

Istraživanje uloge površinski aktivnih tvari u remedijaciji hidrosfere i sintezi novih materijala

Tea Mihelj* i Vlasta Tomašić

Institut "Ruđer Bošković", Zavod za fizičku kemiju,
Laboratorij za sintezu i procese samoorganizacije organskih molekula,
P.P. 180, HR – 10002, Zagreb, RH

*Autor za korespondenciju:

Tea Mihelj
Ruđer Bošković Institute
Bijenička c. 54, P.O.Box 180
HR-10002 Zagreb
Croatia
E-mail address:
Tea.Mihelj@irb.hr

Izvorni znanstveni rad
UDK 556.5:543.3:544.77:504.4
Prispjelo: 4. rujna 2012.

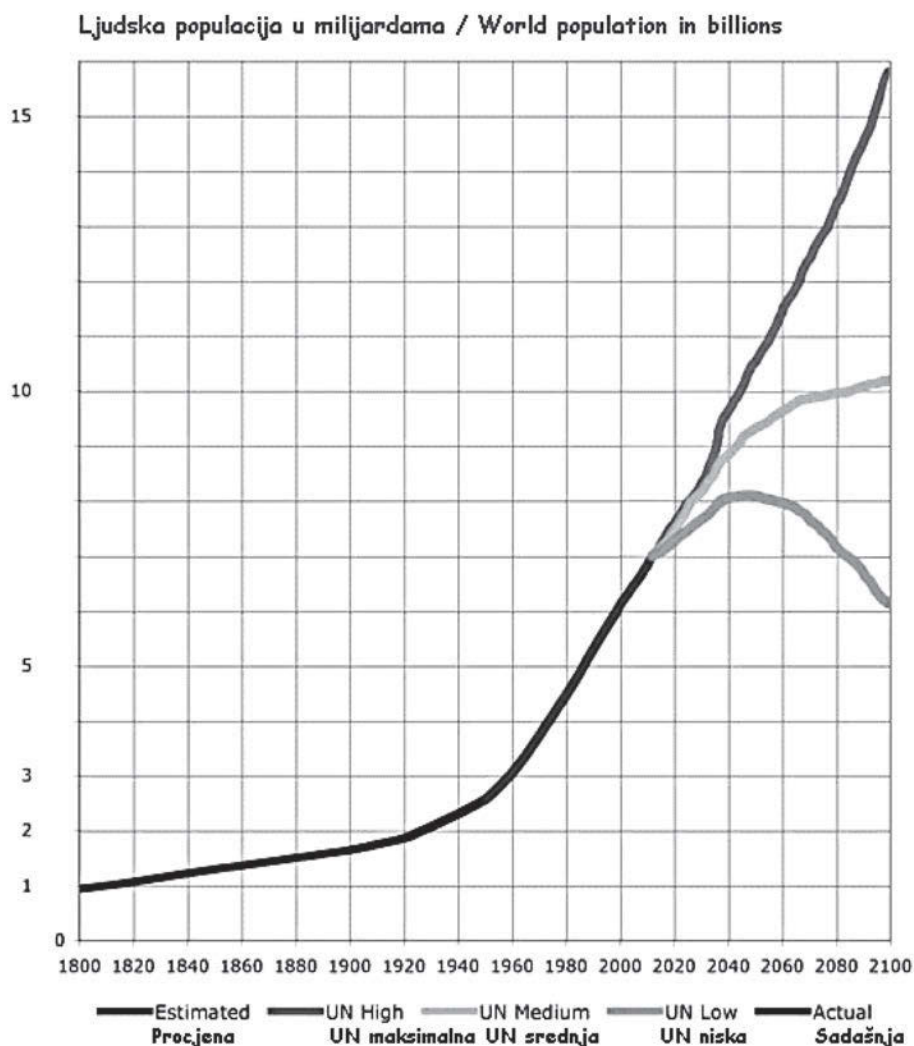
U cilju sniženja koncentracija najzastupljenijih površinski aktivnih tvari u hidrosferi, istraživana su fizikalno-kemijska svojstva otopina pojedinačnih amfifila, te njihovih kationskih i anionskih smjesa, u raznim koncentracijskim i temperaturnim uvjetima, te uz dodatak anorganskoga ili organskoga elektrolita. Određivane su granice taloženja i konstruirani precipitacijski dijagrami. Na temelju mjerenja površinske napetosti i električne provodnosti određena su svojstva adsorpcije na granici faza otopina-zrak, te mehanizmi samoorganizacije amfifila u vodenim otopinama. Objasnjen je princip nastajanja katanionskih amfifila, registrirana su njihova termotropna svojstva, te provedena molekulska simulacija njihovih struktura. Takva istraživanja postaju sve značajniji aspekt koloidne kemije, a ključni su dio znanosti o okolišu u cilju očuvanja ljudskoga zdravlja, čime pridonose liječnicima i medicinarima u biomedicinskim istraživanjima, a važna su i za strategiju razvoja kompleksnih novih nanostrukturiranih materijala.

Ključne riječi: Površinski aktivne tvari; Okoliš; Hidrosfera; Smektička faza; Heksagonska stupčasta faza

UVOD

Planeta Zemlja formirana je prije $4.54 \cdot 10^9 \pm 1\%$ godina, kada su se plinovi na periferiji Sunčane maglice počeli hladiti i kondenzirati. Pojavom prvih samoreplicirajućih molekula, počeo je život; uslijedila je pojava fotosinteze i skladištenje Sunčeve energije u živu formu, rezultantno akumuliranje kisika u atmosferi, stvaranje ozonskoga omotača i uz izobilje vode, Zemlja je bila spremna za kolonizaciju života i razvoj biosfere. Planeta ljudima osigurava obilne izvore uglavnom nereverzibilnih (fosilna goriva, metali, niz upotrebljivih elemenata) ili uvjetno reverzibilnih bogatstava (biološki produkti, hrana, drvo, kisik, itd.), s naglašenom funkcijom recikliranja organskoga otpada. Rast ljudske populacije pokazuje kontinuirani i eksponencijalni rast, a sadašnje projekcije Ujedinjenih naroda uključuju prema modelima visoki,

srednji ili nizak rast u budućnosti (Slika 1.). Mnogi analitičari ukazuju na dvojbenu mogućnost održivosti naše populacije, u svjetlu rastućih pritisaka na okoliš, globalnu opskrbu hranom i postojeće energetske izvore (1–3), jer se proces odvija unutar zatvorenoga sustava ograničenih zaliha. Naime, porastom ljudske populacije eksponencijalno rastu: potreba za čistom vodom, globalna temperatura, potrošnja oceanskih resursa, koncentracija CO₂, povisuje se globalna razina mora, povećava se broj izumrlih životinjskih vrsta, smanjuje površina pod šumama i opada debljina ozonskog omotača. Sposobnost živih i neživih komponenti u smislu modifikacije okoliša dovela je do spoznaja da se Zemlja sama po sebi ponaša kao individualan organizam (4). Ljudi (*Homo sapiens sapiens*) nastanjuju Zemlju zadnjih 200 000 godina, sudjelujući u mnogim Zemljinim prirodnim procesima i ciklusima. Naša pluća troše kisik, a izbacuju CO₂, naša



SLIKA 1.

Procjena svjetske populacije između 1800. i 2100. g., zasnovana na projekciji Ujedinjenih naroda. Trenutačno evidentiran broj prikazan je plavom bojom; a najviša, srednja i najniža procjena prikazane su crveno, narančasto i zeleno.

FIGURE 1.

World population estimated from 1800 to 2100, based on United Nations projection. Actual recorded population is in blue, the highest, medium and lowest estimations are in red, orange and green, respectively.

tijela trebaju biomasu i nutritijente za preživljavanje, a ostavljaju otpad koji se reciklira vodom, zemljom, biljkama ili životinjama. Međutim, čovjekove aktivnosti ne sastoje se samo u disanju i hranjenju, nego u nizu civilizacijskih dostignuća koje imaju najrazličitije i jake utjecaje na okruženje, od potrošnje energije, do ispuštenih plinova iz tvornica i motornih vozila. Kemija atmosfere konstantno se mijenjala duž povijesti Zemlje. Sadržaj CO₂ iznosio je između 200 i 290 ppm zadnjih 20 000 godina, da bi se unutar zadnjih 150 g. povisio na 275 – 365 ppm. Kruta površina Zemlje također se mijenjala milionima godina, uz održivu ravnotežu formiranja, premještanja ili gubitka tla (vjetar, poplave). Hidrosfera je također izrazito zavisna o ljudskim aktivnostima, definirana distribucijom različitih vrsta, prisustvom plino-

va, anorganskih zagađivača (azbest, nutrijenti za alge, kiselost, alkalnost, slanost) organskih tvari (poliklorirani bifenili, pesticidi, ugljikovodici), metala (teški metali, organometali), mikrobiološkim procesima (s posebnim ciklusima ugljika, dušika i sumpora), te dodatnom prirodnom i količinom zagađenja (kontaminacija naftom, aromatski, poliaromatski ugljikovodici, toksične, kancerogene, industrijske i komunalne otpadne vode zagađene kućanskim detergentima, te deponirani otpadni aktivni mulj) (5,6).

Remedijacija ili ispravljanje i obnavljanje okoliša podrazumijeva uklanjanje polutanata ili kontaminanata iz okolišnoga medija, tla, sedimenta, površinskih ili podzemnih voda, u cilju zaštite ljudskoga zdravlja i izbjega-

vanja rizika po okoliš. Općenito, remedijacija se temelji na procjeni ugroženosti ljudskoga zdravlja i ekoloških rizika, a zakonski standardi su samo savjetodavni. U Europskoj uniji se radi na općim standardima, dok pojedine industrijski najrazvijenije zemlje imaju vlastite standarde. Prva faza strategije remedijacije obuhvaća procjenu lokacije (blizina industrijskoga postrojenja, parkiralište, povijesni lokalitet, ustanove od posebne važnosti, izvori i sl.), slijedi uzorkovanje i kemijske analize. Velike korporacije ponekad provode takva testiranja, ali rezultati nužno ne moraju biti javni.

Tehnologije remedijacije mogu se kategorizirati u *ex-situ* i *in-situ* metode. Prva uključuje iskapanja i naknadni tretman na površini, a druga tretira kontaminaciju bez uklanjanja tla. Upotreba površinski aktivnih tvari, PAT, česta je u SEAR metodi (engl. *surfactant enhanced aquifer remediation* (PAT poboljšana remedijacija vodonošnika)), pri kojoj se potpovršinski u geološke formacije injektira razrijeđena otopina PAT-a u svrhu pojačane desorpcije i oslobađanja nevodene tekuće faze, zavisno o apsorpcijsko-desorpcijskoj kemijskoj ravnoteži. Kontaminirane podzemne vode se ispumpavaju i obrađuju (adsorbiranje, filtriranje, taloženje kontaminanata, razni tipovi ekstrakcije, kemijska oksidacija, elektrokinetičke metode, upotreba bioreaktora i sl.) ili prirodno atenuiraju. Pri tome važnu ulogu imaju kako vrsta tla, tako i vrsta upotrebljenoga PAT-a, iako je proces skup i spor. Slijedi proces solidifikacije, odnosno kemijske stabilizacije očvršćivanjem tako zarobljenoga kemijski riskantnoga polutanta, koji je najčešće povezan s izrazitom emisijom CO₂. Cijena tih široko korištenih postupaka je niska, ali uglavnom nema znanstvenih i tehničkih pokazatelja i odgovornosti s obzirom na izdržljivost i postojanost ili kinetiku oslobađanja kontaminanta kroz neko vremensko razdoblje. Sve te operacije, transport i odlaganje podliježu interventnim sigurnosnim vrednovanjima u pogledu buke, prašine i dodatnih faktora rizika za ljudsko zdravlje. I prisustvo kontaminanata i njihova obrada dovode do povećanoga rizika za ljudsko zdravlje, prije svega kancerogenoga (mutageno i teratogeno djelovanje). Pri tome se moraju promatrati kumulativni i totalni rizici, koji se dodatno uspoređuju s rizicima u prometu i onima u pušača duhanskih proizvoda.

Razvojem ljudske civilizacije i porastom standarda, površinski aktivne tvari upotrebljavaju se u tradicionalne svrhe (obrada ruda, proizvodnja boja i tekstila), kao sredstva za osobnu higijenu, u farmaciji i medicini (najčešće kao sustavi za prolongirano djelovanje lijekova, tzv. „pametni lijekovi“, kao antimikrobne, antifungalne i antiviralne tvari, vakcine, kontraceptivi, citostatici, u genskoj terapiji, kontrastna sredstva pri rentgenskom snimanju), u prehrambenoj industriji za stabilnost kre-

ma i emulzija, novije primjene uključuju intenzivirano crpljenje nafte, zemnoga plina i ugljena, a najnovije sudjelovanje u proizvodnji visoko tehnoloških produkata (mikroelektronika, nanotehnologija (7) i biotehnologija). Kao posljedica pojavljivanja PAT-a u vodama i sedimentu javlja se toksičnost za vodene organizme i bioakumulacija u hranidbenom lancu (8). Prilikom povećanja sadržaja organskih tvari u vodi, kao što je i PAT, postoji opasnost mobilizacije već apsorbiranih hidrofobnih organskih spojeva iz sedimenta ili tla (9).

EKSPERIMENTALNI DIO

PRIPRAVA OTOPINA I SUSTAVA ZA MJERENJE

Sustavi vodenih otopina površinski aktivnih tvari za mjerenje pripremljeni su direktnim miješanjem reakcijskih komponenata iz ishodnih otopina kationske i anionske komponente, sistematskim variranjem koncentracije jedne od komponenata, dok je koncentracija druge komponente održavana konstantnom; kao i obratno. Sustavi su stari 24 sata prije mjerenja i termostirani Haakeovim ultratermostatom na 25°C.

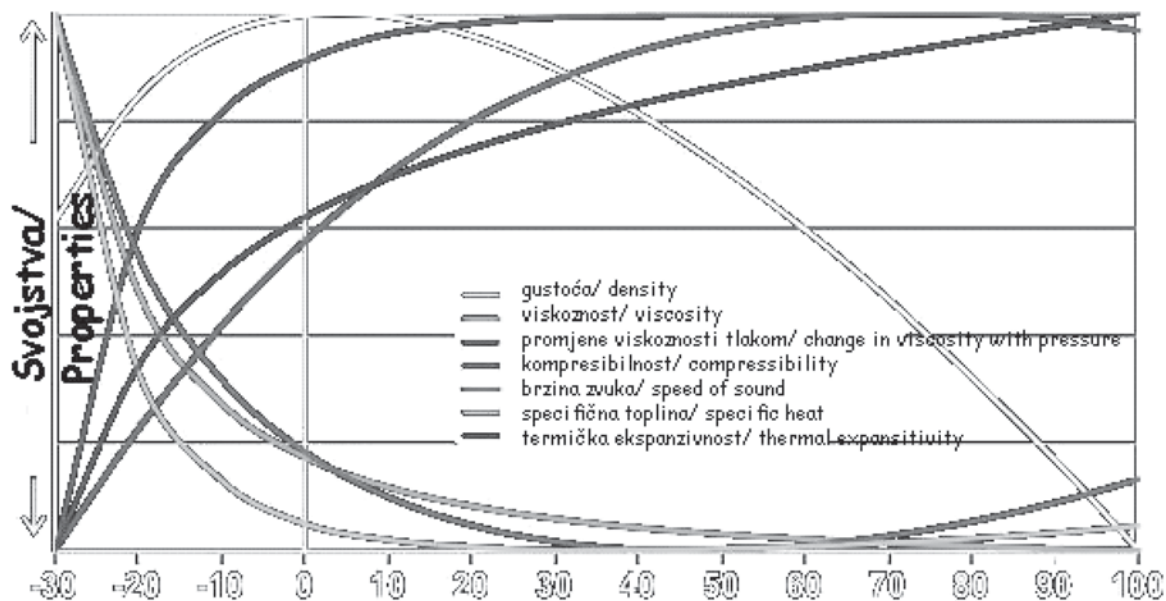
PRIPRAVA KRUTIH KATANIONIKA

Kruti katanionski spojevi pripremljeni su miješanjem vodenih otopina odgovarajućih kationskih i anionskih PAT-a u ekvolumnom i ekvimolnom odnosu. Nakon tjedan dana starenja suspenzije, talog je odvojen filtriranjem ili centrifugiranjem, sušen u vakuum-sušioniku na sobnoj temperaturi tijekom 2–3 dana, te do mjerenja čuvan i zaštićen od vlage i svjetlosti.

MJERNE METODE

Granice taloženja, kao makroskopske granice separacije faza istraživanih sustava, kombinacija kationske i anionske komponente, ispitivane su u širokom koncentracijskom području svake od komponenata, a određivane su kao maksimalna koncentracija reaktanata koje ne dovode do stvaranja čvrste faze, što je određeno vizualno i optičkim mikroskopom. Koncentracijsko područje stvaranja micela određivano je na temelju podataka površinske napetosti i električne provodnosti, dok je postojanje gel faze potvrđeno mjerenjem viskoznosti i mikroskopijom.

Električna provodnost, $\kappa/\mu\text{S cm}^{-1}$, ispitivanih sustava mjerena je konduktometrom (Mettler Toledo, MPC 227), a rezultati su prikazivani u ovisnosti o koncentraciji komponente. Iz sjecišta pravaca određene su računski, linearnom regresijom, promjene kritičnih koncentracija.



SLIKA 2.
 Neka nepravilna svojstva tekuće vode zavisno o temperaturi
 FIGURE 2.
 Some of the anomalous properties of liquid water related to temperature

Površinska napetost na granici faza otopina/zrak, $\gamma/\text{mN m}^{-2}$, mjerena je pomoću Lecomte du Noüy torzione vage (K8 Interfacial Tensiometer, Krüss, Hamburg). Dobivene mjerne vrijednosti površinske napetosti prikazane su u zavisnosti o logaritmu koncentracije ispitivane komponente, a vrijednosti kritične micelizacijske koncentracije određivane su iz sjecišta pravaca krivulja.

Preferirani oblik agregata računat je pomoću tzv. kritičnoga parametra pakiranja P (10) prema jednadžbi:

$$P = V/(A_{\min} \cdot l)$$

gdje je V/nm^3 volumen lanca unimera, a l/nm njegova maksimalna efektivna duljina kako slijedi u jednadžbama:

$$V \approx (27,4 + 26,9 \cdot n) \cdot 10^{-3}$$

$$l \approx (0,154 + 0,1265 \cdot n)$$

Viskoznost otopina mjerena je Höpplerovim viskozimetrom (WEB Prüfgeräte, Werk Medingen, Dresden) s kuglicom određenoga materijala, poznatoga volumena i mase, pri čemu se određuje brzina njenog slobodnog pada kroz ispitivanu tekućinu. Na temelju Stokesovoga zakona, unutrašnje trenje tekućine karakterizirano je koeficijentom viskoznosti, $\eta/\text{mPa s}$:

$$\eta = K \cdot t \cdot (\rho_1 - \rho_2)$$

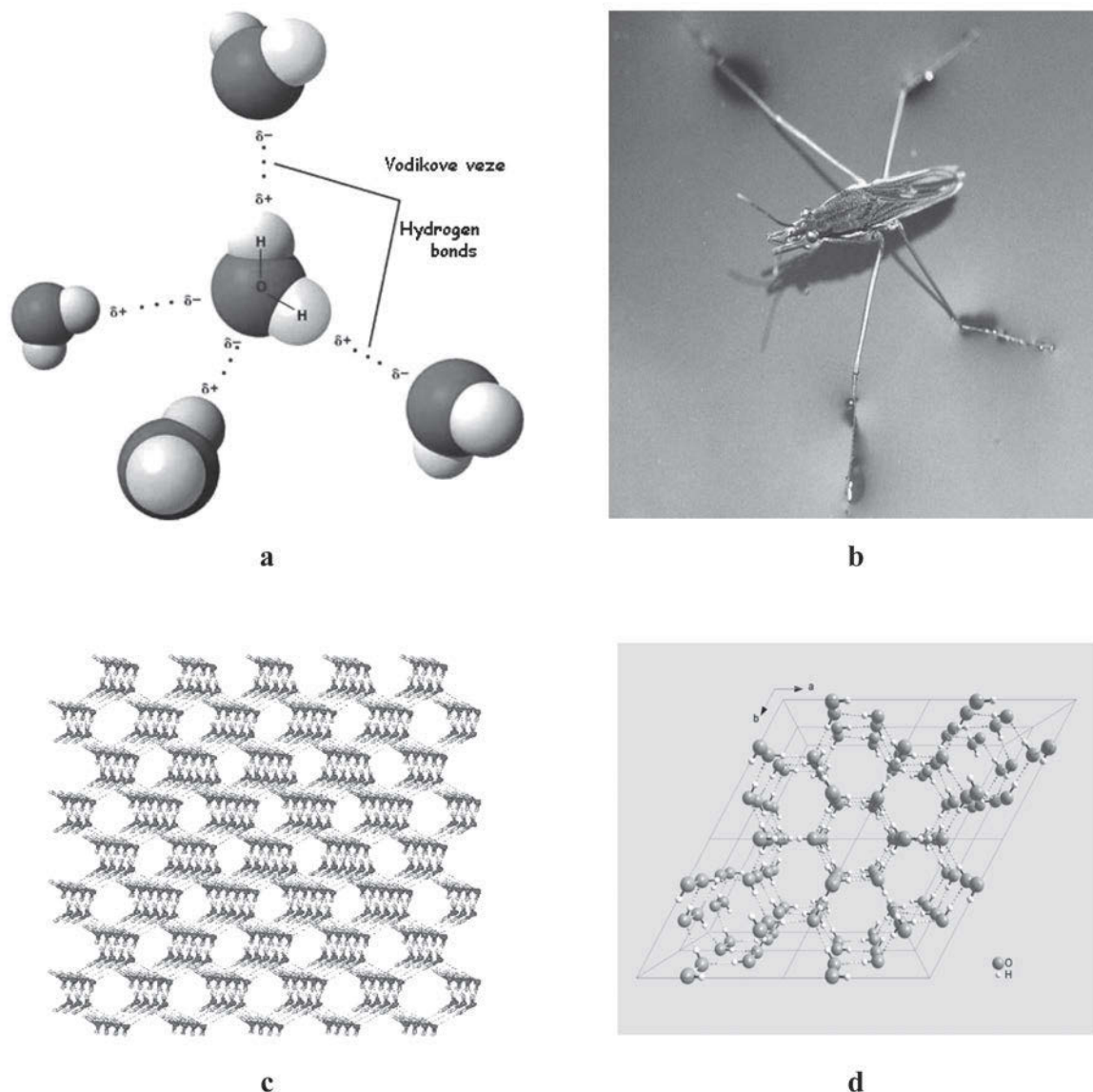
pri čemu je $K/\text{mPa g}^{-1} \text{cm}^3$ konstanta kuglice, t/s vrijeme

za koje kuglica prevali standardni put, a $\rho_{1,2}/\text{g cm}^{-3}$ gustoća kuglice odnosno ispitivane otopine.

Gustoća otopina ispitivanih uzoraka određena je automatskim termostatiranim instrumentom Mettler. Relativna viskoznost, η_{rel} , kvocijent je odgovarajuće izmjerene viskoznosti i viskoznosti vode u istim uvjetima.

U svrhu potvrde identifikacije, ispitivani kationici prvo su podvrgnuti elementnoj analizi (Perkin-Elmer Analyzer PE 2400 Series 2). Teksture smjese vodenih otopina, kao i morfološke promjene optički anizotropne krutine i pripadnih mezofaza, oblikovanih povišenjem i sniženjem temperature, promatrane su optičkim mikroskopom Leitz-Orthoplan opremljenim polarizatorom, grijaćim stolićem (Linkam THMS 600) i snimani digitalnim Olympus N547 fotoaparatom.

Kvantitativan uvid u tip mezofazne strukture omogućuje tehnika ogiba rendgenskih zraka. Difrakcija X-zraka suhih praškastih uzoraka snimana je SAXS tehnikom (eng. *small-angle X-ray scattering* (ogib rentgenskih zraka pri niskim kutovima) upotrebom rotirajuće anode (*Rigaku MicroMax 007 micro-focus copper rotating anode*), uz generirani dvostruko fokusirani snop upotrebom višeslojnih zrcala pri 40 kV i 20 mA. Optimiziranje intenziteta snopa obavilo se upotrebom optike Osmic Varimax MaxFlux. Hlađenje se provodilo kriosustavom na bazi dušika, *Oxford Cryosystems Cryostream nitrogen cooler*. Podaci su skupljani detektorskim sistemom MARResearch MAR345 image plate. Podaci su proce-



SLIKA 3.

Model vodikovih veza između molekula vode (a), površinska napetost vode sprečava potonuće insekta (b), kubična struktura polimorfa leda, Ice cubic, Ic (c), heksagonska struktura leda, Ice hexagonal, Ih (d)

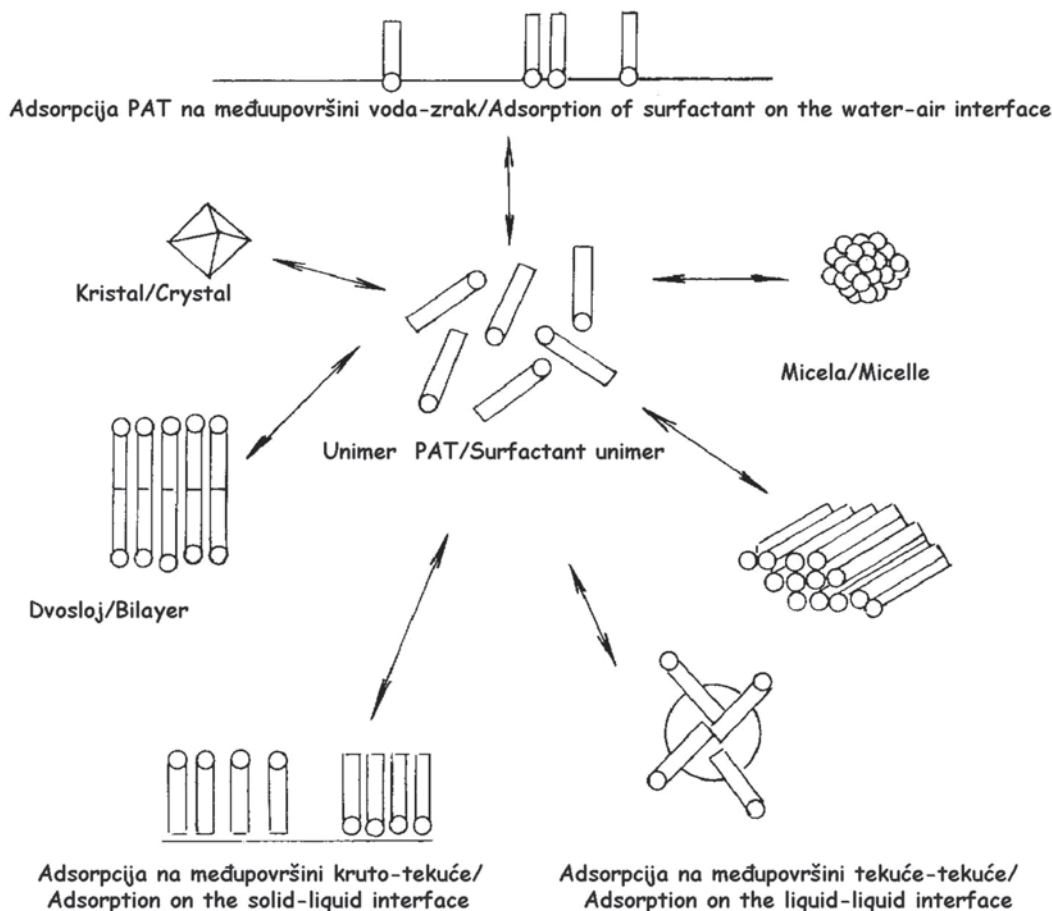
FIGURE 3.

Model of hydrogen bonds between molecules of water (a), surface tension of water prevents the insect from sinking (b), cubic structure of ice Ic (c), hexagonal structure of ice Ih (d)

suirani i strukture, odnosno simulacije molekularne dinamike utvrđene su pomoću programa Fibrefix, Material Studio (Accelrys). Po ispitivanom uzorku praćeno je 30 ciklusa, svaki s vremenom aniliranja od po 30 ps. Na osnovu tih rezultata, razmatranja geometrije molekula i optičkih tekstura, konstruirane su karte elektronske gustoće, rješavana lokalna struktura tvari (stupanj uredenosti pakiranja, stupanj konformacijskoga nereda, pozicija i broj ionskih parova i lanaca), te konstruiran najvjerojatniji model pakiranja.

REZULTATI I RASPRAVA

U svrhu pronalaženja novih primjena, poboljšanja postojećih, a osobito u svrhu njihovoga maksimalno uspješnoga uklanjanja iz hidrosfere i okoliša općenito, potrebno je dobro poznavati fizikalno-kemijska svojstva pojedinih PAT-a, povezati vrstu PAT-a s pripadnim učincima, njihovim efektivnim koncentracijama, agregacijskim i ekotoksičkim svojstvima, poznavati specifična svojstva smjese njihovih vodenih otopina, kao i pripadne promjene stabilnosti takvih sustava (12), što jest suština ovoga rada. Međutim, iako je molekula vode, H_2O , naoko jednostavne građe i susreće se u svakodnevnom životu,



SLIKA 4.

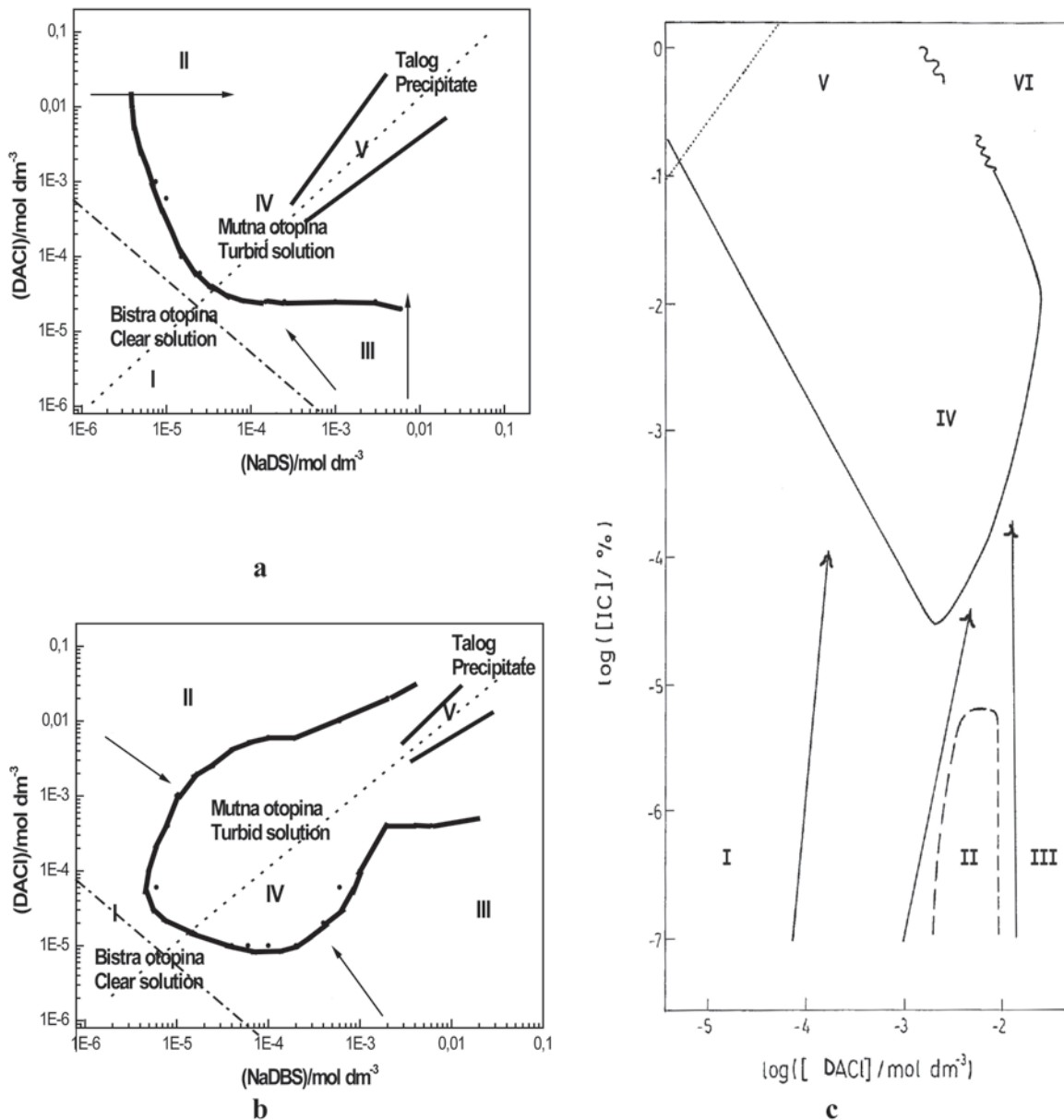
Schema mogućih orijentacija molekula **PAT-a** u vodenoj otopini i na međupovršinama otopina–zrak, kruto–tekuće i tekuće–tekuće (15)

FIGURE 4.

Scheme of possible surfactant orientations in water solution, and on solution–air, solid–liquid and liquid–liquid interfaces (15)

posjeduje visoko kompleksan i nepravilan karakter u usporedbi s drugim tekućinama (Slika 2.). Život kakvoga poznajemo moguć je zahvaljujući kohezivnom karakteru molekula vode, koji se zasniva na intramolekulskim vodikovim vezama (13). Tekuća voda djelomično je uređene strukture čije se vodikove veze neprestano stvaraju i pucaju (Slika 3.a), dok vodena para (s najvišom energijom isparavanja od svih tekućina), ne posjeduje ikakve naznake strukturiranja. Visoka površinska aktivnost vode (Slika 3.b) zajedno s ekspanzijom volumena prilikom smrzavanja pridonosi eroziji stijena i stvaranju agrikulturnoga tla. Naprotiv, led posjeduje krutu kristalnu rešetku, a zavisno o primijenjenom tlaku pojavljuje se u devetnaest polimorfa: led I (heksagonski–I_h ili kubičan–I_c), led II (romboedaran), led III (tetragonalan), led V (monokliničan), led VI (tetragonalan), led VII (kubičan), itd., od kojih su I_h i I_c prikazani na Slici 3.c i 3.d. Zahvaljujući nižoj specifičnoj težini leda od one tekuće vode, led pliva na površini mora i oceana, dok je u dubinama i dalje moguć život, te ne dolazi do smr-

zavanja cjelokupnoga volumena. Visoki toplinski kapacitet oceana, mora i jezera moderira klimu na Zemlji, stvaranje leda omogućuje refleksiju sunčeve svjetlosti, temperatura ledišta vode opada porastom tlaka (ali i u najvećim oceanskim dubinama temperatura je iznad ledišta), termička konvekcija uzrokovana gustoćom dovođi do sezonskih miješanja oceana i dovođenja za život potrebnoga kisika u dubine, kompresibilnost vode snižuje razinu mora za oko 40 m ustupajući pri tome 5 % više kopna. Voda je radi svoje polarnosti, visoke dielektrične konstante i male veličine izvrsno otapalo za ionske tvari. Jedinstvena hidratacijska svojstva pokazuje prema biološkim makromolekulama (proteini, nukleinske kiseline) čime utvrđuje njihove trodimenzionalne strukture i njihovu funkcionalnost u otopini, a zahvaljujući svojstvu ionizacije moguća je zamjena protona između molekula, kompleksiranje, acido-bazne ravnoteže, redoks procesi, što sve pridonosi bogatstvu međudjelovanja u kemiji i biologiji, te određuju put kojim pojedini elementi bivaju transportirani i postaju dostupni međudjelovanju s dru-



SLIKA 5.

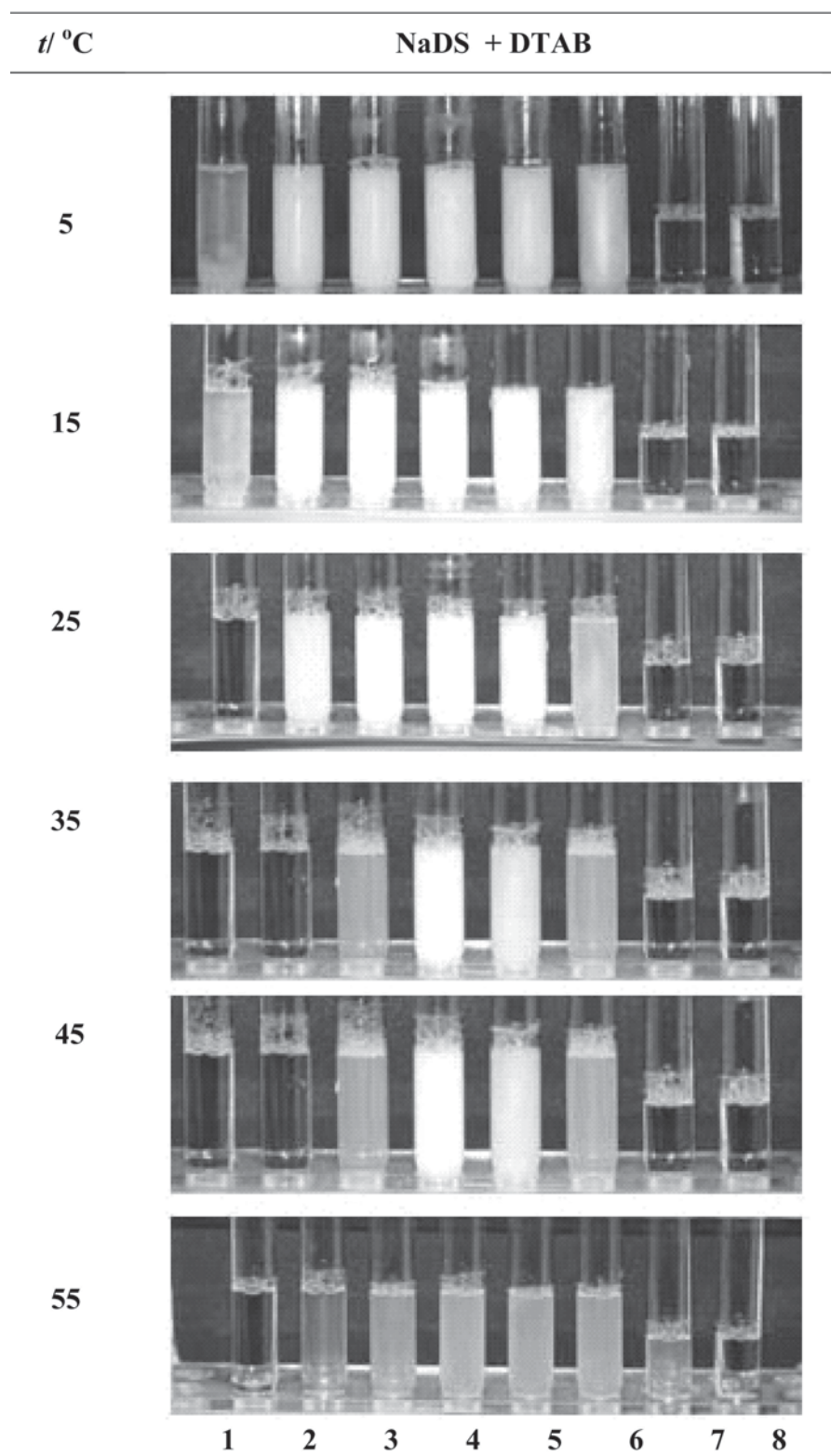
Koncentracijska granica pojave pojedinih faza u smjesi vodenih otopina PAT: NaDS i DACl (a), NaDBS i DACl (b), te IC i DACl (c), pri 25°C (a, c) i 30°C (b) starenih 24 sata. Tanka puna linija odgovara granici bistre i mutne otopine, deblja puna linija omeđuje područje taloga, linija crta-točka označava granicu bistro-mutno uz dodatak $c(\text{NaCl})/\text{mol dm}^{-3} = 1$, strelice označavaju pripadne *cmc* vrijednosti, a točkasta linija predstavlja ekvimolni sastav komponenata.

FIGURE 5.

Concentration boundary of different phases appearance in aqueous mixtures of surfactants: NaDS and DACl (a), and NaDBS and DACl (b), and IC and DACl (c), at 25 °C (a, c) and 30 °C (b), detected 24 h after preparation. The thin bolded line denotes the border of the clear and turbid solution, thicker bolded line limits the precipitation area, the dash-dotted line indicates the same clear-turbid regions boundary in the presence of $c(\text{NaCl})/\text{mol dm}^{-3} = 1$, arrows are related *cmc* values, and the dotted line represents the equimolar composition of components.

gim komponentama živoga i neživoga okoliša. Površinski aktivne tvari, PAT, organske su amfipatske molekule ili amfifili, a poznate i kao tenzidi, koloidni ili asocijacijski elektroliti, micelarni ili asocijacijski koloidi. Sam izraz amfifil (grč. *amphi*-oboje; *fileo*-voljeti) opisuje njihovu specifičnu građu, odnosno hidrofobni

(lipofilni) ugljikovodični ili fluorougljikovodični lanac i hidrofilna (lipofobna) ionska grupa (14). Polarni dio molekule sudjeluje u elektrostatskim interakcijama s okolnim molekulama (H-veze, dipolarne interakcije, ionske veze i sl.), a nepolarni dio molekule PAT-a asocira sa susjednim nepolarnim strukturama uslijed Londonovih/



SLIKA 6.

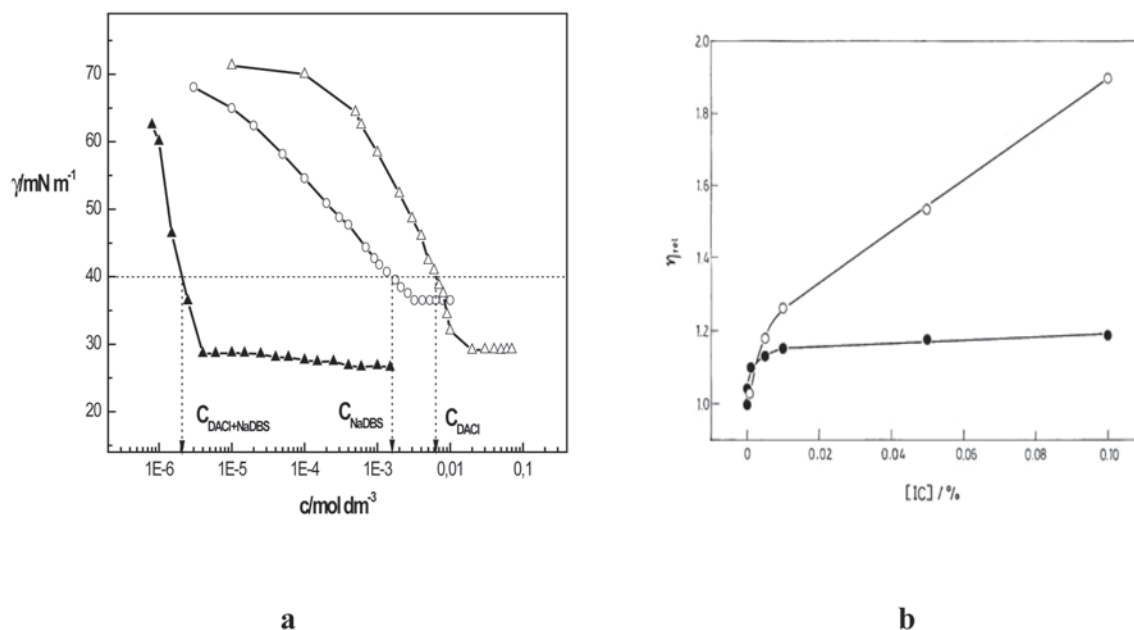
Vizualna opservacija uzoraka vodenih otopina smjese NaDS i DTAB, pri raznim temperaturama, $t/^{\circ}\text{C} = 5$ do 55 , nakon starenja sustava od 24 h. Ukupna koncentracija PAT-a iznosi $0.035 \text{ mol dm}^{-3}$. Molni udio DTAB u smjesi PAT-a raste po 10%, od 10% (epruveta 1) do 80% (epruveta 8). U uzorku 5 zastupljen je ekvivalentan odnos komponenti, tj. koncentracije $c(\text{DTAB}) = c(\text{NaDS}) = 1.75 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

FIGURE 6.

Visual observation of NaDS and DTAB aqueous mixtures, at different temperatures, $t/^{\circ}\text{C} = 5$ to 55 , after 24 h of system aging. The total concentration of surfactants is $0.035 \text{ mol dm}^{-3}$. The molar ratio of DTAB in surfactant mixture increases per 10%, from 10% (test tube 1) to 80% (test tube 8). The specimen 5 contains equimolar ratio of components, *i.e.* the concentrations $c(\text{DTAB}) = c(\text{NaDS}) = 1.75 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

van der Waalsovih sila. Shema mogućih stanja molekula PAT-a u otopini i njihova orijentacija uslijed adsorpcije na međupovršinama otopina–zrak, kruto–tekuće i tekuće–tekuće, prikazana je na Slici 4., (15). Zbog ovakve koegzistencije suprotnosti, PAT stvaraju agregate u vodi; micelle, vezikule, dvoslojeve; koji se mogu samoorganizirati u razne supramolekulske strukture (16). Istraživanja vezana uz PAT usko su povezana s uvidom u dina-

miku njihove morfološke tranzicije (17) što je izrazito značajan aspekt koloidne kemije koji se često koristi u 1) remedijaciji hidrosfere, ujedno ključan kako u 2) sintezi kompleksnih novih, makroskopski uređenih funkcionalnih, biokompatibilnih i biokompozitnih materijala ili vodiča (18–20), sa samoasociranim i samoorganiziranim molekulama u više agregate, nekovalentnim međudjelovanjem i pretežno entropijskim faktorima (18–21), tako



SLIKA 7.

(a) Površinska napetost, γ , kao funkcija koncentracije individualnih PAT-a; NaDBS (-) i DACI (8), te ekvimolarne smjese DACI i NaDBS (7) na 30 °C. Koncentracije koje pokazuju istu vrijednost od $\gamma = 40 \text{ mN m}^{-1}$ označene su za DACI, NaDBS i za smjesu DACI i NaDBS. (b) Relativna viskoznost vodenih otopina IC (-); te smjese IC i DACI (.)

FIGURE 7. (A)

Surface tension, γ , as a function of individual surfactant concentrations NaDBS (-) and DACI (8), and of equimolar mixtures of DACI and NaDBS (7) at 30 °C. Concentrations of solutions that show the same value of $\gamma = 40 \text{ mN m}^{-1}$ are denoted for DACI, NaDBS and DACI-NaDBS mixture. (b) Relative viscosity of aqueous solutions of IC (-); and IC and DACI mixture (.)

i u 3) razumijevanju biološki relevantnih procesa putem modelnih sustava, odnosno dvoslojeva i vezikula PAT-a, s obzirom na to da građa navedenih agregata podsjeća na membranu žive stanice, odnosno stanicu kao cjelinu.

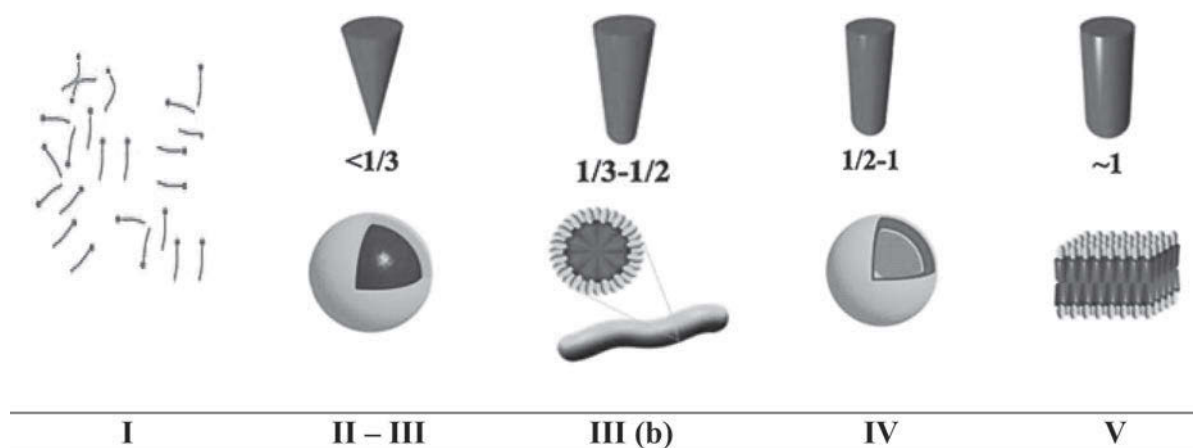
Veliku prednost predstavlja mogućnost njihove sinteze iz vodenih otopina. Nekoliko strategija sinteza pokazalo se uspješnima na tom putu: sinteze zasnovane na vodikovim vezama, na naboju potaknutim stvaranjem vodikovih veza, one temeljene na koordinaciji metalom, te one temeljene na ionskom samoasociranju (22–24). Ako je ikako moguće, nastoji se strukturu samoorganizirajućega materijala podesiti tako da pokazuje i tekućekristalinična (liotropna i/ili termotropna) makroskopska svojstva.

Istraživanja uloge PAT-a u remedijaciji hidrosfere

Jedinstveno svojstvo PAT-a da stvaraju micelarne otopine također se može koristiti za solubilizaciju ili inkapsuliranje kontaminanata u unutrašnjosti micela, slično kao kod uobičajenih procesa pranja i čišćenja u domaćinstvima (25). Agregiranje je najznačajniji fenomen zaslužan za remedijaciju voda, a poznavanje mehanizama agregiranja i njegovo induciranje, temeljeno prije svega na po-

vršinskim nabojima i nekim hidrodinamičkim uvjetima, od vitalnoga je značenja u razvoju okolišne tehnologije. Pojačani međučestični sudari koji dovode do agregiranja mogu se potaknuti turbulentnim miješanjem, povišenjem temperature, te elektrostatskim međudjelovanjem, tj. uvođenjem vrsta suprotnoga elektrostatskog naboja, kako je eksperimentirano u ovom radu. U svijetu se eksperimentira i s bioflokulacijom, s metodama djelovanja električnoga polja i ultrazvuka (26).

U ovom radu korištene su kvarterne amonijeve soli kao predstavnici kationskih PAT-a: dodecilamonijev klorid, DACI, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{Cl}$; dodeciltrimetilamonijev bromid, DTAB, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$; i didodecildimetilamonijev bromid, DDAB, $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$. Natrijev dodecil-sulfat, NaDS, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$; i natrijev dodecilbenzen-sulfonat, NaDBS, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$; izabrani su kao najdominantnije vrste anionskih PAT-a u industriji i otpadnim vodama. U praksi se uobičajeno kao koagulansi koriste anorganske soli aluminija i željeza, te elektroliti i polimeri. Stoga su kao modelni elektroliti korišteni: anorganski elektrolit NaCl i organski jota karagenan, IC, koji predstavlja anionski, gelirajući, linearni galaktanski polisaharid, tj. polielektrolit. Metodom međudjelovanja kationskoga i anionskoga PAT-a moguće je izazvati talo-



SLIKA 8.

Strukture formirane u raznim koncentracijskim područjima komponenata katanionskih smjesa (I – VI, prema Slici 5.), s odgovarajućim kritičnim faktorima, P , i oblicima pakiranja. Područje I predstavlja unimere kationskoga i anionskoga PAT-a; II – III: sferične micelle PAT-a s velikom površinom ionske grupe ($P < 1/3$); III (b): cilindrične micelle detektirane u suvišku NaDBS ($P = 1/3 - 1/2$); IV: vezikule, odnosno fleksibilni dvoslojevi nastali iz dvolančanoga katanionskoga PAT-a s “tekućim”, neuređenim alkilnim lancima ($P = 1/2 - 1$); te V: planarni dvoslojevi dvolančanih katanionika sa zasićenim, “smrznutim” i uređenim alkilnim lancima ($P \sim 1$). Proces samoasociranja napreduje porastom koncentracije komponenata.

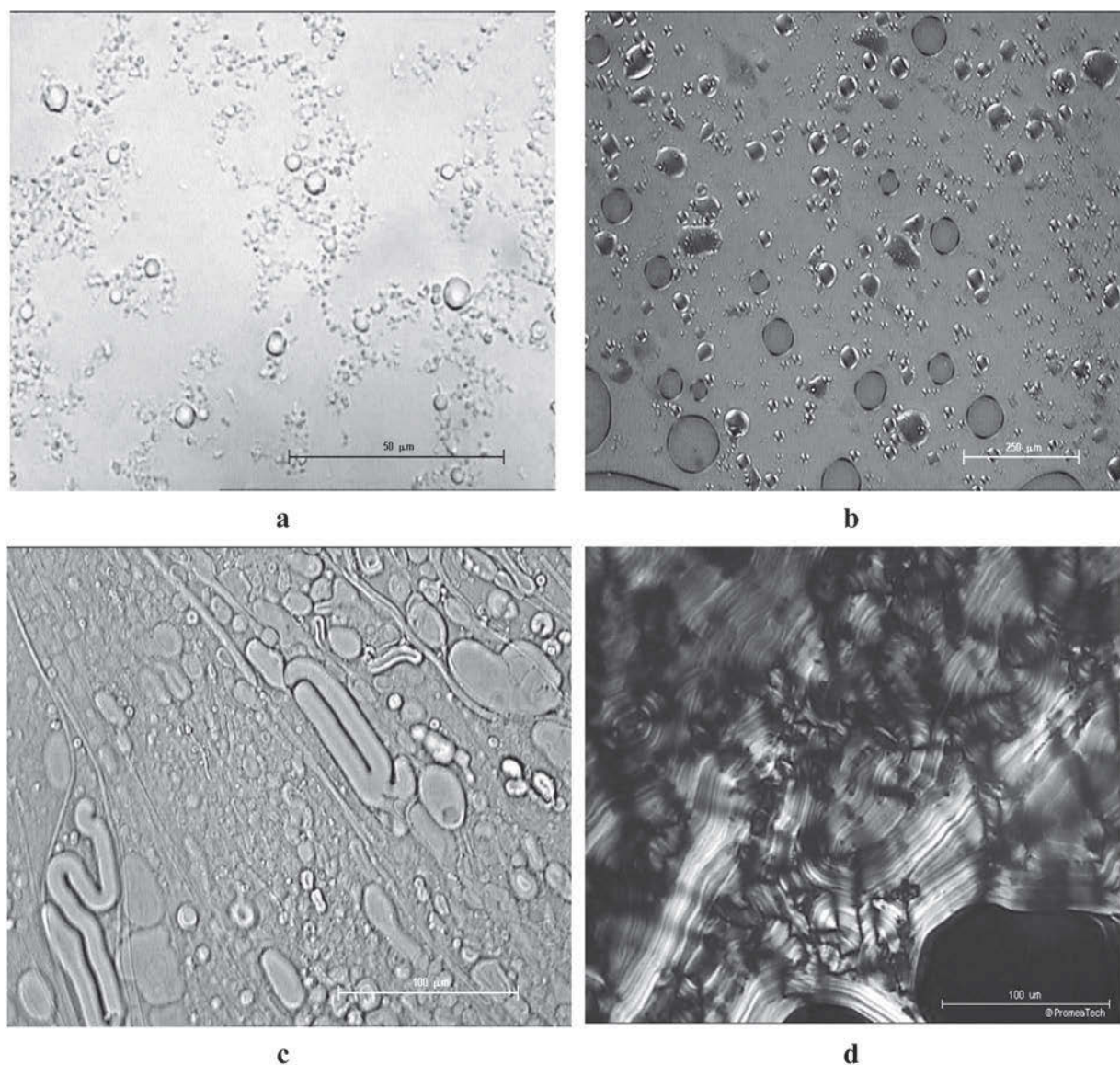
FIGURE 8.

Structures formed in the different concentration areas of components in cationic mixtures (I – VI, according to Figure 5), with appropriate critical packing parameters, P , and packing shapes. Region I represents unimers of cationic and anionic surfactant; II – III: spherical micelles from surfactants with large head-group area ($P < 1/3$); III (b): cylindrical micelles detected in the excess of NaDBS ($P = 1/3 - 1/2$); IV: vesicles as flexible bilayers formed from double-chained cationic surfactant with “fluid”, disordered alkyl chains ($P = 1/2 - 1$); and V: planar bilayers with saturated and “frozen”, ordered alkyl chains ($P \sim 1$). The process of self-association is in progress with increment of components concentration.

ženje željenoga PAT-a drugom PAT-u suprotnoga elektrostatskog naboja, kao i ukloniti izvjesni PAT nepoželjnih svojstava (s obzirom na toksičnost, biorazgradnju ili bioakumulaciju).

Prednost istraživanja izotermalnih precipitacijskih dijagrama (Slika 5.) sastoji se u jednostavnom i preglednom grafičkom prikazu kompleksnih faznih ravnoteža sustava. Sinergističko međudjelovanje DACl i NaDS djelomično je već opisano u literaturi (27, 28), a u ovom radu je dodatno prošireno i uspoređivano s međudjelovanjem DACl i NaDBS, kako bi se pokazala razlika u djelovanju sulfatnoga (Slika 5.a) i benzensulfonatnoga (Slika 5.b) aniona u sustavima s istim amfifilnim kationom. Odlučujući parametar u ispitivanju vodenih otopina smjesa PAT-a jest elektrostatsko međudjelovanje vrsta sa suprotno nabijenim ionskim skupinama, što uglavnom dovodi do taloženja katanionskih PAT-a u ekvimolnim uvjetima. Područje stvaranja vezikula ili tekuće kristalnih faza predstavlja područje V, na Slici 5.a i b. Granica faza unimer-miješana micela (Slika 5.a i b: područje I-II i I-III) utvrđena je mjerenjem električne provodnosti; granica faza unimer-talog (Slika 5.a i b: I-IV) određi-

vana je vizualno i svjetlosnim mikroskopom. Granica ravnoteže taloženja-otapanja uglavnom je linearna oko ekvimolnoga područja, a od linearnosti odstupa povišenjem koncentracije anionske ili kationske PAT, radi stvaranja miješanih micela (Slika 5.a i b: II i III). Iako talog katanionskih PAT-a nastaje u višim koncentracijskim područjima, razne miješane katanionske vrste u obliku micela, postoje i u otopini. Dodatak ionskih soli ionskim PAT-ima snizuju pripadne cmc uslijed elektrostatskih međudjelovanja ionske skupine PAT-a i elektrolita (29). Na temelju usporedbe ponašanja sustava sa sulfatnim i benzensulfonatnim anionom zaključeno je da su morfološke pojave sličnoga karaktera, ali u raznim koncentracijskim područjima, dok dodatak anorganskoga elektrolita NaCl pomiče granice taloženja znatnije uz hidrofobniji benzensulfonatni anion. Kako prirodne vode uvijek sadrže i izvjesnu koncentraciju organskih i anorganskih elektrolita, ispitivan je i utjecaj dodatka organskoga elektrolita (Slika 5.c). Makroskopski se naziru bistro područje (označeno kao I), područje taloženja (IV), i područje umjerene mutnoće (II); dok pomak cmc (Slika 5.c, prikaz strelicama) utvrđen konduktometrijskim mjerenjima, ukazuje na područja miješanih micela



SLIKA 9.

Mikrofotografije vodenih otopina katanionske smjese NaDBS i DACl (područja IV: a – c i V: d) snimljene svjetlosnim mikroskopom u polariziranom svjetlu (b i d) ili faznom kontrastu (a i c). Oznaka predstavlja veličinu objekta od 250 μm (b), 100 μm (c, d) i 50 μm (a).

FIGURE 9.

The micrographs of aqueous cationic mixtures NaDBS and DACl (regions IV: a – c and V: d) taken by light microscope under crossed polarizers (b and d) or phase contrast (a and c). The bar represents 250 μm (b), 100 μm (c, d) and 50 μm (a).

(II i III), s time da su u području III ujedno detektirane i vezikule. Unutar granica taloženja (Slika 5.c, područja IV i V) uz talog zabilježen je znatni porast viskoznosti, sve do pojave čvrstoga mutnog (područje V) i bistrog gela (VI).

U praksi *in situ* za vode stajačice, rezervoare ili bazene, to znači da je ciljanim izborom koncentracije pojedine komponente moguće izazvati po želji ili taloženje i uklanjanje agregata odnosno precipitata jednostavnom metodom filtriranja ili spontanoga taloženja djelovanjem

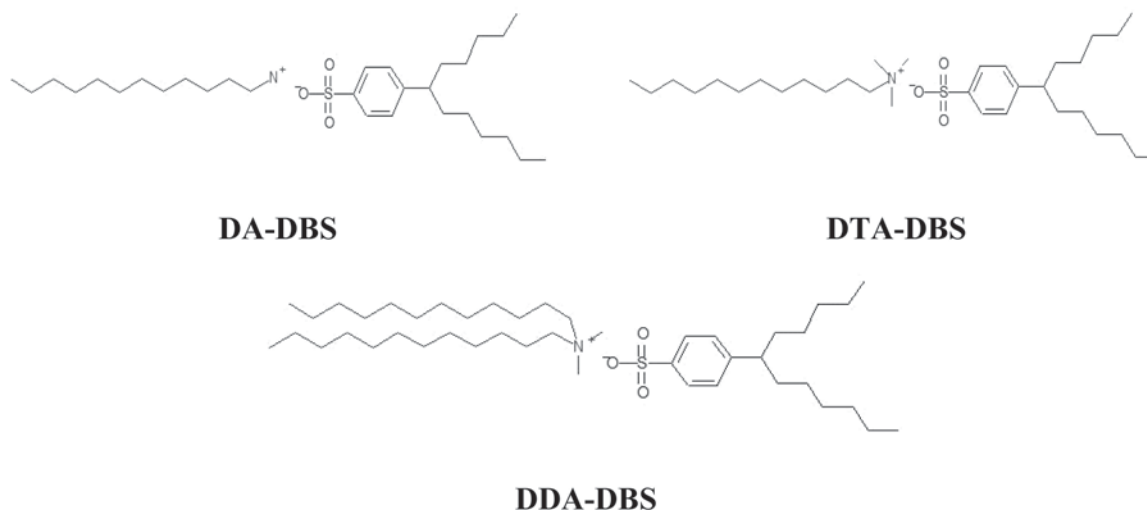
gravitacije nakon izvjesnoga vremena starenja, u svrhu sprječavanja daljnje migracije i možebitne bioakumulacije PAT-a. S druge strane, moguće je provesti solubilizaciju kontaminanta, tj. odvođenje nepoželjnoga PAT-a u obliku otopine (30) do nekoga rezervoara. Dodatak anorganskoga elektrolita drastično pomiče granice taloženja prema nižim koncentracijama PAT-a. Polielektrolit s PAT-a stvara niz koegzistirajućih faza višestupanjskom reakcijom, koje osim elektrostatskih međudjelovanja uključuju još i hidrofobne i interpolimerne reakcije mehanizmima polimernoga premošćivanja (31, 32). Kako

HEMA 1.

Shema sintetiziranih katanionskih spojeva: dodecilamonijev-dodecilbenzensulfonat (DA-DBS), dodeciltrimetilamonijev dodecilbenzensulfonat (DTA-DBS) i didodecildimetilamonijev dodecilbenzensulfonat (DDA-DBS).

SCHEME 1.

The scheme of the synthesised cationic compounds: dodecylammonium dodecylbenzenesulfonate (DA-DBS), dodecyltrimethylammonium dodecylbenzenesulfonate (DTA-DBS), and didodecyl dimethylammonium dodecylbenzenesulfonate (DDA-DBS).

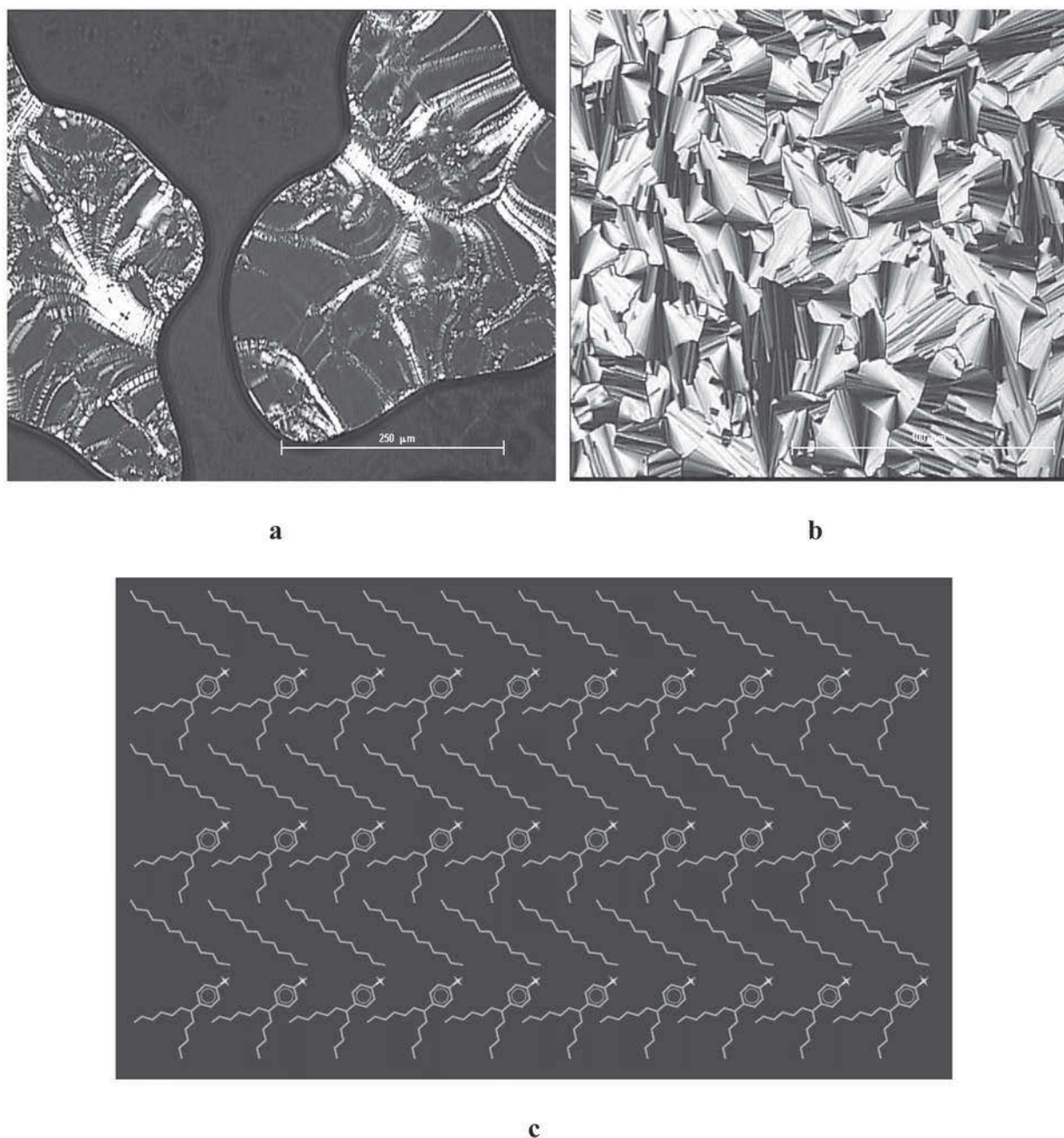


okoliš podliježe širokim varijacijama temperature, osim koncentracijskoga faktora, u obzir treba uzeti i temperaturni. U tu je svrhu ispitivan sustav NaDS i DTAB (Slika 6.), pri temperaturama od 5 do 55°C, varirajući ih za po 10°C, pri koncentracijama iznad *cmc* odgovarajućih komponenata. U smjesi vodenih otopina, prilikom konstantne koncentracije anionskoga PAT-a, variran je molni udio kationskoga PAT-a, za po 10%. Na temperaturama od 5 do 45°C ekvimolni sustav (epruveta broj 5) ukazuje na taloženje, dok kod viših temperatura dolazi do stvaranja vezikula. Općenito se povišenjem temperature koncentracijsko područje taloženja suzuje, a povećavaju se područja pojavljivanja vezikula (opalescentne otopine) i područje bistrih otopina. Epruvete s bezbojnim sadržajem predstavljaju izotropne micelarne otopine (krajnje lijeve i krajnje desne epruvete). Površinska aktivnost i *cmc* raznih PAT-a međusobno se razlikuju, a te vrijednosti ekvimolnih smjesa redovito su znatno niže (Slika 7.a), tako da je za postizanje određene vrijednosti površinske napetosti potrebna vrlo niska koncentracija kombinacije PAT-a (usporedba $C_{\text{DACI}+\text{NaDBS}}$, C_{NaDBS} i C_{DACI}). Slika 7.b pokazuje kako je dodatkom organskoga polielektrolita moguće znatno utjecati na relativnu viskoznost vodenih otopina s PAT-a, što može biti problem u realnim prirodnim sustavima. Isto tako, neuklonjeni katanionski spoj nastao ionskim sparivanjem može predstavljati problem za okoliš, jer je njegova molekulska masa viša od one pojedinih komponenata, što može pridonijeti njihovoj

slabijoj biorazgradljivosti (33), ali može i predstavljati oblik neutralizacije toksičnosti jedne od specija.

Na temelju poznavanja koncentracijskih granica pojave pojedinih faza u smjesi vodenih otopina NaDBS i DACI (Slika 5.b), primjenom računa adsorpcije i asocijacije (11), izračunati su kritični faktori pakiranja i nađen najvjerojatniji oblik i vrsta struktura formiranih pri raznim koncentracijama katanionske smjese (Slika 8.): od individualnih kationskih i anionskih unimera, sferičnih i cilindričnih miješanih micela, vezikula, do lamelnih dvoslojeva pri najvišim i ekvimolnim koncentracijama – kao rezultata intramolekulske neutralizacije naboja novonastalog katanionskog kompleksa. S tim računima su u potpunom skladu i mikrofotografije vodenih otopina katanionskih smjesa, promatranih u raznim koncentracijskim područjima. Mikroskopijskom analizom detektirani su različiti koloidni objekti, karakteristični za pojedina područja: od malih sferičnih vezikula (Slika 9.a i b), gigantskih cjevastih vezikula (Slika 9.c), do lamelnih slagalina ionski sparenoga amfifilnog klastera (Slika 9d).

Izneseni podaci jesu laboratorijski i modelnoga karaktera, ali ukazuju na put koji bi valjalo slijediti pri remedijaciji realnih sustava. Bolje poznavanje mehanizama uključenih u proces bitno pridonosi ubrzanju i pojednjenju remedijacije kontaminiranih voda, od uklanjanja kontaminanta sorpcijom-desorpcijom, micelarnom



SLIKA 10.

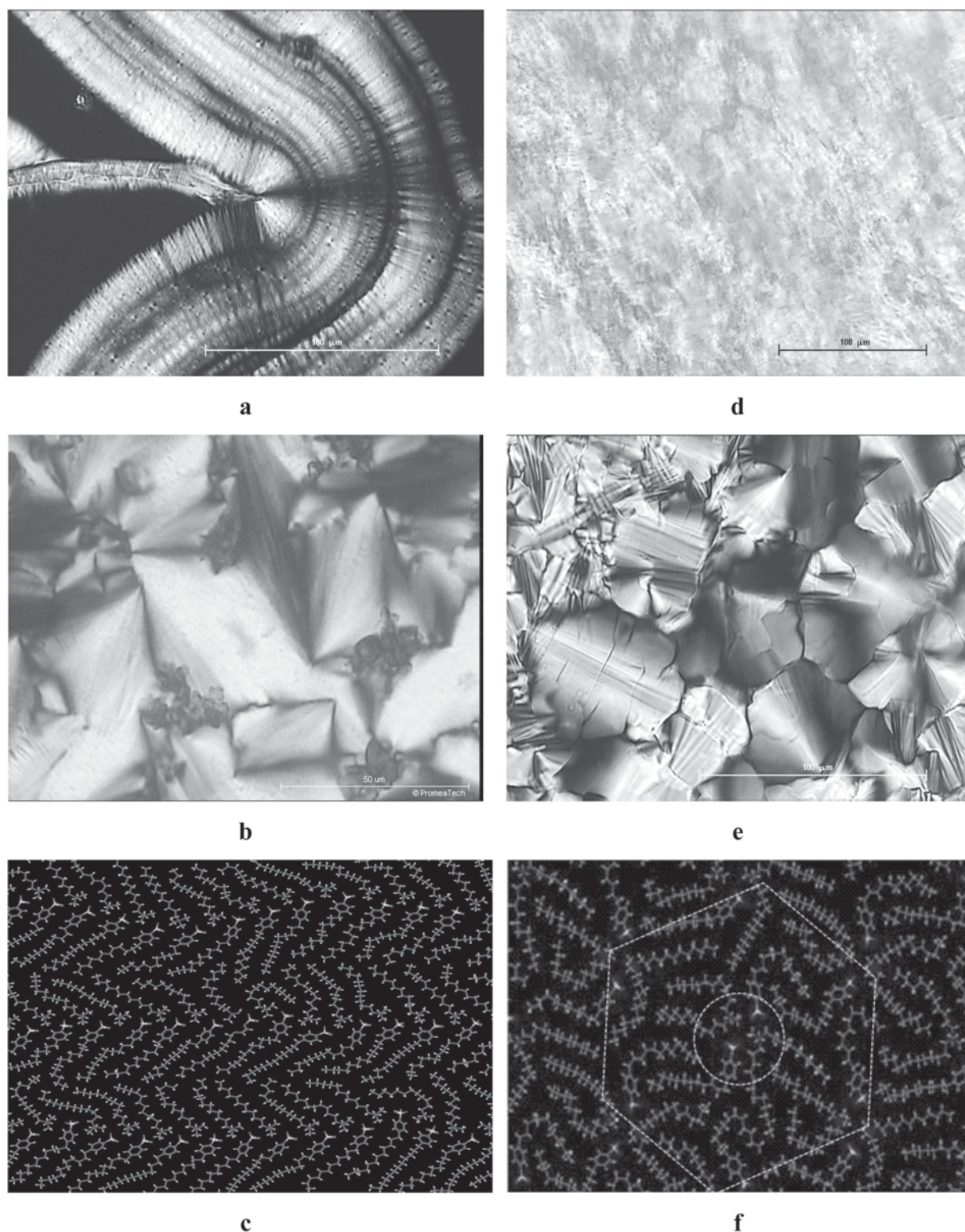
Karakteristične smektičke teksture katanionskoga kompleksa DA-DBS nastale tijekom grijanja (a: $t/^\circ\text{C} = 92$) i hlađenja (b: $t/^\circ\text{C} = 25$), snimljene svjetlosnim mikroskopom u polariziranom svjetlu. Oznaka predstavlja veličinu objekta od 250 μm (a) i 100 μm (b). Simulacija strukture smektičke lamelne faze DA-DBS (c) na sobnoj temperaturi, s vrijednošću lamelne debljine od $d_{001}/\text{nm} = 2.30$.

FIGURE 10.

The characteristic smectic textures of cationic complex DA-DBS formed upon heating (a: $t/^\circ\text{C} = 92$) and cooling (b: $t/^\circ\text{C} = 25$), taken by light microscope under crossed polarizers. The bar corresponds to 250 μm (a), 100 μm (b). The simulation of the DA-DBS smectic lamellar phase of (c) at room temperature, with the basic lamellar thickness value of $d_{001}/\text{nm} = 2.30$.

solubilizacijom, supersolubilizacijom (stvaranje mikroemulzija), promjenom gustoće, razgradnjom ili razdijeljivanjem između krute i tekuće faze (25). Doseg solubilizacije ovisi o strukturi PAT-a, agregacijskom broju unimera u miceli, geometriji micela, hidrofilno-lipofil-

noj ravnoteži (HLB vrijednost), ionskoj jakosti, temperaturi, ali i o kemiji kontaminanta i plohe (adsorbenta) na koju je apliciran (površina vode, razni tipovi tla ili ploha spremnika: plastika, čelik i sl.) Pravilnim izborom za okoliš prijateljskoga PAT-a, povoljne topljivosti u



SLIKA 11.

Karakteristične teksture katanionskoga kompleksa DTA-DBS (a, b) i DDA-DBS (d, e) nastale tijekom grijanja (a: $t/^\circ\text{C} = 80$, d: $t/^\circ\text{C} = 122$) i hlađenja (b i e: $t/^\circ\text{C} = 25$), snimljene svjetlosnim mikroskopom u polariziranom svjetlu.

Oznaka predstavlja veličinu objekta od 100 μm (a, d, e) i 50 μm (b). Molekulska simulacija struktura na sobnoj temperaturi: (c) smektička lamelna faza DTA-DBS s pripadnom vrijednosti lamelne debljine od $d_{001}/\text{nm} = 2.30$; te (f) heksagonska stupčasta faza DDA-DBS (heksagon označen ružičastom crtkanom linijom) s presjecima stupca međusobno udaljenima 2.13 nm, a koji sadrže po dva ionska para (zaokruženi ružičastom punom linijom).

FIGURE 11.

The characteristic textures of cationic complex DTA-DBS (a, b) and DDA-DBS (d, e) formed upon heating (a: $t/^{\circ}\text{C} = 80$, d: $t/^{\circ}\text{C} = 122$) and cooling (b and e: $t/^{\circ}\text{C} = 25$), taken by light microscope under crossed polarizers. The bar corresponds to 100 μm (a, d, e), and 50 μm (b). The molecular simulation of structures at room temperature: (c) the smectic lamellar phase of DTA-DBS with the basic lamellar thickness of $d_{001}/\text{nm} = 2.30$; and (f) the cross-section of hexagonal columnar phase of DDA-DBS (hexagon labelled with pink dotted line) with the column distance 2.13 nm, and two ion pairs in each column (encircled with pink bolded line).

vodi i optimalne površinske napetosti, moguće je postići željena svojstva, u smislu maksimalne solubilizacijske, odnosno mobilizacijske ili taložne efikasnosti. Povišenje desorpcijske brzine uslijed prisutnosti PAT-a koristi se u tehnikama ispiranja tla i naftnih rezervoara. Velika prednost PAT-a sastoji se u mogućnosti njegova obnavljanja, pridonoseći time bitno ekonomičnosti procesa, jer je većina opisanih procesa samoasociranja i samoagregiranja PAT-a reverzibilne prirode.

Istraživanje uloge PAT-a u sintezi novih materijala

PAT se široko primjenjuju u sintezi niza mezoporožnih materijala, koji se upotrebljavaju u katalizi (34), membranskoj i separacijskoj tehnologiji, molekulskom inženjerstvu, biosenzorima, fototermičkoj terapiji, oporavku tkiva, genskoj terapiji, te stabilizaciji reaktanata ili produkata; kontrolirajući najčešće njihovu veličinu i morfologiju (10, 35). Iako su objašnjenja mehanizama kontraverzna, sva se svode na optimalizaciju kinetika (36) kooperativnih procesa koji uključuju međudjelovanje anorganskoga iona s diskretnim agregatima PAT-a, često micelama (34), tekuće-kristalnim mezofazama (34, 37, 38), emulzijama ili mikroemulzijama (39), vezikulama, talogom ili površinskim filmovima (38), s binarnim smjesama sinergističkoga djelovanja (10, 35), te u gost-domaćin međudjelovanjima. Varijacija raznih eksternih stimulansa (smicanje, promjena temperature, pH, upotreba svjetla, magnetskoga polja (36) i promjena viskoznosti (40) omogućuje organiziranje čestica u 3D matrice.

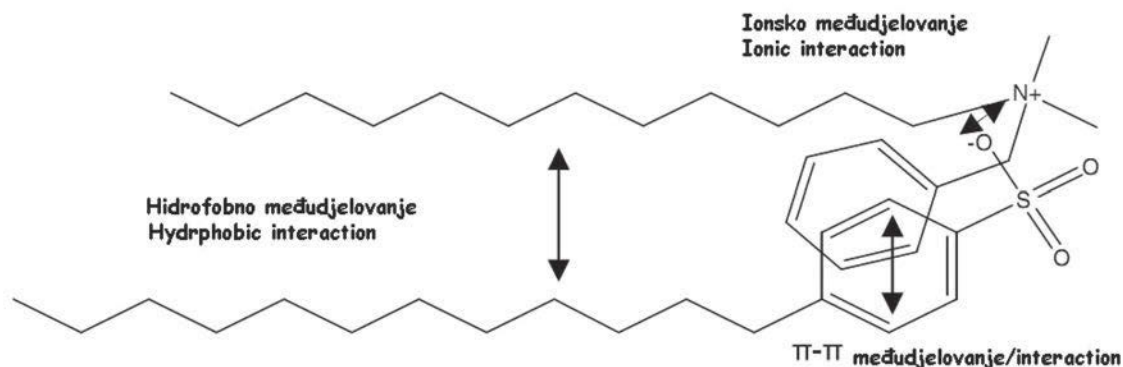
Zahvaljujući elektrostatskoj interakciji kationskoga i anionskoga PAT-a, te spontanom aranžiranju alkilnih (dodecilnih) lanaca, uslijed van der Waalsova međudjelovanja, vodikovih veza, hidrofilno-hidrofobnih kompeticija i ograničenja faktora pakiranja koji omogućuju termodinamički održivu ravnotežu izmjenom pozitivnih i negativnih naboja u prostoru, katanionski spojevi najčešće su slojevite smektičke strukture, rjeđe stvaraju heksagonske sklopove, a rijetko uređene 3D kristalne strukture. U skladu sa Shemom 1., sintetizirana su tri katanionska spoja s dodecilbenzensulfonatnim anionom i variranom kationskom komponentom: s dodecilamonijevim ionom sintetiziran je dodecilamonijev dodecilbenzensulfonat, DA-DBS; s ionom u kojem su tri vodika zamijenjena

metilnom skupinom sintetiziran je dodeciltrimetilamonijev dodecilbenzensulfonat, DTA-DBS; te s ionom u kojem su dvije metilne grupe i dva dodecilna lanca (Shema 1.) sintetiziran je didodecildimetilamonijev dodecilbenzensulfonat, DDA-DBS. Svaki od spojeva podvrgnut je termičkom tretmanu tijekom grijanja i hlađenja, te je za njih utvrđeno da pokazuju tekuće-kristalne mezofaze i termotropna svojstva. Karakteristična morfologija navedenih mezofaza praćena je mikroskopom i prikazana na Slikama 10. i 11. (Slike 10, i 11.).

Za spoj DA-DBS tijekom zagrijavanja uočeno je mezomorfno stanje pseudoizotropne teksture s uljnim trakama i sitnim Malteškim križevima (Slika 10.a), a tijekom hlađenja slomljena lepezasto konična tekstura s uzdužnim brazdama, karakteristični za faze smektičkih lamelnih slagalina. Rezultati RTG analize pri niskim kutovima omogućili su simulaciju slojevite strukture spoja, s osnovnom debljinom lamele od 22.65 Å na sobnoj temperaturi. Uzevši u obzir maksimalne duljine pentilnoga i heptilnoga hidrofobnog lanca, efektivni ionski radius amonijeve i benzensulfonatne skupine, očekivana debljina bi iznosila 43.00 Å, što znači da su lanci nagnuti pod kutem od 58° s obzirom na ravninu sloja (11), kako je vidljivo na Slici 10.c.

Slično ponašanje pokazuje i spoj DTA-DBS (Slika 11.a – c). Pri desetak stupnjeva nižoj temperaturi uočavaju se također tipične slojevite smektičke teksture građene od vrlo sitnih konusa, s ponekim Malteškim križem (Slika 11.a), te lepezastom koničnom teksturom nakon hlađenja (Slika 11.b), očekivano višim iznosom lamelne debljine od 28.60 Å, radi potrebe pakiranja i metilnih skupina, te nešto neuređenije poslaganim i nagnutim lancima (Slika 11.c).

Uvođenje drugog dodecilnoga lanca u kationski dio molekule izaziva drastične promjene, kako je uočeno analizom spoja DDA-DBS (Slike 11.d i e). Dok na povišenoj temperaturi dominira mozaična tekstura (Slika 11.d), nakon taljenja i sporoga hlađenja kompleksa detektiraju se bodljama slični defekti, djelomično vrpčasto ili zvjezdolike aranžirani, karakteristični za stupčaste mezofaze. Izmjerena lamelna debljina iznosi 21.30 Å, a prikaz molekulske simulacije upućuje na heksagonsko pakiranje s po dva ionska para u sredini heksagonske plohe (Slika 11.f).



SLIKA 12.

Mogući mehanizmi međudjelovanja anionskoga i kationskoga PAT-a, prikazani na primjeru dodecilbensensulfonatnoga aniona i kvarternoga amonijevog kationa

FIGURE 12.

Possible mechanisms of anionic and cationic surfactant interaction, shown on the example of the dodecylammoniumbenzenesulfonate anion and quaternary ammonium cation

Prikazani rezultati eksperimenata s kationskim i anionskim PAT-ima pokazuju kako se formiranje nanostrukturiranih materijala zasniva na stvaranju ionskih parova, diktirano prije svega elektrostatskim silama, hidrofobnim i možebitno prisutnim π - π međudjelovanjima (Slika 12.), što se uz poznata svojstva PAT-a u smislu njihovoga samoasociranja i samoagregiranja može uspješno koristiti u okolišu i u sintezama novih, mezomorfni i nanostrukturiranih materijala. Prikladnim izborom koncentracijskih i temperaturnih uvjeta moguće je izazvati stvaranje željene ravnotežne faze u definiranom otapalu (vodi), dok promjena prirode otapala izaziva sasvim druge vrste ravnoteža.

ZAKLJUČCI

Razvojem ljudske civilizacije i porastom standarda, površinski aktivne tvari se upotrebljavaju u izuzetnim količinama i postaju opterećenje za hidrosferu, s mogućnošću taloženja u sedimentima. Stupanj njihove toksičnosti za žive organizme jest različit, kao i vremensko razdoblje razgradnje. Podložne su bioakumulaciji u hranidbenom lancu; otpuštanje uzrokuje njihovo pojavljivanje u sedimentu, tlu i vodi, što za posljedicu čini vodu neupotrebivom za bilo koju namjenu, drastično smanjuje mogućnost otapanja kisika iz zraka, kao i prodor sunčeve svjetlosti u dublje slojeve vode, što je potrebno za razvoj živoga svijeta u vodi i fotosintezu itd., a kao posljedica svega, negativno djeluju i na zdravlje čovjeka. Danas se razvijaju različite metode uklanjanja površinski aktivnih tvari. Predložena je modelna metoda uklanjanja anionske površinski aktivne tvari kationskom ili obratno, s time da se povoljnim izborom koncentracijskih i temperaturnih parametara, te variranim dodacima anionskoga ili organskoga elektrolita može izazvati stvaranje željene faze, te tako nepoželjnu komponentu prevesti u

obilnu fazu ili izazvati njezinu sedimentaciju. Metoda je povoljna za neutralizaciju izrazitije toksičnosti jedne od komponenti, iako se ujedno time smanjuje vjerojatnost njezine biorazgradljivosti. Osim karakterističnih svojstava samoasociranja i samoagregiranja, u međudjelovanju dviju površinski aktivnih tvari suprotnih elektrostatskih naboja sudjeluju prije svega elektrostatske sile, hidrofobna i možebitno prisutna π - π međudjelovanja, svi reverzibilnoga karaktera. Na primjeru triju katanijskih spojeva, karakteristične mezofazne morfologije izazvane promjenom temperature, molekulskom simulacijom na temelju ogiba RTG zraka pokazano je tipično smektičko i manje tipično heksagonsko pakiranje takvih tvari.

Zahvala

Rad je financijski potpomognut sredstvima Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske (Projekt br. 098-0982915-2949).

Acknowledgement

This work was supported by the Ministry of Education, Science and Sports of the Republic of Croatia (Project No. 098-0982915-2949).

LITERATURA

1. Rogers PP, Jalal K, Boyd JA. An introduction to sustainable development. London; Sterling, VA: Earthscan; 2008. <http://public.eblib.com/EBLPublic/PublicView.do?ptiID=429931>.
2. Walsh B. TIME Special Report: The World at 7 Billion - TIME. Time. 2011. http://www.time.com/time/specials/packages/article/0,28804,2097720_2097782_2097814,00.html.
3. Zehner O. Green Illusions: The Dirty Secrets of Clean Energy and the Future of Environmentalism. Lincoln and London: University of Nebraska Press; 2012.
4. Lovelock J. Gaia, a new look at life on earth. Oxford University Press, Oxford; 1979:148.
5. Rieger MM, Rhein LD. Surfactants in Cosmetics. Marcel Dekker; 1997 str. 635.
6. Cavalli L. Surfactants in the Environment: Fate and Effects of Linear Alkylbenzene Sulfonates (LAS) and Alcohol-Based Surfactants. U: Handbook of detergents – part B: Environmental Impact. Surfactant Science Series. Vol 121; 2004:373–42.
7. Zhang T, Brown J, Oakley RJ, Faul CFJ. Towards functional nanostructures: Ionic self-assembly of polyoxometalates and surfactants. *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2009;14(2):62–70.
8. Horvat A. Nova zagađivala u površinskim vodama. U: 33. Međunarodni sajam medicina i tehnika; Zagreb; 2005.
9. Games LM, King JE, Larson RJ. Fate and distribution of a quaternary ammonium surfactant, octadecyltrimethylammonium chloride (OTAC), in wastewater treatment. *Environ Sci Technol.* 1982;16(8):483–8.
10. Xiao J, Qi L. Surfactant-assisted, shape-controlled synthesis of gold nanocrystals. *Nanoscale.* 2011;3(4):1383–96.
11. Mihelj T, Tomašić V. Amphiphilic Properties of Dodecylammonium Chloride/4-(1-Pentylheptyl) Benzene Sodium Sulfonate Aqueous Mixtures and Study of the Catanionic Complex. *J Surfactants Deterg.* 1–13. doi:10.1007/s11743-013-1504-y.
12. Könnecker G, Regelman J, Belanger S, Gamon K, Sedlak R. Environmental properties and aquatic hazard assessment of anionic surfactants: physico-chemical, environmental fate and ecotoxicity properties. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2011;74(6):1445–60.
13. Stokely K, Mazza MG, Stanley HE, Franzese G. Effect of hydrogen bond cooperativity on the behavior of water. *Proc Natl Acad Sci.* 2010;107(4):1301–6.
14. Holmberg K. Natural surfactants. *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2001;6(2):148–159.
15. Myers D. Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications. New York: Wiley-VCH; 1999. str. 528.
16. Filipovic-Vincekovic N, Tomasic V. Solid-State Transitions of Surfactant Crystals. U: Garti N, ur. Thermal Behavior of Dispersed Systems. CRC Press; 2000:451–76.
17. Gradzielski M. Investigations of the dynamics of morphological transitions in amphiphilic systems. *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2004;9(3–4):256–63.
18. Myers D. Surfactant Science and Technology. John Wiley & Sons, Inc.; 2005:400.
19. Kaler EW, Herrington KL, Murthy AK, Zasadzinski JAN. Phase behavior and structures of mixtures of anionic and cationic surfactants. *J Phys Chem.* 1992;96(16):6698–707.
20. Yuet PK. Molecular-Thermodynamic Modeling of Mixed Cationic/Anionic Vesicles. *Langmuir.* 1996;12(16):3802–3818.
21. Smith SB, Cui Y, Bustamante C. Overstretching B-DNA: The Elastic Response of Individual Double-Stranded and Single-Stranded DNA Molecules. *Science.* 1996;271(5250):795–9.
22. Lehn J-M. Supramolecular chemistry: concepts and perspectives. VCH, Weinheim; 1995:271.
23. Ikkala O, ten Brinke G. Functional materials based on self-assembly of polymeric supramolecules. *Science* 2002;295(5564):2407–9.
24. Moore JS. Supramolecular polymers. *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 1999;4(2):108–16.
25. Paria S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Adv Colloid Interface Sci.* 2008;138(1):24–58.
26. Maximova N, Dahl O. Environmental implications of aggregation phenomena: Current understanding. *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2006;11(4):246–66.
27. Filipović-Vinceković N, Škrtić D, Tomašić V. Interactions in Dodecylammonium Chloride/Dodecyl Sulfate Systems. *Beri Bunsen Ges Phys Chem.* 1991;95(12):1646–1651.
28. Tomašić V, Filipović-Vinceković N, Kojić-Prodić B, Kallay N. Precipitation and association in a mixture of dodecylammonium chloride and sodium dodecyl sulfate in aqueous medium. *Colloid Polym Sci.* 1991;269(12):1289–94.
29. Santos FKG, Neto ELB, Moura MCPA, Dantas TNC, Neto AAD. Molecular behavior of ionic and nonionic surfactants in saline medium. *Colloids Surfaces Physicochem Eng Asp.* 2009;333(1–3):156–62.
30. Weschayanwivat P, Kunanupap O, Scaemhorn JF. Benzene removal from waste water using aqueous surfactant two-phase extraction with cationic and anionic surfactant mixtures. *Chemosphere.* 2008;72(7):1043–8.
31. Tomašić V, Tomašić A, Filipović-Vinceković N. Interactions Between Dodecylammonium Chloride and ι -Carrageenan. *J Colloid Interface Sci* 2002;256(2):462–71.
32. Maximova N, Dahl O. Environmental implications of aggregation phenomena: Current understanding. *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2006;11(4):246–66.
33. Sütterlin H, Alexy R, Coker A, Kümmerer K. Mixtures of quaternary ammonium compounds and anionic organic compounds in the aquatic environment: Elimination and biodegradability in the closed bottle test monitored by LC-MS/MS. *Chemosphere* 2008;72(3):479–84.
34. Palmqvist AE. Synthesis of ordered mesoporous materials using surfactant liquid crystals or micellar solutions. *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2003;8(2):145–55.
35. Ciesla U, Schüth F. Ordered mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* 1999;27(2–3):131–49.
36. John VT, Simmons B, McPherson GL, Bose A. Recent developments in materials synthesis in surfactant systems. *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2002;7(5–6):288–95.
37. Attard GS, Glyde JC, Göltner CG. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. *Nature.* 1995;378(6555):366–8.
38. Texter J. Reactions and Synthesis in Surfactant Systems. CRC Press; 2001:888.
39. Hada M, Rani A, Devra V, Amritphale S. A Novel Synthesis Process for Making Nickel Oxide Nanoparticles. *Int Res J Pure Appl Chem.* 2013;3(2):111–7.
40. Mendoza LD, Rabelero M, Escalante JI, et al. Rheological behavior of surfactant-based precursors of silica mesoporous materials. *J Colloid Interface Sci.* 2008;320(1):290–7.

STUDY OF SURFACTANTS ROLE IN REMEDIATION OF HYDROSPHERE AND SYNTHESIS OF NEW MATERIALS

Tea Mihelj* and Vlasta Tomašić

“Rudjer Bošković” Institute, Department of Physical Chemistry
Laboratory for synthesis and processes of selfassembling of organic molecules
P. O. Box. 180, HR – 10002, Zagreb, Croatia

*Corresponding author:

Tea Mihelj

Ruder Bošković Institute
Bijenička c. 54, P.O.Box 180
HR-10002 Zagreb
Croatia

E-mail address: Tea.Mihelj@irb.hr

Original scientific paper

ABSTRACT

In order to decrease the concentrations of the most representative surfactants in hydrosphere, physico-chemical properties of individual surfactants and their cationic and anionic mixtures were studied at different concentration and temperature conditions, and with the addition of inorganic or organic electrolyte. The sedimentation borders and precipitation diagrams were constructed. The adsorption properties at the solution-air interface, and the mechanisms of surfactant self-organization in aqueous solutions were determined by measuring the surface tension and electrical conductance. The principle of catanionic amphiphiles formation is explained, their thermotropic properties are registered, and the molecular simulation of structure is conducted. Such examinations become an increasingly important aspect of environmental science for the protection of human health, with the great contribution to doctors and medical staff in biomedical research, and are also important for the development of strategies for synthesis of new complex nano-structured materials.

Keywords: Surface active agents; Environment; Hydrosphere; Smectic phase; Hexagonal columnar phase