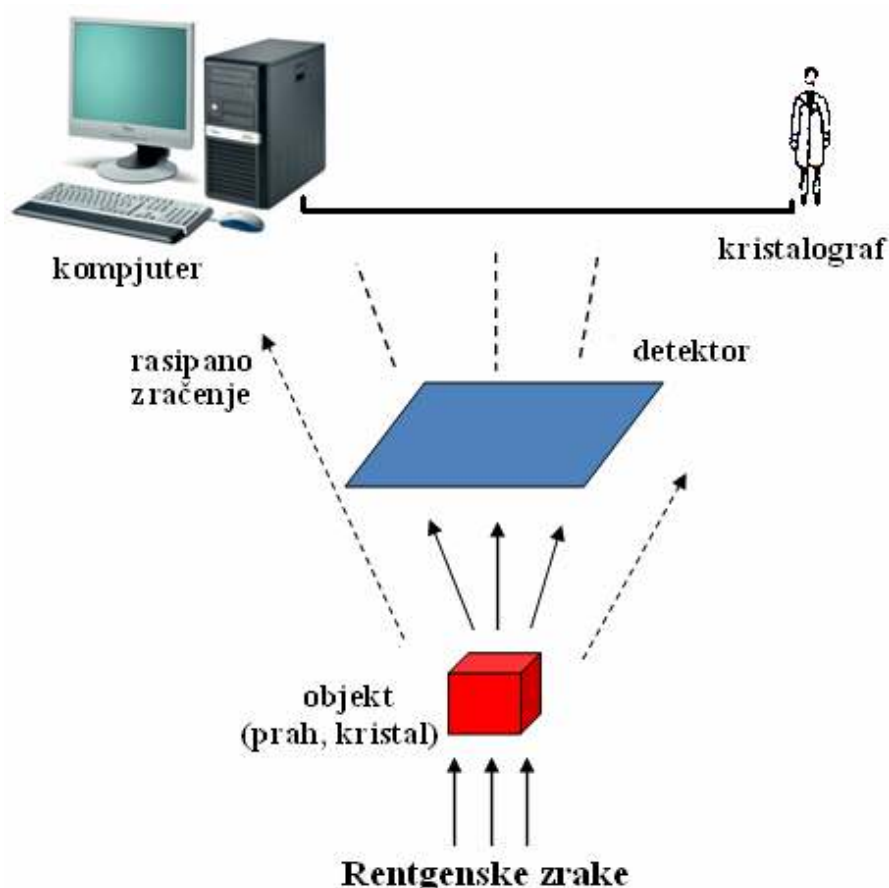
Rentgenska difrakcija na polikristalnim uzorcima predstavlja nedestruktivnu metodu, koja omogućuje brzu identifikaciju različitih strukturnih modifikacija i faza krutog uzorka. Snimanje suhih praškastih uzoraka odn. analiza WAXD praha (eng. **Wide-angle X-ray Diffraction**) provedeno je pri velikim kutovima na uređaju Philips MPD 1800 s monokromnim Cu K α zračenjem valne duljine $\lambda = 1,5418 \times 10^{-10}$ m, uz rotaciju uzorka vertikalnim goniometrom PW 3710 u kutnom području iznad $2\theta/^\circ = 3,5$. Pri padu rentgenske zrake na ravninu koju čine atomi odn. molekule u kristalnoj rešetci, dio energije upadnih zraka rasipa se na elektronima unutar atoma. Takvih ravnina ima mnogo i na svakoj dolazi do rasipanja zrcalnom refleksijom. Do pojačanja rezultatne zrake dolazi kad je udaljenost slojeva jednaka valnoj duljini rentgenske zrake ili njezinom višekratniku. Radi manjeg uređenja mezofaza u usporedbi s kristalnom, do difrakcije dolazi pri nižim Braggovim kutovima, ali i ti su podaci korisni jer mogu pružiti informacije o međumolekulskim udaljenostima, periodičkom ponavljanju slojeva ili načinu pakiranja. Općenito, ogib rentgenskih zraka se koristi za identifikaciju i određivanje međuplanarnih (međuplošnih) razmaka u lamelnim strukturama (vezikule i lamele), periodičkom ponavljanju slojeva ili načinu pakiranja mezofaze. Difrakcijska slika pokazuje ovisnost intenziteta difrakcijskih maksimuma o difrakcijskim kutovima 2θ . Postojanje oštih refleksija u omjeru $1 : 1/2 : 1/3 : 1/4 \dots$ na difraktogramima, potvrda su postojanja smektičkih slojeva, tj. lamelnih struktura u jednodimenzionalnoj rešetci (Skoulios i Luzzati, 1959), dok je omjer $1 : 1/\sqrt{3} : 1/\sqrt{4} : 1/\sqrt{7} : 1/\sqrt{9} : 1/\sqrt{12} \dots$ karakterističan za heksagonalne mezofaze (Luzzati i sur., 1960). Međuplanarni razmaci su reda veličine desetak Å, pa je potrebno snimanje početi kod vrlo malih kutova, tako da upadni kut zrake prema ravnini lamele θ bude manji od 5° .

Osnovna debljina lamele uzoraka, tj. debljina monosloja ili dvosloja molekule PAT, d_{001} , računa se prema Braggovoj jednadžbi:

$$d_{001} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (27),$$

gdje je općenito za $\lambda = 1,5418$ Å za Cu K α zračenje, a θ kut difrakcije s maksimalnim intenzitetom.

Temperature pri kojima su izvođena snimanja određene su na temelju prethodnih DSC analiza.

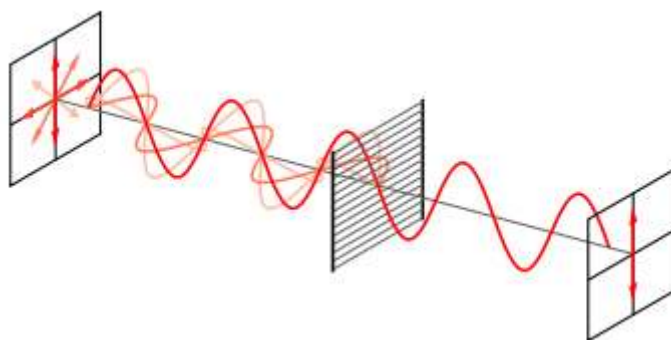


Slika 34. Rentgenske zrake je nemoguće refokusirati, pa se detektiraju fotografski ili elektronički.

3.6.4. Mikroskopija

U klasičnom svjetlosnom mikroskopu snop svjetlosti koji osvjetljava promatrani objekt prolazi kroz mikroskopski optički sustav, koji dovodi do stvaranja i povećanja njegove slike. Valna duljina vidljive svjetlosti iznosi $\lambda/\mu\text{m}$ između 0,4 i 0,8, tako da je svjetlosnim mikroskopom moguće vidjeti objekte od 0,5 μm . Teksture vodenih otopina katanionskih amfifila, kao i morfološke promjene krutina uzrokovane povišenjem ili sniženjem temperature, ispitivane su konvencionalnim optičkim polarizacijskim mikroskopom Leica, model DMLS opremljenim stolićem za zagrijavanje, faznim kontrastom, Sony digitalnom kamerom (SSC-DC58AP), te raznim objektivima (povećanje 10, 20, 40, 63 ili 100 puta). Faza tekućih kristala identificirana je uporabom termičkog polarizacijskog mikroskopa, a uočene mikroskopske teksture i morfologije uspoređivane su s literaturnima (Demus i Richter, 1978). Materijali koji pokazuju optičku aktivnost među polarizatorima nazivaju se anizotropnima. Anizotropni materijali za razliku od izotropnih, pod određenim kutom polarizatora postaju svijetli ili obojani. Prednost ove tehnike je što iz prozirnih materijala dobivamo visoki

vizualni kontrast, koji omogućuje otkrivanje eventualnih defekata. Izraz tekstura označava sliku tankog sloja tekućeg kristala, promatranu pod mikroskopom, a uzrokovan je različitim defektima, koji se mogu pojaviti tijekom stvaranja kristala, ili uslijed vanjskih poremećaja (djelovanjem električnog ili magnetskog polja, mehaničkog ili temperaturnog stresa). U krutom uzorku, defekti su obično submikroskopskih dimenzija, dok su kod tekućih kristala oni vidljivi pod mikroskopom uz malo razlučenje, jer je energija potrebna za stabilizaciju defekta mnogo niža u tekućem kristalu.



Slika 35. Sustav optičkog puta ovisi o relativnoj orijentaciji polarizatora i analizatora.

4. REZULTATI

Linearni alkilbenzensulfonati najzastupljenije su anionske PAT u sintetskim detergentima, širom svijeta upotrebljavani u domaćinstvima i industriji, te su stoga i najznačajniji površinski aktivni kontaminanti okoliša, od površinskih do pitkih voda. Postojećim metodama tretmana otpadnih voda uspješno se uklanja iz voda nešto iznad 90 % njihovog sadržaja. Natrijev dodecilsulfat je također anionska PAT, vrlo efikasan sastojak mnogih sredstava za čišćenje i higijenu, iako znanstveno nije potvrđeno da je kancerogen, smatra se iritantnim u doticaju s kožom.

Kao modelne kationske PAT izabrani su dodecilamonijev klorid, dodeciltrimetilamonijev bromid i didodecildimetilamonijev bromid. Svi u strukturi molekule imaju alkilni lanac s 12 ugljikovih atoma, kao i anionske PAT. Razlika između njih se sastoji u zamjeni vodikovih atoma metilnim skupinama kod dodeciltrimetilamonijevog bromida, te u uvođenju dvaju dodecilnih lanaca kod didodecildimetilamonijevog bromida. Navedenim variranjem strukture kationske PAT nastoji se doprinijeti ispitivanju utjecaja arhitekture i geometrije kationskih molekula u interakcijama kationskih i anionskih PAT.

Vodene otopine PAT natrijevog dodecilbenzensulfonata i natrijevog dodecilsulfata izabrane su kao modelni sustavi, a ispitivana su slijedeća međudjelovanja PAT suprotnih elektrostatskih naboja:

- 1: dodecilamonijev klorid, DACl, $C_{12}H_{25}NH_3Cl$, i natrijev dodecilsulfat, NaDS, $C_{12}H_{25}SO_4Na$;
- 2: dodecilamonijev klorid, DACl, $C_{12}H_{25}NH_3Cl$, i natrijev dodecilbenzensulfonat, NaDBS, $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$;
- 3: dodeciltrimetilamonijev bromid, DTAB, $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$, i natrijev dodecilsulfat, NaDS, $C_{12}H_{25}SO_4Na$; te
- 4: didodecildimetilamonijev bromid, DDAB, $(C_{12}H_{25})_2N(CH_3)_2Br$, i natrijev dodecilsulfat, NaDS, $C_{12}H_{25}SO_4Na$.

Svojstva sustava ispitivana su i u vodenim otopinama i na krutim uzorcima.

4.1. Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina pojedinih kationskih i anionskih PAT

Karakterizacija fizikalno-kemijskih svojstava vodenih otopina pojedinih ionskih PAT detaljno je prikazana na primjeru dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata.

4.1.1. Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina dodecilamonijevog klorida

Općenito, mjerenjem električke provodnosti nekog elektrolita, κ , mogu se odrediti kritične micelizacijske koncentracije, cmc , kako pojedinačnih PAT, tako i smjese vodenih otopina PAT. Promjena κ u zavisnosti o koncentraciji PAT u smjesi PAT može rezultirati krivuljom s dva diskontinuiteta. Presjecište pravaca kod nižih koncentracija odgovara vrijednosti kritične asocijacijske koncentracije (cac), a presjecište pravaca kod viših koncentracija odgovara vrijednosti cmc . Za otopine elektrolita, a ionske PAT jesu elektroliti, kod niskih koncentracija električka provodnost linearno zavisi o koncentraciji, c , i molnoj provodnosti, Λ .

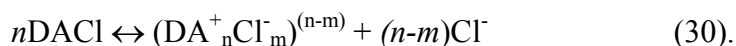
$$\kappa = \Lambda c \quad (28).$$

Pri koncentracijama $c < cmc$, otopljena konvencionalna ionska PAT se ponaša kao 1:1 elektrolit. Tako npr. za dodecilamonijev klorid vrijedi relacija:

$$\kappa = \lambda_{DA^+} c (DA^+) + \lambda_{Cl^-} c (Cl^-) \quad (29),$$

gdje su λ_{DA^+} i λ_{Cl^-} ionske molne provodnosti DA^+ i Cl^- . Iz nagiba pravca prije cmc može se odrediti λ_{DA^+} , ako se od mjerene κ vrijednosti oduzme λ_{Cl^-} (pri 30 °C λ_{Cl^-} je 84,203 S cm² mol⁻¹). Za monomer DA^+ to iznosi $\lambda_{DA^+} = 23,92$ S cm² mol⁻¹.

U koncentracijskom području $c \geq cmc$ nastaju micle. Micela DACl je sastavljena od n monomera (agregacijski broj) i m vezanih protuiona u Sternov sloj micle, pa prema zakonu o djelovanju masa vrijedi:

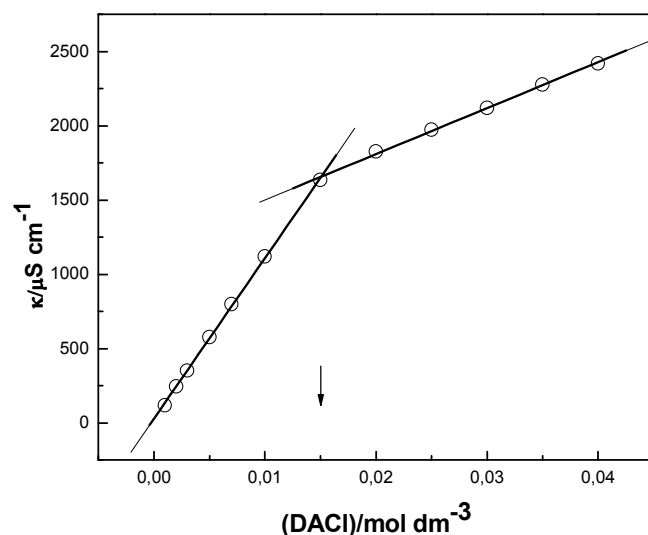


Za $c \geq cmc$, ukupnoj provodnosti otopine DACl koncentracije c iznad cmc doprinose monomeri DA^+ , micle i slobodni Cl^- ioni.

Iz omjera nagiba pravaca iznad i ispod cmc određuje se stupanj disocijacije protuiona s micle α . Za stupanj disocijacije protuiona s micle vrijedi relacija

$$\alpha = 1 - \beta \quad (31),$$

β se definira kao omjer broja protuiona m vezanih u dvostruki sloj micelle podijeljen s agregacijskim brojem tj. brojem monomera u miceli n ($\beta = \frac{m}{n}$). To je korisna aproksimacija za relativnu usporedbu utjecaja elektrolita na promjenu strukture dvostrukog sloja micelle.



Slika 36. Zavisnost električne provodnosti, κ , o koncentraciji dodecilamonijevog klorida, DACl, pri temperaturi od 30 °C. Strelica označava cmc_{DACl} .

$$y_1 = 28,29 + 108121,35 x_1 \quad (R = 0,999)$$

$$y_2 = 1191,17 + 30922,29 x_2 \quad (R = 0,999)$$

$$\alpha_{Cl^-} = 0,29$$

Nagib krivulje κ vs. koncentracija PAT ($c < cmc$) u slučaju potpuno disociranih elektrolita jednak je zbroju pojedinačnih molnih provodnosti u vodenoj otopini prisutnih iona. Ako je eksperimentalno određen nagib niži od tog iznosa, znači da u otopini dolazi do nepotpune disocijacije PAT, odn. stvaranja ionskih parova. U suprotnom, pretpostavlja se da u vodenoj otopini PAT prevladava predmicelna asocijacija.

$$\kappa = c(DACl) \lambda_{DACl} = c(DA^+) \lambda_{DA^+} + c(Cl^-) \lambda_{Cl^-}$$

Kod beskonačnog razrijeđenja vrijedi:

$$\lambda_{DACl} = \lambda_{DA^+} + \lambda_{Cl^-} \quad \lambda_{Cl^-} = 84,203 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_{DA^+} = 108,12135 - 84,203$$

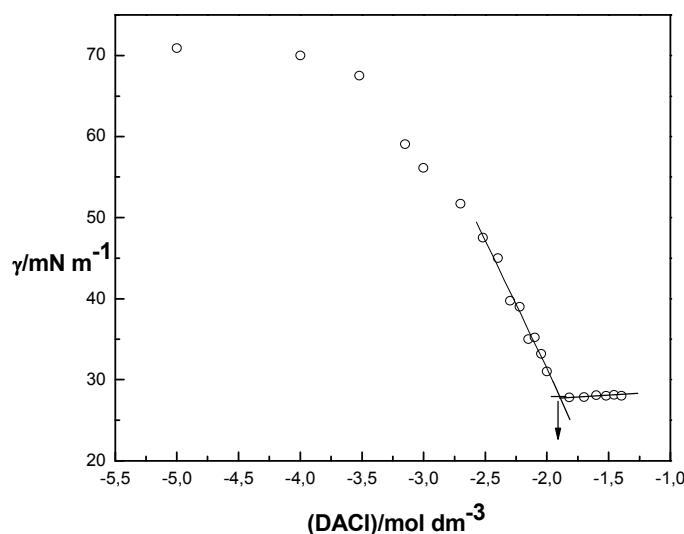
$$\lambda_{\text{DA}}^{+} = 23,92 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$cmc_{\text{DACl}} = 1,51 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

Iz mjerenja električne provodnosti u zavisnosti o koncentraciji vodenih otopina PAT računane su vrijednosti njihovih karakterističnih *cmc*, i to iz presjecišta pravaca dobivenih linearnom regresijom dijelova krivulje različitih nagiba, uz ograničenje da njihovi pripadajući koeficijenti korelacije ne budu niži od 0,999. Isto tako, *cmc* je određivan i iz krivulja promjena površinskih napetosti s logaritmom koncentracija PAT, iz presjecišta pravaca dobivenih linearnom regresijom pri nižim i višim koncentracijama PAT, tj. padajućeg i horizontalnog dijela krivulje.

Za vodene otopine DACl izvršena su i mjerenja površinske napetosti kako je prikazano na slici 37, te je određena adsorpcija na međupovršini otopina-zrak. Iz nagiba linearnog dijela krivulje γ vs. log koncentracije PAT, pri koncentracijama nižim od *cmc* računata je maksimalna površinska koncentracija, Γ_{max} , pomoću Gibbsove jednačbe (jednačba 17), uz pretpostavku potpune disocijacije molekula PAT. Broj iona i protuiona, *n*, po molekuli PAT čija se površinska koncentracija mijenja promjenom koncentracije PAT iznosi 2 za monomerne PAT (npr. za DTAB, NaDBS, NaDS isl.). Računata je i vrijednost a_{min} prema jednačbi 18.

Pri nižim koncentracijama PAT u otopini se nalaze pojedinačne molekule, tzv. unimeri PAT, u ravnoteži s molekulama adsorbiranim na međupovršini otopina-zrak. Porastom koncentracije PAT površina se popunjuje molekulama PAT, a daljnje smanjenje slobodne energije sustava postiže se samoorganizacijom molekula u termodinamički stabilne micelle koloidnih dimenzija. Koncentracijsko područje u kojem micelle nastaju, izazivajući promjene niza fizikalno-kemijskih svojstava otopine naziva se kritična micelizacijska koncentracija, *cmc*, a detektira se promjenom površinske napetosti (slika 37). U vodenim otopinama su hidrofilni dijelovi molekula smješteni na površini kuglaste micelle, dok su hidrofobni, koji se nastoje isključiti iz vode, smješteni u unutrašnjosti. Iznad *cmc* micelle i unimeri nalaze se u dinamičkoj ravnoteži.



Slika 37. Promjena površinske napetosti, γ , u zavisnosti o logaritmu koncentracije dodecilamonijevog klorida, pri 30 °C. Strelica označava $cmc_{DACl} = 1,48 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

$$d\gamma/d \log c = -31,66$$

$$cmc_{DACl} = 1,48 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\Gamma_{\max} = [-10^{-3} (-31,66)]/2 \times 2,303 \times 8,31 \times 303 = 2,73 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$$

$$a_{\min} = 10^{14} / 6,022 \times 10^{23} \times 2,73 \times 10^{-10}$$

$$a_{\min} = 0,61 \text{ nm}^2$$

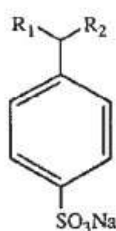
Krivulje zavisnosti površinske napetosti o logaritmu koncentracije PAT pokazuju karakterističan tijek: sniženje vrijednosti γ uz povišenje koncentracija PAT do cmc , te konstantnu vrijednost pri koncentracijama višim od cmc , što se pripisuje konstantnoj koncentraciji unimera.

4.1.2. Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina natrijevog dodecilbenzensulfonata

Upotreba natrijevog dodecilbenzensulfonata, NaDBS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$, naglo je porasla nakon 1960. g. saznanjem da upotrebom razgranatih benzensulfonata tzv. BABS (**B**ranch**e**d **A**lky**l**benzene **S**ulphonate) u tradicionalnim detergentima dolazi do neugodne pojave pjenjenja površinskih voda (rijeka i potoka), njihovog odlaganja u okolna tla i sedimente te da su izrazito slabo biorazgradivi. Poboljšanje se postiglo sintezom linearnih analoga, tzv. LAS (**L**inear **A**lky**l**benzene **S**ulphonate). Ishodna sirovina za njihovu proizvodnju jest nafta (benzeni i linearni parafini). LAS su sigurni i prihvatljivi za okoliš

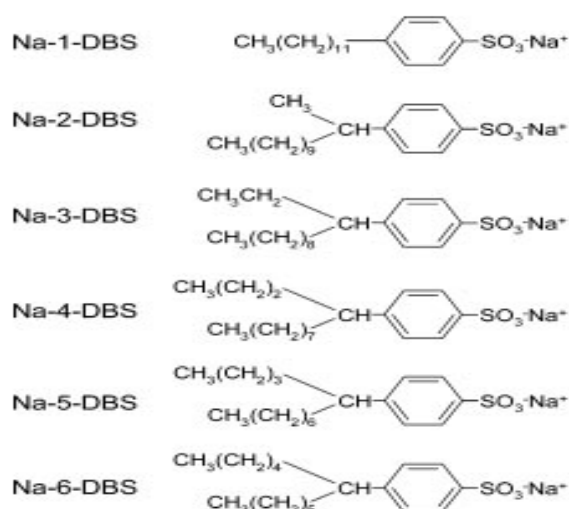
(Mungray i Kumar, 2009), zadovoljavajuće efektivnosti čišćenja, pranja i podmazivanja, stabilni u vodama različite tvrdoće (Zhu i sur., 1998), te konkurentni cijenom. U današnje vrijeme 27 % ukupne upotrebe PAT u kućanstvima (u tekućim i praškastim sredstvima) otpada na LAS, a u sredstvima za pranje i čišćenje je zastupljen sa 5 do 25 tež. %.

S kemijskog stanovišta ovog rada, problem se sastoji u činjenici da svega 35 % LAS uistinu otpada na dodecilbenzensulfonat, a ostatak na druge komercijalne frakcije i homologe (7 % na C_{10} odn. decil derivat, 22 % na C_{11} , 34 % na C_{13} i 2 % na C_{14} odn. tetradecilbenzensulfonat). U tom smislu moguće je pripremiti ili nabaviti kemikaliju koja sadrži samo dodecilbenzensulfonat, ali nemoguće je izbjeći zamku postojanja 6 vrsti pozicijskih izomera prikazanih na slici 39.



Slika 38. Struktura linearnog, komercijalnog *p*-NaDBS

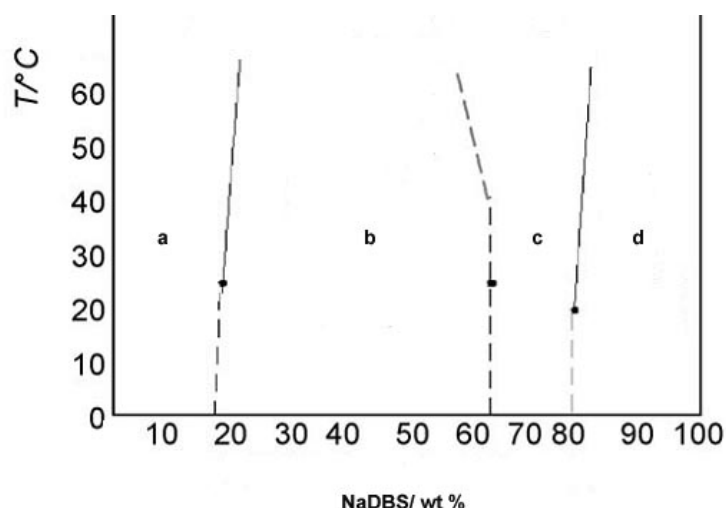
U skladu sa slikom 38, struktura "linearnog" *p*-NaDBS podrazumijeva da je R dodecilni lanac, $R = 12$, ali $R = R_1 + R_2 + 1$.



Slika 39. Struktura i kratice za šest pozicijskih izomera *p*-dodecilbenzensulfonatnih PAT.

Komponente komercijalnog *p*-NaDBS razlikuju se (slika 39) u duljini dodecilnog lanca i poziciji jednog od C-atoma iz dodecilnog lanca na fenilnom prstenu, u *para*-položaju obzirom na sulfonatnu ionsku grupu. Svaki od izomera ima različita fizikalno-kemijska svojstva, a razlikuju se u topljivosti, *cmc* (Zhu i sur., 1998), Krafftovoj temperaturi (Binana-Limbelé i sur., 1991), svojstvima faznih dijagrama, površinskim parametrima (Zhu i sur., 1998; Chakraborty i sur., 2010), termodinamičkim parametrima micelizacije (van Os i sur., 1991; van Os i sur., 1988; Zhu i sur., 1998; Chakraborty i sur., 2010), strukturi micela (Caponetti i sur., 1987), agregacijskom broju (Binana-Limbelé i sur., 1991), različitim kinetikama vezikularne disperzije tj. tranzicije micela u anizotropne lamele, pakiranju agregata u višim koncentracijskim područjima, svojstvima adsorpcije ili efektima pri dodatku elektrolita (Ma i sur., 2006; Caponetti i sur., 1987). Isto tako, različiti su i mehanizmi solubilizacije i emulgiranja (Miller i Raney, 1993), važni u procesima pranja i čišćenja. Pri tome se pod pojmom otopine za pranje podrazumijeva disperzija PAT u vodi, bogata tekućom i tekuće-kristalnom (LC) fazom, pri optimalnim uvjetima (koncentracijski i temperaturno). Komercijalna smjesa, koja često varira u sastavu od proizvođača do proizvođača, manifestira sasvim neusporediva svojstva. U novije vrijeme se intenzivno radi i na sintezi pojedinih vrsta izomera (Ward i sur., 2001), što bi trebalo riješiti probleme vezane uz smjese koje je nemoguće pročistiti i iz nje izolirati željenu komponentu. Stoga je izuzetno značajno kemikaliju s kojom se eksperimentira detaljno ispitati i uzeti kao referentnu, što je i učinjeno kako slijedi.

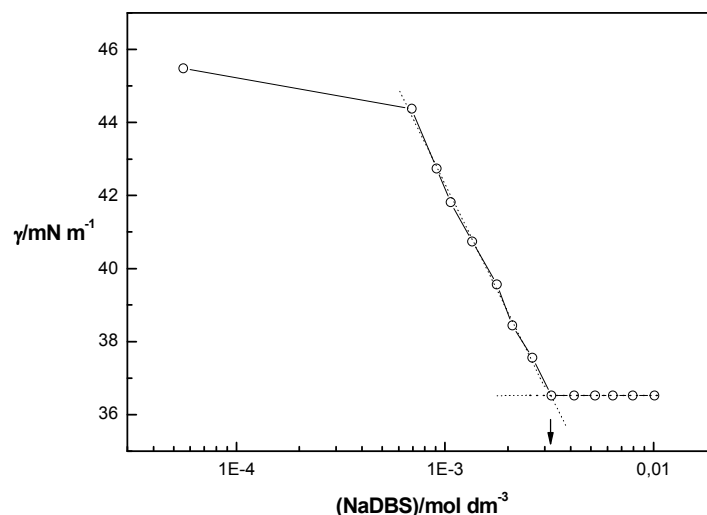
U ovom je radu korišten tzv. "soft-type" NaDBS, kojega karakterizira linearan dodecilni lanac. Krafftova temperatura *p*-NaDBS najviša je od svih ispitivanih i upotrebljenih PAT, a iznosi 27,6 °C (Šegota i sur., 2006), tako da su svi eksperimenti izvođeni na višoj temperaturi tj. na 30 °C. Poznate Krafftove temperature ostalih PAT iznose za NaDS 11,5 °C, DTAB < 0 °C, DACl 16,0 °C, te za DDAB 15,0 °C.



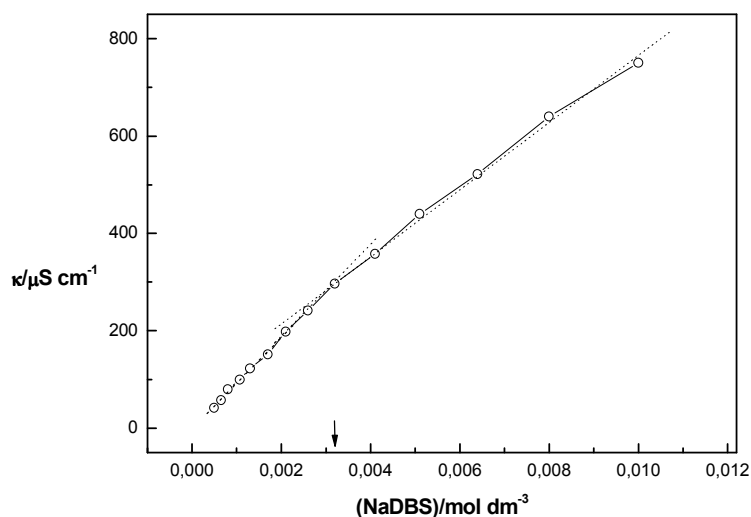
Slika 40. Fazni dijagram NaDBS i vode (koncentracija izražena u težinskim %), pri raznim temperaturama, (konstruiran prema ref. Richards i sur., 2006).

Fazni dijagram čistog NaDBS prikazan na slici 40 pri raznim temperaturama, u prikazanom temperaturnom području od 0 °C do 65 °C ne pokazuje kvalitativno bitne razlike. Područje **a** predstavlja micelizacijsko područje, porastom koncentracije nastupa područje **b** u kojem koegzistiraju micelle i različite lamelne LC faze, područje **c** karakterizira prisutnost definirane lamelne faze, dok se u vrlo koncentriranom području **d** javlja krutina i koegzistiraju višestruke LC faze. Promatrajući radnu temperaturu od 30 °C, ovaj općeniti dijagram karakterizira **a** izotropno područje postojanja micela do oko $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, koncentracijsko područje **b** prostire se do $1,8 \text{ mol dm}^{-3}$ i mikroskopske opservacije uključuju pojavu lamelnih linija i malteških križeva, slijedi područje **c** do $2,3 \text{ mol dm}^{-3}$ (pojava malteških križeva i uljnatih niti), iznad kojeg se proteže područje **d** (neprozirna krutina).

Za vodene otopine NaDBS priređene pri raznim koncentracijama i konstantnoj temperaturi od 30 °C, određivana je cmc_{NaDBS} mjerenjem površinske napetosti i električne provodnosti, kako je prikazano na slikama 41 i 42.



Slika 41. Promjena površinske napetosti, γ , u zavisnosti o koncentraciji natrijevog dodecilbezensulfonata, pri 30 °C. Strelica označava $cmc_{\text{NaDBS}} = 3,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 42. Promjena električne provodnosti, κ , u zavisnosti o koncentraciji natrijevog dodecilbezensulfonata, pri 30 °C. Strelica označava $cmc_{\text{NaDBS}} = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Za micelle NaDBS je literaturno utvrđeno da su kuglastog oblika i promjera 5,2 nm (Petrenko i sur., 2010). Vrijednosti cmc ostalih kationskih PAT preuzete su iz literature i iznose za dodeciltrimetilamonijev bromid, DTAB, $cmc_{\text{DTAB}} = 17 \text{ mmol dm}^{-3}$ (Esson i sur., 2000). Za didodecidimetilamonijev bromid, DDAB, $cmc_{\text{DDAB}} = 0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$ (Ono i sur., 2005), dok je kritična vezikularna koncentracija $cvc_{\text{DDAB}} = 0,014 \text{ mmol dm}^{-3}$ (Matsumoto i sur., 1989).

Natrijev dodecilsulfat, NaDS, pri 30 °C ima vrijednost $cmc_{NaDS} = 8,44 \text{ mmol dm}^{-3}$ (Mukerjee i Mysels, 1970; Marques i sur., 1999a).

Razlika u vrijednostima cmc_{DACI} dobivenih različitim metodama postoje, niskih su vrijednosti, očekivane i bliske. U pravilu su vrijednosti cmc određivane iz električne provodnosti otopine nešto više od istih određenih mjerenjem površinskom napetosti.

PAT	$\Gamma_{\max}/\mu\text{mol m}^{-2}$	$a_{\min}/\text{nm}^2$
DACI	2,73	0,61
NaDBS	2,41	0,69

Tablica 2. Izračunate vrijednosti maksimalne površinske koncentracije, $\Gamma_{\max}$, i minimalne površine koju zauzima molekula PAT na međupovršini otopina-zrak, $a_{\min}$, za monomernu kationsku DACI i anionsku PAT NaDBS, pri temperature od 30 °C.

Vrijednosti $\Gamma_{\max}$ i $a_{\min}$ predstavljaju mjere učinkovitosti adsorpcije odgovarajućih PAT na međupovršini otopina-zrak, a funkcije su strukture dotične molekule PAT i njezine orijentacije na međupovršini. Veća površina koju u tim uvjetima zauzima molekula PAT znači manje gusto pakirani monosloj, odn. odgovarajuće nižu učinkovitost adsorpcije (Mayers, 2006; Rosen, 2004).

Eksperimentalno dobivena vrijednost $a_{\min}$ za NaDBS, koja se odnosi na površinu ionske glave molekule, identična je literaturnoj vrijednosti u iznosu od $0,69 \text{ nm}^2$ (Saiyad i sur., 1998).

Standardne Gibbsove energije adsorpcije, $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$, i standardne Gibbsove energije micelizacije $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$, računane su prema jednadžbama 22 i 24, te prikazane u tablici 3. Stupanj disocijacije protuiona, α , računat je iz omjera nagiba pravaca zavisnosti električne provodnosti o koncentracijama pripadajućih PAT nižim i višim od cmc , a kritični parametar pakiranja, P , prema jednadžbi 21.

PAT	γ		κ		$T/K = 303$	
	cmc /mol dm ⁻³	P	cmc /mol dm ⁻³	α	ΔG_{ads}^o / kJ mol ⁻¹	ΔG_{mic}^o / kJ mol ⁻¹
DACl	$1,48 \cdot 10^{-2}$	0,33	$1,51 \cdot 10^{-2}$	0,29	-34,2	-18,4
NaDBS	$3,17 \cdot 10^{-3}$	0,26	$3,15 \cdot 10^{-3}$	0,76	-32,3	-17,9

Tablica 3. Vrijednosti cmc određene mjerenjem površinske napetosti i električne provodnosti, kritični parametar pakiranja, stupanj disocijacije protuiona, te standardne Gibbsove energije adsorpcije i micelizacije za DACl i NaDBS.

Iz Tablice 3 vidljive su razlike u cmc za kationsku PAT DACl i anionsku PAT NaDBS, određenih pomoću dviju metoda. Natrijev dodecilbenzensulfonat ima znatno nižu vrijednost cmc od DACl. Neznatno niži kritični parametar pakiranja za NaDBS nije značajan, jer oba P imaju vrijednost $P < 1/3$, što ukazuje na jednostavne PAT s jednostrukim lancem i relativno velikim ionskim grupama, a očekivana struktura asocijata tj. micele je kuglasta ili eliptična (Israelachvili i sur., 1976). Promjena slobodne Gibbsove energije, ΔG , se u kemijskoj termodinamici definira kao funkcija entalpije, ΔH , entropije, ΔS , i temperature, ΔT . Pri konstantnoj temperaturi i tlaku, kemijske reakcije se odvijaju spontano u smjeru u kojem dolazi do smanjenja Gibbsove slobodne energije, tj. kada je $(\Delta G)_{T,p} \leq 0$. Veće negativne vrijednosti standardnih Gibbsovih energija adsorpcije, ΔG_{ads}^o , i micelizacije, ΔG_{mic}^o , ukazuju na izraženiju spontanost procesa adsorpcije molekula PAT na međupovršini otopina-zrak, odn. micelizacije; drugim riječima DACl nešto lakše i spontanije i adsorbira i micelira u odnosu na NaDBS.

4.2. Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina katanionskih smjesa

Za razliku od otopina pojedinih, čistih PAT, otopine smjesa kationskih i anionskih PAT imaju značajno različita fizikalno-kemijska svojstva. Morfologija asocijata u vodenim otopinama takvih katanionskih smjesa općenito zavisi o relativnim koncentracijama pojedinih PAT, ukupnoj koncentraciji PAT i njihovom molnom udjelu. Osim toga, uočena je i zavisnost o naboju, veličini i arhitekturi pojedine molekule. Poznavajući precipitacijski dijagram određenog sustava, moguće je ciljanim koncentracijskim odabirom prirediti asocijat određenih svojstava i strukture. Prijelazi između pojedinih struktura su kontinuirani, tako da u nekim područjima koegzistira više struktura odn. faza. U takvim smjesama nastaju različiti

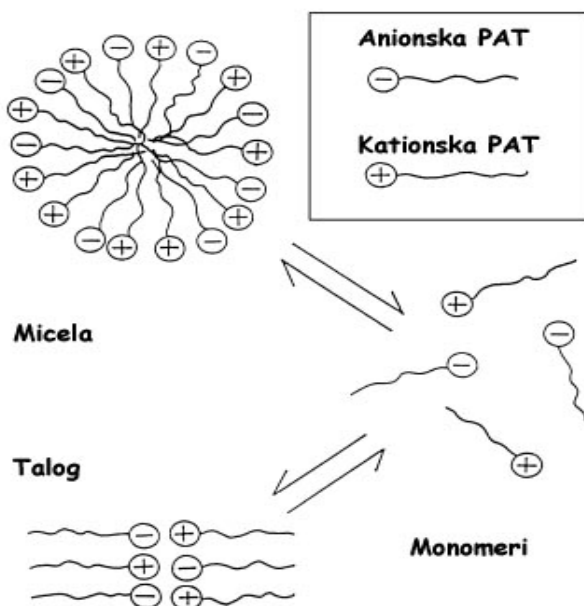
tipovi miješanih micela, vezikula, kristalna kruta i tekuće-kristalna faza. Postojanje različitih faza u katanionskim smjesama PAT opisuju se raznim teorijama i njihovim kombinacijama (Aicart i Junquera, 2002) temeljenima uglavnom na termodinamičkim (Motomura i sur., 1993) i geometrijskim principima (Dixit i Naik, 2002), na modelu fazne separacije – pretpostavljajući idealno miješanje (Clint, 1975), ili primjenom regularne teorije za otopine – pretpostavljajući neidealno miješanje (Rubingh, 1979; Rosen i Zhao, 1983). Uveden je pojam G_{mic} (Maeda, 1995) kao mjera stabilnosti miješanih sustava. Pojavu najjednostavnijih organizacijskih struktura pojedinačne PAT u otopini, tj. stvaranje micela, prati promjena niza parametara. U proučavanju i karakterizaciji miješanih sustava PAT koriste se identične metode, kako je navedeno u tablici 4.

Tehnika	Svojstva	Informacije
površinska napetost	γ	<i>cmc</i> , površinski sastav
denzitometrija	ρ	<i>cmc</i> , volumeni
brzina zvuka	u	<i>cmc</i> , kompresibilnost
kalorimetrija	ΔH	<i>cmc</i> , termodinamički parametri
osmometrija	φ	osmotski koeficijent
električna provodnost	κ	<i>cmc</i> , β , naboj
emf/pH	a_{ion}	<i>cmc</i> , naboj
viskozimetrija	η	reološka svojstva
fluorescencija	I_p	<i>cmc</i> , N (agregac. br.), mikropolarnost
raspršenje svjetlosti (LS)	w, r_H	<i>cmc</i> , N, difuzijski koefic.
NMR		
SANS	interatomska udaljenost	N, veličina, naboj
QELS		
neutronska refleksija		površinski sastav

Tablica 4. Tablica prikaza eksperimentalnih metoda u studiji miješanih agregata PAT.

U različitim tehnološkim procesima pojedina PAT nikad nije zastupljena pojedinačno nego u smjesama radi sinergističkih svojstava, pa se stoga intenzivno znanstveno proučavaju vodene

otopine smjese PAT. U takvim miješanim sustavima postoji nepoželjan rizik taloženja i stvaranja u vodi netopljivog kompleksa, nastupa fazna separacija i takav katanionski, pseudo-neionski kompleks, zavisno o produktu topljivosti, taloži u stehiometrijskom omjeru kationske i anionske komponente. Ako sastav smjese značajno odstupa od ekvimolnih uvjeta, svojstva smjese kationske i anionske PAT ponašaju se uobičajeno, kompatibilno kao i u slučaju PAT koje ne nose suprotne naboje. Fazna separacija jedna je od fundamentalnih fizičkih fenomena koja kontrolira morfologiju heterogenih struktura. Posebno je značajna fazna separacija u binarnim smjesama, obzirom na pojavu novih interesantnih morfologija (nezastupljenih u vodenim otopinama pojedinačnih sustava), dinamika kojom se proces odvija, udio zastupljenosti minorne i glavne faze. Obzirom na činjenicu da se te varijable mogu mijenjati promjenom koncentracije i temperature, time se danas želi omogućiti dobivanje određene, željene morfološke selekcije.



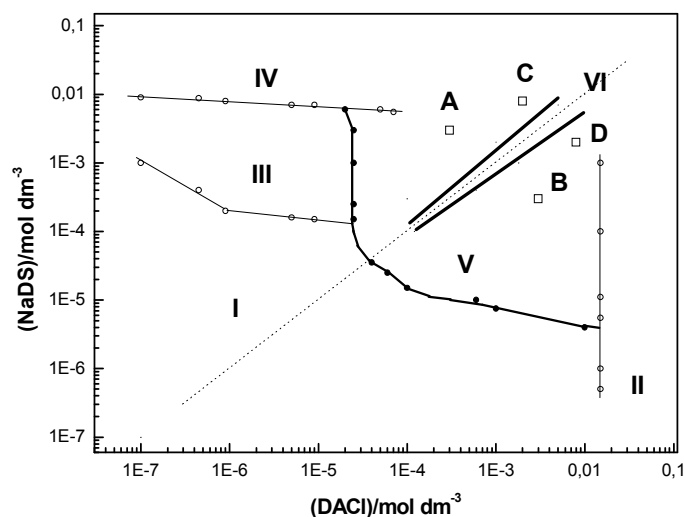
Slika 43. Shema osnovnih ravnoteža u sustavima vodenih otopina kationske i anionske PAT, od monomera do miješanih micela i precipitata, u zavisnosti o totalnoj i relativnoj koncentraciji pojedinih komponenta.

4.2.1. Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina katanionske smjese dodecilamonijev klorid i natrijev dodecilsulfat

U istraživanju međudjelovanja kationskih i anionskih PAT u vodenim otopinama najpovoljnije je na konstantnoj temperaturi ispitati precipitacijski dijagram željenih sustava, te u određenim koncentracijskim područjima i uz određen sastav smjese PAT suprotnih elektrostatskih naboja, utvrditi i identificirati prisutnost određenih faznih struktura.

$$KX + YA \rightarrow KA + X^- + Y^+ \quad (32),$$

gdje K predstavlja kationski dio organske PAT, A anionski, a X^- i Y^+ su anorganski protuioni. Konkretno, za katanionsku smjesu dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilsulfata, $C_{12}H_{25}SO_4Na$, NaDS, u ekvivalenciji vrijedi jednadžba:



80

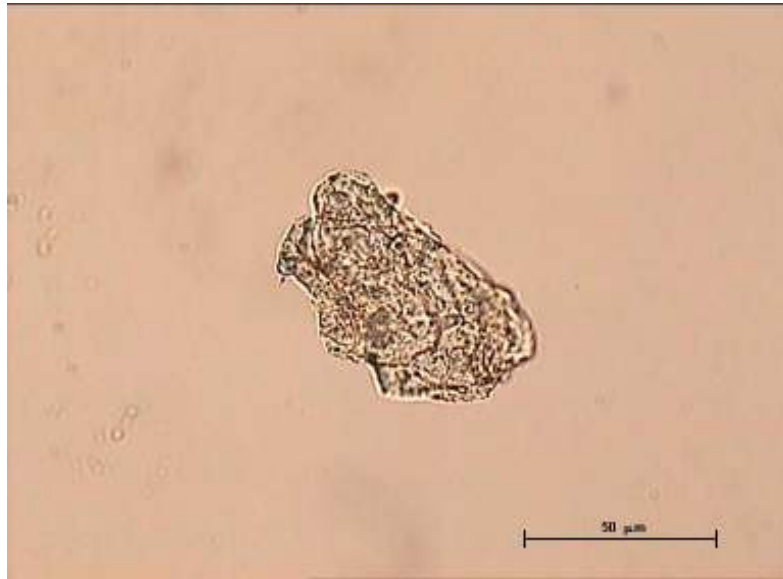
taloženja VI, a točkasta linija jest linija ekvivalencije. Točkama A–D (□) u području V označeni su dodatno ispitivani uzorci vezikula.

Sinergističko međudjelovanje DACl i NaDS djelomično je već opisano i razrađeno u literaturi (Filipović-Vinceković i sur., 1991), ali je u ovom radu dodatno prošireno i uspoređivano s međudjelovanjem DACl i NaDBS, kako bi se pokušala pokazati razlika u djelovanju sulfatnog (slika 43) i benzensulfonatnog aniona (slika 44) u sustavima s istim amfifilnim kationom. Odlučujući parametar u katanionskim smjesama jest elektrostatsko međudjelovanje vrsta sa suprotno nabijenim ionskim grupama, što uglavnom dovodi do taloženja katanionskih PAT u ekvimolnim uvjetima. Granica faza monomer-miješana micela određivan je mjerenjem električne provodnosti, granica faza monomer-talog određivana je vizualno i svjetlosnim mikroskopom. Ravnotežna granica taloženje-otapanje uglavnom je linearna oko ekvimolnog područja, a od linearnosti odstupa povišenjem koncentracije anionske ili kationske PAT, radi stvaranja miješanih micela u suvišku bilo kationske, bilo anionske komponente. Iz tog razloga se ispitivanja precipitacijskih dijagrama provode kod konstantne temperature, jer je topljivost izrazito zavisna o temperaturi. Iako talog katanionskih PAT nastaje u višim koncentracijskim područjima, razne miješane katanionske vrste u obliku micela, vezikula ili tekuće kristalnih faza postoje i u otopini. Takvi sustavi pokazuju svojstva drastičnog sniženja *cmc* i Krafftove temperature, u odnosu na pojedine čiste komponente. Interakcijski parametar β , kao mjera njihove sinergističke interakcije, jest izrazito negativan. Sastav micela sustava izračunava se pri *cmc* primjenom regularne teorije za otopine (jednadžba 13), a odraz je stanja u otopini. U teorijskim pristupima pridaje se važnost površini koju zauzima hidrofilna grupa na međupovršini, te duljini alkilnog lanca molekula PAT (Dixit i Naik, 2002). Apsolutna vrijednost parametra β raste, proporcionalno linearnosti molekule ili kraćem alkilnom lancu, a opada grananjem alkilnog lanca, jer linearnost omogućuje bliži kontakt i intenzivniju interakciju anionske i kationske ionske grupe. U katanionskim sustavima s molnim udjelom kationske i anionske komponente od 1:1, naboj micela je statistički blizak nuli, elektrostatske odbojnosti između micela ne postoje, pa se govori o tzv. pseudo-neionskim micelama (Kume i sur., 2008). Vrijednosti *P* u smjesama također rastu, jer nastali produkt katanionske soli je pseudo-dvolančan, u slučaju kada se radi o interakciji dviju jednolančanih PAT. Radi nižih *cmc* vrijednosti katanionske smjese, utjecaj monomera postaje zanemariv pri koncentracijama višim od *cmc*.

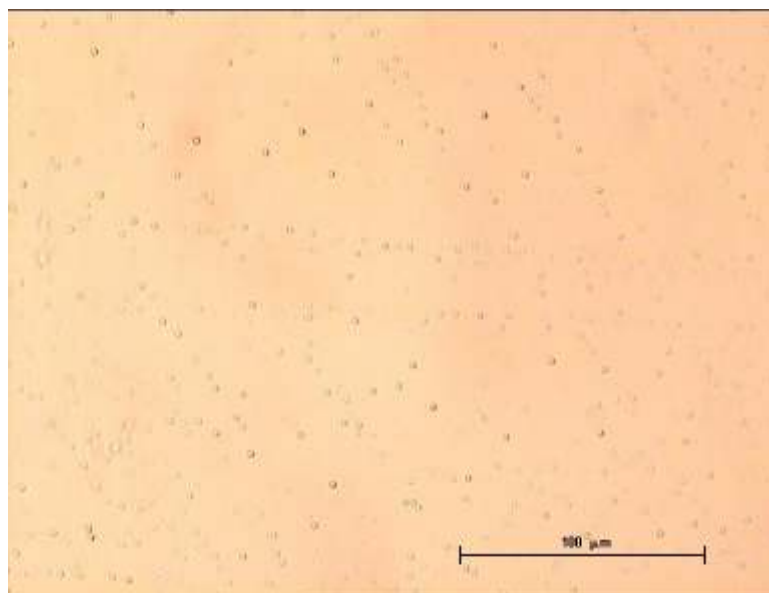
Pojava vezikula, kao gotovo idealnih sferičnih šupljih ljuski, građenih od zaokruženih agregata dvoslojeva PAT, također je vrlo česta pojava u katanionskim smjesama pri višim koncentracijama (Khan i Marques, 1977; Brasher i Kaler, 1996), radi okruženja agregata

medijem visoke ionske jakosti (prisutnost anorganskih iona) i prigušene elektrostatske odbojnosti. Vezikule se uglavnom smatraju termodinamički uravnoteženim sustavima, jer se formiraju spontano jednostavnim miješanjem PAT suprotnih naboja, veličina i oblik im se vremenski neznatno mijenjaju, ista svojstva vezana za oblik i veličinu posjeduju bez obzira na način pripreme, te su u ravnoteži s ostalim fazama (Dixit i Naik, 2002). Njihovo istraživanje je značajno jer su upravo kationijske vezikule izrazito slične fosfolipidima koji grade stanične membrane živih organizama. Sklonost stvaranju vezikula pokazuju molekule PAT manjih ionskih grupa, duljih alkilnih lanaca, stabilnost vezikula favorizirana je pri različitim duljinama lanaca kationske i anionske komponente, a eventualno prisutne PAT s karboksilatnim grupama koje formiraju vezikule, zavisne su i o pH vrijednosti sustava. S jedne strane postoje dvije delikatne ravnoteže u otopinama micelama: brza ravnoteža izmjene monomera između otopine i u micela, te mnogo sporija ravnoteža integracije i dezintegracije micela. Isto tako, u višim koncentracijama PAT, vezikule mogu biti u ravnoteži s planarnim lamelnim fazama, kao višim agregatnim strukturama PAT (Mayers 2006).

Iz slike 44 vidljivo je da se porastom koncentracije NaDS uz umjereno niske koncentracije DACl (do oko $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) razvijaju tri bistra koncentracijska područja: I, III i IV. Zadnja dva bistra područja, tj. područja III i IV, a čije su granice utvrđene mjerenjem električne provodnosti, predstavljaju kritičnu agregacijsku koncentraciju, *cac*, NaDS u prisutnosti DACl (granica koncentracijskih područja I i III), te vrijednosti sniženih *cmc* NaDS (granica koncentracijskih područja III i IV). Iznenadujuće, krivulje električne provodnosti za neku konstantnu koncentraciju DACl, i variranu koncentraciju NaDS pokazuju dva loma, prvi za premicelizacijsku asocijaciju, a drugi za micelizacijsku koncentraciju, koje očekivano opadaju ispitivanjem niza sustava s konstantnom koncentracijom DACl, te variranjem koncentracije NaDS i obratno.



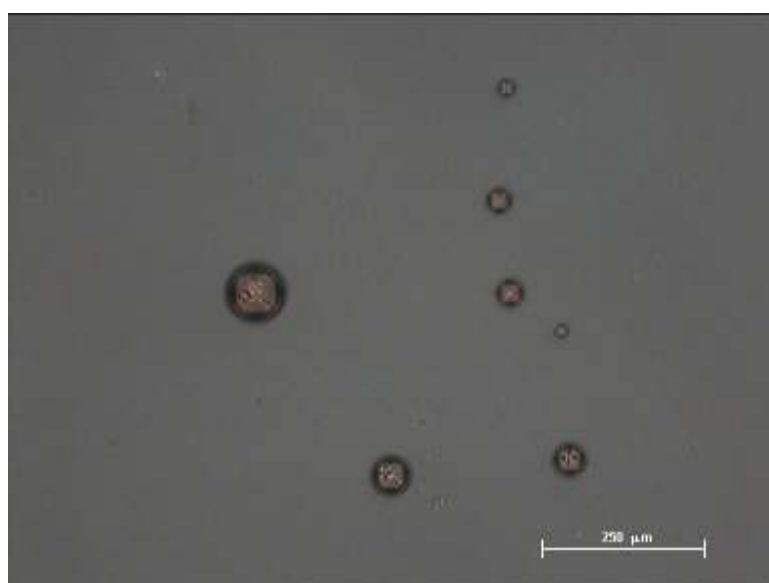
a



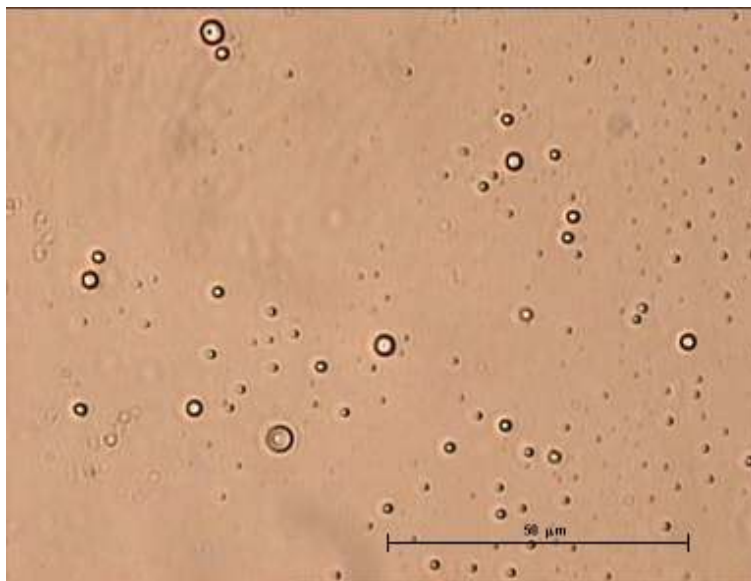
b



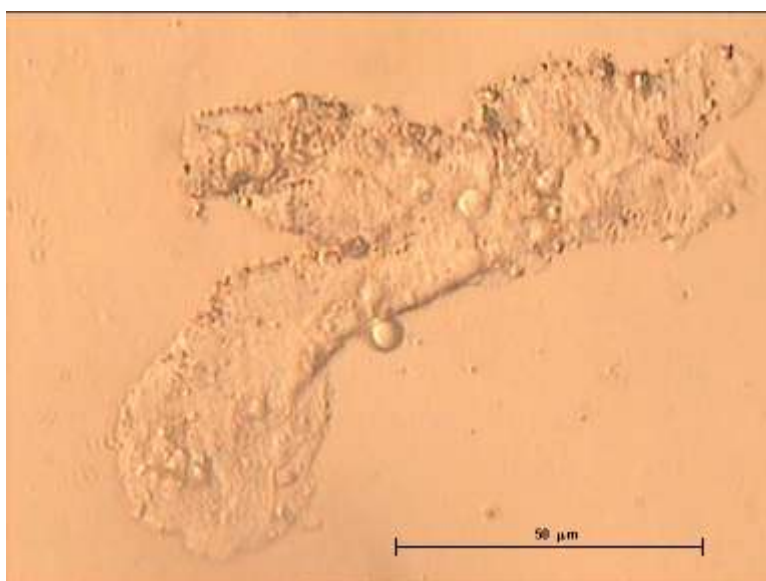
c



d



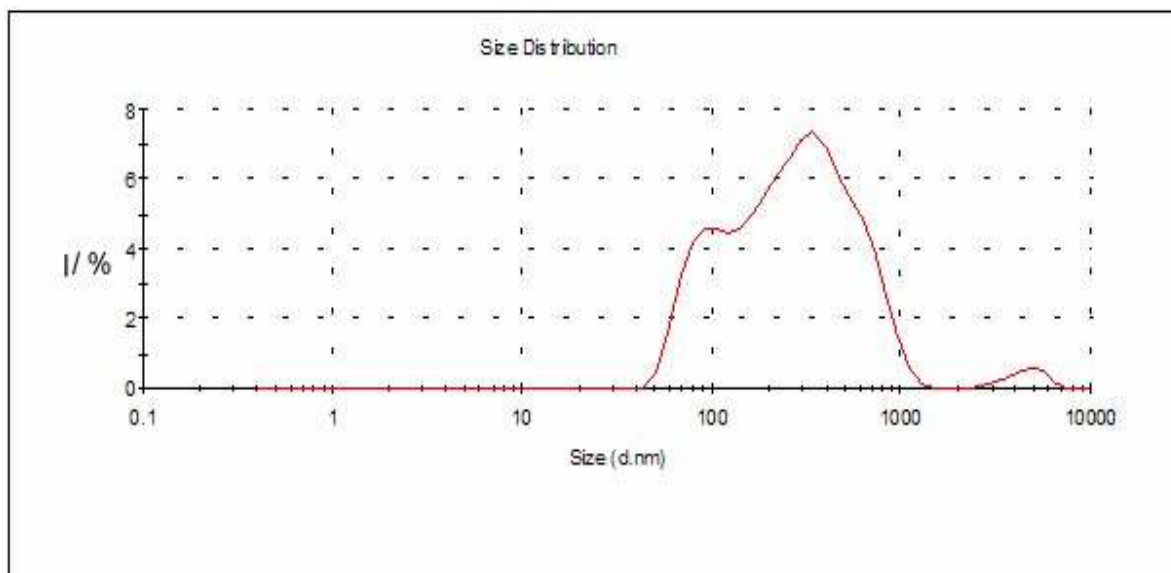
e



f

Slika 45. Mikrofotografije vodenih otopina katanionske smjese dodecilamonijev klorid i natrijev dodecilsulfat, na 30 °C. Na svakoj fotografiji označena je realna veličina shodno povećanju na mikroskopskom objektivu. Vrijeme starenja sustava iznosi 1 h. Slike **c** i **d** snimljene su pod polariziranim svjetlom, a ostale (**a**, **b**, **e**, i **f**) pod faznim kontrastom. Koncentracije komponenata $[\text{NaDS}]/\text{mol dm}^{-3}$ i $[\text{DACl}]/\text{mol dm}^{-3}$ iznose: $1 \cdot 10^{-3}$ i $1 \cdot 10^{-3}$, ekvivalencija, područje VI na slici 44 (**a**); $1 \cdot 10^{-4}$ i $1 \cdot 10^{-3}$, područje V na slici 44, u suvišku DACl, (**b**); $3 \cdot 10^{-4}$ i $1 \cdot 10^{-3}$, područje V na slici 44, u suvišku DACl, (**c**); $1 \cdot 10^{-3}$ i $6 \cdot 10^{-5}$, područje V na slici 44, u suvišku NaDS, (**d**); $1 \cdot 10^{-3}$ i $2 \cdot 10^{-4}$, područje V na slici 44, u suvišku NaDS, (**e**); te $5 \cdot 10^{-3}$ i $8 \cdot 10^{-4}$, područje V na slici 44, u suvišku NaDS, (**f**).

Na temelju precipitacijskog dijagrama i mikroskopskih opažanja djelomično prikazanih na slici 45 nameće se zaključak da u ekvivalentnom području dolazi do taloženja kationske i anionske PAT, dok se vezikule javljaju već u blagom suvišku jedne od PAT. Karakteristično je da su sferične i uglavnom monodisperzne vezikule u suvišku DACl manje, a vezikule u području suviška NaDS su multivezikularne (vezikule u vezikuli, **d**) i multilamelne (vezikula s više ovojnica, **e**). U blizini ekvivalentnog područja i malom suvišku NaDS naziru se polidisperzne vezikule, od kojih neke izrazito odskakuju veličinom, uz rijetku pojavu taloga (**f**). Iz tog razloga, smjese vodenih otopina DACl i NaDS ispitivane su kod određenih koncentracija (u skladu s točkama A–D na slici 44) metodom DLS i određivan je prosječni hidrodinamički promjer vezikula u sustavima starenima 24 i 48 h. Ispitivane koncentracije izabrane su tako da su točke A i C pripremljene u suvišku NaDS, a one B i D u suvišku DACl.



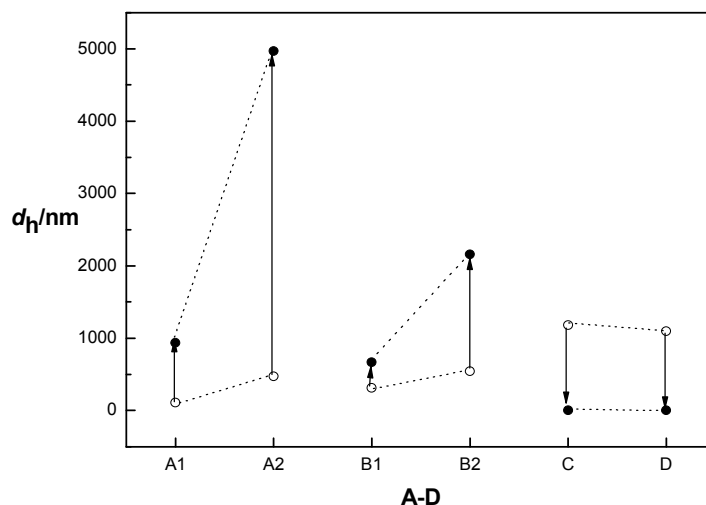
Slika 46. Prikaz mjernog rezultata dobivenog DLS metodom, za uzorak A nakon 24 h starenja sustava vodenih otopina, distribucijom veličine hidrodinamičkih promjera vezikula, d_h /nm po intenzitetu, I/%.

Očitane vrijednosti bimodalne raspodjele veličine vezikula odnose se na 105,20 nm i na 470,50 nm. Maksimum na oko 5000 nm nije se ponavljao u ostala tri mjerenja, pa se pripisuje nečistoćama (najvjerojatnije česticama prašine).

Koncentracijska točka	NaDS/mol dm ⁻³	DACl/mol dm ⁻³	<i>d_h</i> /nm			
			<i>t_A</i> /h = 24		<i>t_A</i> /h = 48	
A	3·10 ⁻³	3·10 ⁻⁴	105,20	470,50	932,50	4968,00
B	2·10 ⁻⁴	4·10 ⁻³	308,70	541,40	667,50	2156,00
C	8·10 ⁻³	2·10 ⁻³	1179,00		talog	
D	2·10 ⁻³	1·10 ⁻²	1094,00		talog	

Tablica 5. U vezikularnom području odabrane koncentracije smjese vodenih otopina DACl i NaDS (točke A–D), te vrijednosti pripadnih hidrodinamičkih promjera vezikula, *d_h*/nm, za sustave starene 24 h i 48 h.

Iz DLS mjerenja prikazanih u tablici 5 i slici 44 vidljivo je da približavajući se liniji ekvivalencije (točke C i D) dolazi do formiranja krupnijih vezikula, koje daljnjim starenjem sustava talože. Sve koncentracijske točke pripremljene su pri koncentracijama iznad *cmc* odgovarajućih PAT. Kod suviška jedne od komponenata (točke A i B) prevladavaju dvije populacije vezikula čije se veličine kreću oko 100 nm i oko 470 nm (A) ili oko 310 nm i oko 540 nm (B), zavisno o vremenu starenja sustava. Takvi bidisperzni vezikularni sustavi taj karakter zadržavaju i starenjem sustava, uz oko deseterostruko povećanje promjera vezikula u slučaju suviška NaDS (A), a bitno manje - odn. dvostruko ili četverostruko povećanje promjera u slučaju vezikula pripremljenih u suvišku DACl (B).

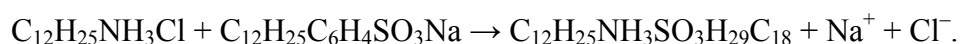


Slika 47. Grafički prikaz starenja populacija vezikula sustava NaDS i DACl, za ispitivane koncentracije A–D, te vremena starenja 24 h (○) i 48 h (●). Sustavi A i C pripremljeni su u suvišku NaDS, a B i D u suvišku DACl.

Na temelju slike 47 očito je da priprema sustava u suvišku jedne od komponenata (točke A i C pripremljene u suvišku NaDS, te točke B i D pripremljene u suvišku DACl) ne omogućuju direktne zaključke o njihovom koloidno-kemijskom i fizikalno-kemijskom ponašanju, nego je važan i odnos njihovih koncentracija, te njihova apsolutna vrijednost, koji diktiraju njihov položaj na precipitacijskom dijagramu. Svojstva sustava u koncentracijskoj točki A diktira 10-erostruko viša koncentracija NaDS, a točku C četverostruko viša, njihova totalna koncentracija je $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (A), odn. $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (C). Analogno, svojstva koncentracijske točke B određuje 20-erostruki, a točke D peterostruki suvišak DACl, s time da je njihova totalna koncentracija $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (B), odn. $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (D).

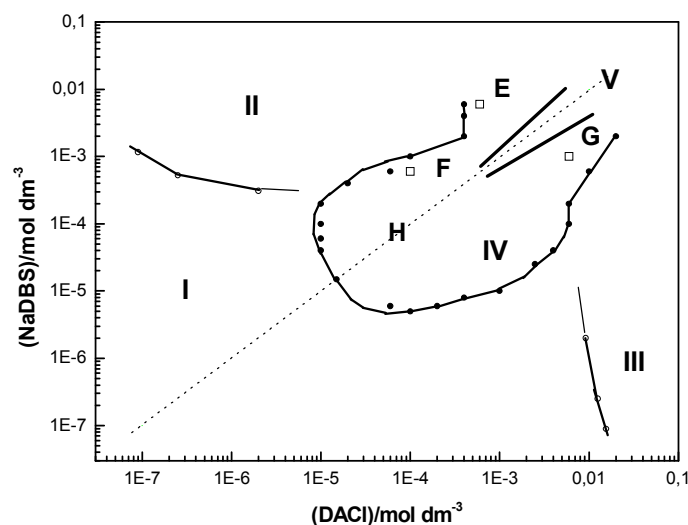
4.2.2. Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina katanionske smjese dodecilamonijev klorid i natrijev dodecilbenzensulfonat

Slično kao i za prethodno proučavanu katanionsku smjesu, tako i za smjesu dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata u ekvivalenciji vrijedi jednadžba:



4.2.2.1. Precipitacijski dijagram smjese dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata

Precipitacijski dijagram smjese dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata (slika 48) ispitivan je u širokim koncentracijskim područjima, a pokazuje sličnosti, ali i odstupanja od prethodno konstruiranog i proučavanog (slika 44), tj. kada je kao anionska PAT korišten NaDS.

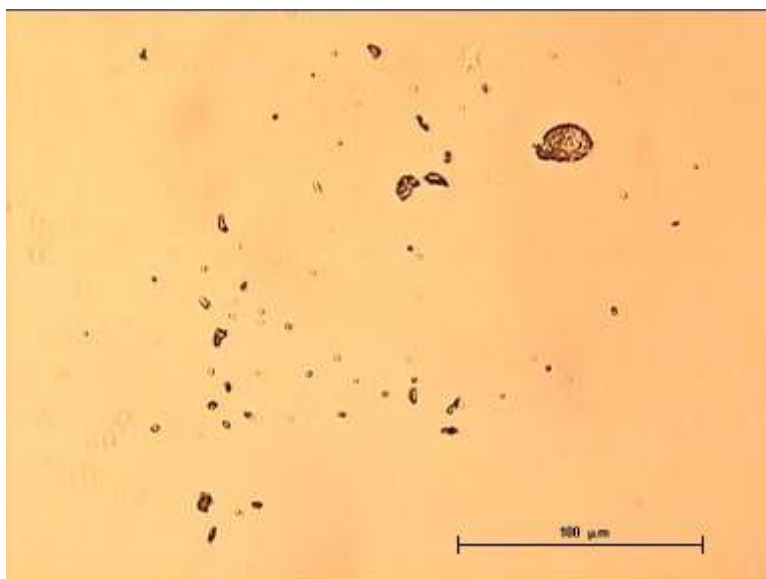


Slika 48. Precipitacijski dijagram sustava dodecilamonijevog klorida, DACl, i natrijevog dodecilbenzensulfonata, NaDBS, pri 30 °C, sustav je staren 24 h. Koncentracijska područja I, II i III su bistra područja. Područje IV omeđeno linijom s punim krugom (●) označava granicu između bistrog i mutnog područja (mutnoća potječe od samo djelomičnog taloženja i prisutnih vezikula), linije s praznim krugom (○) odnose se na promjene *cmc* dotične PAT u suvišku - vrijednosti su dobivene mjerenjem električne provodnosti i predstavljaju područja miješanih micela ispitivanih komponenti. Puna debela linija omeđuje područje taloženja V, a točkasta linija jest linija ekvivalencije. Točkama E–G (□) u području IV označeni su dodatno ispitivani uzorci vezikula.

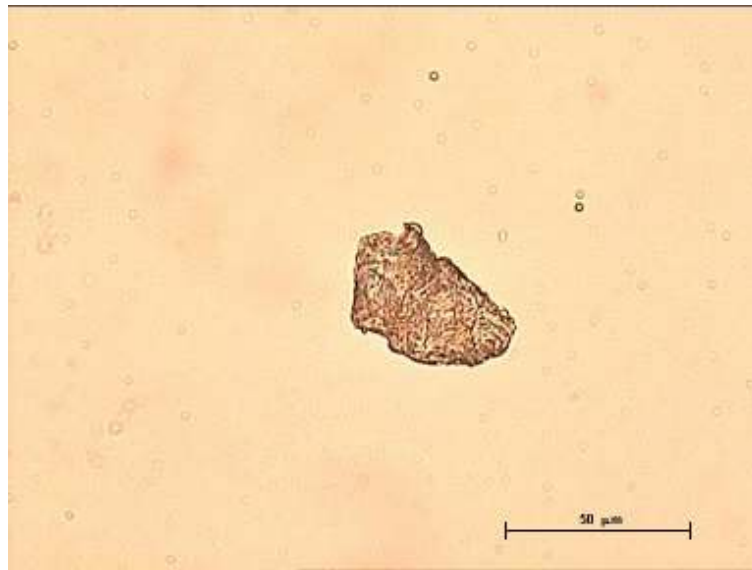
Područja bistrih otopina I–III omeđena su krivuljama dobivenima mjerenjem električne provodnosti u sustavima pripremljenim s konstantnim koncentracijama NaDBS i variranim koncentracije DACl i obratno. U prisutnosti NaDBS nema premicelizacijskih asocijacija DACl, nego postoji po samo jedan lom krivulje, koji dogovara cmc_{NaDBS} , odn. cmc_{DACl} . Područje IV predstavlja vizualno i mikroskopski određeno heterogeno, odn. mutno područje, a koncentracijsko područje V jest područje intenzivnog stvaranja precipitata. Područje pojavljivanja vezikula karakterizira opalescentno bijela i naoko homogena otopina, u

netransparentnim plavkastim otopinama prisutne su pojedine vezikule i njihovi agregati, plavkasto mutne otopine sadrže umjeren broj agregata vezikula. Područje III predstavlja područje miješanih micela, koje su u suvišku DACl i stoga nose pozitivan naboj, a miješane micelle u području II pripremljene u suvišku NaDBS i nosioci su negativnog naboja.

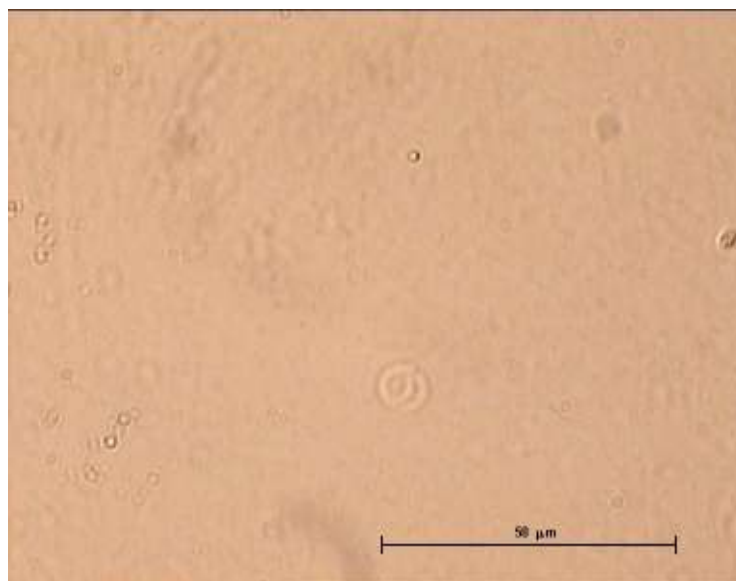
Kao i u klasičnim katanionskim sustavima precipitacija dominira oko ekvimolnog sastava smjese kationske i anionske PAT. Međutim, zagrijavanje precipitata reverzibilno izaziva stvaranje vezikula i miješanih micela, tako da je definirana temperatura važna, ne samo u proučavanju procesa katanionske precipitacije, nego i stabilnosti katanionskih vezikula. Vezikule se pojavljuju ne samo pri definiranom omjeru odgovarajućih kationskih i anionskih PAT, nego u ograničenim temperaturnim intervalima. Optimalna temperatura omogućuje topljivost katanionskih oblika dovoljnu da ne dođe do taloženja, ali i dovoljnu za formiranje vezikula. Ispod te temperature (tzv. Krafftova temperatura odgovarajućeg katanionika) postoje samo hidratizirani kristali katanionske soli.



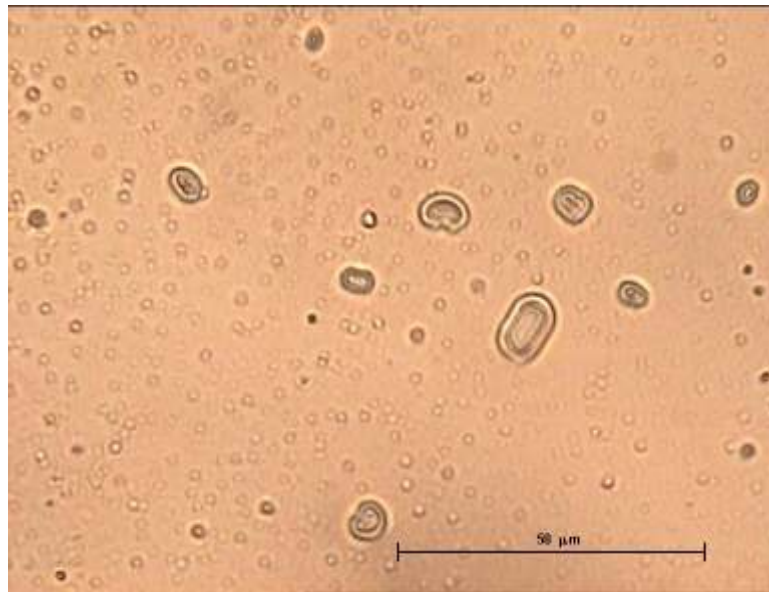
a



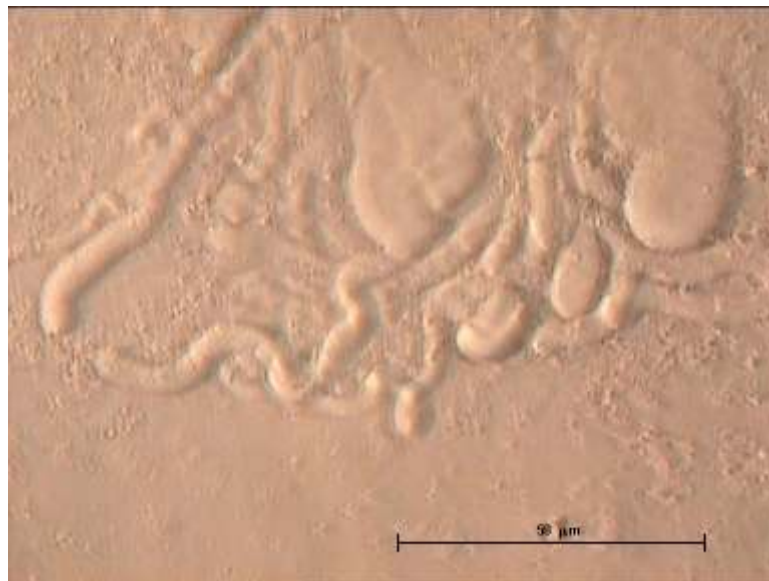
b



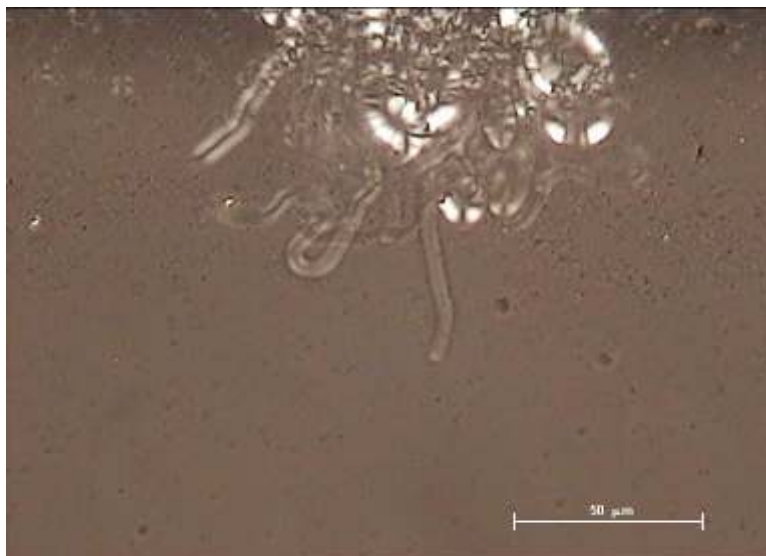
c



d



e



f

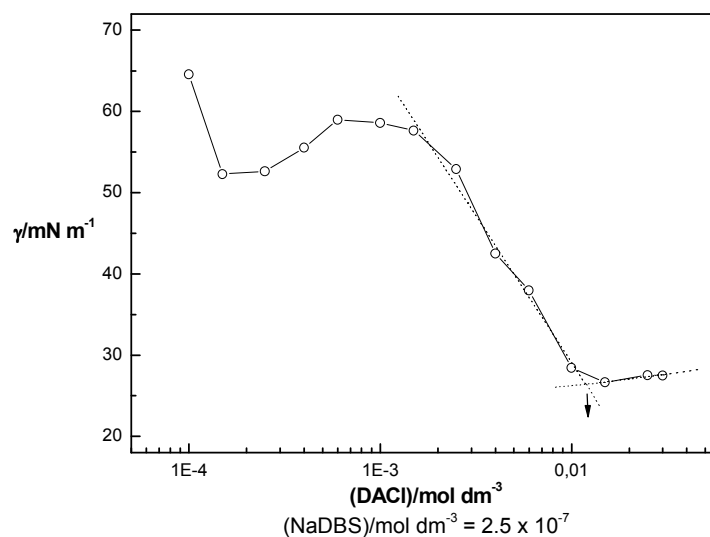
Slika 49. Mikrofotografije vodenih otopina katanionske smjese dodecilamonijev klorid i natrijev dodecilbenzensulfonat, na 30 °C. Na svakoj fotografiji označena je realna veličina shodno povećanju na mikroskopskom objektivu. Vrijeme starenja sustava iznosi 1h. Slika **f** snimljena je pod polariziranim svjetlom, a ostale (**a-e**) pod faznim kontrastom. Koncentracije komponenata $[\text{NaDBS}]/\text{mol dm}^{-3}$ i $[\text{DACl}]/\text{mol dm}^{-3}$ iznose: $5 \cdot 10^{-5}$ i $5 \cdot 10^{-5}$, ekvivalencija, područje IV na slici 48 (**a**); $2 \cdot 10^{-4}$ i $2 \cdot 10^{-4}$, ekvivalencija, područje IV na slici 48, (**b**); $6 \cdot 10^{-4}$ i $4 \cdot 10^{-5}$, područje IV na slici 48, u suvišku NaDBS, (**c**); $3 \cdot 10^{-4}$ i $3 \cdot 10^{-3}$, područje IV na slici 48, u suvišku DACl, (**d**); $3 \cdot 10^{-3}$ i $3 \cdot 10^{-3}$, ekvivalencija, područje V na slici 48 (**e**); te $5 \cdot 10^{-3}$ i $5 \cdot 10^{-3}$, ekvivalencija, područje V na slici 48 (**f**).

Mikroskopskim ispitivanjem sustava vodenih otopina dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata, na 30 °C, 1 h nakon pripreme sustava uočava se sljedeći obrazac: pri ekvivalentnom odnosu kationske i anionske PAT, pri koncentracijama iznad $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ detektira se stvaranje rijetkog taloga, ali i prisutnost rijetkih i malih vezikula (slika 49 **a** i **b**). Blagi suvišak NaDBS uz sferične vezikule omogućuje i stvaranje većih planarnih lamelnih oblika koje imaju tendenciju zaokruživanja (slika 49 **c**) u velike multilamelne vezikule. U nešto koncentriranijim uvjetima, suvišak DACl uzrokuje formiranje manjih sferičnih i velikih, tzv. gigantskih multilamelnih vezikula, kao nepravilnih i manje stabilnih vezikula, promjenjivog habitusa unutar nekoliko sekundi promatranja (slika 49 **d**). Značajnije povišenje koncentracija komponenata dovodi do naglašenog stvaranja cjevastih oblika, uz poneku sitnu sferičnu vezikulu (slika 49 **e**), a koje predstavljaju vezikularne aggregate spontano odvojene od

nabubrenih dvoslojeva. Postepena vremenska transformacija takvih struktura djelomično dovodi do stvaranja taloga (slika 49 f), što nije registrirano u sustavima s NaDS.

4.2.2.2. Adsorpcija na granici faza otopina-zrak i samoorganizacija u smjesi dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata

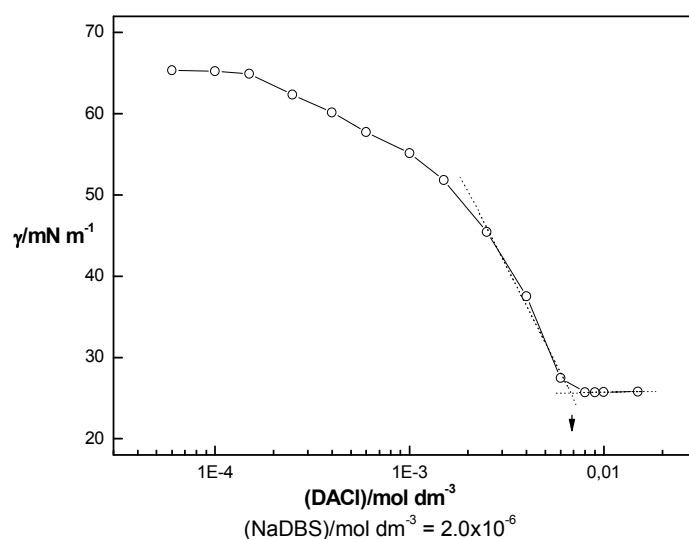
U cilju ispitivanja i tumačenja fizikalno-kemijskih svojstava vodenih otopina na granici faza otopina-zrak katanionske smjese dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata, ispitivane su promjene površinskih napetosti smjesa različitog sastava njihovih vodenih otopina. Ispitivanja su provedena isključivo u bistrim koncentracijskim područjima precipitacijskog dijagrama (slika 48, koncentracijska područja I-III), tako da je koncentracija jedne komponente držana konstantom, a koncentracija druge varirana, i obratno. U tom smislu eksperimentalna ispitivanja su provedena na sustavima s konstantnom koncentracijom (NaDBS) = $2,5 \cdot 10^{-7}$ i $2,0 \cdot 10^{-6}$ mol dm⁻³, uz variranu koncentraciju DACl; te na sustavima s konstantnom koncentracijom (DACl) = $2,5 \cdot 10^{-7}$ i $2,0 \cdot 10^{-6}$ mol dm⁻³, uz variranu koncentraciju NaDBS. Jedan od najjednostavnijih i tipičnih samoorganiziranih molekularnih agregata PAT jest micela. Rezultati mjerenja i postupci određivanja *cmc* prikazani su na slikama 50 do 53.



Slika 50. Promjene površinske napetosti smjese vodenih otopina NaDBS i DACl, pri konstantnoj (NaDBS) = $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol dm⁻³, u zavisnosti o koncentraciji DACl, na 30 °C.

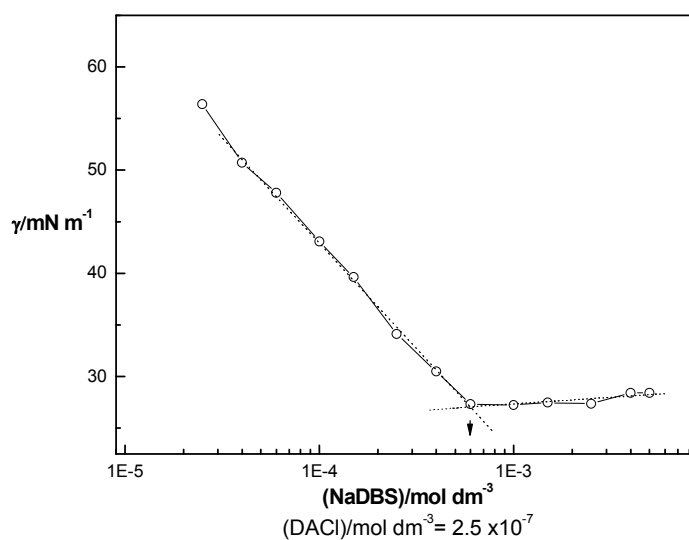
Rezultati mjerenja površinske napetosti smjese vodenih otopina NaDBS i DACl, uz konstantnu koncentraciju (NaDBS) = $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol dm⁻³, prikazani na slici 50, omogućuju

određivanje cmc smjese u datim uvjetima, $cmc = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, kako je označeno strelicom.



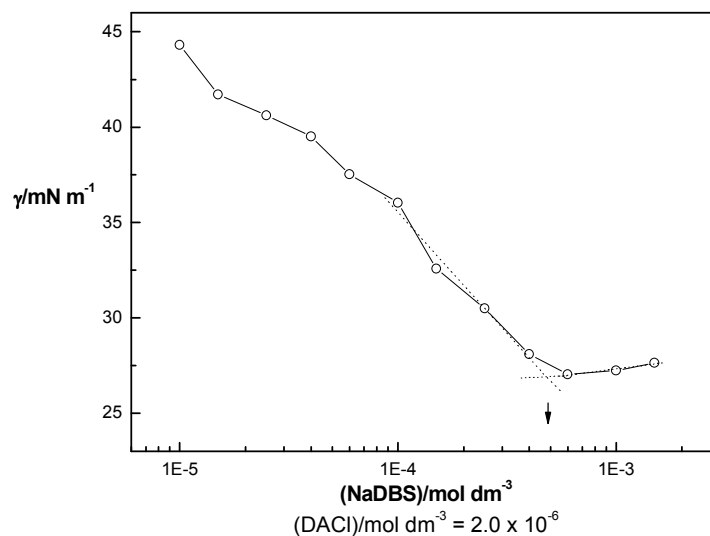
Slika 51. Promjene površinske napetosti smjese vodenih otopina NaDBS i DACl, pri konstantnoj $(\text{NaDBS}) = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, u zavisnosti o koncentraciji DACl, na 30°C .

Rezultati mjerenja površinske napetosti smjese vodenih otopina NaDBS i DACl, uz konstantnu koncentraciju $(\text{NaDBS}) = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, prikazani na slici 50 ukazuju na cmc smjese u datim uvjetima u vrijednosti $cmc = 7,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.



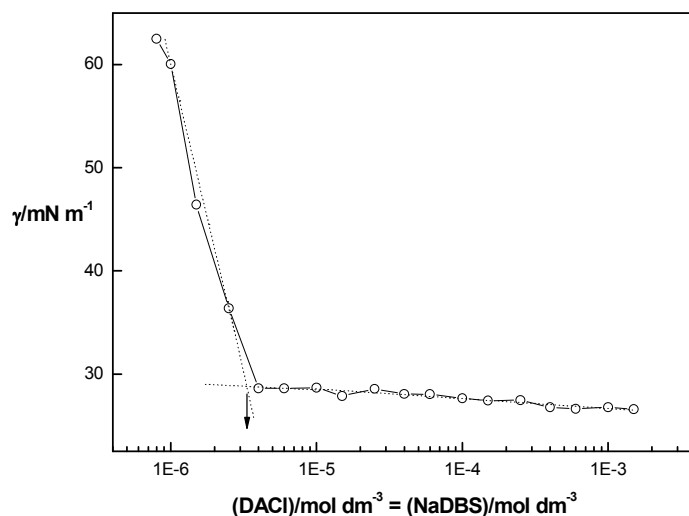
Slika 52. Promjene površinske napetosti smjese vodenih otopina NaDBS i DACl, pri konstantnoj $(\text{DACl}) = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, u zavisnosti o koncentraciji NaDBS, na 30°C .

Određivanje *cmc* smjese vodenih otopina NaDBS i DACl, pri konstantnoj (DACl) = $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol dm⁻³, u zavisnosti o koncentraciji NaDBS na 30 °C, pokazuje mjerenjem površinske napetosti iznos *cmc* = $6,67 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³.



Slika 53. Promjene površinske napetosti smjese vodenih otopina NaDBS i DACl, pri konstantnoj (DACl) = $2,0 \cdot 10^{-6}$ mol dm⁻³, u zavisnosti o koncentraciji NaDBS, na 30 °C.

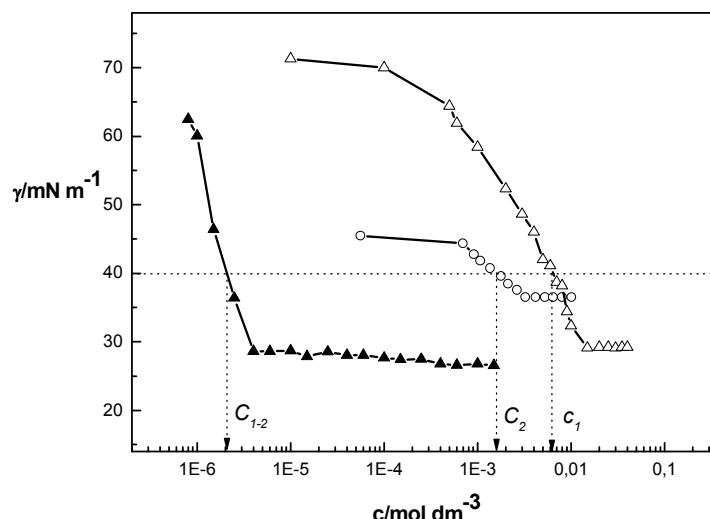
Mjerenja površinske napetosti smjese vodenih otopina NaDBS i DACl, pri konstantnoj (DACl) = $2,0 \cdot 10^{-6}$ mol dm⁻³, u zavisnosti o koncentraciji NaDBS, na 30 °C, ukazuju na *cmc* = $5,00 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³. U koncentracijskim područjima blizu *cmc* nisu opaženi minimumi karakteristični za prisutnost nečistoća, praktički niti u jednom ispitivanom sustavu.



Slika 54. Promjena površinske napetosti ekvimolne smjese NaDBS i DACl u zavisnosti o ekvimolnoj koncentraciji komponenata, na 30 °C.

Ispitivanja sustava vodenih otopina NaDBS i DACl provedena su i duž ekvivalencijske linije precipitacijskog dijagrama u bistrom području, ali uz opasku da se vezikule naziru pri koncentraciji višoj od $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Mjerjenja nisu provedena u koncentracijskom području u kojem počinje formiranje taloga, adekvatno precipitacijskom dijagramu prikazanom na slici 48. Talog se počinje razvijati pri ekvivalentnim koncentracijama komponenata NaDBS i DACl višim od $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Odgovarajuća vrijednost *cmc* iznosi $cmc = 3,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

Činjenica jest da dodatak niskih koncentracija suprotno nabijenih PAT pomiče *cmc* prema nižim koncentracijama, dok porast nagiba linearnog dijela krivulje površinske napetosti prije *cmc* porastom koncentracije suprotno nabijene PAT, ukazuje na pojačanu i povećanu adsorpciju na međupovršini otopina-zrak. Iz nagiba krivulja površinske napetosti prije *cmc* pomoću Gibbsove jednadžbe (jednadžba 17) računata je maksimalna koncentracija, Γ_{max} , i minimalna površina (jednadžba 18) koju zauzima molekula PAT na međupovršini otopina-zrak. Rezultati su prikazani u tablici 9.



Slika 55. Usporedno prikazana promjena površinske napetosti ekvimolne smjese NaDBS i DACl ($\blacktriangle$), te čistih otopina NaDBS ($\circ$) i DACl ($\triangle$), na 30 °C. c_1 i c_2 su koncentracije čistih otopina, a c_{1-2} koncentracija smjese, koje pokazuju istu vrijednost γ .

Slika 55 ukazuje na tipične promjene površinske aktivnosti čistih otopina kationske PAT tj. DACl ($\triangle$) i anionske PAT tj. NaDBS ($\circ$), te njihove ekvimolne smjese ($\blacktriangle$). Izotermne krivulje pokazuju tipičan tijek promjena do cmc , te konstantnu vrijednost u koncentracijskom području iznad cmc . Pomak krivulje površinske aktivnosti katanionske smjese prema nižim koncentracijama posljedica je sinergističkog djelovanja PAT suprotnih ionskih naboja i u katanionskim smjesama je međudjelovanje dviju različitih PAT najizraženije, pa ekvivalente smjese najjače snizuju površinski napetost.

Monosloj na međupovršini otopina-zrak u ravnoteži je s ekvimolnom smjesom u otopini, i za očekivati je da će i on biti ekvimolnog sastava. Primjenom prilagođene teorije za regularne otopine određen je sastav monosloja, sastav miješane micle, koeficijenti aktiviteta i interakcijski parametar – kao mjera intenziteta međudjelovanja PAT. Sustav je rješiv samo kada je opisan konstantnim interakcijskim parametrom, a sustav jednadžbi korišten u obradi podataka za sastav monosloja predstavlja sustav aproksimacija za regularne otopine. Na slici 55 prikazan je i način određivanja koncentracije pojedinih komponenti (C_1 i C_2), te njihove smjese (C_{1-2}) za istu vrijednost površinske napetosti od 40 mN m⁻¹. Pri tome izračunate vrijednosti koncentracija iznose redom: $C_1 = 6,09 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³, $C_2 = 1,59 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³, a $C_{1-2} = 2,09 \cdot 10^{-6}$ mol dm⁻³. Rezultati su prikazani u tablici 6. Vrijednosti aktivnosnog koeficijenta niže od 1 i negativna vrijednost interakcijskog parametra u površinskom sloju, β^p , posljedica su jakog privlačnog međudjelovanja molekula NaDBS i DACl. Interakcijski

parametar mjera je opsega neidealnog miješanja u smjesi, dok aktivnosni koeficijenti opisuju stupanj međudjelovanja prisutnih komponenti. Poznati i literaturno opisani uvjeti za synergizam su: a) $\beta^p < 0$ i b) u apsolutnim iznosima $\beta^p > \ln(C_1/C_2)$ (Rosen, 1989; Rosen, 1994). Uvjet a) jest zadovoljen, jer je vrijednost $\beta^p = -29,17 < 0$; a za uvjet b) vrijedi da je $29,17 \gg 1,34$.

x_{DACI}	f_{DACI}	f_{NaDBS}	β^p
0,48	$3,586 \cdot 10^{-4}$	$1,260 \cdot 10^{-3}$	-29,17

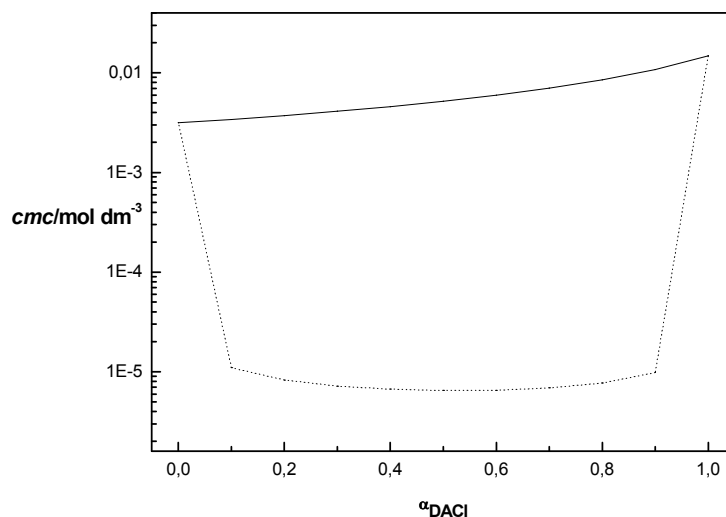
Tablica 6. Množinski udio DACI u miješanom monosloju, aktivnosni koeficijenti DACI i NaDBS i interakcijski parametar, β^p , za ekvivalentne smjese.

Stupanj synergizma u smanjenu površinske napetosti (Rosen i sur., 1994; Rosen i sur., 1993) mjeri se i maksimalnim sniženjem molne koncentracije potrebne za sniženje do željene površinske napetosti, tako da se izračuna vrijednost izraza $(C_1 - C_{1-2, \min})/C_1$, čija maksimalna vrijednost iznosi 1. Za istraživane smjese NaDBS i DACI ta vrijednost iznosi 0,9997, što ukazuje na izrazito synergističko međudjelovanje.

Na slici 56 prikazane su računski određene promjene *cmc* ekvivalentnih smjesa DACI i NaDBS uz pretpostavku idealnog i neidealnog miješanja uz interakcijski parametar -29,41; u skladu s tablicom 7.

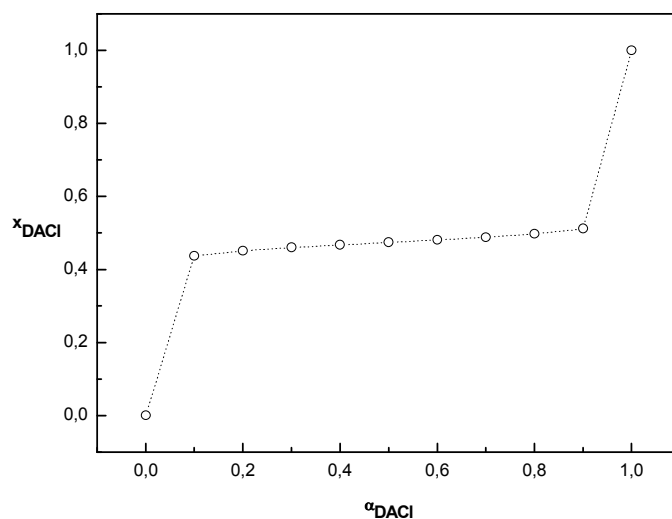
x_{DACI}	f_{DACI}	f_{NaDBS}	β^m
0,49	$4,083 \cdot 10^{-4}$	$9,951 \cdot 10^{-4}$	-29,41

Tablica 7. Množinski udio DACI u miješanoj miceli, aktivnosni koeficijenti f_{DACI} i f_{NaDBS} i interakcijski parametar, β^m , za ekvivalentne smjese DACI i NaDBS.



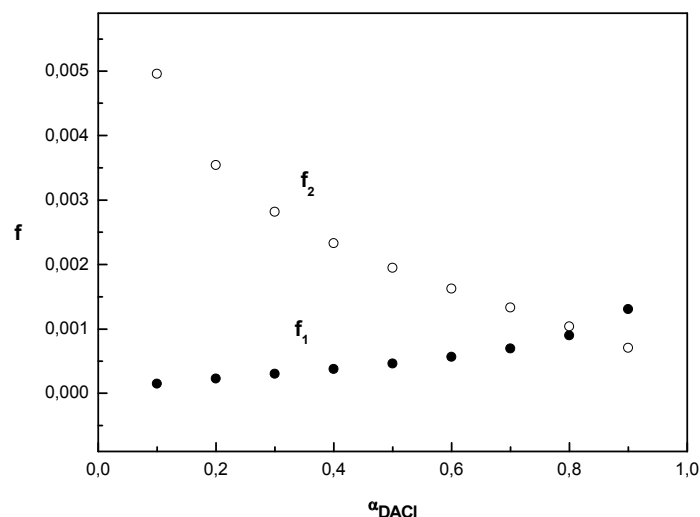
Slika 56. Zavisnost kritične micelizacijske koncentracije smjese, C_{1-2} , o porastu množinskog udjela DACl, α_{DACl} , u sustavu DACl i NaDBS, računato uz pretpostavku idealnog miješanja komponenata u miceli (puna linija) i prema teoriji za regularne otopine (crtkana linija), uz eksperimentalno određen interakcijski parametar $\beta^m = -29,41$.

Variranjem molnog udjela DACl u smjesi DACl i NaDBS, α_{DACl} , izračunati su množinski udjeli u miješanoj miceli (slika 57). Iz slike je očito da se sastav miješane micelle malo mijenja tj. raste porastom množinskog udjela DACl u otopini.



Slika 57. Zavisnost množinskog udjela DACl u miješanoj miceli, x_{DACl} , o množinskom udjelu DACl, α_{DACl} , u sustavu DACl i NaDBS.

Promjene aktivnosnih koeficijenata, f , za DACl i NaDBS, u zavisnosti o α_{DACl} prikazane su na slici 58. Vrijednosti aktivnosnih koeficijenata niže od 1 posljedica su jakog privlačnog međudjelovanja molekula u miceli. Aktivnosni koeficijent NaDBS, f_2 , opada porastom α_{DACl} , dok f_1 , tj. aktivnosni koeficijent DACl istovremeno raste do 0,00131. Općenito, vrijednosti aktivnosnih koeficijenata vrlo su niske.



Slika 58. Zavisnost aktivnosnih koeficijenata, f , u miješanoj miceli, o množinskom udjelu DACl, α_{DACl} , u sustavu DACl i NaDBS. Pri tome f_1 (●) predstavlja aktivnosni koeficijent DACl, a f_2 (○) aktivnosni koeficijent NaDBS.

Usporedba sastava površinskog sloja i micela za ekvivalentnu smjesu pokazuje da su množinski udjeli DACl i NaDBS u monosloju i miješanoj miceli približno jednaki.

Sinergizam nastanka miješanih micela postoji kada je zadovoljen uvjet da je cmc smjese niži od cmc pojedinih komponenti. Uvjeti za to postoje kada su a) $\beta^m < 0$, te kada je b)

$|\beta^m| > |\ln (cmc_1/cmc_2)|$, pri čemu su cmc_1 i cmc_2 kritične micelizacijske koncentracije komponente 1 i 2. Mogući stupanj sinergizma u miješanim micelama određuje se maksimalno mogućim smanjenjem kritične micelizacijske koncentracije ($cmc_1 - cmc_{1-2min}/cmc_1$) ili $1 - (cmc_{1-2min}/cmc_1)$, gdje je cmc_{1-2min} najniža moguća kritična micelizacijska koncentracija smjese, a cmc_1 kritična micelizacijska koncentracija PAT s nižom vrijednosti cmc (Rosen i sur., 1994; Rosen i sur., 1993). Maksimalna vrijednost $1 - (cmc_{1-2min}/cmc_1)$ iznosi 1, a što je vrijednost viša, sinergizam je izraženiji. Sinergizam u miješanim micelama najčešće je nešto slabije izražen nego u monosloju.

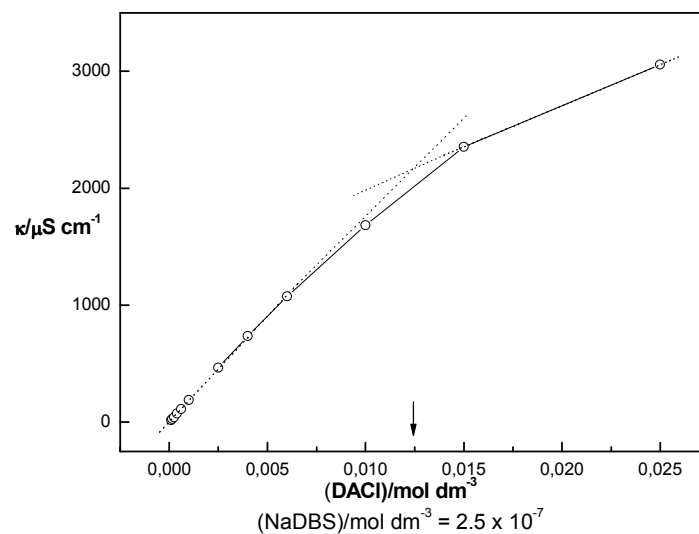
Kako efektivnost sniženja površinske napetosti zavisi o β^p , β^m , C_1 , C_2 , cmc_1 i cmc_2 , parametri sinergizma za smjese DACl i NaDBS dati su uvjetima: a) $\beta^p - \beta^m < 0$, te b) $|\beta^p - \beta^m| > |\ln[(C_1/C_2)/cmc_1/cmc_2]|$. Iz tablice 8 je očito da su ti uvjeti za sinergizam efektivnosti zadovoljeni, jer je a) $-0,24 < 0$, a b) $0,24 > 0,198$.

$\beta^p - \beta^m$	$ \ln(cmc_1/cmc_2) $	$1 - (cmc_{1-2min}/cmc_1)$	$\ln[(C_1/C_2)/cmc_1/cmc_2]$
-0,24	0,214	0,9989	0,198

Tablica 8. Parametri sinergizma za smjese DACl i NaDBS; interakcijski parametar u miješanoj miceli, β^m , interakcijski parametar za ekvivalentne smjese, β^p , cmc predstavlja kritične micelizacijske koncentracije komponente 1, 2 i njihove smjese, dok su C_1 i C_2 minimalne koncentracije PAT 1 i 2 potrebne da se površinska napetost snizi na željenu vrijednost.

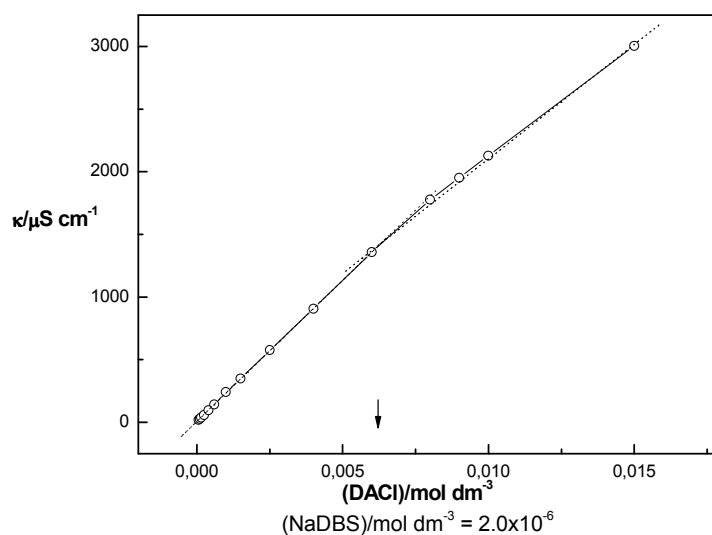
4.2.2.3. Asocijacija u vodenim otopinama smjesa dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata

Asocijacija u vodenim otopinama katanionskih smjesa dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata ispitivana je mjerenjem električne provodnosti smjesa različitog sastava. Ispitivanja su provedena isključivo u bistrim koncentracijskim područjima precipitacijskog dijagrama (slika 48, koncentracijska područja I-III), tako da je koncentracija jedne komponente držana konstantnom, a koncentracija druge varirana, i obratno. U tom smislu eksperimentalna ispitivanja su provođena na sustavima s konstantnom koncentracijom (NaDBS) = $2,5 \cdot 10^{-7}$ i $2,0 \cdot 10^{-6}$ mol dm⁻³, uz variranu koncentraciju DACl; te na sustavima s konstantnom koncentracijom (DACl) = $2,5 \cdot 10^{-7}$ i $2,0 \cdot 10^{-6}$ mol dm⁻³, uz variranu koncentraciju NaDBS. Rezultati mjerenja prikazani su na slikama 59 do 62.



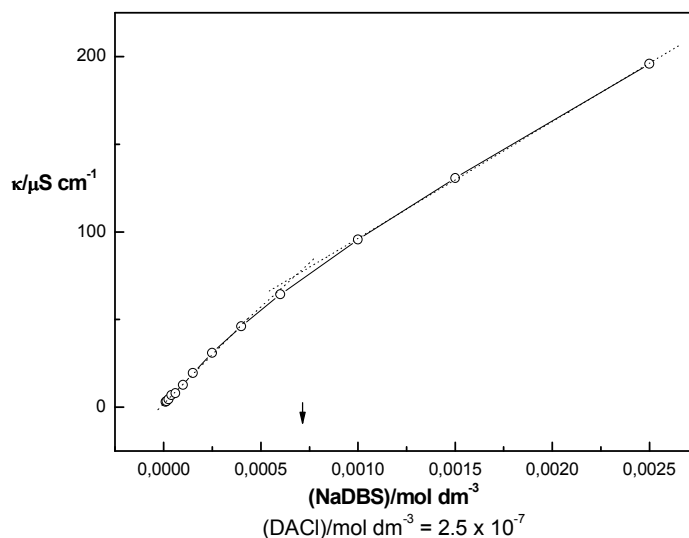
Slika 59. Promjene električne provodnosti smjese vodenih otopina NaDBS i DACl, pri konstantnoj $(\text{NaDBS}) = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, u zavisnosti o koncentraciji DACl, na 30°C .

Rezultati mjerenja električne provodnosti smjese vodenih otopina NaDBS i DACl, uz konstantnu koncentraciju $(\text{NaDBS}) = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, prikazani na slici 59 omogućuju određivanje *cmc* smjese u datim uvjetima, $\text{cmc} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, kako je označeno strelicom.



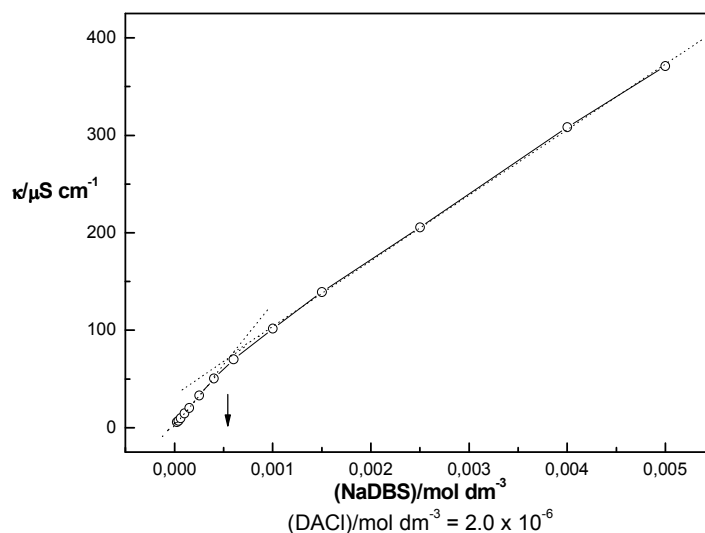
Slika 60. Promjene električne provodnosti smjese vodenih otopina NaDBS i DACl, pri konstantnoj $(\text{NaDBS}) = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, u zavisnosti o koncentraciji DACl, na 30°C .

Rezultati mjerenja električne provodnosti smjese vodenih otopina NaDBS i DACl, uz konstantnu koncentraciju $(\text{NaDBS}) = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, prikazani na slici 60 ukazuju na cmc smjese u datim uvjetima: $cmc = 7,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.



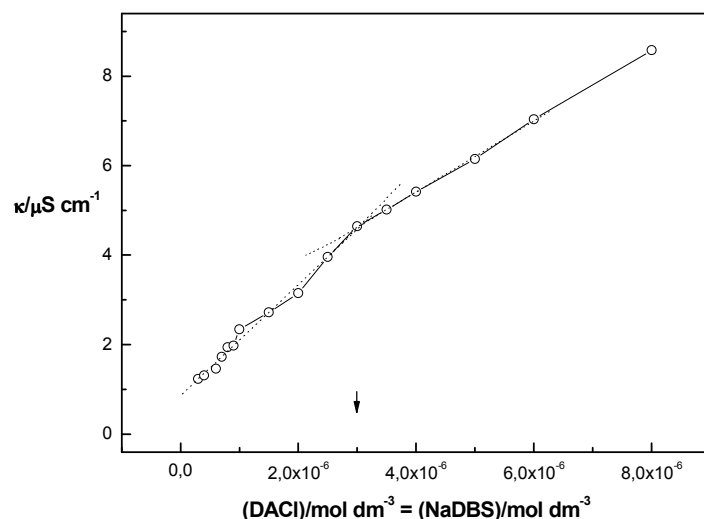
Slika 61. Promjene električne provodnosti smjese vodenih otopina NaDBS i DACl, pri konstantnoj $(\text{DACl}) = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, u zavisnosti o koncentraciji NaDBS, na 30 °C.

Određivanje cmc smjese vodenih otopina NaDBS i DACl, pri konstantnoj $(\text{DACl}) = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, u zavisnosti o koncentraciji NaDBS na 30 °C, pokazuje vrijednosti mjerenjem električne provodnosti $cmc = 6,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 62. Promjene električne provodnosti smjese vodenih otopina NaDBS i DACl, pri konstantnoj $(\text{DACl}) = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, u zavisnosti o koncentraciji NaDBS, na 30 °C.

Mjerenja električne provodnosti smjese vodenih otopina NaDBS i DACl, pri konstantnoj $(\text{DACl}) = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, u zavisnosti o koncentraciji NaDBS, na 30°C , ukazuju na $\text{cmc} = 5,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 63. Promjena električne provodnosti ekvimolne smjese NaDBS i DACl u zavisnosti o ekvimolnoj koncentraciji komponenata, na 30°C .

Ispitivanja sustava vodenih otopina NaDBS i DACl provedena su i duž ekvivalencijske linije precipitacijskog dijagrama u bistrom području, ali uz opasku da se vezikule naziru pri koncentraciji višoj od $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Odgovarajuća vrijednost cmc iznosi $\text{cmc} = 3,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

Ispitivani sustavi smjesa vodenih otopina prikazani na slikama 50 do 54 odgovaraju istima prikazanim na slikama 59 do 63, samo se radi o mjerenjima provedenima raznim metodama. Rezultati su sumarno prikazani u tablici 9, karakterizirajući sustave u smislu adsorpcije na granici faza otopina-zrak (podaci dobiveni mjerenjem površinske napetosti) i asocijacije u vodenim otopinama smjesa (podaci dobiveni mjerenjem električne provodnosti).

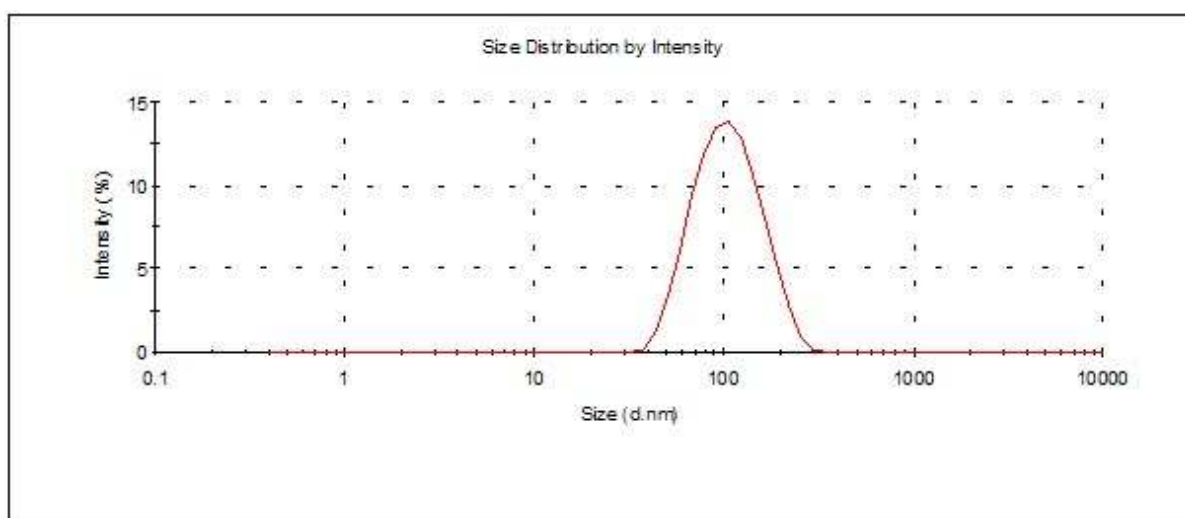
Sustav		γ			κ	
DACl + NaDBS	<i>cmc</i>	$\Gamma_{\max} \cdot 10^6$	$a_{\min}$	P	<i>cmc</i>	α
/mol dm ⁻³	/mol dm ⁻³	/mol m ⁻²	/nm ²		/mol dm ⁻³	
NaDBS = $2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	3,11	0,53	0,40	$1,25 \cdot 10^{-2}$	0,39
NaDBS = $2,0 \cdot 10^{-6}$	$7,37 \cdot 10^{-3}$	4,05	0,41	0,51	$7,00 \cdot 10^{-3}$	0,80
DACl = $2,5 \cdot 10^{-7}$	$6,67 \cdot 10^{-4}$	7,25	0,23	0,91*	$6,00 \cdot 10^{-4}$	0,79
DACl = $2,0 \cdot 10^{-6}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	9,42	0,18	>1**	$5,54 \cdot 10^{-4}$	0,80
DACl = NaDBS	$3,25 \cdot 10^{-6}$	5,13	0,32	0,66	$3,00 \cdot 10^{-6}$	0,64

Tablica 9. Sumarni prikaz rezultata ispitivanih sustava vodenih otopina smjesa DACl i NaDBS, dobivenih mjerenjem površinske napetosti, γ , i električne provodnosti, κ , pri temperaturi od 30 °C. *P je računat obzirom na dimenzije dodecilnog lanca (volumen $V = 0,3502 \text{ nm}^3$, a duljina dodecilnog lanca $l = 1,668 \text{ nm}$). Uzme li se za volumen suma volumena dodecilnog lanca i benzenske jezgre (O'Dea i sur., 1999), $V = 16,35 \text{ nm}^3$, iznosi za P su 0,71*, odn. 0,90**.

Iz rezultata prikazanih na slikama 50 do 63, te u tablici 9 i u usporedbi s čistim sustavima (tablica 2 i 3), očito je da u koncentracijskim presjecima povišenje (konstantne) koncentracije PAT suprotnih ionskih predznaka PAT/mol dm⁻³ s $2,5 \cdot 10^{-7}$ na $2,0 \cdot 10^{-6}$ izaziva opadanje i vrijednosti *cmc* sustava (bez obzira na metodologiju mjerenja), te minimalne površine koju zauzima molekula PAT na međupovršini otopina-zrak, $a_{\min}$ (osobito drastično u sustavima s konstantnom koncentracijom NaDBS). Istovremeno dolazi do porasta maksimalne površinske koncentracije, $\Gamma_{\max}$. Više vrijednosti $\Gamma_{\max}$ i niže vrijednosti $a_{\min}$ ukazuju na činjenicu da dodatak PAT suprotnog naboja povišuje ukupnu koncentraciju PAT na međupovršini otopina-zrak, smanjujući istovremeno površinu koju zauzima pojedina molekula. Ujedno, to je i dokaz da pri tim niskim koncentracijama PAT još ne dolazi do taloženja odn. mjerljive interakcije elektrostatski suprotno nabijenih PAT. U slučaju taloženja, dio PAT bio bi "zarobljen" u katanionskom spoju (slabije topljivom od topljivosti pojedinačnih komponenti), minimalna površina koju zauzima pojedina molekula bi se povećala, a vrijednost maksimalne površinske koncentracije bi padala. U otopinama čistih PAT vrijednost $a_{\min}$ je redovito viša nego u kationsko-anionskim smjesama radi dodatnog elektrostatskog odbijanja istoimeno nabijenih (amonijevih odn. benzensulfonatnih) ionskih grupa, dok dodatak suprotno nabijenih ionskih grupa (u kationsko-anionskim smjesama) povišuje površinski suvišak, odn. smanjuje površinu koju zauzima pojedina molekula.

Kritični parametar pakiranja, P , pri tome pokazuje porast vrijednosti. U sustavima NaDBS i DACl pripremljenima uz konstantnu koncentraciju DACl vrijednost $P > 1/3$ ukazuje na veliku vjerojatnost formiranja sferičnih, elipsoidnih ili valjkastih micela. Za sustave NaDBS i DACl pripremljene uz konstantnu koncentraciju NaDBS s izračunatim $P \approx 1$, očekivane strukture asocijata su zakrivljene dvoslojne strukture tj. vezikule, ili planarne dvoslojne strukture (lamelle). Ta tendencija favoriziranom stvaranju vezikula i lamela s NaDBS u višim koncentracijama potvrđena je i serijom ranije prikazanih fotografija (slika 49, c–f).

Međutim, osim asocijacija u smislu stvaranja micela, u vodenim otopinama katanionskih smjesa dolazi i do jedne druge vrste asocijacija, a to je stvaranja vezikula u procesu transformacije micela. Općenito, iznad cmc , kao koncentracijskog područja u kojem nastaju micelle, daljnji porast koncentracije PAT izaziva, paralelno porastu koncentracije micela, smanjenje njihove prosječne udaljenosti i rast intermicelnog međudjelovanja. Ovisno o specifičnim uvjetima može nastupiti transformacija micela u vezikule, različitim kinetikama i mehanizmima (Chen i sur., 1999; Lin i sur., 2010). Veličina vezikula kao supramolekulskih struktura specifične morfologije je različita, a uobičajena je njihova podjela na male (promjera do 100 nm), velike (do 1000 nm) i divovske tzv. gigantske vezikule (1 μm –200 μm). Iako međustrukture nisu eksperimentalno potvrđene, smatra se da se prijelazi micela u vezikule odvijaju preko dugih cilindričnih micela, čijim daljnjim rastom nastaju planarni agregati, koji se transformiraju u zaokružene, sferične lamelne aggregate. Kao i u ispitivanju prethodnog sustava, određene koncentracijske točke (označene na slici 48) podvrgnute su DLS metodom utvrđivanju pripadajuće veličine. Kao primjer prikazan je rezultat DLS mjerenja točke E, u tablici 10.



Slika 64. Prikaz mjernog rezultata dobivenog DLS metodom, za uzorak E nakon 48 h starenja sustava vodenih otopina, distribucijom veličine hidrodinamičkih promjera vezikula, d_h /nm po intenzitetu, I/%.

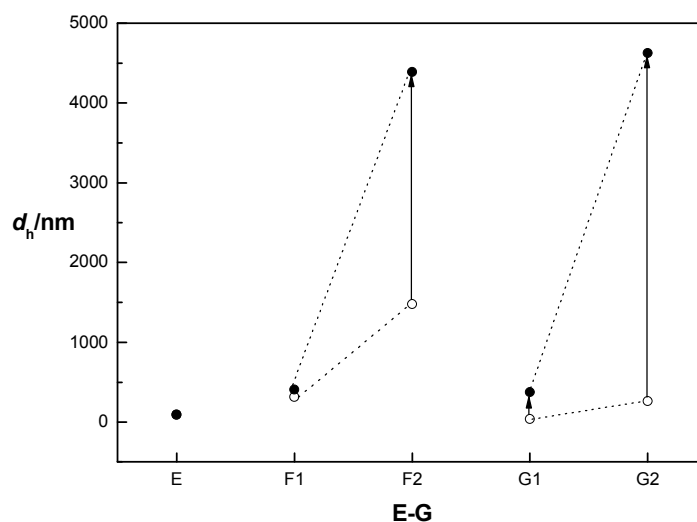
Iz slike 64 moguće je zaključiti kako distribucija veličine hidrodinamičkih promjera vezikula ispitivanog uzorka E starenog 48 h pokazuje izrazito monodisperznu populaciju s prosječnim $d_h = 95,39$ nm.

Koncentracijska točka	NaDBS/mol dm ⁻³	DACl/ mol dm ⁻³	<i>d_h</i> /nm			
			t_A/h = 24		t_A/h = 48	
E	6·10 ⁻³	6·10 ⁻⁴	89,50		95,39	
F	6·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	316,00	1478,00	404,40	4390,00
G	1·10 ⁻³	6·10 ⁻³	37,59	261,00	374,00	4629,00
H	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	praćeno tijekom duljeg vremena (rezultati prikazani na slici 67)			

Tablica 10. U vezikularnom području odabrane koncentracije smjese vodenih otopina DACl i NaDBS (točke E–G), te vrijednosti pripadnih hidrodinamičkih promjera vezikula, d_h /nm, za sustave starene 24 h i 48 h.

Iz tablice 10 je očito da se promjenama koncentracija komponenata smjese DACl i NaDBS odvijaju različiti procesi, koji rezultiraju mono- ili polidisperznim vezikulama. Činjenica je da veličina vezikula starenjem termostatiranih sustava raste, relativno neznatno u sustavu s

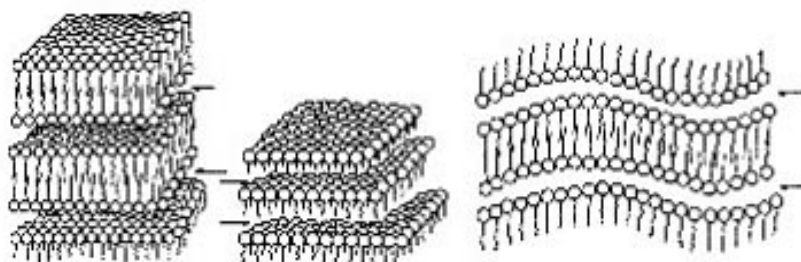
koncentracijom $\text{NaDBS} > \text{cmc}_{\text{NaDBS}}$ (točka E), dok u koncentracijskim područjima oko $\text{cmc}_{\text{NaDBS}}$ (točka F) ili onima oko cmc_{DACl} (točka G) dolazi do bimodalne raspodjele veličine vezikula, čije veličine frakcije rastu starenjem sustava. Manje vezikule spontano formirane u sustavima s viškom NaDBS imaju slabiju tendenciju rasta od onih većih (F). Naprotiv, u sustavima pripremljenima u suvišku DACl (G), manje vezikule porastu 10, a veće 20 puta starenjem sustava. Usporedbe radi, mikrofotografije sustava (slika 69) potvrđuju istu pojavu: postojanje malih sferičnih, te velikih i manje stabilnih vezikula. Spontano formirane vezikule nekih katanionskih smjesa mogu biti stabilne i do 500 dana (Almgren i Rangelov, 2004). Rast vezikula objašnjava se procesima njihove spontane (Almgren i Rangelov, 2004) agregacije (u sporom relaksacijskom procesu tijekom kojeg male metastabilne vezikule snižavaju svoju visoku energiju savijanja transformacijom u velike s nižom energijom savijanja), fuzije (koja uključuje preklapanje dvoslojeva dviju vezikula u jedan, uz spajanje njihovog unutarnjeg sadržaja), odn. polimerizacijom ili zrenjem vezikularnih disperzija (Madani i Kaler, 1990; Zhu i sur., 2006; Olsson i Wennerstrom, 2002).



Slika 65. Grafički prikaz starenja populacija vezikula sustava NaDBS i DACl, za ispitivane koncentracije E–G, te vremena starenja 24 h (○) i 48 h (●). Sustavi E i F pripremljeni su u suvišku NaDBS, a G u suvišku DACl.

Na temelju slike 65 ponovo je potvrđena važnost ne samo činjenice kako je sustav pripremljen u suvišku jedne od komponenata, nego i kako je važan odnos njihovih koncentracija i njihova ukupna koncentracija u odnosu na cmc . Svojstva sustava u koncentracijskoj točki E određuje 10-erostruko viša, svojstva točke F šesterostruko viša koncentracija NaDBS, a točke G šesterostruko viša koncentracija DACl. Njihova totalna

koncentracija iznosi $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (E), $7,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (F), odn. $7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (G); dok svojstva koncentracijske točke E određuje 10-erostruki, točke F šesterostruki suvišak NaDBS, a točke G šesterostruki suvišak DACl. Sve koncentracijske točke pripremljene su pri koncentracijama iznad *cmc* odgovarajućih PAT.

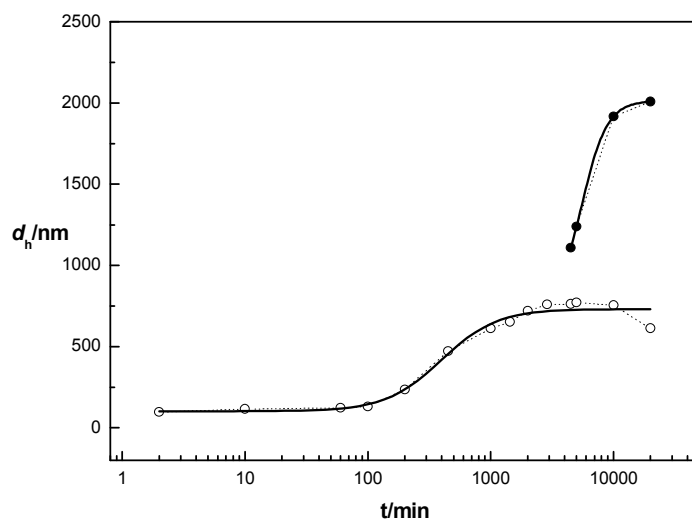


A

B

C

Slika 66. Razne vrste lamelnih struktura: A – dvosloj, B – monosloj, C – namreškani, djelomično zaokruženi dvosloj. Strelice pokazuju lokaciju vodenog sloja.



Slika 67. Zavisnost prosječne veličine vezikula, d_h /nm, u ekvivalentnoj otopini NaDBS i DACl, odgovara točki H u precipitacijskom dijagramu (slika 48), pri koncentraciji od $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ svake od komponenata. Prva populacija manjih (○) i druga populacija većih (●) vezikula.

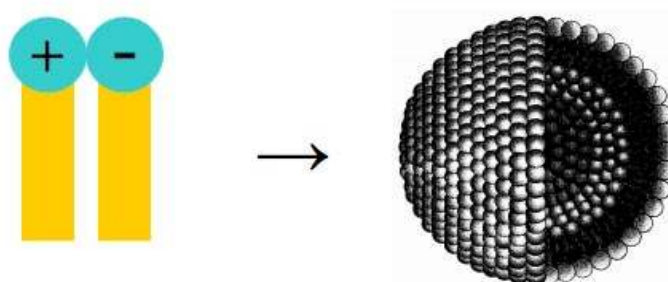
Veličina vezikula pripremljenih u ekvivalentnom području pri koncentraciji od $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ svake od komponenata, a ispod njihovih *cmc*, praćena je tijekom 2 tjedna. Pri kraćim

vremenima starenja sustava detektirana je samo jedna populacija vezikula, koja svoju veličinu bitno ne mijenja od druge do stote minute nakon priprave. Nakon starenja od 200 minuta počinje rast vezikula i nastavlja se tijekom dva dana (2880 min). Trećeg dana (4500 min) se pojavljuje i druga frakcija većeg hidrodinamičkog promjera vezikula, raspodjela postaje bimodalna. Druga frakcija većih vezikula slijedi svoj individualan rast. Sustav pokazuje prve znakove blagog taloženja nakon mjesec dana, ali više nije praćen DLS metodom, djelomično i zbog potencijalne kontaminacije uzorka. Populacija čestica odgovara po veličini malim, srednjim i gigantskim vezikulama, sustavi su bitno dulje stabilni od onih pripremljenih u suvišku jedne od PAT. Za populacije vezikula eksperimentalno vrijedi nelinearni sigmoidalni ili logistički rast u izvjesnom vremenskom intervalu. Takav rast je karakterističan za mnoge kompleksne prirodne kemijske i biološke, ali i društvene procese (sociologija, psihologija, ekonomija, politika). Populaciju manjih vezikula u ekvivalentnoj otopini NaDBS i DACl karakterizira rast s blagim početkom i maksimumom nakon nekog vremena (slika 67). Za prvu (1) i drugu (2) populaciju vezikula eksperimentalno su mjerene (slika 67) i fitanjem krivulja (program Origin.Pro7.0) utvrđene zavisnosti veličine vezikula, d_{h1}/nm i d_{h2}/nm , o vremenu starenja sustava, t ; uz korelacijske faktore $R_1^2 = R_2^2 = 1$; kako slijedi prema jednadžbama 33 i 34:

$$d_{h1}/nm = 731,2 - 629,6/(1 + t/396,0)^{1,9} \quad (33),$$

$$d_{h2}/nm = 2013,8 + 1305,7/(1 + t/5478,0)^{4,2} \quad (34).$$

Vezikule su lamelne strukture i ubrajaju se u liotropne mezofazne strukture, u kojima molekule PAT poprimaju specifičnu i ponovljivu uređenost, uslijed djelovanja slabijih disperznih i elektrostatskih sila, pri određenoj temperaturi i koncentraciji PAT. Uređenost je dvodimenzionalna, ionske glave su izložene vodenom mediju, a ugljikovodični lanci su zapakirani tako da izbjegnu kontakt s vodom. Zahvaljujući optičkoj anizotropiji, takve strukture su vidljive pod mikroskopom (slike 45 a–f i 49 a–f).



Slika 68. Prikaz katanionske PAT i formiranje katanionske vezikule.

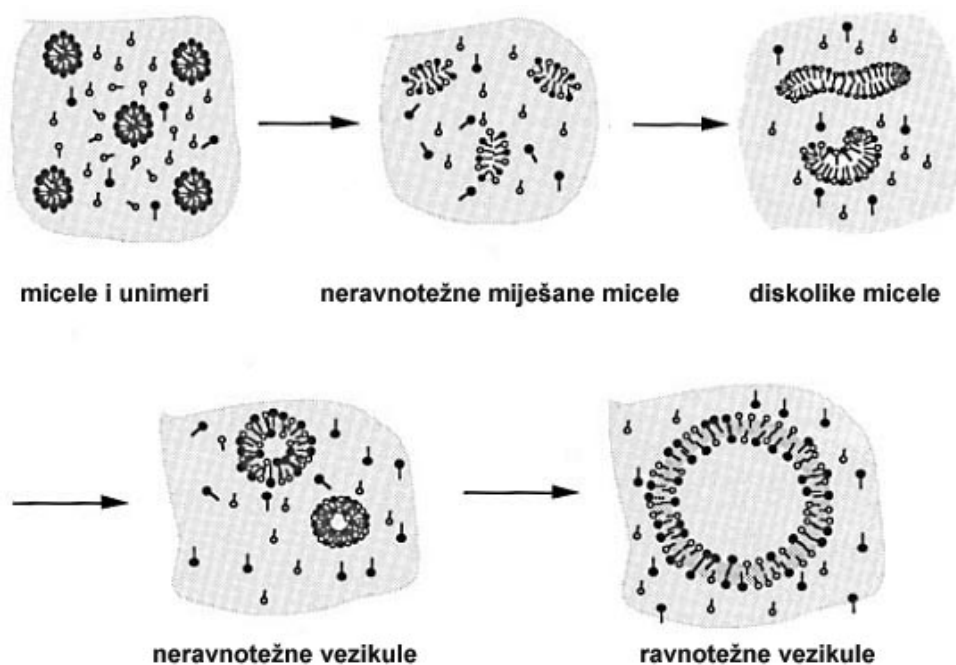
Općenito, mali suvišak jedne od suprotno nabijenih PAT, pri niskim totalnim koncentracijama, dovodi do stvaranja precipitata u ravnoteži s vezikulama, dok su pri višim totalnim koncentracijama u ravnoteži precipitat i razrijeđena lamelna faza, iako postoje i područja egzistencije samih vezikula, uglavnom visokog stupnja polidisperzije, od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara. Smjese anionskih i kationskih PAT pokazuju jedinstvena fizikalno-kemijska svojstva koja potječu od snažnih elektrostatskih interakcija između suprotno nabijenih ionskih grupa, a koja - između ostalog - uzrokuju manje pozitivnu zakrivljenost slojeva i favoriziraju stvaranje vrlo stabilnih vezikula. Na molekulskoj razini, bliskiji kontakt polarnih grupa izaziva rearanžiranje monomera i micela u lamele, dok na razini agregata interakcija fleksibilnih lamelnih slojeva i agregata dovodi do formiranja velikih unilamelnih vezikula, u slučaju da su odbojne sile jače od privlačnih; ili do multilamelnih vezikula, u slučaju prevladavajući privlačnih sila kratkog dometa (Sein i Engberts, 1995). Intenzivna interakcija kationske i anionske PAT pri višim koncentracijama izaziva stvaranje neionskog i relativno hidrofobnog, teško topljivog katanionskog kompleksa, odn. soli, što dovodi do separacije faza, taloženja odn. precipitacije. U interakciji kationske i anionske PAT, pri konstantnoj temperaturi, sudjeluju različite sile (Londonove sile, van der Waals privlačne sile, odbojne sile električnog dvosloja, hidratacija i termički inducirane steričke odbojne sile), a njihovu konačnu intra- i interagregatnu ravnotežu diktira dodatno utjecaj elektrolita, te kritični parametri pakiranja pojedinih komponenti i rezultatne organske katanionske soli.

Pojam stabilnosti vezikula je relativan, smatra se da su vezikule nastale u vrlo razrijeđenim otopinama suprotno nabijenih PAT termodinamički stabilne, dok je za stvaranje vezikula u koncentriranim otopinama potreban vanjski unos energije (Hao i sur., 2004).

Interesantno je da u ispitivanom sustavu do stvaranja vezikula dolazi i ispod *cmc* pojedinih PAT, dok su literaturno opisane uglavnom tranzicije micela u uni- ili oligolamelne vezikule, često u prisutnosti koegzistirajućih katanionskih kristalita, slijedeći pri tome kinetiku transformacije prvog reda (Bergerström i Pederson, 1999; O'Connor i sur., 1997). Objašnjenje tog fenomena moglo bi se naći u činjenici da u vodenim otopinama PAT agregiranje pojedine PAT započinje puno prije odgovarajućih *cmc* vrijednosti individualnih komponenti, a u smjesama PAT puno prije kritične agregacijske koncentracije; te u činjenici da se morfologija miješanih agregata bitno razlikuje od agregata koje formiraju individualne komponente.

Kompleksna i spontana priroda formiranja vezikula, tranzicije micela u vezikule, daljnje promjene oblika i veličine vezikula, kao i njihova daljnja transformacija u talog, upućuju na

zaključak da vezikule ne predstavljaju termodinamički stabilne faze. Iako je stvaranje vezikula vrlo kompleksno, može se modelirati nizom posljedičnih procesa stvaranja miješanih micela, njihovog rearanžiranja u rahle dvoslojne strukture, savijanja dvoslojeva u prekursore vezikula, do konačnog oblika vezikula (Soederman i sur., 1997; O'Connor i sur., 1997), kako je prikazano na slici 69. I dok prvi proces traje oko 4 ms, preostali mogu trajati između 10 s i 2000 s (O'Connor i sur., 1997). S druge strane, raspad vezikula je relativno brz proces (O'Connor i sur., 1997). Podaci ranije ispitivanih sustava nastalih interakcijom NaDBS i elektrolita (Li^+ , K^+ , Na^+ , Cs^+ , Ca^{2+} soli) u razrijeđenim otopinama, potvrđuju također nastajanje lamelnih faza u zavisnosti o vrsti kationa i relativnom udjelu vode, tako da je 2 do 6 molekula vode po molekuli NaDBS potrebno za rearanžiranje molekula PAT u lamele (Sein i sur., 1996). Tranzicija micela u vezikule favorizirana je razrijeđenjem micelarnih otopina vodom (Kamenka i sur., 1991; Yacilla i sur., 1996), promjenom udjela kationske i anionske komponente (Soederman i sur., 1997; O'Connor i sur., 1997), porastom temperature (Yin i sur., 2003; Yin i sur., 2007) i dodatkom elektrolita (Zhai i sur., 2005). Naime, prisutnost elektrolita smanjuje elektrostatsku ulogu i modificira veličinu ionske grupe, čime promjene kritičnog parametra pakiranja postaju dominantnije.



Slika 69. Moguća i pretpostavljena prijelazna stanja tijekom tranzicije micela kationske (●-) i anionske (○-) PAT u vezikule: kationske micelle i anionski unimeri, neravnotežne miješane micelle, diskolike micelle nepravilnog oblika, neravnotežne vezikule i ravnotežne vezikule.

4.2.2.4. Termodinamički parametri adsorpcije i micelizacije smjesa dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata

Na procese adsorpcije na međupovršinu otopina-zrak i procese asocijacije molekula PAT u volumenu otopine najznačajnije utječu geometrija i veličina molekule PAT, molekulska međudjelovanja i opće stanje u otopini (koncentracija PAT, koncentracija elektrolita, temperatura, pH isl.).

Sustav	$T/K = 303$	
DACl + NaDBS	$\Delta G_{\text{ads}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{mic}}/\text{kJ mol}^{-1}$
/mol dm ⁻³		
DACl = $2,5 \cdot 10^{-7}$	-29,55	-15,34
DACl = $2,0 \cdot 10^{-6}$	-33,93	-22,50
NaDBS = $2,5 \cdot 10^{-7}$	-39,48	-33,45
NaDBS = $2,0 \cdot 10^{-6}$	-39,52	-34,47
DACl = NaDBS	-60,43	-52,21

Tablica 11. Izračunate promjene slobodne Gibbsove energije micelizacije, ΔG_{mic} , i promjene slobodne Gibbsove energije adsorpcije, ΔG_{ads} , u smjesama vodenih otopina DACl i NaDBS, pripremljenima uz konstantne koncentracije PAT suprotnog ionskog naboja i kod ekvimolnih smjesa.

Iz podataka prikazanih u tablici 11, tj. iz izračunatih promjena slobodne Gibbsove energije micelizacije, ΔG_{mic} , i promjena slobodne Gibbsove energije adsorpcije, ΔG_{ads} , u smjesama vodenih otopina DACl i NaDBS, u usporedbi s istim parametrima čistih otopina NaDBS i DACl (tablica 3) može se zaključiti kako u smjesama vodenih otopina PAT suprotnih ionskih naboja, povišenje koncentracije jedne od komponenata uz konstantnu koncentraciju druge komponente favorizira i adsorpciju PAT na međupovršini otopina-zrak i micelizaciju. Efekt je kvantitativno najizraženiji u ekvimolnim smjesama, tj. pri jednakoj zastupljenosti komponenata, kada su i adsorpcija i micelizacija najfavoriziranije. Pogreške izračunatih vrijednosti ΔG_{mic} i ΔG_{ads} uglavnom proizlaze iz točnosti i pogrešaka određivanja pripadajućih *cmc* vrijednosti. Svi apsolutni iznosi vrijednosti promjene ΔG_{mic} niži su u odnosu na vrijednosti promjene ΔG_{ads} što ukazuje na proces adsorpcije kao jače preferiran od procesa micelizacije.

4.2.3. Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina katanionskih smjesa dodeciltrimetilamonijevog bromida i natrijevog dodecilsulfata

Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina katanionskih smjesa dodeciltrimetilamonijevog bromida i natrijevog dodecilsulfata ispitivana su samo okvirno - s posebnim naglaskom na utjecaj temperature i morfološke karakteristike produkata - obzirom na varirani molni udjel komponenata, te uspoređivana s literaturnim podacima.

Studije miješanih micelarnih vodenih otopina katanionskih smjesa dodeciltrimetilamonijevog bromida i natrijevog dodecilsulfata (Kamenka i sur., 1992) su pokazale da su pri visokoj koncentraciji NaDS svi Br^- slobodni, a porastom koncentracije DTAB slobodni su svi Na^+ ioni. U definiranim koncentracijskim područjima opaženo je postojanje izotropne otopine, precipitata, velikih vezikula, a nitaste i globularne miclele smatraju se prijelaznom međufazom prije stvaranja lamelnih struktura. Povišenje temperature, promjena molnih udjela komponenata i promjene totalne koncentracije PAT izazivaju drastične promjene faznih svojstava (Herrington i sur., 1993; Yin i sur., 2002; Stenstam i sur., 2004). Isto tako, dodatak elektrolita promovira stvaranje štapićastih, izduženih micela i lamelnih LC faza, te izaziva separaciju faza (Yin i sur., 2002; Prévost i Gradzielski, 2009). Agregacijska svojstva sustava NaDS i DTAB vrlo su slična onima kad je umjesto bromida upotrebljen klorid, dakle sustavima NaDS i DTAC, iako je utjecaj NaCl na NaDS bitno drugačiji od utjecaja NaBr (Prévost i Gradzielski, 2009).

Općenito, za vodene otopine natrijevog dodecilsulfata, NaDS (Sihrahi i sur., 2008; Tamoto i sur., 2005), dodeciltrimetilamonijevog bromida, DTAB (Tamoto i sur., 2005; Jurašin i sur., 2010) te sustava DTAB-NaDS (Rosen, 2004) poznate su vrijednosti pripadnih cmc , maksimalne površinske koncentracije, $\Gamma_{\max}$; minimalne površine koju zauzima molekula PAT na međupovršini otopina-zrak, $a_{\min}$; agregacijski broj, N_{ag} ; površina miclele, a_m ; i površina polarne ionske glave, a_g . Za smjese vodenih otopina NaDS i DTAB poznato je da su izrazito sinergističkih svojstava, a istraživana je i kinetika formiranja i raspada vezikula (Zhou i sur., 2007). Monodisperzija i polidisperzija vezikula objašnjava se njihovom periodičkom promjenom (Zhou i sur., 2007). Općenito, sustavi katanionskih PAT s nižim Krafftovim točkama lakše formiraju vezikule, a one ostaju stabilne u širim temperaturnim intervalima.

PAT	<i>cmc</i>/ mmol dm⁻³	<i>Γ</i>_{max}/ μmol m⁻²	<i>a</i>_{min}/ nm²	N_{ag}	<i>a</i>_m·10⁵/ nm²	<i>a</i>_g·10³/ nm²
NaDS	8,1	2,61	0,636	64	3,63	5,67
DTAB	15	3,60	0,460	55	3,30	6,00
DTAB-NaDS	0,046	2,74	0,61	–	–	–

Tablica 12. Sumarni rezultati literaturnih vrijednosti pripadnih *cmc*, maksimalne površinske koncentracije, *Γ*_{max}; minimalne površine koju zauzima molekula PAT na međupovršini otopina-zrak, *a*_{min}; agregacijski broj, N_{ag}; površina micele, *a*_m; i površina ionske grupe, *a*_g.

Na primjeru vodenih otopina katanionske smjese DTAB-NaDS pokazano je kako je formiranje vezikula favorizirano promjenom kationsko-anionskog molnog udjela (time i strukturnih promjena, u smislu faktora pakiranja i favoriziranja određene rezultatne morfologije katanionskih smjesa) i temperature. Totalna koncentracija PAT iznosi $c = 0,035 \text{ mol dm}^{-3}$, a molni odnosi DTAB i NaDS u uzorcima iznose: 10/90 (epruveta 1), 20/80 (2), 30/70 (3), 40/60 (4), ekvivalentno 50/50 (5), 60/40 (6), 70/30 (7), te 80/20 (8). U tablici 13 prikazane su eksperimentalne koncentracije DTAB i NaDS u smjesi vodenih otopina uzoraka 1–8.

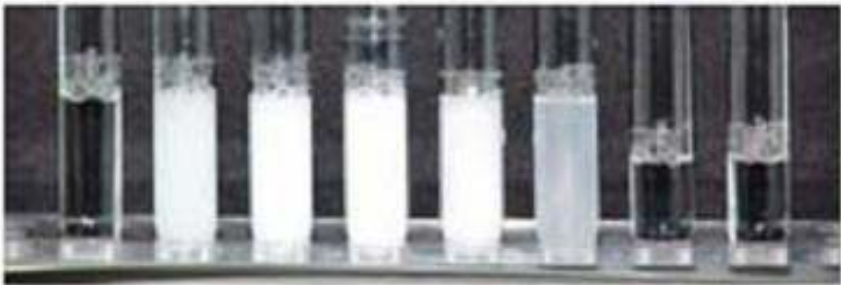
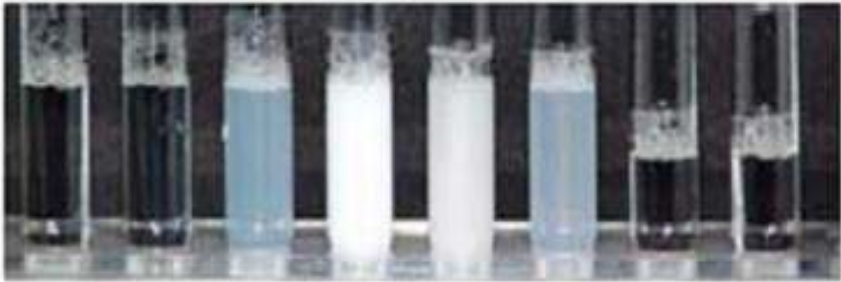
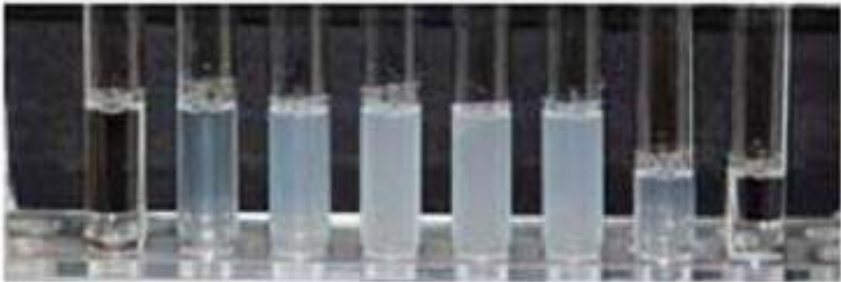
Uzorak br.	1	2	3	4	5	6	7	8
c/ DTAB	0,0035	0,007	0,0105	0,014	0,0175	0,021	0,0245	0,028
mol dm⁻³ NaDS	0,0315	0,028	0,0245	0,021	0,0175	0,014	0,0105	0,007

Tablica 13. Koncentracije DTAB i NaDS upotrebljene za pripravu smjesa vodenih otopina variranog molnog odnosa kationske i anionske PAT, uzoraka 1–8. Ukupna koncentracija komponenta iznosi $c = 0,035 \text{ mol dm}^{-3}$.

Iz prikaza na slici 70 vidljivo je da pri nižim temperaturama ovog pojednostavljenog precipitacijskog dijagrama sustava DTAB i NaDS pripremljenog tj. pri koncentracijama iznad odgovarajućih *cmc* komponenata, taloženje (intenzivno bijeli sadržaj epruveta) nastupa oko molnog odnosa kationske i anionske komponente 50/50 (epruveta br. 5) u širim koncentracijskim područjima. Pri najvišoj temperaturi od 55 °C otapa se i sam talog katanionske soli što je ujedno i Krafftova temperatura katanionika TAB-DS. Za razliku od taloga, područje pojave vezikula se proširuje povišenjem temperature (opalescentne otopine).

Epruvete s bezbojnim sadržajem predstavljaju izotropne micelarne otopine (krajnje lijevo i krajnje desno epruvete).

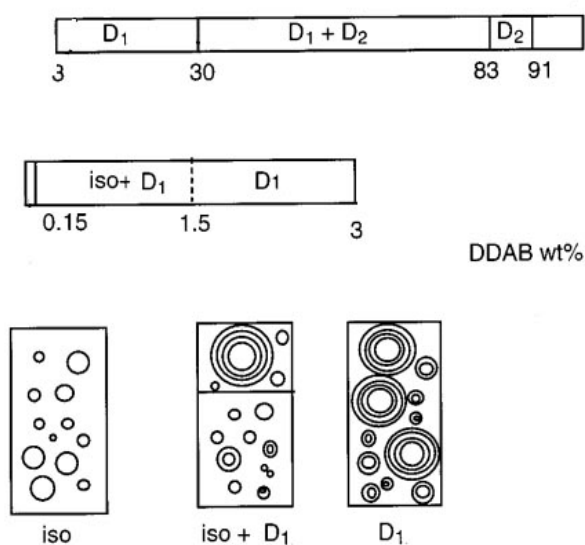
Za sustav vodenih otopina DTAB i NaDS poznat je molni interakcijski parametar miješanih micela, $\beta^m = -25,5$ (Khan i Marques, 1997), te interakcijski parametar u miješanom monosloju, $\beta^p = -27,8$ utvrđeni na 25 °C. Promjena bromidnog iona u DTAB kloridnim ionima izaziva neznatne promjene interakcijskog parametra $\beta^m = -25,0$ (Scheuing i Weers, 1990). Usporedba vrijednosti β^p i β^m s istima eksperimentalno utvrđenima za sustav DACl i NaDBS (tablice 6 i 7) potvrđuje izrazito sinergističko djelovanje kationske i anionske PAT u oba sustava, nešto intenzivnije za DACl i NaDBS.

$t/^{\circ}\text{C}$	DTAB i NaDS							
25								
35								
45								
55								
	1	2	3	4	5	6	7	8

Slika 70. Vizualna opservacija sustava DTAB i NaDS, pri temperaturama $t/^{\circ}\text{C}$ od 25 do 55, nakon starenja sustava od 24 h. Totalna koncentracija PAT iznosi $c = 0,035 \text{ mol dm}^{-3}$, a molni odnosi DTAB i NaDS u uzorcima iznose: 10/90 (epruveta 1), 20/80, 30/70, 40/60, ekvivalentno 50/50 (epruveta 5), 60/40, 70/30 i 80/20 (epruveta 8).

4.2.4. Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina katanionskih smjesa didodecildimetilamonijevog bromida i natrijevog dodecilsulfata

DDAB jest interesantna dvolančana PAT, tj. ista ionska grupa nosi dva dodecilna lanca, a takve PAT imaju izrazitu tendenciju stvaranja vezikula i lamelnih faza (Ono i sur., 2005). Radi niza specifičnih svojstava i u razrijeđenom i koncentriranom području DDAB se smatra tipičnom "nabubrenom" PAT. Naime, ta PAT stvara dvije različite vrste lamelnih faza: u vrlo razrijeđenim otopinama tzv. nabubrenu (D_1 na slici 71), a u koncentriranim tzv. „urušenu“ lamelnu fazu (D_2 na slici 71) s međuplošnim razmakom $d/nm = 3,2$ (Marques i sur., 1999). Na slici 71 prikazana su karakteristična koncentracijska područja izražena u tež. % i pripadajuće morfologije vezikula (donji red). Gornji red odnosi se na koncentrirane vodene otopine DDAB, $c > 3$ tež. %, a srednji red predstavlja razrijeđene vodene otopine DDAB, $0 < c < 3$ tež. %.



Slika 71. Fazna svojstva DDAB-voda sustava na 25 °C, (konstruirano prema ref. Marques i sur., 1999).

Odgovarajuće vrijednosti tzv. kritičnih koncentracija vodenih otopina DDAB izražene u tež. % i prikazane na slici 71 odnose se na pripadne koncentracije DDAB izražene u mol dm^{-3} , kako je prikazano u tablici 14.

tež. % DDAB	0,15	1,5	3	30	83	91
$c_{DDAB}/$ mol dm^{-3}	$3,24 \cdot 10^{-3}$	$3,24 \cdot 10^{-2}$	$6,49 \cdot 10^{-2}$	0,649	1,794	1,967

Tablica 14. Prikaz odnosa koncentracija DDAB izraženih u tež. % i molovima.

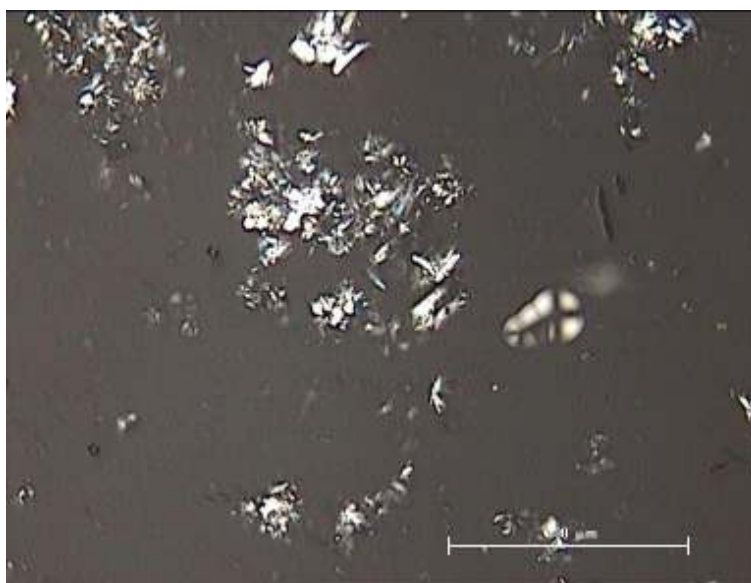
Pri $c_{DDAB} < 3,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ DDAB jest plavkasa izotropna otopina (u izotropnoj otopini prisutna je LC lamelna faza D_1 , vezikule su unilamelne, $P \approx 1$); područje $3,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} < c_{DDAB} < 3,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ jest dvofazno (s bi- i multilamelnim vezikulama); dvofazno je i koncentracijsko područje $3,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} < c_{DDAB} < 6,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, karakterizirano kao "lamelna disperzija" s polidisperznim multilamelnim vezikulama, kako je prikazano na slici 71; pri koncentracijama $6,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} < c_{DDAB} < 0,649 \text{ mol dm}^{-3}$ detektiraju se multilamelne vezikule mikronskih veličina, vidljivo na slici 71.

Fazna svojstva katanionskih smjesa didodecildimetilamonijevog bromida, DDAB, i natrijevog dodecilsulfata, NaDS, ispitivana su na 25°C u razrijeđenom području, pri ukupnoj koncentraciji PAT ispod 3 % (Marques i sur., 1999a; Marques i sur., 1999b) te na 40°C (Marques i sur., 1993). Kritična vezikularna koncentracija čiste vodene otopine DDAB iznosi $c_{VCDDAB} = 0,014 \text{ mmol dm}^{-3}$ (Matsumoto i sur., 1989), a $cm_{CDDAB} = 0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$ (Marques i sur., 1999a; Ono i sur., 2005). Vezikule nastale u suvišku DDAB su unilamelne, izrazito polidisperzne i velike (0,1 do $5\mu\text{m}$), za razliku od vezikula formiranih u suvišku NaDS (Marques i sur., 1999a), što je direktna posljedica razlika u pakiranju agregata, koji onda rezultiraju različitim kritičnim parametrima pakiranja. Fazna separacija nastupa u ekvimolnom području formiranjem katanionske krutine DDA^+DS^- (Marques i sur., 1999a). Iz literature su poznate entalpije formiranja vezikula DDAB-NaDS sustava u iznosu od $41,23 \text{ kJ mol}^{-1}$, kao i entalpija stvaranja kristala DDA^+DS^- u iznosu od $-125,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Bai i sur., 2001), iz čega je očito da je stvaranje vezikula energetski favorizirano. Ali, vezikule kao metastabilne strukture tijekom duljeg ili kraćeg vremena svoje stabilnosti evoluiraju u svoje ravnotežno agregacijsko stanje niže slobodne energije, tj. u lamelnu disperziju plosnatih dvoslojeva, do konačnog precipitata. Za molekulu DDA^+DS^- nađena je vrijednost površine od $0,65 \text{ nm}^2$, od čega na površinu lanca otpada $0,22 \text{ nm}^2$ pri 20°C (Wang i sur., 2006).

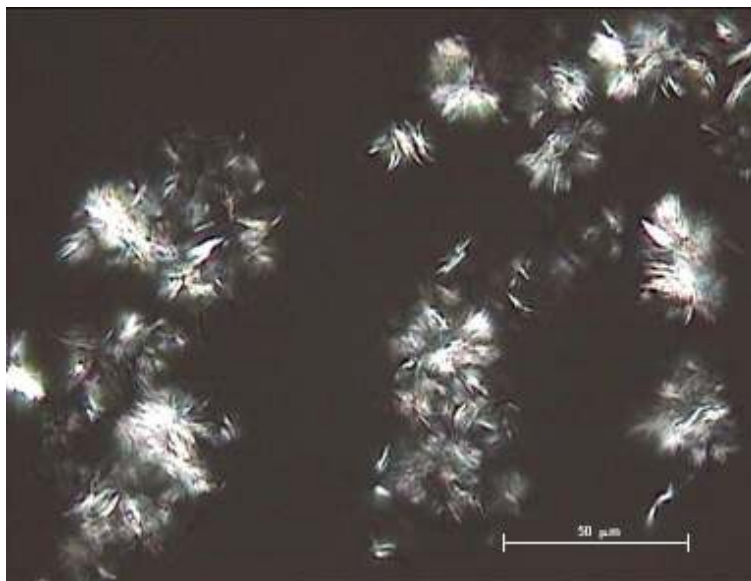
Upravo radi specifičnih vezikularnih svojstava kationske PAT DDAB, pojava vezikula i razvoj precipitata praćeni su tijekom duljeg vremena, kako je prikazano na slici 72.



a



b



c



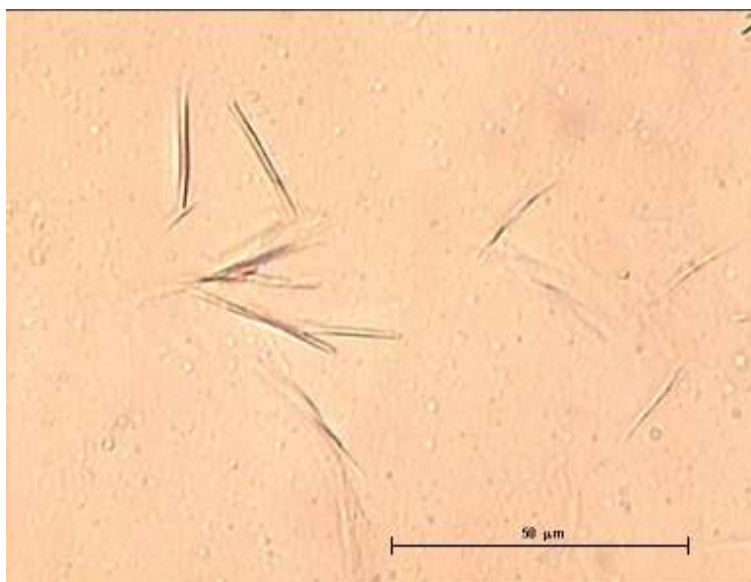
d

Slika 72. Mikrofotografije sustava vodenih otopina DDAB i NaDS pripremljenih pri ekvivalentnim koncentracijama od $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, pri 30°C . Na svakoj fotografiji označena je realna veličina objekta shodno povećanju na mikroskopskom objektivu. Slika **a** snimljena je pod faznim kontrastom, a slike **b–d** snimljene su pod polariziranim svjetlom. Vrijeme starenja sustava iznosi 1 sat (**a**), 24 sata (**b**), 1 tjedan (**c**), te 3 tjedna (**d**).

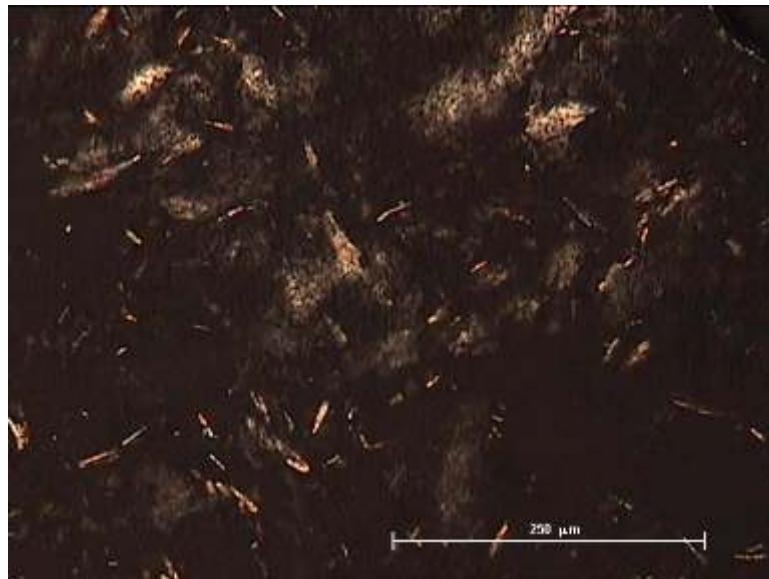
U skladu sa slikom 72 vidljivo je da pri kraćim vremenima starenja sustava ekvivalentnih vodenih otopina DDAB i NaDS dominira prisutnost vezikula (slika 72 a i b, u neznatnoj

mjeri 72 c). Iako je za očekivati da će katanionske vezikule upravo radi neutralizacije naboja, vremenom transformirati do kristalnog precipitata, taj se proces odvija vrlo sporo. Prve naznake pojave taloga vide se i u najkraćim promatranim vremenima starenja sustava (slika 72 a, sustav staren 1 sat), a količina taloga raste tijekom vremena, očito na uštrb populacije vezikula, koja se proporcionalno smanjuje. Nakon 3 tjedna praćenja sustava, pažljivim promatranjem još je moguće detektirati pojedinu vezikulu.

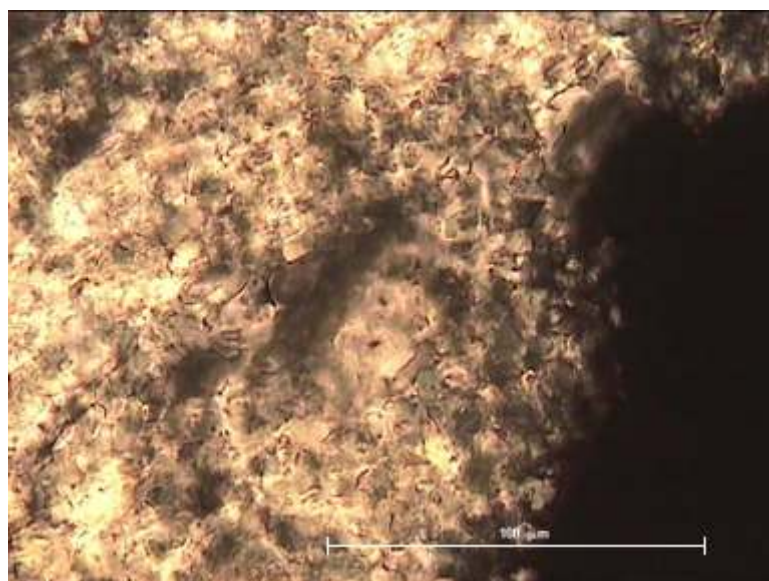
Paralelno je provedeno ispitivanje vodenih otopina DDAB i NaDS dodatkom anorganske soli, NaCl, kako bi se imitirali uvjeti u prirodi. Pojam saliniteta podrazumijeva koncentraciju raznih soli u prirodnim vodama, od NaCl, do Mg i Ca sulfonata i bikarbonata. U svježoj vodi ukupna koncentracija soli iznosi $< 0,05 \%$, u slankastima iznosi $0,05\text{--}3 \%$, u slanim vodama $3\text{--}5 \%$, a u slanicama $> 5 \%$. S ekološkog aspekta salinitet voda ima veliki značaj, od vrste biljnih i životinjskih organizama koji tu vodu nastanjuju, do pitanja upotrebe vode za piće, jer je uklanjanje soli iz vode relativno skup proces. S druge strane, pri proučavanju interakcije sustava vodenih otopina DDAB i NaDS, utjecaj elektrolita također je trebalo ispitati. Priređeni su sustavi DDAB i NaDS pri ekvivalentnim koncentracijama od $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, ali uz dodataka NaCl, $c_{\text{NaCl}} = 0,171 \text{ mol dm}^{-3}$ (1% otopina) i praćeni mikroskopski tijekom vremena, u usporedbi s uzorcima pripremljenima bez NaCl.



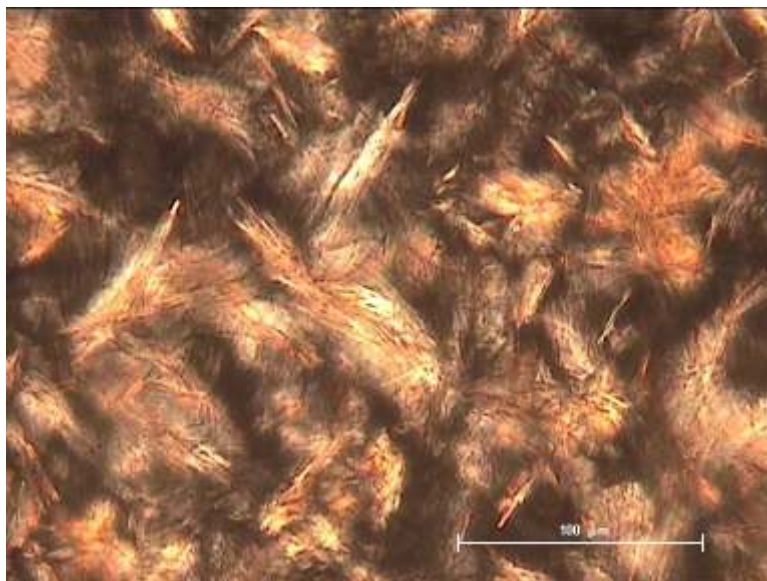
a



b



c

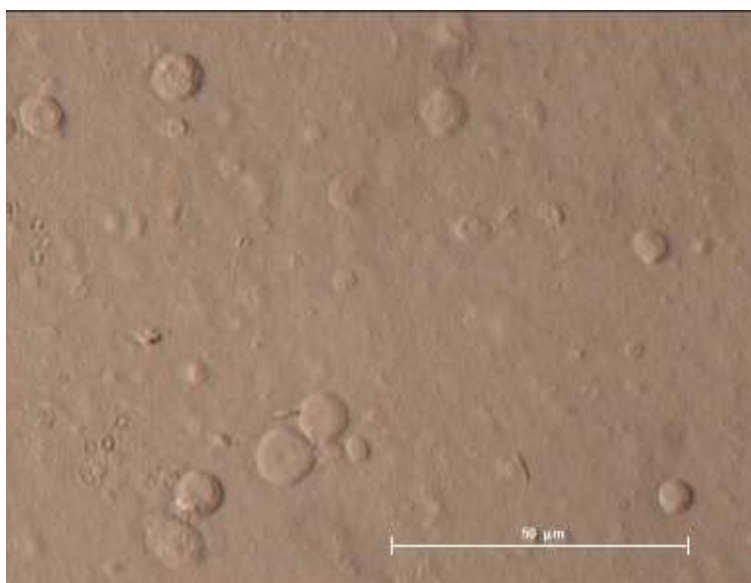


d

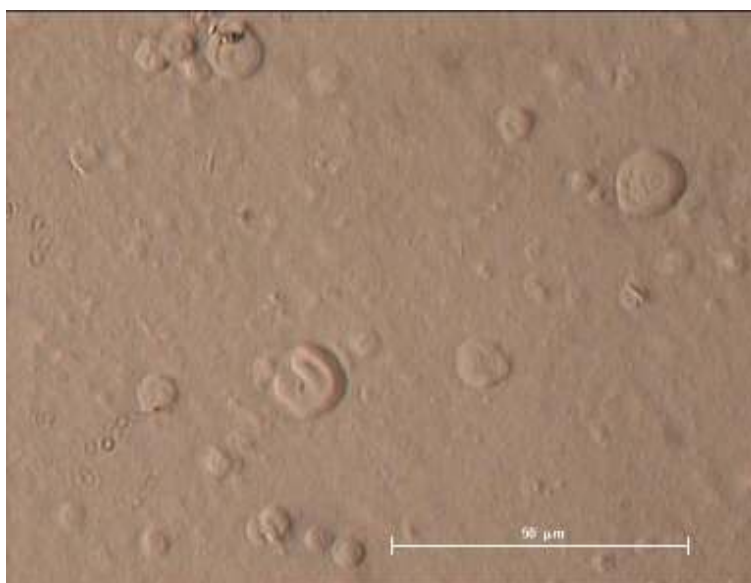
Slika 73. Mikrofotografije sustava vodenih otopina DDAB i NaDS pripremljenih pri ekvivalentnim koncentracijama od $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i uz dodatak 1 % NaCl, pri 30 °C. Na svakoj fotografiji označena je realna veličina objekta shodno povećanju na mikroskopskom objektivu. Slika **a** snimljena je pod faznim kontrastom, a slike **b–d** snimljene su pod polariziranim svjetlom. Vrijeme starenja sustava iznosi 1 sat (**a**), 1 dan (**b**), 3 dana (**c**), te 1 tjedan (**d**).

Usporedbom mikrofotografija sustava vodenih otopina DDAB i NaDS pripremljenih bez (slika 72) i sa elektrolitom (slika 73), može se uočiti kako je proces precipitacije katanionskih vezikula u prisustvu elektrolita znatno ubrzan, kompletna precipitacija je završena za tjedan dana, što predstavlja tri puta kraće vrijeme od onoga potrebnoga za precipitaciju bez anorganskog elektrolita. Pri tome ne treba zanemariti činjenicu da samom interakcijom komponenti nastaje NaBr u koncentraciji $c_{\text{NaBr}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, dakle bez dodatka NaCl (sustav prikazan na slici 72). Za sustav s dodanim NaCl (prikaz na slici 73), vrijedi da je koncentracija elektrolita $c_{\text{NaBr+NaCl}} = 0,271 \text{ mol dm}^{-3}$. Dakle, oko tri puta viša koncentracija anorganskog elektrolita, ubrzala je proces taloženja tri puta. Iako je to na temelju ovih kvalitativnih podataka nedostatno za zaključiti, proizlazi da bi odnos koncentracije elektrolita i vremena precipitacije DDA-DS mogao biti linearan.

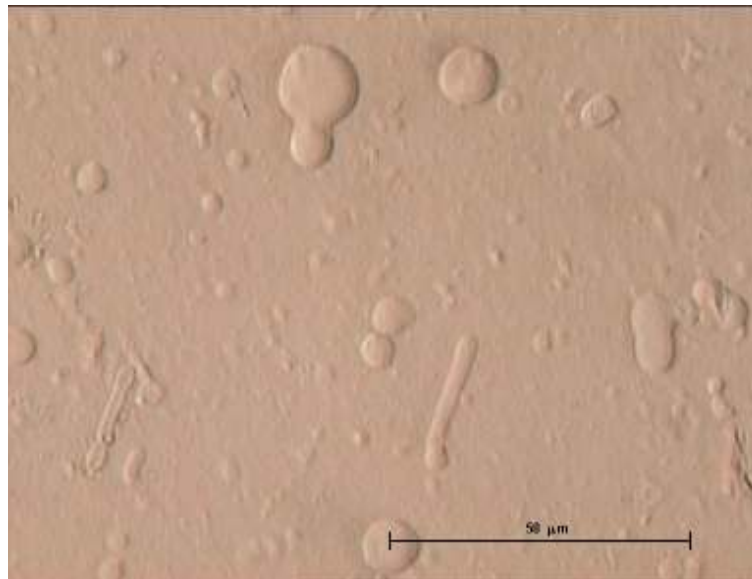
Da bi se ispitaio utjecaj elektrolita, proveden je još jedan kvalitativan mikroskopski pokus na sustavima vodenih otopina DDAB i NaDS pri ekvivalentnim koncentracijama od $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i uz dodatak varirajuće koncentracije NaCl, pri $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a sustav je promatran uvijek pri istom vremenu starenja od 3 sata. Rezultati su prikazani na slici 74, u usporedbi sa sustavom bez dodanog NaCl.



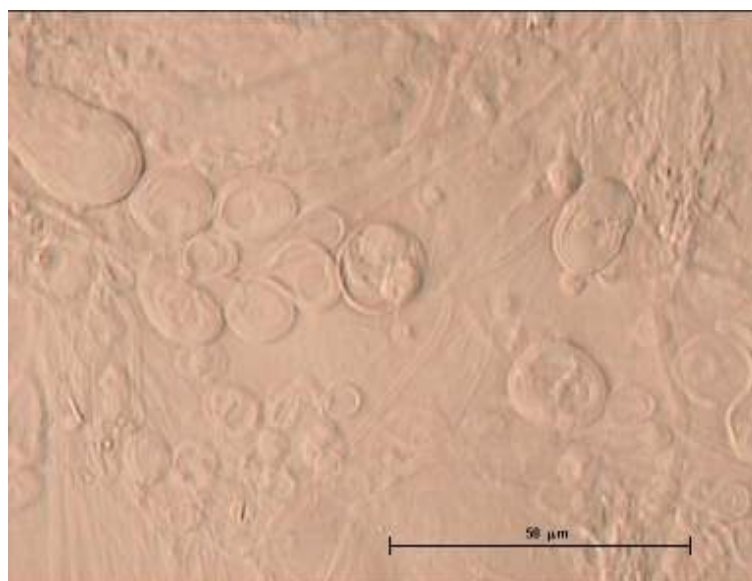
a



b



c



d

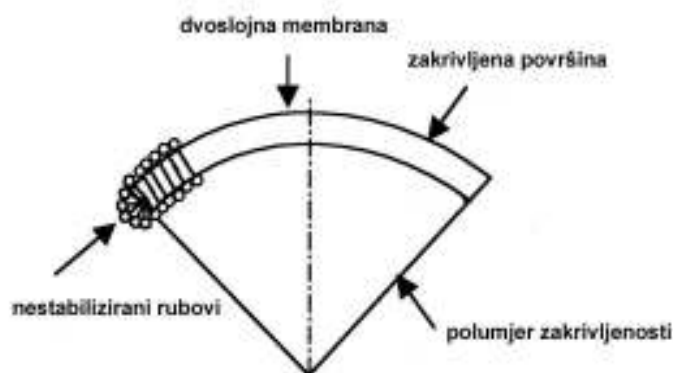


e

Slika 74. Mikrofotografije sustava vodenih otopina DDAB i NaDS pripremljenih pri ekvivalentnim koncentracijama od $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i uz dodatak varirajuće koncentracije NaCl, pri 30°C . Na svakoj fotografiji označena je realna veličina objekta shodno povećanju na mikroskopskom objektivu. Slika **a** predstavlja sustav bez dodanog NaCl, $c_{\text{NaCl}} = 0,171 \text{ mol dm}^{-3}$ tj. 1 % (**b**); 0,257 tj. 1,5 % (**c**); 0,342 tj. 2,0 % (**d**) i 0,428 tj. 2,5 % (**e**). Sve slike su snimljene pod faznim kontrastom.

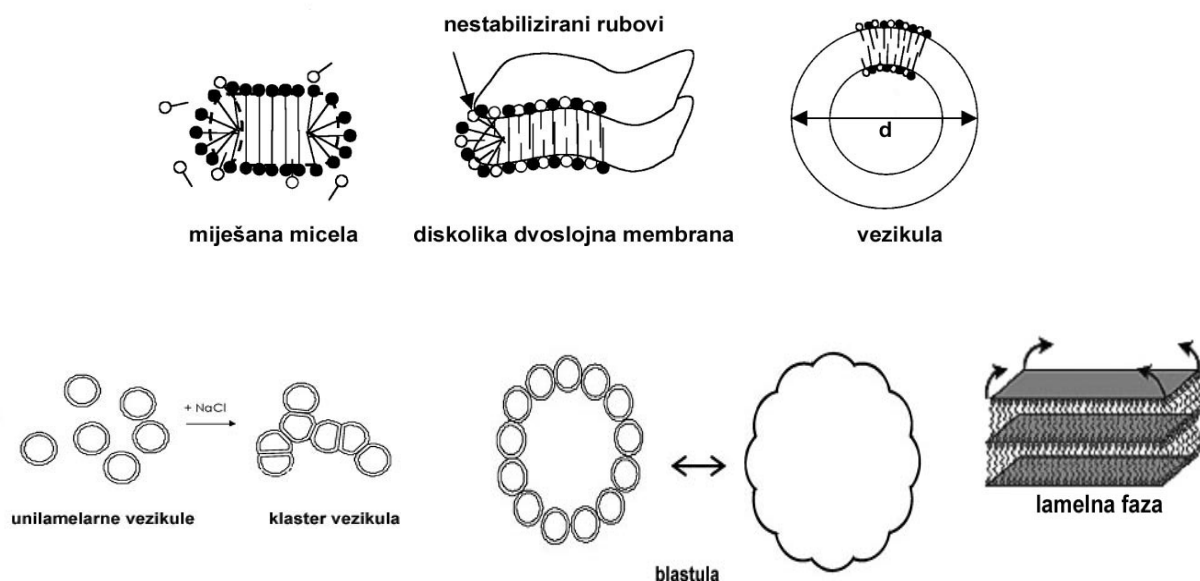
Pri kraćim vremenima starenja sustava vodenih otopina DDAB i NaDS, uz varirajuću koncentraciju dodanog anorganskog elektrolita (slika 74) može se zaključiti kako povišenje koncentracije NaCl izaziva niz efekata: polidisperzne sferične vezikule (slika 74 **a**) postepeno prelaze u crvolike lamelne strukture (slika 74 **b**), njihov udio se povećava (slika 74 **c**), da bi veličina sferičnih vezikula postepeno rasla, uz istovremeno poprimanje karaktera multivezikularnih i multilamelnih vezikula, uz znatnu količinu prisutne populacije planarnih lamelnih struktura nestabiliziranih rubova (slika 74 **d**), te konačno kod najviše koncentracije NaCl od 2,5 % opažene su gigantske sferične vezikule, tzv. blastule (Vlachy i sur., 2008), promjera oko $25 \mu\text{m}$ uz nestabilne planarne lamele. Do sličnih opažanja tranzicije katanionskih vezikula sustava vodenih otopina DDAB i NaDS došli su i neki drugi autori eksperimentalno ubrzavajući starenje sustava, potičući vezikularne sustave mehaničkom energijom: posmikom i ultrazvukom (Marques, 2000).

Porastom polumjera vezikula opada krivulja njihove zakrivljenosti, sve do planarne lamelne faze tzv. otvorene membrane, gdje je zakrivljenost jednaka nuli u slučajevima fleksibilnosti dvoslojeva (slika 75). Pri tome je energija dvosloja jednaka sumi energije elastične zakrivljenosti i energije nestabiliziranih rubova (Shioi i Hatton, 2002).



Slika 75. Prikaz odnosa zakrivljenosti i polumjera zakrivljenosti nestabiliziranih dvoslojnih membrana.

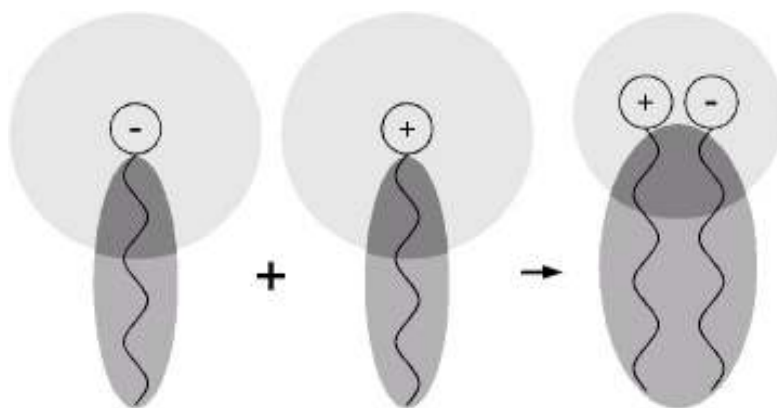
Iz navedenog je očito da povišenje koncentracije u sustav dodanog elektrolita izaziva tranziciju nestabiliziranih vezikula u lamelnu fazu. Pretpostavljeni mehanizam transformacije katanionskih miješanih micela, preko unilamelarnih vezikula u blastule i lamelnu fazu, dodatkom anorganskog elektrolita prikazan je na slici 76 (prema ref. Vlachy i sur., 2008; Shioi i Hatton, 2002).



Slika 76. Pretpostavljeni mehanizmi transformacije od miješane micela do lamelne faze, provocirani dodatkom anorganskog elektrolita: miješane micelle → dvoslojna membrana nestabiliziranih rubova → unilamelna vezikula → blastula → lamelna faza.

4.3. Svojstva krutih katanionskih PAT

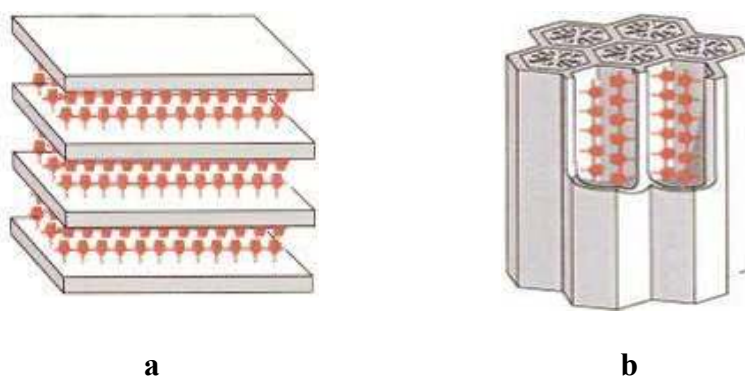
Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina katanionskih smjesa, tj. suprotno nabijenih PAT opširno su opisana u prethodnom poglavlju i naglašena je važnost i kompeticije elektrostatskih sila i hidrofbno-hidrofilnih ravnoteža, što rezultira formiranjem niza mikrostruktura (od miješanih micela, vezikula do precipitata), kako je i prikazano u precipitacijskim dijagramima. U višim koncentracijskim područjima i pri ekvivalentnom udjelu komponenata faznom separacijom nastaje katanionska kompleksna sol, najčešće koloidno dispergirana u otopini i praktički netopljiva u vodi. Tipična pseudo-neutralna katanionska PAT sastoji se od organskog kationa i aniona s potpuno uklonjenim anorganskim protuionima. U slučaju kada su obje ishodne PAT jednolančane, resultantna katanionska PAT je dvolančana molekula, kako je prikazano na slici 77.



Slika 77. Nastajanje katanionske PAT međudjelovanjem ekvimolnih udjela anionske i kationske PAT.

Postoje dvije vrste katanionskih sustava: a) tzv. "jednostavne smjese", u kojima u vodenim otopinama ionskih PAT egzistiraju sa svojim anorganskim protuionima, tj. potencijalno nastale katanionske soli postoje u mediju s elektrolitima, te b) tzv. "pravi katanionici" ili IPA. (Ion Pair Amphiphiles), koji se sastoje od PAT u kojima su originalni anorganski protuioni zamijenjeni H^+ i OH^- ionima, da se izbjegne utjecaj interakcijom nastalih soli (Hao i sur., 2003). Struktura krutih, kristalnih katanionskih PAT je najčešće lamelna, odn. smektička (Filipović-Vinceković i sur., 1997; Tomašić i sur., 1997; Tomašić i sur., 1999), ili rjeđe heksagonska stupčasta struktura (Ungar i sur., 2009). Oni pokazuju izrazita i karakteristična

termotropna svojstva, u strogoj zavisnosti o geometriji i arhitekturi ishodnih PAT, te kritičnim faktorima pakiranja rezultatne molekule: štapičaste molekule grade lamele, a plosnate diskolike stupčaste heksagonske strukture. Podvrgnute termičkim promjenama katanionske PAT mijenjaju svoja svojstva na karakteristične načine, tako da su pojedine grupe katanionskih PAT definirane i karakterizirane upravo termičkim transformacijama krute faze, vrstom faznih promjena (prijelaz iz jedne u drugu uređenu kristalnu ili LC ili izotropnu strukturu), brojem polimorfa (različite kristalne strukture iste molekule), temperaturama pojedinih faznih prijelaza, vrstom tekuće-kristalne faze (termotropne mezofaze), kinetikom hlađenja izotropnog uzorka (IL), te termodinamičkim parametrima cjelokupnog procesa (Filipović-Vinceković i sur., 1997; Tomašić i sur., 1997; Tomašić i sur., 1999; Ungar i sur., 2009).



Slika 78. Najčešće vrste struktura katanionskih PAT : a) lamelna, smektička struktura i b) heksagonska stupčasta struktura.

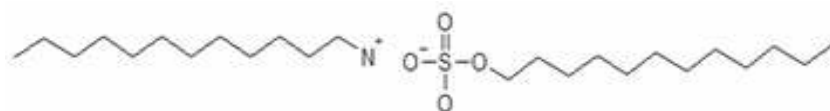
Za razliku od tipičnih organskih molekula, koje zagrijavanjem preko procesa taljenja prelaze u izotropnu tekućinu, PAT između kristalnog i izotropnog stanja pokazuju mezofazna, tj. tekuće-kristalna stanja. Dok 3D kristale karakterizira translacijsko i orijentacijsko uređenje; tekuće-kristalne LC faze PAT su 2D, posjeduju svojstva i krutina i tekućina (uređenosti kristalne rešetke i mobilnosti izotropne otopine), te orijentacijsko uređenje između molekula u definiranom temperaturnom intervalu. Kada se mezofaza neke PAT pojavljuje i u procesu grijanja i hlađenja, takva PAT naziva se enantiotropom, a ona koja se pojavljuje samo u jednom od tih procesa, naziva se monotropom. Funkcionalne jedinice PAT odgovorne su za njihova amfotropna svojstva (Ringsdorf i sur., 1988), tj. PAT pokazuju i svojstva liotropna (jedina fizikalna varijabla koja inducira pojavu faze tekućih kristala je prisustvo otapala, odn. koncentracija) i svojstva termotropa (jedina fizikalna varijabla koja inducira pojavu faze tekućih kristala je temperatura, odn. dovođenje ili odvođenje topline).

Termičko ponašanje krutih PAT ovisi općenito o njihovom molekulnom pakiranju, duljini, razgranatosti i ev. nezasićenosti alkilnog lanca, vrsti polarne grupe, te vrsti i veličini protuiona. Povišenjem temperature krutih PAT nastupaju specifična termička gibanja molekula (prvenstveno rotacijskog karaktera i pojačano gibanje lanaca), termičko širenje kristala (radi vibracija rešetke), koji se manifestiraju u obliku faznih prijelaza tipa krutina → krutina, tj. $SC_1 \rightarrow SC_2$. Adsorpcijom termičke energije transformirana faza posjeduje višu unutrašnju energiju, a veze između susjednih atoma i molekula su sve slabije, smanjuje se uređenost slojeva u dvije dimenzije i nastupa prijelaz u stanje tekućih kristala, tj. $SC \rightarrow LC$. Vjerojatnost nastajanja mezomornih faza je velika, jer se zagrijavanjem povećava neuređenost prvo u sloju alkilnih lanaca, a tek onda u sloju ionskih grupa. Pri taljenju PAT, tj. pri faznom prijelazu tipa tekući kristal $LC \rightarrow IL$, nastupaju intramolekulne konformacijske promjene i translacijska difuzija, sve do potpune razgradnje kristalne rešetke, tj. nestajanje pozicijske uređenosti lanaca, koji više nisu paralelni, konformacijska uređenost je iskrivljena i lanci su savinuti u *gauche* stanje.

Isti katanionski sustavi čija su fizikalno-kemijska i liotropna svojstva ispitivana u vodenim otopinama, podvrgnuti su ispitivanju termotropnih svojstava. Prikladnim izborom viših koncentracija ekvimolnih komponenti izabrani su uvjeti pri kojima je nastupilo taloženje u skladu s precipitacijskim dijagramima (slike 44 i 48), pa je talog podvrgnut daljnjem istraživanju. Analizirani su slijedeći talozi: dodecilamonijev dodecilsulfat (**DA–DS**), dodecilamonijev dodecilbenzensulfonat (**DA–DBS**), dodeciltrimetilamonijev dodecilsulfat (**DTA–DS**) i didodecildimetilamonijev dodecilsulfat (**DDA–DS**). Izbor anionskih PAT (natrijev dodecilsulfat i dodecilbenzensulfonat) napravljen je u skladu s njihovom zastupljenosti kao zagađivača na temelju njihove široke upotrebe u sredstvima za pranje i čišćenje, a izbor različitih kationskih PAT (dodecilamonijev klorid, dodeciltrimetilamonijev bromid i didodecildimetilamonijev bromid) služi kao model za ispitivanje utjecaja djelomično različite arhitekture kationske komponente na svojstva različitih, konačno formiranih katanionskih spojeva.

4.3.1. Termička svojstva i struktura krutog katanionskog dodecilamonijevog dodecilsulfata, DA–DS

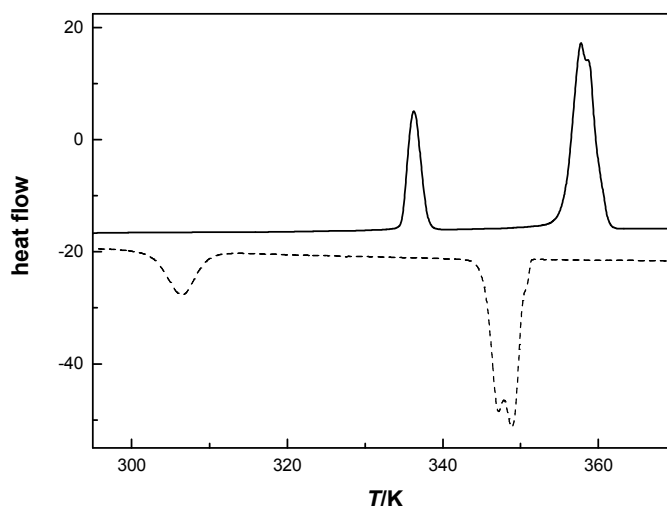
Katanionska PAT dodecilamonijev dodecilsulfat, **DA–DS**, $C_{12}H_{25}NH_3SO_4H_{25}C_{12}$, dobivena je taloženjem dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilsulfata u skladu s precipitacijskim dijagramom (slika 44), pri $c_{DACl} = c_{NaDS} = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, prema reakciji:



Slika 79. Strukturna formula katanionskog DA–DS.

Čistoća novosintetiziranog praškastog spoja dodecilamonijevog dodecilsulfata, provjerena je elementnom analizom, obzirom na sadržaj ugljika, vodika i dušika, izraženih u težinskim postocima, $\text{C}_{24}\text{H}_{53}\text{NO}_4\text{S}$, Mr 451,75. Analitički je utvrđeno: C, 63,80; H, 11,81; N, 3,13 %; a teoretski iznosi su: C, 63,81; H, 11,83; N, 3,10.

Rezultati DSC analize katanionika DA–DS prikazani su na slici 80 i u tablici 15.



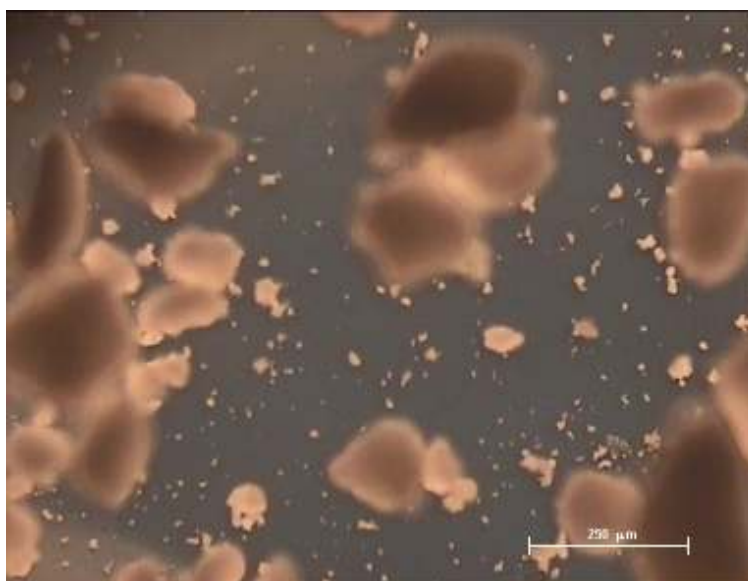
Slika 80. DSC krivulja dodecilamonijevog dodecilsulfata tijekom procesa grijanja (puna linija) i hlađenja (crtkana linija).

DSC krivulja ispitivane tvari DA–DS prikazana na slici 80 pokazuje niz pravilnosti tijekom procesa grijanja i hlađenja: jednak je broj endotermnih faznih transformacija u grijanju, kao i egzotermnih u hlađenju, u ispitivanom temperaturnom intervalu. U tom intervalu spoj pokazuju dvije razne transformacije u svakom pojedinom ciklusu grijanja, odn. hlađenja. Pri tome je opažen pomak odgovarajućih karakterističnih temperaturnih prijelaza tijekom hlađenja prema nižim temperaturama, u usporedbi s odgovarajućim temperaturnim prijelazima tijekom grijanja, tj. detektirana je pojava temperaturne histereze. Pri zagrijavanju prvi pik predstavlja polimorfni prijelaz, a drugi – dvostruki pik (koji se ni opetovanim

najsporijim DSC snimanjem nije uspio odvojiti na dva nezavisna pika) predstavlja temperaturno ograničen i brz prijelaz u LC i iz LC u IL fazu, kako je ustanovljeno opreznim mikroskopskim ispitivanjima, prikazanima na slici 81. Proces grijanja i hlađenja jest reverzibilan, kao što pokazuju i približne vrijednosti suma entalpija, odn. entropija.

Tvar	Grijanje			Hlađenje		
	T/K	$\Delta H/$ kJ mol^{-1}	$\Delta S/$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	T/K	$\Delta H/$ kJ mol^{-1}	$\Delta S/$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
DA–DS	336,3	21,5	63,9	306,4	–18,2	–59,5
	357,8	56,4	157,7	350,0	–56,5	–161,3

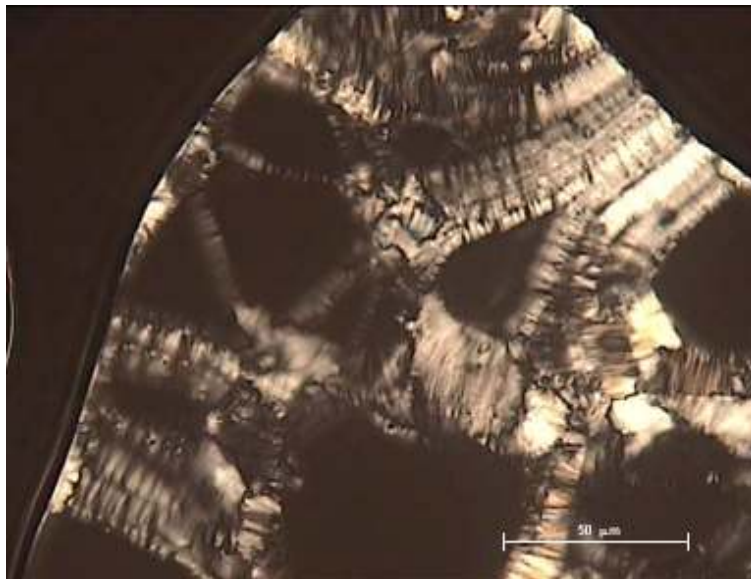
Tablica 15. Tranzicijske temperature T/K , promjene entalpije $\Delta H/ \text{kJ mol}^{-1}$, i entropije $\Delta S/ \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ katanionske PAT DA–DS.



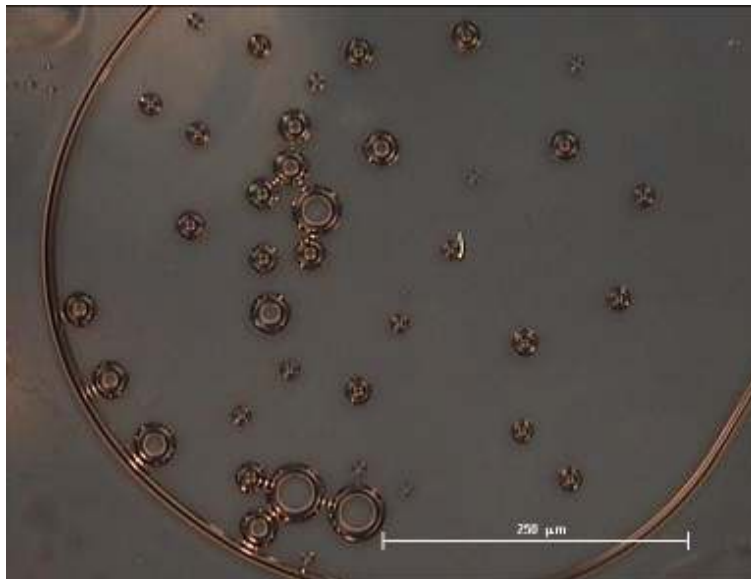
a



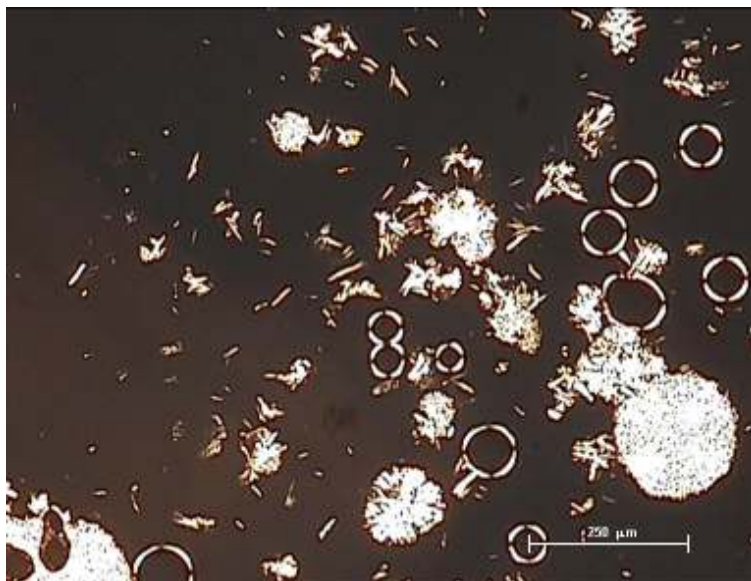
b



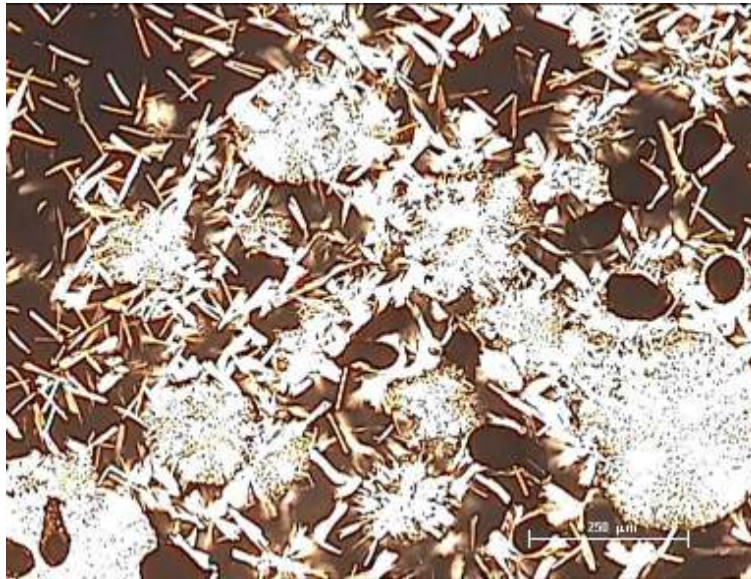
c



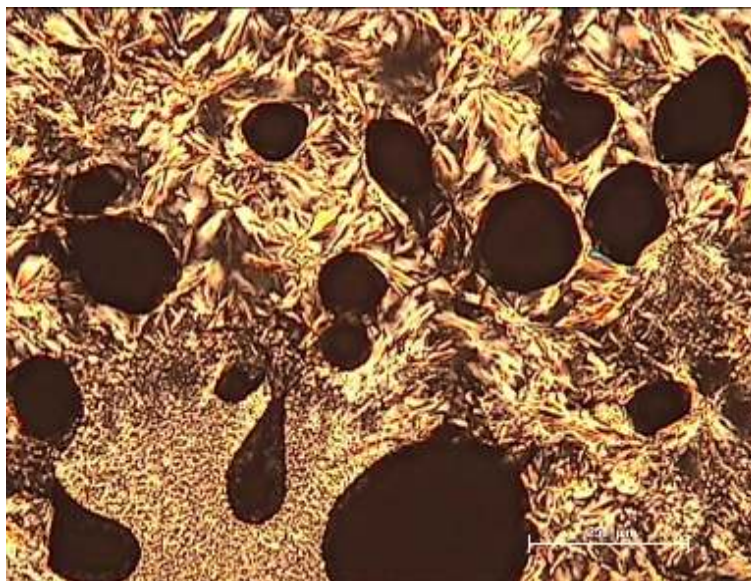
d



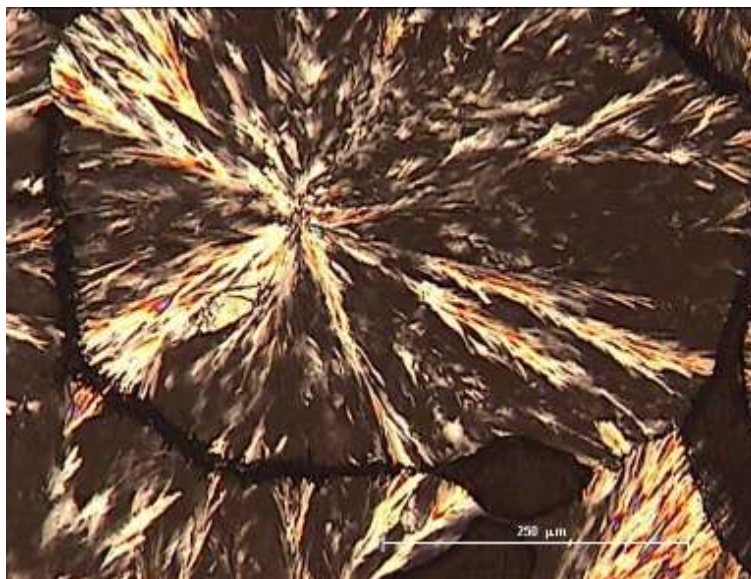
e



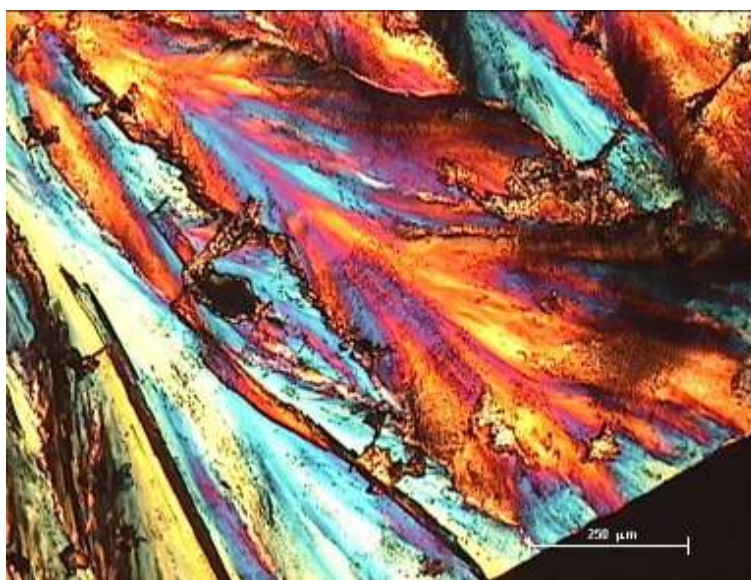
f



g



h



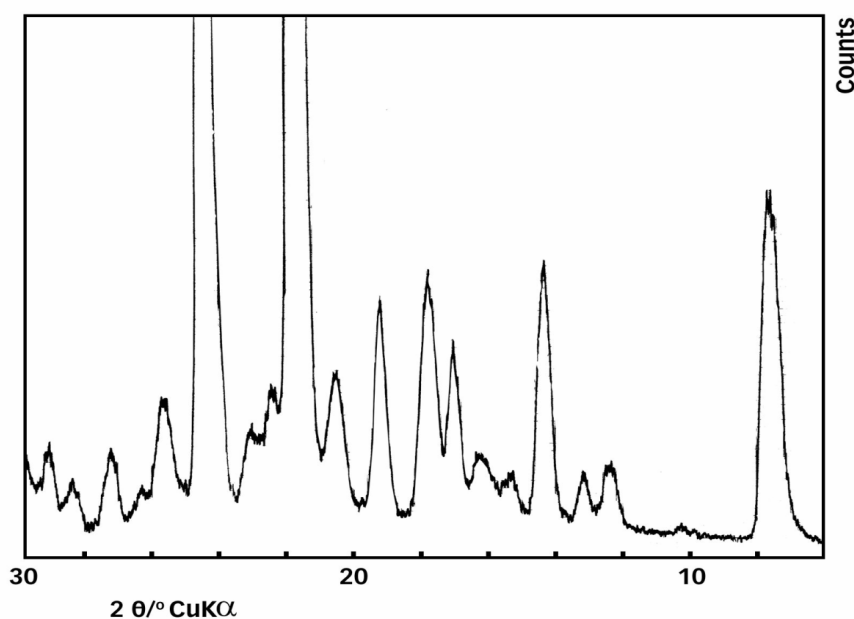
i

Slika 81. Mikrofotografije uzorka DA–DS snimljene u polariziranom svjetlu, na različitim temperaturama (tijekom grijanja **a**: 25 °C, **b**: 81 °C, **c**: 84 °C, tijekom hlađenja **d**: 77 °C, **e**: 76 °C, **f**: 75 °C, **g**: 74 °C, **h**: 55 °C **i**: 25 °C). Veličini objekta odgovara određenoj veličini skale.

Slika 81 **a** prikazuje praškasti uzorak DA–DS prije termičke obrade. Mikroskopska opažanja tijekom grijanja i hlađenja uzorka pokazuju postojanje IL faze neposredno prije izotropizacije pri grijanju (slika 81 **c**) i neposredno iza izotropne faze pri hlađenju (slika 81 **d**) uzorka.

Polimorfni prijelaz pri grijanju na oko 63 °C nije izazvao nikakve vidljive promjene teksture uzorka, početak kristalizacije pri hlađenju detektiran je na 76 °C (slika 81 e) i nastavlja se hlađenjem (slike 81 f i g). Polimorfni prijelaz pri hlađenju na 47 °C vidljiv je iz usporedbe tekstura prikazanih na slici 81 h i 81 i, s konačnom specifičnom lepezastom teksturom na sobnoj temperaturi. Iz navedenog može se sa sigurnošću utvrditi da je DA–DS termotropna, enantiotropna PAT, a sudeći po teksturama LC prije i poslije izotropizacije, najvjerojatnije se radi o smektičkoj strukturi (Demus i Richter, 1978).

Praškasti uzorak DA–DS povrnut je rentgenskoj strukturnoj analizi, a dobiveni difraktogram prikazan je na slici 82. Iz dobivenih podataka računata su međuplošne udaljenosti i relativni intenziteti, te Millerovi indeksi uzoraka, kako je prikazano u tablici 16. Usporedbom literaturnih podataka (Skoulios i Luzzati, 1959) s rezultatima strukturne analize, može se zaključiti da se u slučaju DA–DS radi o tipičnoj sendvičastoj slagalini lamela (Filipović-Vinceković i sur., 1997), s time da je 001 refleks matematički predviđen, iako nije registriran mjerenjem (označen zvjezdicom).



Slika 82. Difraktogram DA–DS snimljen na sobnoj temperaturi.

$d/\text{\AA}$	I_{rel}	$00l$
34,5	> 100	001*
17,2	10	002
11,5	100	003
8,62	1	004
7,10	3	
6,70	2	
6,15	30	
5,75	2	006
5,42	3	
5,18	15	
4,93	30	007
4,60	25	
4,31	15	008
4,10	> 100	
3,95	3	
3,84	5	
3,64	> 100	
3,45	15	0, 0, 10
3,38	1	
3,27	8	
3,14	5	0, 0, 11
3,07	7	
3,00	5	

Tablica 16. Međuplošni razmaci, $d/\text{\AA}$, relativni intenziteti, I_{rel} , i Millerovi indeksi, $00l$, uzorka DA–DS snimljenog na sobnoj temperature.

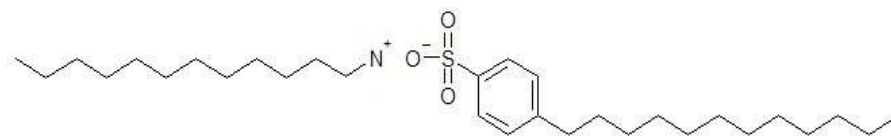
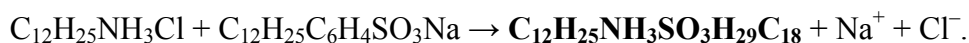
Indeksiranje difrakcijske slike pokazuje kako recipročne vrijednosti međumrežnih udaljenosti glavnih difrakcijskih maksimuma daje omjer 1:2:3:4: itd., što ukazuje na uređenost molekula u dvoslojeve. Izračunata vrijednost d_{001} , poznata pod nazivom debljina dvosloja iznosi 34,5 Å. Smektičke mezofaze su slojevite strukture, u kojima molekule pokazuju pozicijsku, orijentacijsku i konformacijsku uređenost. Molekule su raspoređene po slojevima, pozicija lanaca je takva da lanci tvore dvodimenzionalnu kristalnu rešetku i gusto su pakirani, svi lanci su orijentirani međusobno paralelno, a konformacijski gledano - svi lanci su ispruženi ili u *trans* položaju. Postoje različite vrste smektika, koji se razlikuju prema različitim nagibima ravnine slojeva prema direktoru, kao osi pretežne orijentacije,

U krutom stanju većina PAT kristalizira u obliku molekulskih kristala relativno niskih tališta i slabije kristalnosti, jer je uredno pakiranje ugljikovodičnih lanaca otežano velikim brojem mogućih konfiguracija. Na strukturu kristala PAT utječe kombinacija jakih sila unutar molekula i slabih međumolekularnih - kratkog dometa; te kombinacija jakih elektrostatskih sila između ionskih grupa u strukturnom sloju i slabih van der Waalsovih u sloju alkilnih lanaca. Upravo te kombinacije jakih i slabih sila uzrok su razlika u ponašanju molekulskih kristala PAT, u kojima dominiraju samo jake Coulombove sile velikog dometa. Zahvaljujući prirodi amfifilnih molekula, najčešća struktura je dvosloj makroskopskih dimenzija u smjerovima osi x i y , a molekulske dimenzije u smjeru osi z . Veći broj planarnih dvoslojeva paralelno je nagomilan u smjeru osi z i gradi unutrašnjost kristalne faze. Funkcionalne skupine jednog sloja obične ne ulaze u prostor drugog sloja, a lamelne faze se rentgenski identificiraju kao tipične smektičke rešetke, s međuplanarnim prostorima u omjeru $1 : 1/2 : 1/3 : 1/4 \dots$. Klasična termodinamika daje makroskopsku osnovu za razumijevanje faznih prijelaza (Rao i Rao, 1978; Stinchcombe, 1984), uključujući odbojna volumna međudjelovanja, privlačna van der Waalsova međudjelovanja, te međudjelovanja ionskih skupina, ali se fazni prijelazi opisuju uglavnom samo fenomenološki. Ovisno o odnosu diskontinuirano promjenjivih termodinamičkih veličina i slobodne Gibbsove energije, fazni prijelazi su definirani kao oni prvog, drugog ili višeg reda.

Unutar kristala PAT alkilne lance drže međusobno na okupu slabe intermolekulske sile, lanci su paralelni i u *trans* konfiguraciji. Postoje različite vrste dvoslojeva, ovisno o kutu nagiba alkilnih lanaca prema ravnini xy i rotacijskoj orijentaciji susjednih molekula oko osi z . Alkilni lanci mogu biti složeni tako da su u kontaktu njihove ionske grupe (pri čemu su alkilni lanci u vertikalnom, nagnutom ili naizmjenično nagnutom položaju), ili su u kontaktu ionska grupa jedne i alkilni lanac druge molekule PAT (pri čemu su alkilni lanci uklopljeni ili u nizu) (Filipović-Vinceković i Tomašić, 2000; Filipović-Vinceković i Tomašić, 2002). PAT najčešće kristaliziraju u triklinskom, monoklinskom, rompskom ili heksagonskom sustavu (Filipović-Vinceković i Tomašić, 2002).

4.3.2. Termička svojstva i struktura krutog katanionskog dodecilamonijevog dodecilbenzensulfonata, DA-DBS

Katanionska PAT dodecilamonijev dodecilbenzensulfonat, **DA-DBS**, $C_{12}H_{25}NH_3SO_3H_{29}C_{18}$, dobivena je taloženjem dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata u skladu s precipitacijskim dijagramom (slika 48), pri $c_{DA\text{Cl}} = c_{NaDBS} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, prema reakciji:

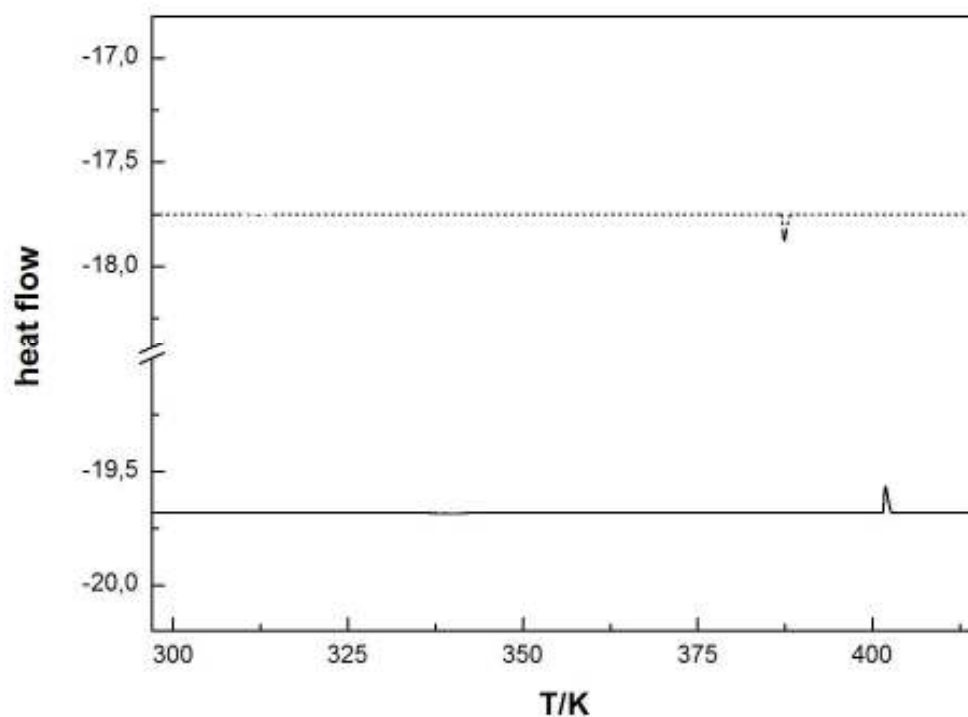


Slika 83. Strukturna formula katanionskog DA-DBS.

Čistoća novosintetiziranog, intenzivno i dugotrajno sušenog spoja, mazive konzistencije, dodecilamonijevog dodecilbensulfonata, provjerena je elementnom analizom, obzirom na sadržaj ugljika, vodika i dušika, izraženih u težinskim postocima, $\text{C}_{30}\text{H}_{57}\text{NO}_3\text{S}$, M_r 511,85. Analitički je utvrđeno: C, 70,45; H, 11,21; N, 2,74 %; a teoretski iznosi su: C, 70,46; H, 11,22; N, 2,74.

Uzorak DA-DBS, iako prema elementnoj analizi uredno definiranog sastava, pokazuje niz neobičnih svojstava, od svoje konzistencije do neobičnih rezultata DSC (slika 84) i RTG mjerenja (slika 86). Mikroskopskim promatranjem uzorka (slika 85 **a–f**) već od sobne temperature do oko 185 °C uočena je tekstura indikativna za smektičku mezofazu (Demus i Richter, 1978), a analogna tekstura zabilježena je i pri hlađenju. Vizualno je utvrđeno kako povišenjem temperature uzorak postaje sve manje viskozan, a sniženjem temperature uzorak reverzibilno postaje ponovo maziv i gušće konzistencije. Iz svih tih razloga uzorak je podvrgnut RTG snimanju pri 27 °C i 110 °C (slika 86 **a i b**). Naime, potpuna klasifikacija i identifikacija pojedinih faza i procesa postiže se samo kombinacijom metoda.

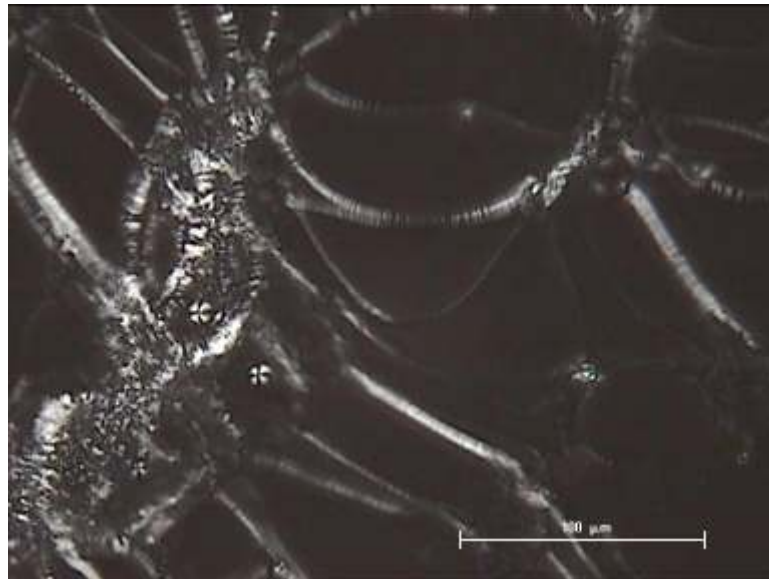
Kako je prikazano na slici 84 i u tablici 17 DSC mjerenja DA-DBS uzorka ukazuju na samo jedan izrazito slabi pik pri grijanju, te pik približno istog intenziteta i na nešto nižoj temperaturi pri hlađenju. Izrazito niske vrijednosti promjene entalpije karakteristične su inače za prijelaze raznih smektičkih faza u izotropnu i obratno (Gray i Goodby, 1984). DSC mjerenje provedeno je u ciklusu hlađenja do –25 °C, s time da do te temperature nije izmjerena nikakva egzotermna (ali ni endotermna) promjena, iako su DSC mjerenja provođena relativno sporo, brzinom od 5 °/min.



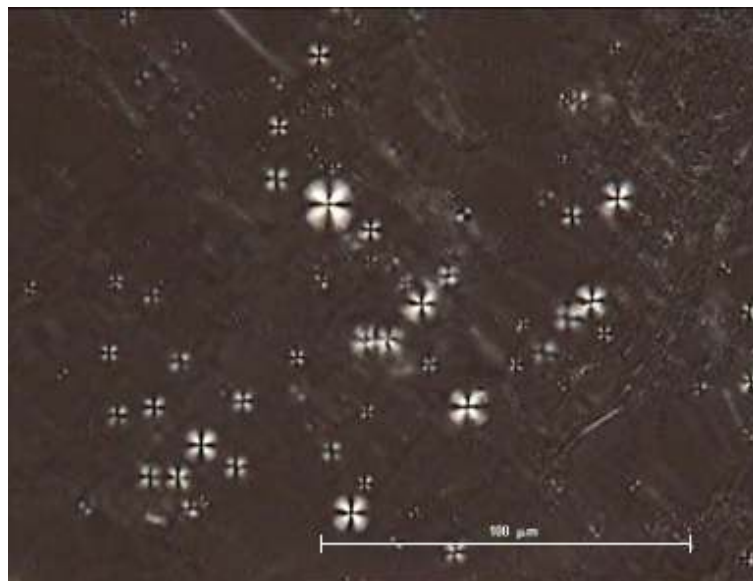
Slika 84. DSC krivulja dodecilamonijevog dodecilbenzensulfata tijekom procesa grijanja (puna linija) i hlađenja (crtkana linija).

Tvar	Grijanje			Hlađenje		
	T/K	$\Delta H/$ kJ mol^{-1}	$\Delta S/$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	T/K	$\Delta H/$ kJ mol^{-1}	$\Delta S/$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
DA-DBS	403,2	0,06	0,15	386,0	-0,05	-0,13

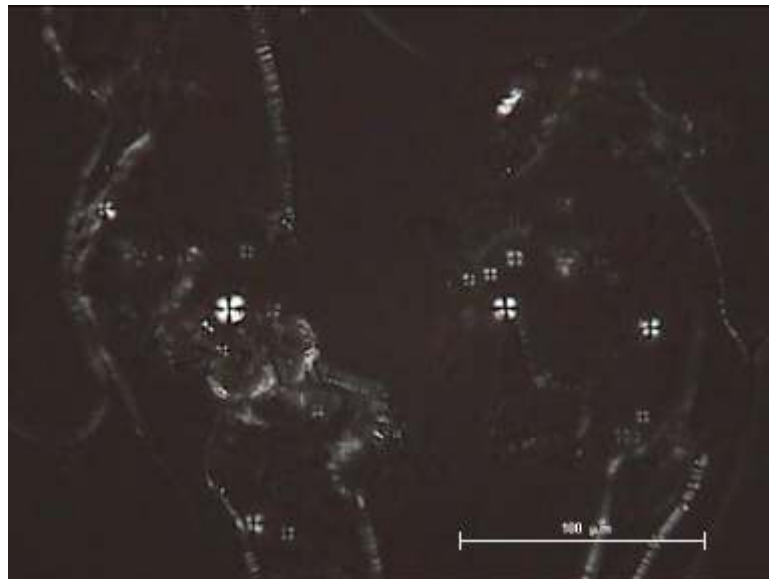
Tablica 17. Tranzicijske temperature T/K , promjene entalpije $\Delta H/ \text{kJ mol}^{-1}$ i entropije $\Delta S/ \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ katanionske PAT DA-DBS.



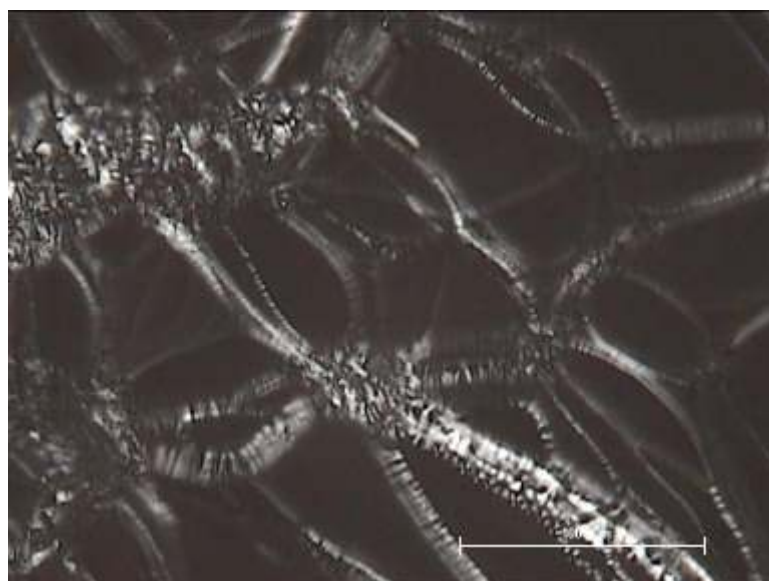
a



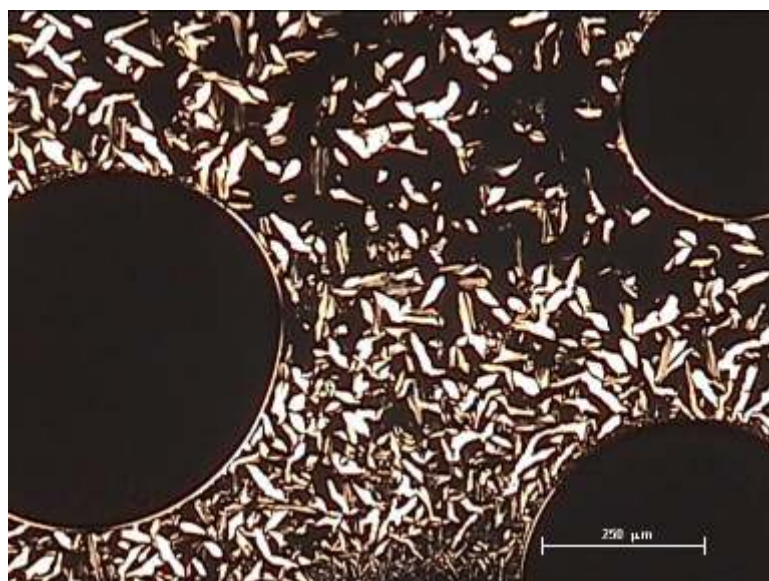
b



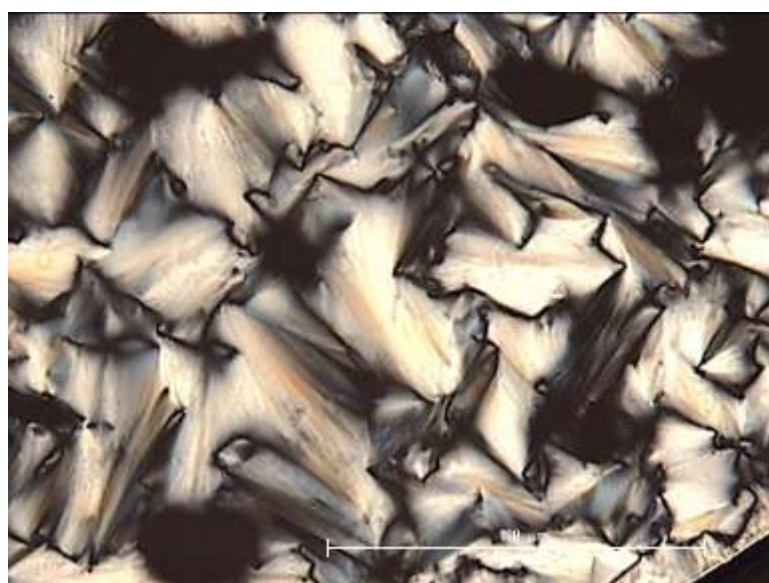
c



d



e



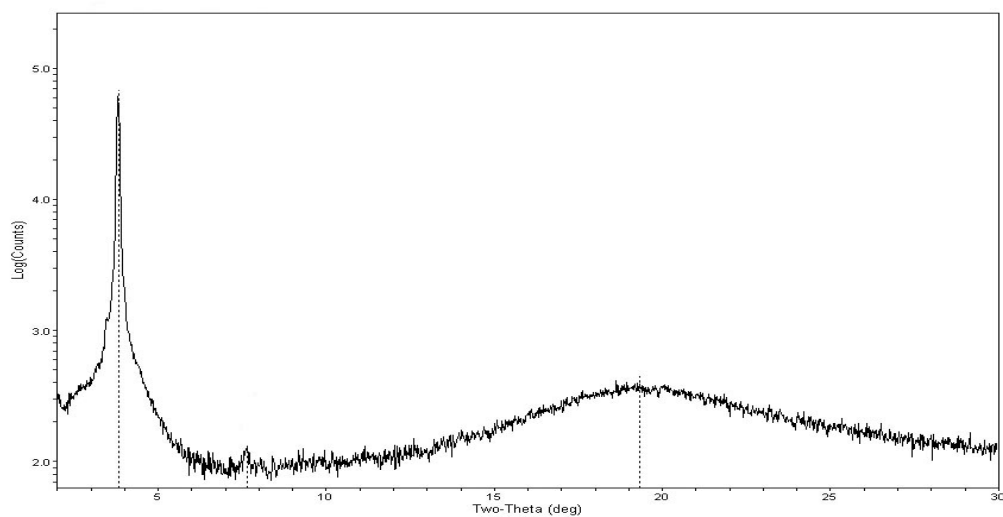
f

Slika 85. Mikrofotografije uzorka DA–DBS snimljene u polariziranom svjetlu, na različitim temperaturama tijekom grijanja **a**: 25 °C i **b**: 115 °C, te tijekom hlađenja **c**: 115 °C, **d**: 35 °C. Slike **e** i **f** snimljene su nakon čuvanja uzorka 48 sati u ledenici na –10 °C). Veličina objekta odgovara određenoj veličini skale.

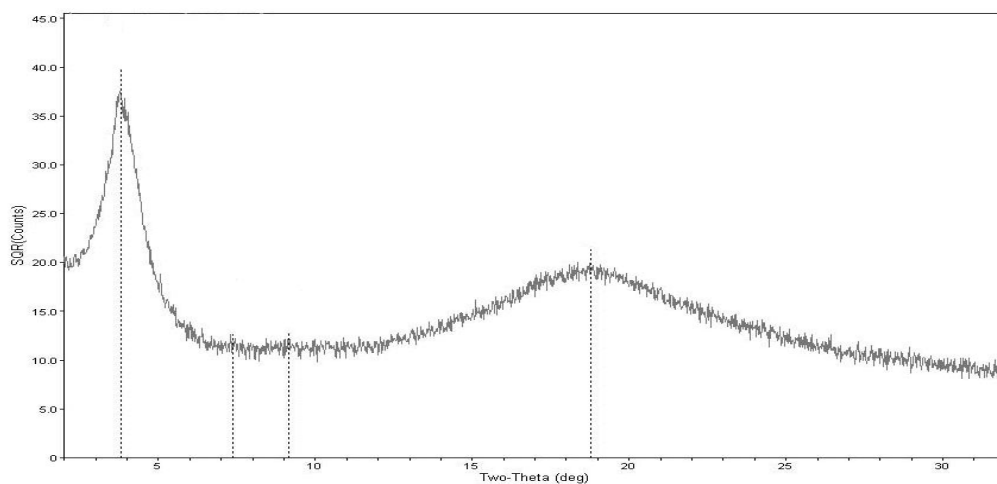
Pojava krute kristalne faze DA–DBS detektirana je nakon nakon čuvanja i starenja uzorka tijekom 48 sati u ledenici na –10 °C (slika 85 **e** i **f**; isti objekt uz razno povećanje, žarišna konična lepezasta tekstura, često nastaje hlađenjem smektika A), što je naoko u koliziji s

činjenicom da se kruta kristalna faza nije oformila tijekom DSC mjerenja u ciklusu hlađenja do $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Za pretpostaviti je da je kinetika formiranja kristalne iz LC faze DA–DBS izrazito spora, a tekstura termotropne, enantiotropne krutine odgovara teksturi smektičkih sferulita (Gray i Goodby, 1984). Spontano, na sobnoj i nekontroliranoj temperaturi, pod mikroskopom se uočava brza transformacija krute faze DA–DBS spoja u LC fazu.

Difraktogrami DA–DBS snimljeni brzinom od $0,5\text{ }^{\circ}$ po minuti na $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 110 ° , tj. na sobnoj temperaturi i na povišenoj temperaturi neposredno prije izotropizacije, prikazani su na slici 86 (**a** i **b**), dok su međuplošni razmaci, $d/\text{\AA}$, relativni intenziteti, I_{rel} , i odgovarajući Millerovi indeksi, $00l$, prikazani u tablici 18.



a



b

Slika 86. Difraktogrami DA–DBS snimljeni na 27 °C (a) i 110 °C (b).

Iz difraktograma DA–DBS je vidljivo da je ispitivani uzorak slabo uređen. Na to upućuje izrazita širina difrakcijskih maksimuma uzorka, kao i činjenica da je pri višim kutevima nemoguće identificirati nove pikove. Pojava je izrazitija pri višoj temperaturi, prije izotropizacije (slika 86 b), na što ukazuje i veći udio, zagrijavanjem postepeno amorfiziranog materijala (viša bazna linija). Izraženi amorfni maksimum pri $2\theta \approx 20^\circ$, odn. $d \approx 4,5 \text{ \AA}$, karakterističan je za neuređene parafinske konformacije i upućuje na neuređenost alkilnih lanaca DA–DBS unutar lamelne slagaline.

$T/K = 300$			$T/K = 383$		
$d/\text{\AA}$	I_{rel}	00l	$d/\text{\AA}$	I_{rel}	00l
23,00	100	001	23,12	100	001
11,53	7	002	12,00	7	002
4,59	21	005	9,64	8	
			4,72	43	005

Tablica 18. Međuplošni razmaci, $d/\text{\AA}$, relativni intenziteti, I_{rel} , i Millerovi indeksi, 00l, uzorka DA–DBS snimljenog na 27 °C i 110 °C.

Podaci iz tablice 18 ukazuju da je uzorak DA–DBS lamelni LC, tj. da njegova struktura odgovara smektičkom LC, s difrakcijskim maksimumima u omjeru: $1 : 1/2 : 1/3 : 1/4 : 1/5 \dots$ u 1D rešetci (Gray i Goodby, 1984; Sans, 1993). Postojanje difuznog pika oko $4,5 \text{ \AA}$ karakteristika je fleksibilnih ugljikovodičnih, u ovom slučaju dodecilnih lanaca. Povišenjem temperature s 27 °C na 110 °C uočljiv je pomak difrakcijskih 00l linija prema nižim Braggovim kutovima, kao i porast međuplošnih razmaka s 23,00 na 23,12 što je posljedica termičke ekspanzije. Faktori koji određuju faznu promjenu su stanje i pakiranje dodecilnih lanaca, te ravnoteža između kohezivnih sila i utjecaja termičke agitacije (Dervichian, 1982), a povišenjem temperature dolazi do oscilacija i rotacija ugljikovodičnih lanaca (Lawson i Flautt, 1965).

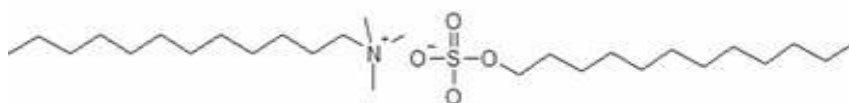
Spoj DA–DBS je na sobnoj temperaturi, kao i u širokom temperaturnom intervalu do izotropizacije u ciklusu grijanja, odn. do solidifikacije u ciklusu hlađenja, smektički LC, sa svojstvima termotropa, odn. enantiotropa. Ujedno, DA–DBS jest i amfotrop, jer pokazuje i liotropna i termotropna svojstva.

4.3.3. Termička svojstva i struktura krutog katanionskog dodeciltrimetilamonijevog dodecilsulfata, DTA-DS

Katanionska PAT dodeciltrimetilamonijev dodecilsulfat, **DTA-DS**, $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3SO_4H_{25}C_{12}$, dobivena je taloženjem dodeciltrimetilamonijevog bromida i natrijevog dodecilsulfata, pri $c_{DTAB} = c_{NaDS} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, prema reakciji:



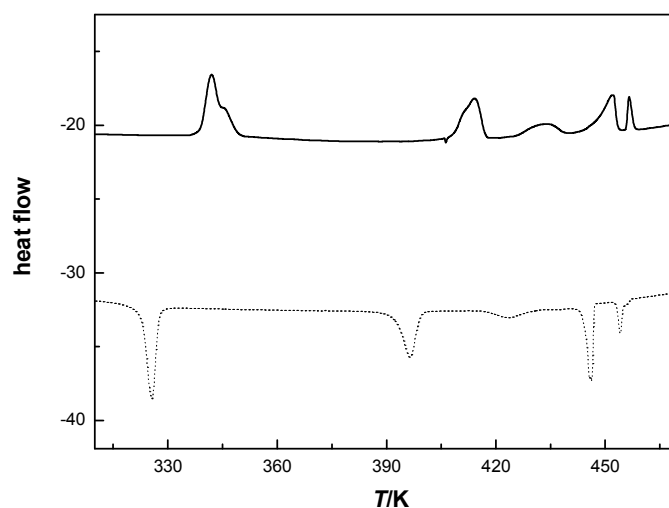
uz izdavanje finog, sipkog i bijelog taloga DTA-DS.



Slika 87. Strukturna formula katanionskog DTA-DS.

Čistoća novosintetiziranog spoja DTA-DS provjerena je elementnom analizom, obzirom na sadržaj ugljika, vodika i dušika. Izraženo u težinskim postocima za komponentu $C_{27}H_{59}NO_4S$, Mr 493,84, analitički je utvrđeno: C, 65,68; H, 12,02; N, 2,83 %; teoretski: C, 65,67; H, 12,04; N, 2,84

Rezultati DSC analize katanionskog DTA-DS (slika 88 i tablica 19) ukazuju na obilje pikova tijekom ciklusa grijanja i hlađenja. Sam DTAB, kao i spojeve čiji je on kationski dio, karakterizira obilje termičkih promjena (Mihelj i sur., 2011), koje se pripisuju različitim molekulskim konformacijama i pripadnim konformacijskim neredima, iz kojih proizlaze razlike u pakiranju i svojstvima krutih polimorfa (Gilson i sur., 1976). U skladu s mikroskopskim opažanjima (slika 89) može se zaključiti kako se povišenjem temperature prva tri fazna prijelaza odnose na polimorfnu transformaciju tipa kruto-kruto, četvrti na prijelaz krute u LC fazu, a zadnja, peta transformacija podrazumijeva prijelaz LC u IL fazu. Pri hlađenju, opažen je očekivani pomak odgovarajućih karakterističnih temperaturnih prijelaza prema nešto nižim temperaturama, u usporedbi s odgovarajućim temperaturnim prijelazima tijekom grijanja, tj. detektirana je pojava temperaturne histereze, uz potpuno isti broj faznih prijelaza. Promjene entalpije oko 1 kJ mol^{-1} pri prijelazu LC faze u izotropnu i obratno, ukazuje na transformacije jedne od brojnih smektičkih mezofaza (Gray i Goodby, 1984).



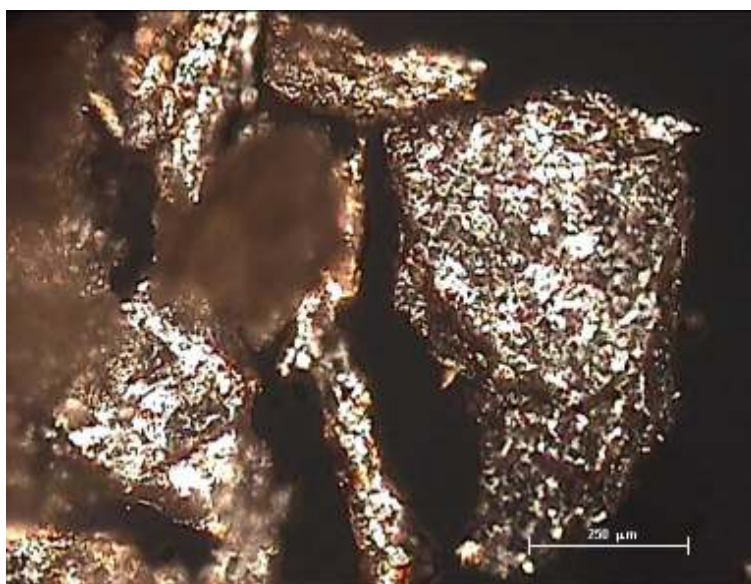
Slika 88. DSC krivulja dodeciltrimetilamonijevog dodecilsulfata tijekom procesa grijanja (puna linija) i hlađenja (crtkana linija).

Tvar	Grijanje			Hlađenje		
	T/K	$\Delta H/$ kJ mol^{-1}	$\Delta S/$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	T/K	$\Delta H/$ kJ mol^{-1}	$\Delta S/$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
DTA–DS	342,0	10,2	29,7	325,6	–9,6	–29,3
	414,2	7,2	17,2	396,4	–6,6	–16,6
	433,6	2,8	6,6	423,4	–1,9	–4,6
	452,2	5,1	11,2	446,2	–4,9	–11,0
	456,6	1,3	2,9	454,1	–1,5	–3,2

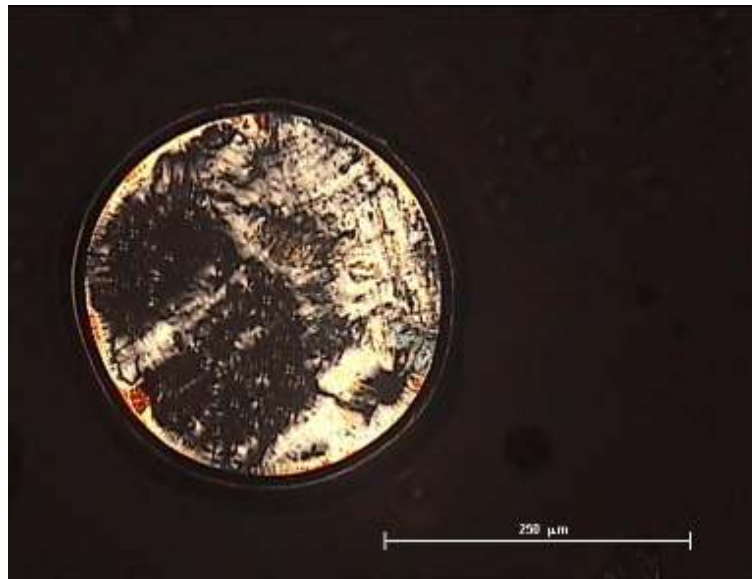
Tablica 19. Tranzicijske temperature T/K , promjene entalpije $\Delta H/ \text{kJ mol}^{-1}$ i entropije $\Delta S/ \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ katanionske PAT DTA–DS.



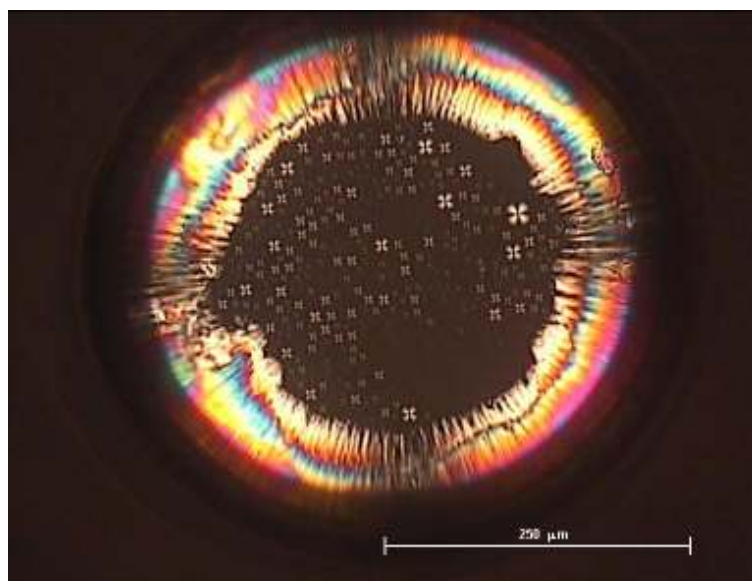
a



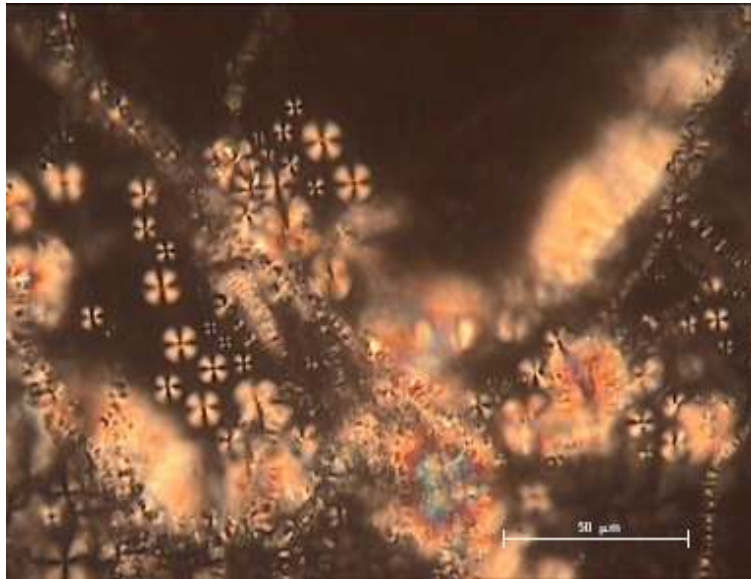
b



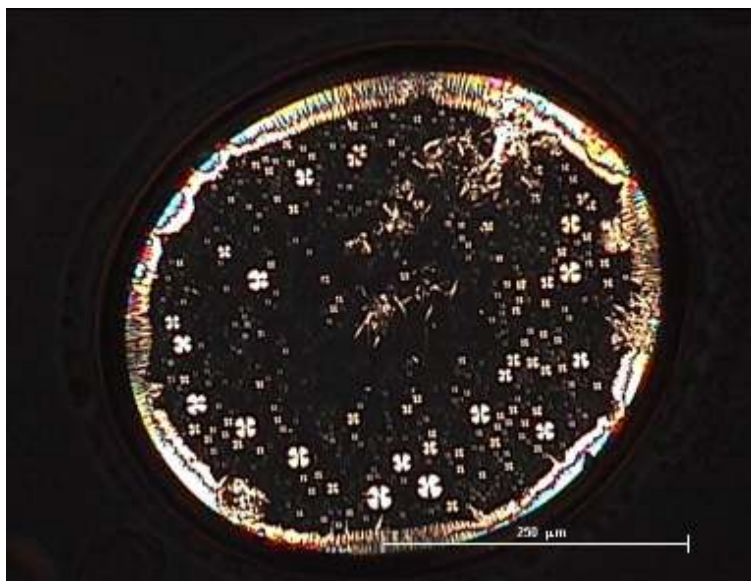
c



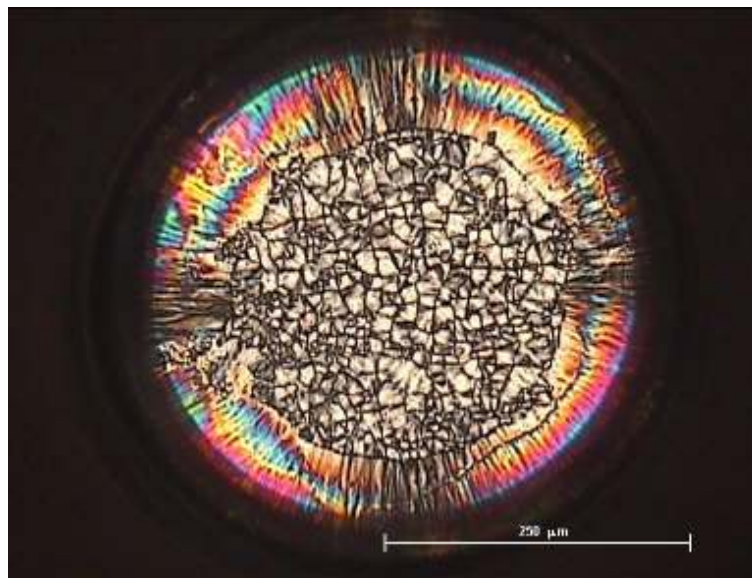
d



e



f



g

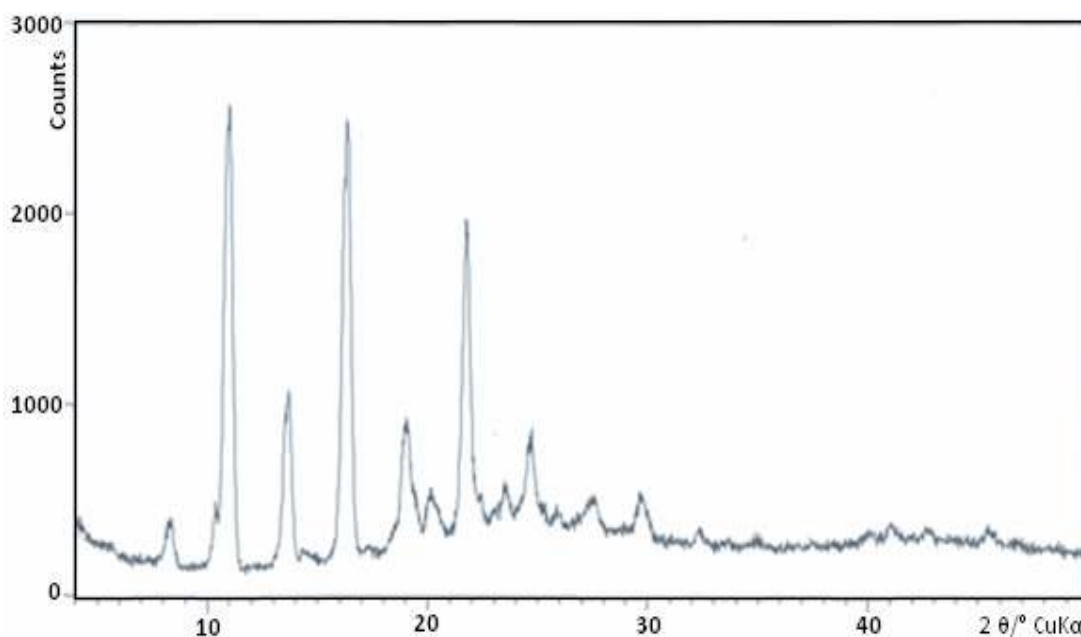


h

Slika 89. Mikrofotografije uzorka DTA–DS snimljene u polariziranom svjetlu (a–g), i upotrebom faznog kontrasta, na različitim temperaturama tijekom grijanja (a–e) i hlađenja (f). Slike su snimljene na slijedećim temperaturama; **a:** 25 °C i **b:** 150 °C, **c:** 178 °C, **d:** 180 °C, **e:** 185 °C, te tijekom hlađenja na **f:** 175 °C, **g:** 170 °C, te **h:** 25 °C. Veličini objekta odgovara određenoj veličini skale.

Pažljivim promatranjem uzorka DTA–DS pod mikroskopom tijekom procesa grijanja i hlađenja, nikakve promjene nisu uočene pri promjenama krute faze (SC) jednog polimorfa u

drugi: $SC_1 \rightarrow SC_2 \rightarrow SC_3$, odn. $SC_3 \rightarrow SC_2 \rightarrow SC_1$; nego samo prijelaz $SC_3 \rightarrow LC$ i $LC \rightarrow IL$, te obratno pri hlađenju: $IL \rightarrow LC$ i $LC \rightarrow SC_3$. Na slici 89 **c** počinje razvoj LC faze, koja je dobro formirana i vidljiva na slici 89 **d**, s postepenim prijelazom u izotropnu fazu (slika 89 **e**). S velikom vjerojatnošću može se tvrditi da tekstura odgovara smektičkoj mezofazi s karakterističnim Malteškim križevima (Demus i Richter, 1978). Promatrajući isti objekt, očito je kako nastupa kristalizacija pri hlađenju (slika 89 **g**), a postojanje specifične stepeničaste teksture prikazane na slici 89 **h**, također ukazuje na solidificiranu, ukruženu smektičku fazu nakon taljenja. Za katanionsku PAT DTA–DS može se zaključiti da je enantiotropnog karaktera.



Slika 90. Difraktogram DTA–DS snimljen na 25 °C.

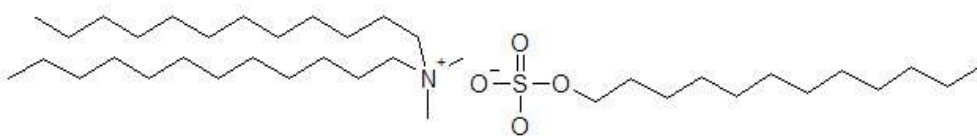
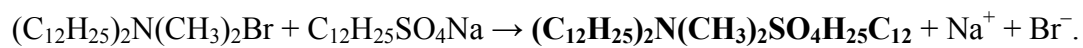
$d/\text{\AA}$	I_{rel}	$00l$
32,12		001*
16,06		002*
10,56	11	003
8,04	100	004
6,44	39	005
5,41	95	006
4,65	29	007
4,40	12	008
4,07	67	
3,79	10	
3,60	21	009
3,44	5	
3,24	8	0,0,10
3,01	10	
2,77	5	
2,66	3	0,0,12
2,58	5	0,0,14
2,25	5	
2,20	5	
2,12	4	0,0,15
1,99	5	0,0,16

Tablica 20. Međuplošni razmaci, $d/\text{\AA}$, relativni intenziteti, I_{rel} , i Millerovi indeksi, $00l$, uzorka DTA–DS snimljenog na 25 °C.

Difraktogram uzorka DTA–DS pokazuje dobro izražene i zastupljene reflekse tipične smektičke strukture, s time da su računski određena prva dva, pri najnižim Braggovim kutovima.

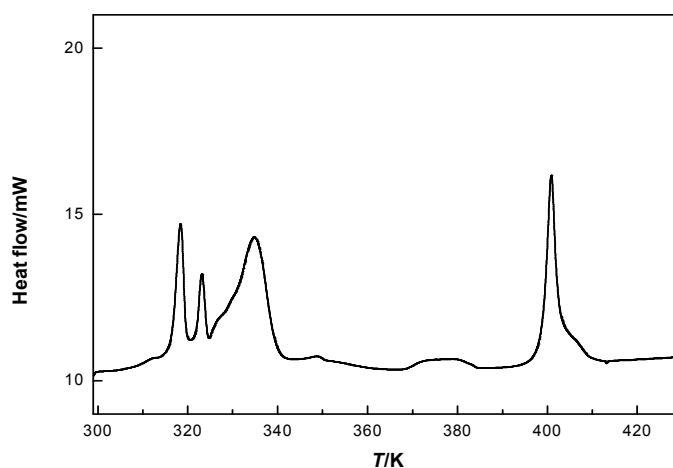
4.3.4. Termička svojstva i struktura krutog katanionskog didodecildimetilamonijevog dodecilsulfata, DDA–DS

Kruti katanionski spoj didodecildimetilamonijev dodecilsulfat, **DDA–DS**, $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4\text{H}_{25}\text{C}_{12}$, dobiven je taloženjem didodecildimetilamonijevog bromida i natrijevog dodecilsulfata, pri $c_{\text{DDAB}} = c_{\text{NaDS}} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ u vodi, prema reakciji:



Slika 91. Strukturna formula katanionskog DDA–DS.

Čistoća didodecildimetilamonijevog dodecilsulfata provjerena je također elementnom analizom, $\text{C}_{38}\text{H}_{81}\text{NO}_4\text{S}$, Mr 648,12, analitički je utvrđeno: C, 70,44; H, 12,59; N, 2,13 %; a teoretski odgovara: C, 70,42; H, 12,60; N, 2,16.



Slika 92. DSC krivulja didodecildimetilamonijevog dodecilsulfata tijekom procesa grijanja.

Tvar	Grijanje		
	T/K	$\Delta H/$ kJ mol^{-1}	$\Delta S/$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
DDA–DS	318,4	6,9	21,8
	323,2	2,8	8,7
	334,9	24,2	72,4
	348,9	0,3	0,8
	378,9	3,1	8,2
	400,9	19,3	48,2

Tablica 21. Tranzicijske temperature, T/K , promjene entalpije, $\Delta H/ \text{kJ mol}^{-1}$ i entropije, $\Delta S/ \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ katanionske PAT DDA–DS.

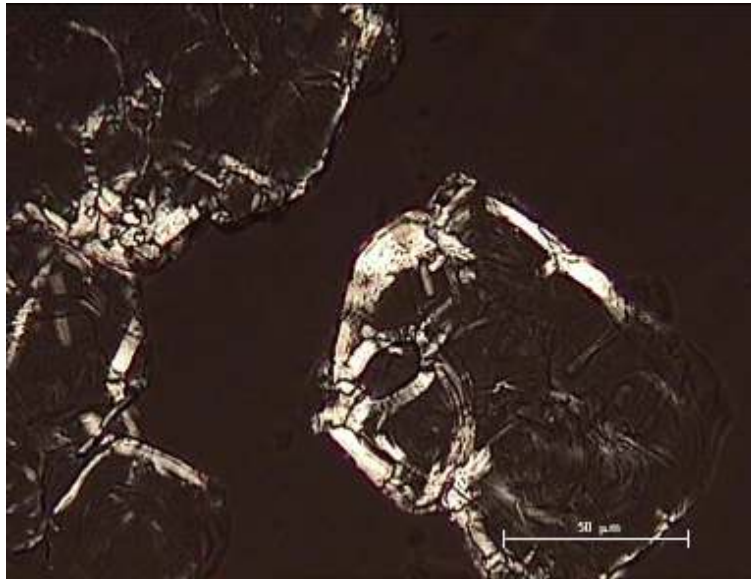
Za razliku od prijašnjih ispitivanih spojeva, DDA–DS nije izrazit primjer smektičkog ponašanja katanionskih spojeva, što donekle objašnjava činjenica da je to spoj nastao interakcijom PAT s dva dodecilna lanca i PAT s jednim lancem, tako da rezultatna tvar DDA–DS posjeduje tri dodecilna lanca. Ujedno, maksimalna temperatura grijanja (od oko 128 °C) je ujedno i temperatura na kojoj počinje postepen raspad spoja, pa ispitivanja u ciklusu hlađenja nisu provedena. Prve tri polimorfne fazne transformacije tipa $SC_1 \rightarrow SC_2 \rightarrow SC_3$ ne prati adekvatna vizualna promjena mikroskopskih preparata (slika 93), taljenje počinje pri 76 °C (slika 93 **b**), kao da prolazi kroz izvyesnu LC fazu (što potkrepljuje i nizak iznos entalpije od oko 3 kJ mol^{-1} , kako je prikazano na slici 93 **c**, ali slijedi raspad (slika 93 **d**). Međutim, ako se proces zagrijavanja zaustavi na 106 °C, i krene u ciklus hlađenja, uočavaju se smektičke strukture tijekom kristalizacije hlađenjem (slika 93 **e**), a na sobnoj temperaturi (slike 93 **f** i **g**, razno povećanje), tekture s karakteristično strukturiranim lancetama, zastupljene često kod smektičke B faze (slika 93 **g**) (Gray i Goodby, 1984; Demus i Richter, 1980).



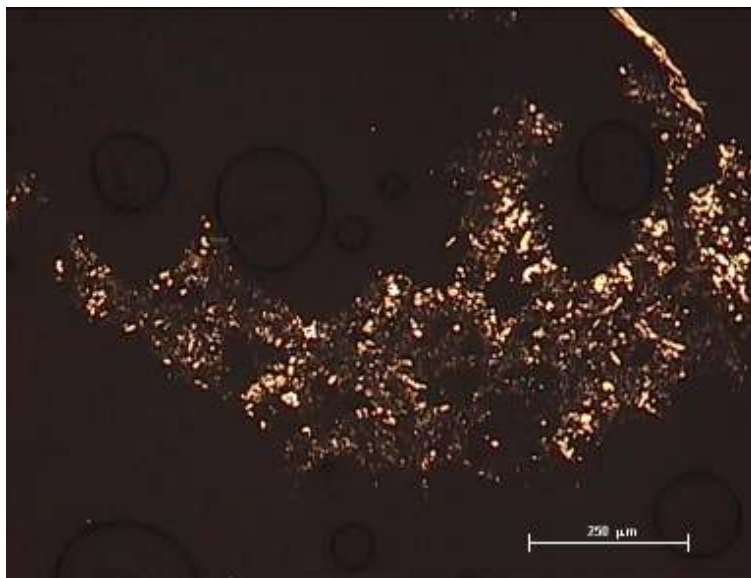
a



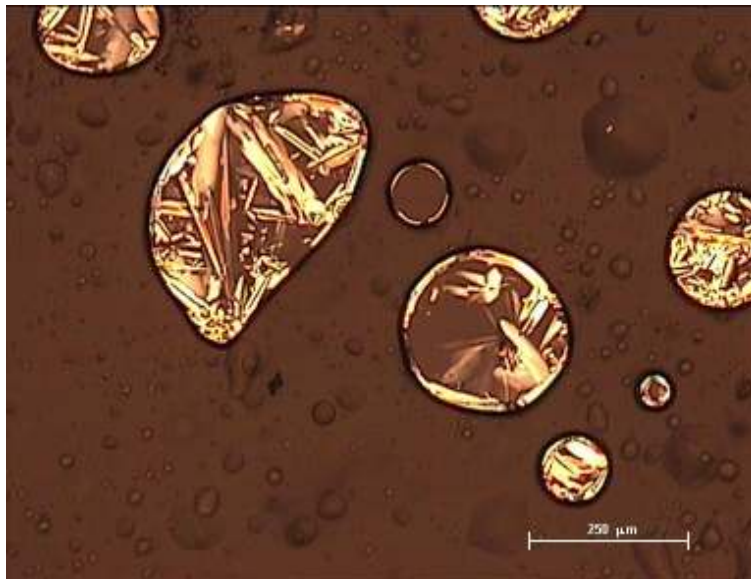
b



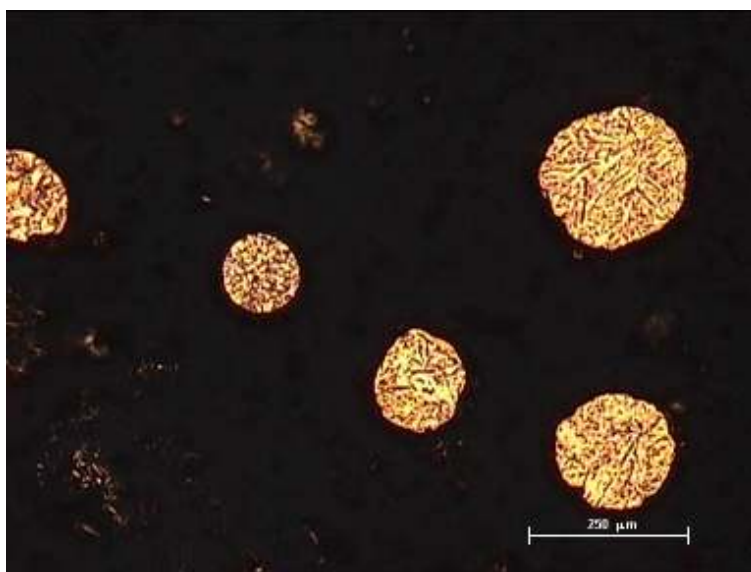
c



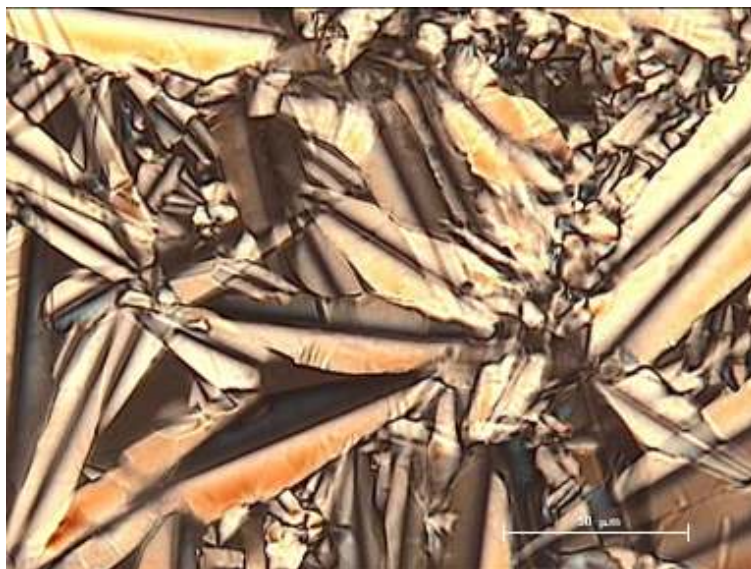
d



e

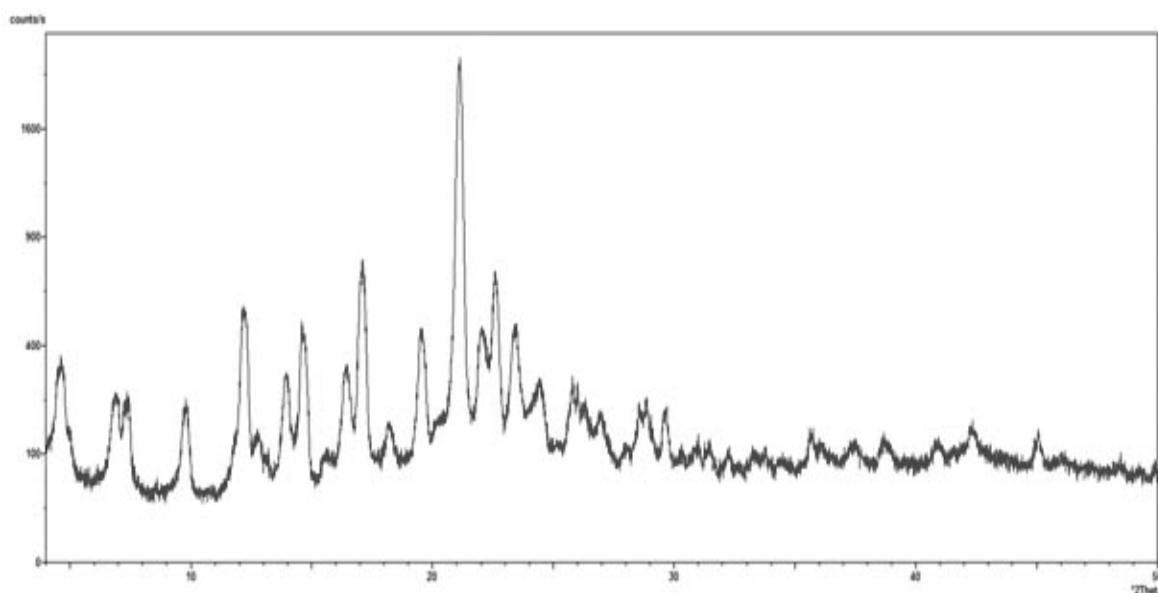


f



g

Slika 93. Mikrofotografije uzorka DDA–DS snimljene u polariziranom svjetlu (a–h), tijekom grijanja (a–d); te kontroliranog hlađenja (e–g). Slike su snimljene na slijedećim temperaturama, **a**: 25 °C i **b**: 75 °C, **c**: 106 °C, **d**: 127 °C. Veličini objekta odgovara određenoj veličini skale.



Slika 94. Difraktogram DDA–DS snimljen na 25 °C.

Difraktogram DDA–DS snimljen je na sobnoj temperaturi i prikazan na slici 94, a međuplošni razmaci, $d/\text{\AA}$, relativni intenziteti, I_{rel} , i Millerovi indeksi, $00l$, uzorka prikazani su u tablici 22.

$d/\text{\AA}$	I_{rel}	$00l$
37,93	>100	001*
18,97	15	002
17,80	5	
12,79	10	
11,97	10	
9,00	8	
7,33	19	
7,27	27	0, 0, 16^H
7,21	23	
6,94	4	
6,74	2	
6,31	8	006
6,09	20	0, 0, 19^H
6,00	14	
5,69	2	
5,42	12	007
5,40	12	
5,21	42	0, 0, 22^H
5,15	18	
4,88	5	
4,56	26	0, 0, 25^H
4,52	15	
4,41	6	
4,34	6	
4,22	93	009
4,20	100	0, 0, 27^H
4,05	21	
3,93	29	0, 0, 29^H
3,80	21	010
3,65	12	

3,46	11	011
3,40	8	
3,31	8	
3,15	59	012
3,14	98	0, 0, 36 ^H
3,13	97	
3,12	59	
3,09	8	
3,03	10	
3,02	12	
2,94	3	
2,90	3	
2,84	4	
2,78	3	
2,69	3	014
2,66	3	
2,61	2	
2,52	4	015
2,49	3	
2,41	4	
2,32	4	
2,21	4	017
2,14	6	
2,06	3	
2,02	4	019
1,97	3	
1,92	24	
1,92	37	020
1,88	2	
1,85	1	

Tablica 22. Međuplošni razmaci, $d/\text{\AA}$, relativni intenziteti, I_{rel} , i Millerovi indeksi, $00l$, uzorka DDA–DS snimljenog na 25 °C.

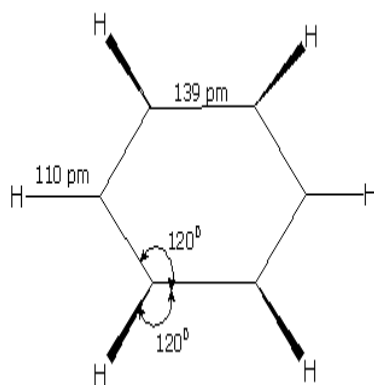
Analiza rezultata rentgenske difrakcije uzorka DDA–DS omogućuje zaključak da uzorak na sobnoj temperaturi ima karakter smektičke lamelne slagaline. Slično kako je literaturno

pokazano kod uzorka DA–DS na povišenoj temperaturi od 70 °C (Filipović-Vinceković i sur., 1991) postojanje druge krute lamelne faze s $d/\text{\AA} = 36,1$; izgledno je da kod uzorka DDA–DS uz lamelnu koegzistira i druga, heksagonska stupčasta faza (kako pokazuju matematički izračuni za intenzitete $I_{\text{rel}} > 20$ (u tablici 22 prikazani Millerovi indeksi, 00l, podebljani s eksponentom H).

Najvjerojatnije dolazi do kompeticije u slaganju katanionskih molekula na dva različita načina: lamelni i stupčasti. Radi izrazitih vezikularnih svojstava kationske komponente u vodenoj otopini, postoji mogućnost da je dodatkom anionske komponente rezultatna smektička faza ostatak takvog lamelno-vezikularnog slaganja. S druge strane, u vezikulama neangažirane molekule DDAB u interakciji s NaDS imaju afinitet stupčastom slaganju. Iz tog razloga bilo bi dobro ispitati njihovu interakciju napr. u etanolu, u kojem DDAB ne stvara vezikule, pa bi rezultatni katanionski spoj najvjerojatnije pokazao samo heksagonsko mezomorfnu fazu.

Najvjerojatnije, prisutnost tri dodecilna lanca na ionskim grupama katanionskog spoja omogućuje djelomično lamelno slaganje, djelomično stvaranje heksagonske stupčaste faze, ali povišenje temperature i početak taljenja alkilnih lanaca ubrzava raspad ionske molekule.

Usporedba osnovnih, eksperimentalno dobivenih vrijednosti debljina lamela, računata iz 00l difrakcijskih linija, $d_{00l}/\text{\AA}$, istraživanih katanionskih spojeva, data je u tablici 23.



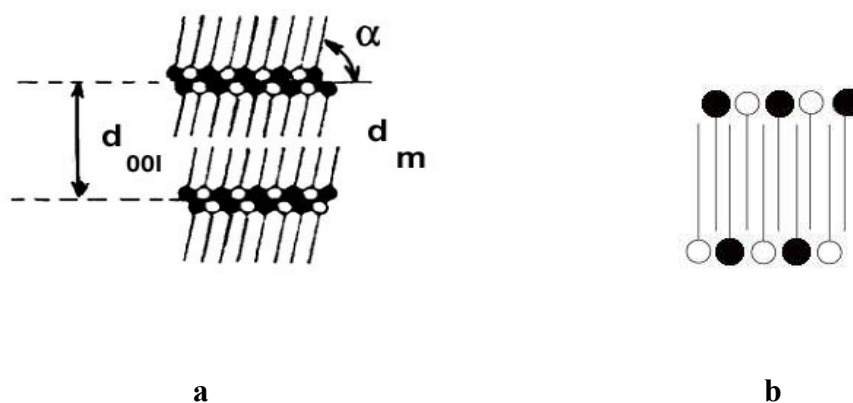
Slika 95. Geometrija i dimenzije molekule benzena.

Poznavajući duljinu dodecilnog lanca (16,7 Å) geometriju i dimenzije molekule benzena (slika 95), te približne efektivne ionske radijuse iona konstituenata ispitivanih molekula u vodenim otopinama pri 25 °C (Lange, 1973), izračunate su približne duljine ispitivanih ispruženih molekula PAT, $d_m/\text{\AA}$, i prikazane u tablici 23.

spoj	$d_m/\text{\AA}$	$d_{001}/\text{\AA}$	α
DA–DS	41,4	34,5	$56^\circ 26'$
DA–DBS	46,4	23,0	0 ili $29^\circ 43'$
DTA–DS	41,4	32,1	$50^\circ 50'$
DDA–DS	40,9	37,9	$67^\circ 55'$

Tablica 23. Usporedba izračunatih maksimalnih duljina ispruženih molekula ispitivanih PAT, $d_m/\text{\AA}$, eksperimentalnih vrijednosti debljina dvosloja, d_{001} , i kut nagiba alkilnih lanaca, α , ispitivanih katanionskih spojeva na sobnoj temperaturi.

Eksperimentalno određene vrijednosti debljina dvoslojeva niže su od duljina ispruženih molekula ispitivanih spojeva, što uključuje nekoliko pretpostavki: a) ili se radi o mogućnosti da je jedan od dodecilnih lanaca djelomično uklopljen između krajnjih dodecilnih lanaca druge molekule, b) ili su alkilni lanci jače ili manje ukošeni, ili c) se radi o kombinaciji pretpostavki a) i b). Točnu geometriju krute molekule bilo bi moguće odrediti RTG analizom monokristala, ali iz navedenih tvari nije bilo moguće dobiti monokristal.



Slika 96. Shema a) lamelne strukture: d_m označava duljinu ispruženih molekula, d_{001} eksperimentalno dobivenu vrijednost debljina dvosloja, a α kut nagiba alkilnih lanaca; i b) shema potpuno uklopljene vrste orijentacije alkilnih lanaca katanionskih molekula.

Za DA–DBS može se pretpostaviti da je lamelna slagalina građena od potpuno uklopljenih i neukošenih lanaca ($23,0 \times 2 \approx 46,4$) ili od alkilanih lanaca nagnutih pod kutom od $29,72^\circ$.

(Pri tome vrijedi da je $\sin \alpha = d_{001}/d_m$). Za DA–DS, DTA–DS i DDA–DS izračunati pripadni kutovi nagiba alkilnih lanaca iznose 56,44 °; 50,84 °; odn. 67,92 °.

Usporedba rezultata iz tablice 23, dobivenih na istoj temperaturi, pokazuje kako za DA–DS i DA–DBS, tj. za isti dodecilni kation, na kut nagiba alkilnih lanaca značajan utjecaj ima anion (dodecilsulfat ili dodecilbenzensulfonat). Veću debljinu dvoslojeva pokazuju svi spojevi s dodecilsulfatnim anionom u usporedbi s dodecilbenzensulfonatnim, kao i spojevi s dva alkilna lanca, u usporedbi s istima s jednim lancem, kao i spojevi kod kojih su metilne grupe zamijenjene vodikovim ionima (usporedba DA–DS i DTA–DS).

5. RASPRAVA

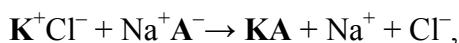
Primjena površinski aktivnih tvari u desorpciji hidrofobnih zagađivača, kao slabo topljivih organskih tvari, vrlo je dobro poznata i opširno opisana u literaturi (Singh i sur., 2007). PAT kao amfifilne komponente snižavaju površinsku napetost nakupljajući se na granici faza (slike 37, 41, 50 – 55), povećavaju topljivost hidrofobne faze procesom micelizacijske solubilizacije (Harwell i sur., 1999), povećavaju njezinu mobilnost, a time i izloženost željenoj biodegradaciji. Svoju široku primjenu PAT nalaze u domaćinstvu, prehrambenoj, farmaceutskoj, kozmetičkoj, metalurškoj industriji, pri crpljenju nafte, u agrokemiji isl. (Schramm i sur., 2003). Njihova ogromna godišnja svjetska potrošnja ukazuje na njihov značaj, ali i otvara pitanje njihovog utjecaja na ekosustave u smislu biotoksičnosti (Sánchez Leal i sur., 2008) i povišenja biokoncentracije, od urbanih efluenata do zaštićenih estuarija.

Obzirom na stalan rast tržišta produkata s PAT koji iznosi između 3,5 i 4,0 % godišnje, pitanje uklanjanja PAT kao kontaminanta iz okoliša sve se intenzivnije istražuje. Nažalost, prevladava mišljenje da socio-ekonomska i zdravstvena korist široke upotrebe PAT nadmašuje potencijalne rizike. Iz tog razloga se manji dio znanstvenih radova koncentrirao na istraživanja o uklanjanju prethodno upotrebljenih PAT. Takve otpadne vode sadrže komercijalne PAT otopljene u vodi. U pokušaju obnavljanja i održavanja degradiranih prirodnih procesa u okolišu i pokušajima približavanja svojstvima originalnog ekosustava, eksperimentalni se uvjeti nastoje prilagoditi realnima: radi se o otopinama različitih vrsta PAT, prisutnima u različitim koncentracijama, o različitoj koncentraciji prisutnih elektrolita (osobito u morskoj vodi), zavisno o klimatskom području PAT su prisutne u otopinama različitih temperaturnih intervala, zavisno o tipu tla ili prisustvu nekih drugih zagađivača (teški metali, organske tvari) takve otopine imaju i različite pH vrijednosti (Dos Reis i sur., 2004). Temeljna ideja ovog rada zasniva se na principu uklanjanja kationskih ili anionskih amfifila tj. PAT kao zagađivača iz upotrebljenih, otpadnih vodenih otopina, taložeći ih PAT suprotnog naboja, poznavajući uvjete njihovog međudjelovanja u širokim koncentracijskim područjima, kako je prikazano na slikama 44 i 48, tj. precipitacijskim dijagramima sustava dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilsulfata, te dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata. Pojam uklanjanja PAT iz okoliša do za okoliš prihvatljive razine, zavisi o definiciji samog pojma "prihvatljivosti", ali i o ljudskoj svijesti i dostupnim materijalnim sredstvima. Daleko rjeđe se u literaturi obrađuju tehnike agregiranja PAT u

otpadnim vodama uz posmik i vrtloženje (Maximova i Dahl, 2006) ili flokulacijom uz upotrebu sintetskih elektrolita, (bio)polimera (Smith-Palmer i Pelton, 2002), tanina (Beltran-Heredia i sur., 2009), ili koagulacijom upotrebom viševalentnih soli (Huang i Pan, 2002), djelovanjem električnog polja, ultrazvuka (Maximova i Dahl, 2006) ili membranskom ultrafiltracijom (Kowalska i sur., 2006).

Najvažniji procesi su identifikacija zagađivača i određivanje njegove koncentracije, što spada u domenu analitičke kemije, te izbor metode za obnavljanje prirodnih staništa uklanjanjem zagađivača. Nakon neposredne akcije uklanjanja i otklanjanja izvora zagađenja, nastavlja se i niz dugotrajnih postupaka monitoringa (Miura i sur., 2008). S ekološkog aspekta, pri dekontaminaciji surfaktantnih otopina vodi se računa kako o ponovnoj upotrebi izolirane PAT kao kontaminanta (Cheng i Sabatini, 2001), tako i o ponovnoj upotrebi vode kao otapala (Schouten i sur., 2007). Razmatrajući prirodu molekula najzastupljenijih PAT kao zagađivača nameće se zaključak da je najvažniji parametar njihov površinski naboj, naboj koji nosi funkcionalna skupina, pa su s time u skladu i izabirane kombinacije kationskih i anionskih PAT. Ujedno, ispitivana su svojstva vodenih otopina najvažnijih pojedinačnih PAT (dodecilamonijev klorid i natrijev dodecilbenzensulfonat), kako bi usporedba sa svojstvima smjesa njihovih vodenih otopina bila moguća. Tako su raznim metodama određene njihove *cmc*, standardne Gibbsove energije adsorpcije, ΔG_{ads}^o , i standardne Gibbsove energije micelizacije ΔG_{mic}^o , te vrijednosti Γ_{max} i a_{min} kao mjere učinkovitosti adsorpcije na međupovršini otopina-zrak, a funkcije struktura dotičnih molekula, te njihove orijentacije na međupovršini (tablice 2 i 3).

Zamišljena i testirana metoda uklanjanja površinski aktivnih kontaminanata bazira se na fizikalno-kemijskim principima ionske zamjene, tj. ionskog sparivanja, prema jednadžbi:



u kojoj $\mathbf{K}^+$ i $\mathbf{A}^-$ predstavljaju kationski odn. anionski organski dio odgovarajućih PAT u ekvimolnom odnosu, $\mathbf{Na}^+$ i $\mathbf{Cl}^-$ njihove protuione, a $\mathbf{KA}$ katanionsku PAT u obliku taloga.

Za razliku od individualnih PAT, binarna smjesa vodenih otopina kationske i anionske PAT pokazuje svojstvo sniženja vrijednosti *cmc*, kako je eksperimentalno dokumentirano na slici 55 i tablici 9, dok su tendencije solubilizacije i precipitacije povišene, kako je prikazano na slikama 44 i 48, a općenito – sposobnost njihove adsorpcije je smanjenja (Rodriguez i Scamehorn, 1999; Zhang i Somasunadaran, 2006). U širokim koncentracijskim područjima u kojima je individualna PAT uredno otopljena, u međudjelovanju s PAT suprotnog naboja,

dolazi do taloženja. Tako je npr. za sam dodecilamonijev klorid (kako je prikazano na slikama 36 i 37), te za sam natrijev dodecilbezensulfonat (slike 41 i 42) utvrđena njihova egzistencija u otopljenom stanju, za razliku od sustava smjesa njihovih vodenih otopina (usporedba sa slikom 48), koje obiluju različitim morfološkim vrstama (mikroskopske slike prikazane na slici 49). Provedena fizikalno – kemijska istraživanja pojedinačnih PAT i njihovih smjesa temeljena su na ispitivanju utjecaja koncentracije PAT. Eksperimenti i zaključci istraživanja odnose se na zadanu temperaturu, koja je također bitan faktor pri karakterizaciji sustava. Utjecaj temperature prikazan je na slici 40 za sam natrijev dodecilbezensulfonat (Sánchez Leal i sur., 2008), te je istraživao na ispitivanom sustavu dodeciltrimetilamonijev bromid i natrijev dodecilsulfat (slika 70). Promjena temperature od 25 °C do 55 °C, u gradijentu od po 10 °C, izaziva promjene ponašanja sustava DTAB i NaDS u smislu promjena ravnoteža pojedinih morfoloških vrsta, tako da niže temperature favoriziraju taloženje u širim koncentracijskim područjima, dok više temperature favoriziraju pojavu vezikula, a koncentracijsko područje pojave taloga drastično se suzuje.

Također, sustavi smjesa vodenih otopina PAT suprotnih naboja su promatrani nakon izvjesnog vremena starenja, tj. vremena koje je proteklo od trenutka miješanja komponenti do trenutka ispitivanja određenih svojstava sustava. Iskustveno i eksperimentalno je utvrđeno da su u kraćim vremenima starenja složenih sustava s PAT promjene najintenzivnije, a nakon 24 sata bitno sporije, pa su stoga svojstva sustava promatrana nakon starenja od 24 sata, kako prikazuju slike precipitacijskih dijagrama sustava dodecilamonijev klorid i natrijev dodecilsulfat (slika 44), sustava dodecilamonijev klorid i natrijev dodecilbezensulfonat (slika 48), te sustava dodeciltrimetilamonijev bromid i natrijev dodecilsulfat (slika 70). Svojstva nekih sustava zahtijevala su drugačiji izbor vremena starenja. Tako npr. u vezikularnom području za odabrane koncentracije smjesa vodenih otopina sustava DACl i NaDS, te sustava DACl i NaDBS, mjerene su vrijednosti pripadnih hidrodinamičkih promjera vezikula, za sustave starene 24 h i 48 h (tablice 5 i 10, slike 47 i 65), dok prikaz na slici 67 pokazuje zavisnost prosječne veličine vezikula istog sustava za duži vremenski period, od dvije do 20000 minuta (oko 2 tjedna) starenja sustava.

Posebna pažnja u ovome radu posvećena je kvantitativnom ispitivanju svojstava smjese vodenih otopina DACl i NaDBS, za koji su detaljno određeni: pripadne cmc ; maksimalne površinske koncentracije, Γ_{max} ; minimalne površine koju zauzima pojedinačna kationska i anionska, te katanionska molekula PAT na međupovršini otopina/zrak, a_{min} ; agregacijski broj, N_{ag} ; površina micela, a_m , i površina ionske grupe, a_g ; množinski udio DACl u miješanom

monosloju, aktivnosni koeficijenti DACl i NaDBS i interakcijski parametar, β^p , za ekvivalentne smjese (tablica 6); množinski udio DACl u miješanoj miceli, aktivnosni koeficijenti f_{DACl} i f_{NaDBS} i interakcijski parametar, β^m , za ekvivalentne smjese (tablica 7); zavisnost kritične micelizacijske koncentracije smjese o porastu množinskog udjela DACl, α_{DACl} (slika 56); zavisnost množinskog udjela DACl u miješanoj miceli, x_{DACl} , o množinskom udjelu DACl, α_{DACl} (slika 57); te zavisnost aktivnosnih koeficijenata, f , u miješanoj miceli, o množinskom udjelu DACl, α_{DACl} (slika 58). Sumarni prikaz rezultata ispitivanih sustava vodenih otopina smjesa DACl i NaDBS, dobivenih mjerenjem površinske napetosti i električne provodnosti sadrži kritični parametar pakiranja P , koji predviđa najvjerojatniju strukturu asocijata formiranih u ispitivanim vodenim otopinama (tablica 9), a koje su eksperimentalno potvrđene mikroskopskim opažanjima, ukazujući na izrazitu razliku struktura formiranih u suvišku kationske, ili anionske komponente. Tendencija favoriziranog stvaranja vezikula i lamela u sustavima pripremljenim s NaDBS pri višim koncentracijama, potvrđena je i serijom prikazanih fotografija (slika 49 c–f). Parametri sinergizma za smjese vodenih otopina sustava DACl i NaDBS, te vrijednosti interakcijskog parametra u miješanoj miceli i ekvivalentne smjese potvrđuju tezu da je interakcija kationske i anionske PAT izrazito favorizirana i sinergističkog karaktera (tablica 8).

Utjecaj vrste ionskih grupa je objašnjen izborom različitih kationskih i anionskih PAT. Od kationskih PAT izabrane su: dodecilamonijev klorid, dodeciltrimetilamonijev bromid i didodecildimetilamonijev bromid. Svaka od tih PAT sadrži ugljikovodični lanac od 12 C-atoma, ali se međusobno razlikuju u tome što dodeciltrimetilamonijev bromid za razliku od dodecilamonijevog klorida dodatno sadrži umjesto tri vodikovih iona na amino grupi tri metilne grupe, a didodecildimetilamonijev bromid sadrži dva dodecilna lanca i dvije metilne grupe. Pri izboru anionskih PAT, natrijevog dodecilsulfata i natrijevog dodecilbenzensulfonata, glavna misao vodilja bila je najveća zastupljenost navedenih PAT u upotrebi na svjetskoj razini, a time i visoka zastupljenost u otpadnim vodama, kao ekološki potencijalno nepoželjnih konstituenata. Na europskom tržištu, natrijev dodecilbenzensulfonat je zastupljen u sredstvima za pranje (u obliku praška, tekućine ili tableta) s 3–22 %, u sredstvima za izbjeljivanje s 3–11 %, u sredstvima za ručno pranje suđa s 2–30 %, te u raspršivačima raznih namjena s 1–37%. Natrijev dodecilsulfat i natrijev dodecilbenzensulfonat se s kemijskog gledišta bitno razlikuju u građama svojih molekula, što posljedično utječe na arhitekturu katanionskih produkata. Ta činjenica je i rezultirala stvaranjem očekivano tipičnih smektičkih krutih katanionskih produkata dodecilamonijevog

dodecilsulfata (slika 81, 82 i tablica 16), dodecilamonijevog dodecilbenzesulfonata (slika 85, 86 i tablica 18) i dodeciltrimetilamonijevog dodecilsulfata (slika 89, 90 i tablica 20), ali i u literaturi još neopisanog primjera smjese smektičke lamelne slagaline i heksagonske stupčaste faze didodecildimetilamonijevog dodecilsulfata (slika 93, 94 i tablica 22). Očito je da didodecildimetilamonijev kation svojom plošnom arhitekturom u interakciji sa štapićastim dodecilsulfatnim anionom ne stvara isključivo uobičajenu lamelnu slagalinu – karakterističnu za katanionsku interakciju dviju vretenastih molekula, nego navedenu smektičku s izvjesnim udjelom heksagonske stupčaste faze.

Utjecaj koncentracije anorganskog elektrolita NaCl ispitivan je na sustavu vodenih otopina DDAB i NaDS, a koncentracija je varirana između 1 % i 2,5 % (slika 74 a-e). Koncentracija NaCl birana je slijedeći općenito prihvaćenu podjelu tekućih i stajaćih voda na Zemlji, od svježih pitkih (sadržaj NaCl < 0,05 %), slankastih (0,05 % do 3 %), slanih (3 % do 5 %), do slanica (> 5 %). Pokazano je kako povišenje koncentracije u sustav dodanog elektrolita izaziva tranziciju nestabiliziranih vezikula u lamelnu fazu (slika 74), a pretpostavljen je i mehanizam transformacije katanionskih miješanih micela, preko unilamelnih vezikula u blastule i lamelnu fazu (slika 76).

Utjecaj anorganskog protuiona (Cl^- , Br^- , Na^+) u ovom radu nije posebno ispitivan.

Obzirom na široku upotrebu PAT u nizu tehnoloških i industrijskih procesa, u kojima se koristi neko od svojstava PAT u pozitivnom smislu, negativna je činjenica da takvi procesi rezultiraju znatnom količinom visoko koncentriranih otpadnih PAT koje je neophodno ukloniti prije ispuštanja u okoliš. PAT prisutne pri koncentracijama višim od svojih pripadnih *cmc* podliježu usporenom procesu biodegradacije i predstavljaju toksičan kontaminant.

Metoda uklanjanja PAT kao zagađivača iz vodenih otopina međudjelovanjem kationskih i anionskih amfifila uglavnom je u praksi izbjegavana radi tendencije taloženju, ili su kationska i anionska komponenta korištene u nestehiometrijskim odnosima u cilju što uspješnije solubilizacije kontaminanta (Weschayanwiwat i sur., 2008). Ovim radom je upravo tendencija taloženja iskorištena kao prednost metode, koja je potencijalno financijski isplativa, temelji se na specifičnom tretmanu površinski aktivnog kontaminanta *in situ*, kontaminanta koji nije lokaliziran nego raspršen u cijelom volumenu zagađenog uzorka, a pogodna je za vode stajaće, rezervoare ili bazene. Međutim, ni ovaj rad ne može pružiti jedinstveni koncept i perspektivu upotrebe tehnoloških metoda uklanjanja kationskih ili anionskih amfifilnih zagađivača iz vodenih otopina, zasnovanih na koloidnoj i površinskoj kemiji. Ideja uklanjanja jedne od PAT drugom PAT suprotnog naboja podrazumijeva analitičko određivanje PAT koju

se želi ukloniti iz vodene otopine dodatkom ekvivalentne količine PAT suprotnog naboja, njihovo međusobno agregiranje i uklanjanje agregata odn. precipitata jednostavnom metodom filtriranja ili spontanom taloženjem djelovanjem gravitacije nakon izvjesnog vremena starenja.

Razumijevanje procesa agregiranja jedno je od najznačajnijih pitanja u razvoju tehnologije zaštite ekosustava, a uključuje istraživanja različite prirode induciranja tog procesa, površinski naboj i hidrodinamičke uvjete, međučestičnu koliziju, elektrostatsko privlačenje suprotno nabijenih čestica, te fraktalnu strukturu produkata (Maximova i Dahl, 2006). Trenutno su na snazi četiri prepoznata mehanizma agregiranja u vodenim otopinama: kompresija dvostrukog sloja, površinska neutralizacija naboja, međučestično premošćivanje, te izdvajanje (i identifikacija) nastalog produkta. Pri tome u realnim sustavima dolaze do izražaja izvjesna odstupanja obzirom na individualne karakteristike pojedinačnih PAT, kako u krutom stanju tako i u vodenim otopinama; što se reflektira i na svojstva smjesa njihovih vodenih otopina, te na karakter nastalog agregata, radi čega su ispitivana termička svojstva krutih katanionskih spojeva. Na nižoj razini to je rezultat spontanog samoasociranja i samoorganiziranja molekula PAT pri koncentracijama iznad *cmc* i individualnih amfifilnih komponenata i njihovih smjesa, u supramolekulske aggregate različitog oblika i veličine (od micela, preko različitih vrsta mezofaza, do tekućih kristala), sve u strogoj zavisnosti o koncentraciji PAT i njihovim faznim svojstvima. Općenito, porast koncentracije PAT rezultira višim stupnjem uređenosti i organizacije (Tiddy, 1980). Posljedično, interakcija smjesa homogenih otopina PAT različitih predznaka naboja, rezultira stvaranjem heterogene otopine, tj. nastupa agregiranje radi formiranja nove vrste nanostrukturiranog materijala (Tiddy, 1980) hijerarhijske strukture, tj. prisutne arhitekture strukture unutar neke druge, više strukture. To su termodinamički stabilne strukture, a PAT su u njima pakirane na specifičan način, uvažavajući vlastita geometrijska svojstva i ona svojih kontra-partnera. Paralelno, na makroskopskoj razini dolazi do asocijacije nanostruktura u vidljivi agregat, kao izvjestan tip produkta nastao separacijom faza, koji se vrlo često manifestira kao talog ili rjeđe vezikule, a grade ih planarne ili kuglaste lamelne strukture izduženih dvoslojnih hidrofobnih ploha odvojenih tankim hidrofilnim slojevima (Tiddy, 1980). Stanje lanaca PAT u agregatima može se opisati kao ono nalik tekućem kristalu, u kojem prevladava nered u ograničenom dometu, ali i dalekometna uređenost. Varijacije u svojstvima kationske i anionske PAT (duljina lanca, broj repova isl.), razlike u strukturi i veličini polarnih grupa, uvjeti u otopini (koncentracija, temperatura, pH, koncentracija elektrolita isl.) omogućuju fino podešavanje pri izboru željene fazne morfologije iz bogate raznolikosti potencijalno mogućih morfologija. Strukturalna i

organizacijska uređenost agregata posljedica je orijentacijskih i hirofilno-hidrofobnih preferencija molekula u mezostrukturnim, liotropnim otopinama i termotropnim katanionskim krutinama.

Osim o pozitivnim stranama ispitivane i predložene metode uklanjanja amfifilnih zagađivača iz vodenih otopina međudjelovanjem kationskih i anionskih PAT, na žalost, postoje i one negativne: 1) pitanje provedbe poželjnog miješanja cjelokupnog volumena zagađene vodene otopine nakon dodatka PAT suprotnog naboja, 2) teškoća pri uklanjanju nastalog taloga, te 3) potreba provedbe postupka ev. frakcioniranog otapanja i prekrystaliziranja taloga u organskim otapalima, žele li se ishodne komponente ponovo dobiti u originalnom stanju. Iako su u prosječnim vodama analitičke koncentracije prisutnih PAT izrazito niske, one su u netretiranim urbanim otpadnim vodama znatne, kako je prikazano u tablici 24.

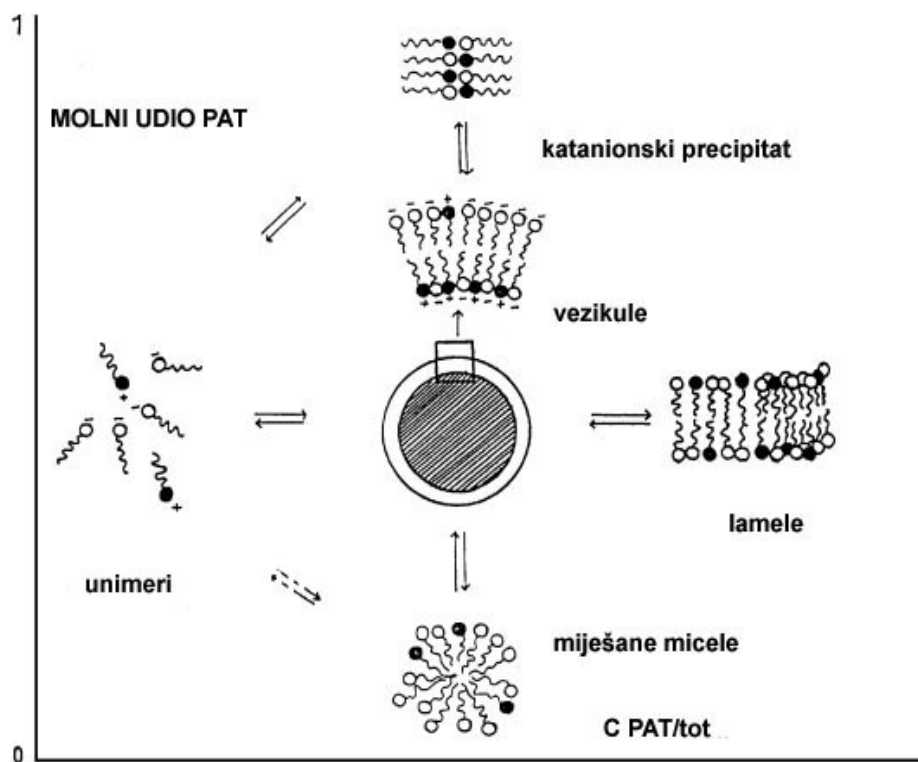
vrste voda	[NaDBS]	
	$\mu\text{g L}^{-1}$	mol dm^{-3}
sirova pitka voda	0,18	$5,2 \cdot 10^{-10}$
pročišćena pitka voda	0,084	$2,4 \cdot 10^{-10}$
filter s aktivnim ugljenom	$< 0,07$	$< 2,0 \cdot 10^{-10}$
bunarske vode	0,58 – 1,2	$2,0 \cdot 10^{-9}$ – $3,0 \cdot 10^{-9}$
podzemne vode	0,31	$8,90 \cdot 10^{-10}$
morske vode u lukama	0,031	$8,90 \cdot 10^{-11}$
nabujali riječni pritoci	2,4 – 92	$7,0 \cdot 10^{-9}$ – $2,6 \cdot 10^{-7}$
tretirane otpadne vode	360 – 1500	$1,03 \cdot 10^{-6}$ – $4,3 \cdot 10^{-6}$
otpadne urbane vode	2750 mg L^{-1}	$7,89 \cdot 10^{-3}$

Tablica 24. Prosječna koncentracija natrijevog dodecilbenzensulfonata u prirodnim i otpadnim vodama, s različitih lokacija i za različitu namjenu (Kaj i sur., 2008).

U skladu s podacima iz tablice 24, navedene vrijednosti bitno su više nizvodno, osobito u sedimentima ($130\text{--}170 \text{ ng g}^{-1}$) i tlu (200 ng g^{-1}), te u urbanim područjima (Kaj i sur., 2008). Vrijednosti za pitku, podzemne, bunarske i morske vode u lukama su optimalne. Iznimku

predstavljaju otpadne urbane vode s izrazito visokim sadržajem NaDBS. U interakciji s ekvimolnom koncentracijom DACl pri $7,89 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ nastao bi talog katanionske soli DA–DBS, koja bi unutar 24 sata istaložila. Istaloženi NaDBS bi tako bio uspješno blokiran iz vodene otopine, ne bi mogao dalje migrirati vodotokom i biti daljnjim izvorom zagađenja ili bioakumulacije. Bijeli talog DA–DBS se može ukloniti nakon ispuštanja ili prelijevanja tako obrađene vode s dna bazena, tj. spremnika. Naime, utvrđeno je da je LC50 vrijednost u iznosu od 1 mg L^{-1} NaDBS fatalna za neke ribe i beskralježnjake. Poznato je da kod kralježnjaka NaDSB izaziva iritaciju kože i očiju, senzibilizaciju, dugoročno je detektiran potencijalni karcinogeni, mutageni efekt i reproduktivna toksičnost na pokusnim životinjama (Madsen i sur., 2001).

Zaključno; svojstvo samoasociranja i samoorganiziranja kako pojedinačnih PAT, tako i njihovih katanionskih produkata u više strukture, od miješanih micela, preko tekućih kristala, do precipitata različite morfologije, građe i fizikalno-kemijskih svojstava, zavisi o ravnoteži hidrofilno-hidrofobnih svojstava pojedinačnih molekula. Općenito, ta ravnoteža zavisi o individualnoj koncentraciji pojedine PAT i njezinom molnom udjelu, te totalnoj koncentraciji PAT u otopini, te temperaturi. Shema međudjelovanja dviju PAT suprotnih naboja predložena je na slici 97. Pojedinačne molekule PAT, tzv. unimeri, slobodno postoje u vrlo razrijeđenim vodenim otopinama. Povišenjem koncentracije unimeri uspostavljaju novu ravnotežu prelaskom u miješane micelle, vezikule ili katanionski precipitat. Vezikule su isključivo lamelne strukture, dok je katanionski precipitat to u pravilu kod štapičaste arhitekture molekula PAT, dok je za plošne molekule karakteristična heksagonska stupčasta struktura. Iako u ovome radu taj aspekt nije proučavan, izvjestan utjecaj ima i geometrija pojedine molekule PAT, koja opet zavisi o duljini i broju alkilnih lanaca, geometriji slaganja lanaca, te veličini pojedine ionske grupe. Koncentracijski zavisne ravnoteže postoje i između miješanih micela i vezikula, te vezikula i katanionskog precipitata, kako je na realnim sustavima DACl i NaDS (slika 44), te DACl i NaDBS (slika 48) detaljno obrađeno u ovome radu.



Slika 97. Predložena shema međudjelovanja kationskih (○) i anionskih (●) PAT i prirode njihovih produkata, pri nekoj konstantnoj temperaturi.

6. ZAKLJUČCI

Ovaj rad temeljen je na ideji uklanjanja amfifilnih zagađivača iz vodenih otopina međudjelovanjem kationskih i anionskih površinski aktivnih tvari. Zamišljena ideja je razrađena u cilju sniženja koncentracija komercijalno najzastupljenijih amfifila u okolišu, prvenstveno natrijevog dodecilbenzensulfonata i natrijevog dodecilsulfata. U pokušaju obnavljanja i održavanja degradiranih prirodnih procesa u okolišu i pokušajima približavanja svojstvima originalnog ekosustava, eksperimentalni su se uvjeti nastojali prilagoditi realnima.

Priredene su i istraživane otopine različitih pojedinačnih vrsta amfifila, te njihovih kationskih i anionskih smjesa. Raznim tehnikama ispitivanja karakterizirana su: a) svojstva vodenih otopina pojedinih površinski aktivnih tvari i međudjelovanja njihovih smjesa u otopini i na međupovršini otopina – zrak, te b) svojstva različitih krutih faza u smislu faznih i polimorfnih prijelaza i identifikacije tekuće kristalne faze. U prvu grupu spadaju tehnike određivanja granica taloženja i konstrukcija precipitacijskih dijagrama, mjerenje površinske napetosti, električne provodnosti i raspršenja svjetlosti, a u drugu elementna analiza, diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), difrakcija rentgenskih zraka praškastih uzoraka, te svjetlosna mikroskopija.

Određena je kritična micelizacijska koncentracija dodecilamonijeva klorida ($cmc_{DACl} = 1,48 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) i natrijevog dodecilbenzensulfonata ($cmc_{NaDBS} = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$), te njihove pripadne standardne Gibbsove energija adsorpcije, ΔG_{ads}^o , i micelizacije, ΔG_{mic}^o . Konstruirani su precipitacijski dijagrami dodecilamonijeva klorida i natrijevog dodecilsulfata, te dodecilamonijeva klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata, u vezikularnim područjima odabranim koncentracijama smjese vodenih otopina DACl i NaDS, te DACl i NaDBS određene su vrijednosti pripadnih hidrodinamičkih promjera vezikula, d_h/nm , za sustave s različitim vremenom starenja. Za populacije vezikula opažen je nelinearni sigmoidalni rast u izvjesnom vremenskom intervalu, karakterističan za mnoge kompleksne prirodne kemijske procese.

Ispitana su svojstva adsorpcije na granici faza otopina-zrak, samoorganizacija u smjesama dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbenzensulfonata, te izračunat interakcijski parametar u miješanom monosloju za ekvivalentne smjese ($\beta^p = -29,17$), interakcijski parametar u miješanoj miceli za ekvivalentne smjese DACl i NaDBS ($\beta^m = -29,41$), te je

dokazano kako su uvjeti za sinergizam efektivnosti amfifila suprotnih elektrostatskih naboja zadovoljeni.

Prikazana je asocijacija u vodenim otopinama smjesa dodecilamonijevog klorida i natrijevog dodecilbensulfonata u micele, izračunate su maksimalne površinske koncentracije ($\Gamma_{\max}/\text{mol m}^{-2}$), minimalne površine pojedinih molekula na međupovršini otopina-zrak za različite koncentracijske presjeke jedne i druge komponente, te u ekvimolnom području, te je izračunat kritični parametar pakiranja za preferirani oblik agregata (P). Uočena je tendencija favoriziranog stvaranja vezikula i lamela pri višim koncentracijama NaDBS, što je i potvrđeno serijom mikroskopskih fotografija. Izračunate su promjene slobodne Gibbsove energije micelizacije, ΔG_{mic} , i promjene slobodne Gibbsove energije adsorpcije, ΔG_{ads} , za razne koncentracijske presjeke i ekvimolne smjese.

Na primjeru vodenih otopina katanionskih smjesa dodeciltrimetilamonijevog bromida i natrijevog dodecilsulfata istraživana su razna fizikalno-kemijska svojstva variranjem molnog odnosa kationske i anionske komponente i temperature.

Podaci analize fizikalno-kemijskih svojstava vodenih otopina katanionskih smjesa didodecildimetilamonijevog bromida i natrijevog dodecilsulfata omogućili su pretpostavku o mehanizmima transformacije miješane micele u lamelnu fazu, provociranu dodatkom anorganskog elektrolita. Transformacije idu najvjerojatnije redom: miješane micele $\rightarrow$ dvoslojna membrana nestabiliziranih rubova $\rightarrow$ unilamelna vezikula $\rightarrow$ blastula $\rightarrow$ lamelna faza. Dodatak elektrolita pomiče sve ravnoteže i pojave faza prema područjima nižih koncentracija, dok povišenje temperature izaziva suprotan učinak.

Objašnjen je princip nastajanja katanionskog amfifila međudjelovanjem ekvimolnih udjela anionskih i kationskih površinski aktivnih tvari. Isti katanionski sustavi čija su fizikalno-kemijska i liotropna svojstva ispitivana u vodenim otopinama, podvrgnuti su kao krutine ispitivanju svojih termotropnih svojstava. Tako je ispitivan dodecilamonijev-dodecilsulfat, dodecilamonijev dodecilbenzesulfonat, dodeciltrimetilamonijev dodecilsulfat i didodecildimetilamonijev dodecilsulfat. Za razliku od prva tri uzorka koji su identificirani kao smektičke lamelne slagaline, četvrti je prepoznat kao smjesa smektičke i heksagonske stupčaste strukture. Eksperimentalno određene i izračunate vrijednosti debljina pripadnih dvoslojeva niže su od duljina ispruženih molekula ispitivanih spojeva, što je objašnjeno mogućnošću da je jedan od dodecilnih lanaca djelomično uklopljen između krajnjih dodecilnih lanaca druge molekule. Izračunati su pripadni kutovi nagiba alkilnih lanaca. Stanje lanaca u amfifilnim agregatima može se opisati kao ono nalik tekućem kristalu, u kojem

prevladava nered u ograničenom dometu, ali i izvjesna uređenost. Varijacije u svojstvima kationske i anionske PAT (duljina lanca, broj lanaca), razlike u strukturi i veličini polarnih grupa, uvjeti u otopini (koncentracija, temperatura, pH, koncentracija elektrolita) omogućuju fino podešavanje pri izboru željene fazne morfologije iz velikog broja potencijalno mogućih morfologija. Strukturalna i organizacijska uređenost agregata posljedica je orijentacijskih i hirofilno-hidrofobnih preferencija molekula u mezostrukturnim, liotropnim otopinama i termotropnim katanionskim krutinama.

Svojstva samoasociranja i samoorganiziranja, kako pojedinačnih amfifila tako i njihovih katanionskih produkata, u više strukture, od miješanih micela, preko tekućih kristala, do precipitata različite morfologije, građe i fizikalno-kemijskih svojstava, zavisi o ravnoteži hidrofilno-hidrofobnih svojstava pojedinačnih molekula. Općenito, ta ravnoteža zavisi o individualnoj koncentraciji pojedine PAT i njezinom molnom udjelu, totalnoj koncentraciji PAT u otopini, te temperaturi. Predložena je shema međudjelovanja dvaju amfifila suprotnih naboja.

Sva ta iskustva pokušala su se primijeniti na realne sustave, tako da je zamišljena i testirana metoda uklanjanja površinski aktivnih kontaminanata bazirana na fizikalno-kemijskim principima ionske zamjene, ionskog sparivanja, tj. stvaranja katanionske soli. Iako su prosječne koncentracije npr. natrijevog dodecilbenzensulfonata u prirodnim i otpadnim vodama s različitih lokacija i za različitu namjenu relativno niske, te su koncentracije amfifila u otpadnim, osobito urbanim vodama podesne za uklanjanje predloženom metodom.

Istraživanja svojstava i dinamike amfifilnih sustava imaju sve veći značaj u okviru koloidne kemije i postaju biološki i ekološki relevantni, osobito u novije vrijeme jačanja ekološke osviještenosti stanovništva.

7. LITERATURA

- Aicart i Junqera, 2002 Aicart E, Junqera E. 2002. Mixed Surfactant Aggregates: Experimental and Theoretical Characterization. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Ed. Arthur Hubbard. Marcel Dekker Inc. Santa Barbara:1–17.
- Almgren i Rangelov, 2004) Almgren M, Rangelov S. 2004. Spontaneously Formed Nonequilibrium Vesicles of Cetyltrimethylammonium Bromide and Sodium Octyl Sulfate in Aqueous Dispersions. *Langmuir* 20:6611–6618.
- Antunes, 2009 Antunes FE, Marques EF, Miguel MG, Lindman B. 2009. Polymer–vesicle association. *Advances in Colloid and Interface Science* 147–148 :18–35.
- Bai i sur., 2001 Bai G, Wang Y, Wang J, Han B, Yan H. 2001. Microcalorimetric Studies of the Interaction between DDAB and SDS and the Phase Behavior of the Mixture. *Langmuir* 17:3522–3525.
- Baker i sur., 2000 Baker IJA, Matthews B, Soares H, Krodziewska I, Furlong DN, Grieser F, Drummond CJ. 2000. Sugar Fatty Acid Ester Surfactants: Structure and Ultimate Aerobic Biodegradability. *Journal of Surfactants and Detergents* 3(1):1-11.
- Becher, 1962 Becher P. 1962. Nonionic surface-active compounds: Effect of electrolyte. *Journal of Colloid Science* 17(4):325-333.
- Beltran-Heredia i sur., 2009 Beltran-Heredia J, Sanchez-Martin J, Solera-Hernandez J. 2009. Removal of sodium dodecyl benzene sulfonates from water by means of a new tannin-based coagulant: Optimisation studies through design of experiments, *Chem. Eng. J.* 153:56–61.
- Bergerström i Pederson, 1999 Bergerström N, Pederson JS. 1999. A small-angle neutron scattering (SANS) study of tablet-shaped and ribbon-like micelles formed from mixtures of anionic and cationic surfactant. *J. Phys. Chem. B* 109:8502–8513.
- Binana-Limbelé i sur., 1991 Binana-Limbelé W, van Os NM, Rupert LAM, Zana. 1991. Micelle aggregation numbers in aqueous solutions of sodium alkylbenzenesulfonates. *J. Colloid Interface Sci.* 141:157–167.
- Brasher i Kaler, 1996 Brasher LL, Kaler EW. 1996. A Small-Angle Neutron Scattering (SANS) Contrast Variation Investigation of Aggregate Composition in Catanionic Surfactant Mixtures. *Langmuir* 12:6270–6276.
- Britton LN, 1998 Britton LN. 1988. Surfactants and Environment. *Journal of surfactants and Detergents* 1(1):109-117.
- Brownawell i sur., 1997 Brownawell BJ, Chen H, Zhang W, Westall JC. 1997. Sorption of nonionic surfactants on sediment materials. *Environmental*

- Science & Technology 31:1735-1741.
- Burducea, 2004 Burducea G. 2004. Lyotropic Liquid Crystals I Specific structures Romanian Reports in Physics 56(I):66-86.
- Cahn, 2005 Cahn RW. 2005. Concise Encyclopedia of Materials Characterization, Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- Cain, 1994 Cain RB. 1994. Biodegradation of detergents. Current Opinion in Biotechnology 5(3):266-274.
- Cano i Dorn, 1996 Cano ML, Dorn PB. 1996. Sorption of an alcohol ethoxylate surfactant to natural sediments. Environmental Toxicology and Chemistry 15:684-690.
- Caponetti i sur., 1987 Caponetti E, Triolo R, Ho PC, Johnson JS Jr, Magid LJ, Butler P, Payne KA, 1987. A small angle neutron scattering (SANS) study of micellar structure and growth of a straight-chain benzene sulfonate: comparison with an isomeric branched chain surfactant. J. Colloid Interface Sci. 116:200–210.
- Cavalli, 2004 Cavalli L. 2004. Surfactants in the Environment: Fate and Effects of Linear Alkylbenzene Sulfonates (LAS) and Alcohol-Based Surfactants. In (ed) Zoller U. Handbook of detergents – part B: Environmental Impact. Surfactant Science Series 121:373-420.
- Chakraborty i sur., 2010 Chakraborty S, Chakraborty A, Ali M, Saha SK. 2010. Surface and Bulk Properties of Dodecylbenzenesulphonate in Aqueous Medium: Role of the Nature of Counterions. Journal of Dispersion Science and Technology 31:209-215.
- Chandrasekhar, 1992 Chandrasekhar S. 1992. Liquid Crystals. 2nd ed. Cambridge University Press, London, UK.
- Chen i sur., 1999 Chen L, Shen H, Eisenberg A. 1999. Kinetics and Mechanism of the Rod-to-Vesicle Transition of Block Copolymer Aggregates in Dilute Solution. J. Phys. Chem. B. 103:9488–9497.
- Cheng i Sabatini, 2001 Cheng H., Sabatini DA. 2001. Reverse-micellar extraction for micellar-solubilized contaminant and surfactant removal, Sep. Purif. Technol. 24:437–449.
- Chevalier, 2002 Chevalier Y. 2002. New surfactants: new chemical functions and molecular architectures. Current Opinion in Colloid & Interface Science 7:3-11.
- Clint, 1975 Clint JH. 1975., Micellization of mixed nonionic surface active agents. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 71:1327-1334.
- Cohen i sur., 1993 Cohen DE, Kaier EW, Carey MC. 1993. Cholesterol carriers in human bile: Are “lamellae” involved?. Hepatology 18:1522-1532.
- Collings i Hird, 1997 Collings PJ, Hird M. 1997. Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics, Taylor&Francis, London.
- de Gennes i Prost, 1993 de Gennes PG, Prost J. 1993. The Physics of liquid crystals. 2ed. Clarendon Press, Oxford.

- de Guertechin, 1994 de Guertechin LO. 1994. Surfactants: Classification, from Colgate-Palmolive Research and Development. In (ed) Broze G. Handbook of detergents – part A: Properties. Surfactant Science Series 82:7-46.
- Demus i Richter, 1978 Demus D, Richter L. 1978. Textures of Liquid Crystals. VEB Verlag Chemie, Weinheim.
- Demus i Richter, 1980 Demus D, Richter L. 1980. Textures of Liquid Crystals, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- Dervichian, 1982 Dervichian DG. 1982. A comparative analysis of phase transitions in hydrotropic liquid crystals and in monolayers of long-chain substances. J. Colloid Interface Sci. 90:71–85.
- Di Corcia i Samperi, 1994 Di Corcia A, Samperi R, Marcomini A. 1994. Monitoring Aromatic Surfactants and Their Biodegradation Intermediates in Raw and Treated Sewages by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography. Environ.Sci.Technol. 28(5):850-858.
- Direktiva 91/271/EEZ Direktiva Vijeća 91/271/EEZ o odvodnji i pročišćavanju komunalnih otpadnih voda
- Dixit i Naik, 2002 Dixit SG, Naik PV. 2002. Interaction of cationic and anionic surfactants. In (ed. Hubbard A.) Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Marcel Dekker Inc. Santa Barbara, 2549-2557.
- Dixit i Naik, 2006 Dixit SG, Naik PV. 2006. Cationic and anionic surfactant interaction. In (ed. Somasundaran P, Hubbard A.) Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker, New York.
- Doong i sur., 1998 Doong RA, Wu YW, Lei WG. 1998. Surfactant enhanced remediation of cadmium contaminated soils. Water Sci Technol 37:65-71.
- Dos Reis i sur., 2004 dos Reis MJ, Silverio F, Tronto J, Valim JB. 2004. Effect of pH, temperature and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonates into Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides, J. Phys. Chem. Solids 65:487–492.
- Durbut, 1994 Durbut P. 1994. Surface Activity. In (ed. Broze G) Handbook of detergents – part A: Properties. Surfactant Science Series 82:47-98.
- Đaković, 1985 Đaković LJ. 1985. Koloidna hemija. Tehnološki fakultet u Novom Sadu – Zavod za izdavanje udžbenika u Novom Sadu str. 35-39.
- Eichhorn, 2001 Eichhorn P. 2001. Surfactants and Their Aerobic Degradation Products: Formation, Analysis, and Occurrence in the Aquatic Environment. Dissertation submitted to the Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg-Universität of Mainz, Germany for the degree of Doctor of Natural Sciences, Mainz.
- Esson i sur., 2000 Esson JM, Ramamurthy N, Meyerhoff ME. 2000. Polyelectrolyte–surfactant complexes: an aqueous titration method to model ion-pairing within polymeric membranes of polyion-sensitive

- electrodes. *Analytica Chimica Acta* 404(1):83-94.
- European Patent EP 1 063 202 A2 Patent EP 1 063 202 A2, Biotreatment of surfactants in wastewater, <http://www.freepatentsonline.com/EP1063202pdf>
- Evans i Furlong, 2003 Evans GM, Furlong JC. 2003. *Environmental Biotechnology: Theory and Application*, John Wiley&Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England.
- Feijtel i sur., 1996 3 Feijtel T, Vits H, Murray-Smith R, van Wijk R, Koch V, Schröder R, Birch R, Ten Berge W. 1996. Fate of LAS in activated sludge wastewater treatment plants: A model verification study. *Chemosphere* 32(7):1413-1426.
- Filipović-Vinceković i sur., 1991 Filipović-Vinceković N, Škrtić D, Tomašić V. 1991. Interactions of Dodecylammonium/Dodecyl Sulfate Systems. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 95:1646-1651.
- Filipović-Vinceković i sur., 1997 Filipović-Vinceković N, Pucić I, Popović S, Tomašić V, Težak Đ. 1997. Solid-phase transitions of catanionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science* 188:396-403.
- Filipović-Vinceković i Tomašić, 2000 Filipović-Vinceković N, Tomašić V. 2000. Solid State Transitions of Surfactant Crystals. In (ed Garti N.) *Thermal Behavior of Dispersed Systems*, New York, Marcel Dekker Inc, Surfactant Science Series 93:451-476.
- Filipović-Vinceković i Tomašić, 2002 Filipović-Vinceković N, Tomašić V. 2002. Solid-Phase Transitions of Ionic Surfactants. In (ed Hubbard A.) *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Santa Barbara, Marcel Dekker Inc, 4718-4736.
- Games i sur., 1982 Games LM, King JE, Larson RJ. 1982. Fate and distribution of a quaternary ammonium surfactant, octadecyltrimethylammonium chloride (OTAC), in wastewater treatment. *Environ Sci Technol* 16:483-488.
- Gersten i Smith, 2001 Gersten I, Smith FW. 2001. *Characterization of Materials. The Physics and Chemistry of Materials*, Wiley&Sons, New York, Chapter 24.
- Gilson i sur., 1976 Gilson DFR, Kertes AS, Manley RSJ, Tsau J, Donnay G. 1976. Polymorphism in n-alkylammonium chlorides: X-ray powder diffraction studies. *Can. J. Chem.* 54:765-768.
- Gonzalez-Mazo i sur., 1997 Gonzalez-Mazo E, Honing M, Barcelo D, Gomez-Parra A. 1997. Monitoring Long-Chain Intermediate Products from the Degradation of Linear Alkylbenzene Sulfonates in the Marine Environment by Solid-Phase Extraction Followed by Liquid Chromatography/Ionspray Mass Spectrometry. *Environ Sci Technol* 31(2):504-510.
- Gorelik i sur., 1999 Gorelik E, Sivan D, Weiss D, Ben-Neria T, Vashitz O. 1999. Biotreatment of alkylbenzene sulfonate and other surfactants in industrial concentrated effluents of a detergent factory, In *Proceedings of the 4th World Conference on Detergents*, Cahn, Arno, Ed, AOCS Press: Champaign, IL, 346-348.

- Gray i Goodby, 1984 Gray GW, Goodby JW. 1984. Smectic liquid crystals: Textures and structures, Heyden&Son, Philadelphia.
- Haas i Schoenert, 1969 Haas R, Schoenert H. 1969. Solid-Liquid Equilibrium. ed. Halberstadt ES, Pergamon Press, Oxford, 81-87.
- Haigh, 1996 Haigh SD. 1996. A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. *The Science of the Total Environment* 185:161-170.
- Hammond, 1998 Hammond C. 1998. The Basics of Crystallography and Diffraction, Oxford University Press, Oxford, UK.
- Hansen i Löwen, 2000 Hansen JP, Löwen H. 2000. Effective Interactions Between Electric Double Layers. *Annu Rev Phys Chem* 51:209-242.
- Hao i sur., 2003 Hao J, Liu W, Xu G, Zheng L. 2003. Vesicles from Salt-Free Cationic and Anionic Surfactant Solutions. *Langmuir* 19:10635–10640.
- Hao i sur., 2004 Hao J, Yuan Z, Liu W, Hoffmann H. 2004. In Situ Vesicle Formation by a Kinetic Reaction in Aqueous Mixtures of Single-Tailed Catanionic Surfactants. *J. Phys. Chem. B* 108:5105–5112.
- Harvey, 1991 Harvey RG. 1991. Polycyclic aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Carcinogenicity, Cambridge University Press, New York.
- Harwell i sur., 1999 Harwell JH, Sabatini DA, Knox RC. 1999. Surfactants for ground water remediation. *Colloids and Surfaces A* 151:255-268.
- Hemmer i sur., 2001 Hemmer MJ, Hemmer BL, Bowman CJ, Kroll KJ, Folmar LC, Marcovich D, Hoglund MD, Denslow ND. 2001. Effects of p-nonylphenol, methoxychlor, and endosulfan on vitellogenin induction and expression in sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*). *Environ Toxicol Chem* 20:336-343.
- Herrington i sur., 1993 Herrington K.L, Kaler EW, Miller DD, Zasadzinski JA, Chiruvolu S. 1993. Phase behavior of aqueous mixtures of dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) and sodium dodecyl sulfate (SDS). *J. Phys. Chem.* 97:13792–13802.
- Hill i Le Hen-Ferrenbach, 2009 Hill K, Le Hen-Ferrenbach C. 2009. Sugar-Based Surfactants for Consumer Products and Technical Applications. 143. In (ed. Ruiz CC) *Sugar-Based Surfactants: Fundamentals and Applications*. Surfactant Science Series 143:1-20.
- Hill i Rhode, 1999 Hill K, Rhode O. 1999. Sugar-based surfactants for consumer products and technical applications. *Fett-Lipid* 101(1):25-33.
- Hill, 2000 Hill K. 2000. Fats and oils as oleochemical raw materials, *Pure and applied chemistry* 72(7):1255-1264.
- Holmberg i sur., 2002 Holmberg K, Jönsson B, Kronberg B, Lindman B. 2002. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution (Second Edition)*, John Wiley & Sons, Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England.
- Horvat, 2005 Horvat AJM. 2005. Nova zagađivala u površinskim vodama. 33.

- Huang i Pan, 2002 Huang C, Pan JR. 2002. Coagulation approach to water treatment, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, pp. 1049–1063. Ed. Arthur Hubbard, Marcel Dekker Inc. Santa Barbara.
- Hutchinson, 1948 Hutchinson E. 1948. Mixed adsorbed films at oil-water interfaces. J Colloid Interface Sci 3(6):521–529.
- Infante i sur., 2004 Infante MR, Pérez L, Pinazo A, Clapés P, Morán MC, Angelet M, García MT, Vinardell MP. 2004. Amino acid-based surfactants. C R Chimie 7:583–592.
- ISO 14040:2006 ISO 14040:2006 Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework
- Israelachvili i sur., 1976 Israelachvili JN, Mitchell D, Ninham RWJ. 1976. Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers, Journal of the Chemical Society Faraday Transactions II 72:1525-1568.
- Israelachvili i sur., 1990 Israelachvili JN, Wennerstroem H. 1990. Hydration or steric forces between amphiphilic surfaces?. Langmuir 6(4):873-876.
- Israelachvili i sur., 1992 Israelachvili JN, Wennerstroem H. 1992. Entropic forces between amphiphilic surfaces in liquids. Journal of Physical Chemistry 96(2):520-531.
- Jones i Pilcher, 1987 Jones MN, Pilcher G. 1987. Thermochemistry. Annu Rep Prog Chem Sect C: Physical Chemistry 84:65-104.
- Jones i Pilcher, 1992 Jones MN, Pilcher G. 1992. Thermochemistry. Annu Rep Prog Chem Sect C 89:235-288.
- Jurašin i sur., 2010 Jurašin D, Habuš I, Filipović-Vinceković N. 2010. Role of the alkyl chain number and head groups location on surfactants self-assembly in aqueous solutions. Colloid Surface A 368:119-128.
- Kaj i sur., 2008 Kaj L, Lilja K, Remberger M, Allard AS, Dusan B, Brorström-Lunden E. 2008. B1808, Results from the Shwedish National Screening Programme 2007. Subreport 4: Linear Alkyl Benzene Sulfonate (LAS), Shwedish Environmental Research Institute.
- Kallay i sur., 1985 Kallay N, Pastuović M, Matijević E. 1985. Solubility and enthalpy of precipitation of magnesium, calcium, strontium, and barium dodecyl sulfates . J Coll Interf Sci 106:452–458.
- Kamenka i sur., 1991 Kamenka N, El Amrani M, Appell J, Lindheimer M. 1991. Mixed micelle-to-vesicle transition in aqueous nonionic phospholipid systems. J. Colloid Interface Sci. 143:463–471.
- Kamenka i sur., 1992 Kamenka N, Chorro M, Talmon Y, Zana R. 1992. Study of mixed aggregates in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate and dodecyltrimethylammonium bomide. Colloid. Surf. 67:213–222.
- Kaneshina i sur., 1974 Kaneshina S, Tanaka M, Tomida T, Matuura R. 1974. Micelle formation of sodium alkylsulfate under high pressures. Journal of

- Colloid and Interface Science 48(3):450-460.
- Kertes, 1965 Kertes AS. 1965. Solubility and activity of high-molecular amine hydrochlorides in organic solvents. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 27(1):209-217.
- Khan i Marques, 1997 Khan A, Marques E. 1997. Catanionic surfactants, *Specialist Surfactants*, Ed. Robb ID, Blackie Academic and Professional. London. 37–80.
- Khan i Marques, 2000 Khan A, Marques EF. 2000. Synergism and polymorphism in mixed surfactant systems. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 4:402-410.
- Kirk i sur., 1998 Kirk O, Pedersen FD, Fuglsang CC. 1998. Preparation and Properties of a New Type of Carbohydrate-Based Cationic Surfactant. *Journal of Surfactants and Detergents* 1(1):37-40.
- Koprivanac, 2009 Koprivanac N. 2009. Perspectives of advances oxidation processes in water treatment, *Book of Abstracts, XXI hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera*, Trogir 22. travnja 2009., Zagreb, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa: Hrvatsko kemijsko društvo.
- Kowalska i sur., 2006 Kowalska I, Majewska-Nowak K, Kabasch-Korbutowicz M. 2006. Influence of temperature on anionic surface active agent removal from water solution by ultrafiltration *Desalination* 198:124–131.
- Kume i sur., 2008 Kume G, Gallotti M, Nunes G. 2008. Review on Anionic/Cationic Surfactant Mixtures. *J. Surfact. Deterg.* 11:1–11.
- Kuyukina i sur., 2005 Kuyukina MS, Ivshina IB, Makarova SO, Litvinenko LV, Cunningham CJ, Philp JC. 2005. Effect of biosurfactants on crude oil desorption and mobilisation in a soil system. *Environment International* 31(2):155-161.
- Lange, 1973 Lange NA. 1973. *Handbook of Chemistry*. Ed. Dean JA. 11th Edition. McGraw-Hil Book Company. New York.
- Larson i Payne, 1981 Larson R, Payne AG. 1981. Fate of the benzene ring of linear alkylbenzene sulfonate in natural waters. *Appl Environ Microbiol* 41:621-627.
- Laws i sur., 2000 Laws SC, Carey SA, Ferrell JM, Bodman GJ, Cooper RL. 2000. Estrogenic activity of octylphenol, nonylphenol, bisphenol A and methoxychlor in rats. *Toxicol Sci* 54:154-167.
- Lawson i Flautt, 1965 Lawson KD, Flautt TJ. 1965. Nuclear Magnetic Resonance Absorption in Anhydrous Sodium Soaps. *J. Phys. Chem.* 69:4256–4268.
- Lehninger, 1975 Lehninger AL. 1975. *Biochemistry*, 2nd Edition, Worth Public Inc, New York, 279-307.
- Lin i sur., 2010 Lin W, Zheng C, Liang D, Zhou Q. 2010. Transition of Large Compound Micelles into Cylinders in Dilute Solution: Kinetic Study. *Macromolecule* 43:5405–5410.

- Lindman i
Wennerström, 1980 Lindman B., Wennerström H., Micelles. 1980. Amphiphile Aggregation in Aqueous Solution, Topics in Current Chemistry 87, Springer-Verlag, New York.
- Liu i sur., 1991 Liu Z, Laha S, Luthy RG. 1991. Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in soil-water suspension. Water Sc technol 23:475-485.
- Luhmann i sur., 1985 Luhmann B, Finkelmann H, Rehage G. 1985. Phase behaviour and structure of polymer surfactants in aqueous solution The occurrence of lyotropic nematic phases. Die Macromoleculare Chemie 186(5):1059-1073.
- Luzzati i sur., 1960 Luzzati V, Mustacchi H, Skoulios A, Husson F. 1960. La structure des colloïdes d'association I Les phases liquide-cristallines des systèmes amphiphile-eau. Acta Crystallografica 13:660-667.
- Ma i sur., 2006 Ma JG, Boyd BJ, Drummond CJ. 2006. Positional Isomers of Linear Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate, Self-Assembly, and Air-Water Interfacial Activity. Langmuir 22:8646–8654.
- Madani i Kaler, 1990 Madani H, Kaler EW. 1990. Aging and stability of vesicular dispersions. Langmuir 6:125–132.
- Madsen i sur., 2001 Madsen T, Boyd HB, Nylen D, Pedersen AR, Petersen GI, Simonsen F. 2001. Environmental and health assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products, Environmental Project No 615, <http://www.mst.dk/udgiv/publications/2001/87-7944-596-9/html/> Danish Environmental Protection Agency, Ministry of Environment and Energy, Copenhagen.
- Maeda, 1995 Maeda H. 1995. A Simple Thermodynamic Analysis of the Stability of Ionic/Nonionic Mixed Micelles. J. Colloid Interface Sci. 172:98–105.
- Maier i sur., 2000 Maier RM, Pepper IL and Gerba CP. 2008. Environmental Microbiology. Second Edition. Academic Press, NY.
- Marques i sur., 1993 Marques A, Khan A, da Graça MM, Lindman B. 1993. Self assembly in mixtures of a cationic and anionic surfactant: sodium dodecyl sulfate-didodecyl dimethyl ammonium bromide-water system. J. Phys. Chem. 97:4729–4736.
- Marques i sur., 1999a Marques EF, Regev O, Ali Khan, da Graça Miguel M, Lindman B. 1999. Vesicle Formation and General Phase Behavior in the Catanionic Mixture SDS–DDAB–Water. The Cationic-Rich Side. J. Phys. Chem. B 103:8353–8363.
- Marques i sur., 1999b Marques EF, Regev O, Ali Khan, da Graça MM, Lindman B. 1999. Vesicle Formation and General Phase Behavior in the Catanionic Mixture SDS–DDAB–Water. The Anionic-Rich Side. J. Phys. Chem. B 102:6746–6758.
- Marques, 2000 Marques EF. 2000. Size and Stability of Catanionic Vesicles: Effects of Formation Path, Sonication, and Aging. Langmuir 16:4798–4807.

- Matsumoto i sur., 1989 Matsumoto T, Hieuchi T, Horie K. 1989. Morphology and viscoelasticity of bilayer aqueous colloids of low-molecular and macromolecular amphiphiles. *Colloid & Polymer Science* 267(1):71-79.
- Matsumura i sur., 1990 Matsumura S, Imai K, Yoshikawa S, Kawada K, Uchibori T. 1990. Surface activities, biodegradability and antimicrobial properties of n-alkyl glucosides, mannosides and galactosides. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 67(12):996-1001.
- Maximova i Dahl, 2006 Maximova N, Dahl O. 2006. Environmental implications of aggregation phenomena: Current understanding, *Curr. Opin. Colloid Interface S.* 11:246–266.
- McBain, 1913 McBain JW. 1913. Colloids and their viscosity. *Trans Faraday Soc* 9:93-107.
- McEvoy i sur., 1993 McEvoy DC, Eckhoff WS, 1993. Rapaport RA. Fate of linear alkylbenzene sulfonate in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12(6):977-987.
- Mehreteab, 1994 Mehreteab A. 1994. Anionic-Cationic Surfactant Mixtures. In (ed) Broze G. *Handbook of detergents – part A: Properties.* Surfactant Science Series 82:133-156.
- Mihelj i sur., 2011 Mihelj T, Štefanić Z, Tomašić V. 2011. Effect of the Alkyl Chain Number on Thermal and Structural Properties of Cationic Surfactant - Picrate Compounds. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011. in press.
- Miller i Raney, 1993 Miller CA, Raney KH. 1993. Solubilization-emulsification mechanism of detergency. *Colloid. Surface. A* 2-3:169–215.
- Mitchell i Ninham, 1981 Mitchell DJ, Ninham BW. 1981. Micelles, vesicles and microemulsions. *Journal of Chemical Society. Faraday Transactions 2.* 77:601–629.
- Miura i sur., 2008 Miura K, Nishiyama N, Yamamoto A. 2008. Aquatic Environmental Monitoring of Detergent Surfactants, *J. Oleo Sci.* 57:161–170.
- Morán i sur., 2004 Morán MC, Pinazo A, Pérez L, Clapés P, Angelet M, García MT, Vinardell MP, Infante MR. 2004. Green amino acid-based surfactants. *Green Chemistry* 6:233-240.
- Motomura i sur., 1993 Motomura K, Arantono A, Ogino K, Abe M. 1993. Mixed Surfactant Systems In (Eds. Ogino K, Abe M.). Dekker. New York.
- Mukerjee i Mysels, 1970 Mukerjee P, Mysels KJ. 1970. Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems, NSRDS-NBS 36, Washington, str. 227.
- Mulligan i sur., 2001 Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF. 2001. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology* 60:371-380.

- Mungray i Kumar, 2009 Mungray AK, Kumar P. 2009. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: A review. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 63:981–987.
- Myers, 1991 Myers D. 1991. *Surfaces, interfaces and Colloids: Principles and Applications*. VCH Publishers, Inc, New York, str. 443.
- Myers, 2006 Myers D. 2006. *Surfactant Science and Technology*, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, USA.
- NBC Industry Group Handbook <http://www.nbcindustrygroup.com/handbook/pdf/DECONTAMINATIONpdf>
- Nguyen i Scamhorn, 1988 Nguyen CM, Scamhorn JF. 1988. Thermodynamics of mixed monolayer formation at the air—water interface. *J Colloid Interface Sci* 123:238–248.
- O'Dea i sur., 1999 O'Dea AR, Smart RSt.C, Gerson AR. 1999. Molecular modelling of the adsorption of aromatic and aromatic sulfonate molecules from aqueous solutions onto graphite, *Carbon* 37:1133–1142.
- O'Connor i sur., 1997 O'Connor AJ, Hatton TA, Bose A. 1997. Dynamics of Micelle-Vesicle Transitions in Aqueous Anionic/Cationic Surfactant Mixtures. *Langmuir* 13:6931-6940.
- Olsson i Wennerstrom, 2002 Olsson U, Wennerstrom H. 2002. On the Ripening of Vesicle Dispersions. *J. Phys. Chem. B* 106:5135–5138.
- Ono i sur., 2005 Ono Y, Kawasaki H, Annaka M, Maeda H. 2005. Effects of micelle-to-vesicle transitions on the degree of counterion binding. *Journal of Colloid and Interface Science* 287 (2):685-693.
- Papić i sur., 2006 Papić S, Koprivanac N, Vujević D. 2006. Mineralization of Surfactant in Water by Fenton and UV/Fenton Process. *Tekstil* 12:604-612.
- Pedersen i sur., 1999 Pedersen SN, Christiansen LB, Pedersen KL, Korsgaard B, Bjerregaard, P. 1999. In vivo estrogenic activity of branched and linear alkylphenols in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *The Science of the Total Environment* 233:89-96.
- Pekdemir i sur., 2000 Pekdemir T, Tokunaga S, Ishigami Y, Hong K. 2000. Removal of Cadmium or Lead from Polluted Water by Biological Amphiphiles. *Journal of Surfactants and Detergents* 3(1):43-46.
- Perales i sur., 1999 Perales JA, Manzano MA, Sales D, Quiroga JA. 1999. Biodegradation kinetics of LAS in river water. *Int Biodeterioration Biodegradation* 43:155-160.
- Perez i sur., 2005 Perez N, Perez L, Infante MR, Garcia MT. 2005. Biological properties of arginine-based glycerolipidic cationic surfactants. *Green Chem* 7:540–546.
- Persson, 2003 Persson G. 2003. Doctoral Thesis. Amphiphilic Molecules in Aqueous Solution - Effects of Some Different Counterions - The Monoolein/Octylglucoside/Water System. Department of Natural and Environmental Sciences Mid Sweden University Sweden 2003, printed by Kaltes Grafiska AB, Sundsvall, Sweden.

- Petrenko i sur., 2010 Petrenko VI, Avdeev MV, Garamus VM, Bulavin LA, Aksenov VL, Rosta L. 2010. Micelle formation in aqueous solutions of dodecylbenzene sulfonic acid studied by small-angle neutron scattering. *Colloid. Surface A* 369:160–164.
- Piispanen, 2002 Piispanen PS. 2002. Doctoral Thesis. Synthesis and Characterization of Surfactants Based on Natural Products Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm, Švedska.
- Pletnev, 2001 Pletnev MY. 2001. Chemistry of surfactants. *Studies in Interface Science* 13:1-97.
- Postlethwaite, 1994 Postlethwaite D. 1994. Development of Life Cycle Assessment (LCA). *Environmental Science and Pollution Research* 1(1):54-55.
- Prévost i Gradzielski, 2009 Prévost S, Gradzielski M. 2009. SANS investigation of the microstructures in catanionic mixtures of SDS/DTAC and the effect of various added salts. *J. Colloid. Interface. Sci.* 337:472–484.
- Rao i Rao, 1978 Rao CNR, Rao KJ. 1978. Phase Transitions in Solids, 2nd Ed., McGraw-Hill Inc. New York. 17–37.
- Reinitzer, 1888 Reinitzer F. 1888. Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins, *Wiener Monatschr, Für Chem.*, 9:421–441.
- Richards i sur., 2006 Richards C., Tiddy GJT, Casey S. 2006. Liquid cristal and solution phases of sodium-p-benzene sulfonate (LAS) and hexa-oxyethylene glycol dodecyl ether (C₁₂E₆); 1:1 mixtures in water. *Colloid. Surface. A* 288:103–112.
- Ringsdorf i sur., 1988 Ringsdorf H, Schlarb B, Venzmer J. 1988. Molecular architecture and function of polymeric oriented systems: models for the study of organization, surface recognition and dynamics of biomembranes. *Angew Chem Int Ed Engl* 27:113-158. [T6]
- Roberts, 1991 Roberts, DW. 1991. QSAR issues in aquatic toxicity of surfactants. *The Science of the total environment* 109-110:557-568.
- Rodriguez i Scamehorn, 1999 Rodriguez CH, Scamehorn JF. 1999. Modification of Krafft Temperature or Solubility of Surfactants Using Surfactant Mixtures, *J. Surf. Deterg.* 2:17–28.
- Rosen i Aronson, 1981 Rosen MJ, Aronson S. 1981. Standard free energies of adsorption of surfactants at the aqueous solution/air interface from surface tension data in the vicinity of the critical micelle concentration . *Colloid Surf* 3:201–208.
- Rosen i sur., 1993 Rosen MJ, Huo Zhu Z, Gao T. 1993. Synergism in Binary Mixture of Surfactants: 11. Mixtures Containing Mono- and Disulfonated Alkyl- and Dialkyldiphenylethers. *J. Colloid Interface Sci.* 157:254–259.
- Rosen i sur., 1994 Rosen MJ, Gao T, Nakatsuji Y, Masuyama A. 1994. Synergism in binary mixtures of surfactants 12. Mixtures containing surfactants with two hydrophilic and two or three hydrophobic groups.

- Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 88:1-11.
- Rosen i Zhao, 1983 Rosen M.J, Zhao F. 1983. Binary mixtures of surfactants. The effect of structural and microenvironmental factors on molecular interaction at the aqueous solution/air interface. *J. Colloid Interface Sci.* 95:443–452.
- Rosen, 1989 Rosen MJ. 1989. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 2nd Ed. Wiley&Sons. New York: 207-239. [C]
- Rosen, 1994 Rosen MJ. 1994. Predicting synergism in binary mixtures of surfactants. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 95:39-47.
- Rosen, 2004 Rosen MJ. 2004. *Surfactants and interfacial phenomena*. Third edition. Jon Wiley&Sons, Hoboken, New Jersey.
- Roundhill, 2001 Roundhill DM. 2001. Extraction of metals from soils and waters In (ed. Fackler JP Jr.) *Modern Inorganic Chemistry*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, Boston.
- Rubingh i Holland, 1991 Rubingh DN, Holland PM. 1990. In (Rubingh DN, Holland PM. ed) *Cationic Surfactants: Physical Chemistry*, Marcel. Dekker, Inc.: New York, NY *Surfactant Science Series* 37:141-187.
- Rubingh, 1979 Rubingh DN. 1979. Mixed Micelles Solutions. In (Mittal KL. ed) *Soluton Chemistry of Surfactants*, Plenum Press, New York, 1:337–354.
- Saiyad i sur., 1998 Saiyad AH, Bvhat SGT, Rakshit AK. 1998. Physicochemical properties of mixed surfactant systems: sodium dodecyl benzene sulfonate with triton X100. *Colloid. Polym. Sci.* 276:913–919.
- Salka, 1993 Salka B. 1993. Alkyl Polyglycosides Properties and Applications. *Cosmetics&Toiletries* 108:89-94.
- Sánchez Leal i sur., 2008 Sánchez Leal J, González J.J, Comelles F, Campos E, Ciganda T. 2008. Biodegradability and Toxicity of Anionic Surfactants, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 19:703–709.
- Sands, 1993 Sands DE. 1993. *Introduction to Crystallography*. Dover Publications, Inc. Mineola, New York.
- Scamhorn, 1985 Scamhorn JF. 1985. *Phenomena in Mixed Surfactant Systems*, ACS Symposium Series 311, Am. Chem. Soc., Washington, DC.
- Scheuing i Weers, 1990 Scheuing DR, Weers JG. 1990. A Fourier transform infrared spectroscopic study of dodecyltrimethylammonium chloride/sodium dodecyl sulfate surfactant mixtures. *Langmuir* 6:665–671.
- Schleheck, 2003 Schleheck D. 2003. Biodegradation of synthetic surfactants: linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and related compounds. Dissertation submitted to the Department of Biological Sciences University of Konstanz, Germany for the degree of Doctor of Natural Sciences.
- Schouten i sur., 2007 Schouten N, van der Ham LGJ, Euvernik GJW, de Haan AB.

2007. Selection and evaluation of adsorbent for the removal of anionic surfactant from laundry rinsing water, *Water Res.* 41:4233–4241.
- Schramm i sur, 2003 Schramm LL, Stasiuk EN, Mrangoni DG. 2003. Surfactants and their applications, *Ann. Rep. prog. Chem., Sect. C* 99:3–48.
- Scott i Jones, 2000 Scott MJ, Jones MN. 2000. The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)/Biomembranes* 1508(1):235-251.
- Sein i Engberts, 1995 Sein A, Engberts JBFN. 1995. Micelle to Lamellar Aggregate Transition of an Anionic Surfactant in Dilute Aqueous Solution Induced by Alkali Metal Chloride and Tetraalkylammonium Chloride Salts. *Langmuir* 11:455–465.
- Sein i sur., 1996 Sein A, JBFN Engberts, van der Linden E, van de Pas JC. 1996. Lyotropic Phases of Dodecylbenzenesulfonates with Different Counterions in Water. *Langmuir* 12:2913–2923.
- Shinoda i sur., 1989 Shinoda K, Yamaguchi N, Carlsson A. 1989. Physical meaning of the Krafft point: observation of melting phenomenon of hydrated solid surfactant at the krafft point. *Journal of Physical Chemistry* 93:7216-7218.
- Shioi i Hatton, 2002 Shioi A, Hatton TA. 2002. Model for Formation and Growth of Vesicles in Mixed Anionic/Cationic (SOS/CTAB) Surfactant Systems. *Langmuir* 18:7341–7348.
- Sihrahi i sur., 2008 Sihrahi B, H Gharibi, B Tajik, S Javadian, Hasheminazadeh M. 2008. Molecular Interactions of Cationic and Anionic Surfactants in Mixed Monolayers and Aggregates. *J. Phys. Chem. B*, 112:14869–14876.
- Singh i sur., 2007 Singh A, Van Hamme JD, Ward OP. 2007. Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. Application aspects, *Botechnol. Adv.* 25:99–121.
- Skoulios i Luzzati, 1959 Skoulios A, Luzzati V. 1959. Structure of anhydrous sodium soaps at high temperatures. *Nature* 183:1310-1312. [T12]
- Smith-Palmer i Pelton, 2002 Smith-Palmer T, Pelton R. 2002. Flocculation of particles, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, pp. 2207–2224, Ed. Arthur Hubbard. Marcel Dekker Inc. Santa Barbara.
- Soederman i sur., 1997 Soederman O, Herrington KL, Kaler EW, Miller DD. 1997. Transition from Micelles to Vesicles in Aqueous Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants. *Langmuir* 13:5531-5538.
- Stenstam i sur., 2004 Stenstam A, Khan A, Wennerström H. 2004. Lysozyme in Catanionic Surfactant Mixtures. *Langmuir* 20:7760–7765.
- Stigter, 1964 Stigter D. 1964. On the Adsorption of Counterions at the Surface of Detergent Micelles. *J Phys Chem* 68:3603-3611.
- Stigter, 1967 Stigter D. 1967. On density, hydration, shape, and charge of micelles of sodium dodecyl sulfate and dodecyl ammonium

- chloride. *Journal of Colloid and Interface Science* 23(3):379-388.
- Stinchcombe, 1984 Stinchcombe RB. 1984. Phase Transitions and Dimensionality. In (Eds. March N, Tosi M.) *Polymers, Liquid Crystals and Low-Dimensional Solids*. Plenum Press. New York: 335–400.
- Swisher, 1963 Swisher RD. 1963. Biodegradation of ABS in relation to chemical structure. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 35:877-892.
- Šegota i sur., 2006 Šegota S, Heimer S, Težak Đ. 2006. New catanionic mixtures of dodecydimethylammonium bromide/sodium dodecylbenzenesulphonate/water I. Surface properties of dispersed particles. *Colloid. Surface. A* 274:91–99.
- Tablice CMC of Aqueous Surfactant Systems, 1971 Tablice:Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems, NSRDS-NBS 36, Office of Standard Reference Data National Bureau of Standards Washington, DC 20234, Feb 1971 (CODEN:NSRDA)
- Tadros, 1987 Tadros TF. 1987. Surfactants, Industrial Applications In (Meyers RA. ed) *Encyclopedia of Physical Science and Technology* Academic Press Inc. Orlando 10: 462-464.
- Tadros, 2005 Tadros TF. 2005. *Applied Surfactants: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim.
- Takagi i sur., 2004 Takagi Y, Ebata S, Takei T. 2004. Toxicology and Ecotoxicology of Detergent Chemicals, In (ed) Zoller U. *Handbook of detergents – part B: Environmental Impact*. Surfactant Science Series 121:129 -146.
- Tamoto i sur., 2005 Tamoto Y, Segawa H, Shirota H. 2005. Solvation Dynamics in Aqueous Anionic and Cationic Micelle Solutions: Sodium Alkyl Sulfate and Alkyltrimethylammonium Bromide. *Langmuir* 21:3757–3764.
- Tanford, 1972 Tanford C. 1972. Micelle shape and size. *J Phys Chem* 76:3020-3024.
- Tiddy, 1980 Tiddy GJT. 1980. Surfactant-water liquid crystal phases, *Phys. Rep.* 57:1–46.
- Tomašić i sur., 1997 Tomašić V, Popović S, Tušek-Božić Lj, Pucić I, Filipović-Vinceković N. 1997. A Novel Catanionic Surfactant: Hexadecyltrimethylammonium Dodecyl Sulfate. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101:1942–1948.
- Tomašić i sur., 1999 Tomašić V, Popović S, Filipović-Vinceković N. 1999. Solid State Transitions of Asymmetric Catanionic Surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* 215:280–289.
- Ungar i sur., 2009 Ungar G, Tomašić V, Xie F, Zeng X. 2009. Structure of Liquid Crystalline Aerosol-OT and Its Alkylammonium Salts. *Langmuir* 25:11067–11072.
- van Os i sur., 1988 van Os NM, Daane GJ, Bolsman TABN. 1988. The Effect of Chemical Structure upon the Thermodynamics of Micellization of

- Model Alkylarenesulfonates: II. Sodium *p*-(3-alkyl)benzenesulfonate homologs. *J. Colloid Interface Sci.* 123:267–274.
- van Os i sur., 1991 van Os N.M, Daane GJ, Haandrikman G. 1991. The Effect of Chemical Structure upon the Thermodynamics of Micellization of Model Alkylarenesulfonates: III. Determination of the Critical Micelle Concentration and the Enthalpy of Demicellization by Means of Microcalorimetry and a Comparison with the Phase Separation Model. *J. Colloid Interface Sci.* 141:199–217.
- Vashitz i Gorelik, 2004 Vashitz O, Gorelik E. 2004. Biotreatment of Wastewater with a High Concentration of Surfactants, In (ed) Zoller U. Handbook of detergents – part B: Environmental Impact. Surfactant Science Series 121:761-783.
- Veith i Kosian, 1983 Veith GD, Kosian P. 1982. Estimating Bioconcentration Potential from Octanol/Water Partition Coefficients. In Physical Behaviour of PCB's in the Great Lakes, (ed. Mackay D, Paterson S, Eisenreich SJ, Simons MS. Ann Arbor Sciences Publishers, Ann Arbor str.269-282.
- Vlachy i sur., 2008 Vlachy N, Renoncourt A, Drechsler M, Verbavatz J-M, D Touraud, Kunz W. 2008. Blastulae aggregates: New intermediate structures in the micelle-to-vesicle transition of cationic systems. *J. Colloid. Interface Sci.* 320:360–363.
- Wagener i Schink, 1987 Wagener S, Schink B. 1987. Anaerobic degradation of nonionic and anionic surfactants in enrichment cultures and fixed-bed reactors. *Water Research* 21:615-622.
- Wang i Mulligan, 2004a Wang S, Mulligan CN. 2004. An evaluation of surfactant foam technology in remediation of contaminated soil. *Chemosphere* 57:1079-1089.
- Wang i Mulligan, 2004b Wang S, Mulligan CN. 2004. Rhamnolipid foam enhanced remediation of cadmium and nickel contaminated soil. *Water air Soil Pollut* 157:315-330.
- Wang i sur., 2006 Wang Y, Pereira CM, Marques EF, Brito RO, Ferreira ES, Silva F. 2006. Cationic surfactant films at the air–water interface. *Thin Solid Films* 515:2031–2037.
- Ward i sur., 2001 Ward RS, Diaper RL, Roberts DW. 2001. Relative Rates of Sulfonation of Linear and Branched Long-Chain Alkylbenzenes. *J. Surfact. Deterg.* 4:263–270.
- Weschayanwivat i sur., 2008 Weschayanwivat P, Kunanupap O, Scaemhorn JF. 2008. Benzene removal from waste water using aqueous surfactant two-phase extraction with cationic and anionic surfactant mixtures, *Chemosphere* 72:1043–1048.
- Yangxin i sur., 2008 Yangxin YU, Zhao J, Bayly AE. 2008. Development of Surfactants and Builders in Detergent Formulations, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 16(4):517-527.

- Yatcilla i sur., 1996 Yatcilla MT, Herrington KL, Brasher LL, Kaler EW, Chiruvolu S, Zasadzinski JA. 1996. Phase Behavior of Aqueous Mixtures of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) and Sodium Octyl Sulfate (SOS). *J. Phys. Chem.* 100:5874–5879.
- Yin i sur., 2002 Yin H, Mao M, Huang J, Fu H. 2002. Two-Phase Region in the DTAB/SL Mixed Surfactant Systems. *Langmuir* 18:9198–9230.
- Yin i sur., 2003 Yin H, Zhou Z, Huang J, Zheng R, Zhang Y. 2003. Temperature-Induced Micelle to Vesicle Transition in the Sodium Dodecylsulfate/Dodecyltriethylammonium Bromide System. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42:2188–2191.
- Yin i sur., 2007 Yin H, Lin Y, Huang J, Ye J. 2007. Temperature-Induced Vesicle Aggregation in Catanionic Surfactant Systems: The Effects of the Headgroup and Counterion. *Langmuir* 23:4225–4230.
- Ying, 2004 Ying GG. 2004. Distribution, Behavior, Fate and Effects of Surfactants and Their Degradation Products in the Environment, In (ed) Zoller U. *Handbook of detergents – part B: Environmental Impact. Surfactant Science Series* 121:77-107.
- Zana, 1980 Zana R. 1980. Ionization of cationic micelles: Effect of the detergent structure. *Journal of Colloid and Interface Science* 78(2):330-337.
- Zana, 2002 Zana R. 2002. Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review. *Adv Colloid Interface Sci* 97:205–253.
- Zapf A. i sur., Zapf A, Beck R, Platz G, Hoffmann H. 2003. Calcium surfactants: a review. *Advances in Colloid and Interface Science* 100-102:349-380.
- Zemb i sur., 1999 Zemb Th, Dubois M, Deme B, Gulik-Krzywicki Th. 1999. Self-Assembly of Flat Nanodiscs in Salt-Free Catanionic Surfactant Solutions. *Science* 283:816–819.
- Zhai i sur., 2005 Zhai L, Li G, Sun Z. 2005. Influence of salt and polymer on the critical vesicle concentration in aqueous mixture of zwitterionic/anionic surfactants. *Z. Colloid. Surf. A* 276:28–33.
- Zhang i
Somasunadaran, 2006 Zhang R, Somasunadaran P. 2006. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces, *Adv. Colloid Intref. Sci.* 123–126:213–229.
- Zhou i sur., 2007 Zhou WT, Xu XM, Lan Q, Han HGB. 2007. Kinetics of Vesicle Formation and Breakdown. *Acta Chim. Sin.* 65:2279-2284.
- Zhu i sur., 1998 Zhu YP, Rosen MJ, Morrall SW, Tolls J. 1998. Surface Properties of Linear Benzene Sulfonates in Hard River Water. *J. Surfact. Deterg.* 1:187–193.
- Zhu i sur., 2006 Zhu Z, Xu H, Liu H, Gonzalez YI, Kaler EW, Liu S. 2006. Stabilization of Catanionic Vesicles via Polymerization. *J. Phys. Chem. B* 110:16309–16317.

Zrnčević, 2007

Zrnčević S. 2007. Čišćenje (remedijacija) podzemnih voda zagađenih organskim spojevima. 3. Bioremedijacija "in situ". Hrvatske vode (1330-1144) 15:73-82.

<http://www.erasmorg/>

[AISE – International Association for Soaps, Detergents and Maintenance Products \(http://www.waiseeu/index.php\)](http://www.waiseeu/index.php)

CESIO – European Committee of Organic Surfactants and their Intermediates <http://www.cefic.org/About-us/How-Are-We-Organised/Cefic-Headquarter/The-Industry-Sectors/Fine-Speciality-and-Consumer-Chemicals/Comite-Europeen-des-Agents-de-Surface-CESIO-/>

<http://portlandsetac.org/node/32> (Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC))

8. Životopis

Vesna Vrdoljak rođ. Jurčić, rođena je u Osijeku 1. veljače 1972. godine, gdje nakon završene osnovne škole upisuje 1986. godine srednju tehničku školu "Ruđer Bošković" - smjer kemijski tehničar. Akademske godine 1990/91. upisuje Prehrambeno tehnološki fakultet u Osijeku na kojem je diplomirala 1996. godine. Tijekom studija je višekratno nagrađivana: Rektorovom nagradom akademske godine 1992/93. i 1995/96., te nagradom LIONS CLUBA i Grada Osijeka. Kao stipendista tvrtke Saponia d.d. Osijek, nakon završetka studija započinje s radom 1997. godine u ovoj tvrtki, u organizacijskoj jedinici Institut, odjel Istraživanje, razvoj i kontrola ambalaže i pakiranja, gdje radi do 2008. godine.

Tijekom rada u Saponiji pohađala je veći broj seminara i stručnih savjetovanja u zemlji i inozemstvu iz područja razvoja, proizvodnje i uporabe suvremenih ambalažnih materijala, ambalaže i tehnologije, zbrinjavanja ambalažnog otpada te prateće zakonske regulative, certifikaciju za internog auditora ISO 22000-HACCP uz aktivno sudjelovanje u tvrtki na raznim projektima kao što je implementacija ISO 9001:2000, projekt „Čistija proizvodnja“, tehničko-tehnološka konstrukcija alata HDPE i PP boca za proizvodnju ekstruzijskim puhanjem, razvoj laboratorijskih metoda za testiranje ambalaže i ambalažnih materijala.

Poslijediplomski sveučilišni interdisciplinarni znanstveni studij Zaštita prirode i okoliša, upisuje 2005. godine te pod mentorstvom dr.sc. Vlasta Tomašić, radi magistarski rad na Odjelu za fizikalnu kemiju Instituta Ruđer Bošković, Zagreb.

Od lipnja 2009. godine radi u Zagrebu, u Ministarstvu kulture Republike Hrvatske, Uprava za zaštitu prirode. Aktivno se služi engleskim i talijanskim jezikom.

Udana je i majka dvoje djece.