

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Marina Majić

Potenciometrijska karakterizacija interakcije amiloze i dodecil-trimetil amonijeva bromida

Potentiometric characterisation of amylose and dodecyl-trimethyl ammonium bromide interaction

Završni rad

Mentor:
doc. dr. sc. Nikola Sakač

Osijek, 2015

Sažetak:

Površinski aktivne tvari ili tenzidi su bifunkcionalni organski spojevi koji se sastoje od hidrofilne i hidrofobne dugolančane ugljikovodične skupine. Tenzidi imaju važnu ulogu u mnogim praktičnim primjenama gdje se koriste kao detergentski za pranje i čišćenje u kućanstvu i industriji, u tekstilnoj industriji kao omekšivači tkanina, u prehrambenoj, naftnoj industriji, industriji agrokemikalija, industriji papira, farmaceutskoj i kozmetičarskoj industriji i mnogim drugima. Amiloza je ravnolančasti i nerazgranati polimer koji se sastoji od glukoznih jedinica povezanih α -1,4 glikozidnim vezama koje čine spiralno uvijeni lanac u obliku heliksa. Potenciometrijskom titracijom otopina amiloze (0; 0.1; 0.5; 1; 2 i 4%) sa dodecil-trimetil amonijevim bromidom ($4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) pratilo se stvaranje inkluzijskog kompleksa promjenom kritične micelarne koncentracije. Kompleks amiloze sa DTAB nastaje tako da masni ugljikovodični lanac kationskog tenzida DTAB ulazi u heliks amiloze, a hidrofilni dio molekule usmjeren je izvan površine amiloze odnosno heliksa. Tijekom eksperimenta korištene su srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) kao referentna elektroda i tenzidno-osjetljiva elektroda sa plastificiranom PVC membranom.

Ključne riječi:

Površinski aktivne tvari, amiloza, dodecil-trimetil amonijev bromid, elektroda, potenciometrijska titracija.

Abstract:

Surface active agents or surfactants are bifunctional organic compounds that consist of hydrophilic and hydrophobic long-chain hydrocarbon groups. Surfactants play an important role in many practical applications where they are used as detergents for washing and cleaning in the household and industry, the textile industry as fabric softeners, food industry, oil industry, agrochemicals industry, paper industry, the pharmaceutical industry and cosmetic industry and many others. Amylose is a straight-chain and unbranched polymer consisting of glucose units linked by α -1,4 glycosidic bonds, which chain consists of spirally wound in a helical fashion. Potentiometric titration of amylose (0; 0.1; 0.5; 1; 2 and 4%) with dodecyl-trimethyl ammonium bromide ($4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) was used to track formation of inclusion complex by changing critical micellar concentration. The complex of amylose with DTAB occurs so that fatty hydrocarbon chain cationic surfactant DTAB has enters the helix of amylose and the hirophillic part of molecule is directed towards the outside of helix. During the experiment silver / silver chloride (Ag / AgCl) werw used as the reference electrode and the surfactant-sensitive electrodes with plasticized PVC membrane.

Key words:

Surface active agents, amylose, dodecyl-trimethyl ammonium bromide, inclusion complex, potenciomtric titration.

Sadržaj:

1. Uvod.....	1
2. Teorijski dio	3
2.1. Tenzidi	3
2.1.1. Kategorije tenzida.....	3
2.1.2. Osobine tenzida	4
2.2. Potencimetrija.....	6
2.2.1. Referentna elektroda.....	7
2.2.2. Indikatorske elektrode	9
2.3. Direktna potencimetrija.....	10
2.4. Potencimetrijska titracija.....	10
2.4.1. Ionsko-selektivne elektrode.....	11
2.5. Amiloza	12
3.1. Kemikalije	15
3.2. Pribor i aparatura	15
3.3. Priprema otopina.....	17
3.3.1. Priprema otopine dodecil-trimetil amonijeva bromida (DTAB) koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	17
3.3.2. Priprema otopine amiloze, w=0.1-4%	17
3.4. Postupak	17
3.4.1. Standardizacija otopine dodecil-trimetil amonijeva bromida	17
3.4.2. Potencimetrijska karakterizacija interakcije amiloze i dodecil-trimetil amonijeva bromida	17
4. Rezultati i rasprava eksperimentalnog rada	19
4.1. Standardizacija otopine kationskog tenzida DTAB sa anionskim tenzidom DDS.....	19
4.2. Potencimetrijsko određivanje interakcije amiloze i dodecil-trimetil amonijeva bromida.....	20
5. Zaključak.....	22
6. Literatura.....	23

1. Uvod

Zadatak ovog eksperimenta je potenciometrijski odrediti stvaranje inkluzijskog kompleksa između amiloze i dodecil-trimetil amonijeva bromida. Amiloza je ravnolančasti polimer i nerazgranati oblik škroba koji je sastoji od glukoznih jedinica povezanih α -1,4 glikozidnim vezama koje čine spiralno uvijeni lanac u obliku heliksa, koja može poprimiti oblik slova V i u tom obliku formirati lijevu spiralnu uzvojnica.^[2] Spiralnu uzvojnica može tvoriti samo onda kada dolazi u interakciju sa nekim ligandom, tj. molekulom. Hidrofobni dio (ugljikovodični lanac od 18 C-atoma) te molekule ulazi u šupljinu heliksa, a hidrofilni dio ne dolazi u interakciju sa amilozom.

Površinski aktivne tvari ili tenzidi su bifunkcionalni organski spojevi koji se sastoje od hidrofilne i hidrofobne dugolančane ugljikovodične skupine. Ovisno o naboju hidrofilnog dijela molekule postoje četiri kategorije tenzida: kationski, anionski, neionski i amfolitski tenzidi. Molekulska struktura tenzida ukazuje na njihove neuobičajene osobine koje imaju najrazličitije primjene, koje se dijele u dvije kategorije: adsorpcija (tendencija molekula tenzida da se sakupljaju na granici dviju faza) i molekulska samoudruživanje (tendencija molekula tenzida da se organiziraju u organizirane strukture).^[1]

Potenciometrija je tehnika elektrokemijske analize koja se zasniva na ovisnosti potencijala indikatorske elektrode o koncentraciji određene ionske vrste sa kojom je ona u aktivnom, reverzibilnom kontaktu u ispitivanoj otopini. Potenciometrijska mjerenja provode se uz upotrebu referentne elektrode, čiji je potencijal konstantan i indikatorske elektrode čiji potencijal ovisi o aktivitetu (koncentraciji) jedne ili više ionskih vrsta u elektrokemijskoj ćeliji i koja ima visoko selektivan odziv na ispitivane ione. Primjeri referentnih elektroda su: standardna vodikova elektroda, kalomelova elektroda $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ i elektroda srebro/srebrov klorid Ag/AgCl . Koriste se dvije vrste indikatorskih elektroda: metalna i membranska indikatorska elektroda. Direktna potenciometrija se koristi kada se želi izmjeriti potencijal indikatorske elektrode uronjene u ispitivanu otopinu i otopinu koja sadrži poznatu koncentraciju analita. Direktna potenciometrija je široko rasprostranjena metoda vršenja ionske analize pomoću ion-selektivne elektrode. Ova metoda je iznimno efektivna kada korisnici moraju brzo izmjeriti velike količine uzoraka s puno različitih

koncentracija. U eksperimentu se pratilo određivanje interakcije različitih udjela amiloze u otopini dodavajući male količine određene koncentracije tenzida.

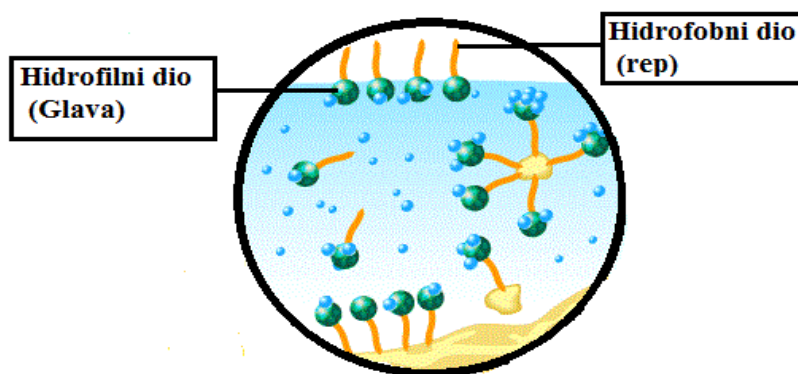
Cilj ovog eksperimenta je potenciometrijska karakterizacija amiloze sa dodecil-trimetil amonijevim bromidom. Pretpostavka ovog eksperimenta bazirana je na dvije činjenice: da amiloza kao velika nerazgranata molekula škroba ima središnju šupljinu unutar svoje uzvojite strukture i da je tenzidnom elektrodom moguće praćenje smanjenja ili povećanja koncentracije tenzida.

Rad je podijeljen na tri dijela. U prvom dijelu teorijski je objašnjena potenciometrijska titracija elektrode koje se koriste prilikom mjerenja i struktura amiloze. Drugi dio rada je eksperimentalni dio u kojem je detaljno opisano izvođenje eksperimenta. Zadnji dio rada govori o dobivenim rezultatima i stvaranju adsorpcijsko-inkluzijskog kompleksa amiloze i kationskog tenzida DTAB.

2. Teorijski dio

2.1. Tenzidi

Površinski aktivne tvari ili tenzidi su bifunkcionalni organski spojevi koji se sastoje od hidrofilne i hidrofobne dugolančane ugljikovodične skupine. Tenzidi se u vodenoj otopini u monomolekularnom sloju nakupljaju na granici faza, i to tako da se hidrofilni dio orijentira prema vodenoj, a hidrofobni prema nevodenoj fazi (zrak, odnosno tvari kao ulje, masnoće i druge organske nečistoće). Tenzidi se dijele na: anionske, kationske, neionske i amfolitske.^[1]



Slika 1. Površinski aktivna čestica ili tenzid.

2.1.1. Kategorije tenzida

Anionski tenzidi su površinski aktivne tvari sa jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju dajući negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Najčešće primjena ovih tenzida je u praškastim detergentima. Djelotvorniji su od ostalih vrsta tenzida posebno sa uklanjanje nečistoća sa prirodnih tkanina. Posebno su osjetljivi na tvrdoću vodu, te se zbog toga tvrdoj vodi dodaju tvari koje kompleksiraju kalcij i magnezij. Sapuni, alkilbenzensulfonati, alkansulfonati i alkilsulfati primjeri su anionskih tenzida.

Kationski tenzidi su površinski aktivne tvari sa jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama disociraju dajući pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione. U ovu skupinu tenzida ubrajamo kvaterne amonijeve soli i kvaterne soli piridinske osnove.

Kationski tenzidi proizvode se kroz dva procesa, proces priprave amina i kvartarizacija. Primjena kationskih tenzida je vrlo široka. Većinom se koriste u omekšivačima tkanina, deterđentima, no manje je poznata njihova primjena u proizvodnji regeneratore za kosu, organskih glina te na naftnim poljima kao inhibitori plinskih hidrata ili fluidi za hidrauličko frakturiranje.

Neionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje ne disociraju u vodenoj otopini. Topljivost neionskih tenzida potiče od funkcionalnih grupa u njihovoj strukturi sa jakim afinitetom prema vodi. Razlikuju se od ionskih tenzida po tome što njihove molekule u vodenoj otopini nisu disocirane. Primjeri ove vrste tenzida su: polietilenglikoleteri masnih alkohola ili etoksilati masnih alkohola i alkilpoliglukozidi.

Amfolitski tenzidi su površinski aktivne tvari sa jednom ili više funkcionalnih grupa koje od zavisnosti uvjeta sredine u kojoj se nalaze mogu disocirati u vodenoj otopini tako da spoj dobije karakteristike anionskih ili kationskih tenzida. ^[1]

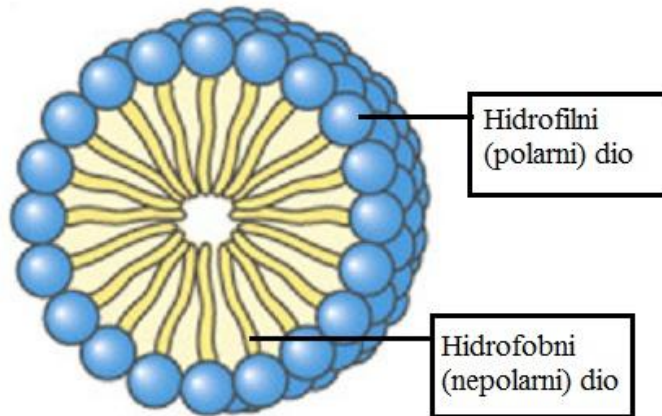
2.1.2. Osobine tenzida

Molekulska struktura tenzida ukazuje na njihove neuobičajene osobine koje imaju najrazličitije primjene, koje se dijele u dvije kategorije: adsorpcija i molekulsko samoudruživanje.

Adsorpcija je pojava da se na graničnoj površini između dviju faza (površini čvrstog tijela okruženog tekućinom ili plinom) nakuplja neka tvar u koncentraciji većoj nego što vlada u unutrašnjosti susjednih faza. ^[1] Tvar na kojoj se vrši adsorpcija naziva se adsorbens. Za dobre adsorbense karakteristično je da imaju vrlo veliku površinu. Molekule tenzida obično se nalaze na granici uljne ili vodene faze i zraka, pri tome je hidrofilni dio molekule tenzida okrenut prema vodi, dok je hidrofobni dio okrenut prema uljnoj fazi.

Molekulsko samoudruživanje je tendencija molekula tenzida da se organiziraju u organizirane strukture, što uključuje formiranje micela, dvosloja i tekućih kristala. ^[1] Formiranje micela dopušta hidrofobnim repovima da budu izvan vode, a hidrofilnim glavama da ostanu u vodi. U jednom miceli se može nalaziti od nekoliko desetaka do

nekoliko stotina molekula. Molekule tenzida se mogu udružiti u vodi i pri tome tvoriti tenzidne dvosloje. ^[1]

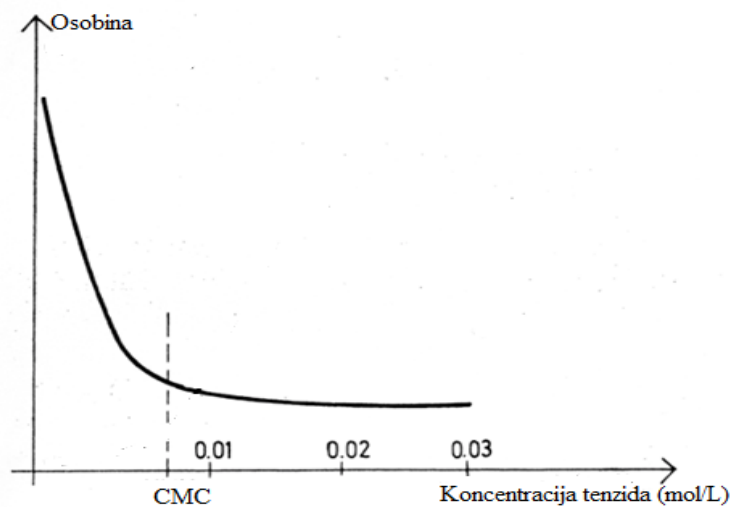


Slika 2. Formiranje micela.

U području koncentracija u kojima dolazi do formiranja micela, dolazi i do naglih promjena različitih osobina otopine tenzida:

- Osmotski tlak
- Površinska napetost (viskoznost)
- Električna vodljivost

Mjerenjem promjena ovih osobina sa promjenom koncentracije tenzida može se odrediti kritična micelarna koncentracija (CMC- karakteristična koncentracija tenzida pri kojoj se formiraju micela).



Slika 3. Promjena površinske napetosti otopine tenzida u području CMC.

Pojedinačne molekule tenzida su slabo topive u vodi i nagomilavaju se na graničnim površinama, pa se pri malim promjenama koncentracije tenzida jako smanjuje površinska napetost otopine, to se vidi i na slici 3, koja prikazuje silaznu krivulju. Daljnim otapanjem tenzida u otopini se formiraju micelle, koje su vrlo topive u vodi i ne utječu na površinsku napetost vode. Nakon stvaranja micelle, tj. nakon kritične micelarne koncentracije, raste samo koncentracija micela, koje nisu površinski aktivne, a daljnim povećanjem koncentracije tenzida površinska napetost se neznatno mijenja, što se može vidjeti iz silazne krivulje na slici 3.

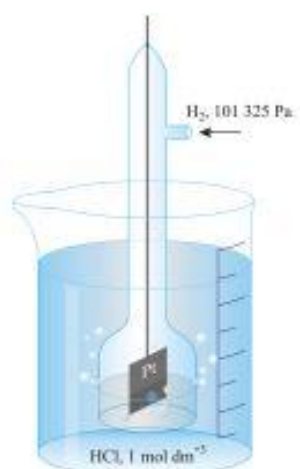
Viskoznost je otpor tekućine prema tečenju, a ovisi o veličini, obliku i kemijskoj prirodi molekula. Tekućine sa dužim molekulama imaju veću viskoznost od onih sa sfernim. Kod tekućina iste grupe spojeva sa povećanjem mase molekula raste i viskoznost (benzin i maziva ulja). Ako molekule tekućine međusobno asociraju, ona ima izuzetno veliku viskoznost, kao npr. voda.

2.2. Potencijometrija

Potencijometrija je tehnika elektrokemijske analize koja se zasniva na ovisnosti potencijala indikatorske elektrode o koncentraciji određene ionske vrste sa kojom je ona u aktivnom, reverzibilnom kontaktu u ispitivanoj otopini. Jedna od najznačajnijih primjena elektrodnog potencijala je određivanje točke ekvivalencije pri potencijometrijskim titracijama. Jedna od prednosti ove vrste titracije je ta što se završna točka titracije određuje mjerenjem razlike potencijala, čime se isključuje subjektivno vizualno određivanje i postiže veća točnost, nego kao kod drugih vrsta titracija.^[1] Metoda se sastoji u određivanju potencijala između dviju elektroda uronjenih u ispitvanu otopinu. Jedna je elektroda referentna, sa stalnim potencijalom, a druga je indikatorska, čiji potencijal ovisi o koncentraciji jednog ili više sudionika u reakciji. Ako se koncentracija onog iona koji određuje potencijal mijenja za vrijeme titracije zbog reakcije neutralizacije, taloženja, redoks-procesa ili stvaranja kompleksa, mijenjat će se i potencijal indikatorske elektrode.

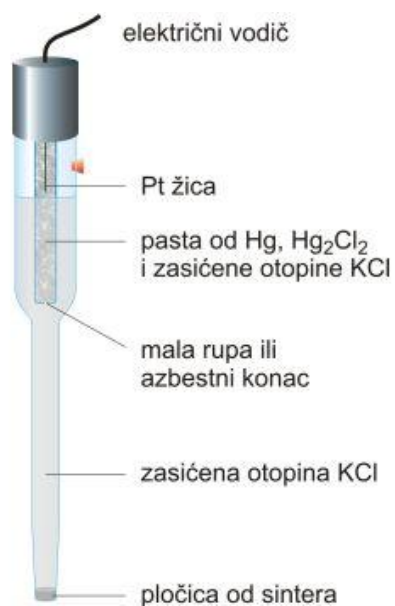
2.2.1. Referentna elektroda

Referentna elektroda je elektroda čiji je potencijal poznat i potpuno neovisan o koncentraciji analita. Kao referentne elektrode najčešće se koriste kalomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) i srebro/srebrov klorid elektroda (Ag/AgCl) koje služe kao standard prema kojem mjerimo potencijal druge elektrode ili prema kojem kontroliramo vanjski napon kojeg dovodimo na drugu (radnu ili indikatorsku) elektrodu.^[1] Idealna referentna elektroda mora imati: poznat i stalan potencijal, neovisan o sastavu otopine, mora biti jednostavne izvedbe i pri prolazu malih struja potencijal se ne smije mijenjati. Univerzalna referentna elektroda je standardna vodikova elektroda (SVE), čiji je standardni potencijal nula, a svim drugim elektrodama se potencijal određuje u odnosu na SVE. Sastoji se od pločice platinirane platine (spužvaste platine) uronjene u otopinu vodikovih iona čiji je aktivitet 1, kroz koju se propšta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa. Zbog zahtjevnosti održavanja standardna vodikova elektroda zamjenjuje se sa sekundarnim referentnim elektrodama čiji su potencijali određeni u odnosu na vodikovu elektrodu. Kao referentne elektrode najčešće se koriste kalomel i srebro/srebrov klorid elektrode.



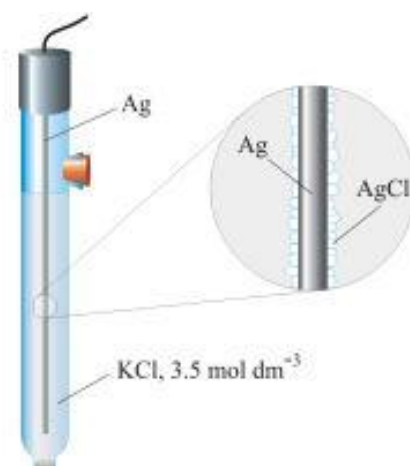
Slika 4. Standardna vodikova elektroda (SVE).

Kalomel elektroda, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ se najčešće upotrebljava kao referentna elektroda u laboratoriju, jer ju je lako pripremiti tako da ima točno poznat potencijal. U unutrašnjoj cijevi nalazi se pasta od žive, kalomela (kalomel je trivijalno ime za živin(I) klorid, Hg_2Cl_2) i otopine kalijeva klorida u koju je uronjena platinska žica. Ta je pasta s otopinom kalijeva klorida u vanjskoj cijevi spojena pomoću malog otvora na dnu. Veza s otopinom analita ostvaruje se preko sinterirane pločice, poroznog stakla ili porozne vlaknaste brtve.



Slika 5. Kalomel elektroda.

Srebro/srebrov klorid elektroda, Ag/AgCl jedna je od najčešće korištenih referentnih elektroda zbog svoje jednostavnosti, neotrovnosti, niske cijene i stabilnosti, koja se sastoji od srebrne žice, prevučene tankim slojem srebrova klorida, uronjene u otopinu kalijevog klorida poznate koncentracije i zasićenog srebrovim kloridom.



Slika 6. Srebro/srebrov klorid elektroda.

2.2.2. Indikatorske elektrode

Indikatorske elektrode koje koristimo u potenciometriji razvrstavamo na temelju razlike u načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina. Ova razlika potencijala posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Pritom nastaje razdvajanje naboja na dodirnoj površini, a time i razlika potencijala između elektrode i otopine koja je s njom u kontaktu. ^[1]

Dvije su temeljne vrste indikatorskih elektroda: kovinske elektrode i selektivne (membranske) elektrode. Kod kovinskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina posljedica je redoks-reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda potencijal elektrode proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina.

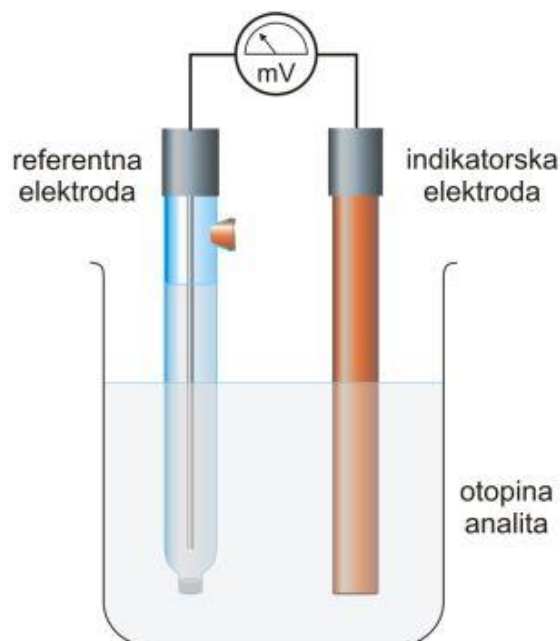
Potencijal indikatorske elektrode određen je Nernstovim izrazom i u njemu se koristi aktivitet, a ne koncentracija iona:

$$E = E^0 \pm \frac{0,0592}{z} \log a$$

$a_x = f_x \cdot [X]$ a_x = aktivitet iona

$[X]$ = molarna koncentracija iona

f_x = koeficijent aktiviteta



Slika 7. Indikatorska elektroda u klasičnom dvoelektrodnom sustavu.

2.3. Direktna potenciometrija

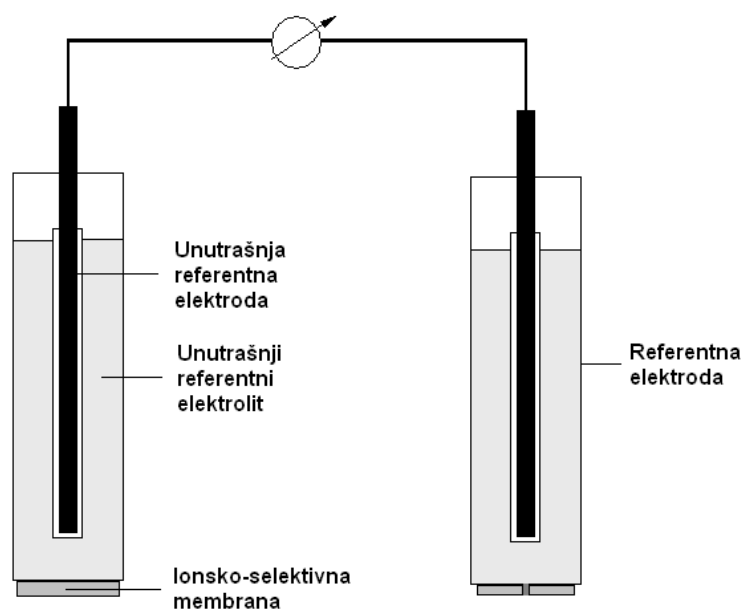
Direktna potenciometrija se koristi kada se želi izmjeriti potencijal indikatorske elektrode uronjene u ispitivanu otopinu i otopinu koja sadrži poznatu koncentraciju analita.^[1] Direktna potenciometrija je široko rasprostranjena metoda vršenja ionske analize pomoću ion-selektivne elektrode. Ova metoda je iznimno efektivna kada korisnici moraju brzo izmjeriti velike količine uzoraka s puno različitih koncentracija.

2.4. Potenciometrijska titracija

Potenciometrijska titracija je titracija u kojoj se za detekciju završne točke koristi ion selektivna elektroda (ISE). To je volumetrijska metoda kojom se mjeri potencijal između dvije elektrode (referentne i indikatorske elektrode) kao funkcija dodanog volumena reagensa.^[1] Temeljni princip potenciometrijske titracije je određivanje nepoznate koncentracije ispitivane otopine titracijom s nekom standardnom otopinom pri čemu nagla promjena potencijala indikatorske elektrode ukazuje i određuje završnu točku titracije.

2.4.1. Ionsko-selektivne elektrode

Ionsko-selektivne elektrode su elektrokemijski senzori koji omogućuju potenciometrijsko određivanje analita. Takve elektrode pokazuju selektivan odziv na neke od iona u otopini. Potencijal takve elektrode logaritamski ovisi o aktivitetu iona na kojeg je elektroda selektivna. Mjerenje ionsko-selektivnom elektrodom izvodi se u elektrokemijskoj mjernoj ćeliji. Ta ćelija sastoji se od dva galvanska polučlanka: ionsko-selektivne elektrode i referentne elektrode. ^[1]



Slika 8. Elektrokemijska mjerna ćelija s ionsko-selektivnom elektrodom.

Membrana je odgovorna za osjetljivo i selektivno prepoznavanje određene ionske vrste. Ionsko selektivne elektrode dijele se na elektrode sa čvrstom membranom i elektrode sa ionsko-izmjenjivačkom membranom.

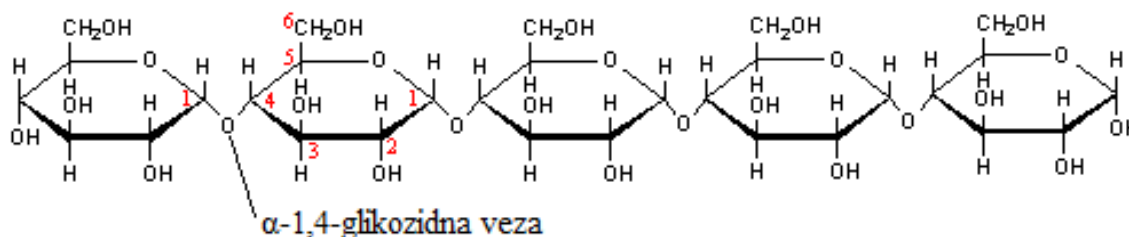
Elektrode čija je membrana sastavljena od jedne ili više kristaličnih tvari su elektrode sa čvrstom membranom. Potencijal takve membrane ovisan je o koncentraciji iona prenosioca naboja uz njenu površinu.

Elektrode čija membrana sadrži tvar koja posjeduje sposobnost izmjene iona su elektrode sa ionsko-izmjenjivačkom membranom. Takve elektrode mogu biti izgrađene od posebne vrste, kao npr. staklena pH elektroda, dok PVC elektroda je izgrađena od neke organske

ionsko-izmjenjivačke tvari otopljene u pogodnom otapalu u plastičnom matriksu. Potencijal membrane određen je izmjenom iona iz otopine s ionima vezanim na izmjenjivačku tvar u membrani.

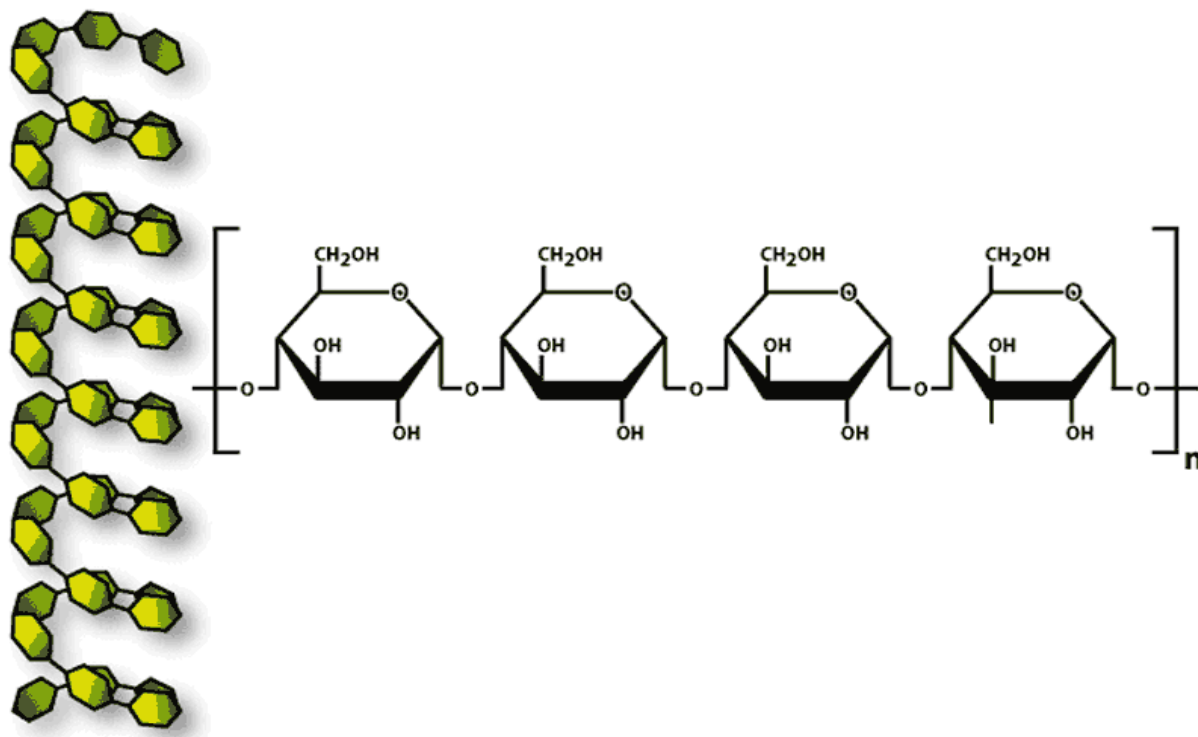
2.5. Amiloza

Amiloza je ravnolančasti polimer i nerazgranati oblik škroba koji se sastoji od glukoznih jedinica povezanih α -1,4 glikozidnim vezama koje čine spiralno uvijeni lanac u obliku heliksa, koja može poprimiti oblik slova V i u tom obliku formirati lijevu spiralnu uzvojnica.^[2.] Spiralnu uzvojnica može tvoriti samo onda kada dolazi u interakciju sa nekim ligandom, tj. molekulom. Hidrofobni dio (ugljkovodični lanac) te molekule ulazi u šupljinu heliksa, a hidrofilni dio ne dolazi u interakciju sa amilozom. Brzo hidrolizira α -amilazom, enzimom koji izlučuju žlijezde slinovnice i gušterača.^[4]



Slika 9. Amiloza.

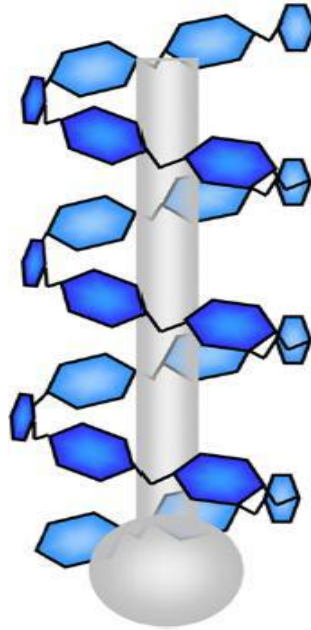
Amiloza je polisaharid koji nije topiv u hladnoj vodi. Otopina amiloze na sobnoj temperaturi je izrazito nestabilna i nakon nekog vremena dolazi do stvaranja taloga i povećanjem koncentracije, amiloza se teže otapa u vodenoj otopini. Amiloza nije topljiva u hladnoj vodi, ali se otapa pri povišenim temperaturama od 80-150 °C. U reakciji sa jodom, daje plavo obojenje, a sa alkoholima, ketonima i masnim kiselinama gradi mikrokristalne taloge. Takvo ponašanje objašnjava spiralna struktura amiloze jer u šupljinu može ući molekula trijodida i nastaje kompleks amiloza-trijodid. Neki tenzidi ne mogu stvarati komplekse sa škrobom. To im onemogućava njihova molekularna struktura, koja je u ovom slučaju važan faktor za stvaranje kompleksa.^[3.]



Slika 10. Spiralna i ravnolančana struktura amiloze.

Jednorepni tenzidi sa zasićenim alkilnim lancima, pogodni su za stvaranje kompleksa, a povezivanje se povećava duljinom alkilnog lanca.^[4.]

Amiloza tvori kompleks sa tenzidom tako da se polarni dio molekule nalazi izvan zavojnice heliksa, dok se njegov alifatski (nepolarni) lanac nalazi unutar šupljine amiloze, koja okružuje taj tenzid, što je veći alifatski lanac čvršće je vezanje tenzida za amilozu i nastanak stabilnijeg kompleksa.^[5.]



Slika 11. Kompleks amiloza-tenzid.

Slika 11, prikazuje interakciju amiloze i tenzida, tj. nastanak kompleksa amiloza-tenzid. Također se može vidjeti kako nepolarni (hidrofobni) dio molekule tenzida ulazi u spiralnu zavojnicu amiloze, dok polarni (hidrofilni) dio molekule ostaje izvan zavojnice amiloze. Povećanjem udjela amiloze u otopini u interakciji sa nekim tenzidom, na amilozu će se vezati više molekula tenzida. Što je veći alifatski dio (veći broj C-atoma) molekule tenzida, to će interakcija s amilozom stvoriti stabilniji kompleks.

3. Eksperimentalni dio

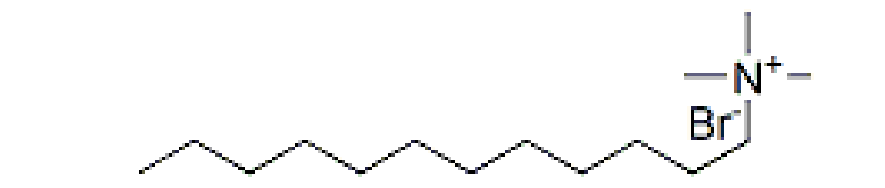
3.1. Kemikalije

Za izvođenje eksperimenta korištene su sljedeće kemikalije:

- Amiloza (čistoća 99%)
- Dodecil-trimetil amonijev klorid
- Destilirana voda

Kao titrant korištena je otopina kationskog tenzida dodecil-trimetil amonijevog bromida koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, a kao analit korištena je otopina amilozerazičnih udjela: 0%, 0.1%, 0.5%, 1%, 2% i 4%.

- Dodecil-trimetil amonijev bromid (DTAB), $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{BrN}$.
- $\text{Mr}(\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{BrN}) = 308.34 \text{ g/mol}$.



Slika 12. Struktura dodecil-trimetil amonijeva bromida.

3.2. Pribor i aparatura

Tijekom eksperimenta za izvođenje potenciometrijskih titracija korišten je potenciometar Metrohm 780 pH-metar, magnetska mješalica 728 Stirrer, Metrohm 765 Dosimat jedinice za doziranje preciznosti 0,001 ml. Sva aparatura koje je korištena u eksperimentu je je proizvodnje Metrohm, Švicarska, kao i program Tiamo.



Slika 13. Metrohm 765 Dosimat.



Slika 14. Metrohm 780 ph-metar.

Tijekom eksperimenta, kao referentna elektroda korištena je srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) elektroda u kojoj je unutrašnji elektrolit otopina natrijeva klorida koncentracije $2 \text{ mol}/\text{dm}^3$ i PVC elektroda (vlastite izradbe) kao tenzidno-osjetljiva elektroda koja se sastoji od plastificirane PVC membrane, unutrašnjeg elektrolita i tijela elektrode. Plastificirana PVC membrana sastoji se od 1,3-didecil-2-metilimidazol-tetrafenilborat (DMI-TPB) ionskog para kao elektroaktivne komponente. I o-nitrofenil oktil eter (o-NPOE) kao plastifikatora i PVC u omjeru 3:2, a kao unutrašnji elektrolit korištena je otopina natrijeva klorida koncentracije $2 \text{ mol}/\text{dm}^3$. [6.]



Slika 15. Tenzidno-osjetljiva elektroda sa PVC membranom.

3.3. Priprema otopina

3.3.1. Priprema otopine dodecil-trimetil amonijeva bromida (DTAB) koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

Izvaže se 0.6166 g dodecil-trimetil amonijeva bromida i kroz lijevak se sipa u odmjernu tikvicu od 500 ml. Destiliranom vodom se ispreru lađica i lijevak, te se tikvica i nadopuni vodom do oznake (meniskus). Otopina DTAB-a se zagrijava na magnetskoj mješalici dok se sav sadržaj tikvice ne otopi, a zatim se hladi na sobnoj temperaturi.

3.3.2. Priprema otopine amiloze, w=0.1-4%

Otopine amiloze pripremljene su u koncentracijama: 0.1%, 0.5%, 1%, 2% i 4%, tako što se izvaže odgovarajuća masa amiloze (0.1 g, 0.5 g, 1 g, 2 g i 4 g) za definiranu koncentraciju otopine amiloze, koja se dodaje kroz lijevak u odmjernu tikvicu od 100 ml. Destiliranom vodom se isperu lađica i lijevak, a zatim se tikvica nadopuni vodom do oznake (meniskus). Sadržaj tikvice se promućka i zagrije na magnetnoj mješalici da se sva amiloza otopi, a zatim se hladi na sobnoj temperaturi.

3.4. Postupak

3.4.1. Standardizacija otopine dodecil-trimetil amonijeva bromida

Za standardizaciju otopine dodecil-trimetil amonijeva bromida (DTAB) pripremljena je otopina anionskog tenzida DDS-a, čistoće 94%, koncentracije $3.83 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Zatim se u čašu od 50 ml otpipetira 20 ml destilirane vode i 5 ml DTAB koncentracije $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ i titrira se pripremljenom otopinom DDS-a koncentracije $3.83 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, te se naprave serije od 3 ponavljanja.

3.4.2. Potencijometrijska karakterizacija interakcije amiloze i dodecil-trimetil amonijeva bromida

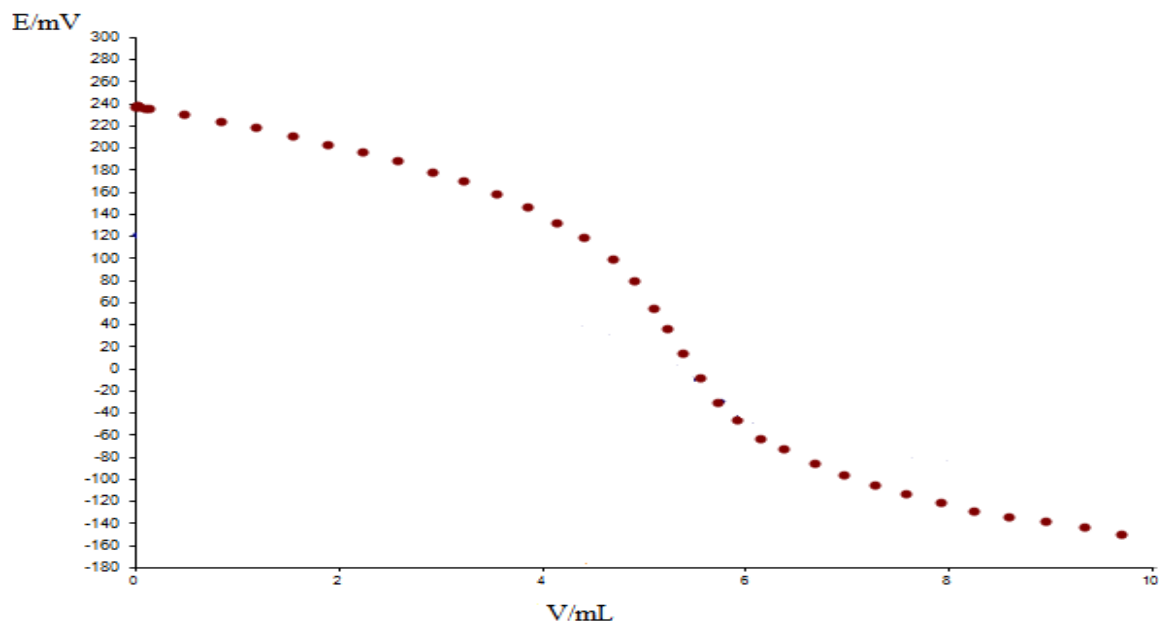
Za potencijometrijsko mjerenje pripremljeno je šest otopina amiloze različitog masenog udjela amiloze u otopini (0%, 0.1%, 0.5%, 1%, 2% i 4%). U čaše od 50 ml otpipetira se 20 ml otopine amiloze i titrira otopinom kationskog tenzida dodecil-trimetil amonijeva

bromida (DTAB). Za svaku otopinu amiloze određenog masenog udjela napravljene su tri serije ponavljanja. Sve titracije i mjerenja provedana su pri sobnoj temperaturi koristeći magnetsku mješalicu. Titracijske krivulje prikazuju ovisnost elektrodnog potencijala o volumenu titranta, a za obradu podataka korišten je Microsoft Office Excel.

4. Rezultati i rasprava eksperimentalnog rada

4.1. Standardizacija otopine kationskog tenzida DTAB sa anionskim tenzidom DDS

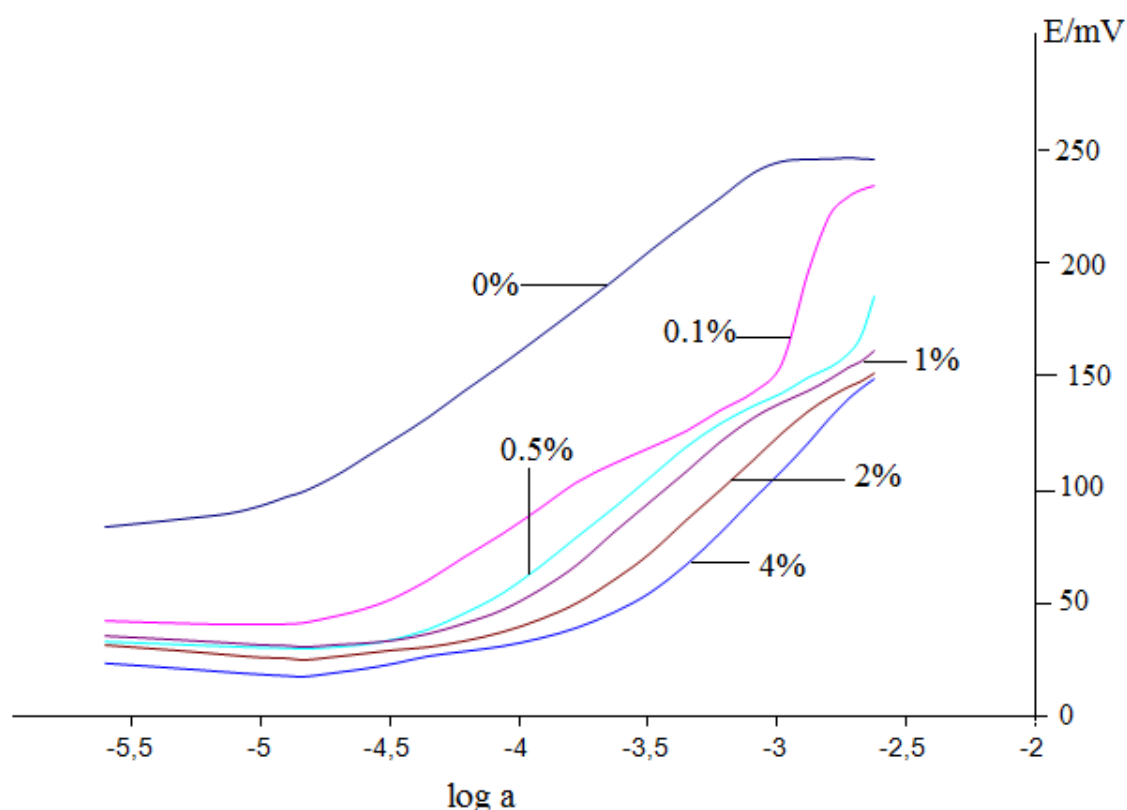
Phillipsova elektroda sa DMI-TBP senzorskim materijalom korištena je za standardizaciju otopine kationskog tenzida, dodecil-trimetil amonijeva bromida (DTAB) s otopinom anionskog tenzida, DDS-a. Ona služi kao indikator točke ekvivalencije u potenciometrijskoj titraciji. Anionski tenzid (DDS) i kationski tenzid (DTAB) reagiraju u omjeru 1:1. Slika 15, prikazuje titracijsku krivulju kationskog tenzida DTAB, sa anionskim tenzidom DDS, koncentracije $3.83 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, koja je sigmoidalnog oblika.



Slika 16. Titracijska krivulja otopine kationskog tenzida DTAB sa anionskim tenzidom DDS ($3.83 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$).

4.2. Potenciometrijsko određivanje interakcije amiloze i dodecil-trimetil amonijeva bromida

Do stvaranja adsorpcijsko-inkluzijskog kompleksa dolazi interakcijom kationskog tenzida, DTAB ($c=4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) sa različitim udjelima otopine amiloze (0%, 0.1%, 0.5%, 1%, 2% i 4%). Što je veći alkilni lanac, to je stabilniji kompleks amiloza-tenzid. Kompleks amiloze sa DTAB nastaje tako da masni ugljikovodični lanac kationskog tenzida DTAB ulazi u heliks amiloze, a hidrofilni dio molekule usmjeren je izvan površine amiloze odnosno heliksa. Povećanjem masenog udjela otopine amiloze, veže se sve više tenzida za amilozu, koja je linearna molekula, a to pokazuje kritična micelarna koncentracija (CMC, kritična koncentracija za stvaranje micela).^[7.] U ekperimentu je dokazano kako se kritična micelarna koncentracija, povećanjem udjela amiloze u otopini pomiče u lijevo, što znači da je moguće otapanje viših koncentracija tenzida od definirane CMC.^[8]



Slika 17. Interakcija kationskog tenzida DTAB sa različitim udjelima amiloze u otopini: 0%, 0.1%, 0.5%, 1%, 2% i 4%.

Najviše tenzida se veže u interakciji sa 4%-tnom otopinom amiloze, jer je tada udio amiloze najveći od svih navedenih otopina različitih masenih udjela amiloze, pa se više tenzida može vezati na molekulu amiloze, dok se najmanje tenzida veže u 0.1%-tnoj otopini amiloze. Kod viših koncentracija amiloze – u odnosu na niže koncentracije, nagib tenzidne elektrode se naglo povećava od područja teoretske CMC tenzida prema novoj CMC koja je u području viših koncentracija tenzida. Povećanjem koncentracije tenzida, dolazi do težnje molekula da se ujedine i na taj način stvaraju se micelle. Kod svih tenzida koji imaju ugljikovodični lanac, povećanjem broja C-atoma, smanjuje se vrijednost kritične micelarne koncentracije, dok kod amiloze, koja nema dugi niz od C-atoma, nego je ravnolančani polimer (nerazgranati oblik molekule škroba koja u interakciji za tenzidom tvori spiralni lanac), dolazi do povećanja kritične micelarne koncentracije. Zbog toga, povećanjem udjela amiloze u otopini u interakciji sa dodecil-trimetil amonijevim bromidom dolazi do povećanja kritične micelarne koncentracije DTAB prema većim vrijednostima.

5. Zaključak

Na temelju provedenog ekperimenta i dobivenih rezultata, može se zaključiti da:

- Upotrebom tenzidne elektrode moguće je praćenje interakcije amiloze i dodecil-trimetil amonijeva bromida.
- Povećanjem udjela amiloze u otopini u interakciji sa dodecil-trimetil amonijevim bromidom, dolazi do povećanja kritične micelarne koncentracije DTAB prema većim vrijednostima.
- Povećanjem broja C-atoma u molekuli tenzida dolazi do stvaranja stabilnijeg adsorpcijsko-inkluzijskog kompleksa, amiloza-tenzid.
- Nagib tenzidne elektrode se naglo povećava od područja teoretske CMC tenzida prema novoj CMC, koja je u području viših koncentracija tenzida.
- Povećanjem udjela amiloze u otopini, više molekula tenzida veže se za molekulu amiloze, a to omogućuje otapanje viših koncentracija tenzida.

6. Literatura

- (1.) D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- (2.) J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biokemija*, Školska knjiga, Zagreb, 2013.
- (3.) M. Karlberg, L. Piculell, L. Huang, *Solubility of amylose/ionic surfactant complexes in dilute aqueous solutions: Dependence on surfactant concentration*, Carbohydrate Polymers, 70, 2007, str. 350–354
- (4.) M. Egermayer, *Complexation between hydrophobically modified polymers and amylose*, Physical Chemistry 1, Lund University, May 2003
- (5.) J.A. Putseys, L. Lamberts, J.A. Delcour, *Amylose-inclusion complexes: Formation, identity and physico-chemical properties*, Journal of Cereal Science 51, 2010, str. 238-247
- (6.) D. Madunić – Čačić, K. Galović, *11. Stručni sastanak laboratorija ovlaštenih za ispitivanje voda*, power point prezentacija, 2010.
- (7.) M. Hossain, I. H. Mondal, M. R. Khan, F. Alam, K. Hasan, *Interactions between Starch and Surfactants by Ternary Phase Diagram*, Canadian Journal on Scientific and Industrial Research 3, May 2012
- (8.) J. Merta, P. Stenius, *Interactions between cationic starch and mixed anionic surfactants*, Colloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects, 149, 1999, str. 367–377
- (9.) R. Matešić-Puač, D. Hasenay, M. Šeruga, *Kemija u industriji*, vol.49(2000.), str. 377-430
- (10.) J. Harrison, *Speciality Chemicals Magazine*, 2004, str. 32-36
- (11.) T. Pušić i suradnici, *Časopis za tekstilnu tehnologiju i konfekciju*, vol.52 (2003.), str. 455-502

- (12) G. L. Hasenhuettl, R. W. Hartel, *Food emulsifiers and their applications*, Springer Science + Business media, LLC, 2008
- (13) Blazek J., Copeland L. (2008). *Pasting and swelling properties of wheat flour and starch in relation to amylose content. Carbohydrate Polymers*, 71, 380-385.
- (14) V. Balsamo, F. Lopez-Carrasquero, E. Laredo, K. Conto, J. Contreras, J. L. Feijoo, *Preparation and thermal stability of carboxymethyl starch/quaternary ammonium salts complexes, Carbohydrate Polymers* 83, 2011, str. 1680–1689
- (15) I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, Školska knjiga*, Zagreb, 1995.
- (16) D. Šubarić, J. Babić, Đ. Ačkar, *Modificiranje škroba radi proširenja primjene*, 2011.
- (17) Gudrun Petzold, Lars Schönberger, Sabine Genest, Simona Schwarz, *Interaction of cationic starch and dissolved colloidal substances from paper recycling, characterized by dynamic surface measurements*, 2012., str. 162-168.
- (18) Isabel Mara; *Interactions between surfactants and starch: from starch granules to amylose solutions*, 2006.
- (19) Elizabeth M. Osman, Sandra J. Leith, Melita Fles; *Complexes of amylose with surfactants*.
- (20) Subramoney N. Moorthy, Lena Andersson, Ann-Charlotte Eliasson, Stalin Santacruz Jenny Ruales. *Determination of Amylose Content in Different Starches Using Modulated Differential Scanning Calorimetry*, 2006.